

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento de Física Química I



Alcanoatos metálicos de cadena corta puros y mezclas binarias. Estudio termodinámico y estructural de estados cristalino, vítreo y de cristal líquido iónico

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

FRANCISCO JAVIER MARTÍNEZ CASADO

Bajo la dirección del doctor
JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ CHEDA

Madrid, 2007

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I



***Alcanoatos metálicos de cadena corta puros y
mezclas binarias. Estudio termodinámico y
estructural de estados cristalino, vítreo y de
cristal líquido iónico***

TESIS DOCTORAL

FRANCISCO JAVIER MARTÍNEZ CASADO
Madrid, Mayo 2007

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas



***Alcanoatos metálicos de cadena corta puros y mezclas
binarias. Estudio termodinámico y estructural de estados
cristalino, vítreo y de cristal líquido iónico***

Memoria que para optar al grado de Doctor presenta

FRANCISCO JAVIER MARTÍNEZ CASADO

Director:

JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ CHEDA

Departamento de Química Física I

Madrid, Mayo de 2007

Agradecimientos

Qué casualidades tiene a veces la vida y, la verdad, aunque suene a tópico, éste fue exactamente mi caso hasta llegar aquí, al despacho donde estoy ahora, escribiendo estas líneas. Tras mis 4 meses en el CSIC, estupendamente atendido en el grupo de Fluidos (dirigido por Enrique Lomba), vi que aquello no era del todo lo mío: necesitaba trabajar con las manos y mancharme la bata (que, al final, casi nunca he llevado). Así, contacté con una gente en San Sebastián, cerca de casa, pero la cosa se demoraba: el puesto estaba siempre a punto de salir y después de medio año esperando (¡qué duro es esperar de brazos cruzados!) hablé con Cheda, al que había conocido un poco de rebote. Me contó cosas de los cristales líquidos, y debo decir sinceramente que no me enteré de nada, pero, no sé, me pareció interesante y pensé: “¿por qué no?”. Bueno, ya sabéis cómo son estas cosas: decir que sí, y al día siguiente, literalmente (tengo testigos...), recibí una llamada de San Sebastián, para incorporarme inmediatamente. Enrabiado por la larga espera dije a esa llamada que no, que ya tenía un proyecto de Tesis en la Complutense, con alguien que me no me dio largas en ningún momento. Bueno, pues volví de nuevo a Madrid, con una sensación de miedo, de ser un número en el bombo de un bingo. El resto ya lo sabéis los que me habéis rodeado estos años... sólo me queda daros las gracias:

Como no puede ser de otra manera quiero agradecer todo esto muy especialmente a mis padres, Charito y Jose Mari (a quienes en realidad nunca llamo por su nombre), a mi hermano Juan Pablo y a mi cuñada, mis tías/os, primas/os, abuelas, y resto de mi familia (no me olvido de ninguno, de verdad, haya o no lazos de sangre). Me acuerdo mucho de mis abuelos, que hace ya algún tiempo que no están con nosotros: os dedico este trabajo, que espero que os haga ilusión ver materializado desde donde estéis. Un beso a todos.

Debo, pero no por que tenga que hacerlo, sino porque quiero, dar las gracias a Cheda, mi director de tesis, por todo lo que me ha enseñado, por las facilidades y libertad que me ha dado siempre, y por la maravillosa oportunidad, que espero haber aprovechado.

Hay una persona a quien también quiero dar las gracias y reconocerle su apoyo, disposición, consejos y tantas conversaciones de absolutamente todo. Muchísimas gracias Miguel, por ser muchísimo más que un compañero de laboratorio.

Estoy también enormemente agradecido a Andrés, porque se ha portado conmigo como un hermano mayor desde el primer día que llegué al departamento (tantos cafés, charlas arreglando el mundo,...). Muchas gracias por todo (eso sí, no me atrevo a poner esa cita de J. I. que hablamos en la Tesis; lo siento).

También quiero dar las gracias de todo corazón a todos los que han me han ayudado en la investigación que he llevado a cabo en estos 4 años: M^a Victoria, Maribel, Sol, Ángel, Fernando, Nacho (siento no haberte hecho mucho caso, pero tranquilo, que ya nos tomaremos esas cañas), y por supuesto, a Cheda y a Miguel. También quiero acordarme de la gente del grupo de Física Aplicada y de los CAIs, especialmente, de Emilio y Julián. Muchas gracias a todos. Quiero hacer también mención al proyecto del que he sido beneficiario: BQU2001-2021.

También, dentro del departamento, quiero agradecer personalmente a todas las personas con las que he compartido tantos días de trabajo, consejos, etc.; quiero acordarme especialmente de Gloria, Mercedes, Valen (entre otras muchas cosas, por descubrirme a los Beatles), Eduardo, Albertina, Adelia, Susana, M^a Ángeles, Olga, Ramón, Carlos, Antonio... a toda la gente del departamento: Gracias.

Quiero dejar este hueco importante (no os fijéis en el orden...) para mis amigos/as becarios/as: Eduardo P., Yolanda, Lidia, David, Eduardo S., María, Elena, Iñigo, María José, Laura (lo siento, no creo que podamos ir a Oslo si no es de turismo), Alfonso, Andrés... Siento haber sido tan quejica, y todos esos días en los que he sido una persona difícil. Gracias por vuestra amistad, por todo lo que me habéis ayudado y en definitiva, por todo lo que habéis compartido conmigo, haciéndome parte de vuestra familia: Muchísimas Gracias... (empieza a asomar la lagrimilla).

Quiero tener un recuerdo especial para M^a Victoria y Manuel, del CSIC, gracias por los ratos que hemos compartido y los cables que me habéis echado.

Por supuesto me acuerdo de Iñigo B., con quien he compartido toda la carrera y el doctorado... en fin, parte de nuestra vida. Muchas gracias, y mucha suerte con tu futuro investigador y en todo lo que emprendas; todos sabemos lo que vales (y tranquilo, que dentro de poco no nos quedarán dedos en la mano para contar las copas de Europa de nuestro Barça).

Mi doctorado lo habéis “sufrido” de un mayor modo aquellos que habéis vivido o vivís conmigo: compañeros/amigos de piso. Gracias del primero al último (Javi, Natalia, Marta, Nuria, Borja, Iván, Aitor, Marcos y, claro, mi hermano...). Gracias por vuestro apoyo y comprensión incondicionales.

Quiero daros también las gracias a todos los que sois amigos/as, y aunque no puedo poner todos vuestros nombres, por la extensión, tened claro que no me olvido de vosotros. Gracias por los momentos que hemos vivido y por los que todavía nos quedan. Y, por cierto, espero hacer muchos viajes con todos/as... (del tiempo que haga falta).

Bueno, para terminar diré que los que me conocen bien saben que soy bastante poco sin la música, que hace que disfrute de cada momento de mi vida (Zeppelin, Purple, Black Crowes, Allman B., Gov't Mule, G N' R, ...). Por supuesto, quiero dar las gracias profundamente a las personas con quienes comparto toda mi música, en Vitoria (Vía Libre y El Rey Bufón) y aquí, en Madrid. Gracias por hacerme sentir más vivo cada día.

En fin, no quiero ser pesado (para eso están todas las páginas que quedan...). Ya no me acuerdo de más agradecimientos, pero si mi cerebro se hubiera olvidado de alguien, mi corazón ni les olvidó en el pasado ni les olvidará en el futuro. Gracias a todos/as.

Francisco Javier Martínez Casado, “Willy”.

Índice

Índice	vii
Introducción	
Generalidades.....	xiii
Interés.....	xiv
Objetivos	xvii
Metodología	xviii
Estructura del trabajo	ixx
Abreviaturas	xxiii
1.- Capítulo 1: Técnicas experimentales	
1.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	
1.1.1. Fundamento	3
1.1.2. Descripción de los calorímetros	4
1.1.3. Medida de temperaturas y entalpías	6
1.1.4. Análisis de pureza	11
1.2. Difracción de Rayos X	14
1.3. Microscopía de luz polarizada	17
1.4. Otras técnicas experimentales	
1.4.1. Espectroscopía Infrarroja	19
1.4.2. Resonancia Magnética Nuclear	20
1.4.3. Espectroscopía de impedancia (conductividad)	20
1.4.4. Análisis termomecánico	21
1.5. Referencias	22
2.- Capítulo 2: Algunas consideraciones teóricas	
2.1. Algunos estados de la materia	
2.1.1. Estado cristalino. Polimorfismo y politipismo	26
2.1.2. Mesomorfismo.....	30
2.1.3. Estado vítreo. Tipos.....	32
2.1.4. Estado líquido. Líquidos Iónicos.....	34

2.2. Sistemas binarios	
2.2.1. Descripción general. Definiciones	37
2.2.2. Diagrama de entalpías frente a composición.....	40
2.2.3. Transiciones en las sales mixtas.....	43
2.3. Referencias.....	45
3.- Capítulo 3: Preparación de muestras	
3.1. Síntesis y purificación de las sales puras	51
3.1.1. Alcanoatos de plomo (II): $Pb(Cn)_2$	52
3.1.2. Alcanoatos de talio (I): $TlCn$	56
3.1.3. Alcanoatos de litio: $LiCn$	58
3.1.4. Butanoatos de sodio, potasio y rubidio	61
3.1.5. Butanoatos de calcio y bario	63
3.2. Preparación de fracciones molares en los sistemas binarios	64
3.2.1. Homogeneización por calentamiento	65
3.2.2. Homogeneización por disolución y eliminación de disolvente.....	66
3.3. Referencias.....	68
4.- Capítulo 4: Sales puras: Resultados y Discusión	
4.1. Alcanoatos de plomo (II): $Pb(Cn)_2$	
4.1.1. Introducción.....	75
4.1.2. Resultados y discusión de algunos miembros de la serie	78
a) $Pb(C2)_2$ y $Pb(C3)_2$	78
b) $Pb(C4)_2$	81
c) $Pb(C5)_2$	84
d) $Pb(C6)_2$	92
e) $Pb(C7)_2$	99
4.1.3. Discusión general sobre la serie $Pb(Cn)_2$	102
a) Fase sólida SII	108
b) Fase sólida SI: “Rotator”	114
c) Fase de cristal líquido, LC	126
d) Estados vítreos en la serie $Pb(Cn)_2$	128
4.1.4. Consideraciones finales.....	131
4.2. Alcanoatos de talio (I): $TlCn$	133
4.2.1. Resultados obtenidos.....	133
4.2.2. Análisis general de la serie $TlCn$	138

4.3. Alcanoatos de litio: LiC_n	150
4.3.1. Resultados obtenidos.....	150
4.3.2. Análisis general de la serie LiC_n	161
4.4. Butanoatos de sodio, potasio, rubidio y calcio.....	165
4.5. Discusión general sobre los alcanoatos metálicos.....	170
4.5.1. Estructura en la fase esméctica.....	170
4.5.2. Formación de defectos en las cadenas. Fases “condis” y “rotator”...	176
4.5.3. Conclusiones	179
4.6. Referencias	181

5.- Capítulo 5: Sistemas binarios: Resultados y Discusión

5.1. Sistemas binarios entre alcanoatos de litio y talio (I)	
5.1.1 Propanoatos de litio y talio (I): $[LiC_3 + TIC_3]$	193
a) Preparación de las mezclas.....	193
b) Análisis del sistema $[LiC_3 + TIC_3]$	193
c) Características principales del sistema $[LiC_3 + TIC_3]$	201
5.1.2. Butanoatos de litio y talio (I): $[LiC_4 + TIC_4]$	204
a) Preparación de las mezclas.....	204
b) Análisis del sistema $[LiC_4 + TIC_4]$	204
c) Características principales del sistema $[LiC_4 + TIC_4]$	212
d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada.....	218
5.1.3. Pentanoatos de litio y talio (I): $[LiC_5 + TIC_5]$	222
a) Preparación de las mezclas.....	222
b) Análisis del sistema $[LiC_5 + TIC_5]$	222
c) Características principales del sistema $[LiC_5 + TIC_5]$	231
d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada.....	233
5.1.4. Decanoatos de litio y talio (I): $[LiC_{10} + TIC_{10}]$	236
a) Preparación de las mezclas.....	236
b) Análisis del sistema $[LiC_{10} + TIC_{10}]$	236
c) Características principales del sistema $[LiC_{10} + TIC_{10}]$	244
d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada.....	245
5.1.5. Tetradecanoatos de litio y talio (I): $[LiC_{14} + TIC_{14}]$	248
a) Preparación de las mezclas.....	248
b) Análisis del sistema $[LiC_{14} + TIC_{14}]$	248
c) Características principales del sistema $[LiC_{14} + TIC_{14}]$	256

d) <i>Observaciones en el microscopio de luz polarizada</i>	258
5.2. Sistemas binarios entre butanoatos de litio y metales alcalinos	
5.2.1. Butanoatos de litio y sodio: $[LiC_4 + NaC_4]$	260
a) <i>Preparación de las mezclas</i>	260
b) <i>Análisis del sistema $[LiC_4 + NaC_4]$</i>	260
c) <i>Características principales del sistema $[LiC_4 + NaC_4]$</i>	267
d) <i>Observaciones en el microscopio de luz polarizada</i>	267
5.2.2. Butanoatos de litio y potasio: $[LiC_4 + KC_4]$	270
a) <i>Preparación de las mezclas</i>	270
b) <i>Análisis del sistema $[LiC_4 + KC_4]$</i>	270
c) <i>Características principales del sistema $[LiC_4 + KC_4]$</i>	278
d) <i>Observaciones en el microscopio de luz polarizada</i>	280
5.2.3. Butanoatos de litio y rubidio: $[LiC_4 + RbC_4]$	283
a) <i>Preparación de las mezclas</i>	283
b) <i>Análisis del sistema $[LiC_4 + RbC_4]$</i>	284
c) <i>Características principales del sistema $[LiC_4 + RbC_4]$</i>	292
d) <i>Observaciones en el microscopio de luz polarizada</i>	294
5.2.4. Butanoatos de litio y cesio: $[LiC_4 + CsC_4]$	297
5.3. Sistemas binarios entre butanoatos de litio y de metales bivalentes	
5.3.1. Butanoatos de litio y plomo (II): $[LiC_4 + Pb(C_4)_2]$	299
a) <i>Preparación de las mezclas</i>	299
b) <i>Análisis del sistema $[LiC_4 + Pb(C_4)_2]$</i>	300
c) <i>Características principales del sistema $[LiC_4 + Pb(C_4)_2]$</i>	306
5.3.2. Butanoatos de litio y calcio: $[LiC_4 + Ca(C_4)_2]$	309
a) <i>Preparación de las mezclas</i>	309
b) <i>Análisis del sistema $[LiC_4 + Ca(C_4)_2]$</i>	309
c) <i>Características principales del sistema $[LiC_4 + Ca(C_4)_2]$</i>	316
5.4. Discusión general sobre sistemas binarios	318
5.4.1. Sistemas binarios entre alcanatos de litio y talio (I).....	319
a) <i>Generalidades de los sistemas $[LiC_n + TlC_n]$</i>	319
b) <i>Fases SII y SI de las sales mixtas $Li_2Tl(C_n)_3$</i>	324
c) <i>Consideraciones finales</i>	328
5.4.2. Sistemas binarios entre butanoatos de litio y resto de metales.....	330
a) <i>Formación de sales mixtas</i>	330
b) <i>Aparición y estabilización de fases ILC</i>	336

5.4.3. Conclusiones.....	342
5.5. Referencias	345

Introducción

Generalidades

Las sales orgánicas son compuestos iónicos que presentan un catión y/o un anión orgánicos en su composición. Ya en los años 70, Duruz et ál¹ apuntaban el gran interés de esta familia de compuestos debido a (textual): “la facilidad con que pueden variarse el tamaño de los iones y sus configuraciones detalladas convierte a este tipo de compuestos en una clase única, modelo, potencialmente adecuada para muy diversas aplicaciones científicas y tecnológicas”. Este aspecto de estos materiales sigue plenamente vigente en nuestros días, además de otros aspectos que se detallan a continuación.

Estas sustancias han sido estudiadas desde finales del siglo XIX, pero no fue hasta la década de los 60 del siglo XX cuando se realizaron las investigaciones más relevantes. A partir de este momento hasta la actualidad se han publicado numerosas recopilaciones y monografías.²⁻⁵

En la actualidad, la investigación en este tipo de compuestos se ha multiplicado de una manera exponencial debido a sus propiedades. En primer lugar puede destacarse la formación de *Líquidos Iónicos*⁶⁻⁹ porque algunos de estos compuestos funden a temperaturas relativamente bajas (por debajo de 100°C). Los líquidos iónicos se usan recientemente como disolventes, dentro de la idea de “Química Verde”, ya que presentan mejores propiedades que los disolventes orgánicos tradicionales (disuelven la mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos, son no inflamables, y son menos contaminantes al no poseer presión de vapor apreciable). También está siendo explotado el campo de los *Cristales Líquidos Iónicos*,^{5,10} que combinan las propiedades de los líquidos iónicos y de los cristales líquidos. Su carácter ordenado fluido, y el hecho de ser anfífilos, los hace adecuados para abordar estudios estructurales y cinéticos entre todo tipo de sustancias.

Por otra parte, la dualidad propia de la estructura de estas sales, con un componente iónico y otro orgánico, hace que numerosas sales orgánicas presenten polimorfismo y/o polimesomorfismo, es decir, sean capaces de presentar varias fases cristalinas y/o mesofases, bien sean éstas sólidas (fases de *crystal plástico*, “*condis*” o

“rotator”) o fluidas (fases de *crystal líquido*). Por lo tanto, su comportamiento térmico suele ser bastante complejo, por lo que se deben emplear multitud de técnicas a nivel molecular y macroscópico para determinar la naturaleza de cada una de las fases que se encuentran.

Las sales orgánicas se denominan *aniónicas* si la parte orgánica corresponde al anión, y *catiónicas* en caso contrario; no hay un nombre específico para referirse a los casos en los que ambos iones sean orgánicos, aunque cada vez son más habituales en el campo de los *Líquidos Iónicos*. En el caso de esta Tesis, las sales orgánicas estudiadas son aniónicas, concretamente, de los n-alcanoatos metálicos (representados $Me(Cn)_x$, donde Me es el catión metálico con valencia iónica $+(x)$, y n el número de carbonos en el anión alcanoato). Estos compuestos están formados por cationes metálicos y aniones *alcanoato* (aniones lineales de los ácidos n-alcanoicos).

Algunas de las series puras de alcanoatos metálicos han sido investigadas de manera sistemática por varios grupos de investigación, destacando los trabajos de Ubbelodhe et ál.¹ Skoulios et ál.¹¹ y Franzosini et ál.,² entre otros. A partir de éstos, se ha conocido el comportamiento y la estructura de los alcanoatos de algunos metales alcalinos, principalmente. A pesar de esto, se encuentran todavía numerosas cuestiones abiertas para estas sales, algunas de las cuales se han tratado de cerrar en este estudio.

Interés

La gran diversidad de propiedades de estos materiales reside en la capacidad de diseñar cada sal, como se ha expresado anteriormente, siendo posible variar cada uno de los componentes y las características de los mismos. Hasta tal punto que puede diseñarse “a medida” la sustancia que va a ser utilizada como soporte o disolvente para cada necesidad. Esta circunstancia hace de las sales orgánicas y, en concreto, de los alcanoatos metálicos, compuestos muy versátiles.

El interés que presentan es muy variado, en función de las propiedades que presenten. Así, el estudio de estos compuestos, y de las sales orgánicas en general, puede ser abordado en tres grandes bloques: como sales puras, en mezclas y en disolución. En este trabajo de investigación, se ha centrado la atención en los dos primeros, dejando un tanto al margen el estudio de estas sales en disolución, también de

gran importancia. Este último es un amplísimo campo de investigación en el se encuadra, por ejemplo, el estudio de surfactantes y sus aplicaciones tecnológicas en cosmética, detergencia, e incluso en el de la industria farmacéutica.

De este modo, estas sales poseen, por lo general, un comportamiento anfifílico, es decir, presentan una parte iónica (hidrofílica o lipofóbica) y otra orgánica (hidrofóbica o lipofílica), lo que las convierte en *surfactantes* o *jabones*, capaces de disolverse formando micelas tanto en disolventes polares como apolares. Tradicionalmente, algunos alcanatoatos metálicos han sido utilizados como jabones, por lo que se conoce comúnmente a esta familia de compuestos como “jabones metálicos”. Además, esta circunstancia hace incluso que, a concentraciones elevadas de estas sales en un disolvente puedan aparecer diferentes fases de *crystal líquido liotrópico*.

En lo referido a las sales puras, un primer aspecto interesante lo encontramos en el hecho de que debido a su naturaleza, estas sustancias son capaces de presentar *polimorfismo* e, incluso, *polimesomorfismo*, como hemos indicado. Podemos encontrar así, multitud de fases cristalinas y de mesofases en estos compuestos, entre las fases cristalina perfectamente ordenada y la de líquido desordenado o isotrópico. El proceso de conversión entre estas dos fases extremas, se conoce como *fusión escalonada*, y es típico de las sales orgánicas. Este hecho, ya de por sí interesante hace que ciertas sales orgánicas presenten, por ejemplo, fases de cristal líquido o fases sólidas con buenas propiedades de *conductividad*. Además, en muchos casos pueden aparecer estados vítreos de estas mesofases, lo que hace crecer así su interés.

Uno de los aspectos más desconocidos por menos estudiado de estos compuestos es la capacidad de formar diferentes tipos estados vítreos,^{12,13} debido a su *polimesomorfismo*. En la bibliografía se pueden encontrar descritos estados vítreos de las fases de líquido isotrópico, cristal líquido, cristal plástico y “*condis*”, en función del tipo de libertad (translacional, rotación o vibración) “congelada”. Como se indicará a lo largo de este trabajo, además del estado vítreo común, se encuentran vidrios de las fases de cristal líquido e, incluso, de la fase “*rotator*” para estas sales, en concreto para los alcanatoatos de plomo (II). En nuestro conocimiento no se ha encontrado ningún trabajo donde se describa el estado vítreo de la fase “*rotator*”.

Por regla general, la estructura en bicapa para la mayoría de los alcanatoatos metálicos, en sus distintas fases cristalinas y mesofases, los hace comparables a las

membranas celulares.¹⁴ En este sentido, también resulta muy interesante estudiar el comportamiento de las cadenas alquílicas en ellos, porque pueden servir de base en la modelización de estas membranas biológicas de fosfolípidos.

Como se ha indicado, uno de los campos de investigación más importantes en la actualidad se centra en los denominados *Líquidos Iónicos* y en los *Cristales Líquidos Iónicos*. Como veremos, varios de los compuestos aquí estudiados pueden ser considerados como tales, e incluso como *Cristales Líquidos Iónicos*. La explotación de esta vía presenta un interés inusitado por las mejoras que ofrecen como disolventes.

En lo referido en concreto a las sales de plomo, se han encontrado recientemente alcanatoatos de estos metales como productos de deterioro en pinturas y otras obras del patrimonio artístico, como ocurre para el caso del pigmento “blanco de plomo”.^{15,16} En este caso, puede resultar muy útil el estudio de la hidrólisis de los ésteres glicéridos, para tratar de evitar la formación de “jabones” de plomo en esas obras de arte.

Aparte de las características ya comentadas y que hacen que estos compuestos sean altamente interesantes, cabe destacar que estudios preliminares muy recientes parecen demostrar que la utilización de estos alcanatoatos metálicos (en concreto, los de talio (I)) en la vulcanización de los cauchos hacen mejorar espectacularmente las propiedades de estos materiales. Debido a esto, ya se ha abierto una nueva vía de investigación, con el fin de estudiar el efecto concreto que producen estos alcanatoatos en el proceso de vulcanización. Todo parece indicar que, a la temperatura de vulcanización (unos 150°C), la aparición de una mesofase pueda jugar un papel importante en el proceso de entrecruzamiento de cadenas.

Los estudios previos existentes sobre los casos concretos de los alcanatoatos de talio (I)¹⁷ y plomo (II)¹⁸, revelan un comportamiento y unas características tales que han hecho de estas sales las elegidas para este estudio:

a) La propia naturaleza de estos elementos, del bloque *p*, hace que muestren un comportamiento fascinante por la variedad de tipos de coordinación que permiten.

b) El carácter menos metálico de ambos metales hace que presenten enlaces menos iónicos, por lo que las temperaturas de fusión de sus alcanatoatos serán bastante menores que, por ejemplo, las de los alcalinos o alcalinotérreos, lo que las hace muy interesantes como disolventes iónicos.

c) En base a los conocimientos previos sobre estos compuestos,^{17,18} el hecho de que presenten una amplia variedad de mesofases las convierte en sales que pueden servir y sirven como modelo para explicar el fenómeno de *fusión escalonada*. Este quizá ha sido uno de los principales motores de esta línea de investigación. La aparición de polimorfismo y polimesomorfismo, en los casos concretos de los alcanatoatos de plomo (II) y talio (I), hace que el estudio en profundidad de la naturaleza y estructura de cada una de las fases que aparecen entre el sólido cristalino perfectamente ordenado y el líquido isotrópico sea clave para entender este proceso de *fusión escalonada*.

En lo que se refiere a las mezclas binarias entre alcanatoatos metálicos, se ha demostrado que las propiedades de los compuestos de partida pueden verse mejoradas en gran medida en los sistemas binarios.¹⁰ Este es el caso de la aparición de fases de *crystal líquido iónico liotrópico*, la formación de sales de composición intermedia o *sales mixtas* (considerados como compuestos puros) o el descenso de los puntos de fusión de ambas sales puras.

Objetivos

Los objetivos básicos de esta Tesis Doctoral son básicamente dos: en primer lugar, estudiar varias series de alcanatoatos metálicos puros, y, por otro lado, evaluar las propiedades que se obtienen en los sistemas binarios de estos compuestos.

En lo que se refiere a las sales puras, el estudio de los alcanatoatos metálicos ha sido llevado a cabo por numerosos grupos de investigación. Sin embargo, se encuentran numerosas cuestiones por resolver, como son, entre otros, el desconocimiento del comportamiento y de la estructura de algunas de las fases que presentan. En el caso concreto de la serie de los alcanatoatos de plomo (II), una de las partes de esta Tesis, el análisis de ésta ha sido abordado con anterioridad entre otros por Burrows et ál.,¹⁹ Ellis et ál.,²⁰ e incluso por este mismo grupo de investigación.²¹ Sin embargo, existen numerosas lagunas, entre las que encontramos la disparidad en la asignación de las distintas fases y la falta total de datos en varios miembros de dicha serie. El objetivo concreto en este caso ha sido el solucionar estos aspectos.

Una circunstancia parecida sucede con respecto a los sistemas binarios. Dentro de la colección “Solubility Data Series”, promovida por la IUPAC, existe una

recopilación muy extensa de sistemas binarios, resueltos en la bibliografía, llevada a cabo por Franzosini et ál.²² Según los estudios de Mirnaya et ál.,¹⁰ las mezclas binarias entre alcanosatos de metales de muy diferente tamaño pueden dar lugar a fases de cristal líquido liotrópico, incluso entre dos sales no mesógenas (que no presentan fases de cristal líquido). Así, en esta Tesis se planteó la construcción de sistemas binarios, no sólo para analizar la aparición de estas mesofases liotrópicas, sino también para observar la formación de sales mixtas. Este estudio abre a su vez dos direcciones en la construcción de diagramas de fase binarios entre alcanosatos metálicos, debido a que encontramos dos parámetros que modificar: la longitud de la cadena y los cationes metálicos. Así, por una parte, nace una familia de sistemas entre los alcanosatos de litio y talio (I), dejando fijos ambos cationes, y, por otro lado, otra familia entre los butanosatos de litio y otros cationes metálicos.

Paradójicamente, el hecho de preparar los diagramas de fase entre las sales de litio y talio con diferente longitud de cadena, ha hecho que posteriormente se incluya en este trabajo el análisis general de sales puras de ambas series. Esto fue consecuencia del afán por interpretar mejor el comportamiento de estos sistemas ahondando en el de los componentes puros, apoyándonos en los conocimientos anteriores sobre ellos. Lo mismo ha ocurrido para el resto de butanosatos metálicos, preparados para la construcción de los diferentes diagramas de fases. Además, en los sistemas binarios entre ambas series de sales puras, se encontró la formación de *sales mixtas* siempre con idéntica composición: las de los alcanosatos de dilitio y talio (I) constituyen realmente una serie, comparable en comportamiento a cualquiera de las puras.

A partir de todos estos estudios se quiere dar una visión general referida a conocimiento tanto microscópico (atómico molecular) como macroscópico del comportamiento termodinámico y estructural no sólo de una serie de compuestos, sino de los alcanosatos metálicos puros en general. Estudiando cada una de las fases en distintas series de compuestos, se pretende, además, aportar un conocimiento general sobre la *fusión escalonada* que se observa en ellos.

Una vez abordado el análisis de las sales puras, el objetivo es extraer conclusiones de los sistemas binarios, con el fin de establecer *reglas de correlación* en la aparición y estabilización de mesofases liotrópicas o en la formación de sales mixtas e, incluso, de poder extrapolar propiedades para otras mezclas binarias.

Metodología

La complejidad que presentan los alcanoatos metálicos en cuanto a sus propiedades requiere la utilización de numerosas técnicas instrumentales. Por ello, en este trabajo se emplean diferentes herramientas de análisis: calorimétricas (DSC), espectroscópicas (FTIR, RMN, Espectroscopía Eléctrica, etc.), mecánicas (TMA), ópticas (Microscopía de Luz polarizada), etc. Esto requiere un amplio conocimiento de estas técnicas experimentales.

Dado que las sales objeto de estudio no son comerciales, ha sido necesario llevar a cabo la síntesis de todas ellas. Además, la sensibilidad de muchas de las técnicas empleadas lleva implícita la necesidad de obtener unas sales de partida de una pureza considerable. En este sentido, la falta de datos sobre algunas sales puras es atribuible en muchos casos a la elevada dificultad no sólo de la síntesis, sino también de la purificación.

Para el caso de los sistemas binarios, se encuentra, además, la necesidad de estandarizar la preparación de las diferentes fracciones molares. Abordar la construcción de un diagrama de fases supone la preparación progresiva de mezclas de diferentes composiciones. Dado que la propia naturaleza del diagrama de fases hace necesario la preparación diferentes fracciones molares concretas podemos definir este estudio como “dinámico”.

En todos los casos, una de las facetas más costosas, y a la vez, una de las aportaciones “de procedimiento” que se hacen es la de desarrollar una metodología que permita sistematizar el estudio tanto de series de alcanoatos metálicas y sales orgánicas en general, como de sistemas binarios entre estos u otros compuestos. Uno de los protocolos introducidos en esta Tesis dentro de este “procedimiento”, es el de “normalización para un mol de mezcla” de los termogramas registrados para las distintas fracciones molares. Consiste en transformar los “datos crudos” (“*raw data*”) del DSC (en unidades de flujo de calor vs temperatura) en unidades de “energía por mol de mezcla”, simplemente dividiendo por el nº de gramos de muestra, y multiplicando por la “masa molecular media” de la misma que es función de la composición. Esta simple transformación hace “comparables” entre sí los diferentes termogramas, proporcionando una información valiosa en la evolución de los procesos del diagrama de fases. No hemos encontrado en la bibliografía de diagramas de fase binarios trabajos

en los que se lleve a cabo esta normalización. La razón está en la poca versatilidad de la mayoría de los DSC comerciales, que no permiten la obtención digital de los datos de salida de los calorímetros.

Estructura del trabajo

La presentación de los trabajos que comprenden esta Tesis Doctoral se ha dividido en cinco capítulos. En los tres primeros se explican cada una de las técnicas empleadas (Cap. 1), algunas consideraciones teóricas necesarias para abordar el estudio de las sales orgánicas puras y de los sistemas binarios (Cap. 2) y la síntesis y purificación de las sales y la preparación de las mezclas binarias (Cap. 3).

La investigación en este trabajo ha sido estructurada en dos grandes bloques, con el fin de realizar una exposición lo más clara posible. Estos dos grandes apartados son:

a) Las series de alcanosatos metálicos puros (Cap. 4). Una parte fundamental de este capítulo la forma la serie de alcanosatos de plomo (II); en ella se analizan detalladamente los miembros de la serie de cadena más corta, nunca estudiados con anterioridad. Posteriormente se hace una discusión general de la serie, haciendo énfasis en cada una de las fases que presentan. También se estudian las series de los alcanosatos de talio (I) y litio, exponiendo los resultados obtenidos por las diferentes técnicas y tratando también de discutir para ambas series su comportamiento térmico y estructural. A continuación se incluye un apartado en el que se exponen brevemente los butanoatos de algunos metales, para terminar, finalmente, con una discusión general sobre los alcanosatos metálicos, poniendo atención en la aparición de cristal líquido y en la formación de defectos en las cadenas alquílicas.

b) Sistemas binarios entre alcanosatos metálicos (Cap. 5). En esta segunda parte se emplean sales (expuestas en el capítulo 4) para la construcción de sistemas binarios. En este caso, se han seguido dos vertientes: por una parte se estudia el efecto de la longitud de la cadena (n) en los diagramas de fases (familia de sistemas entre los alcanosatos de litio y talio (I)); por otro lado, manteniendo fija la longitud de esta cadena y uno de los cationes, se estudia el efecto que produce la diferente naturaleza del otro catión empleado (familia de sistemas entre los butanoatos de litio y otros cationes metálicos, monovalente y bivalentes). Tras la exposición detallada de cada uno de los

diagramas de fases, se realiza una discusión general con el fin de explicar sus propiedades y poderlas extrapolar, en algún caso, para otras mezclas.

El motivo por el que se ha escogido esta disposición es bastante simple, y es que, como veremos, en el estudio en profundidad de los distintos elementos encontrados en los sistemas binarios se aplica la misma metodología empleada previamente para las sales puras.

Al final de ambos capítulos se resumen brevemente las conclusiones y logros más importantes a las que se ha llegado en cada caso, por lo que se obvia un capítulo general de conclusiones.

Referencias

1 a) Duruz, J. J.; Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1971**, 322(1550), 281-299. b) Ubbelohde, A. R.; Michels, H. J.; Duruz, J. J. *Nature* **1970**, 228(5266), 50-52. c) Ubbelohde, A. R. *Nature* **1973**, 244(5417), 487-488. d) Duruz, J. J.; Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *Chem. Ind.-London* **1969**, 39, 1386. e) Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1972**, 330(1580), 1-13. f) Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1972**, 2(12), 1879. i) Ubbelohde, A. R.; Michels, H. J.; Duruz, J. J. *J. Phys. E.* **1972**, 5(3), 283. j) Ubbelohde, A. R. *Nature* **1973**, 244(5417), 487-488. k) Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1975**, 342(1628), 39-49. l) Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1976**, 347(1650), 301-310.

2 a) Franzosini, P.; Sanesi, M. *Thermodynamic and transport properties of organic salts*; Pergamon Press: Oxford, 1980. b) Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1975**, 30(11), 1447-1454. c) Ferloni, P.; Zangen, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, 32(6), 627-631. d) Sanesi, M.; Ferloni, P.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, 32(10), 1173-1177. e) Franzosini, P.; Sanesi, M.; Cingolani, A.; Ferloni, P. *Z. Naturforsch* **1980**, 35(1), 98-102. f) Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1976**, 31(6), 679-682.

3 Gordon, J. E. *Applications of Fused Salts in Organic Chemistry*, In *Techniques and Methods of Organic and Organometallic Chemistry*. Vol I; Benner, D. B., Ed.; Marcel Decker: New York, 1969, pp. 51-188.

4 Lind, J. E. *Molten Organic Salts – Physical Properties*, In *Molten Salt Chemistry - Vol. 2*; Braunstein, J., Mamantov, G., Smith, G. P., Eds.; Plenum Press: New York, 1973, pp. 1-26.

5 Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.

6 Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, 302(5646), 792-793.

7 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, 39(21), 3773-3789.

-
- 8 Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(12), 2275-2287.
- 9 Brennecke, J. F.; Maginn, E.J. *AIChE J.* **2001**, 47(11), 2384-2389.
- 10 a) Mirnaya, T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity*. In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R.D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: 2003. pp 439-456. b) Mirnaya, T. A. *Ukr. Chem. J.* **1997**, 63(3), 1-5. c) Mirnaya, T.A.; Yaremchuk, G.G.; Volkov, S.V. *Z. Naturforsch* **1993**, 48a, 995-999.
- 11 a) Skoulios, A.; Luzzati, V. *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 278 -286. b) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, 210(2), 143-149. c) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, 1(2), 263-292. d) Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, 213(1-2), 143-150. e) Gallot, B.; Skoulios, A. *C. R. Acad. Sci. II C* **1965**, 260(11), 3033-3036. f)
- 12 Wunderlich, B.; Möler, M.; Grebowicz, J.; Baur, H. In: *Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals*, In "Advances in Polymer Science. Number 87"; Höcker, H., Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 1988.
- 13 Angell, C. A. In: *Insulating and semiconducting glasses*, In: *Series on Directions in Condensed Matter Physics - Vol. 17.*; Boolchand, P. Ed.; World Scientific:New York, 1994; Chapter 1.
- 14 a) Nagle, J. F. *J. Chem. Phys.* **1973**, 58(1), 252-264. b) Nagle, J. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, 31, 157-196.
- 15 Verhoeven M.A., Carlyle L., Reedijk J., Haasnoot J.J. *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme*; Den Haag, 2006.
- 16 Adriaens, A.; Dowsett, M. G. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 7096-7101.
- 17 López de la Fuente, F.; Tesis Doctoral: "Propiedades Termofísicas y Transiciones de Fase en *n*-Alcanoatos de Talio (I)", Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1989.
- 18 Sánchez Arenas, A.; Tesis Doctoral: "Propiedades Quimicofísicas de Algunos Carboxilatos de Cationes Metálicos", Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 1994.
- 19 a) Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Pinheiro, T. J. T.; Harris, R. K.; Sebald, A. *Liq. Cryst.* **1988**, 3(6-7), 853-860. b) Feio, G.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Pinheiro, T. J. T. *Liq. Cryst.* **1991**, 9(3), 417-432. c) Schwede, J.; Koehler, L.; Grossmann, H. P.; Pietralla, M.; Burrows, H. D. *Liq. Cryst.* **1994**, 16(2), 267-276.
- 20 a) Ellis, H. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 139(3-4), 281-290. b) Ellis, H. A.; de Vries, J. W. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 163, 133-139.
- 21 Sánchez Arenas, A; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Roux, M. V.; Turrión, C. *Liquid Crystals* **1995**, 18, 431-441.
- 22 Franzosini, P.; Ferloni, P.; Schiraldi, A.; Spinolo, G.: *Molten Alkali Metal Alkanoates*, In *Solubility Data Series - Vol. 33*, Pergamon Press, Oxford 1988.

Abreviaturas

* $Me(Cn)_x$: alcanato lineal del metal Me , con valencia $+(x)$, y donde n representa el número de átomos de carbono por anión de alcanato (longitud de la cadena); por ejemplo: $LiC4$: butanoato de litio; $Pb(C6)_2$: hexanoato de plomo (II); $TlCn$: serie de los n -alcanatos de talio (I); $[LiCn + TlCn]$: sistemas binarios entre los alcanatos de litio y los de talio (I).

* Fases y mesofases:

SN : fase sólida (S) donde $N = I, II, III, \dots$; en el caso de aparecer varias fases sólidas, se ha tomado el criterio de comenzar a numerar las en orden decreciente en función de la temperatura de aparición, es decir: SI , representa a la fase sólida I, previa a la fusión.

LC : fase de cristal líquido. Se ha empleado esta abreviatura en el caso de las sales puras termotrópicas.

ILC : fase de cristal líquido iónico liotrópico. A pesar de presentar estructura similar a las anteriores en todos los casos, se emplea este término en la fase de cristal líquido encontrada en los sistemas binarios.

IL : fase de líquido isotrópico.

GN : distintos tipos ($N = I, II, III, \dots$) de estado vítreo.

* Técnicas instrumentales:

DSC : Calorimetría Diferencial de Barrido.

$FTIR$: Espectroscopía Infrarroja.

DRX : Difracción de Rayos X.

RMN : Resonancia Magnética Nuclear (de protón: 1H -RMN, de carbono ^{13}C -RMN, etc.).

TMA : Análisis Termomecánico.

Capítulo 1:
Técnicas experimentales

Cuando se aborda el estudio de una familia de compuestos tan amplia y compleja como el de las sales orgánicas, mejores serán los resultados obtenidos cuanto mayor número de técnicas se empleen en el análisis. El objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido el de conocer al mayor nivel posible algunas familias de estas sales orgánicas, por lo que se han utilizado técnicas calorimétricas, espectroscópicas, ópticas y mecánicas con el fin de caracterizar termodinámicamente y estructuralmente las diferentes fases de estos compuestos. El estudio ha permitido caracterizar estas sales tanto a nivel macroscópico (por DSC, Microscopía de luz polarizada, Espectroscopía Eléctrica y TMA) como microscópico (por FTIR, DRX, RMN).

El empleo de un número elevado de técnicas instrumentales conlleva complicaciones añadidas, como, por ejemplo, la cantidad de muestra que es necesario preparar; así, ninguna de las sustancias estudiadas es comercial, por lo que todas han tenido que ser sintetizadas y purificadas, para caracterizarlas posteriormente. También se ha de tener un cuidado especial para obtener muestras muy puras, ya que muchas de las técnicas utilizadas son muy sensibles a la pureza de las mismas (p. ej. DSC y FTIR)

En este capítulo, se describirán las técnicas utilizadas en este estudio sin pretender hacer una descripción exhaustiva de las mismas, poniendo énfasis en aquellas que han sido más básicas en el desarrollo del mismo.

1.1. Calorimetría diferencial de barrido

1.1.1. Fundamento

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC a partir de aquí, son las siglas en inglés: “*Differential Scanning Calorimetry*”) es una técnica microcalorimétrica dinámica, como el Análisis Térmico Diferencial (o DTA, en inglés), es decir, capaz de medir propiedades térmicas de una sustancia en cantidades del orden de los microgramos, aplicándole una rampa de calentamiento. Tanto el DSC como el DTA utilizan dos cápsulas, una de referencia (generalmente vacía) y otra con la propia muestra a estudiar. La diferencia fundamental entre ambas técnicas consiste en la propiedad a compensar entre referencia y muestra según se avanza en el programa de calentamiento o enfriamiento: así, en el DTA se aplica la misma cantidad de calor a las cápsulas, registrándose las diferencias de temperatura que se producen entre ambas en función del tiempo, mientras que en DSC el calentamiento de portamuestras y referencia se produce separada e individualmente, para conseguir balance cero de temperatura entre ambas, registrando el flujo de calor (dQ/dt) frente al tiempo (o temperatura) necesario para compensar la diferencia de “carga térmica” entre referencia y portamuestras. De esta manera, en ambas técnicas las variables tiempo y temperatura se corresponden de una manera lineal, a partir de la rampa de calentamiento o enfriamiento. Por tanto, un fenómeno térmico o una transición de fase objeto de estudio darán lugar a un pico (con temperatura conocida) en la representación de dQ/dt , en DSC, o variación de temperatura (ΔT), en DTA, frente a tiempo (o temperatura), siendo el área de dicho pico directamente proporcional a la energía de esa transición de fase. A presión constante, como es este caso, esas energías se corresponderán a entalpías de los correspondientes procesos térmicos. Es también posible obtener, a parte de temperaturas y energías de transición, capacidades caloríficas, pureza de muestras y datos cinéticos (p. ej. temperatura de transición vítrea o T_g , o fenómenos exo o endotérmicos isotermos asociados a calores de reacción). DSC y DTA pueden ser empleadas tanto para muestras puras como para mezclas de compuestos, por ejemplo en la resolución de diagramas de fase binarios, ambas estudiadas en este trabajo.

En la técnica DSC, si el flujo de calor asociado a un cambio de fase es absorbido por la muestra el proceso es endotérmico (transiciones sólido-sólido, fusión, punto de

isotropización o “clearing”, etc.). Si, por el contrario, el calor es desprendido el proceso es endotérmico (p. ej. cristalización).

Para obtener a partir de DSC medidas directas de temperaturas y energías asociadas a fenómenos térmicos o de transiciones de fase es necesario recurrir a una calibración previa de ambas magnitudes.¹ Para el calibrado de la temperatura se eligen puntos de fusión de varias sustancias patrón, como son indio², estaño² y ácido benzoico³ (156,60; 231,93; 122,35°C). Para el valor de energía se toma como referencia la entalpía de fusión del Indio ($28,62 \pm 0,02 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).⁴

La constante de calibrado (K) resulta ser:

$$K = \frac{\Delta H_{\text{indio}} \cdot m_c}{A_c}$$

siendo m_c la masa del indio utilizado en el calibrado y A_c el área del pico del termograma de calibrado. De este modo, en el sistema internacional (SI), K viene dado en Julios por unidad de área. El valor de K así obtenido es utilizado posteriormente para medir valores de entalpías de otras sustancias, siempre y cuando se lleven a cabo en las mismas condiciones experimentales que el calibrado (es decir, con el mismo rango, sensibilidad, tipo de cápsula, velocidad de calentamiento, etc.), de acuerdo a la expresión:

$$\Delta H = \frac{K \cdot A_s}{m_s} \cdot \left(\frac{c_s}{c_c} \cdot \frac{r_c}{r_s} \right)$$

donde, A_s es el área del pico del termograma para la muestra, m_s es la masa de la muestra, r_c y r_s la sensibilidad empleada en los barridos de la sustancia patrón y de la muestra, respectivamente, y c_c y c_s las velocidades de arrastre del registro gráfico en los termogramas de patrón y muestra, respectivamente.

1.1.2. Descripción de los calorímetros

Para las medidas calorimétricas llevadas a cabo en esta tesis se han empleado dos modelos de calorímetros DSC:

* Por una parte se utilizó un calorímetro de la casa Seiko Instruments Inc., modelo DSC22 (Thermal Analysis System), conectado a una unidad informática

SSC5100 ("disk station") y a un "Printer plotter". Mediante una interfase, también de la casa Seiko, ha sido posible conectar la unidad informática con un ordenador personal compatible (PC), y transferir los datos de tiempo-temperatura-flujo de calor, para su tratamiento con "software" estándar. En este equipo se realizaron las primeras medidas, que luego serían corroboradas por las obtenidas en el otro equipo DSC.

* El segundo equipo es un calorímetro DSC de la casa TA Instruments, modelo Q10, conectado directamente a un PC y con un software mucho más potente y manejable que no necesita utilizar convertidores intermedios de datos, como en el caso anterior. Las medidas más antiguas, realizadas en el DSC Seiko, fueron repetidas en este aparato obteniéndose idénticos resultados calorimétricos.

Así pues, aún siendo ambos igual de veraces en las medidas calorimétricas, posteriormente se ha empleado el calorímetro más moderno por su mayor versatilidad y comodidad en su uso.

Ambos aparatos utilizan cápsulas de aluminio, generalmente empleándose cápsulas de volátiles (VP), de entre 60 y 70 mg de peso. Estas cápsulas se llenan con una cantidad de muestra en masa de unos 10 mg, dependiendo de las sustancias, y son selladas herméticamente. La masa inicial (vacía) y final (llena) de las cápsulas se miden con una microbalanza de la casa Mettler, modelo MT5, con una precisión de ± 0.001 mg.

Las medidas se realizaron en atmósfera de $N_{2(g)}$, a un flujo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y generalmente a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los patrones utilizados en la calibración de los aparatos son muestras de indio y estaño, suministradas por la casa Mettler (con unas purezas $>99.999\%$ y $>99.9\%$, respectivamente) y de ácido benzoico (pureza $>99.97\%$), procedente del NIST, antiguo NBS (lote 39i).

Los calibrados de temperatura, entalpía y línea base se realizan y se almacenan a distintas velocidades de calentamiento, para tenerlas de referencia en las variadas condiciones de medida que se llevaron a cabo en los distintos experimentos (en especial para medidas de T_g a distintas velocidades de calentamiento).

1.1.3. Medida de temperaturas y entalpías

Aún habiéndose realizado un calibrado de temperaturas y entalpías en el calorímetro DSC, la medida de estas magnitudes no es una cuestión trivial. En un primer aspecto, es necesario distinguir las medidas de muestras puras y las de fracciones molares en mezclas binarias.

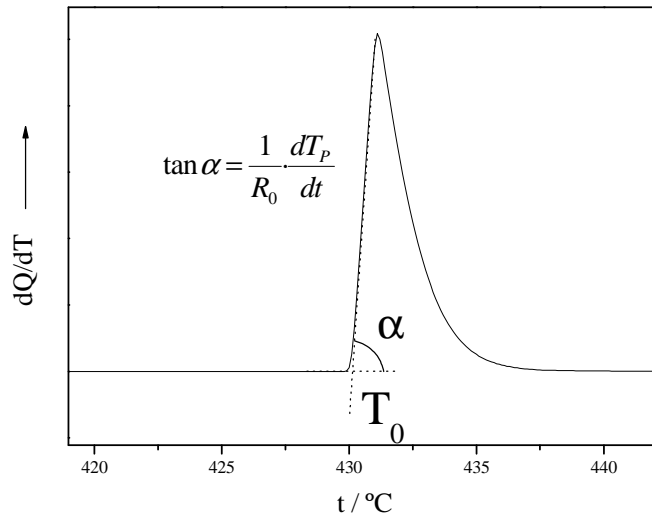
a) *Medidas en muestras puras:*

Los fenómenos termodinámicos (no cinéticos) aparecen siempre a la misma temperatura independientemente de la velocidad de calentamiento a la que se realice el experimento (contrariamente a lo que sucede con los procesos cinéticos). No obstante, existe una resistencia térmica, entre la cápsula y el soporte portamuestras que origina una diferencia entre la temperatura de la cápsula que contiene la muestra (que se supone igual a la de la muestra misma) y la del soporte. Este “retraso térmico” puede determinarse a partir del termograma de fusión de una sustancia patrón (generalmente indio): la pendiente de la parte anterior de la endoterma resultante es $\tan \alpha$, representada en la figura 1.1.A para el pico de fusión del indio, que viene dada por la siguiente ecuación:⁵

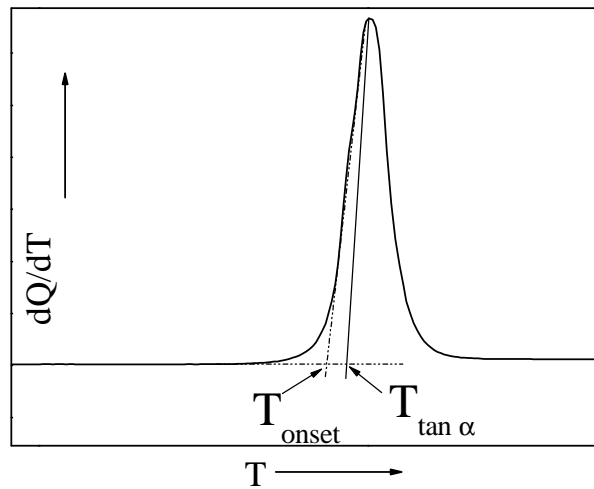
$$\tan \alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{dT_p}{dt}$$

donde R_0 es la resistencia térmica entre cápsula y soporte portamuestras, y (dT_p/dt) es la velocidad de barrido programada.

Así, la temperatura de transición en cualquier sustancia sería la resultante de trasladar la pendiente de la fusión del indio al máximo en el pico a analizar, como se presenta en la figura 1.1.B ($T_{\tan \alpha}$). En ocasiones, suele tomarse como temperatura de transición la temperatura denominada “onset” (T_{onset}),⁶ que corresponde a la intersección de la tangente en el punto de inflexión en la rama ascendente del pico con la línea base. Generalmente, $T_{\tan \alpha}$ y T_{onset} son prácticamente equivalentes, salvo en los casos concretos en los que las transiciones sean muy poco energéticas (con picos no muy definidos) o en aquéllas con un intervalo entre las temperaturas inicial y final muy grande (p. ej. transiciones no-cooperativas); en estos casos excepcionales se recurre a la $T_{\tan \alpha}$ como medida de temperatura correcta (a la postre correcta siempre).



A)



B)

Figura 1.1. A) pico de fusión del indio, representada la pendiente como “tan α ”; b) representación de T_{onset} y $T_{\text{tan } \alpha}$ (ésta última, exagerada para ver su diferencia).

La calibración de la entalpía está basada en la medida de la fusión de una sustancia patrón (p. ej. indio), como se ha explicado anteriormente. La entalpía de fusión medida se compara con el valor teórico; la relación entra ambas medidas corresponde a lo que se conoce como constante de celda del calorímetro. Sin embargo, en determinadas transiciones, las fases anterior y posterior poseen distinta capacidad calorífica (que se corresponde con una distinta línea base), como ocurre típicamente entre las fases sólidas y las de cristal líquido. Si ese diferencia no es muy notoria la simple prolongación de la línea base es correcta. Pero si ese valor es considerable, o la

transición tiene lugar en un intervalo de temperatura amplio, se debe recurrir a otros métodos. En ese sentido, se han desarrollado numerosos métodos, algunos de fuerte base teórica, a fin de determinar la línea base con máxima precisión.^{7,8} En este trabajo se ha empleado un método suficientemente preciso: la línea base obtiene extrapolando las líneas base anterior y posterior a la transición hasta la temperatura $T_{\tan\alpha}$, como se ve en la figura 1.2.

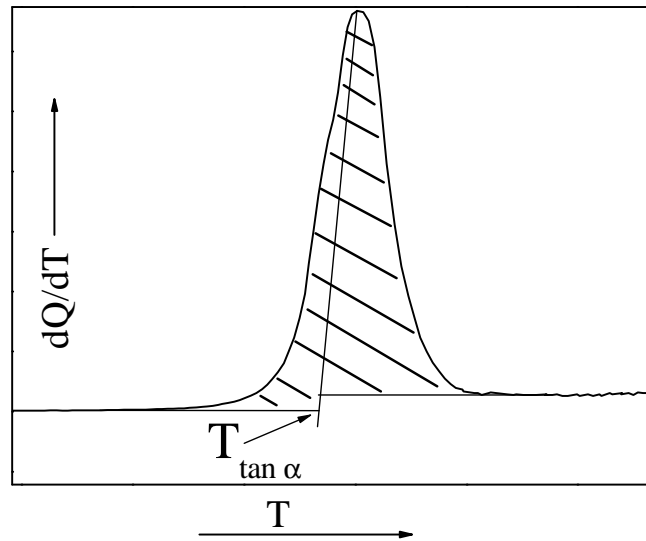


Figura 1.2. Determinación del área correspondiente al pico de una transición en la que las fases anterior y posterior poseen distinto valor de capacidad calorífica..

Puede ocurrir, incluso para muestras puras, que existan fenómenos térmicos o transiciones de fase muy contiguas; en este caso, el registro del termograma a menor velocidad de calentamiento facilita la separación de los picos, pero en ocasiones esto no es suficiente, con lo que es necesario un tratamiento matemático para el cálculo de temperaturas y, sobre todo, de entalpías. Dependiendo de la forma de los picos, más o menos puntiagudos (de menor o mayor anchura a mitad de ellos) puede procederse a la separación (o deconvolución) por ajustes a curvas “lorentzianas” o “gaussianas”, respectivamente (figura 1.3). Existen numerosos ejemplos en la bibliografía, aunque en su mayoría aplicados a la espectroscopia.^{9,10} Aún siendo un tratamiento matemático riguroso, existe un error inicial que surge al considerar que los picos en un termograma de DSC son simétricos respecto al máximo, y, como puede apreciarse en el pico de

fusión del indio (fig 1.1.A), sustancia patrón, esto no es así. Por lo tanto, la evaluación de entalpías será aproximada, pero en cualquier caso aceptable.

Además, existe otro punto substancial a tener en cuenta, y es que, al tratarse de una técnica dinámica, en la que se va aumentando la temperatura según se registra el flujo de calor, en un caso de solapamiento de procesos térmicos o transiciones de fase, la cola del primer pico distorsiona la forma del segundo, deformándolo en parte. Debido a este motivo, la medida de temperatura en el segundo pico deberá ser $T_{\tan \alpha}$, es decir trasladando al máximo la pendiente del indio, como puede verse en la figura 1.3.

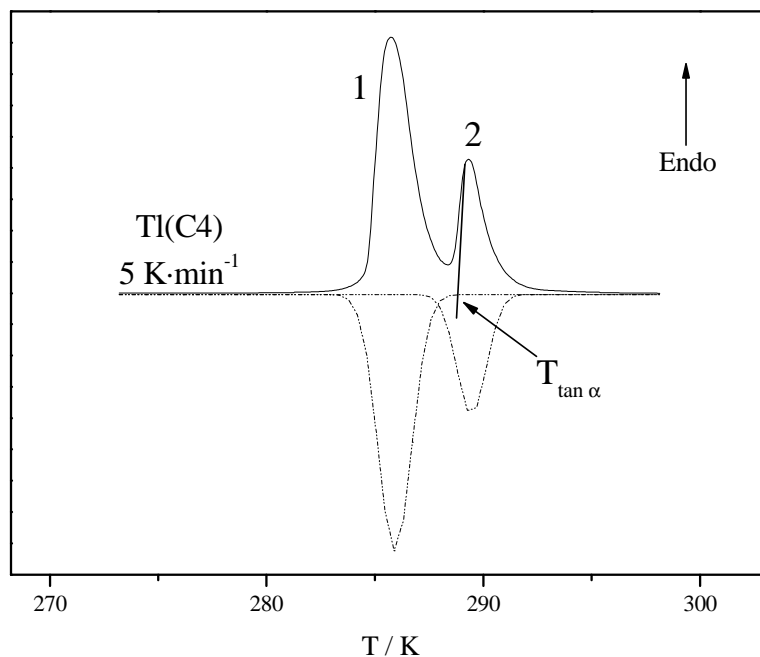


Figura 1.3. Ejemplo de deconvolución en “gaussianas” (con líneas de puntos) para las transiciones sólido-sólido del TIC4. Además, se indica la temperatura de transición correcta en el pico 2.

b) *Medidas en mezclas binarias:*

Además de lo comentado para las muestras puras, la medida de temperaturas y entalpías en mezclas binarias puede entrañar más complicaciones.

Como se ha comentado anteriormente, en picos poco definidos (es decir, poco puntiagudos) se emplea la medida de $T_{\tan \alpha}$ como medida correcta de la temperatura a la que ocurre el proceso térmico. En un sistema binario, esto suele suceder en los procesos de solubilización o composiciones donde las reacciones son poco energéticas (por ejemplo, la reacción eutéctica muy alejada de la composición eutéctica); así que, en

todos estos casos, se tomará $T_{\tan \alpha}$ como temperatura del fenómeno correspondiente. Además, como se verá más detalladamente en el capítulo 2.2, aparecen frecuentemente procesos térmicos consecutivos, por ejemplo la reacción eutéctica y una solubilización. Este último es un proceso que, generalmente, ocurre en un intervalo de temperaturas bastante amplio (comenzando usualmente desde la reacción eutéctica) y que, además tiene una forma característica: comienza paulatinamente hasta un punto de solubilización máxima, terminando abruptamente (figura 1.4). En estos casos, el criterio que se ha tomado en este trabajo es el de considerar la temperatura de solubilización como aquella obtenida extrapolando $T_{\tan \alpha}$ en el punto en que el proceso es máximo.

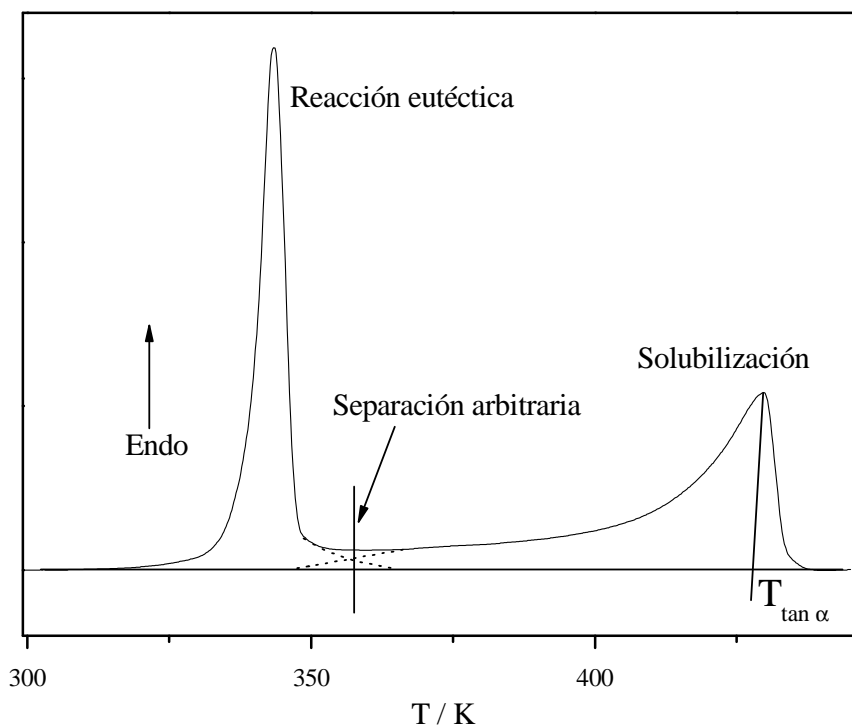


Figura 1.4. Ejemplo de reacción de reacción eutéctica y solubilización. En la figura se indican la temperatura de la solubilización y la separación arbitraria, más o menos subjetiva, de áreas para ambos procesos.

Por otra parte, la separación de ambos picos en funciones como “gaussianas” o “lorentzianas” no es posible en estos casos, debido a su forma asimétrica. Por este motivo, para evaluar ambos procesos, se recurre a una separación no totalmente arbitraria de las áreas de los picos, como se indica en la figura 1.4. Para ellos se debe realizar una estimación extrapolando las ramas de ambos picos (con líneas de puntos en la figura). Ahora se trata de que la línea arbitraria deje a ambos lados áreas similares sin evaluar para ambos picos: las áreas de estas extrapolaciones de los dos picos deben ser

iguales; así, ya podemos estimar las entalpías de estos dos procesos sin cometer mucho error.

1.1.4. Análisis de pureza

La técnica DSC permite, a parte del análisis térmico de una muestra, evaluar la pureza utilizando como criterio el descenso del punto de fusión de la sustancia implicada. Una descripción completa y exhaustiva de método que se emplea es excesiva para este trabajo; la bibliografía existente es muy amplia y recoge con detalle multitud de estudios realizados sobre la validez del método, condiciones experimentales, mejoras, etc.,¹¹⁻¹³ por lo que se describirá brevemente por su interés y por haber sido empleado como criterio en el análisis de pureza de los compuestos estudiados en este trabajo.

El procedimiento utilizado se basa en la ley de Van't Hoff: la variación de la temperatura de fusión de una sustancia impura con respecto a la que tendría si fuera completamente pura viene dada por la siguiente ecuación:

$$T_0 - T_m = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot x_2}{\Delta H_f}$$

donde ΔH_f es la entalpía molar de fusión, R la constante de los gases, T_0 la temperatura de la sustancia pura, y T_m la temperatura de la sustancia con impureza y x_2 la fracción molar de la impureza. Por otra parte, la fracción de muestra fundida (F) a una cierta temperatura T_s se calcula del siguiente modo:

$$F = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s}$$

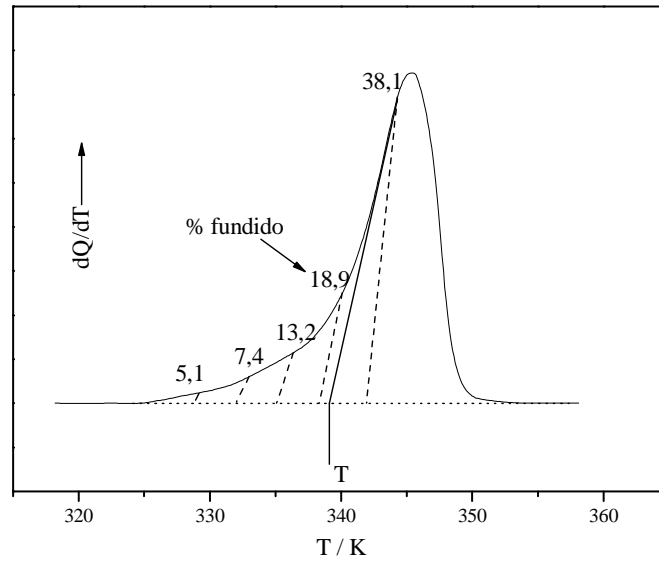
Combinando las dos expresiones se obtiene:

$$T_s = T_0 - \left(\frac{R \cdot T_0^2 \cdot x_2}{\Delta H_f} \right) \cdot \frac{1}{F}$$

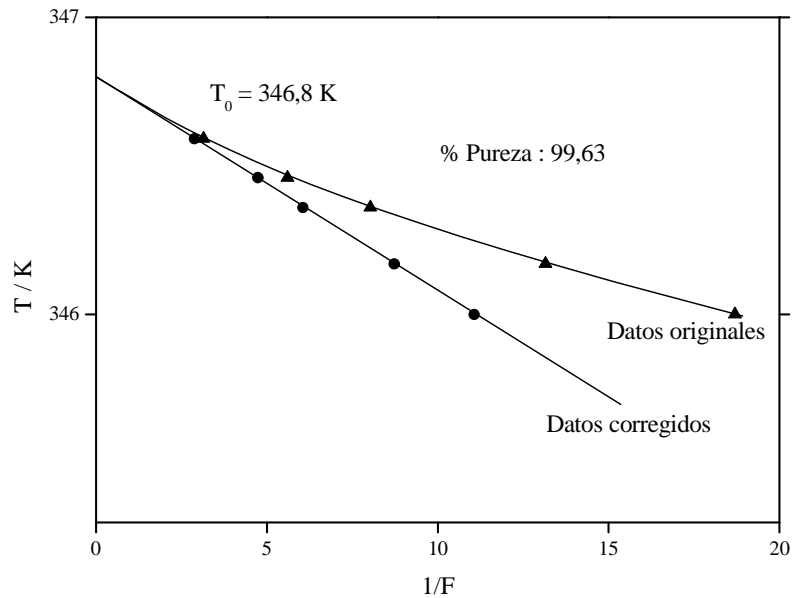
de modo que la representación de T_s frente a $1/F$ corresponde a una recta de cuya pendiente es posible obtener x_2 , fracción molar de impurezas. Cuando se trata de un nivel elevado de impureza la representación gráfica de T_s frente a $1/F$ se desvía

ostensiblemente de la linealidad. Esto se corrige empleando un método de prueba y ajuste para conseguir una representación lineal.

En la figura 1.5 se muestra esquemáticamente el proceso completo para una muestra de butanoato de plomo (II). En 1.5.A se dibuja la endoterma real junto con los datos de fracción de muestra fundida; en 1.5.B se muestra gráficamente el proceso de evaluación del valor de la fracción molar de impurezas.



A)



B)

Figura 1.5. Determinación de pureza por DSC para una muestra de butanoato de plomo (II). A) Determinación de la fracción de muestra fundida de la endoterma experimental. B) Evaluación gráfica de la fracción molar de impurezas.

Las endotermas en las que se ha empleado este método de análisis de pureza en este trabajo son las correspondientes a los procesos de fusión o de isotropización, en el caso de existir mesofase.

La determinación de pureza por esta técnica evita utilizar un equipo complejo diseñado únicamente para ese fin, y, además, emplea poca cantidad de muestra y es el cálculo es inmediato. Como en todas las técnicas de microanálisis, es necesario hacer medidas y promediar; si la muestra es homogénea, la desviación de la media es siempre mínima. Sin embargo, existen algunas limitaciones importantes.⁵ pero fundamentalmente cabe destacar una, consecuencia de la ley de Van't Hoff, sobre el descenso crioscópico, en la que se fundamenta el método; así, éste evalúa únicamente las impurezas que son insolubles en fase sólida y soluble en la sustancia fundida, suponiendo que no se forman disoluciones sólidas.

1.2. Difracción de Rayos X

Dentro de las técnicas difractométricas, la difracción de rayos X (DRX) es muy utilizada en la caracterización de minerales, habitualmente para la identificación de fases cristalinas (o con cierto orden cristalino) y la determinación de parámetros de celda. En relación al espectro electromagnético, los rayos X ocupan un estrecho margen entre los rayos ultravioleta y los rayos gamma, es decir, entre longitudes de onda de 75 y 0,5 Å.

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de los fotones dispersados se cancelan entre sí (sus ondas interfieren y se anulan). En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase (reflejados por planos del cristal) y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados. Las direcciones en que los fotones se refuerzan (salen en fase) están determinadas por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda$$

donde d_{hkl} es la distancia entre planos paralelos (con índices h, k y l), Θ el ángulo de incidencia del haz respecto a dichos planos, λ la longitud de onda de los fotones del haz, y n un número entero (donde: $d_{hkl} = n d_{nh,nk,nl}$). Si la diferencia de camino recorrido es múltiplo de la longitud de onda, los fotones siguen en fase. Cualquier conjunto de planos (hkl) de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos X de modo que se cumpla la ley de Bragg son capaces de “reflejar” fotones en fase y dar lugar a un máximo de haz difractado. En un cristal hay diferentes conjuntos de planos paralelos que cumplen la ley de Bragg. El conjunto de haces difractados por un cristal constituye su patrón de difracción.

La determinación de una estructura cristalina por rayos X se deduce del estudio de la posición de las reflexiones y de la intensidad de difracción: el modo en el que se agrupan los átomos en un cristal regula la intensidad de la radiación difractada por los átomos, mientras que la geometría cristalina condiciona las direcciones en las que las ondas se refuerzan.

La técnica de difracción empleada en este trabajo ha sido la de polvo policristalino. Dicha técnica resulta de la obtención del máximo número de reflexiones

de los planos cristalográficos, que quedan orientados al azar. La técnica en polvo presenta ventajas adicionales en cuanto a que pueden refinar estructuras de materiales de los que no pueden obtenerse cristales grandes (método de Rietveld).^{14,15} Esta técnica también se utiliza en la identificación de sustancias desconocidas, caracterización estructural, estimación cuantitativa, determinación de la composición química en soluciones sólidas, e incluso en la resolución de diagramas de fase.

Es este trabajo se ha empleado fundamentalmente esta técnica en vista de las características estructurales de los alcanosatos metálicos estudiados. Todos ellos tienen estructura en bicapa (Fig. 1.6), alternando las uniones iónicas (cationes metálicos y carboxilatos) y las uniones lipídicas (cadenas alquílicas de los alcanosatos), con lo que se ha podido calcular las distancias entre bicapas (planos 00l), d , en todos los casos.

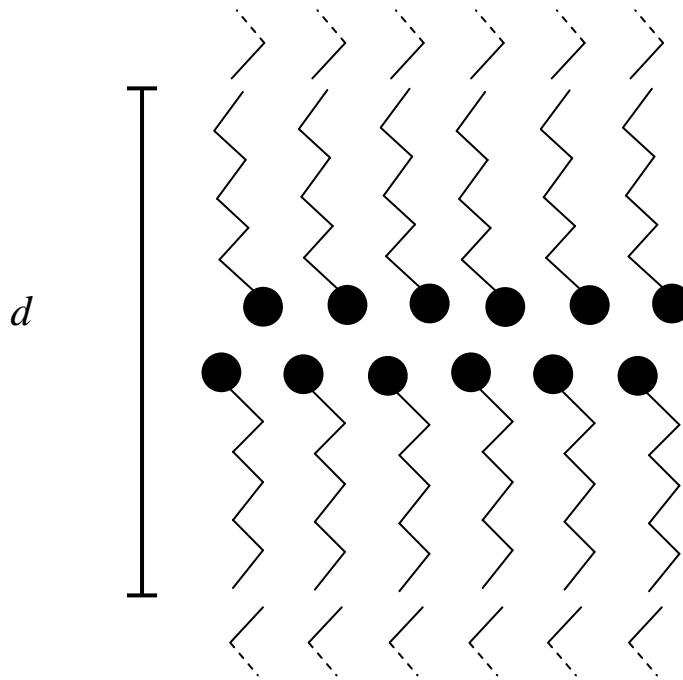


Figura 1.6. Estructura en bicapa para los alcanosatos metálicos, indicándose la distancia interlamina d (planos 00l). Los círculos negros corresponden a la parte iónica (carboxilatos y cationes).

Conociendo la estructura (celda unidad y posiciones atómicas) de un compuesto se puede generar el patrón de difracción teórico. Este es el caso de las simulaciones que se han realizado para las estructuras de los alcanosatos de plomo (II), a partir de la conocida para el $\text{Pb}(\text{C7})_2$ y el $\text{Pb}(\text{C9})_2$. Así, se han podido comparar los difractogramas reales de las sales con los obtenidos a partir de la simulación. En este sentido, la modelización por el método Rietveld supone la superposición de ambos difractogramas, mediante pequeñas variaciones en las estructuras iniciales propuestas. Sin embargo, esta

modelización no ha sido llevada a cabo hasta el último extremo. Las estructuras simuladas para algunos miembros de la serie $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ necesitarían un posterior refinamiento, aunque reproducen grosso modo los difractogramas en polvo experimentales.

El equipo de DRX de rutina utilizado (a temperatura ambiental) es un difractor Phillips, modelo X'Pert, equipado con un monocromador curvado de Cu (para eliminar la contribución de $\text{K}\beta$), y con unas condiciones de medida de 45 kV y 40 mA, utilizando la radiación $\text{K}\alpha_1$ del Cu (1,54056 Å).

Para las medidas en función de la temperatura se utilizó un difractor Panalytical X'Pert PRO, con un detector X'Celerator (Cu $\text{K}\alpha$, 45 kV, 40 mA). El rango de medida de 2θ fue de 2-40°, a intervalos de 0,0167°. La cámara de temperatura utilizada es una Anton Paar HTK-1200.

1.3. Microscopía de luz polarizada

Una sustancia ópticamente isótropa es aquella en la que el índice de refracción es la misma en todas las direcciones y, por tanto, no presenta birrefringencia. Esto ocurre en cristales con estructura cúbica, como el de NaCl, o en sustancias amorfas (no cristalinas) tales como los estados de líquido isotrópico o en su estado vítreo (siempre que éste se encuentre no tensionado). Todos los sistemas cristalográficos poseen un eje (o dos), llamados ejes ópticos, en cuya dirección la luz incide isotrópicamente. Generalmente, los cristales son anisotrópicos, y desvían el plano de polarización de la luz. Las fuerzas de unión de los átomos sobre la nube electrónica son diferentes en diferentes direcciones y consecuentemente también lo son los índices de refracción.

Esta anisotropía puede ser utilizada para el estudio de estructuras cristalinas y de cristal líquido, para detectar transiciones de fase e, incluso, la aparición de estados vítreos.^{16,17} Para ello se recurre a la utilización de un microscopio al que se acoplan dos polarizadores. Éstos permiten únicamente el paso de la luz que vibre en la misma dirección que la orientación de los mismos. Así, si ambos polarizadores, *polarizador* y *analizador*, se encuentran girados 90° entre sí (“cruzados”) no permiten que el paso de la luz, a menos que entre ambos se encuentre un medio birrefringente (un compuesto). Este es el fundamento de la microscopía de luz polarizada.

En el caso de los cristales líquidos observados entre dos superficies planas (paralelas y transparentes), cada estructura presenta unas *texturas* características en función de los defectos que se formen, por lo que a partir del estudio de estas últimas podremos conocer el tipo de cristal líquido que presenta esta sustancia. Las texturas son características de cada estructura de cristal líquido (nemático, esméctico, etc.) encontrándose tabuladas.¹⁸⁻²⁰

Para esta técnica se utilizó el microscopio óptico de luz polarizada Carl Zeiss-Jena, modelo Zeiss Jenalab pol-30-G0527. Este microscopio cuenta con una lente interna de 5 aumentos y con 3 objetivos LD (que permiten enfoque de muestras a distancias de aprox. 1 cm) de 8, 16 y 50 aumentos; el resultado final es de 40, 80 y 250 aumentos.

Para controlar la temperatura se utilizó una platina caliente LINKAM, modelo THMS600, conectada a un controlador de temperatura, modelo TMS94. Para la captura

de imágenes se utilizaron dos dispositivos: un equipo automático de microfotografía digital (Moticam1300, de la casa Motic, con el “software” Motic Images Advanced 3.0) y una cámara digital Nikon 5500, que ofrece una mayor resolución.

En los estudios abordados en este trabajo ha sido crucial el poder establecer si una fase era fluida o no, o bien analizar si la estructura “*neat*” típica de los cristales líquidos iónicos era comparable a las fases esmécticas de los cristales líquidos moleculares. En estos dos aspectos se han llevado a cabo experimentos de microscopía de luz polarizada en partículas de material suspendidas en un medio (aceite mineral), fluido y estable en el rango de temperatura de existencia de las fases a estudiar. Este experimento de “*droplets*” (“gotitas”) ha sido ampliamente aplicado, por ejemplo, para distinguir entre estructuras esmécticas A o C, pero en nuestro caso ha sido de mayor utilidad.

La sustancia pulverizada, inmisible en el aceite mineral, es suspendida en éste. A la temperatura del cristal, las partículas (birrefringentes) aparecen como formas geométricas irregulares debido a los mismos cristales suspendidos en el aceite. Calentando, al llegar a una transición de fase, los cambios observados serán radicales si la fase correspondiente es fluida: por el principio de ΔG mínima, en sistemas en los que la superficie es una variable termodinámica, la transición de fase coincidiría con la transformación de los mismos cristales en pequeñas *esferas* (“*droplets*”), que serán birrefringentes si se trata de un fluido cristal líquido, o isótropas para la fase de líquido isotrópico.²¹

1.4. Otras técnicas experimentales

1.4.1. Espectroscopía infrarroja

Ésta es una técnica a nivel molecular, de ahí su interés en este estudio. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar asumiendo que son el resultado de los cambios energéticos que se dan en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. La región del infrarrojo abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} . El espectro infrarrojo se divide en tres zonas: infrarrojo cercano, infrarrojo medio o fundamental e infrarrojo lejano.²² La aparición de la espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR) ha permitido conseguir una mayor relación señal/ruido y unos mejores límites de detección. De esta manera, por ejemplo, la región del infrarrojo medio, que ha sido utilizada generalmente para el análisis orgánico cualitativo y la determinación estructural mediante espectroscopía de absorción, se emplea también ahora para análisis cuantitativo de mezclas complejas mediante espectroscopía de absorción y emisión.

En el caso de las sales que nos ocupan, la espectroscopía FTIR es una herramienta potente para el estudio del ordenamiento de la cadena alquílica. En este trabajo nos fijaremos, fundamentalmente, en los diferentes modos de vibración de los grupos carboxilato, metileno y metilo. Para ello se usó un equipo Nicolet FTIR modelo Magna 750. El equipo trabaja en el IR medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), y los espectros se recogieron con una resolución de 2 cm^{-1} , resultado promedio de 100 barridos.

Para realizar los espectros a distintas temperaturas se empleó una celda de temperatura SPECAC VTL-2, adaptada para muestras sólidas.

Se realizaron medidas a partir de las muestras en polvo (medida por reflexión) y en pastillas sólidas dispersas en KBr (medida por transmisión), no encontrándose diferencias significativas entre ambas medidas. Las pastillas (dispersión de la muestra en KBr) se prepararon por mezclado y pulverización en mortero de ágata, y prensado (a 10 Tm con una prensa hidráulica Perkin Elmer). La proporción es aproximadamente de 1-2 mg de muestra en 100-150 mg de KBr.

1.4.2. Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN), al igual que la de FTIR, es una técnica espectroscópica que, bajo la acción de un campo magnético externo, puede proporcionar información acerca de la estructura molecular de diversos materiales. Esta técnica se basa en la absorción de energía en la zona de las radiofrecuencias, provocando saltos energéticos nucleares, por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando éstos se colocan en un campo magnético intenso y de alta homogeneidad.

En este trabajo se han realizado medidas de rutina de resonancia magnética nuclear de ^1H en disolución en agua deuterada, D_2O (procedente de la casa “Cambridge Isotop laboratorios”, con un 99.9% de D), como método de seguimiento estructural molecular y de pureza, ya que permite la detección de contaminación por compuestos homólogos, común en ácidos alcanóicos. Los espectros de RMN de protón (medias de 16 medidas) se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance 400 UltrashieldTM (400 MHz).

Por otra parte se realizaron medidas de RMN de ^{13}C en estado sólido, a temperatura ambiente, en el pentanoato de plomo (II) en estado cristalino y en estado sólido metaestable, para ver el ordenamiento en las cadenas alquílicas. Estos espectros (medias de 16 medidas) se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance DPX-300 (300 MHz) a temperatura ambiente. Desafortunadamente, no ha sido posible acceder a esta técnica en función de la temperatura.

1.4.3. Espectroscopía de impedancia (conductividad)

Esta técnica evalúa la conductividad eléctrica de una muestra, producida por movimiento de los electrones (conducción electrónica) o bien por el movimiento de iones en un compuesto salino (conducción iónica).

Para esta técnica se utilizó un LCR *meter* HP 4284A, en el rango de frecuencias de 100 Hz – 1 MHz. Para medir la conductividad de las muestras se prepararon pastillas cilíndricas de unos 12 mm de diámetro y 1 mm de grosor, con la ayuda de una prensa hidráulica, sometiendo el compuesto a una fuerza de 2 toneladas. Se colocaron en electrodos de plata (de 7 mm de diámetro) en ambos lados de las pastillas.

Esta técnica se utilizó en medidas para los alcanatoos de plomo (II) y también en el caso concreto del propanoato de litio. El intervalo de temperatura varía desde la temperatura ambiental hasta los 673°C, aproximadamente. Para mantener el equilibrio térmico de la muestra las velocidades de calentamiento y enfriamiento de la misma no excedió los 0,5 K·min⁻¹.

1.4.4. Análisis termomecánico

El análisis termomecánico (TMA) es una técnica en la que se mide la dilatación a lo largo de la dirección z de una muestra cuando es sometida a una fuerza constante y a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta fuerza puede ser de compresión, flexión o tracción.

Se ha utilizado esta técnica en alcanatoos de plomo (II), en ensayos de compresión, para ver el cambio de densidad entre fases sólidas. Para ello se empleó un equipo de la casa TA Instrumentes, modelo 2940.

Esta técnica sirve para confirmar la naturaleza de “transiciones de fase de *primer orden*”, ya que la discontinuidad en la densidad (o en el volumen) se produce en una magnitud que es derivada primera de la energía de Gibbs:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

La preparación de la muestra se llevó a cabo de la siguiente manera: se prepararon pastillas cilíndricas de poco espesor, como se ha descrito para las medidas de conductividad (de aproximadamente 12 mm de diámetro y 1 mm de grosor). La magnitud que se midió concretamente es la expansión o contracción lineal (l) de una muestra. Al partir de una muestra en polvo (policristalino), cada uno de los cristales está orientado estadísticamente al azar. Así, en el caso concreto de la transición SII-SI de los alcanatoos de plomo (II), aunque el espaciado interlaminaar (d) disminuye al aumentar la temperatura, al pasar de la fase SII a SI, la densidad disminuye, produciéndose, lógicamente, un incremento en el volumen y, así, de la magnitud de l .

1.5. Referencias

- 1 Della Gatta, G.; Richardson, M. J.; Sarge, S. M.; Stølen, S. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78(7), 1455–1476.
- 2 a) Preston-Thomas, H. *Metrologia* **1990**, 27, 3; (b) Preston-Thomas, H. *Metrologia* **1990**, 27, 107.
- 3 *Certified Reference Materials for Thermal Analysis*, Office of Reference Materials, Laboratory of the Government Chemist, Teddington, Middlesex, UK.
- 4 Stølen, S.; Grønvold; F. *Thermochim. Acta* **1999**, 327, 1.
- 5 *Thermal Analysis Newsletter*; The perkin Elmer Corporation; 5 & 6, Norwalk, CO, USA, 1966.
- 6 Gmelin, E.; Sarge, St. M. *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67(11), 1789-1800.
- 7 Heuvel, H. M.; Lind, K. C. J. B. *Anal. Chem.* **1970**, 42, 1044-1048.
- 8 Brennan, W. P.; Millar, B.; Whitwell, J. C. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1969**, 8, 314-318.
- 9 Dines, T. J.; Inglis, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5(6), 1320-1328.
- 10 Gordon, S.H.; Cao, X.; Mohamed, A.; Willett, J. L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 97(3), 813-821.
- 11 Marti, E. E., *Thermochim. Acta* **1973**, 5, 173-220.
- 12 Van Dooren A. A.; Müller, B. W. *Thermochim. Acta* **1981**, 49, 151-185.
- 13 Plato, C.; Glasgow, A. R. *Anal. Chem.* **1969**, 41(2), 330-336.
- 14 Rietveld, H. *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.
- 15 McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louërd, D.; Scardi, P. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 36-50.
- 16 Lehman, O. Z. *Physikal. Chem.* **1889**, 4, 468.
- 17 Friedel, G. *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273.
- 18 Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystals*, 1st ed.; Leonard Hill: London, 1984.

19 Demus, D.; and Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*; 1st ed.,, Verlag Chemie: Berlin, 1978.

20 Demus, D.; Gooby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. -W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*; 1st ed.; Wiley.VCH: Weinheim, 1998.

21 Kurik, M. V.; Lavrentovich, O. D. *Sov. Phys. Usp.* 1988, 31(3), 196-224. (1988 American Institute of Physics).

22 Skoog D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. "*Principios de análisis instrumental*", Mc Graw Hill / Interamericana de España, S. A. U. (España), 2001.

Capítulo 2:
Algunas consideraciones
teóricas

2.1. Algunos estados de la materia

En este apartado se va a exponer la terminología que será utilizada a lo largo de este trabajo de investigación, en lo referente a la nomenclatura de las diferentes fases encontradas. También se intentarán aclarar algunos conceptos que han sido definidos en la bibliografía, en algunos casos, con bastante ambigüedad, e incluso usados dando lugar a confusión.

Por una parte, se tratará el tema de las distintas mesofases: fases intermedias entre el estado cristalino totalmente ordenado (cristal) y el estado totalmente desordenado condensado (líquido isotrópico): definiremos términos muy conocidos, como cristal plástico o cristal líquido, y otros menos habituales, como fases “*rotator*” o “*condis*”. Definidas estas fases, hablaremos de los diferentes estados *vítreos* que se pueden encontrar. En un tercer apartado, se tratará el estado cristalino en lo referido a transiciones *polimórficas*, *politípicas* y *monotrópicas*. Para finalizar, se comentarán algunas generalidades sobre el estado de *líquido iónico* y el creciente interés sobre sus aplicaciones.

2.1.1. Mesomorfismo

El término *mesofase* o *estado mesomórfico*, según la IUPAC,¹ se refiere a un estado de la materia (o fase) en el cual el grado de orden molecular es intermedio entre el orden tridimensional perfecto (posicional de largo alcance y orientacional) encontrado en sólidos cristalinos y la ausencia de orden de largo alcance encontrado en líquidos isotrópicos, gases o sólidos amorfos.² Así, un compuesto *mesógeno* es aquél que presenta una mesofase en su comportamiento térmico.

Como condición necesaria, aunque no suficiente, para que un compuesto presente una mesofase, sus moléculas deben poseer un factor geométrico que las hagan orientables en el espacio, es decir, deben tener forma de varillas, discos, etc.

De este modo, en función del orden que pierda un compuesto, puede suceder que pierda:

a) ambos órdenes (posicional y orientacional) simultáneamente en una misma transición y pase de la fase sólida cristalina a la de líquido isotrópico. Se trataría de una fusión ordinaria.

b) el orden orientacional y mantenga el posicional, pasando de sólido cristalino a fase de cristal plástico. Posteriormente, el cristal plástico fundiría a líquido isotrópico perdiendo el orden posicional, a una temperatura más alta.

c) el orden posicional, manteniendo el orientacional, con lo que el sólido cristalino pasaría a una fase fluida de cristal líquido.

Las definiciones rigurosas de la IUPAC sobre ambas transiciones a mesofase (los dos últimos casos) son las siguientes:¹

* Transición plástica (a la mesofase de cristal plástico): es una transición de primer orden que ocurre cuando una fase de baja temperatura se transforma en una fase de alta temperatura *orientacionalmente* desordenada con una fuerte variación de entalpía.

* Transición a cristal líquido: es el paso de un sólido totalmente ordenado a un cristal molecular con propiedades tanto sólidas como líquidas. Los cristales líquidos están compuestos por moléculas orientables (alargadas o en forma de disco) que pueden presentar una o más fases fluidas ordenadas diferentes, así como la de fluido isotrópico; el orden *translacional* (o *posicional*) está completa o parcialmente destruido pero se mantiene un considerable grado de orden *orientacional* al pasar de la forma cristalina a la fase líquida en una transición mesomórfica.³⁻⁵ Se distinguen tres tipos de fases diferentes de cristal líquido:

a) *Fase nemática*: es aquella en la que la dirección principal de las moléculas es paralela o antiparalela a un eje conocido como director.

b) *Fase colestérica*: se caracteriza porque hay un orden orientacional local en espiral, perpendicular a los ejes moleculares largos.

c) *Fase esméctica*: fase en la que se hay una densidad unidimensional que produce capas muy blandas/desordenadas. Se encuentran varias fases esmécticas en función del orden dentro de las capas y la inclinación del vector director de las mismas.

En el caso de la fase de cristal líquido también podría hablarse de fases *termotrópicas* (que aparecen en un compuesto en función de la temperatura), y que

pueden ser *enantiotrópicas* o *monotrópicas* (como se explicará en el apartado 2.1.3) y de fases *liotrópicas* (en mezclas binarias o disoluciones, donde dicha fase aparece en función de la concentración, jugando el disolvente el mismo papel que la temperatura en la formación de cristales líquidos termotrópicos).

Las definiciones anteriormente expuestas en publicaciones de la IUPAC hablan únicamente de dos tipos de orden: el *posicional* y el *orientacional*. Sin embargo, debemos incluir dos tipos de orden más: en compuestos formados por cadenas alquílicas (con secuencias C-C) debemos tener en cuenta la posibilidad de movimientos conformacionales de los enlaces C-C, con lo que encontraríamos, además, el orden *configuracional interno*. Una cadena con configuración “todo *trans*” presenta ese orden, que se perderá si se forman defectos *gauche*. La configuración “todo *trans*” en las cadenas alquílicas forma un plano (que contiene a los átomos de C de cada cadena) cuya orientación puede ser paralela o no a la de otros planos similares de otras cadenas, dando lugar a un cuarto tipo de orden distinto de los anteriores: el orden *orientacional interno*. En la figura. 2.1 se muestra uno de estos órdenes conocidos, el de “espina de pescado” (también conocido como “*herringbone*” o “*chevron*”). Este tipo de orden no es exclusivo de cadenas parafínicas sino que podría aparecer con otros planos orientables como, por ejemplo, el de anillos aromáticos. La pérdida de estos dos últimos tipos de orden son siempre anteriores o a lo sumo simultáneos a la los órdenes *posicional* y *orientacional*, y, como estos dos últimos, los órdenes *conformacional interno* y el *orientacional interno* también son excluyentes entre sí.

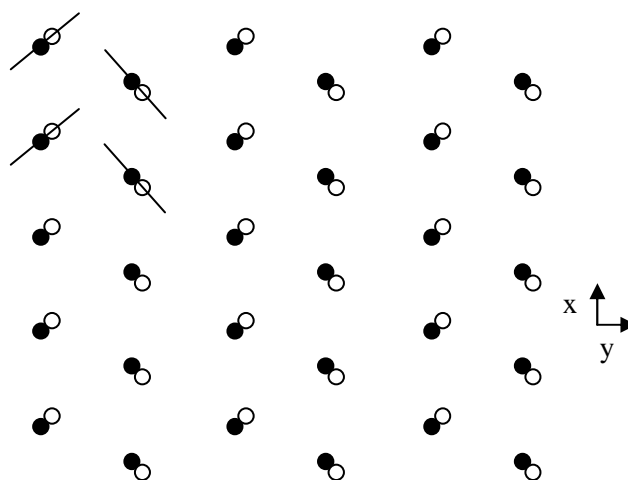


Figura 2.1. Orden orientacional interno de los planos C-C (de los carbonos “todo *trans*”) con un orden de “espina de pescado”, proyectados respecto al plano XY. Los símbolos ● y ○ representan los átomos de carbono, desplazados entre sí.

Algunos autores, como Wunderlich et ál., consideran pues la existencia de una mesofase donde se mantienen tanto el orden *posicional* como el *orientacional*, pero se ha perdido el orden *conformacional interno*, que denominan fase “*condis*” (del inglés, “*conformational disordered phase*”).^{6,7} Esta mesofase es sólida y se encuentra, por ejemplo, en fases de alta temperatura del polietileno⁸ o del polidietilsiloxano.⁶ Como veremos en el apartado 4.2, este tipo de mesofase aparece en los alcanatoatos de talio (I).

En el caso de los cristales “*condis*” se suele hablar de cadenas “fundidas”, para referirse al desorden conformacional dinámico en la configuración de las cadenas alquílicas, manteniéndose siempre el orden posicional y orientacional del núcleo o “*core*” (parte rígida). Es de resaltar que el *core* rígido produce la anisotropía geométrica que hace mantener el orden orientacional en los cristales líquidos moleculares. Esta *anisotropía geométrica* es sustituida en las sales orgánicas por una *anisotropía eléctrica*, que explica la formación de la fase de cristal líquido iónico.⁹ En las fases de cristal líquido las cadenas también se encuentran “fundidas”, como veremos en el capítulo 4, pero, en este caso, no hay un orden posicional en el caso del *core* rígido.

Por otra parte, existen transiciones de una fase completamente ordenadas (sólido cristalino) a otra en las que, aunque se mantienen el orden *posicional* y el *orientacional*, se pierde el orden *orientacional interno*, ya que las moléculas comienzan a girar alrededor de su eje molecular. Este último tipo de fase se conoce como fase *rotor* o “*rotator*”, y se encuentra en los n-alcanos¹⁰⁻¹² y en los haluros de alquilamonio,^{13,14} entre otros, y, como se expone en el capítulo 4, se ha descubierto en este trabajo en los alcanatoatos de plomo (II)¹⁵ y también en los de litio.¹⁶

Algunos autores consideran las fases “*rotator*” como un tipo de cristal plástico,¹⁷ basándose en el orden orientacional y en la naturaleza plástica en ambos casos. Una consideración tal no excluiría el paso de este “tipo de cristal plástico” a una fase de cristal líquido, que se consideran excluyentes, tal como ocurre en los alcanatoatos de plomo (II) (ver apartado 4.1.3). Así, sería más correcto considerar las mesofases de *cristal plástico* y “*rotator*” como independientes, aunque compartan las propiedades plásticas en ambos estados sólidos.

En lo referido a la transición a fase “*rotator*”, la IUPAC la define como una transición de un cristal totalmente ordenado de moléculas *globulares* o *cuasi-esféricas* a un cristal que retiene el orden translacional pero que exhibe desorden orientacional

dinámico y que, generalmente, es mecánicamente blando (fase plástica).¹⁸ Un ejemplo sería la transición a la fase plástica del CBr_4 , que existe entre 319 y 365 K. Sin embargo, como se observa, no tiene en cuenta nada más que la rotación de moléculas no orientables. Teniendo en cuenta que las primeras fases “rotator” fueron definidas para los n-alcenos, como se ha explicado anteriormente, esta definición propuesta por la IUPAC debería ser corregida.

Así pues, como resumen de este apartado, podemos considerar las siguientes mesofases: 1) *cristal plástico*, 2) *cristal líquido*, 3) “*condis*” y 4) “*rotator*”, de las cuales únicamente la fase de cristal líquido es fluida (pérdida del orden posicional), siendo el resto mesofases sólidas. A lo largo de los capítulos 4 y 5 se emplearán el término *mesofase* para referirnos a cualquiera de estas fases de los distintos alcanos metálicos estudiados.

2.1.2. Estado vítreo. Tipos

Comúnmente, al hablar de estado vítreo entendemos que se trata de un estado de fase sólido pero amorfo (desordenado). La IUPAC define la transición vítrea como una transición de segundo orden. También se la describe con frecuencia como *transición no-entrópica*, por cuanto no lleva asociada una entalpía (o de entropía) de cambio de fase, sino tan solo la pérdida de ciertos grados de libertad (translacionales o rotacionales) que se traducen en una contribución menor a la capacidad calorífica de red. En la transición vítrea se observa en todos los casos un incremento en esta capacidad calorífica de red (ΔC_p). En la que un fundido mantiene una estructura amorfa en enfriamiento. Por debajo de la temperatura de transición vítrea las propiedades físicas varían de un modo similar a aquéllas de la fase cristalina.^{2-4,19}

Según esta definición se entiende estado vítreo como el de un líquido (desordenado) subenfriado por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), considerando ésta como aquella temperatura por debajo de la cual la viscosidad es igual a 10^{13} dPa·s (equiparándolo a la fase sólida).

En este caso no se hace ninguna referencia a los tipos de orden definidos en el apartado anterior. Por lo tanto, se cuenta únicamente el mantenimiento del desorden de la fase de líquido isotrópico en estado sólido. Esto vale para la mayoría de estados

vítreos, pero no deja de ser una enunciación muy vaga sobre *estado vítreo* (que es más general). Se hace una única distinción entre el estado líquido y el vítreo, y es el carácter del desorden: **dinámico** y **estático** (o “congelado”), respectivamente.

Como hemos visto, cada una de las diferentes mesofases presenta algún tipo de desorden dinámico asociado a grados de libertad de energía cinética (translacional o rotacional). Si consideráramos la posibilidad de “congelar” cada uno de esos tipos de desorden **dinámico**^{20,21} haciéndolos **estáticos** obtendríamos distintos tipos de estados vítreos,^{6,7} que sería un total de 5:

a) Vidrio normal: es un estado vítreo en el que se congela todo tipo de orden. Éste es el más común y el más ampliamente estudiado.

b) Cristal líquido vítreo: se caracteriza por presentar un desorden *posicional* (o translacional) congelado o estático, manteniendo la orientación de las moléculas. En este estado el compuesto podría presentar también desorden *configuracional* y *orientacional internos*. Este estado vítreo es común en muchos cristales líquidos moleculares²² y, como se verá se consigue también para el $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$. en este estado vítreo de cristal líquido se pierden grados de libertad de energía cinética translacional y rotacional que poseen muchos cristales líquidos.

c) Cristal plástico vítreo: (o “vidrio orientacional”) en éste se mantiene el orden *posicional*, pero no el *orientacional*, “congelándose” el desorden orientacional. Como en el caso anterior, es compatible con los otros dos tipos de desorden. Se observa este tipo de vidrio para el etanol y para el 1-propanol, entre otras sustancias.²³⁻²⁵

d) Vidrio “condis”: este estado vítreo vendría definido por un orden tanto en la posición como en la orientación de las moléculas y por un desorden “congelado” de los movimientos configuracionales en las cadenas alquílicas; por ejemplo, se ha observado para el polipropileno.²⁶ En este estado vítreo se pierden grados de libertad de rotación interna (p. ej. el equilibrio dinámico en cadenas con defectos *gauche*).

e) Vidrio “rotator”: en este último caso se mantendría el orden *posicional* y *orientacional*, pero encontraríamos un desorden *orientacional interno* estático. Como se demostrará en el apartado 4.1.2, éste es el caso de dos miembros de la serie de los alcanos de plomo (II) (el $\text{Pb}(\text{C}_5)_2$ y el $\text{Pb}(\text{C}_7)_2$).

En función de los grados de libertad que se hayan perdido en el tipo de vidrio, los saltos en la capacidad calorífica al pasar la temperatura de transición vítrea serán más o menos grandes. Así, el vidrio normal tendría un ΔC_p de mayor valor que el resto, porque se pierden todos los órdenes (o bien porque la energía translacional es mayor que los otros tipos de energía cinética que se pierden en una T_g). Dado que el movimiento translacional es más energético que el orientacional, el valor de ΔC_p en el cristal líquido vítreo será mayor que para el cristal plástico vítreo. Los dos últimos tipos de vidrios, “*condis*” y “*rotator*”, presentan valores más bajos de ΔC_p que los otros, ya que los grados de libertad que se pierden son menores.

Por último, cabe decir que una sustancia puede presentar varios tipos de desórdenes. El paso en calentamiento del carácter estático a dinámico de esos desórdenes puede ser simultáneo o paulatino, presentándose así “*poliamorfismo*”;²⁷ este es el caso del SiO_2 y del $\text{Pb}(\text{C}_5)_2$ (tras enfriamiento rápido).

2.1.3. Estado cristalino. Polimorfismo y politipismo

En lo referido a transiciones en estado cristalino, se encuentran términos como polimorfismo, politipismo y monotropismo. Según la IUPAC, estos términos se definen de la siguiente manera:

* Transición polimórfica: es una transición reversible de una fase sólida cristalina a una cierta temperatura y presión (punto de inversión) a otra fase de la misma composición química con una estructura cristalina diferente. En una estructura de cristal líquido, este término se refiere a cambios de fase en estado nemático, esméctico, incluso colestérico y/o columnar-discótico. En el caso de los cristales líquidos la palabra polimorfismo puede sustituirse por *polimesomorfismo*. Ejemplos de este tipo de transición son los siguientes: transición del SiO (tipo cuarzo) a 1143 K a SiO (tipo tridimita), y a 1743 K a SiO (tipo *crystalita*); o la transición de β -AgI (con estructura tipo *wurzita*) a α -AgI (con estructura cúbica centrada en el cuerpo) a 418 K.^{28,29} El término equivale a transición *enantiotrópica*.

* Transición politípica: es una transición de una estructura cristalina hacia una o más formas que difieren en la manera en que se empaquetan a lo largo del eje *c* idénticas capas. Un ejemplo lo encontramos en el ZnS , que presenta dos

empaquetamientos idénticos: uno de átomos de Zn y otro de átomos de S, donde uno sustituye al otro a lo largo del eje c cada cuarto del espaciado entre capas. En el ZnS tipo esfarelita las capas tienen una estructura cúbica centrada en las caras (con secuencias ABCABC), mientras que en el ZnS tipo wurzita éstas tienen un empaquetamiento hexagonal compacto (con secuencias ABAB). La transición polimórfica entre ambas estructuras ocurre a 1297 K.^{2,3}

* Transición monotrópica: es la transición **irreversible** de un polimorfo metaestable a un polimorfo estable. Un ejemplo se encuentra en la transición del CaCO_3 metaestable (tipo *aragonito*) a CaCO_3 estable (tipo *calcita*). Estas transiciones pueden ser observadas para fases de cristal líquido, como, por ejemplo, en el caso del acetato de colesterilo, cuya mesofase únicamente se observa al enfriar el fundido; una vez cristalizada la muestra no se obtiene dicha mesofase al calentar.

Según estas definiciones, una transición polimórfica (enantiotrópica) no puede ser monotrópica, si bien es común hablar en términos de *transición polimórfica monotrópica* para referirnos a un cambio irreversible (monotropismo) entre dos estructuras diferentes del mismo compuesto (polimorfismo).

Algunos autores, como Sato et ál.,³⁰ hablan de *politipos* como aquellas estructuras para un mismo compuesto que presentan la misma subred, es decir, los mismos parámetros a y b de la celda unidad, variando tan solo el c). A esta definición se aplican ahora los términos monotropismo y enantiotropismo indicando la conversión irreversible o reversible, respectivamente, entre dos politipos. Así, dados dos politipos distintos para una misma presión y temperatura, uno de ellos será estable y otro metaestable. El metaestable puede convertirse en el otro, pero de un modo irreversible (*transición politípica monotrópica*), es decir, podemos ver la cristalización del metaestable al estable, pero nunca se observará el paso contrario en calentamiento. Así pues, de los dos politipos se considera que el estable es el de mayor punto de fusión. Esto se observa para dos de los alcanatoatos de plomo (II) estudiados: el $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ y el $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ (ver apartado 4.1.2).

Algunos autores aplican la palabra politipismo aplican la palabra politipismo también a transiciones monotrópicas en estado sólido Para éstos existirían dos tipos de politipismo: el debido al diferente empaquetamiento y el politipismo monotrópico.³⁰

Finalmente, en el caso de los compuestos termotrópicos, es decir que presentan fases de cristal líquido en función de la temperatura, cabe decir que también puede hablarse de transiciones enantio y monotrópicas. En el primer caso la transición a cristal líquido es reversible, observándose tanto en calentamiento como en enfriamiento; sin embargo, en el segundo caso, la mesofase sólo se detecta en enfriamiento y, una vez pasa a la fase cristalina, ésta no puede ser observada en calentamiento. La fusión del cristal es siempre directa a líquido isotrópico, no pasando nunca por cristal líquido en calentamiento. Éste es el caso de la fase de cristal líquido del acetato de colesterilo.

2.1.4. Estado líquido. Líquidos iónicos

Las sales son compuestos formados por iones con existencia real en el retículo cristalino. La fase líquida de estos compuestos está formada por iones en estado fluido. Así, cualquier sal fundida podría dar lugar a un líquido iónico. Sin embargo, se considera como tal las sales que funden a una temperatura por debajo de los 100°C.³¹⁻³⁵ Este límite de temperatura señalaría la utilidad o no de este tipo de compuestos, ya que resulta muy costoso y problemático trabajar a temperaturas más elevadas de los 100°C. A este tipo de materiales, capaces de aparecer como líquidos por debajo de esa temperatura se les conoce con el nombre de *Líquidos Iónicos*.[§]

En todos los casos se trata de sales orgánicas. Los líquidos iónicos pueden ser considerados como “disolventes de diseño”, ya que variando sus estructuras se pueden potenciar unas propiedades u otras, eligiendo distintos cationes, aniones o sustituyentes; Las especies más utilizadas son las siguientes:

- Cationes: 1-alkil-3-metil-imidazolio, N-alkil-piridinio, tetraalkil-amonio, tetraalkil-fosfonio, etc.
- Aniones: $[\text{PF}_6]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{BR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^-$, insolubles en agua; $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, alcanoatos, de carácter intermedio; $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, Br^- , Cl^- , I^- , solubles en agua, entre otros.
- Sustituyentes alquílicos (-R): etil, butil, hexil, octal, decil, etc.

[§] Existe un grupo de trabajo con la denominación “Ionic Liquid Task Group” dentro de la División Química Física y Biofísica de la IUPAC, que se encarga de crear una base de datos de libre acceso y gratuita para el recopilación y almacenamiento de datos sobre líquidos iónicos, incluyendo su síntesis, estructura, propiedades y usos.

Así, en función de la miscibilidad en agua, su higroscopicidad (que afecta a las propiedades reológicas) o sus propiedades térmicas, podemos intercambiar diferentes cationes, aniones y sustituyentes.

Estos compuestos “neotéricos”, pueden ser utilizados como disolventes por sus inmejorables propiedades: a) disuelven tanto especies polares como no polares, b) tienen alta estabilidad térmica, c) no presentan presión de vapor apreciable, por lo que no evaporan, y d) no son inflamables. Según estas propiedades pueden ser considerados no contaminantes, frente a los disolventes orgánicos tradicionales, entrando dentro del campo de la llamada “Química verde”. En este sentido, en los líquidos iónicos cada vez se utilizan menos los componentes halogenados.

En función de sus propiedades, las posibles aplicaciones de estos compuestos son las siguientes:

* Como disolventes para propósitos sintéticos y catalíticos, como, por ejemplo, reacciones de cicloadición Diels-Alder, alquilación y acilación de Friedel-Kraft, reacciones de hidrogenación y oxidación, etc.

* Como sistemas bifásicos, en combinación con disolventes orgánicos o agua, en tecnologías de extracción y separación.

* En la inmovilización de catalizadores, sin necesidad de una funcionalización especial para el reciclado sencillo de catalizadores homogéneos.³⁶

* Como electrolitos en electroquímica.

También pueden utilizarse como soporte de sales inorgánicas con fines electroquímicos. Por ejemplo, algunos cloruros de alquilamonio pueden disolver a 60°C TaCl₅ (pentacloruro de tántalo), que funde a 200°C, permitiendo depositar electrolíticamente Ta, usado como protector refractario de algunos materiales.

Así pues las ventajas que presentan estos compuestos son numerosas frente a otro tipo de disolventes, como son la posibilidad de optimizar sus características con la amplia variedad combinación de aniones, cationes y sustituyentes (“disolventes hechos a medida”), el aumento del rendimiento de las reacciones (debido a una mayor selectividad), y el reemplazamiento de los compuestos orgánicos volátiles en procesos químicos y extracciones.

En ocasiones, estos compuestos pueden presentar fases de cristal líquido previas a la fase de líquido isotrópico, obteniéndose las denominadas fases de “cristal líquido iónico”.^{37,38} En estas circunstancias, en la que las moléculas fluidas están ordenadas, se puede favorecer la selectividad en reacciones como sustituciones nucleofílicas o separaciones de isómeros, por ejemplo, presentando un altísimo interés.

Los alcanatoatos metálicos pueden presentar interés en este campo ya que muchos de ellos son “líquidos iónicos” o “cristales líquidos iónicos” según la definición dada, como los de plomo (II). Además los puntos de fusión de éstos pueden rebajarse al preparar mezclas binarias, como se verá en el capítulo 5. En este sentido, sería también interesante la resolución de sistemas binarios no sólo entre alcanatoatos metálicos, sino entre los líquidos iónicos más comunes, buscando fases de cristal líquido a temperatura ambiente.

2.2. Sistemas binarios

En este trabajo se han resuelto 10 sistemas binarios (capítulo 5), y para dar una idea general de la resolución de éstos, se van a exponer a continuación algunas definiciones y consideraciones generales sobre los diagramas de fases. También se explicará la construcción de los diagramas de entalpía-composición y, finalmente, se hablará de la peculiaridad que suponen en un sistema binario las transiciones sólido-sólido de las sales mixtas.

2.2.1. Descripción general. Definiciones.

En una representación de temperatura frente a composición distinguimos primeramente las líneas, que corresponden a procesos térmicos o reacciones, y las áreas que ellas definen. Dentro de los múltiples fenómenos que aparecen en un diagrama de fases binarios, nos centraremos únicamente en aquéllos presentes en los que aparecen en los sistemas estudiados en este trabajo, como son: las reacciones *eutéctica*, *peritéctica* y *peritectoide*, las curvas de solubilización (a “*líquidus*”), la aparición de *sales mixtas* (de composición intermedia), las *reacciones sólido-sólido* (de las sales puras o de las mixtas) y las curvas de puntos de isotropización o “*clearing*” (en el caso de aparecer fase de cristal líquido liotrópico); las clasificaremos en *invariantes* y *no invariantes*:

a) Reacciones invariantes:

En un diagrama de fases binario las reacciones que ocurren *a la misma temperatura* a distinta composición (o fracción molar) se denominan *invariantes*. Ejemplo de éstas son las transiciones sólido-sólido de las sustancias puras y de sales mixtas y las reacciones *eutéctica*, *peritéctica* y *peritectoide*:

Un primer concepto a definir es el de *sal mixta*; se trata de un compuesto de composición estequiométrica definida entre dos compuestos A y B (Ej: AB, AB₂, A₃B₂,...). Una sal mixta es, a todos los efectos, un compuesto aislable y puro diferente a A y B. Puede tener una fusión *congruente*, es decir, paso de fase sólida a una fase líquida (S → L) ambas de la misma composición, o *incongruente*, es decir, paso de una

fase sólida a una mezcla de fase sólida y fase líquida de composición diferente ($S \rightarrow S' + L$).

Según la IUPAC,¹ la **reacción eutéctica** se define como una reacción isoterma y reversible que ocurre entre dos (o más) fases sólidas, durante el calentamiento de un sistema, obteniéndose una única fase líquida (o de cristal líquido) homogénea; mientras que la **reacción peritética** (o reacción incongruente) consiste en la reacción isoterma y reversible entre dos fases, una líquida (o de cristal líquido) y una sólida, que produce $(n - 1)$ nuevas fases sólidas, en el enfriamiento de un sistema binario, ternario, ..., o de n componentes. Por último la **reacción peritectoide** (o **metatectoide**) supone una reacción isoterma y reversible entre n fases sólido, que en enfriamiento producen $(n - 1)$ nuevas fases sólidas (por ejemplo: en enfriamiento reacción de $\alpha' + \alpha'' \rightarrow \beta$, siendo todas fases sólidas). Las composiciones *eutéctica*, *peritética* y *peritectoide* se comportan como fusiones de sustancias puras reversibles y en ellas la entalpía es máxima.

El *punto eutéctico* (E) es aquel punto de la reacción eutéctica en el diagrama temperatura frente a composición (T frente a x) donde la mezcla sólida pasa a una fase líquida homogénea, y supone el valor máximo de entalpía para dicha reacción eutéctica.

El *punto peritético* (P) es el punto de la reacción peritética de composición correspondiente a la fase líquida formada en la fusión incongruente). En este caso es importante advertir que el valor máximo de entalpía en la reacción peritética tiene lugar en la composición de la sal mixta correspondiente, y no en el punto peritético, donde su valor es nulo.

De una manera análoga al peritético, el *punto peritectoide* (P') es el punto en un diagrama de fases binario donde se da la descomposición reversible de un compuesto en estado sólido (β) en otro dos también sólidos (α' y α''). En este caso la entalpía máxima del proceso se observa en la composición correspondiente a la fase β , y se anula en las de α' y α'' . Este proceso es más particular que los anteriores, y se observa, en este trabajo, para el sistema [LiC4 + KC4] (en el apartado 5.2.2).

Por último hablaremos de las reacciones sólido-sólido. Se trata de transiciones de las sales puras o mixtas y aparecen como *invariantes* en las zonas donde se encuentra una mezcla física (mezcla no homogénea de fases) entre dos de ellas. Obviamente,

tienen un valor máximo de entalpía en la composición de la sal pura (o mixta) a la que pertenezcan y se anulará en el valor de x en el que desaparezca dicha sal.

b) Reacciones no invariantes:

Se trata de las reacciones que tienen lugar a distinta temperatura dependiendo de la composición. Este es el caso de las *curvas de solubilización* y las *curvas de punto de isotropización*.

Las *curvas de solubilización* (a “*liquidus*”, líquido isotrópico o *IL*, o a *crystal líquido liotrópico* o *ILC*) corresponden al descenso del punto de congelación de una sustancia pura (o de sales mixtas intermedias) al añadir otra sustancia, y suponiendo una disolución ideal, se obtiene una relación entre la cantidad de sustancia añadida y el punto de congelación por la ecuación:

$$\ln x_a = \frac{\Delta H_{f,a}}{R} \left[\frac{T - T_a^0}{T \cdot T_a^0} \right]$$

donde x_a es la fracción molar del componente A, T_a^0 el punto de congelación de A puro y T es el nuevo punto de congelación debido a la mezcla. Si se representa esta ecuación se obtiene la curva de solubilización correspondiente.

El último caso, y más raro, es el de las *curvas de punto de isotropización* o “*clearing*”. Suponen la separación entre una fase homogénea de cristal líquido liotrópico y una fase también homogénea de líquido isotrópico. Aparecen en aquellos diagramas de fase en los que se forma una fase de cristal líquido liotrópico, es decir, en función de la composición.

La aparición, forma y rango de composición de estas curvas dependerá, lógicamente, de la naturaleza de los compuestos puros que forman el diagrama de fase, es decir, si uno o ambos compuestos son termotrópicos (y si son o no solubles sus mesofases) o si ambos son no termotrópicos y forman una fase de cristal líquido en composiciones intermedias.

Aunque no es habitual, en algunas ocasiones estas reacciones pueden aparecer como un invariante, como es el caso de los sistemas [LiC4 + TIC4], [LiC5 + TIC5] y [LiC10 + TIC10], que se exponen en el apartado 5.1.

2.2.2. Diagrama de entalpías frente a composición.

Con el fin de explicar los diagramas $\Delta H-x$, en la figura 2.4.A se muestra un diagrama temperatura *vs* composición de un sistema binario hipotético, del estilo de los obtenidos en la realización de este trabajo. En él se han representado diferentes *reacciones* (líneas), entre las que se aprecian por una parte los *invariantes* (transición S-S del componente A y las *reacciones eutéctica y peritética*) y, por otra, las *curvas de solubilización* (1, 2 y 3). La línea vertical corresponde a la formación de una *sal mixta* de composición 1:2 (en la relación A:B, AB_2).

La manera de resolver un diagrama de fases para un sistema binario pasa por preparar distintas fracciones molares y analizar su comportamiento térmico, es decir, se van obteniendo los valores de las temperaturas de transición de cada proceso térmico para cada valor de composición mediante líneas verticales en el diagrama T frente a x . De esta manera, para hallar los puntos característicos del sistema, en caso de que los hubiera, como el punto *eutéctico* o *peritético*, o incluso la existencia de una sal mixta, no es estrictamente necesario preparar muestras de esa composición exacta, sino que nos podemos ayudar del diagrama entalpía frente a composición (ΔH frente a x) para cada reacción, muy comúnmente utilizado en la bibliografía.^{39,40} Algunos autores denominan a estas representaciones como “diagramas de triángulos de Tammann”,⁴¹⁻⁴³ e incluso “diagramas de Tammann”.⁴⁴

En un primer paso se deberá realizar la **normalización** de los datos: en un termograma obtenemos los valores de flujo de calor en unidades de “potencia por unidad de masa de mezcla” y, así, los valores de entalpía en unidades de energía por masa de mezcla (p.ej. en $J \cdot g^{-1}$). Para poder comparar las entalpías a distintas composiciones (fracción molar) debemos “normalizar” los termogramas para obtenerlos en unidades de “potencia por mol de mezcla” (y la correspondiente entalpía en unidades de energía por mol de mezcla, $J \cdot mol^{-1}$), multiplicando los primeros datos por la masa molecular de mezcla, M_m , que se calcula de la siguiente manera (para un sistema formado por dos componentes, A y B):

$$M_m = x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B$$

donde x_A y x_B son las fracciones molares de A y B, y M_A y M_B las masas moleculares de A y B, respectivamente. De este modo se puede realizar la comparación de los

termogramas obteniendo el diagrama tridimensional *flujo de calor frente a temperatura* y frente a *composición*, presentados en todos los sistema de este trabajo.

Lógicamente, los procesos térmicos o reacciones tienen distintos valores de entalpía para cada valor de composición. Así, en ejemplo del diagrama representado en la figura 2.4.A, la reacción eutéctica tendrá un valor máximo de entalpía a la composición del punto eutéctico (E), y será nulo donde desaparece dicha reacción, es decir, en la composición $x = 0$ (componente A puro) y para $x = 0,667$ (sal mixta de composición AB_2). Así se van formando los denominados “triángulos de Tammann” para cada transición, empleados para la resolución de diagramas de fase.^{39,40}

En la figura 2.4.B se muestra el diagrama $\Delta H-x$ para cada una de las transiciones del diagrama T-x (Fig. 2.4.A). Para dar una explicación más detallada, se muestra a continuación la evolución de entalpía (“triángulos de Tammann”) para cada una de las transiciones (salvo la evolución de la reacción *eutéctica*, explicada anteriormente):

* Solubilización 1 (descenso del punto de fusión del componente A): es la solubilización de A en las fases ILC e IL; el proceso es máximo en A puro ($x = 0$) y nulo en la composición eutéctica, $x(E)$.

* Transición sólido II-sólido I de A, $SII(A) \rightarrow SI(A)$: máximo en A puro ($x = 0$) y nulo en la composición de la sal mixta, $x(MS)$.

* Solubilización 2 (descenso del punto de fusión incongruente de la sal mixta, MS): máximo en la composición del punto peritético (P), $x(P)$, y nulo en $x(MS)$ y en $x(E)$. Supone la solubilización de MS en las fases ILC e IL.

* Reacción peritética (pto. de fusión incongruente de la sal mixta, MS): máximo en $x(MS)$ y nulo en $x(P)$ y en el componente B puro ($x = 1$).

* Solubilización 3 (descenso del punto de congelación del componente B): máximo en B ($x = 1$) y nulo en $x(P)$. Supone la solubilización de B en la fase IL.

* Curva de isotropización o “clearing”: varía linealmente en el rango de composición en el que la fase de cristal líquido liotrópico es homogénea, $x(M_1) < x < x(M_2)$, y desde dichas composiciones disminuye para hacerse nula en A, $x = 0$, y la sal mixta, $x(MS)$. En el caso de que uno de los compuestos puros sea termotrópico, la entalpía máxima de ese proceso se encuentra para la composición de dicho compuesto puro (como ocurre en los sistemas $[LiC_n + TIC_n]$).

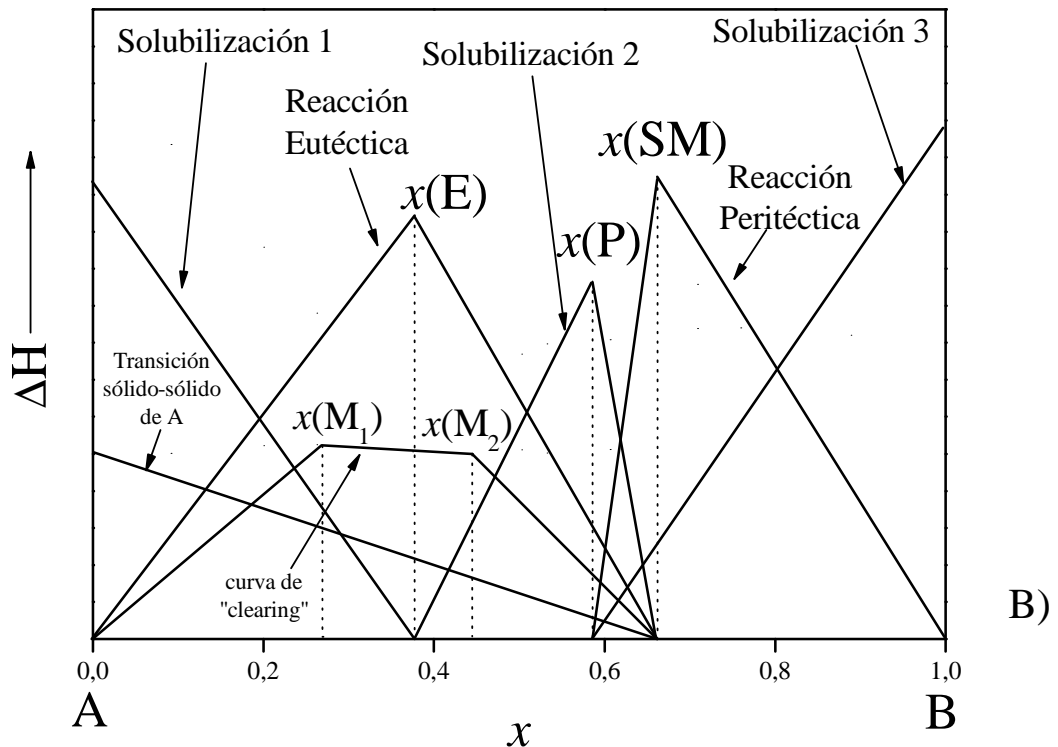
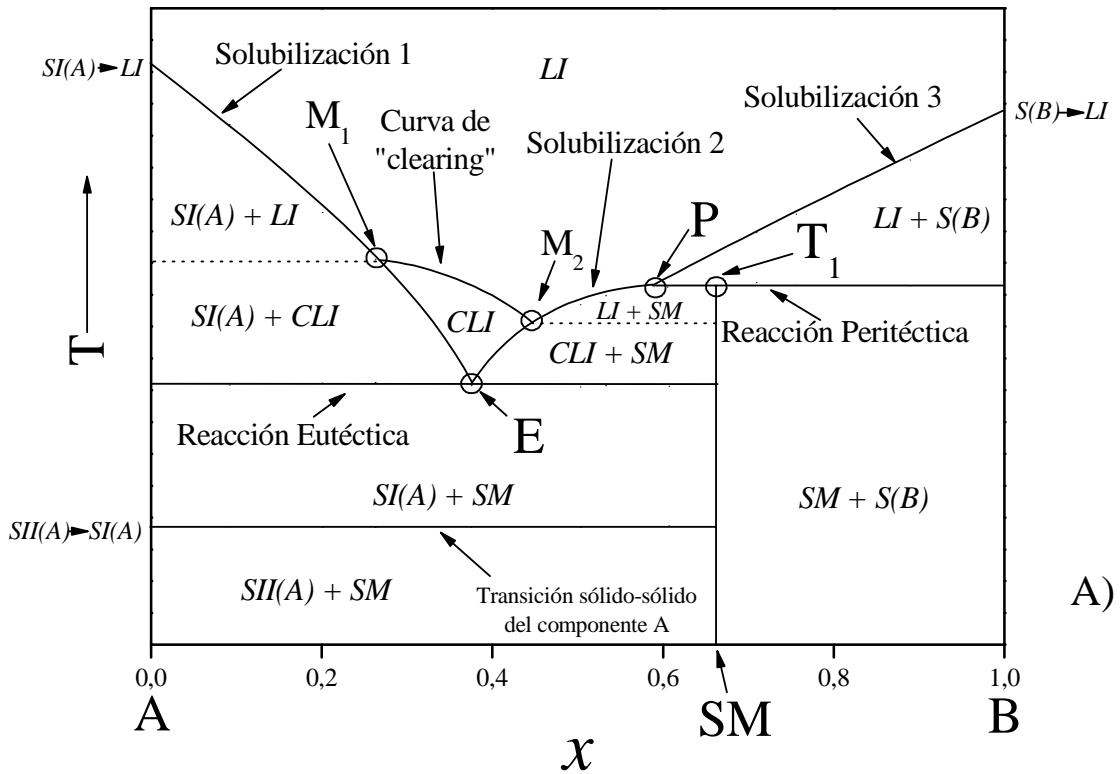


Figura 2.4. A). Ejemplo arbitrario de diagrama binario tipo representando T frente a x entre los componentes A y B, entre los que se forma una sal mixta (MS) de composición $x(\text{MS}) = 0,667$ (ó AB_2); se muestran las fases existentes e cada zona, donde LI: líquido isotrópico, MS, sal mixta (sólido), S(B): estado sólido de B, SII(A) y SI(A): fases sólidas II y I de A, respectivamente. B) Diagrama ΔH frente a x del anterior sistema, representando la evolución de entalpía de las reacciones.

Por último, cabe resaltar que la variación de la entalpía con la composición es siempre lineal para los *invariantes*; sin embargo, en el caso de las solubilizaciones puede no ser así, como veremos en muchos de los sistemas binarios estudiados en este trabajo.

2.2.3. Transiciones en las sales mixtas

Una circunstancia peculiar que se ha encontrado en los sistemas binarios es la de las transiciones sólido-sólido en las sales de composición intermedia. Estas transiciones, invariantes, se dibujan con líneas de puntos en la representación temperatura-composición (T-x) por el aparente incumplimiento de la regla de las fases o de Gibbs ($L = C + 2 - F$) en el punto de esa transición para la composición de la sal mixta.

En la regla de Gibbs, L representa los grados de libertad, C el número de componente, y F el número de fases. Para ilustrar la explicación tomaremos el ejemplo de la transición SII-SI de la sal $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$ en la representación T-x del sistema $[\text{LiC}_3 + \text{TlC}_3]$ (Fig. 5.2); en el punto concreto de dicha transición para la composición $x(\text{LiC}_3) = 0,667$ confluyen “cuatro fases” en equilibrio ($F = 4$): TlC_3 sólido II, LiC_3 sólido II, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$ sólido II y $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$ sólido I; el número de componentes es 3: LiC_3 , TlC_3 y $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$, pero existe una relación estequiométrica entre ellos, y es que los dos primeros reaccionan para dar el último, con lo que obtenemos que $C = 2$. Así, esta regla conduciría a que el número de libertades fuese 0. En el diagrama de fases T-x ya ha sido fijada la presión (presión ambiental del laboratorio), con lo que debería haberse obtenido 1 libertad. Es decir, estaría en contradicción con la regla de las fases.

Existen precedentes de transiciones similares a la encontrada para la sal mixta en gran cantidad de diagramas de fase de aleaciones metálicas, donde este tipo de transiciones invariantes suelen representarse con líneas de puntos, por ejemplo en los sistemas Ni-Si,^{45,46} Na-Sn,⁴⁷ Ni-Sn⁴⁸ y Pt-Si.⁴⁹ La mayor parte de estas transiciones (del tipo orden-desorden) suceden al romperse la red cristalina metálica ordenada de uno de los metales de la aleación de baja temperatura.

Una sal mixta es, a todos los efectos, un compuesto aislable y puro diferente a los componentes de partida, como se ha explicado en el apartado 2.2.1. Conforme a esta definición, en un sistema binario $[\text{A} + \text{B}]$ entre dos compuestos (A y B), con formación

de una sal mixta (p. ej. A_2B), podríamos considerar por separado dos sistemas binarios: $[A + A_2B]$ y $[A_2B + B]$. De esta manera, en el punto de la transición SII-SI de la sal mixta existe un único componente (A_2B ; $C = 1$) y dos fases (SII y SI; $F = 2$), por lo que el número de libertades es 1 (una vez fijada la presión).

Naturalmente, no existe impedimento alguno para que un compuesto de composición intermedia o sal mixta presente transiciones de cualquier tipo, por lo que esta peculiaridad encontrada es de tipo circunstancial.

Las transiciones sólido-sólido se han encontrado en 6 sistemas binarios, los 5 estudiados entre los alcanoatos de litio y talio (I) ($[LiCn + TlCn]$) y el sistema $[LiC_4 + RbC_4]$.

2.3. Referencias

- 1 Clark, J. B.; Hastie, J. W.; Kihlberg, L. H. E.; Metselaar, R.; Thackeray, M. M. *Pure App. Chem.* **1994**, *66*(3), 577-594.
- 2 Parker, S. P. *Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 3rd Ed.; Parker, S. P., Ed.; McGraw-Hill: New York, 1984.
- 3 Rao, C. N. R.; Rao, K. J. *Phase Transitions in Solids*; McGraw Hill Inc.: New York, 1978.
- 4 Bever, M. B. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Bever, M. B., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1986.
- 5 Adams, J. *Phase Transitions*; Hensch, H. K., Roy, R., Cross, L. E., Eds.; Pergamon Press: New York, 1973.
- 6 Wunderlich, B.; Möler, M.; Grebowicz, J.; Baur, H. In: *Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals*, In "Advances in Polymer Science. Number 87"; Höcker, H., Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 1988.
- 7 Wunderlich, B. *Thermochim. Acta* **1999**, *340-341*, 37-52.
- 8 Pennings, A. J.; Zwijnenburg, A. J. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1979**, *17*, 1011-1032.
- 9 Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148-4204.
- 10 Maroncelli, M.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*(7), 2811-2824.
- 11 Ryckaert, J. P.; Klein, M.; McDonald, I. R. *Mol. Phys.* **1994**, *83*, 439-458.
- 12 Doherty, D. C.; Hopfinger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*(5), 661-664.
- 13 Busico, V.; Cernicchiaro, P.; Corradini, P.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1631-1635.
- 14 Iwai, S.; Hattori, M.; Nakamura, I. D.; Ikeda, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*(5), 827-931.
- 15 Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Rodríguez Cheda, J. A.; Sánchez Arenas, A.; López-Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.;

León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007** (publicado en formato electrónico previo: DOI: 10.1021/jp068823j).

16 Busico, V., Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88(18), 4055–4058.

17 Adebahr, J.; Seeber, A. J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. A) *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 093904-093905. B) *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20087-20092.

18 Sherwood, J. N. *The Plastically Crystalline State: Orientationally - Disordered Crystals*; Sherwood, J. N., Ed.; John Wiley and Sons: Chichester, 1979.

19 West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley and Sons: Chichester, 1984.

20 Angell, C. A.; Alba, C.; Arzimanoglou, A.; Böhmer, R.; Fan, J.; Lu, Q.; Sanchez, E.; Senapati, H.; Tatsumisago, M. *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* **1992**, 256, 3-19.

21 Frederickson, G. H. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 39, 149-180.

22 Collings, P. J.; Patel, J. S. *Handbook of Liquid Crystal Research*; Oxford University Press: New York, 1997.

23 Takahara, S.; Yamamuro, O.; Suga, H. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, 171(3), 259-270.

24 Bermejo, F. J.; Jimenez-Ruiz, M.; Criado, A.; Cuello, G. J.; Cabrillo, C.; Trouw, F. R.; Fernandez-Perea, R.; Lowen, H.; Fischer, H. E. *J. Phys-Condens. Mat.* **2000**, 12(8A), 391-397.

25 Suga, H. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, 25(4), 463-484.

26 Wunderlich, B.; Grebowicz, J. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 60-61, 1-60.

27 Angell, C. A. In: *Insulating and semiconducting glasses*, In: *Series on Directions in Condensed Matter Physics - Vol. 17.*; Boolchand, P. Ed.; World Scientific:New York, 1994; Chapter 1.

28 Rao, C. N. R. *Solid State Chemistry*; Rao, C. N. R., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1974.

29 Roy, R. *Phase Transitions*; Henisch, H. K., Roy, R., Cross, L. E., Eds.; Pergamon Press: New York, 1973.

30 Sato, K.; Kobayashi, M. In *Organic Crystals I: Characterization*; Karl, N., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1991.

-
- 31 Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, 302(5646), 792-793.
- 32 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, 39(21), 3773-3789.
- 33 Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(12), 2275-2287.
- 34 Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Ionic Liquids*, **1999**, 1, 232-236.
- 35 Brennecke, J. F.; Maginn, E.J. *AIChE J.* **2001**, 47(11), 2384-2389.
- 36 Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3692.
- 37 Mirnaya, T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity*. In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R.D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: 2003. pp 439-456.
- 38 Bruce, D. W.; Dunmur, D. A.; Lalinde, E.; Maitlis, P. M.; Styring, P. *Nature* **1986**, 323(6091), 791-792.
- 39 Fernández- García, M.; Rodríguez Cheda, J. A.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 185, 371-381.
- 40 Aragon, E.; Jardet, K.; Satre, P.; Sebaoun, A. *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, 62(1), 211-225.
- 41 Tammann, G. Z. *Anorg. Chem.* **1903**, 37, 303-313.
- 42 Tausend, A.; Wobig, D. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **1975**, 96(4-6), 199-214.
- 43 Muller, A.; Borchard, W. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101(21), 4283-4296.
- 44 Cohen-Adad, R. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57(2), 255-262.
- 45 Du, Y.; Schuster, J. C. *Metall. Mater. Trans. A* **1999**, 30A(9), 2409-2418.
- 46 Coe, D. J.; Rhoderick, E. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1976**, 9, 965-972.
- 47 Sangster, J.; Bale C. W. *J. Phase Equilib.* **1998**, 19(6), 76-81.
- 48 Nash, P.; Nash, A. In *Binary Alloy Phase Diagrams*; Massalski, T. B. Ed.; ASM International: Materials Park, Ohio, 1992; Vol. 3, pp. 2863-2864.
- 49 Pretorius, R.; Theron, C. C.; Vantomme, A.; Mayer, J. W. *Critical Reviews in Solid State Mat. Sci.*, **1999**, 24, 1-62.

Capítulo 3:
Preparación de muestras

3.1. Síntesis y purificación de las sales puras

Los alcanatoatos metálicos han sido ampliamente caracterizados durante el pasado siglo,¹⁻⁴ como se ha comentado en el capítulo de introducción, y las sales empleadas en este trabajo casi en su totalidad han sido ya estudiadas. Como se expondrá en el capítulo de resultados, en muchos casos los datos termodinámicos eran incorrectos (p. ej. butanoato de bario) o simplemente inexistentes, como en los alcanatoatos de plomo (II) de cadena corta. Para la mayoría de las sales, se ha seguido el método de síntesis y purificación descritos en la bibliografía, pero para algunas de ellas han sido necesarias otras vías o introducir mejoras puntuales a las ya existente. En este capítulo se explican detalladamente los procesos de preparación y purificación de cada una de las sales, para el análisis de las mismas o para la preparación de las diferentes mezclas en los diagramas binarios (apartado 3.2).

Por otra parte, la pureza de las sales es un punto crítico y limitante al caracterizar cualquier sustancia. Concretamente, en el caso del análisis térmico (DSC), esto se hace más patente ya que se trata de una de las técnicas más sensibles, hasta el punto de ser capaz de evaluar la pureza de un compuesto. El método de determinación de pureza está basado en el descenso del punto de congelación (ecuación de Van't Hoff), por lo que sólo será sensible a las impurezas solubles en fase líquida e insoluble en fase sólida. En este sentido, las sales de los ácidos alcanóicos pueden presentar contaminaciones de dos tipos principalmente: en primer lugar, la separación entre miembros homólogos marcará la pureza de dichos sales; además, y más importante, existe el problema de los denominados “jabones ácidos”.⁵⁻¹⁰

Desde hace tiempo es conocido el fenómeno de asociación de los alcanatoatos metálicos (jabones) y los correspondientes ácidos alcanóicos dando lugar a complejos moleculares cristalinos, llamados jabones ácidos, que poseen una estequiometría definida. La asociación molecular se produce por enlace de hidrógeno entre el H de grupo ácido (-COOH) y el grupo carboxilato de la sal (-COO⁻). A partir del descubrimiento de estas asociaciones se estudiaron varios sistemas binarios sal-ácido en alcanatoatos metálicos.¹¹⁻¹⁷

Por este motivo, en todas las síntesis, especialmente en los alcanatoatos de cationes monovalentes, se ha prestado especial atención en evitar estas asociaciones

moleculares. A continuación se exponen las vías utilizadas para sintetizar y purificar estas sales.

3.1.1. Alcanoatos de plomo (II): Pb(Cn)₂

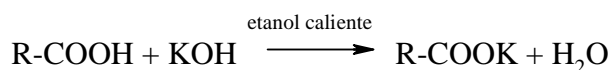
La serie de los n-alcanoatos de plomo (II) ha sido ampliamente estudiada,¹⁸⁻²² pero sólo a partir del hexanoato en adelante. De los miembros cortos, no se encuentra ningún dato bibliográfico sobre el pentanoato de plomo (II) y del resto, acetato a butanoato de plomo (II), únicamente hay datos citados en el “CRC Handbook of Chemistry and Physics” (edición 2005 y anteriores); en él se hace referencia a trabajos que no precisan la síntesis empleada ni las técnicas utilizadas para su estudio, e incluso se puede afirmar que los datos aportados de dichas sales son erróneos (tales como puntos de fusión y solubilidades), por lo que la síntesis aquí empleada es original para acetato, propanoato, butanoato y pentanoato de plomo (II).²³

Los métodos descritos en la bibliografía para la preparación de los alcanoatos de plomo (II), del hexanoato en adelante, son tres:

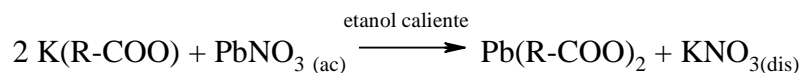
1) El primero consiste en la reacción del ácido carboxílico con hidróxido sódico (libre de carbonato sódico) en medio etanólico, obteniéndose alcanoatos de sodio como intermedio en la síntesis; éstos se hacen reaccionar con cloruro de plomo (II) para obtenerse, por metátesis, el alcanoato de plomo (II).²⁴

2) Un segundo método consiste en la reacción de ácido carboxílico con acetato de plomo (II), en etanol-agua como medio de reacción, sometiendo el conjunto a calentamiento y posterior enfriamiento rápido, con lo que se obtiene ácido acético y el alcanoato de plomo (II) correspondiente al ácido mediante intercambio de iones H⁺ por Pb²⁺.²⁵

3) La tercera vía consiste en la reacción del ácido e hidróxido potásico, seguida de la metátesis del ion K⁺ del alcanoato potásico por ion Pb²⁺, procedente de nitrato de plomo (II). Éste es el procedimiento más utilizado por su eficacia, y a la postre el que se siguió para este trabajo. La descripción más concreta es la siguiente: la primera parte de la reacción se lleva a cabo en etanol en caliente, y se añade un ligero exceso de la base potásica para evitar la formación de complejos moleculares sal-ácido.²⁶⁻²⁹ El alcanoato de potasio precipita al enfriar la disolución y se filtra. El esquema del proceso es el siguiente:



El alcanoato de potasio se disuelve de nuevo en etanol en caliente y reacciona estequiométricamente con una disolución acuosa de nitrato de plomo (II) hasta obtener el alcanoato de plomo (II), que precipita:

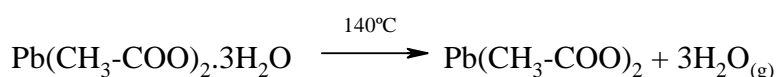


Es necesario, para la eficacia de la reacción, que la disolución de nitrato de plomo (II) se prepare en mínima cantidad de agua y además añadirla gota a gota a la disolución de alcanoato de potasio. Tras el enfriamiento y precipitación del producto, se filtra y lava con etanol frío y acetona, quedando aislado el alcanoato de plomo (II), que se recristaliza en benceno. Posteriormente se procede al secado a vacío con trampa de N₂(líq). Las sales obtenidas son pulverulentas y de color blanco.

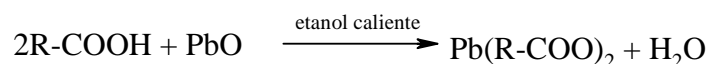
Este método es efectivo para obtener los miembros de cadena relativamente larga, a partir de 6 átomos de carbono, con una pureza aceptable, es decir, a partir del hexanoato de plomo (II) en adelante. Sin embargo, para los miembros más cortos, acetato, propanoato, butanoato y pentanoato de plomo (II), pudo comprobarse que esta síntesis no era válida, al igual que las otras dos descritas anteriormente, de ahí la ausencia de estudios fiables sobre estas sales en la literatura.

El problema se resolvió de la siguiente manera, según unos procedimientos que, aunque no son nuevos, en nuestro conocimiento no habían sido utilizados anteriormente para obtener estos compuestos²³:

a) En el caso del acetato de plomo (II), Pb(CH₃-COO)₂ o de manera abreviada Pb(C2)₂, donde el C2 representa el número de carbonos por cadena) se partió del mismo producto comercial trihidratado, siendo necesaria la deshidratación por calentamiento a 140°C y posterior secado a vacío. Tras este paso se recristalizó en etanol y se sometió al producto a un nuevo secado a vacío:



b) Por otro lado, el propanoato, butanoato y pentanoato de plomo (II) (Pb(C3)₂, Pb(C4)₂ y Pb(C5)₂, respectivamente) se prepararon por reacción heterogénea entre el correspondiente ácido carboxílico y óxido de plomo (II) en etanol, empleando también etanol para la recristalización del alcanoato correspondiente. Finalmente los productos fueron secados a vacío. El esquema es el siguiente:



La posible reacción paralela de esterificación de ácido con el etanol se ha demostrado no ser importante o, al menos la posible aparición del éster, no influir en la obtención de la sal dada su volatilidad y solubilidad posterior durante la recrystalización.

Los reactivos de partida empleados en la síntesis de los alcanoatos de plomo (II) se especifican en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Productos comerciales utilizados en la síntesis de los alcanoatos de plomo (II)

Reactivos	Casa Comercial	Pureza (%)
Ácido propanoico (C3H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido butanoico (C4H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido pentanoico (C5H)	Fluka	≥ 99
Ácido hexanoico (C6H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido heptanoico (C7H)	Fluka	≥ 99
Ácido octanoico (C8H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido nonanoico (C9H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido decanoico (C10H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido undecanoico (C11H)	Fluka	> 97
Ácido dodecanoico (C12H)	Aldrich	≥ 99,5
Ácido tridecanoico (C13H)	Fluka	≥ 98
Ácido tetradecanoico (C14H)	Sigma	≥ 99
Ácido pentadecanoico (C15H)	Sigma	~ 99
Ácido hexadecanoico (C16H)	Fluka	~ 99
Ácido heptadecanoico (C17H)	Fluka	≥ 99
Ácido octadecanoico (C18H)	Merck	~ 99
KOH	Fluka	> 86
Pb(NO ₃) ₂	Merck	> 99,5
Etanol (CH ₃ -CH ₂ OH)	Merck	> 99,8
Acetona (CH ₃ -CO-CH ₃)	Merck	> 99,5
Benceno (C ₆ H ₆)	Merck	> 99,7
Pb(CH ₃ -COO) ₂ .3H ₂ O	Panreac	> 98
PbO	Aldrich	≥ 99,9

Los resultados de las sales de plomo (II) del hexanoato al octadecanoato están en perfecta concordancia con los existentes en la bibliografía.²² En el caso de los productos originalmente sintetizados para este trabajo, acetato a pentanoato, la pureza medida por DSC de los mismos está indicada en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Pureza obtenida por DSC de acetato a pentanoato de plomo (II)

Producto	Pureza por DSC (%)
$\text{Pb}(\text{C}_2)_2$	99,55
$\text{Pb}(\text{C}_3)_2$	99,73
$\text{Pb}(\text{C}_4)_2$	99,63
$\text{Pb}(\text{C}_5)_2$	99,75

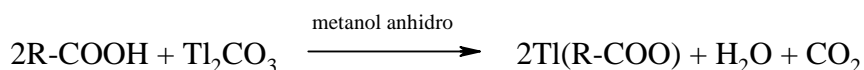
3.1.2. Alcanoatos de talio (I): TICn

Básicamente existen dos vías descritas en la literatura para sintetizar los alcanoatos de talio (I):

a) el primero de ellos consiste en la neutralización del ácido correspondiente con hidróxido de talio (I),^{30,31} obteniéndose la sal de talio.

b) el segundo se basa en la reacción entre el ácido alcanoico y carbonato de talio (I), según se indica en la bibliografía^{8,32-34}. Éste es el método seguido en este estudio y en anteriores trabajos del grupo de investigación.^{14,35-37}

Partiendo de reactivos de muy alta pureza (tabla 3.3), los productos fueron preparados siguiendo la reacción ácido-base de desplazamiento siguiente:



El correspondiente ácido (R-COOH), disuelto en metanol seco, reacciona lentamente con carbonato de talio (I), que es insoluble y que se añade en una cantidad ligeramente en exceso sobre la relación estequiométrica. Al tratarse de una reacción heterogénea, la disolución debe mantenerse bajo reflujo y agitación durante unas 3 horas. Tras completarse la reacción, el exceso de carbonato de talio se separa por filtración y la disolución se concentra hasta casi lograr la cristalización del alcanoato de talio. La precipitación se completa por adición de éter etílico, obteniéndose un sólido blanco pulverulento; éste se filtra y se lava con éter y acetona.

La recristalización se lleva a cabo en etanol/éter, en los miembros de cadena corta (TIC3, TIC4 y TIC5), y en etanol, en los de cadena larga (TIC10 y TIC14), al menos en dos ocasiones. Finalmente se filtra y se seca a vacío a temperatura ambiente. El sólido que se consigue es blanco y escamoso.

Los reactivos que se usaron para la síntesis y purificación de los alcanoatos de talio (I) se indican en la tabla 3.3. La pureza, determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se indica en la tabla 3.4.

Tabla 3.3. Productos comerciales utilizados en la síntesis de los alcanoatos de talio (I)

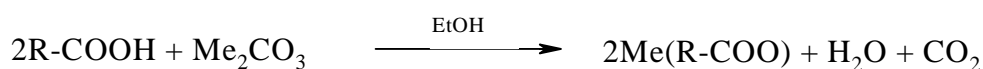
Reactivos	Casa Comercial	Pureza (%)
Ácido propanoico (C3H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido butanoico (C4H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido pentanoico (C5H)	Fluka	≥ 99
Ácido decanoico (C10H)	Fluka	≥ 99,5
Ácido tetradecanoico (C14H)	Fluka	≥ 99
Tl ₂ CO ₃	Riedel-de Haën	≥ 99
Metanol (CH ₃ OH)	Merck	≥ 99,8
Etanol (CH ₃ -CH ₂ OH)	Merck	> 99,8
Acetona (CH ₃ -CO-CH ₃)	Merck	> 99,5
Dietiléter	Fluka	> 99,8

Tabla 3.4. Pureza obtenida por DSC de propanoato a pentanoato de talio (I)

Producto	Pureza por DSC (%)
TIC3	99,72
TIC4	99,71
TIC5	99,78
TIC10	99,68
TIC14	99,69

3.1.4. Butanoatos de sodio, potasio y rubidio

Los butanoatos de estos metales alcalinos (NaC4, KC4 y RbC4, para sodio, potasio y rubidio, respectivamente) están preparados según el método descrito por Ferloni et ál.,³⁸ con ligeras modificaciones en algunos casos. La síntesis referida supone un ataque del ácido butanoico al correspondiente carbonato alcalino (Me₂CO₃, siendo Me = Na, K, Rb) utilizando agua como medio de reacción. Sin embargo para este estudio se prefirió utilizar etanol absoluto como disolvente, tal y como se hizo en el caso del butanoato y pentanoato de litio. El proceso es el siguiente:



En todos los casos la reacción se llevó a cabo a reflujo durante 2 horas, al menos, para asegurar que era completa. La solubilidad en etanol de los butanoatos obtenidos es diferente: así, el NaC4 es insoluble, mientras que el RbC4 es muy soluble y el KC4 lo es parcialmente. Por lo tanto, para las dos últimas sales fue necesario eliminar el etanol en un rotavapor.

La purificación, según lo descrito en la bibliografía, se realizó por disolución en metanol y posterior precipitación fraccionada con dietiléter, para el NaC4 y KC4, y por recristalización en n-butanol, para el RbC4.

Los productos fueron lavados con acetona y n-heptano, y posteriormente secados a vacío. Es importante hacer notar que el RbC4 debió ser mantenido a vacío en estufa, a 150°C) por ser tan altamente higroscópico.

La lista de los reactivos usados en estas síntesis se detalla en la tabla 3.7.

Para las tres sales se realizó, como es habitual, la correspondiente medida de pureza por DSC. Ésta queda detallada en la tabla 3.8.

Tabla 3.7. Productos comerciales utilizados en la síntesis de los butanoatos de sodio, potasio y rubidio

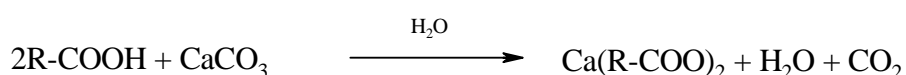
Reactivos	Casa Comercial	Pureza (%)
Ácido butanoico (C ₄ H ₇ CO ₂ H)	Fluka	≥ 99,5
Na ₂ CO ₃	Riedel-de Haën	≥ 99,8
K ₂ CO ₃	Aldrich	≥ 99
Rb ₂ CO ₃	Aldrich	99
Metanol (CH ₃ OH)	Merck	≥ 99,8
Etanol (CH ₃ -CH ₂ OH)	Merck	> 99,8
n-butanol (C ₃ H ₇ -CH ₂ OH)	Sigma	≥ 99
Dietiléter	Fluka	> 99,8
Acetona (CH ₃ -CO-CH ₃)	Merck	> 99,5
n-Heptano	Aldrich	99

Tabla 3.8. Pureza obtenida por DSC para los butanoatos de sodio, potasio y rubidio

Producto	Pureza por DSC (%)
NaC ₄	99,92
KC ₄	99,65
RbC ₄	99,98

3.1.5. Butanoato de calcio: Ca(C4)₂

La última sal orgánica sintetizada fue el butanoato de calcio. Para ello se siguió la síntesis propuesta en la bibliografía.⁴⁷ En ella se propone la reacción heterogénea entre el ácido butanoico y el carbonato de calcio, utilizando agua desionizada como medio de reacción. Se intentó variar el proceso utilizando etanol como disolvente, al poder conseguirse con altísima pureza, y debido a que los carbonatos eran insolubles en ambos casos; sin embargo, la reacción no fue posible en medio etanólico, lo que demostraría que los protones libres del agua posibilitan la disolución parcial del carbonato y posibilitan la reacción, que se aprecia de un modo evidente con el desprendimiento de CO₂. El proceso es el siguiente:



La sal es soluble en agua, por lo que se filtra para separar los posibles restos de carbonato, que es insoluble. Se elimina el agua con la ayuda de un rotavapor. La recrystalización se lleva a cabo en etanol, se lavan el producto con acetona y se secan a vacío.

Los reactivos utilizados para sintetizar estas sales se detallan en la tabla 3.9. Por otra parte, la medida de pureza por DSC para el butanoato de calcio presentó un valor de 99,77 %.

Tabla 3.9. Productos comerciales utilizados en la síntesis de los butanoatos de calcio y bario

Reactivos	Casa Comercial	Pureza (%)
Ácido butanoico (C4H)	Fluka	≥ 99,5
CaCO ₃	Riedel-de Haën	≥ 99,8
Etanol (CH ₃ -CH ₂ OH)	Merck	> 99,8
Acetona (CH ₃ -CO-CH ₃)	Merck	> 99,5

3.2. Preparación de fracciones molares en los sistemas binarios

La preparación de las distintas fracciones molares es una operación clave al estudiar un diagrama de fases binario, y requiere un cuidado comparable al de la purificación de un compuesto puro. Por esta razón se ha tenido especial cuidado al preparar las distintas mezclas en cada sistema.

En todos los casos, la manera de preparar las mezclas consistió en la pesada consecutiva de cantidades próximas a las calculadas de ambos componentes puros, para obtener las fracciones molares deseadas. Con estos valores se calculó el valor más exacto de la mezcla. El error varía con la fracción molar (0 y 1), ya que los errores relativos son mayores al pesar poca cantidad de una de las sustancias y, así, el error cometido al preparar las mezclas ha variado entre 0,002 y 0,0005 en valores extremos y medios de fracción molar, respectivamente. Las pesadas fueron llevadas a cabo en una balanza de la casa Mettler (modelo H10w), con una precisión de $\pm 0,00005$ g.

Hay que resaltar el caso del sistema formado por los butanoatos de litio y rubidio,⁴⁵ debido al carácter delicuescente de éste último. La preparación de las composiciones se hizo de la siguiente manera: se conocía el peso exacto del vial y del butanoato de litio, pero no el del butanoato de rubidio; así que se tomaron masas aproximadas de éste último, y se eliminó el agua secando a vacío en una estufa a 150°C. Después de secar, los viales se cerraron herméticamente, bajo corriente de N₂ (g), y dejándolos enfriar en un desecador, tras lo cual se pesaban, calculándose así el valor exacto de fracción molar. Por supuesto, se puso sumo cuidado en todos los sistemas, pero en éste de un modo especial, para no alterar el peso del vial con tinta para rotular viales, grasa de las manos, etc., debido a que las medidas para un mismo vial se realizaban en momentos no consecutivos.

Se han utilizado dos vías para la homogeneización de las distintas mezclas en cada uno de los sistemas binarios estudiados: por fusiones y solidificaciones sucesivas, y por disolución y posterior eliminación de disolvente. El primero de ellos fue empleado únicamente para la mezcla de los propanoatos de litio y talio (I), aunque fue en éste

sistema donde se cambió el método en la preparación de algunas mezclas por el segundo procedimiento, siendo éste el utilizado para la preparación de todas las fracciones molares del resto de sistemas binarios estudiados.

A continuación se describen más detalladamente ambos métodos.

3.2.1. Homogeneización por calentamiento

Éste método de preparación de fracciones molares ha sido el empleado habitualmente en los sistemas binarios similares a los estudiados en este trabajo.⁴⁸⁻⁵⁰

Con las sustancias ya mezcladas y la fracción molar calculada, los viales fueron sometidos a un flujo de N_2 (g) para desplazar en la medida de lo posible el oxígeno y humedad del aire, con el fin de evitar crear una atmósfera inerte. Las mezclas, en los viales, fueron fundidas al menos tres veces en un baño de silicona, a temperaturas de entre 200 y 335°C (temperaturas de fusión del propanoato de talio (I) y propanoato de litio, respectivamente). Tras cada fusión, el sólido formado era pulverizado, siempre bajo flujo de N_2 (g) y sellado de nuevo en atmósfera inerte. De esta manera se consiguieron mezclas homogéneas.

La técnica tiene tres limitaciones: la primera es que la primera medida térmica registrada en el calorímetro de la fracción molar preparada se corresponde en realidad a un cuarto calentamiento, perdiéndose la información del primero, a menudo de gran interés; la segunda es la incomodidad de trabajar a temperaturas tan elevadas en un baño de silicona (por el tiempo empleado, por la presencia de vapores de silicona y por la posible contaminación de los viales por la silicona que impregna el exterior de los mismos); por último y como problema más relevante es que la muestra puede sufrir descomposiciones parciales al ser sometida a sucesivos calentamientos y la imposibilidad de eliminar todo el oxígeno del interior del vial. Esto se hace patente en algunas muestras por el oscurecimiento parcial de las sustancias (todas ellas de color blanco).

Por este último motivo se cambió el método anterior por el siguiente método de preparación de fracciones molares.

3.2.2. Homogeneización por disolución y eliminación de disolvente

Este segundo procedimiento^{45,46} se utilizó como alternativa al anterior y finalmente ha sido el empleado para la preparación de parte de las mezclas del sistema de propanoatos de litio y talio (I) y para el resto de sistemas binarios estudiados.

El método consiste en lo siguiente: una vez conocida la fracción molar (por pesada), la mezcla preparada en cada vial es disuelta en un disolvente en el que sean solubles ambos componentes. El disolvente que se eligió en todos los casos fue metanol (Merck, $\geq 99,8$), por el carácter polar, capaz de disolver todas las sales puras utilizadas, y, sobre todo, por su bajo punto de ebullición (60°C), que facilita su eliminación con la ayuda de un rotavapor. Sin embargo, en el rotavapor es imposible eliminar completamente el metanol, por lo que finalmente las muestras se secaron con N_2 (líq) a vacío, hasta peso constante. De esta forma se obtiene una mezcla física perfectamente homogénea de ambos componentes, totalmente seca, sin necesidad de calentarlos previamente, evitando descomposiciones parciales, y preparada para ser registrado un primer calentamiento real.

Aunque cada sal tiene una constante de solubilidad diferente en metanol, la eliminación de disolvente es rápida y favoreciendo la precipitación simultánea de ambos componente por separado. De hecho, la homogeneidad de todas las mezclas preparadas se ha visto reflejada siempre en los primeros registros por DSC para cada fracción molar.

Otro aspecto positivo de este segundo método es que en ocasiones no se analiza el comportamiento estable de la mezcla: un primer calentamiento puede mostrar la reacción de formación de sales de composición intermedia, previamente no formada, con lo que se aprecia una suma de comportamientos térmicos de las sales puras hasta la formación de la mezcla estable, suministrando una información previa a lo que va a ser el diagrama de fases. Éste es el caso por ejemplo del sistema binario formado por los butanoatos de litio y potasio o de litio y rubidio. En otros casos, y esto puede ser un inconveniente, debido a que se elimina el disolvente de una manera muy rápida, se pueden llegar a formar estados vítreos,⁵¹ y, de hecho, esto se ha apreciado en las sales de plomo (II) y calcio, con lo que en esos sistemas (butanoatos de litio y plomo (II), y de litio y calcio), fue necesario esperar un tiempo hasta que se llegaran a las fases

termodinámicamente estables (o bien han aparecido registradas sus transiciones vítreas sin obstaculizar las transiciones termodinámicas posteriores).

3.3. Referencias

- 1 Franzosini, P.; Sanesi, M. *Thermodynamic and transport properties of organic salts*; Pergamon Press: Oxford, 1980.
- 2 Domalski, E. S.; Evans, W. H.; Hearing, E. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*(1), 1-288.
- 3 Domalski, E. S.; Hearing, E. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, *19*(4), 881-1047.
- 4 Domalski, E. S.; Hearing, E. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*(1), 1-525.
- 5 Mc Bain, J. W.; Stewart, A. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 675-684.
- 6 Mc Bain, J. W., Field, M. C. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 920-924.
- 7 Brouwer, H. W.; Spier, H. L. *Proceeding of the 3rd Int. Conf. Thermal Anal.* **1971**, *3*, 131-144.
- 8 Meisel, T.; Seybold K.; Halmos Z.; Roth J.; Melykuty Cs. *J Thermal Anal.* **1976**, *10*, 419.
- 9 Kung, H. C.; Goddard, E. D. *J. Colloid Interf. Sci.* **1969**, *39*, 242-249.
- 10 Goddard, E. D.; Goldwasser, S.; Golikeri, G.; Kung, H. C. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *84*, 67-77.
- 11 Fernández-García, M.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, *185*, 371-381.
- 12 Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ferloni, P.; Fernández-Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, *23*, 495-502.
- 13 Roux, M. V.; Turrión, C.; Sánchez Arenas, A.; Cheda, J.A.R. *Langmuir* **1996**, *12*, 2367-2370.
- 14 Fernández-García, M.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. *J. Lipid Res.* **1997**, *38*, 361-372.
- 15 Lynch, M. L.; Pan, Y.; Laughlin, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 357-361.
- 16 Franzosini, P.; Ferloni, P. *Molten Alkali Metal Alkanoates, IUPAC Solubility Data Series*, Schiraldi, A., Spinolo, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1988, Vol. 33.

-
- 17 Mirnaya T. A.; Polishchuk, A. P.; Bereznitski, Y. V.; Ferloni P. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *42*, 1337-1339.
- 18 Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T., *Liq. Cryst.* **1988**, *3*(12), 1655-70.
- 19 Schwede, J.; Koehler, L.; Grossmann, H. P.; Pietralla, M.; Burrows, H. D.; *Liq. Cryst.* **1994**, *16*(2), 267-276.
- 20 . Ellis, A.; de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *163*, 133.
- 21 Amorim da Costa, A. M.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. C. G.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T.; Turner, D. L. *Liq. Cryst.* **1986**, *1*(3), 215.
- 22 Sánchez Arenas, A.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Roux, M. V.; Turrión, C. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 431.
- 23 Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Therm.* **2007**, *39*(3), 455-461.
- 24 Vold, R. D.; Hattisngdi, C. S. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2311.
- 25 Piper, S. H.; Chibnall, A. C.; Hopkins, S. J.; Pollard, A.; Smith, J. A. B.; Williams, E. F. *Biochem. J.* **1931**, *25*, 2072.
- 26 Mc Bain, J. W.; Stewart, A. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 924.
- 27 Mc Bain, J. W., Field, M. C. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 1920.
- 28 Pacor, P., and Spier, H. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1968**, *45*, 338.
- 29 Brouwer, H. W., and Spier, H. L. *Proc. 3rd Int. Conf. Thermal Anal.* **1971**, *3*, 131.
- 30 Pelzl, G., Sackmann, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *15*(1), 75.
- 31 Lindau, J., Diele, S., Kruger, H.; Dorfler H. D. *Z. Phys. Chem.-Leipzig* **1981**, *262*(5), 775-784.
- 32 Meisel, T.; Seybold K.; Halmos, Z.; Roth J.; Melykuti, C. *J Thermal Anal.* **1976**, *10*(3), 419-431.
- 33 Meisel, T.; Seybold K.; Roth J.; *J Thermal Anal.* **1977**, *12*(3), 361-369.

-
- 34 Hinton, J. F.; Metz K. R. *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 117.
- 35 Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López de la Fuente, F. L.; Fernández-Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem Phys.* **1999**, *111*(8), 3590-3598.
- 36 Cheda, J. A. R.; Ungarelli, P.; López de la Fuente, F. L.; Fernandez-Martín, F.; Xu, Y.; Ijdo, W. L.; Westrum, E. F. *Thermochim. Acta* **1995**, *266*, 163-173.
- 37 Roux, M. V.; Turrión, C.; Fernandez-Martín, F.; López de la Fuente, F. L.; Cheda, J. A. R. *Thermochim. Acta* **1989**, *139*, 139-148.
- 38 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1975**, *30*(11), 1447-1454.
- 39 Ferloni, P.; Zangen, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, *32*(6), 627-631.
- 40 Sanesi, M.; Ferloni, P.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, *32*(10), 1173-1177.
- 41 Franzosini, P.; Sanesi, M.; Cingolani, A.; Ferloni, P. *Z. Naturforsch* **1980**, *35*(1), 98-102.
- 42 Franzosini, P.; Westrum, E.F. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 81-90.
- 43 Franzosini, P.; Ngeyi, S.P.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 609-618.
- 44 Franzosini, P.; Ngeyi, S.P.; Westrum, E. F. *J. Chem.. Thermodyn.* **1986**, *18*, 1169-1181.
- 45 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*(1), 73-77.
- 46 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* (para ser enviado)
- 47 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1976**, *31*(6), 679-682.
- 48 Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Prisyazhnyi, V. D. *Liq. Cryst.* **1990**, *8*(5), 701-705.
- 49 Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Volkov, S. V. *Z. Naturforsch* **1993**, *48a*, 995-999.
- 50 Mirnaya, T. A.; Dradah, V. S.; Yaremchuk, G. G. *Z. Naturforsch* **1999**, *54a*, 685-688.

51 Angell, C. A. In: *Insulating and semiconducting glasses*, In: *Series on Directions in Condensed Matter Physics - Vol. 17.*; Boolchand, P. Ed.; World Scientific:New York, 1994; Chapter 1.

Capítulo 4:
Sales Puras: Resultados y
Discusión

A lo largo de este capítulo se van a exponer los resultados obtenidos por las diferentes técnicas y la discusión de los mismos para todas las sales puras empleadas en este trabajo de investigación. Los distintos alcanoatos metálicos se estudiarán en los siguientes apartados:

- En primer lugar (apartado 4.1), se hace un estudio extenso de la serie de los alcanoatos de plomo (II), $\text{Pb}(\text{Cn})_2$, haciendo un primer análisis de los miembros de cadena corta ($n = 2-7$), para, posteriormente, discutir la naturaleza de las cada una de las diferentes fases que presentan esta los compuestos de esta familia (destacando las fases “rotator” y de cristal líquido), a partir de las múltiples técnicas experimentales empleadas (DSC, DRX, FTIR, Espectroscopía Eléctrica, etc.).

- En el apartado 4.2 se expondrán los resultados obtenidos por DSC para la serie de los alcanoatos de talio (I) (TlCn), de la cual se han utilizado cinco miembros para la construcción de los sistemas binarios con sus homólogos de litio ($[\text{LiCn} + \text{TlCn}]$). A partir de esta circunstancia se realiza una discusión de esta serie añadiendo los resultados obtenidos por otras técnicas (DRX, FTIR, etc.) en esos cinco miembros y en otros.

- Como en el caso anterior, los alcanoatos de litio (LiCn) fueron utilizados en la construcción de diagramas de fases binarios (con las sales homólogas de talio (I) y, en el caso del LiC_4 , con butiratos de distintos metales). A partir de medidas llevadas a cabo en estos compuestos por DSC, FTIR, DRX, etc., y añadiendo resultados existentes en la bibliografía, se hace un análisis general de las fases que presenta esta familia de sales (apartado 4.3).

- En el apartado 4.4 se presentan los datos obtenidos en los butanoatos de algunos cationes metálicos (Na^+ , K^+ , Rb^+ y Ca^{2+}), que se emplearon para la construcción de los sistemas binarios con el LiC_4 . Se presenta para estas sales una visión global de cada una de sus respectivas series a partir de los datos presentes en la literatura.

- Finalmente, en el apartado 4.5, se exponen una serie de consideraciones generales sobre los alcanoatos metálicos, haciendo hincapié en el estudio de aparición y de la estructura de la fase de cristal líquido y de la formación de defectos en las cadenas, para terminar con una serie de conclusiones generales comunes a este tipo de sales.

4.1. Alcanoatos de plomo (II): $Pb(Cn)_2$

4.1.1. Introducción

El transporte iónico en materiales híbridos orgánico-inorgánicos es un tema que está teniendo una atención creciente en los últimos años debido a la aplicación en baterías y en otros instrumentos.¹⁻⁴ En particular, algunas sales orgánicas presentan una alta conductividad iónica en fase líquida debido a las características dinámicas del fundido, que, habitualmente, cae de un modo considerable en estado sólido. Estos compuestos muestran una rica variedad de mesofases (en estado sólido o fluido) y parte de esa conductividad iónica en ocasiones se mantiene no sólo en la fase de cristal líquido si no en una mesofase sólida como la denominada fase “rotator”.³ A este respecto, se ha observado recientemente una rápida conducción iónica en sales orgánicas dopadas con litio (amida de alquilmetilpirrolidinio y yoduro de dimetilpirrolidinio),^{2,4} donde el aumento de tres órdenes de magnitud en la conductividad iónica se relaciona con movimientos rotacionales de la matriz cristalina. En este trabajo se ha podido observar la alta conductividad de los alcanoatos de plomo (II) en la fase sólida previa a la fusión, y que tras una serie de experimentos e interpretaciones ha sido asignada como fase rotor o “rotator”.⁵

También recientemente ha resurgido el interés por la química de coordinación de los elementos pesados del bloque *p*, en concreto del plomo (II).⁶ Este elemento, de todos los *p* muestra un comportamiento fascinante por su química de coordinación, ya que puede adoptar muy diferentes geometrías en sus complejos, permitiendo un grado de tolerancia para conjugaciones de los ligandos que no se ha visto, por ejemplo, en elementos del bloque *d*. Esta propiedad, unida además a la capacidad para unirse a átomos donadores de todo tipo, hace del plomo (II) un elemento de estudio muy interesante para ser investigado. La naturaleza tóxica del plomo, su extendida aparición en el entorno y sus múltiples aplicaciones en el campo tecnológico añaden importancia a la búsqueda de ligandos y materiales potentes y selectivos que se unan al plomo. Por ejemplo, no hay ningún acomplejante oral disponible en el tratamiento por envenenamiento por plomo que haya sido específicamente diseñado para este metal pesado. Así, el campo de la coordinación del plomo está todavía incompleto.

Otro aspecto de interés con respecto al plomo (II), y en concreto para los alcanoatos de plomo (II), es que alguno de los miembros de esta serie han sido identificados en algunas obras de arte, como pinturas al óleo (p. ej. en la “Lección de anatomía” de Rembrandt), en forma de escamaciones (protuberancias) que deterioran la pintura.^{7,8} Estos jabones de plomo (II) aparecen debido a la reacción entre el pigmento “blanco de plomo” (carbonato básico de plomo (II)), con ácidos palmítico u oleico resultado de la hidrólisis de los ésteres triglicéridos que componen el óleo.

La serie de los alcanoatos de plomo (II), $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ de forma abreviada, ha sido ampliamente estudiada con anterioridad,⁹⁻¹⁹ pero siempre dejando abiertos ciertos interrogantes, en concreto, sobre los miembros de cadena corta o sobre la naturaleza de las diferentes fases que aparecen en estos compuestos. En este trabajo se ha intentado dar respuesta, con éxito, a alguna de esas cuestiones y, así, se ha ampliado el estudio utilizando técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía eléctrica, dilatometría (análisis termomecánico), ^{13}C -RMN en estado sólido, etc., entre otras, aparte de la calorimetría DSC y la espectroscopía FTIR empleadas en análisis anteriores. Fruto de este esfuerzo, el grupo de investigación ha obtenido dos publicaciones: una sobre los miembros de cadena corta de la serie²⁰ y uno sobre la caracterización de la fase sólida SI en los miembros de cadena intermedia y larga.⁵ Además, están preparados para ser enviados dos artículos más para su publicación: uno sobre el $\text{Pb}(\text{C5})_2$,²¹ nunca antes estudiado, y otro sobre los miembros más largos de la serie ($\text{Pb}(\text{Cn})_2$, para $n = 13-18$).²²

Los miembros cortos de la serie de $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ (del acetato al pentanoato) habían sido muy vagamente estudiados, y de hecho no se encontró información de ellos en la bibliografía. Únicamente se han encontrado datos térmicos para el $\text{Pb}(\text{C2})_2$ y el $\text{Pb}(\text{C4})_2$ en el “CRC Handbook of Chemistry and Physics” (edición del 2005 y anteriores), y, así, los puntos de fusión para estos compuestos en esta referencia son de 553 y 363 K, respectivamente; estos datos distan mucho de los ofrecidos en nuestro trabajo: 452,6 y 346,5 K, respectivamente. En el caso del propanoato y del pentanoato de plomo (II) no se ha encontrado información bibliográfica alguna, a pesar de la insistencia y esfuerzos puestos en el intento. Esta falta de referencias puede ser debida a la complicación que supone la síntesis de estos compuestos, como se ha explicado en el apartado 3.1.1. Así pues, en este capítulo se van a exponer los datos termodinámicos de los miembros cortos de la serie de los alcanoatos de plomo (II). Aunque, como se verá más adelante, estos compuestos no presentan fase de cristal líquido, pueden ser muy interesantes por

tener puntos de fusión relativamente bajos (por debajo de 100°C)^{23,24} (caso del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ y el $\text{Pb}(\text{C}_5)_2$). Otro aspecto destacable es que presentan estado vítreo. En este sentido ya era conocida, desde hace más de 30 años, la fuerte tendencia de algunos acetatos metálicos (puros o en mezclas binarias) a formar vidrios^{25,26} y, en concreto, se había descrito para el acetato de plomo (II) trihidratado.²⁷ Aquí se confirma la facilidad o tendencia de estos miembros cortos de la serie $\text{Pb}(\text{C}_n)_2$ a formar estados vítreos.

En cuanto a los miembros de cadena media-corta ($\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ y $\text{Pb}(\text{C}_7)_2$) se ha descubierto que también forman estados vítreos y fases metaestables, lo que ha supuesto el descubrimiento de un comportamiento desconocido hasta la fecha para ellos.

En un análisis más amplio de la serie, el hecho considerado tradicionalmente como más característico de los alcanoatos de plomo (II) es la presencia de una fase de cristal líquido (“tipo esméctico A” o “*neat*”), entre el $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ y el $\text{Pb}(\text{C}_{12})_2$ ambos incluidos. Por otra parte, se encuentra una transición, por debajo de esta fusión, a partir del $\text{Pb}(\text{C}_5)_2$ en adelante, que consiste en el paso del cristal ordenado a una fase intermedia. Las tres fases ordenadas presentan una estructura bicapa: una capa iónica (formada por la interacción iónica entre los cationes Pb^{2+} y los aniones $-\text{COO}^-$) y otra lipídica (con interacciones de van der Waals entre los finales de cadena $-\text{CH}_3$).¹⁶ En cuanto a la caracterización de la fase intermedia, ésta ha tenido diferentes interpretaciones: da Costa et ál.¹⁴ y Adeosun et ál.¹⁷ proponen una fase de cristal líquido ordenada para esta fase, mientras que Ellis et ál.¹³ la describe como una fase cristalina lamelar; este grupo de investigación la definió como fase “*condis*”¹⁶ (con desorden conformacional interno en las cadenas alquílicas),^{28,29} siguiendo la nomenclatura propuesta por Wunderlich,²⁹ basándose en la formación de defectos *gauche* en la cadena en esta fase intermedia. En este trabajo, sin embargo, se desestima la propuesta de la fase “*condis*” basándonos en los datos obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopía eléctrica, lo que permite identificar finalmente esta fase intermedia como “*rotator*” (donde las cadenas tienen libre rotación alrededor del eje molecular), similar a la que se encuentra en los n-alcanos,³⁰ haluros de alquilamonio,^{31,32} y más recientemente en los haluros de dimetilpirrolidinio.⁴

4.2. Alcanoatos de talio (I): TICn

En principio, los miembros de la serie de los alcanoatos de talio (I) fueron empleados en este trabajo para la construcción de los sistemas binarios con sus homólogos de litio (sistemas [Li Cn+ TICn]). Sin embargo, se ha ampliado el estudio de estas sales con otras técnicas, con el fin de poder estudiar el comportamiento general de los miembros de la serie TICn.

El motivo de haber escogido el catión Tl^+ reside en sus características: es grande y tiene un menor carácter metálico que otros cationes monovalentes (p. ej. los alcalinos), por lo que en los alcanoatos forma enlaces con un menor carácter iónico, lo que hace que los puntos de fusión de estas sales sea bastante inferiores a los de los alcanoatos alcalinos. Estas sales, como se expondrá a continuación, poseen una gran riqueza de mesofases (“*condis*” y de cristal líquido), y presentan, además, un fenómeno no-cooperativo de fusión de la cadena. Todo esto convierte a la serie TICn en una de las familias de mayor interés dentro de las sales orgánicas.

Según la idea formulada por Mirnaya et ál.,⁷⁷ la aparición de una fase homogénea de cristal líquido liotrópico en sistemas binarios entre alcanoatos de cationes metálicos puede verse favorecida por el muy distinto tamaño de dichos cationes. En este sentido, Li^+ y Tl^+ cumplen este requisito, al que suma la característica de los alcanoatos de talio (I) de presentar puntos de fusión relativamente bajos. Esta es la razón por la que se escogen dos series como las de litio y talio (I). Estos diagramas de fases binarios se estudiarán en el apartado 5.1.

4.2.1. Resultados obtenidos

Para este trabajo se han estudiado varios miembros de la serie de los alcanoatos de talio (I) (TICn), que se han empleado en la construcción de sistemas binarios entre estas sales y las homólogas de litio (capítulo 5.1). El objetivo del análisis calorimétrico por DSC que se ha llevado a cabo en estos cinco miembros de la serie (TIC3, TIC4, TIC5, TIC10 y TIC14) ha servido para corroborar los datos termodinámicos existentes en la bibliografía y obtenidos por la misma técnica.⁷⁸⁻⁸² En la tabla 4.12 se muestran las

temperaturas, entalpías y entropías de transición de los alcanoatos de talio (I) estudiados.

Tabla 4.12. Funciones termodinámicas de las transiciones de fase de los miembros estudiados de la serie TICn.

TICn	Transición	T / K	$\Delta_{\text{trs}}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
TIC3	<i>SIII - SII</i>	278,3 ± 0,5	3,94 ± 0,05	14,2 ± 0,2
	<i>SII - SI</i>	365,8 ± 0,4	0,39 ± 0,04	1,0 ± 0,1
	<i>SI - IL</i>	466,6 ± 0,5	10,3 ± 0,1	22,1 ± 0,2
TIC4	<i>SIII - SII</i>	286,1 ± 0,3	2,65 ± 0,07	9,3 ± 0,3
	<i>SII - SI</i>	289,7 ± 0,5	1,55 ± 0,05	5,3 ± 0,2
	<i>SI - IL</i>	456,6 ± 0,4	7,61 ± 0,08	16,7 ± 0,2
TIC5	<i>SVI - SV</i>	205,2 ± 0,4	0,40 ± 0,05	2,0 ± 0,3
	<i>SV - SIV</i>	219,2 ± 0,5	0,08 ± 0,04	0,4 ± 0,2
	<i>SIV - SIII</i>	234,3 ± 0,3	0,40 ± 0,05	1,7 ± 0,3
	<i>SIII - SII</i>	283,8 ± 0,3	2,41 ± 0,03	8,5 ± 0,1
	<i>SII - SI</i>	351,9 ± 0,3	1,96 ± 0,05	5,6 ± 0,2
	<i>SI - LC</i>	453,1 ± 0,5	5,92 ± 0,05	13,1 ± 0,2
	<i>LC - IL</i>	487,6 ± 0,4	3,36 ± 0,04	6,9 ± 0,1
TIC10	<i>SIV - SIII</i>	289,0 ± 0,3	0,84 ± 0,07	2,9 ± 0,3
	<i>SIII - SII</i>	305,2 ± 0,6	6,0 ± 0,4	20 ± 1
	<i>SII - SI</i>	327,5 ± 0,2	5,6 ± 0,4	17 ± 1
	<i>SI - LC</i>	404,1 ± 0,4	6,1 ± 0,3	15,0 ± 0,8
	<i>LC - IL</i>	483,7 ± 0,3	2,5 ± 0,1	5,1 ± 0,3
TIC14	<i>SIII - SII</i>	318,9 ± 0,4	15,3 ± 0,2	47,8 ± 0,7
	<i>SII - SI</i>	377,6 ± 0,5	2,35 ± 0,06	6,2 ± 0,2
	<i>SI - LC</i>	395,7 ± 0,2	6,9 ± 0,1	17,4 ± 0,3
	<i>LC - IL</i>	460,6 ± 0,4	1,54 ± 0,05	3,34 ± 0,06

El comportamiento térmico de los alcanoatos de talio (I) (TICn) se caracteriza, en general, por la presencia de varias transiciones sólido-sólido (algunas implicando cambios considerables en la estructura cristalina de las fases) y por la aparición de una fase de cristal líquido iónico (con una estructura “tipo esméctica A” o “neat”) para los miembros con $n \geq 5$. También es característica general en estos compuestos la baja estabilidad de la fase de líquido isotrópico (IL), comenzándose la descomposición a temperaturas algo por encima de las de fusión (para los miembros de cadena corta) y de las de isotropización (para los de cadena más larga). Esta descomposición ha podido ser

apreciada por DSC (por la aparición de fenómenos exotérmicos) y por microscopía de luz polarizada por el pardeamiento de las muestras por encima de las temperaturas indicadas. Por este motivo se prestó especial atención en registrar los termogramas por DSC hasta una temperatura tan solo 10 K superior a la última transición, con el fin de no descomponer parcialmente la muestra y obtener un comportamiento similar en segundos y posteriores ciclos de calentamiento.

A continuación se describen más detalladamente cada una de las cinco sales de talio (I) estudiadas:

* TIC3

El análisis calorimétrico del TIC3 muestra la presencia de dos transiciones sólido-sólido, SIII-SII y SII-SI, a 278,3 y 365,8 K, respectivamente, y de la fusión a la fase de líquido isotrópico a 466,6 K. Los datos de entalpías y entropías de las transiciones anteriores se indican en la tabla 4.12. En este sentido cabe destacar el alto valor de entropía de la transición SIII-SII ($14,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), casi comparable al de la fusión ($22,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A pesar de conocerse que el TIC3 no es termotrópico, es decir, que no presenta fase de cristal líquido, se comprobó la isotropía de la fase IL por observación con microscopio de luz polarizada.

* TIC4

El butanoato de talio (I) fue estudiado por DSC desde una temperatura de 200 K, apreciándose dos transiciones sólido-sólido casi consecutivas, SIII-SII y SII-SI, a 286,1 y 289,7 K, respectivamente, y la transición de fusión, SI-IL, a 456,6 K. El resto de datos termodinámicos para esas transiciones se muestra en la tabla 4.12.

En un estudio de esta sal por calorimetría adiabática⁸³ se observó la presencia de otra transición sólido-sólido (SIV-SIII), a 154,2 K, con una entalpía de $1,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y con una entropía de $10,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El TIC4 puro, a pesar de no presentar fase cristal líquido, en su diagrama de fases binario con el LiC4, que se presenta en el apartado 5.1.2, forma una fase liotrópica homogénea de cristal líquido iónico (ILC). Mirnaya y Volkov consideran a este tipo de compuestos como “potencialmente mesógenos”,^{77,84,85} es decir, capaces de formar fases

de cristal líquido en mezclas; extrapolando la temperatura de isotropización de la fase ILC se obtendría la “temperatura latente de isotropización” para el TIC4 (435,3 K).

* TIC5

Este compuesto se caracteriza por la multitud de transiciones sólido-sólido que presenta, hasta cinco, entre las fases SVI y SI. Las tres primeras, SVI-SV, SV-SIV y SIV-SIII presentan entalpías muy bajas, mientras que las otras dos, SIII-SII y SII-SI son más energéticas, pudiéndose dar algún cambio estructural de consideración entre SIII, SII y SI. Además, éste es el primer miembro de la serie TICn que presenta termotropismo (fase LC), con una fusión (SI-LC) a 453,1 K y una isotropización (o “clearing”) a 487,6 K. Las funciones termodinámicas para las transiciones del TIC5 se muestran en la tabla 4.12.

Este compuesto también forma una fase de cristal líquido iónico liotrópico (ILC) en el sistema binario con LiC5 (apartado 5.1.3), manteniendo esta fase ILC la misma temperatura de isotropización que la de LC en el TIC5, además de su misma estructura.

* TIC10

El estudio por calorimetría DSC para el TIC10 se comenzó a una temperatura de 273 K y se apreciaron tres transiciones sólido-sólido, SIV-SIII, SIII-SII y SII-SI, a 289,0, 305,2 y 327,5 K, respectivamente, una fusión a cristal líquido, a 404,1 K, y la isotropización, a 483,7 K. Las entalpías y entropías de estas transiciones se muestran en la tabla 4.12. Cabe destacar que la naturaleza de las fases sólidas parece variar del TIC7 en adelante, destacando el alto valor energético para algunas transiciones sólido-sólido en los miembros altos. En este caso, se puede apreciar que las entalpías de las transiciones SIII-SII y SII-SI (6,0 y 5,6 kJ·mol⁻¹) tienen un valor equiparable al de la fusión (6,1 kJ·mol⁻¹).

Otros trabajos llevados a cabo por calorimetría adiabática en el TIC10,⁸⁶ revelaron la presencia de una transición sólido-sólido a baja temperatura, en concreto 232,9 K, con una entalpía de 2,92 kJ·mol⁻¹ y con una entropía de 12,1 J·K⁻¹·mol⁻¹.

En este caso también se ha estudiado el sistema binario del TIC10 con el LiC10 (apartado 5.1.4), observándose la aparición de la fase ILC homogénea, que mantiene la misma estructura y temperatura de isotropización que la fase LC del TIC10 puro.

* TIC14

El tetradecanoato de talio (I), miembro de cadena más larga de las sales de talio estudiadas, presenta dos transiciones sólido-sólido, SIII-SII y SII-SI, a 318,9 y 377,6 K, respectivamente, la fusión a cristal líquido (SI-LC), a 395,7 K, y la isotropización, a 460,6 K. De los datos de entalpías y entropías de estas transiciones, que se dan en la tabla 4.12, cabe señalar el alto valor de energía de la transición SIII-SII ($15,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), mucho mayor que el de la fusión ($6,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo que hace pensar en la formación de cambios importantes a nivel estructural entre las fases sólidas SIII y SII.

Como se expone en apartado 5.1.5, se ha estudiado el sistema de fases binario entre el TIC14 y el LiC14. En este caso, también se observa la formación de una fase ILC homogénea en un amplio rango de composición, que mantiene además la estructura del cristal líquido que se observa para el TIC14 puro. Sin embargo, la temperatura de isotropización de esa fase ILC liotrópica aumenta hasta unos 5 K respecto a la de la fase LC para el TIC14.

4.2.2. Análisis general de la serie TICn

La serie de los alcanoatos de talio (I) (TICn) tiene uno de los comportamientos más interesantes de las sales orgánicas en general, por la cantidad de transiciones polimórficas que presenta (mucho mayor que la serie de alcanoatos alcalinos o alcalinotérreos⁸⁷ o la de plomo (II), por ejemplo), además del comportamiento termotrópico a partir del miembro de la serie con $n \geq 5$. La estructura lamelar (en bicapa, como es característica general de la mayoría de alcanoatos metálicos), en concreto en estos compuestos, puede ser apropiada para la modelización de membranas biológicas de fosfolípidos.⁸⁸⁻⁹⁰

Todas estas propiedades de estas sales están relacionadas con las especiales características del talio que es, como el plomo, un elemento pesado del bloque *p*, y cuyo catión Tl^+ presenta una esfera de coordinación más compleja que otros cationes monovalentes, como son los cationes alcalinos.

El comportamiento térmico de los miembros de la serie TICn ha sido estudiada por calorimetría adiabática por el grupo de investigación,^{83,86,91-97} y, anteriormente, por DSC⁷⁸⁻⁸² y DTA.^{98,99} Este estudio exhaustivo ha posibilitado determinar exactamente, no sólo las temperaturas, entalpías y entropías de las numerosas transiciones, sino también la contribución entálpica y entrópica de la progresiva “fusión” no-cooperativa de la cadena,^{100,101} que queda patente en la capacidad calorífica de red, como se explicará más adelante. Estos compuestos se han analizado también por espectroscopía FTIR y Raman,¹⁰² demostrándose que debían considerarse tanto un fenómeno no-cooperativo de rotaciones internas así como fuerzas de van der Waals en el estudio del proceso de “fusión” de las cadenas. Este proceso entraña la transformación desde sólido perfectamente ordenado cerca del cero absoluto (con todos los grupos metilénicos en conformación “todo *trans*”) hasta la fase de líquido isotrópico. La espectroscopía vibracional sugiere que las fases sólidas de alta temperatura se corresponden a fases “*condis*” (con desorden conformacional interno).²⁹

A continuación, en la tabla 4.13, se muestran los datos de temperaturas (A), entalpías (B) y entropías (C) de las transiciones de otros alcanoatos de talio (I) (entre el TIC6 y el TIC13, ambos incluidos).¹⁰⁰ En la figura 4.36 se representan los datos térmicos para todos los miembros de la serie TICn, donde $3 \leq n \leq 14$.

Tabla 4.13. A) Temperaturas (K) de transiciones de fase de los miembros restantes de la serie TICn.

TICn	T_{LC-IL}	T_{SI-LC}	T_{SII-SI}	$T_{SIII-SII}$	$T_{SIV-SIII}$	T_{SV-SIV}	T_{SVI-SV}
TIC6	499,8	425	415	397,9	280,3	203,5	
TIC7	502	420,7	300,96	271,4	268,64	262,11	
TIC8	494,7	411	293,47	290	269,8		
TIC9	490	410,9	332,2	315,7	299,8	259,3	
TIC11	477,1	404,2	351,1	325,6	312,4	306,2	
TIC12	471,6	400,1	356,6	312,11	293,1	284,2	282,65
TIC13	464,7	397,9	370,1	332,6	328,1	315	

B) Entalpías ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de transiciones las de isotropización (LC-IL), fusión (SI-LC) y sólido-sólido sumadas (S-S). ΔH_T corresponde a las entalpías totales (de transición) y ΔH_T^* a la entalpías totales incluyendo la contribución de fusión no-cooperativa de la cadena.

TICn	ΔH_{LC-IL}	ΔH_{SI-LC}	ΔH_{S-S}	ΔH_T	ΔH_T^*
TIC6	3,9	4,6	5,1	13,6	17,4
TIC7	3,3	6,3	7,9	17,5	30,4
TIC8	3,0	5,7	11,8	20,5	26,4
TIC9	2,8	6,1	12,4	21,2	
TIC11	2,3	6,1	16,0	24,4	
TIC12	2,0	5,5	14,1	21,6	46,1
TIC13	1,9	6,3	17,8	26,0	

C) Entropías ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) de transiciones las de isotropización (LC-IL), fusión (SI-LC) y sólido-sólido sumadas (S-S). ΔS_T corresponde a las entropías totales (de transición) y ΔS_T^* a la entropías totales incluyendo la contribución de fusión no-cooperativa de la cadena.

TICn	ΔS_{LC-IL}	ΔS_{SI-LC}	ΔS_{S-S}	ΔS_T	ΔS_T^*
TIC6	7,9	10,8	19,6	38,3	53,0
TIC7	6,6	15,0	27,8	49,4	88,3
TIC8	6,1	13,8	33,4	53,2	72,6
TIC9	5,7	14,7	39,2	59,5	
TIC11	4,8	15,1	48,5	68,4	
TIC12	4,2	13,3	46,1	63,6	138,6
TIC13	4,0	15,8	53,0	72,8	

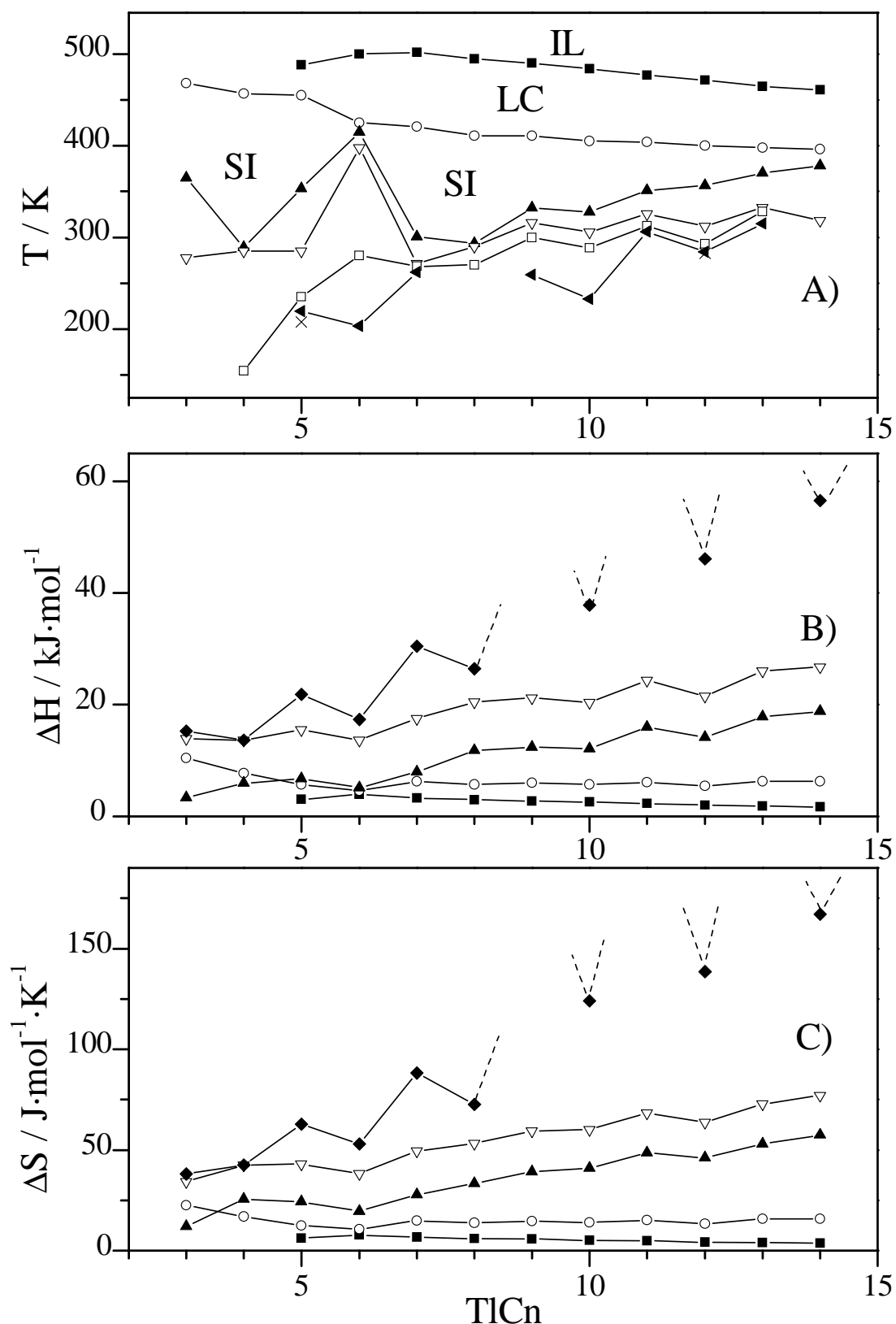


Figura 4.36. Datos de A) temperaturas, B) entalpías y C) entropías, para las distintas transiciones en la serie TICn, donde los símbolos ■ y ○ corresponden a la isotropización (LC-IL) y a la fusión (SI-LC). En A) los símbolos ×, ◀, □, ▽ y ▲ corresponden a las distintas transiciones sólido-sólido. En B) y C) el símbolo ▲ corresponde a las entalpías y entropías de las transiciones sólido-sólido sumadas, el símbolo ▽ a las entalpías y entropías de transición totales (sumadas), y ◆ a las entalpías y entropías de transición totales incluyendo la contribución del proceso no-cooperativo de “fusión” de la cadena alquílica.¹⁰⁰

A partir de las representaciones de las entalpías y entropías totales de transición en función de la longitud de la cadena (símbolos ∇ , en las figuras 4.36 B y C) se puede comprobar que las contribuciones entálpica y entrópica (al proceso de fusión) por grupo CH_2 ofrece unos valores muy bajos ($1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $4,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente) en comparación con otras series con cadenas alquílicas, como los n-alcenos ($3,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $10,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$),^{103,104} o el polietileno ($4,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $9,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).^{105,106} El análisis por calorimetría adiabática en algunos miembros (con $n = 3-8, 10, 12$ y 14)^{83,86,91-97} permitió comprobar que en la representación de la curva de capacidad calorífica (C_p vs. T) para estos compuestos existía una entalpía no evaluada entre las extrapolaciones de la línea base de capacidad calorífica (para evaluar las entalpías de transición) y la extrapolación de los datos de capacidad calorífica a baja (ajustándola a una función exponencial de tipo $C_p = A + B\cdot T^C$).¹⁰⁰ En la figura 4.37 se presenta un ejemplo del cálculo de entalpía y entropía residuales (en este último caso representando C_p/T vs. T) para el TIC14.

La obtención de las entalpías y entropías residuales en la serie TICn permitió recalcular las contribuciones entálpica y entrópica por grupo CH_2 , con unos resultados de $4,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $11,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, que, ahora sí, son del mismo orden que para otras series con cadenas alifáticas. El proceso de fusión de la cadena, al aparecer enmascarado entre diferentes transiciones sólido-sólido y de fusión, se considera como un fenómeno no-cooperativo, es decir, que ocurre en un amplio intervalo de temperatura, no formando parte de una transición de primer orden propiamente dicha.

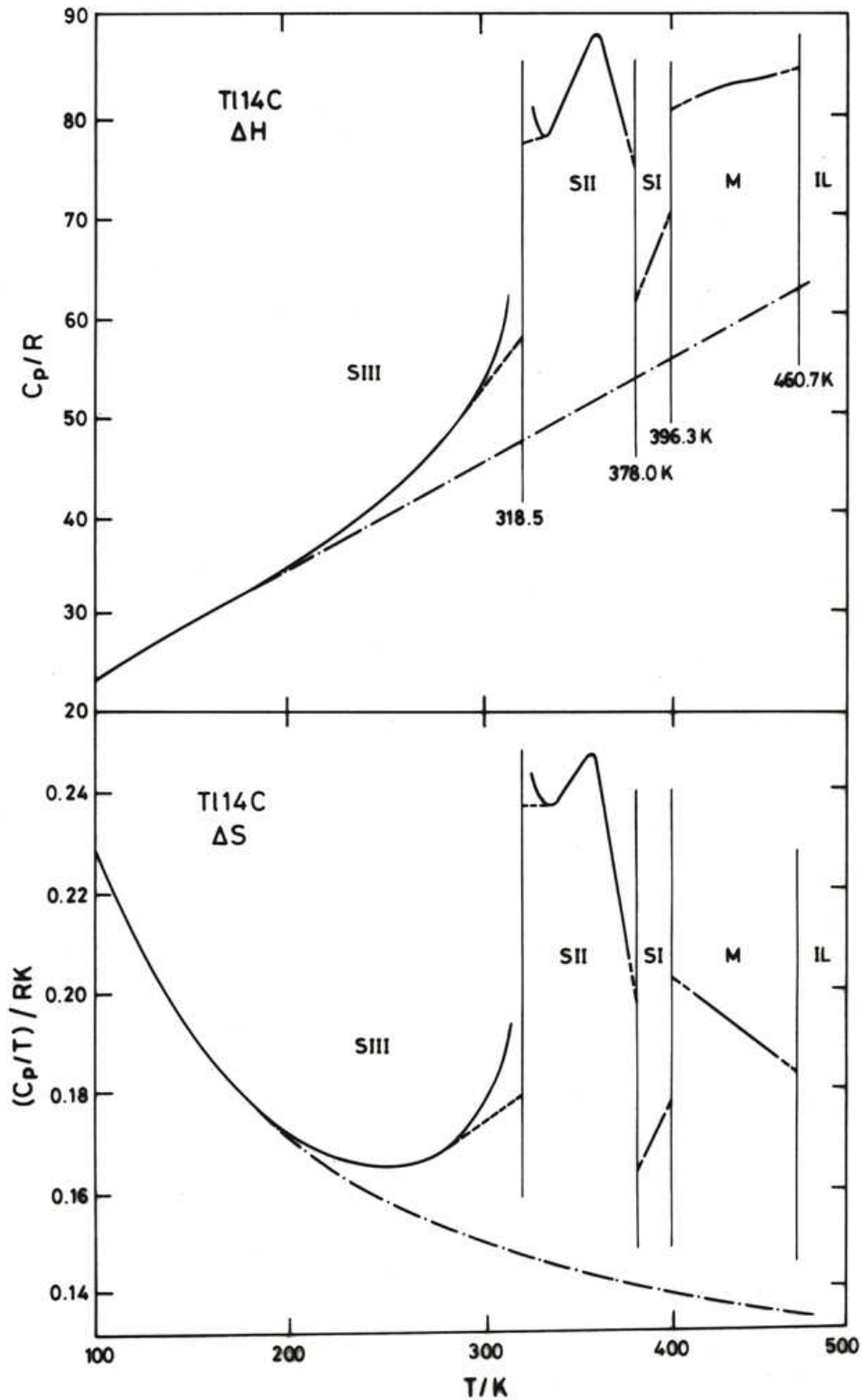


Figura 4.37. Cálculo de la entalpía y entropía residual (marcada en ambos gráficos), asociada al incremento gradual de la capacidad calorífica para el TIC14. Las líneas de puntos (---) representan las extrapolaciones utilizadas en las medidas de calorimetría adiabática. Las líneas de puntos y rayas representan las curvas extrapoladas obtenidas por el ajuste de los datos de capacidad calorífica a baja temperatura a una función exponencial.¹⁰⁰

El análisis de los alcanoatos de talio (I) llevado a cabo por espectroscopía FTIR¹⁰² arroja luz sobre este proceso de fusión escalonada de la cadena. Este proceso se aprecia muy bien en los miembros de cadena larga (TIC14, por ejemplo), donde no hay transiciones a baja temperatura y la cadena se mantiene ordenada a temperatura ambiente. En la figura 4.37 se muestran como ejemplo varias zonas del espectro FTIR para el TIC14 en función de la temperatura, indicándose las transiciones de fase.

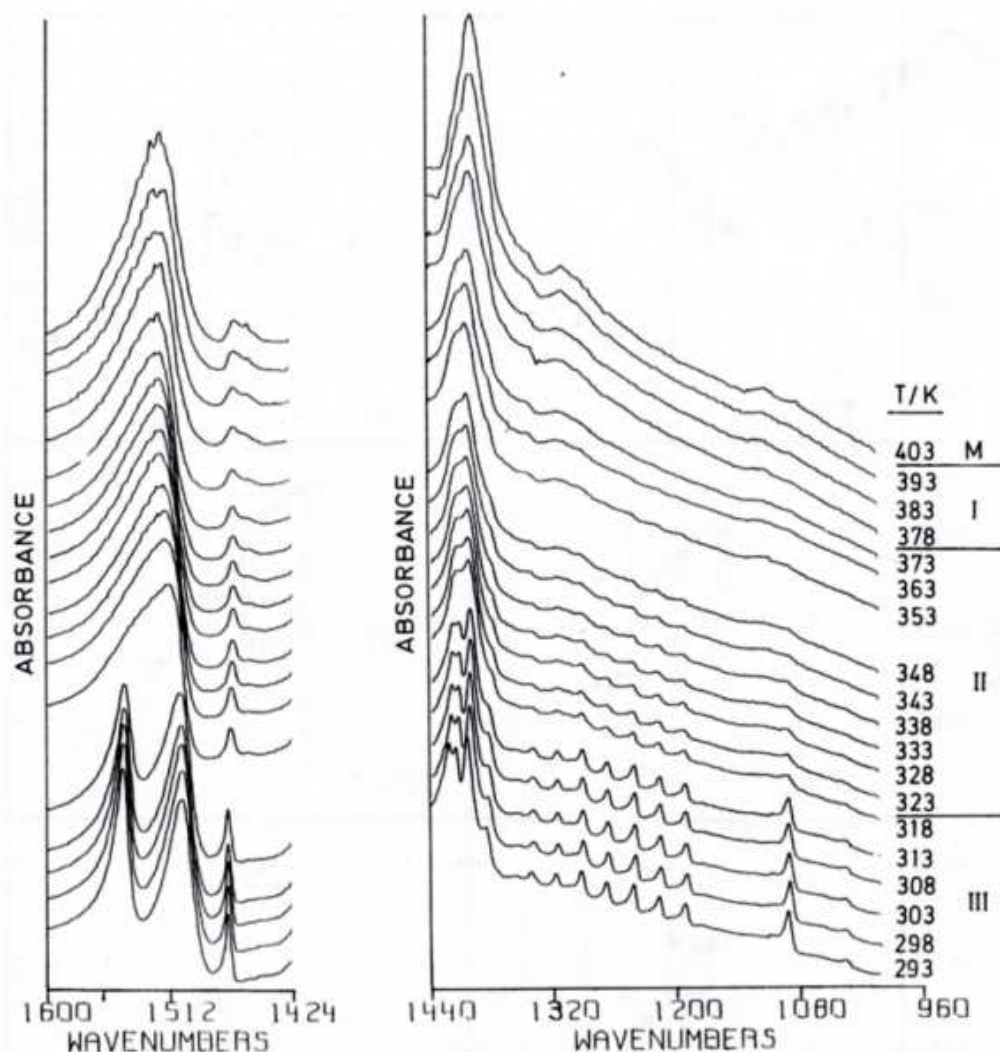


Figura 4.38. Espectro de FTIR mostrándose algunos modos vibracionales del TIC14 a las temperaturas indicadas. Los espectros han sido desplazados en el eje de ordenadas para su comparación.¹⁰²

En el espectro FTIR para el TIC14 (Fig. 4.38) se pueden observar los siguientes cambios: por una parte, las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica del grupo carboxilato ($\nu_{as} \text{COO}^-$ y $\nu_{sim} \text{COO}^-$), entre 1550 y 1505 cm^{-1} y entre 1415 y 1405 cm^{-1} , respectivamente, aparecen desdobladas en la fase sólida a baja temperatura (SIII), indicando la existencia de dos tipos de carboxilatos, como ocurría en la fase SII de los alcanoatos de plomo (II). Esta degeneración desaparece en la transición SIII-SII, donde

los grupos son totalmente equivalentes, lo que hace pensar en un cambio estructural. Por otra parte, las bandas de progresión de aleteo (“*wagging*”) de los CH₂ (siete para el TIC14, según lo predicho por Chapman),³⁷ entre 1350 y 1200 cm⁻¹, características de configuraciones “todo *trans*” y que se observan en la fase SIII, desaparecen paulatinamente a partir de la transición SIII-SII. También se observa la aparición de bandas alrededor de 1440 y 1306 cm⁻¹, debidas a aparición de defectos *gauche* (*g*) y estructuras “kink” (*g*⁺*tg*⁻ o *g*⁻*tg*⁺), respectivamente,⁵⁹ a temperaturas mayores que la de la transición SIII-SII. Así pues, la cadena se va “fundiendo” de una manera escalonada, como indican los datos calorimétricos. En el caso concreto del TIC14, la mayor entalpía se observa en la transición SIII-SII (tabla 4.12), lo que se explicaría por el comienzo de la fusión de la larga cadena alquílica de este compuesto. Sin embargo, la fusión completa de la cadena finaliza en la mesofase (LC), como se puede deducir de los espaciados *d* medidos por DRX y por la contribución entálpica que se observa todavía en la mesofase (Fig. 4.37).

En el análisis de estas sales, también se ha intentado definir las estructuras cristalinas de cada una de las fases sólidas que presentan estos compuestos. Por ello, Dorfler et ál.^{107,108} llevaron a cabo medidas por DRX en función de la temperatura en los compuestos de cadena media y larga (entre el TIC8 y el TIC22), resolviendo las estructuras para cada fase (parámetros de la celda unidad) a partir de los datos obtenidos en polvo. En este trabajo también se han realizado estas medidas de DRX, pero desde miembros de la serie con cadena más corta, entre el TIC3 y el TIC14. Los espaciados laminares (*d*) calculados para estos compuestos en función de la temperatura se muestran en la figura 4.37.A, indicándose las fases SII, SI y LC (también se indica SIII para los compuestos entre e TIC14 y TIC22).¹⁰⁷ En la figura 4.37.B se representan estos espaciados *d* en función del número de carbonos por cadena (*n*C) en las fases SI (a 380 K) y LC (450 K) para todos los compuestos, y en la fase SIII para TIC14-TIC22.

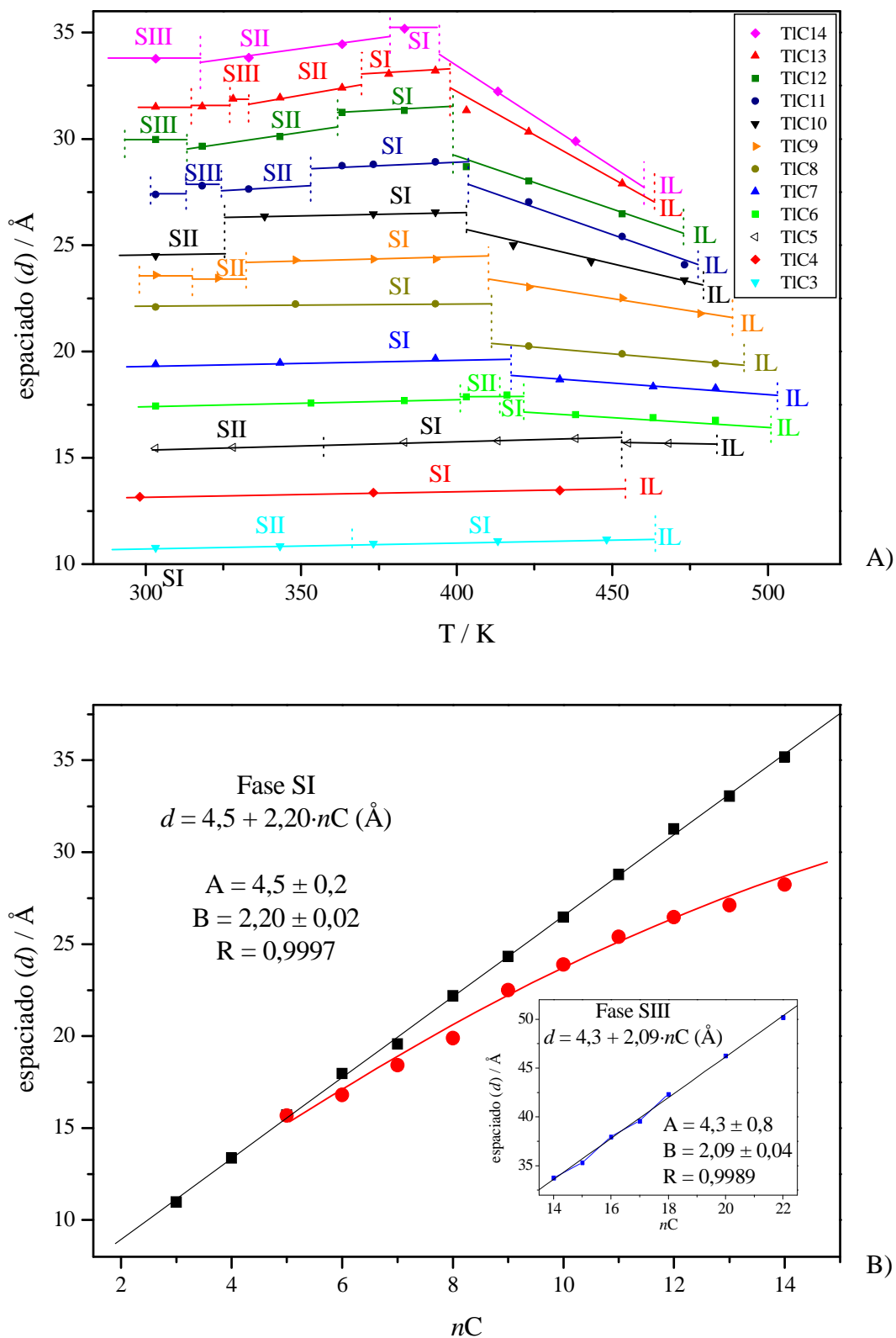


Figura 4.37. A) Espaciado (d) para los alcanoatos de talio (I) en función de la temperatura, indicándose las fases SII, SI y LC. B) Espaciado (d) en función de nC (número de átomos de carbono por cadena alquílica) en las fases SI (negro) a 380 K (salvo para el TIC6, a 415 K), y LC (rojo) 450 K. En B) se incluye, en la figura interior, el espaciado de la fase SIII (a T_{amb}) para los miembros TIC14-TIC22.¹⁰⁷

Como indican Dorfler et ál.¹⁰⁷ por ¹H-RMN y como se ve por espectroscopía FTIR (en este caso para el TIC14)¹⁰², en los miembros largos (con $n \geq 14$) la cadena alquílica parece encontrarse ordenada (es decir, con una configuración “todo *trans*”) en las fases sólidas a temperatura ambiente. El espaciado interlaminar d en la fase SIII para los miembros entre el TIC14 y TIC22, se representa en la figura interior de la representación 4.37.B. Se calcula que para esa fase el espaciado aumenta 2,09 Å entre un compuesto y el siguiente de cadena más larga. Si la cadena aumenta en un grupo metileno y éste entra en configuración *trans* y manteniéndose el eje longitudinal de cadena perpendicular a los planos laminares, el espaciado aumenta 1,27 Å (2,54 Å en la bicapa). Estos cálculos se realizan considerando una distancia C-C de 1,53 Å y un ángulo C-C-C de 112°. Al mantenerse en estos compuestos una configuración “todo *trans*” en las fases a temperatura ambiente, la diferencia en el aumento del espaciado por grupo CH₂ (2,09 Å, hasta un máximo teórico de 2,54 Å) únicamente puede ser debido a la inclinación de las cadenas. De esta manera, se calcula una inclinación de 35° del eje longitudinal de las cadenas con respecto los planos de las capas iónicas (α en la figura 4.33). Esta inclinación explica además perfectamente el ligero efecto par-impar que se observa en el espaciado en la fase SIII entre el TIC14 y el TIC22 (por el efecto Malkin, ver apartado 4.1.3.a).⁴⁵

Según puede verse en la figura 4.37.A la fusión total de la cadena alquílica se observa en la fase LC, pese a que por FTIR se demuestra que en los miembros de cadena intermedia ($6 \leq n \leq 13$) comienzan a existir ciertos defectos a temperaturas correspondientes a fases sólidas. La disminución del espaciado d en la fase LC es mayor según aumenta en número de átomos de carbono (n), lo que gráficamente se corresponde con un aumento de las pendientes de d vs. nC en la fase LC, y que es lo esperable, porque cadenas más largas permiten un mayor número de defectos. Esto se refleja en la representación 4.37.B, donde para la fase LC se observa una pérdida de la linealidad, para apreciarse un crecimiento exponencial del espaciado frente a la longitud de la cadena, similar al esperado en los hidrocarburos de cadena larga con ésta fundida.

Dorfler et ál.^{107,108} proponen en su estudio por DRX unas estructuras (deducidas por el método de Vand,¹⁰⁹⁻¹¹¹ a partir de los resultados de difracción en polvo de los compuestos) para las fases sólidas de los miembros de cadena media y larga ($n = 8-18, 20$ y 22). Estas estructuras propuestas, para las fases sólidas SIV a SI, son laminares con una celda monoclinica. Estos autores proponen en todas las fases sólidas una

configuración “todo *trans*” para las cadenas alquílicas, aunque se ha demostrado anteriormente por FTIR que ese orden se pierde paulatinamente desde las fases sólidas de más baja temperatura.¹⁰² Sin embargo, dado que la estructura de las celdillas unidad es mantenida por la parte iónica de estas sales orgánicas (cationes TI⁺ y aniones COO⁻) la “fusión escalonada” de la cadena puede ser perfectamente compatible con las estructuras propuestas (celdas unitarias y parámetros). Los parámetros de celda propuestos por estos autores para las fases sólidas SIII, SII y SI de los compuestos entre el TIC8 y el TIC22 se indican en la tabla 4.14; las estructuras son monoclinicas, por lo que $\alpha = \beta = 90^\circ$; no se indica en dicha tabla el parámetro *c*, que varía lógicamente con el número de átomos de C del alcanoato de talio (I).

Tabla 4.14. Parámetros de de celda comunes para los alcanoatos de talio (I) en las fases SIII-SI.¹⁰⁷ Se indica también el área por cabeza polar (*S*) según el empaquetamiento propuesto.

Fase sólida	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	γ / °	<i>S</i> / Å ²
SIII	10,3	8,9	109,7	22,9
SII	10,8	8,9	108,4	24,0
SI	13,5	8,6	124,6	29,0

Según se puede extraer de estos datos, las transiciones sólido-sólido parecen acarrear cambios en la estructura (celda unidad) y, a la vez, como se aprecia por calorimetría adiabática y FTIR, parte de la fusión de la cadena. En la fase SI para todos los compuestos estudiados se sabe que las cadenas poseen multitud de defectos. De la gráfica 4.37.B se extrae una variación en el espaciado *d* de 2,20 Å por dos grupos metilenos (uno en cada cadena de la bicapa; 1,10 Å por CH₂) en la fase SI. Para explicar ese valor comparado con el de 2,54 Å (dos grupos metileno en configuración *trans* y sin inclinación de la cadena) podríamos pensar en la inclinación de la cadena o en la formación de defectos, o en una combinación de ambas.

En el caso en el que no existiera inclinación (el vector director de las cadenas perpendicular a los planos laminares) podría calcularse la población de defectos *gauche* de la cadena. Como se ilustra en la figura 4.38, a partir siempre de una distancia C-C de 1,53 Å y de un ángulo en C-C-C de 112°, la contribución de un grupo CH₂ es de 1,27 Å en configuración *trans*, y de 0,64 Å en configuración *gauche*. Imponiendo como condiciones que en la cadena se produzcan defectos tipo “*kink*” (g^+tg^- o g^-tg^+)⁵⁹ o “*jog*”, es decir, aquéllos que mantengan el eje longitudinal de la cadena perpendicular a los

planos, para una variación media de $1,10\text{\AA}$ en SI, se calcula una contribución de 46 % de CH_2 en configuración *trans* y un 54 % en *gauche*. Es decir, la cadena tendría la mitad de sus grupos CH_2 con defectos *gauche* (inferior al límite del 66,7% *gauche*, de acuerdo a la distribución de Boltzmann; ver apartado 4.5.2), lo que es compatible con lo observado por calorimetría adiabática y FTIR. Este cálculo podría suponer que los primeros grupos CH_2 próximos al carboxilato estén en posición *trans*, y el resto de la cadena “fundida”.

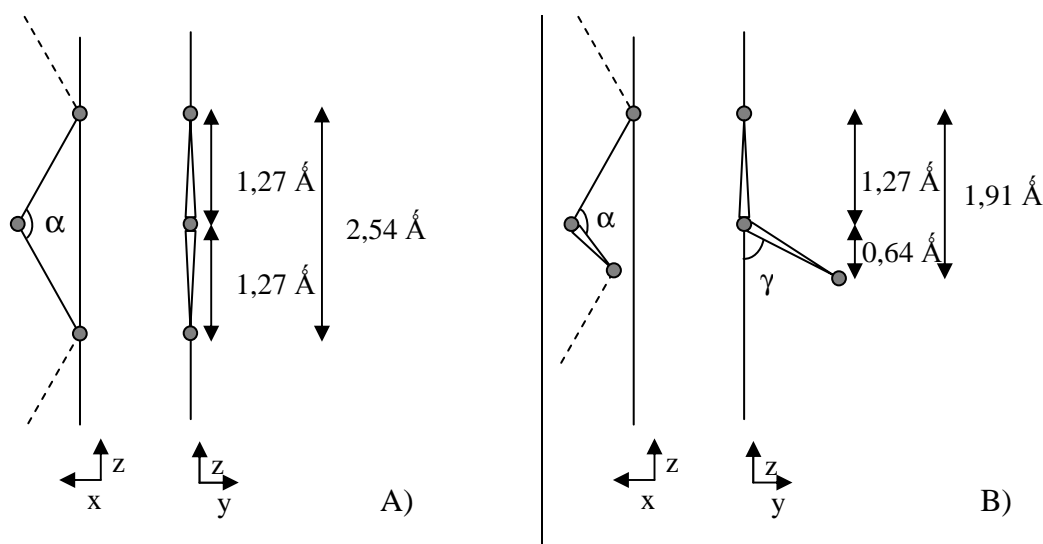


Figura 4.38. Contribución al espaciado para un grupo metileno (CH_2 , esferas en el dibujo) en configuración *trans* (A, $1,27\text{\AA}$) y en configuración *gauche* (B, $0,64\text{\AA}$). En B, la torsión (γ) es de 60° .

En un trabajo realizado por Klose et ál.,¹¹² por medidas de ^1H -RMN y ^{205}Tl -RMN en estado sólido en tres miembros de la serie TICn (TIC12, TIC14 y TIC22), se estiman dos o tres defectos *gauche* por cadena en la fase SII. Según este trabajo, las fases sólidas a temperatura ambiente se caracterizarían por tener las cadenas alifáticas en una configuración “todo *trans*”. Esto también es compatible con lo calculado anteriormente para la fase SI, donde el número de defectos sería mayor que en SII (en SI la cadena estaría fundida en un 50 % aproximadamente para acabar de presentar el número de defectos totales progresivamente en la mesofase).

Todo esto podría ser explicado por los parámetros de celda estimados para estos compuestos (tabla 4.14). Así, el *área por cabeza polar* va aumentando entre las estructuras SIII, SII y SI ($22,9$, $24,0$ y $29,0\text{\AA}^2$, respectivamente), lo que genera un volumen libre a las cadenas paulatinamente mayor en cada fase sólida, lo que permitiría

la formación de defectos en las cadenas, y que en cualquiera de las fases es mucho mayor que en las fases “rotator” (donde el *área molecular* es del orden de 20 \AA^2)⁶⁶.

En conclusión, la conjugación de todos los resultados que se han obtenido en el análisis de la serie TICn permite formular las siguientes conclusiones: las fases sólidas a más baja temperatura presentan orden conformacional *trans* en las cadenas. En algunos compuestos el desorden en las cadenas es considerable ya a temperatura ambiente, sobre todo en aquellos entre el TIC16 y el TIC12. El desorden o fusión de las cadenas se aprecia como un fenómeno no-cooperativo, por lo que varias fases sólidas, según qué compuesto, pueden ser consideradas fases “condis” (con desorden conformacional interno). En este sentido, la evaluación de la entalpía y entropía residual (movimiento conformacional interno no-cooperativo) añade una contribución entálpica y entrópica al proceso de fusión escalonada que hace que esta serie alcance los valores similares a los de otros compuestos con cadenas alquílicas, como se ha indicado.

Finalmente, como se observa por DRX, la fusión total de las cadenas se completa en la mesofase de cristal líquido, por la disminución progresiva que se aprecia en el espaciado. Esta fase de cristal líquido se define por todos los autores como “neat” o “tipo esmética A”, lo que también se ha comprobado en este trabajo.

El complejísimo comportamiento de los alcanoatos de talio (I), junto con el de los de plomo (II), clarifica un poco más el conocimiento de este tipo de compuestos como son las sales orgánicas.

4.3. Alcanoatos de litio: LiCn

Aunque el análisis térmico de los alcanoatos de litio se ha realizado con anterioridad, tanto por Calorimetría Adiabática,¹¹³⁻¹¹⁵ como por DSC,¹¹⁶⁻¹¹⁹ todavía en la actualidad hay lagunas en cuanto a la naturaleza y comportamiento de algunas de las fases en los distintos miembros de la serie LiCn. En este trabajo se han detectado estas dificultades, a pesar de que las sales de litio han sido empleadas aquí únicamente para la construcción de diagramas de fase con los correspondientes alcanoatos de talio (I) y de otros cationes, por lo que el objetivo del análisis de dichas sales puras era el de corroborar los datos ya reportados. El interés radica en el tamaño del Li⁺, el catión metálico más pequeño conocido.

4.3.1. Resultados obtenidos

Los datos térmicos, medidos por DSC en este trabajo, para las sales de litio utilizadas en el estudio de los diagramas de fase se muestran en la tabla 4.15.

Tabla 4.15. Datos térmicos obtenidos para los alcanoatos de litio.

LiCn	Transición	T / K	$\Delta_{\text{trs}}\text{H} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}\text{S} /$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
LiC3	a) <i>SII - SI</i> *	549,1 ± 0,7	3,2 ± 0,1	5,7 ± 0,2
	<i>SI - IL</i>	606,1 ± 0,5	16,4 ± 0,2	27,1 ± 0,4
	b) <i>SII - SI</i> *	549,7 ± 0,7	3,1 ± 0,1	5,6 ± 0,2
	<i>SI - IL</i>	606,4 ± 0,5	16,3 ± 0,2	26,9 ± 0,4
LiC4	<i>SI - IL</i>	591,0 ± 0,5	21,1 ± 0,1	35,7 ± 0,2
LiC5	<i>SII-SI</i>	205,5 ± 0,5	1,31 ± 0,05	6,3 ± 0,3
	<i>SI - SI'</i>	325,2 ± 0,7	3,0 ± 0,1	9,3 ± 0,3
	<i>SI' - IL</i>	576,5 ± 0,3	21,74 ± 0,03	37,71 ± 0,07
LiC10	<i>SII - SI</i>	309,0 ± 0,2	3,54 ± 0,04	11,5 ± 0,2
	<i>SI - IL</i>	519,8 ± 0,6	31,0 ± 0,4	59,7 ± 0,8
LiC14	<i>SIII-SII</i>	366,7 ± 0,3	9,0 ± 0,2	24,5 ± 0,6
	<i>SII - SI</i>	492,0 ± 0,6	17,5 ± 0,4	35,5 ± 0,9
	<i>SI - IL</i>	504,4 ± 0,4	18,6 ± 0,3	36,9 ± 0,6

* Referido al primer calentamiento

comenzó a esa temperatura para asegurar que estas muestras no captaban agua del ambiente.

Para estos compuestos también se midieron por DRX los espaciados interlaminares (d) en función de la temperatura. Estas medidas se muestran en la figura 4.47.

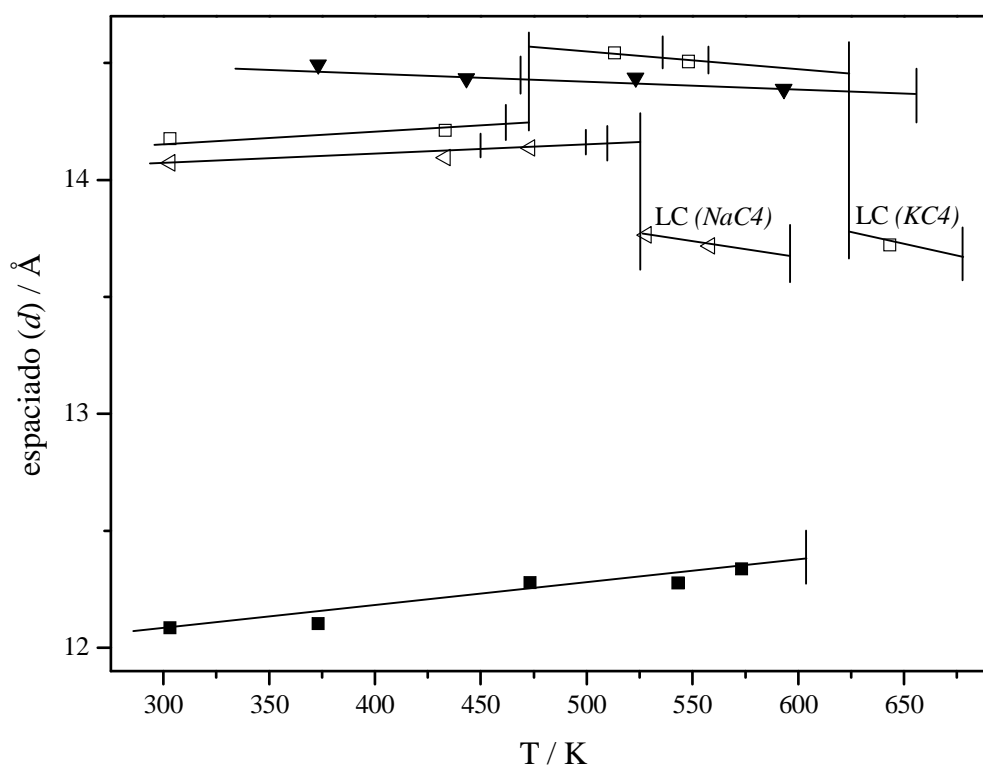


Figura 4.47. Espaciado (d) entre capas para el NaC4 (\triangleleft), KC4 (\square), RbC4 (\blacktriangledown) y Ca(C4)₂ (\blacksquare), en función de la temperatura. En la figura se indican también las fases de cristal líquido (LC) para el NaC4 y el KC4.

Sorprende la diferencia entre los valores de d para el Ca(C4)₂ y el resto de butanoatos alcalinos, con valores mayores. También es llamativo el incremento de d entre las fases SIV y SIII del KC4. Es importante apuntar que el espaciado para el LiC4 (alrededor de 12,2 Å) es mucho menor que para el resto de homólogos alcalinos, por lo que puede sospecharse una diferente estructura para este compuesto, respecto al resto.

Los alcanosatos de los metales alcalinos, también conocidos como jabones alcalinos, son de los más estudiados de todas las sales orgánicas. Se caracterizan por presentar a) estructuras con la cadena ordenada (“todo *trans*”) a T_{amb} , b) multitud de transiciones sólido-sólido a temperaturas superambientales y c) una fase de cristal

líquido iónico con un estructura “neat” o “tipo esméctico A” (a partir de $n \geq 4$ para NaCn y KCn , $n \geq 5$ para RbCn y $n \geq 6$ para CsCn). La estructura de estas familias de sales es en bicapas (iónicas y lipídicas), como las anteriormente definidas para los alcanosatos de plomo (II), de talio (I) y de litio. De estas sales de cationes alcalinas se conoce perfectamente, en concreto, la estructura de los alcanosatos de potasio (KCn), de los que se han obtenido varios monocristales y existen datos de las celdas unitarias de la los miembros pares desde el KC4 hasta el KC18 .¹⁴⁹⁻¹⁵² En la figura 4.48 se muestra la celda unidad para la forma A del KC10 , obtenida por DRX en monocristal.

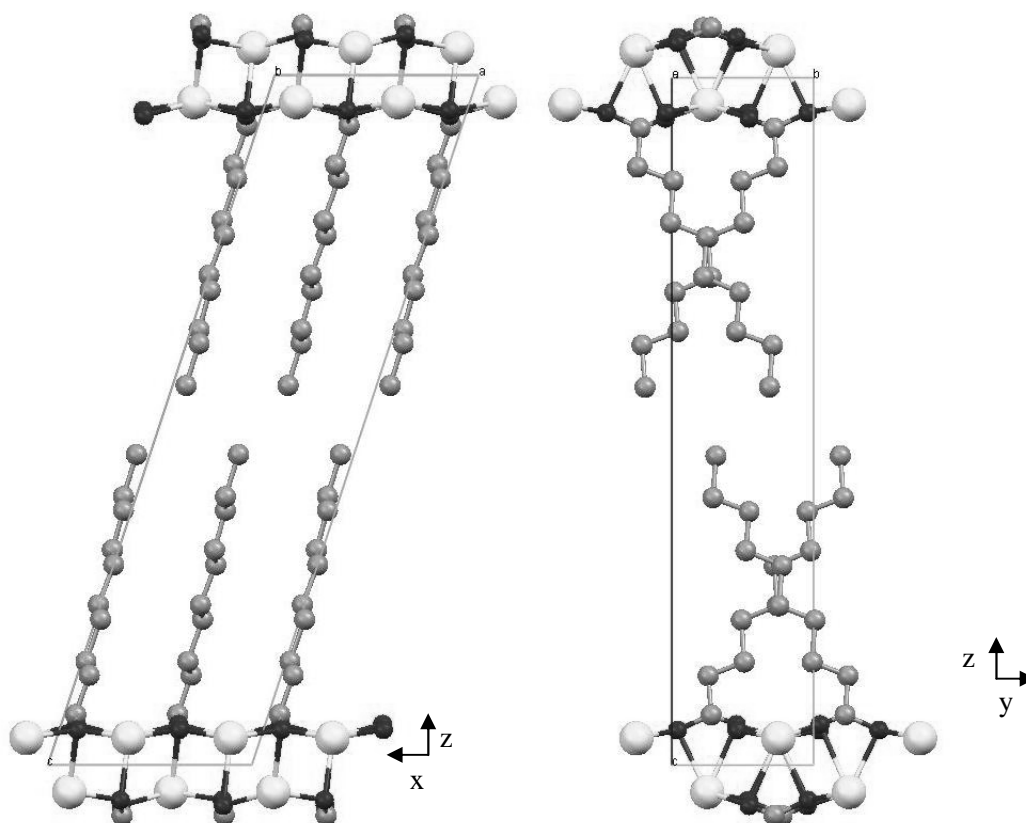


Figura 4.48. Celda unitaria para el KC10 en la forma A, obtenida por DRX en monocristal. Se excluyen los átomos de H para una mejor visualización de la estructura.¹⁵⁰ Los colores para los distintos átomos son blanco, negro y gris para K, O y C, respectivamente.

Se observa claramente en la figura anterior la disposición en bicapas, la disposición en zigzag de los iones, la coordinación 6 para los cationes y la gran inclinación de las cadenas alquílicas (debido a que el plano formado por los átomos de O y C del carboxilato se encuentra perpendicular a las capas). Esta disposición guarda cierto parecido con las estructuras de los alcanosatos de plomo (II), salvo por la gran inclinación de las cadenas.

Las estructuras cristalinas propuestas en la bibliografía para las series NaCn, RbCn y CsCn no difieren de la anterior (KCn),^{139,150,153-160} encontrándose variaciones en la inclinación de la cadena alquílica respecto a las capas. A continuación, en la figura 4.49 se muestra el espaciado para las series de jabones alcalinos en la fase cristalina a temperatura ambiente y en la de cristal líquido.

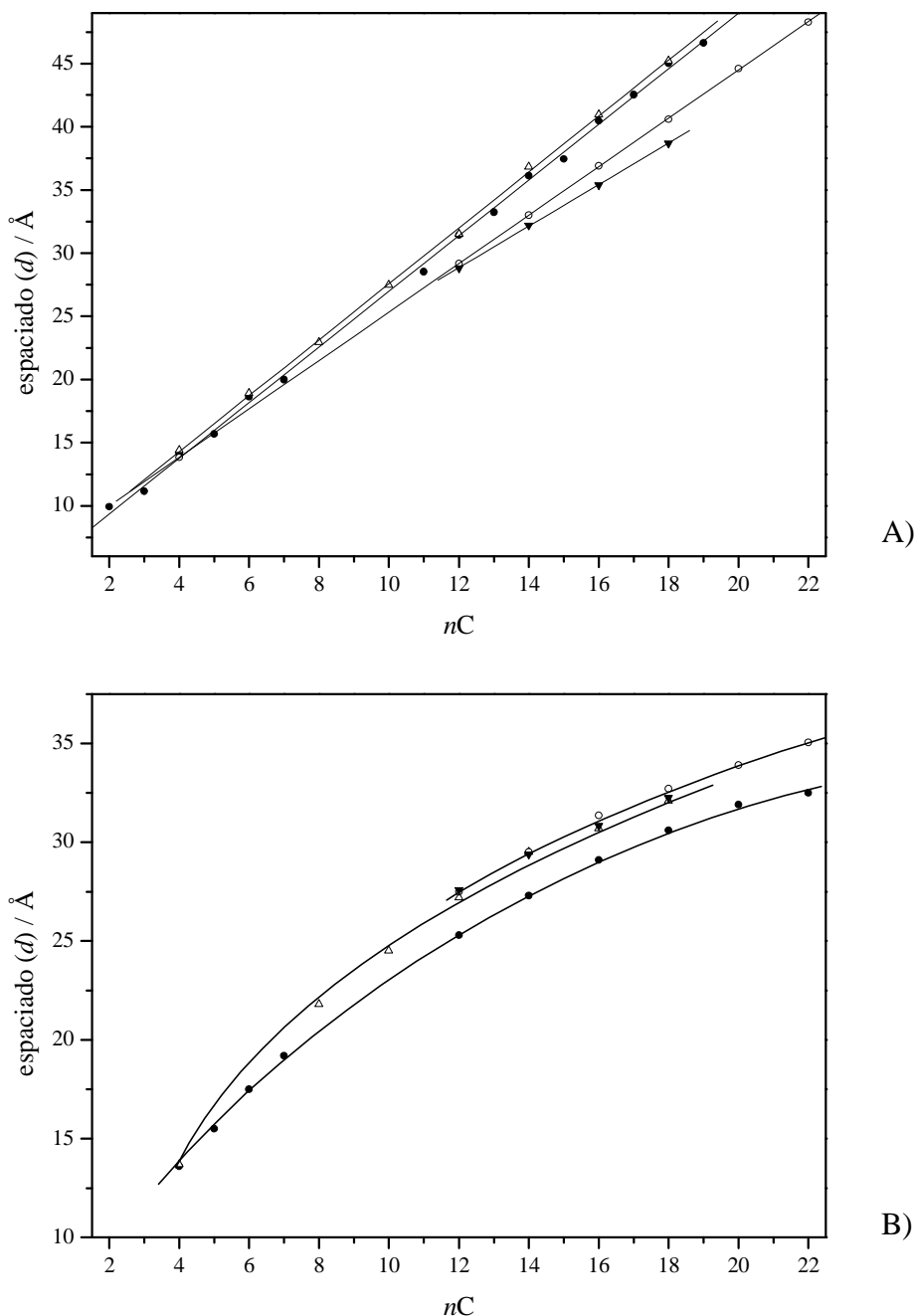


Figura 4.49. Espaciados interlaminares (d) en la fase cristalina a temperatura ambiente (A) y en la fase de cristal líquido a unos 573 K (B) para los alcanos de cationes alcalinos (MCn), donde ●, △, ○ y ▼ corresponden a las series de Na, K, Rb y Cs, respectivamente. Datos extraídos de la bibliografía,^{139,150,153-157} y obtenidos en este trabajo para el NaC4, KC4 y RbC4.

A partir de la representación 4.49.A se puede calcular la inclinación de las cadenas en la fase cristalina en cada una de las series expuestas, considerando en todas ellas que la cadena se encuentra perfectamente ordenada. En la tabla 4.17 se indica la inclinación del eje de las cadenas respecto a los planos (α), a partir de las pendientes de los ajustes lineales para cada una de las series.

Tabla 4.17. Aumento en el espaciado d (en la bicapa) por grupo CH_2 (n) e inclinación del eje longitudinal de la cadena respecto a los planos laminares (α) para los alcanosatos de metales alcalinos.

Serie MCn	Pendiente ($\text{\AA} / n$)	$\alpha / ^\circ$
NaCn	2,20	30
KCn	2,14	33
RbCn	1,92	41
CsCn	1,65	49

La ordenación en capas no se pierde en las diferentes fases sólidas en las diferentes series (esta estructura es también común para los derivados de estos alcanosatos, por ejemplo en los α -cetoalcanosatos de sodio)¹⁶¹. Las diferencias que se observan son únicamente diferentes inclinaciones de las cadenas. La fusión total de la cadena alquílica se observa en todos los compuestos en la fase esméctica. En la figura 4.49.B se aprecia la pérdida de la linealidad del espaciado respecto a la longitud de las cadenas, debido al aumento en la formación de defectos según la cadena se hace más larga, como se aprecia en la serie TICn .

Por último, la estructura a temperatura ambiente en la serie $\text{Ca}(\text{Cn})_2$ es también en bicapa, con una configuración “todo *trans*” en las cadenas y sin inclinación del eje longitudinal de dichas cadenas respecto a las capas, como se deduce del aumento del espaciado por grupo metileno ($2,54 \text{\AA} / n$).¹⁶² En esta serie se observan también varias transiciones sólido-sólido, pero no así la formación de una fase de cristal líquido, previa a la de líquido isotrópico.

4.5. Discusión general sobre los alcanosatos metálicos

A lo largo de los diferentes apartados de este capítulo, referido a diferentes series de alcanosatos metálicos, se ha realizado un análisis exhaustivo en el que se han visto muchos aspectos concernientes a las estructuras en las diferentes fases que presentan estos compuestos.

Finalmente, para concluir este capítulo, se van a tratar brevemente en este apartado dos aspectos estructurales en el tipo de compuestos estudiados, como son: a) la estructura en la fase de cristal líquido esméctico que se observa en la mayoría de alcanosatos metálicos, y b) el tipo de desorden conformacional en las cadenas (diferencias entre las fases “condis” y “rotator”).

4.5.1. Estructura en la fase esméctica

Los primeros estudios sistemáticos de las diferentes series de alcanosatos metálicos en todas sus fases fueron realizadas por Skoulios et ál.^{137,154,155,163} Y concretamente estos autores propusieron por primera vez una estructura para la mesofase de los alcanosatos de sodio de esta manera: “los grupos polares se localizan en una doble capa, dentro de láminas indefinidas, paralelas y equidistantes, separados por las cadenas parafínicas en estado líquido”.¹⁵⁴ Se comienzan entonces a utilizar términos como estructuras “laminar cristalina”, “laminar lábil”, “en discos”, “en cintas (*ribbons*)”, etc.

Ubbelohde et ál.^{145,164-171}, llevaron a cabo un amplio estudio por DRX; propusieron la estructura en “sándwich” en la que vieron un aumento del “*área por cabeza polar*” o “*área de empaquetamiento nominal*” (S) entre las diferentes fases de los alcanosatos de sodio y unas disminuciones correlativas en las distancias interlaminares, sobre todo en la transición correspondiente a la fusión (SI-LC); esto se explicó por la formación de defectos en las cadenas alquílicas y rotación en distintos segmentos de las mismas en la fase de cristal líquido (LC), que, a la vez que producen un acortamiento en los espaciados, implican un aumento de S entre una fase cristalina

(SI) y la fase LC, parecido a lo que se observó en las membranas lipídicas (S es unas 1,5 veces más grande si las cadenas son fluidas que si están congeladas);¹⁷² S aumenta, además, cuanto mayor es la cadena alquílica, como se aprecia en los estudios llevados a cabo por los grupos de Skoulios y Ubbelohde.^{137,139,150,154-157,163,166} En la figura 4.50 se representa el *área por cabeza polar* (S) para las fases cristalinas a temperatura ambiente y las de cristal líquido en diferentes alcanosatos alcalinos de diferente longitud de cadena. En esta figura se puede apreciar cómo en estado cristalino S se mantiene constante en cada una de las series en estado cristalino, aumentando cuanto mayor es el catión alcalino, excepto para el caso de la serie LiCn; esto probablemente sea debido a que la estructura iónica en las sales de litio y sodio la mantienen los aniones (más voluminosos que ambos cationes). Por otra parte, S aumenta claramente con n en la fase de cristal líquido de un modo similar en todas las series, lo que refuerza la hipótesis planteada por Ubbelohde et ál.; así, las cadenas necesitan un mayor volumen cuanto más largas sean, por la formación de defectos, lo que supone un incremento en el *área por cadena*.

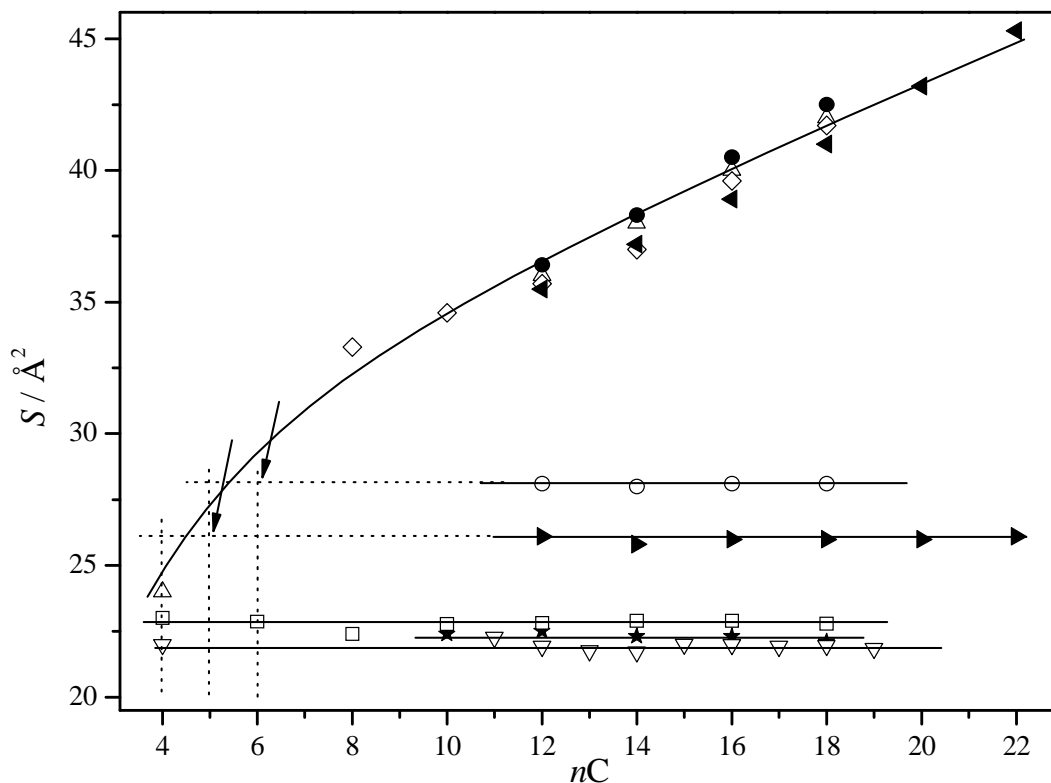


Figura 4.50. Área por cabeza polar (S) para las fases sólida cristalina a temperatura ambiente (SC) y de cristal líquido (LC), a unos 583 K, para los alcanosatos de cationes alcalinos (MCn), donde \star , ∇ , \square , \blacktriangleright y \circ : SC de alcanosatos de Li, Na, K, Rb y Cs, respectivamente; y \triangle , \diamond , \blacktriangleleft y \bullet : LC de alcanosatos de Na, K, Rb y Cs, respectivamente. Datos extraídos de la bibliografía.^{137,139,150,154-157,163,166}

La explicación por la que el termotropismo comienza en las series RbCn y CsCn para valores de n de 5 y 6, respectivamente, la encontramos en esta figura: la magnitud de S en la mesofase varía muy poco cualquiera que sea el catión alcalino (excepto en el caso del Li); se puede, así, ajustar esos valores de S a una curva. El *área por cabeza polar* es siempre mayor en la fase esméctica que en la cristalina (donde se mantiene un valor constante de S para los miembros de una misma serie), lógicamente, por lo que los primeros valores de n donde se cumple esa condición en las series RbCn y CsCn son 5 y 6, respectivamente. Esos valores se indican con flechas en la figura 4.50.

Por otra parte, en todos estos trabajos quedó demostrado que, en general, los alcanosatos alcalinos experimentan un complejo proceso de “fusión gradual” que incluye una fase de cristal líquido (con las cadenas fundidas) seguida de la fusión de la capa iónica en el punto de isotropización (“*clearing*”).

Basándose en los estudios anteriores, Busico et ál. propusieron un modelo electrostático simple para explicar la estructura en la fase de cristal líquido.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Según estos autores, la entropía aumenta según crece el *área por cabeza polar* (S). Si la temperatura aumenta, el incremento en la entropía conformacional (aparición de defectos) hace que las cadenas alquílicas ejerzan una “presión lateral” con el consiguiente aumento en el área S . Según estos autores: “mayores valores de S suponen mayores distancias entre los iones y, por lo tanto, mayores energías electrostáticas molares; esto debe ser equilibrado por la correspondiente ganancia en la entropía conformacional de las cadenas alquílicas”. De esta manera, Busico et ál. proponen posibles modelos para el empaquetamiento de las capas iónicas en estos compuestos: uno de ellos con una estructura similar a la de los mismos compuestos en estado cristalino (doble capa iónica), como se muestra en la figura 4.51.A (S corresponde al producto de los lados a y b, ambos iguales y equivale al *área por cadena*, S'); el otro presenta una disposición en una única capa iónica, con las cadenas apuntando alternativamente en direcciones opuestas (Fig. 4.51.B); en este caso, S' tiene un valor doble al de S . El primer modelo, en doble capa iónica, serviría para explicar el empaquetamiento en la mesofase de los alcanosatos de cadena corta, y el segundo, en capa simple, para aquellos con cadena más larga.

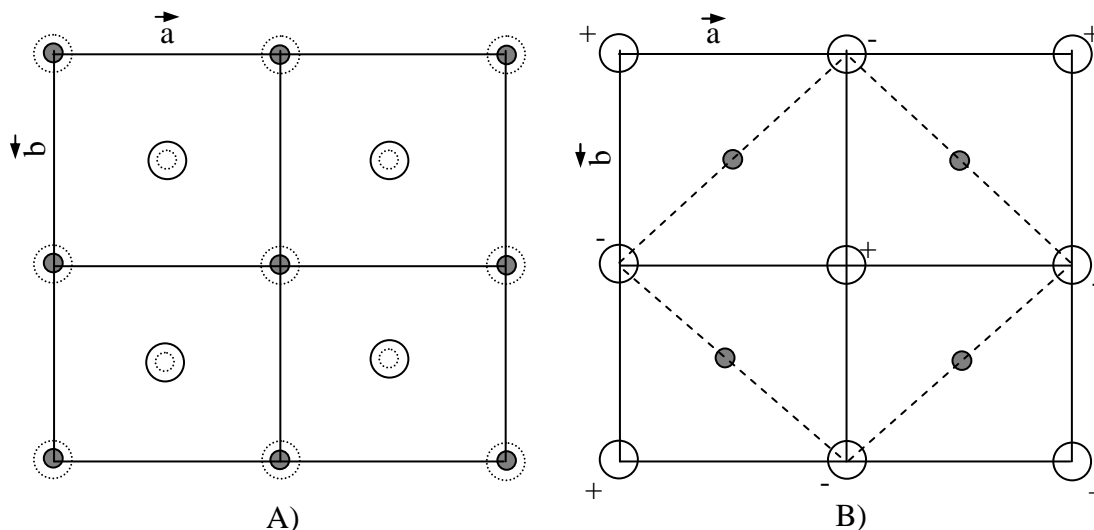


Figura 4.51. Modelo de empaquetamiento iónico en las fases de cristal líquido en los alcanosatos metálicos (vista en el plano XY); los círculos blancos corresponden a los aniones carboxilato y los grises a los cationes metálicos. A) Empaquetamiento en doble capa; los iones con líneas de puntos se colocarían en la capa inferior. B) Empaquetamiento en una capa simple, donde + y - representan la dirección de las cadenas (arriba y abajo, respectivamente); se indica también el área por cadena (S') con líneas de puntos.

Por otra parte, debido a la naturaleza iónica de estos compuestos, estos autores proponen una estructura denominada como *esmética II* para la fase que aparece tras la isotropización o “clearing”. Esta fase tendría un empaquetamiento irregular en capas iónicas, agrupadas en pequeños dominios cuya longitud lateral tendría un valor de unos 200-300 Å (lo cual explicaría que dicha fase no fuera birrefringente), y con rápida difusión de las moléculas entre diferentes capas.

Estos autores excluyen interacciones electrostáticas de largo alcance entre capas iónicas adyacentes (como sugerían Ubbelohde et al.),¹⁶⁶ ya que no observan fuerzas significativas entre capas separadas más de 5 Å en un fluido hidrocarbonado.

Por último Jonas et al.^{153,176-181} proponen un modelo casi igual al anterior, a partir de estudios por RMN de relajación de ^1H , ^2D y ^{23}Na y por cálculos teóricos. En este caso también se habla de una doble capa iónica para los alcanosatos de cadena corta (Fig. 4.52.A y B) y de una capa simple para los de cadena larga (4.52.B). Estas estructuras difieren únicamente con las propuestas por Busico et al. en la organización de los iones en las capas.

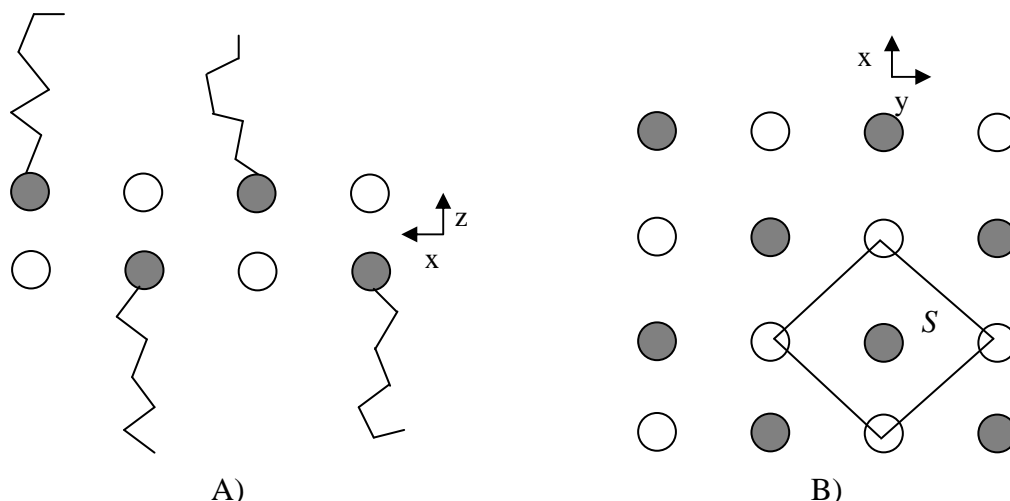


Figura 4.52. Modelo de “cuasi-cristalino” en doble capa para el empaquetamiento iónico en las fases de cristal líquido en los alcanosatos metálicos. Los cationes metálicos se representan con los círculos blancos y los aniones carboxilato con grises. En la proyección XY se muestra S , el área por cabeza polar.

Estos autores plantean esta distribución para explicar el incremento en las constantes cuadrupolares de acoplamiento (QCC) del ^{23}Na según aumenta S . A partir de cálculos de QCC de ^{23}Na en función de S en estructuras en doble capa o capa simple, proponen una estructura en doble capa se para los alcanosatos de sodio con $n \leq 7$. Los autores detectan la desaparición del desdoblamiento cuadrupolar del ^{23}Na tras la transición de cristal líquido a “líquido isortrópico”, lo que sería compatible con una rápida difusión de los iones Na^+ en la estructura *esméctica II* propuesta por Busico et ál. También detectan evidencias de “estructuras locales” en los fundidos de los alcanosatos de cadena corta, por estudios de relajación por ^2D -RMN.

Tras todos estos trabajos, parece claro que el empaquetamiento de las cabezas iónicas (menor según aumenta la longitud de las cadenas) es el responsable de la aparición de la mesofase “*neat*” en este tipo de compuestos. Sin embargo, estos estudios han sido llevados a cabo únicamente en unos pocos alcanosatos de sodio y, a pesar de ser orientativos y seguramente extensibles para otros alcanosatos similares, sería de altísimo interés llevar a cabo análisis del mismo tipo en otras sales para tratar de elucidar la distribución molecular en la fase de cristal líquido “*neat*”.

Por último, cabe resaltar que, en base a las propiedades mesógenas de los diferentes alcanosatos metálicos, Mirnaya et ál.^{77,84} establecieron una correlación empírica sobre la capacidad de estos compuestos para formar fases esmécticas en

función de los parámetros de los aniones y cationes que las constituyen. Examinando la polarizabilidad de los cationes, z_c/r_c^2 , y la proporción de radios de los contraiones, r_c/r_a , establecieron una relación que consiste esencialmente en que las mesofases iónicas pueden existir en fundidos de sales de alcanosatos puros si $z_c/r_c^2 < 1,05$ y $r_c/r_a < 0,4$.¹⁸² Esta regla es aproximada ya que, en primer lugar, no tiene en cuenta ni el monotropismo (formación de fases de cristal líquido por sobreenfriamiento) ni el mesomorfismo potencial (formación de fases ILC inducida por la adición de un segundo componente); en segundo lugar, el uso de los radios aniónicos en la aproximación cuasi-globular a la envoltura de repulsión del anión alcanosato propuesta por Duruz et ál.¹⁴⁵ ofrece malos resultados para homólogos con $n > 3$, por lo que, para esos casos, los autores consideran la longitud (L_a) en vez el radio del anión. Ésta es calculada de la siguiente manera, tal como proponen tanto Ellis¹³ como estos mismos autores, a partir de unas distancias de enlace C-H, C-C y C-O de 1,09, 1,53 y 1,36 Å, respectivamente, y un ángulo de enlace C-C-C de 112°. El cálculo de L_a sería el siguiente:

$$L_a = 1,09 (C-H) + (n-1) \cdot \text{sen}(112^\circ/2) \cdot 1,53 (C-C) + 1,36 (C-O)$$

Considerando así numerosas series de alcanosatos metálicos (monovalentes y bivalentes) y los parámetros anteriormente expuestos para cada uno de los cationes y aniones de sus miembros, estos autores encuentran la siguiente relación final:

$$\frac{r_c / L_a}{z_c / z_a} < 1/3 \quad \text{para } r_c > 0,6 \text{ \AA}$$

Con esta última condición ($r_c > 0,6 \text{ \AA}$) quedarían excluidas de esta regla dos series de sales: LiCn y Zn(Cn)_2 .

Esta regla, aunque es totalmente empírica y únicamente considera el tamaño y la carga de los iones, funciona bastante bien para la mayoría de alcanosatos considerados.

En este sentido, sería muy interesante formular una regla similar que tuviera en cuenta otros factores además de los propuestos, como, por ejemplo, el carácter metálico de los cationes. Así, algunos iones como el Tl^+ o el Pb^{2+} , que dan lugar a enlaces menos iónicos que los alcalinos o alcalinotérreos, presentan propiedades más dispares con respecto a aquellos alcanosatos metálicos, con temperaturas de fusión y "clearing" muchísimo menores.

4.5.2. Formación de defectos en las cadenas. Fases “condis” y “rotator”

A lo largo de las secciones correspondientes a las series de alcanatos de plomo (II) y talio (I) se ha descrito fundamentalmente el proceso de fusión escalonada[§] de los compuestos donde la propia cadena alquílica evoluciona de distinta manera a lo largo ese proceso de fusión. En la serie de los alcanatos de plomo (II) se encuentra la fase “rotator”, en la que las moléculas rotan, permitiendo la formación discreta de algunos defectos en la cadena, como son “kink”, “gauche final”, “jog”, etc.⁶⁰ (ver apartado 4.1.3.b). Esta formación de defectos es muchísimo menor que en el caso de las fases “condis” de los alcanatos de talio (I). Como se ha explicado en el apartado 4.2.2, en la fase SI de estos compuestos, previa a la de cristal líquido, se puede calcular una cantidad de defectos *gauche* del 50 % aproximadamente.

Una de las razones por las que se produzca esta diferencia en la formación de defectos entre ambas series puede ser el distinto empaquetamiento que producen los cationes Pb^{2+} y Tl^+ , lo que denominaremos *factor estérico*. Esto se hace patente en el valor del *área por cabeza polar* (S): 18 y 22,9 Å² para la serie $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ y TlCn , respectivamente, en la fase cristalina a temperatura ambiente, y 21,5 y 29 Å², respectivamente, en la fase previa a la fusión.^{9,107} Esta diferencia se debe al menor tamaño del Pb^{2+} que el Tl^+ y, fundamentalmente, al doble número de cadenas de alcanato (Cn^-) en la serie de plomo (II) que en la de talio (I), como exigencia de electroneutralidad. Recordemos que un valor mayor de S ofrece un mayor espacio a las cadenas para formar defectos. El valor de S en la fase SI (anterior a la de cristal líquido) en los alcanatos de talio (I) es del orden de algunas de las expuestas para la fase de cristal líquido (ver apartado 4.5.1.). Esto supone que, aunque se mantiene la rigidez de la capa iónica, las cadenas tienen un gran espacio para formar defectos. El impedimento estérico en la serie $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ es mucho mayor que en la serie TlCn .

Por otra parte encontramos el *factor térmico*: se puede estimar la formación de defectos mediante cálculos de población de niveles para las diferentes conformaciones

[§] Proceso de fusión escalonada (“*step-wise melting process*”): se entiende por tal el conjunto de procesos que suceden en el compuesto desde una estructura cristalina perfectamente ordenada a temperaturas cercanas a 0 K hasta que se transforma en líquido isotrópico. Es típico de las sales orgánicas; en algunos casos el proceso puede ocurrir en un paso (fusión simple), como en los alcoholes, mientras que en otros el número de pasos puede ser muy elevado (como en la serie TlCn), con aparición de mesofases.

trans y *gauche* (g^+ y g^-) en función de la temperatura, a través de la expresión de Maxwell-Boltzmann. Esta ecuación establece la siguiente relación para la población de niveles:

$$\frac{n_i}{n_T} = g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

donde n_i es el número de partículas en el nivel i , n_T el número total de partículas, g_i la degeneración del nivel i (nº de niveles con la misma energía), ε_i la energía de ese nivel i , y k la constante de Boltzmann.

Particularizando ahora a la distribución de defectos del grupo CH_2 en una cadena hidrocarbonada, encontramos tres microestados: uno *trans*, t , y dos *gauche*, g^+ y g^- , que están degenerados ($g_g = 2$). Los niveles de ambos estados están poblados con un número de partículas n_t y n_g , respectivamente. Tenemos entonces las siguientes expresiones:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{n_g}{n_T} = 2 e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}} \\ \frac{n_t}{n_T} = e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \end{array} \right\} \frac{n_g}{n_t} = 2 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \text{población relativa} \quad [1]$$

donde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_t$, corresponde a la diferencia de energía de los niveles *gauche* y *trans*, calculada por Flory,^{183,184} y utilizada en los cálculos teóricos sobre conformaciones en las cadenas alquílicas.¹⁸⁵ El valor de $\Delta\varepsilon$ es de $2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($500 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A partir de la ecuación [1] es sencillo calcular la población en cada nivel:

$$1 + \frac{n_g}{n_t} = 1 + 2e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{n_t + n_g}{n_t} \quad [2]$$

donde $n_t + n_g$ equivale a n_T , el número total de partículas. Lógicamente, $n_g = n_{g^+} + n_{g^-}$.

Calculando la inversa de la ecuación [2] hallamos la población relativa en el nivel *trans*:

$$\frac{n_t}{n_t + n_g} = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

Análogamente calculamos la fracción de población (sobre el total) con conformación *gauche*:

$$\frac{n_g}{n_t + n_g} = \frac{2e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

Con estas relaciones se puede estimar la población relativa de defectos en las cadenas a cada temperatura. En la tabla 4.18 se calcula la población relativa para las conformaciones *trans* y *gauche* a distintas temperaturas.

Tabla 4.18. Distribución de Maxwell-Boltzmann aplicada a las conformaciones *trans* y *gauche* en las cadenas alquílicas en función de la temperatura.

T / K	$\frac{n_g}{n_T} = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$	% <i>trans</i>	$\frac{n_g}{n_T} = \frac{2e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$	% <i>gauche</i>	% $g^+ = \% g^-$
300	0,536	53,6	0,463	46,4	23,2
400	0,483	48,3	0,517	51,7	25,85
500	0,45	45	0,55	55	27,5
600	0,432	43,2	0,568	56,8	28,4
1000	0,391	39,1	0,609	60,9	30,45
2000	0,36	36	0,64	64	32
∞	0,333	33,3	0,667	66,7	33,3

A $T = \infty$, la población de niveles es equivalente y se llega a la relación $n_t = n_{g^+} = n_{g^-} = 1/3$, siendo los tres microestados equivalentes ($\Omega = 3$). Estrictamente, estos cálculos solo son válidos para obtener la población de niveles *trans-gauche* para una cadena alquílica en estado gaseoso ideal (sin fuerzas intermoleculares). No obstante, estos cálculos tienen carácter cualitativo (e incluso cuantitativo bastante aproximado) de población de niveles en estado líquido o de cristal líquido. En cualquier caso, sirve para hacer un estudio comparativo entre series.

Comparando las temperaturas de fusión de ambas series, apreciamos que para la serie TlCn éstas son mucho mayores que para la de Pb(Cn)_2 (alrededor de 420 y 350 K, respectivamente), lo que favorece una mayor formación de defectos en los alcanosatos de talio (I) en la fase cristalina previa a la fusión (SI): el *factor térmico* es mayor en las sales de talio.

Finalmente, la conjugación de ambos factores *estérico* y *térmico* pueden explicar la fusión paulatina de la cadena alquílica en las diferentes fases sólidas (y en la de cristal líquido, en algunos casos) de los alcanosatos de talio (I) conformando las fases “*condis*”. Se explicaría así la entalpía reticular que correspondería al fenómeno no cooperativo de fusión de las cadenas, que se vería favorecido debido a los altos valores de S en las distintas fases sólidas desde temperaturas por debajo de la ambiente.

Por otra parte, ni el *factor estérico* ni el *térmico* favorecen este proceso en los alcanosatos de plomo (II). S tiene un valor pequeño en las fases SII y SI (“*rotator*”), lo que no permite la formación de muchos defectos, únicamente aquéllos que no suponen una expansión lateral (“*kink*”, “*gauche* final”, etc., como hemos visto). Además, como se ha indicado, las transiciones SII-SI y SI-LC ocurren a una temperatura no muy elevada. Esto explica la fusión de la cadena en un proceso cooperativo coincidente con la fusión (SI-LC), como se aprecia también por el aumento de la entalpía de ese proceso según aumenta el número de carbonos (n) en la cadena alquílica.

4.5.3. Conclusiones

A lo largo de este capítulo 4 se han expuesto de una manera detallada los comportamientos de las series de alcanosatos de plomo (II), talio (I) y litio, y, más sucintamente de las de los alcalinos y alcalinotérreos. Posteriormente se han dado unas ideas generales sobre la aparición de mesofases esmécticas y sobre la formación de defectos en las cadenas alquílicas en este tipo de compuestos. Tras todo este trabajo se exponen a continuación unas conclusiones generales sobre las series de alcanosatos metálicos puros:

* En la mayoría de alcanosatos metálicos la estructura es siempre similar: en bicapas, con uniones iónicas (empaquetamiento de los cationes metálicos y aniones carboxilato) y lipídicas (finales de cadena), variando según cada caso el grupo de

simetría (ortorrómbico, monoclinico o triclinico) y la inclinación de las cadenas. Además, las sales de una misma serie son isocristalinas, generalmente para una longitud de cadena media y larga ($n \geq 3$).

* La inclinación de las cadenas alquílicas suele generar fuertes efectos par-impar en las distintas transiciones (en temperaturas, entalpías, volúmenes molares, etc.), por efecto Malkin o por efecto Marčelja,^{45,64} hasta que la cadena no pierda la inclinación o se encuentre “fundida”.

* El carácter metálico de los cationes es fundamental en la fortaleza de los enlaces en la capa iónica: alcanatoatos con cationes como Tl^+ y Pb^{2+} , que forman enlaces menos iónicos con los aniones COO^- , presentan puntos de fusión y de isotropización mucho menores que aquéllos para alcanatoatos alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo.

* En estado cristalino, el *área por cabeza polar* (S) para los alcanatoatos metálicos permanece constante para una misma serie, independientemente de la longitud de la cadena (n). Sin embargo, en las fases esmécticas S aumenta al crecer n , siendo prácticamente independiente de la naturaleza del catión.

* La aparición de mesofases esmécticas en las distintas series depende de la naturaleza de los cationes (tamaño, carga y carácter metálico), viéndose favorecida, además, por una mayor longitud de cadena hasta, valores de n donde el empaquetamiento iónico no establezca esa mesofase (valores de S demasiado grandes).

* La formación de defectos en las cadenas alquílicas viene favorecida por valores grandes de S y, lógicamente, por el aumento de la temperatura. Como hemos visto, en las fases sólidas previas a la fusión, encontramos que para los alcanatoatos de plomo (II), con valores de S bajos, la cadena permanece prácticamente ordenada (“todo *trans*”), mientras que en los de talio (I), con valores de S elevados, se encuentran multitud de defectos. Además, los puntos de fusión de las sales de la serie de plomo (II) son unos 70 K más bajos que los de sus homólogos de talio (I), con lo que en este segundo caso se favorece la “fusión” (formación de defectos) parcial de la cadena.

* En las fases “*rotator*” es fundamental que el empaquetamiento iónico ofrezca valores de S alrededor de los 20-21 \AA^2 , como se obtiene en el caso de las series $Pb(Cn)_2$ y $LiCn$. Como hemos visto sólo algunos tipos de defectos son posibles en esta mesofase. Por el contrario, valores de S en fase sólida en el intervalo 22-30 \AA^2 favorece la formación de defectos en las cadenas y la aparición de fases “*condis*”.

4.6. Referencias

-
- 1 Dai, Q., MacFarlane, D.R., Howlett, P.C., Forsyth, M; *Angew. Chem.* 117 (2005) 317–320.
 - 2 MacFarlane, D. R.; Huang, J.; Forsyth, M. *Nature* **1999**, 402, 792-794.
 - 3 Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.
 - 4 Adebahr, J.; Seeber, A. J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. A) *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 093904-093905. B) *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20087-20092.
 - 5 Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Rodríguez Cheda, J. A.; Sánchez Arenas, A.; López-Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Phys. Chem. C* **2007** (publicado en formato electrónico previo: DOI: 10.1021/jp068823j).
 - 6 Parr, J. *Polyhedron* **1997**, 16(4), 551-566.
 - 7 Verhoeven M.A., Carlyle L., Reedijk J., Haasnoot J.J. *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme*; Den Haag, 2006.
 - 8 Plater, M. J.; De Silva, B.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B.; Higgitt, C. L.; Saunders, D. R. *Polyhedron* **2003**, 22, 3171-3179.
 - 9 Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; da Costa, A. M. A.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T. *Liq. Cryst.* **1988**, 3(12), 1655-1657.
 - 10 Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Pinheiro, T. J. T.; Harris, R. K.; Sebald, A. *Liq. Cryst.* **1988**, 3(6-7), 853-860.
 - 11 Feio, G.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. G. C.; Pinheiro, T. J. T. *Liq. Cryst.* **1991**, 9(3), 417-432.
 - 12 Schwede, J.; Koehler, L.; Grossmann, H. P.; Pietralla, M.; Burrows, H. D. *Liq. Cryst.* **1994**, 16(2), 267-276.
 - 13 Ellis, H. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 139(3-4), 281-290.

-
- 14 Ellis, H. A.; de Vries, J. W. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *163*, 133-139.
- 15 da Costa, A. M. A.; Burrows, H. D.; Geraldès, C. F. C. G.; Teixeira-Dias, J. J. C.; Bazuin, C. G.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Blackmore, E.; Tiddy, G. J. T.; Turner D. L. *Liq. Cryst.* **1986**, *1(3)*, 215-226.
- 16 Sánchez Arenas, A.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Roux, M. V.; Turrión, C. *Liquid Crystals* **1995**, *18*, 431-441.
- 17 Adeosun, S.A.; Sime, S.J. *Thermochim. Acta* **1976**, *17(3)*, 351-359.
- 18 Adeosun, S.A.; Sime, S.J. *Thermochim. Acta* **1978**, *27(1-3)*, 319-327.
- 19 Ekwunife, M. E.; Nwachukwu, M. U.; Rinehart, F. P.; Sime, S. J. *Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, *71(7)*, 1432-1446.
- 20 Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Therm.* **2007**, *39(3)*, 455-461.
- 21 Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Therm.* (para ser enviado)
- 22 Martínez Casado, F. J.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; Rodríguez Cheda, J. A.; Sánchez Arenas, A.; López-Andrés, S.; García-Barriocanal, J.; Rivera, A.; León, C.; Santamaría, J. *J. Chem. Phys. ó J. Mol. Struct.* (para ser enviado).
- 23 Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres, M.J., *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72(12)*, 2275-2287.
- 24 Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. *Ionic Liquids*, **1999**, *1*, 232-236.
- 25 Duffy, J. A.; Ingram, M. D. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1969**, *52*, 224-225.
- 26 Ingram, M. D.; Lewis, G. G.; Duffy, J. A. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76(7)*, 1035-1040.
- 27 Bartholomew, R. F.; Lewek, S. S. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1970**, *56(8)*, 445-447.
- 28 Smith, G. W. In *Advances in Liquid Crystals*; Brown, G. H., Ed.; Academic Press: New York, 1975, Vol. 1, p. 193.
- 29 Wunderlich, B.; Möler, M.; Grebowicz, J.; Baur, H. In: *Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals*, In "Advances in Polymer Science. Number 87"; Höcker, H., Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 1988.

- 30 Maroncelli, M.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82(7), 2811-2824.
- 31 Busico, V.; Cernicchiaro, P.; Corradini, P.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1631-1635.
- 32 Iwai, S.; Hattori, M.; Nakamura, I. D.; Ikeda, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89(5), 827-931.
- 33 Nakamoto, K. In *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*; Nakamoto, K; McCarthy, P. J., Eds.; John Wiley: New York, 1968.
- 34 Bryant, R. G.; Chaco, V. P.; Etter, M. C. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3580-3584.
- 35 Lacouture, F.; Francois, M.; Didierjean, C.; Rivera, J. P.; Rocca, E.; Steinmetz, J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, 57, 530-531.
- 36 Sato, K.; Kobayashi, W. In *Crystals, Growth, Properties and Applications: Organic crystals, Vol. 1*; Kare, N. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1991, pp. 65-108.
- 37 Chapman, D. *Chem. Rev.* **1962**, 62(5), 433.
- 38 Collings, P. J.; Patel, J. S. *Handbook of Liquid Crystal Research*; Oxford University Press: New York, 1997.
- 39 Stephens, J. F.; Tuck-Lee, C. *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 1-10.
- 40 Ogino, K.; Saito, T. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50(6), 1623-1624.
- 41 González-Tejera, M. J.; López-Andrés, S.; García, M. V.; Redondo, M. I.; Rodríguez Cheda, J. A. *J. Cryst. Growth* **1995**, 152, 330-333.
- 42 Rietveld, H. *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.
- 43 McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louërd, D.; Scardi, P. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 36-50.
- 44 Ellis, H. A.; White, N. A.; Hassan, I.; Ahmad, R. *J. Mol. Struct.* **2002**, 642, 71-76.
- 45 Malkin, T. In "Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids"; Holman, T. L., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1952; Cap. 1.
- 46 Ellis, H. A.; White, N. A. S.; Taylor, R. A.; Maragh, P. T. *J. Mol. Struct.* **2005**, 738, 205-210.

-
- 47 Bryant, R. G.; Chacko, V. P.; Etter, M. C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3580-3584.
- 48 Harrison, P. G.; Steel, A. T. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 105-113.
- 49 Kay, M. I. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 80-81.
- 50 Ryckaert, J. P.; Klein, M.; McDonald, I. R. *Mol. Phys.* **1994**, *83*, 439-458.
- 51 Doherty, D. C.; Hopfinger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*(5), 661-664.
- 52 Fujiwara, S.; Sato, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(19), 9757-9764.
- 53 Herhold, A. B.; King, H. E.; Sirota, E. B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(20), 9036-9050.
- 54 Marbeuf, A.; Brown, R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*(5), 054901/1-054901/9.
- 55 Barman, S.; Venkataraman, N. V.; Vasudevan, S.; Seshadri, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1875-1883.
- 56 Asayama, R.; Kawamura, J.; Hattori, T. *Chem Phys. Letters* **2005**, *414* (1-3), 87-91.
- 57 Clark, J. B.; Hastie, J. W.; Kihlborg, L. H. E.; Metselaar, R.; Thackeray, M. M. *Pure App. Chem.* **1994**, *66*(3), 577-594.
- 58 Busico, V.; Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (1), 471-475.
- 59 Maroncelli, M. ; Qi, S. P. ; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6237-6247.
- 60 Spitalisky, Z.; Bleha, T. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*(9), 833-841.
- 61 Shimizu, T.; Tanaka, S; Onoda-Yamamuro, N.; Ishimaru, S.; Ikeda, R. *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1997**, *93*(2), 321-326.
- 62 Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystals*, 1st ed.; Leonard Hill: London, 1984.
- 63 Kurik, M. V.; Lavrentovich, O. D. *Sov. Phys. Usp.* 1988, *31*(3), 196-224. (1988 American Institute of Physics).
- 64 Marčelja, S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*(9), 3599-3604.
- 65 Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 11-14.
- 66 Strobl, G.; Ewen, B.; Fischer, E. W.; Piesczek, W. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*(12), 5257-5264.

-
- 67 Busico, V., Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88(18), 4055–4058.
- 68 Baum, E.; Demus, D.; Sackmann, H. *Wiss. Z. Univ. Halle* **1970**, 19(3), 37.
- 69 Owen, A. E. In “Amorphous Solids and the Liquid State”; March, N.H., Street, R. A., Tosi, M., Eds.; Plenum Press: New York, 1985; Cap. 12.
- 70 Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* **1957**, 29(11), 1702-1706.
- 71 McMillan, J. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42(10), 3497-3501.
- 72 Lasocka, M. *Mater. Sci. Eng.* **1976**, 23(3), 173-177.
- 73 Onodera, N.; Siga, H.; Seki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41(9), 2222.
- 74 Yao, B.; Ma, H.; Tan, H.; Zhang, Y.; Li, Y. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, 15, 7617–7623.
- 75 Llópiz, J.; Romero, M. M.; Jerez, A.; Laureiro, Y. *Thermochim. Acta* **1995**, 256, 205-211.
- 76 Busico, V., Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1986**, 84(1), 471–475.
- 77 Mirnaya, T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity*. In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. R.D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: 2003. pp 439-456.
- 78 Lindau, J., Diele, S., Kruger, H.; Dorfler H. D. *Z. Phys. Chem.-Leipzig* **1981**, 262(5), 775-784.
- 79 Lindau, J., König, H. J.; Dorfler H. D. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, 261(3), 236-240.
- 80 Lindau, J. ; Dorfler H. D. ; Sackmann, H. *Z. Chem.* **1983**, 23(2), 74-75.
- 81 Fernández Martín, F. L.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R. *Thermochim. Acta* **1984**, 73(1-2), 109-115.
- 82 Roux, M. V.; Turrión, C.; Fernandez-Martín, F.; López de la Fuente, F. L.; Cheda, J. A. R. *Thermochim. Acta* **1989**, 139, 139-148.
- 83 Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F.; Burns, R. J.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, 26(8), 829-838.
- 84 Mirnaya, T. A. *Ukr. Chem. J.* **1997**, 63(3), 1-5.

-
- 85 Mirnaya, T.A.; Yaremchuk, G.G.; Volkov, S.V. *Z. Naturforsch* **1993**, *48a*, 995-999.
- 86 López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20(10)*, 1137-1148.
- 87 Franzosini, P.; Sanesi, M. *Thermodynamic and transport properties of organic salts*; Pergamon Press: Oxford, 1980.
- 88 Nagle, J. F. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58(1)*, 252-264.
- 89 Marčelja, S. *Biochim. Biophys. Acta* **1974**, *367*, 165-176.
- 90 Nagle, J. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 157-196.
- 91 Boerio-Goates J., López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1985**, *17(5)*, 401-408.
- 92 Ngeyi, S. P.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1985**, *17(5)*, 409-418.
- 93 Ngeyi, S. P.; Westrum, E. F.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19(3)*, 327-335.
- 94 Ngeyi, S. P.; Westrum, E. F.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19(12)*, 1261-1270.
- 95 Labban, A. K.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21(4)*, 375-384.
- 96 López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Jones, L. L.; Lin, C. C.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26(9)*, 925-940.
- 97 Cheda, J. A. R.; Ungarelli, P.; López de la Fuente F. L.; Fernández Martín, F.; Xu, H. Y.; Ijdo, W. L.; Westrum, E. F. *Thermochim. Acta* **1995**, *266*, 163-173.
- 98 Meisel, T.; Seybold K.; Halmos, Z.; Roth J.; Melykuti, C. *J Thermal Anal.* **1976**, *10(3)*, 419-431.
- 99 Meisel, T.; Seybold K.; Roth J.; *J Thermal Anal.* **1977**, *12(3)*, 361-369.
- 100 Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López de la Fuente, F. L.; Fernández Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem Phys.* **1999**, *111(8)*, 3590-3598.
- 101 White, M. A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81(12)*, 6100-6105.

-
- 102 García, M. V. Redondo, M. I.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández Martín, F. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*(3), 338-344.
- 103 Espeau, P.; Robles, L.; Mondieig, D.; Haget, Y.; Cuevas-Diarte, M. A.; Oonk, H. A. *J. J. Chim. Phys. PCB* 1996, *93*(7-8), 1217-1238.
- 104 Bondi, A. *Chem. Rev.* 1967, *67*(5), 565.
- 105 Wunderlich, B.; Czornj, G. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1977, *15*(2), 355-369.
- 106 Nagle, J. F.; Goldstein, M. *Macromolecules* **1985**, *18*(12), 2643-2652.
- 107 Dorfler H. D.; Brandt, A. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*(3), 267-281.
- 108 Dorfler H. D.; Brandt, A.; Kolbe, A. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*(3), 282-297.
- 109 Vand, V. *Nature* **1948**, *161*(4094), 600-601.
- 110 Vand, V. *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 109-115.
- 111 Vand, V. *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 290-291.
- 112 Klose, G.; Volke, F.; Hentschel, M.; Mops, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *90*(3-4), 245-254.
- 113 Franzosini, P.; Westrum, E.F. *J. Chem. Thermodynamics* **1984**, *16*, 81-90.
- 114 Franzosini, P.; Ngeyi, S.P.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 609-618.
- 115 Franzosini, P.; Ngeyi, S.P.; Westrum, E. F. *J. Chem.. Thermodyn.* **1986**, *18*, 1169-1181.
- 116 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1975**, *30*(11), 1447-1454.
- 117 Ferloni, P.; Zangen, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, *32*(6), 627-631.
- 118 Sanesi, M.; Ferloni, P.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, *32*(10), 1173-1177.
- 119 Franzosini, P.; Sanesi, M.; Cingolani, A.; Ferloni, P. *Z. Naturforsch* **1980**, *35*(1), 98-102.
- 120 Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Prisyazhnyi, V. D. *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 701-705.
- 121 Mc Bain, J. W.; Stewart, A. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 675-684.
- 122 Mc Bain, J. W., Field, M. C. *J. Phys. Chem.* **1933**, *37*, 920-924.

-
- 123 Brouwer, H. W.; Spier, H. L. *Proceeding of the 3rd Int. Conf. Thermal Anal.* **1971**, 3, 131-144.
- 124 Meisel, T.; Seybold K.; Halmos Z.; Roth J.; Melykuty Cs. *J Thermal Anal.* **1976**, 10, 419.
- 125 Kung, H. C.; Goddard, E. D. *J. Colloid Interf. Sci.* **1969**, 39, 242-249.
- 126 Goddard, E. D.; Goldwasser, S.; Golikeri, G.; Kung, H. C. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, 84, 67-77.
- 127 Ubbelohde, A. R. *The Molten State of Matter : Melting and Cristal Structure*; Wiley J. ed.; New York, 1978.
- 128 George, A. M.; Richet, P.; Stebbins, J. F. *Amer. Mineral.* **1998**, 83, 1277-1284.
- 129 Smith. P.V. *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, 37, 589-597.
- 130 Burns, G.; Dacol, F. H.; Shafer, M. W. *Solid State Commun.* **1976**, 19, 287-290.
- 131 Ferloni, P.; Westrum, E. F. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64(1), 73-78.
- 132 García, M. V.; Redondo, M. I.; Cheda, J. A. R.; Westrum, E. F.; Fernández -Martín, F. *Appl. Spectrosc.* 1994, 48(3), 338-343.
- 133 Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López de la Fuente, F. L.; Fernández-Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem Phys.* **1999**, 111, 3590-3598.
- 134 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P.; Meisel, T.; Lanyi, I. *J. Therm. Anal.* **1981**, 22, 137-143.
- 135 Varma, R. P.; Goel, H. *Tenside Surf. Det.* **2001**, 38(3), 183-185.
- 136 Gallot, B.; Skoulios, A. *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 826-831.
- 137 Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, 209(2), 164-169.
- 138 Vold, M. J.; Funakoshi, H.; Vold, R. D. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80(16), 1753-1761.
- 139 Skoda, W. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1969**, 234(2), 1128-1138.
- 140 Shoeb, Z. E.; Hammad, S. M.; Yousef, A. A. *Grasas y Aceites* **1999**, 50(6), 426-434.
- 141 Mehrotra, K. N.; Rani, L.; Kumar, A. *Rev. Roum. Chim.* **1994**, 39(5), 517-525.

-
- 142 Nielsen J. R.; Hathaway, C. E. *J. Mol. Spect.* **1963**, *10*(1-6), 366-377.
- 143 Larsson, K. *Nature* **1967**, *213*(5074), 383-384.
- 144 Ubbelohde, A. R.; Michels, H. J.; Duruz, J. J. *Nature* **1970**, *228*(5266), 50-52.
- 145 Duruz, J. J.; Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1971**, *322*(1550), 281-299.
- 146 Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *J. Chem. Soc. Perk. T 2* **1972**, *2*(12), 1879.
- 147 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1976**, *31*(6), 679-682.
- 148 Roth, J.; Meisel, T.; Seybold, K.; Halmos, Z. *J. Therm. Anal.* **1976**, *10*(2), 223-232.
- 149 Vand, V.; Lomer, T. R.; Lang, A. *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 214-220.
- 150 Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 11-14.
- 151 Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 14-17.
- 152 Dumbleton, J. H.; Lomer, T. R. *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 301-307.
- 153 Phillips, M. L.; Barbara, T. M.; Plesko, S.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*(9), 5143-5151.
- 154 Skoulios, A.; Luzzati, V. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 278-286.
- 155 Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *210*(2), 143-149.
- 156 Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *1*(2), 263-292.
- 157 Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *213*(1-2), 143-150.
- 158 Gallot, B.; Skoulios, A. *C. R. Acad. Sci. II C* **1965**, *260*(11), 3033-3036.
- 159 McBain, J. W.; De Bretteville, A.; Ross, S. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*(4), 179-183.
- 160 De Bretteville, A.; McBain, J. W. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*(9), 426-429.
- 161 Tavale, S. S.; Pant, L. M.; Biswas, A. B. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 566-570.
- 162 Spegt P. A.; Skoulios A. E. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 198-207.
- 163 Skoulios, A.; Luzzati, V. *Nature* **1959**, *183*(4671), 1310-1312.
- 164 Duruz, J. J.; Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *Chem. Ind.-London* **1969**, *39*, 1386.
- 165 Ubbelohde, A. R.; Michels, H. J.; Duruz, J. J. *Nature* **1970**, *228*(5266), 50-52.

-
- 166 Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1972**, 330(1580), 1-13.
- 167 Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1972**, 2(12), 1879.
- 168 Ubbelohde, A. R.; Michels, H. J.; Duruz, J. J. *J. Phys. E.* **1972**, 5(3), 283.
- 169 Ubbelohde, A. R. *Nature* **1973**, 244(5417), 487-488.
- 170 Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1975**, 342(1628), 39-49.
- 171 Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1976**, 347(1650), 301-310.
- 172 Levine, Y. K. *Prog. Surf. Sci.* **1973**, 3, 279-352.
- 173 Busico, V.; Vacatello, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 97(1-4), 195-207.
- 174 Busico, V.; Ferraro, V.; Vacatello, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 128(3-4), 243-241.
- 175 Busico, V.; Corradini, P.; Guerra, G.; Severino, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, 115, 17-22.
- 176 Bonekamp, J. E.; Eguchi, T.; Jonas, J. *Chem Phys. Lett.* **1980**, 75(2), 360-362.
- 177 Bonekamp, J. E.; Eguchi, T.; Plesko, S.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79(3), 1203-1210.
- 178 Bonekamp, J. E.; Artaki, I.; Phillips, M. L.; Plesko, S.; Jonas, J. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4991-4995.
- 179 Plesko, S.; Phillips, M. L.; Cassell, R.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80(11), 5806-5813.
- 180 Phillips, M. L.; Jonas, J. *Liq. Cryst.* **1987**, 2(3), 335-343.
- 181 Phillips, M. L.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86(7), 4294-4295.
- 182 Mirnaya, T. A.; Prisyazhnyi, V. D.; Shcherbakov, V. A. *Usp. Khim.* **1989**, 58(9), 1429-1450.
- 183 Flory, P. J. *Nobel Lecture*, **1974**.
- 184 Flory, P. J. *Science* **1975**, 188(4195), 1268-1276.
- 185 Vacatello, M.; Busico, V.; Corradini, P. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78(1), 590-591.

Capítulo 5:
Sistemas Binarios:
Resultados y Discusión

En este capítulo se va a exponer las investigaciones realizadas en 10 diagramas de fases binarios. Éstos serán agrupados en tres apartados en función de las características de los componentes de partida:

a) Por una parte, la familia de sistemas formados por los alcanosatos de litio y los de talio (I), $[\text{LiC}_n + \text{TlC}_n]$ para $n = 3, 4, 5, 10$ y 14 , donde se mantienen fijos los cationes variando la longitud de la cadena alquílica (apartado 5.1).

Inicialmente se estudiaron los sistemas de cadena corta ($n = 3$ y 4) buscando fases de cristal líquido entre sales puras no mesógenas, que aparece por primera vez para $n = 4$; después se estudió la evolución de las propiedades de la fase termotrópica del TlC_5 , al pasar ésta a liotrópica en su sistema binario con el LiC_5 . Finalmente, los sistemas $[\text{LiC}_{10} + \text{TlC}_{10}]$ y $[\text{LiC}_{14} + \text{TlC}_{14}]$ presentan aniones de 10 y 14 átomos de carbono, respectivamente, de cadenas considerablemente más largas que las de otros sistemas medidos. Se procedió a su estudio con el fin de encontrar reglas de correlación para la evaluación de los invariantes y puntos singulares en función de la longitud de la cadena.

b) Por otra parte, se realizaron 3 diagramas de fases entre los butanoatos de litio y del resto de alcalinos ($[\text{LiC}_4 + \text{NaC}_4]$, $[\text{LiC}_4 + \text{KC}_4]$ y $[\text{LiC}_4 + \text{RbC}_4]$, en el apartado 5.2), y 2 entre los de litio y metales bivalentes, como son el plomo y el calcio ($[\text{LiC}_4 + \text{Pb}(\text{C}_4)_2]$ y $[\text{LiC}_4 + \text{Ca}(\text{C}_4)_2]$, apartado 5.3). En estos casos, se mantiene fijo el anión y uno de los metales (litio), variando la naturaleza del otro catión, Me : $[\text{LiC}_4 + Me(\text{C}_4)_x]$. En este sentido, los resultados más sorprendentes e interesantes se encuentran para los sistemas con metales alcalinos.

El litio ha sido el catión elegido en todos los casos por su pequeñísimo tamaño, con el fin de observar la evolución de las propiedades de mezclas de alcanosatos con tamaños de cationes bastantes dispares. Con las dos vertientes expuestas se pretende realizar un análisis sobre la formación de sales de composición intermedia (sales mixtas) y la aparición de fases de cristal líquido iónico. La discusión y las conclusiones del capítulo se exponen en el apartado 5.4.

5.1. Sistemas binarios entre alcanosatos de litio y talio (I)

5.1.1. Propanoatos de litio y talio (I): [LiC3 + TIC3]

a) Preparación de las mezclas

Se prepararon un total de 36 fracciones molares para este sistema. Como se ha comentado en el apartado de preparación de mezclas (ver 3.2), para el diagrama de fases de los propanoatos de litio y talio (I)¹ (en lo sucesivo LiC3 y TIC3, respectivamente) se emplearon los dos métodos de homogeneización descritos: por calentamiento (fusión-solidificación)² y por disolución y eliminación de disolvente. De las mezclas preparadas, 29 fueron siguieron la primera vía de homogeneización y 7 la segunda. Con el fin de comprobar la independencia del método de homogeneización en los resultados, se prepararon éstas últimas intentando composiciones similares al de alguna de las preparadas mediante el otro procedimiento. Se obtuvieron idénticos resultados en ambos casos, al estudiarlas por DSC, demostrando la validez de ambos métodos de homogeneización.

A la hora de resolver un sistema binario, las mezclas son preparadas en distintas tandas, ya que los resultados de unas condicionarán la preparación de las siguientes, para así resolver mejor zonas críticas (p. ej. resolución del punto eutéctico o de las zonas de cristal líquido). En particular, para este sistema, el elevado número de fracciones molares preparadas se debió en gran medida a la resolución del invariante debido a la transición SII-SI del LiC3, que, como se explicó en el apartado 4.3, presentaba un valor distinto de temperatura dependiendo de si se trataba del primero o sucesivos calentamientos.

b) Análisis del sistema [LiC3 + TIC3]

En la figura 5.1 se muestran los termogramas en una representación tridimensional para algunas fracciones molares. Éstos están normalizados para un mol

de mezcla (ver apartado 2.2.2.), por lo que las áreas de los picos son comparables entre sí y se puede ver la evolución gráfica de cada una de las transiciones, tanto en energía (área de los picos) como en temperatura (lecturas “onset”). Como puede apreciarse, la proyección en el plano XY (en este caso T- x) de esta representación proporciona el diagrama temperatura-composición.

El diagrama de fases completo (temperatura, T, frente a composición, x) para este sistema binario se representa en la figura 5.2. Todas las áreas en él presentes se corresponden a una separación de fases, excepto en el caso de la fase líquida (IL o líquido isotrópico), que representa una fase homogénea. El diagrama de entalpías de transición frente a composición, para cada reacción presente en diagrama de T frente a x , se muestra en la figura 5.3.

A continuación se analiza más detalladamente cada una de las reacciones que tienen lugar en este sistema binario.

a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Como puede apreciarse en el diagrama de fases T frente a x (Fig. 5.2.), se obtienen siete *invariantes* (líneas horizontales) para el sistema [LiC3 + TIC3], que corresponden a transiciones de las sales puras (LiC3 y TIC3)^{3,4} y de la sal mixta (de composición 2:1, el propanoato de dilitio y talio (I) o $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_3)_3$ de manera simplificada). Recordemos que *invariante*, en un diagrama de fases, significa que ocurre a temperatura constante, independientemente de la composición. La evolución entálpica de cada una de ellas puede seguirse en el diagrama composición-entalpía (Fig. 5.3). Los citados invariantes son los siguientes:

* Transición a 273,7 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC}_3) < 0,667$: corresponde a la transición SIII-SII del TIC3. La temperatura de esta transición es de 278.3 K en el TIC3 puro y disminuye rápidamente unos 5 K hasta hacerse constante a 273,7 K en las fracciones molares comprendidas entre el TIC3 y la sal mixta, debido a la posible formación de una disolución sólida diluida. Al tratarse de una transición a baja temperatura y para registrar los termogramas más rápidamente, únicamente se midió la transición en la sal pura y en tres fracciones molares intermedias, suficientes para comprobar que se trata de un invariante y de su evolución entálpica (en la Fig 5.3, símbolo Δ).

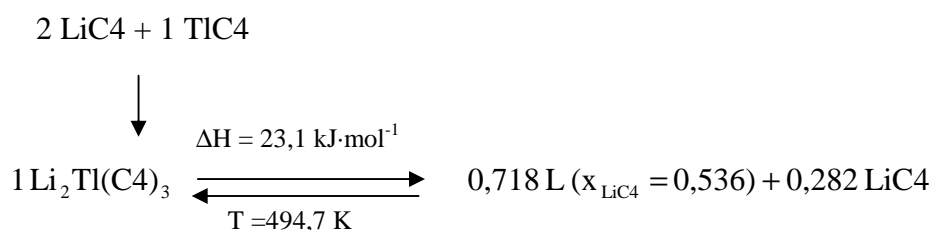
valores dependen del valor de la masa molecular que se tome: la masa molecular de la sal mixta igual a $479,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que el de la mezcla 2:1 es igual a $159,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. (En la Fig 5.6, símbolo Δ).

Como se explica en el apartado 5.2.3 el punto T_2 incumple en apariencia la regla de las fases; por este motivo la transición se dibuja con línea de puntos y rayas en la figura 5.5.

* Transición a 476,6 K, en el intervalo ($x \approx 0,404$, punto B) $< x(\text{LiC4}) < 1$: corresponde a la transición SII-SI de la sal mixta, en el punto T_1 dibujado en el diagrama 5.5. El valor de entalpía de esta transición es mucho más bajo que en la transición anterior ($0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ o $0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, considerando la sal mixta o la mezcla de composición $x(\text{LiC4}) = 0,667$. Esta transición está representada en la figura 5.6, con el símbolo ■.

Ésta, aparece también dibujada en el diagrama de fases T-x con línea de puntos y rayas, debido al aparente incumplimiento en el punto T_1 de la regla de las fases.

* Transición a 494,7 K, en el intervalo $0,536$ (P) $< x(\text{LiC4}) < 1$: se trata de la **reacción peritética**. (En la Fig 5.6, símbolo \circ). El punto P (en la figura 5.5) es el punto peritético y sus coordenadas son $x(\text{LiC4}) = 0,536$, $T = 494,7 \text{ K}$. La reacción peritética consiste en la fusión incongruente de la sal mixta, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$, y es la siguiente:



Esta sal mixta, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$, es un compuesto puro y aislable, con lo que el valor de entalpía de la fusión incongruente es de $23,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, el triple que la del compuesto considerado como una mezcla 2:1 de LiC4 y TIC4 ($7,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en el diagrama 5.6.), como en el caso de las transiciones sólido-sólido de esta sal mixta.

* Transición a 436,6 K, en el intervalo $0,100$ (M_1) $< x(\text{LiC4}) < 0,294$ (M_2): este es el caso más especial; corresponde al proceso de “clearing” de la fase homogénea de cristal líquido iónico, ILC. En este caso lo consideraremos una reacción como invariante, ya que como el resto de estas últimas no varía en su valor de temperatura. En

otros casos (véase sistema de butanoatos de litio y resto de alcalinos),^{5,18-20} esta reacción ocurre a diferentes temperaturas en función de la composición. La fase es homogénea en el intervalo indicado, entre los puntos M_1 y M_2 , y en valor de entalpía para este proceso es máximo y varía linealmente en este intervalo. Como puede apreciarse en el diagrama T-x continúa a ambos lados (raya de puntos en la figura 5.5), porque en ambas zonas (a valores mayores y menores de fracción molar) hay una mezcla de fases, siendo una de ellas la fase ILC, que al aumentar de temperatura tendrá el correspondiente proceso de isotropización. Así, la entalpía de la reacción se hace nula en las composiciones del butanoato de litio y de la sal mixta (0 y 0,667, respectivamente), desde $x(M_1)$ y $x(M_2)$, respectivamente. Este proceso puede seguirse en la figura 5.6, y se representa esta reacción con el símbolo ▼).

b) Procesos de solubilización

Observamos varios procesos no invariantes en el diagrama T-x, correspondientes a la solubilización de las sales puras (LiC4 y TIC4) y las de las fases sólidas del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$. Su evolución de entalpía puede seguirse en el diagrama ΔH -x. Las curvas son las siguientes:

* Descenso del punto de congelación del TIC4: el intervalo de existencia de esta curva es de $0 \leq x(\text{LiC}_4) < x(\text{E})$, y corresponde a la curva que va desde el punto de fusión del TIC4 hasta el punto eutéctico (E, en la figura 5.5). La entalpía de este proceso es máxima para la sal pura y se anula en la composición del punto E (en la figura 5.6, símbolo ★).

* Solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$, en su fase sólida III: es la curva entre los puntos E y A, en el diagrama T-x. Debido a la pequeña diferencia de temperatura entre las reacción eutéctica y la transición SIII-SII de la sal mixta, la entalpía de este proceso (muy baja) sólo se indica para la composición $x(\text{A})$, donde es máxima (en la figura 5.6, símbolo ✕).

* Solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_4)_3$, en las fase sólidas II y I: es la curva entre los puntos A y P, en la figura 5.5. Si las consideráramos por separado una primera curva sería la que va de A a B, y la otra de B a P. Así, aunque son dos procesos distintos, los consideraremos juntos (sumando ambos efectos): debido a que la transición SII-SI de la sal mixta es muy poco energética ($0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), no se comete mucho error al considerar

para la solubilización que SII y SI son “una misma fase”. Bajo esta consideración, la entalpía será máxima en $x(\text{P})$, anulándose en $x(\text{A})$ y $x(\text{MS})$, como se puede apreciar en la figura 5.6, con el símbolo \square .

* Descenso del punto de congelación del LiC4: aparece en el intervalo $x(\text{P}) < x(\text{LiC4}) \leq 1$; es la curva entre el punto peritético (P) y el punto de fusión del LiC4 en el diagrama T-x (fig. 5.5). La entalpía de este proceso es máxima en la fusión del LiC4 hasta anularse en P, pero, como se observa, no sigue una distribución lineal. (En la Fig 5.6, símbolo \blacklozenge).

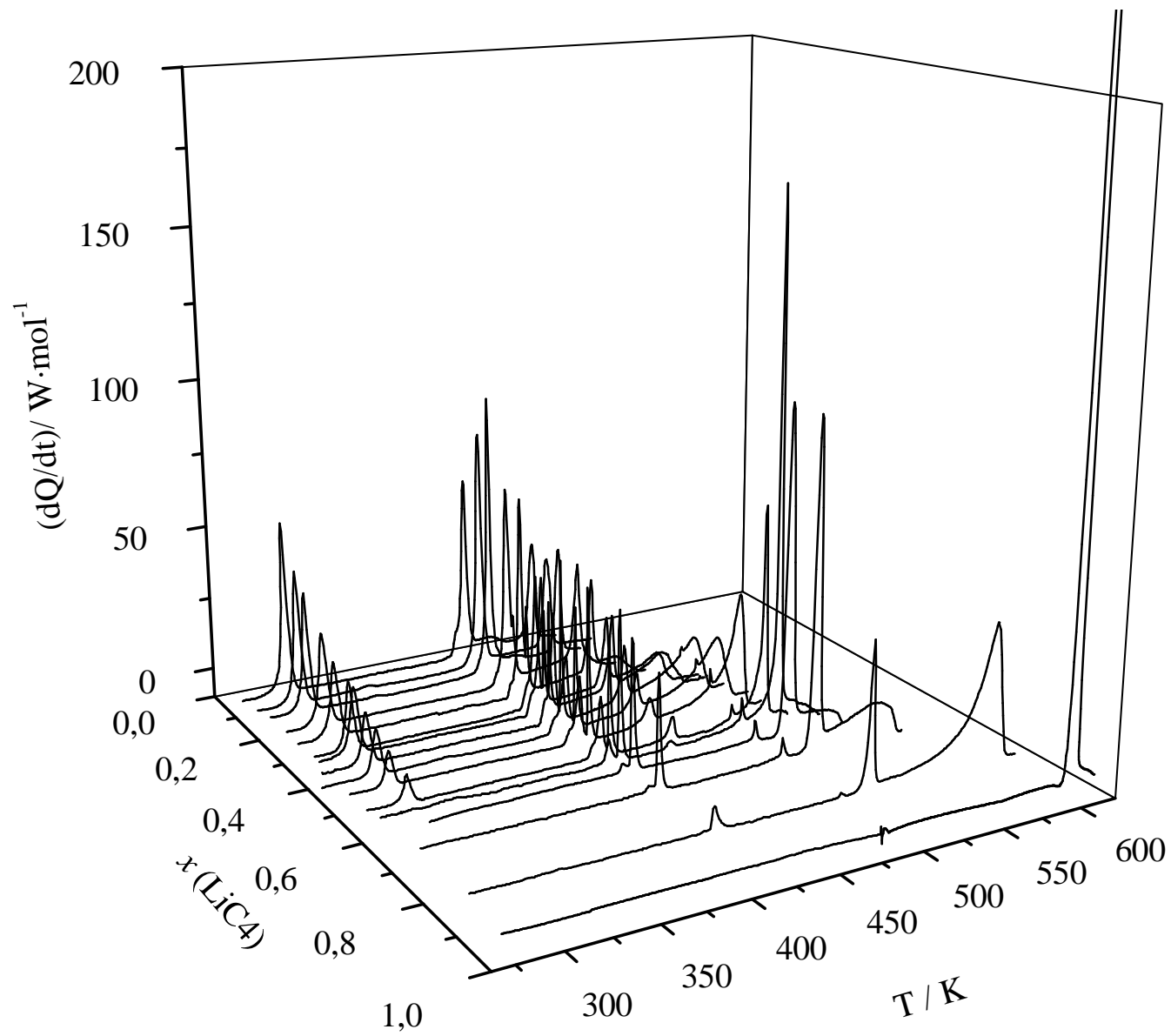


Figura 5.4. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema $LiC_4 + TiC_4$.

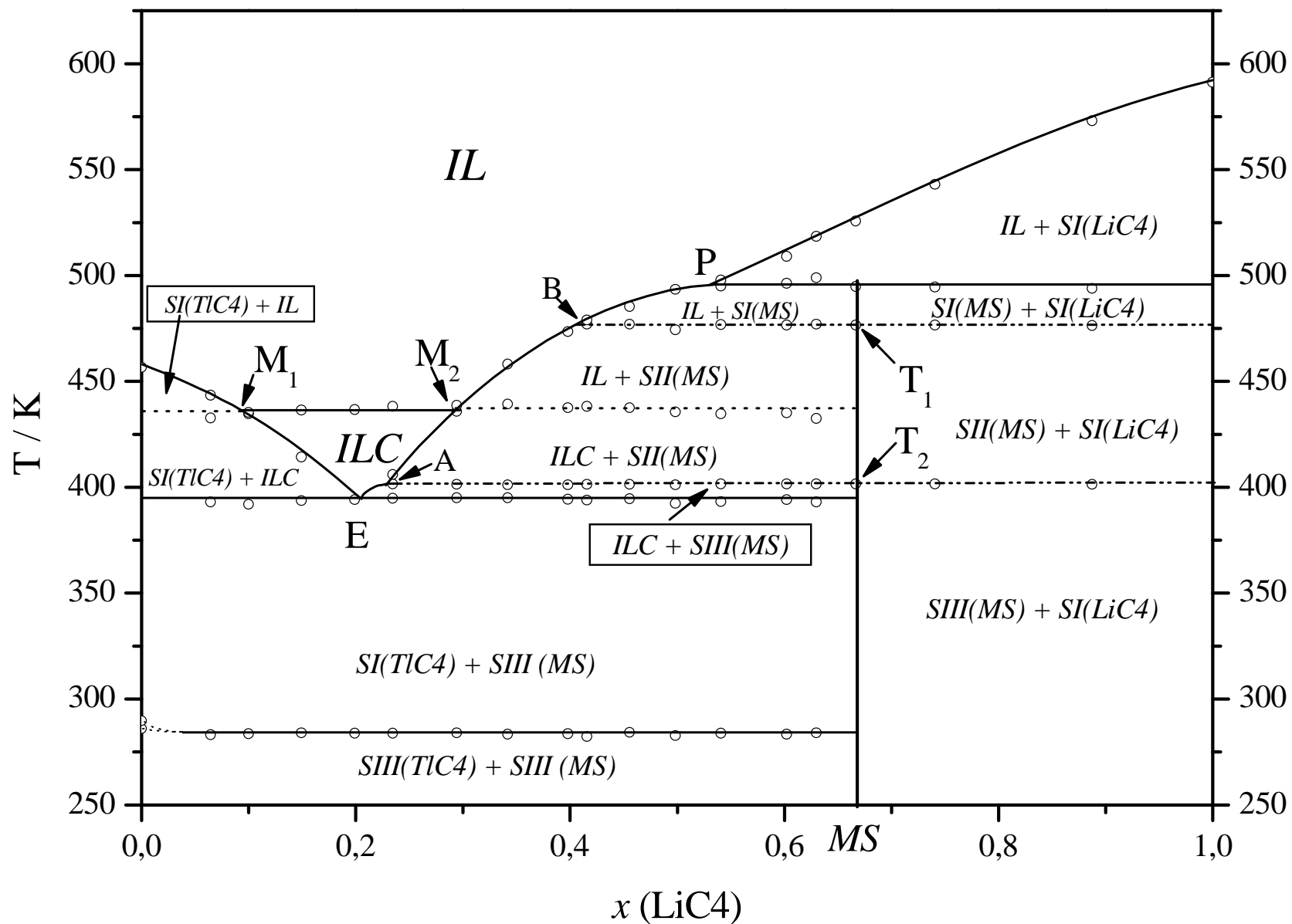


Figura 5.5. Diagrama de Fases T frente a composición para el sistema binario LiC₄ + TIC₄, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *ILC*: fase de cristal líquido iónico; *SI(TiC₄)*: fases sólidas de TIC₄ (donde N = I-III); *SI(MS)*: fases sólidas de la sal mixta (donde N = I-III); *SI(LiC₄)*: fase sólida de LiC₄.

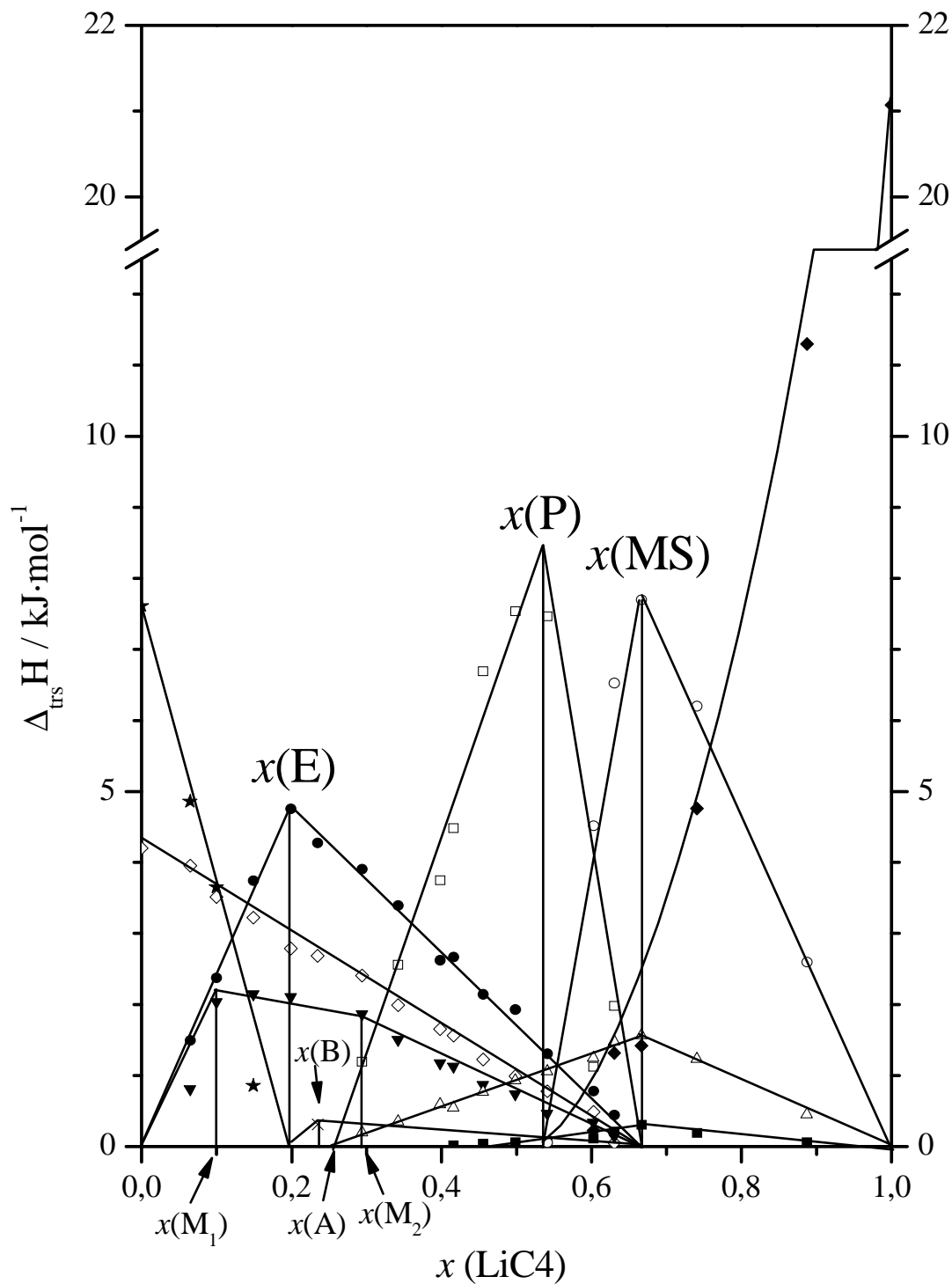


Figura 5.6. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema [LiC4 + TIC4], para las siguientes transiciones: \star : solubilización del TIC4; \diamond : transiciones sólidas SIII-SII + SII-SI de TIC4 (sumadas); \bullet : reacción eutéctica; \blacktriangledown : isotropización (“clearing”) de la fase ILC; \times : primera solubilización de la sal mixta, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$, en su fase sólida SIII; \square : segunda solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$, en las fase sólida SII y SI (sumadas); \circ : reacción peritética; Δ : transición SIII-SII de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$; \blacksquare : transición SII-SI de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$; \blacklozenge : solubilización del LiC4.

c) Características principales del sistema [LiC4 + TIC4]

1) Un diagrama de fases “metaestable”

El primer hecho a destacar en este sistema es comportamiento anómalo que se encuentra para las transiciones SIII-SII y SII-SI del TIC4, en el primer calentamiento de las mezclas entre las composiciones del TIC4 y de la sal mixta. Como puede apreciarse en dos termogramas realizados a una muestra de fracción molar 0,199 (figura 5.7), para el primer calentamiento (A) y para el segundo y posteriores (B), la única diferencia consiste en el primer pico, a mayor temperatura y de menor entalpía en el primer caso.

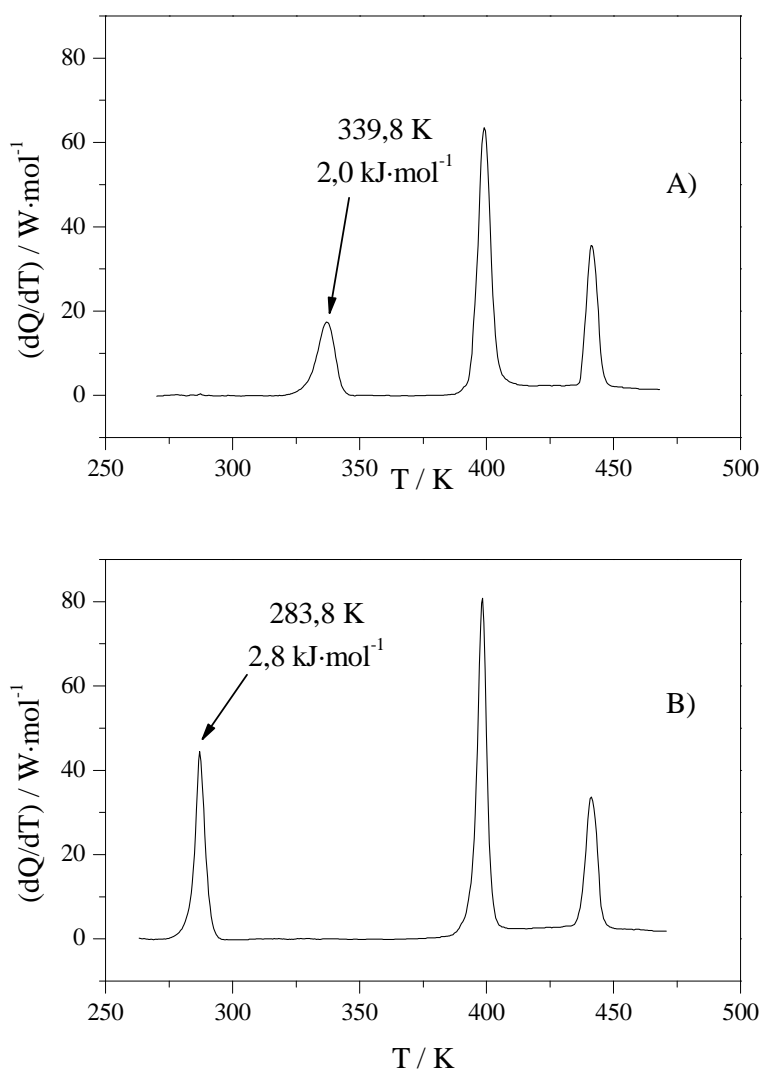


Figura 5.7. Termogramas por calorimetría DSC para la mezcla de fracción molar $x(\text{LiC}_4) = 0,199$. A) corresponde al primer calentamiento y en él se muestra la transición a 340 K, indicativa del estado metaestable. B) corresponde al segundo y posteriores calentamientos, y se señala la transición correspondientes al invariante debido a las transiciones sólidas del TLC4: SIII-SII y SII-SI.

Es de destacar el hecho de que este fenómeno no ha sido observado al estudiar el TIC4, ni en este trabajo (apartado 4.2.1) y ni en la bibliografía,^{21,22} siendo debido a un efecto que aparece en la mezcla, y que aparece únicamente cuando se homogeneiza por disolución y eliminación del disolvente. Sin embargo, pese a ser debido a la mezcla, dicho fenómeno es atribuible exclusivamente a una transición del TIC4 (en esta transición se habrían agrupado las dos transiciones sólido-sólido a ~ 285 K) debido a que: a) aparece como un invariante a temperatura constante ~ 340 K, y b) su entalpía disminuye linealmente hasta hacerse nula a $x(\text{LiC4}) = 0,667$, en que desaparece el TIC4 libre.

Así, se obtiene para los primeros calentamientos un diagrama de fases “metaestable” (figura 5.8). Este diferente comportamiento puede explicarse por el método de homogeneización. Al ser relativamente rápida la eliminación de disolvente en el rotavapor la mezcla física no se encuentra en la forma cristalina termodinámicamente estable. Así, la fase metaestable presenta una temperatura de transición de 340,0 K. La entalpía evoluciona, según se indica en la figura 5.9, siendo el valor extrapolado de dicha “nueva” transición para el TIC4 de $2,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Una vez pasada esta transición se recupera el comportamiento estable para las mezclas, es decir, si se enfría desde una temperatura superior a dicha transición (sin necesidad de llegar a fundir y volver a enfriar), se encuentra el invariante a 284,0 K de las transiciones termodinámicamente estables de los cambios SIII-SII y SII-SI del TIC4.

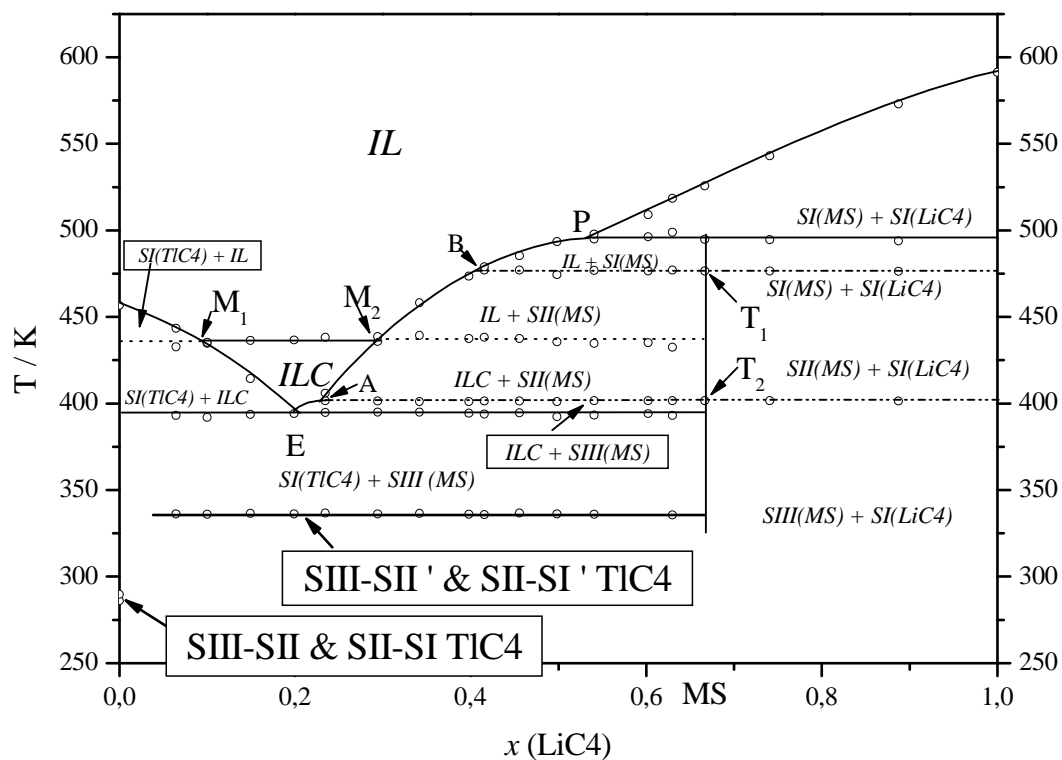


Figura 5.8. Diagrama de Fases T frente a composición para el sistema binario [LiC4 + TIC4], indicando el comportamiento metaestable para las transiciones SIII-SII y SII-SI del TIC4.

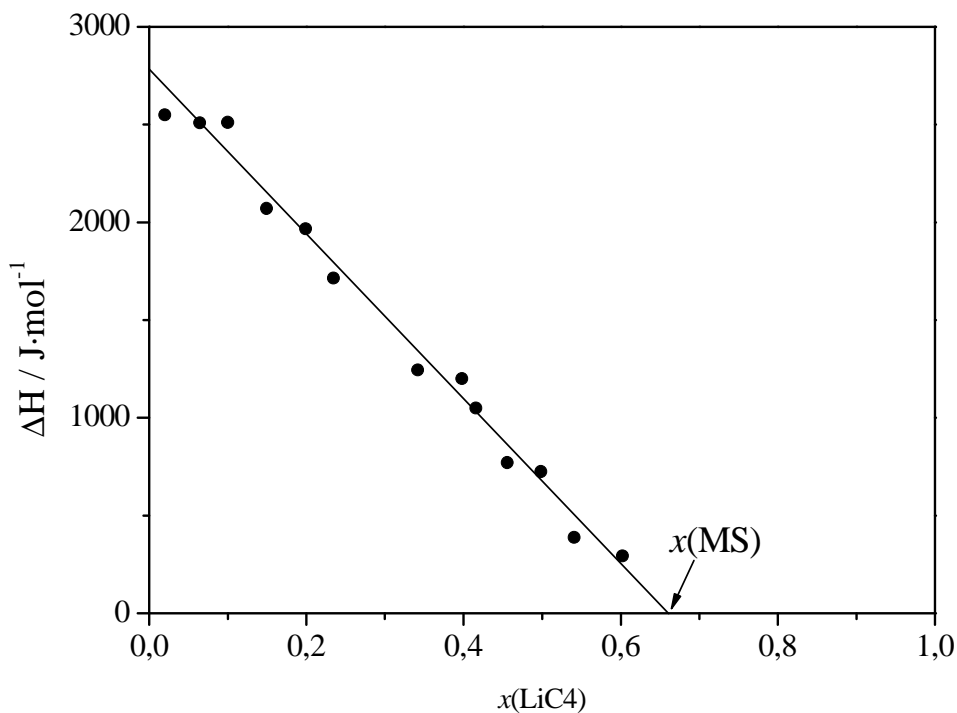


Figura 5.9. Evolución de la entalpía de la transición indicada para el comportamiento metaestable del TIC4 frente a la composición.

Se realizaron medidas de difracción de rayos X para estudiar este comportamiento anómalo. En la figura 5.10 se muestran varios difractogramas de una mezcla de fracción molar 0,199 a diferentes temperaturas. Se tomó una muestra y fue analizada en calentamiento, y posteriormente en enfriamiento desde el estado de líquido isotrópico (IL). El resultado es el que sigue:

En el difractograma *a*, a 25°C (298 K), observamos una única estructura (una única reflexión a valor de $2\Theta = 6,5^\circ$, para los planos 00l); este comportamiento es típico de estructuras con orden de corto alcance. Además, comparando las intensidades de los picos para los distintos difractogramas podemos ver los bajos valores para esta supuesta fase cristalina, de donde puede extraerse que tiene un alto grado de desorden. En esta zona debíamos obtener una mezcla de fases (ver figura 5.5, para las coordenadas $x = 0.2$ y 298 K), es decir, dos estructuras cristalinas, que es lo que sí se observa en el difractograma *g*. En este caso puede apreciarse la existencia de dos fases distintas: SI(TIC4) y SIII(MS). En el difractograma *b*, aunque aparentemente no se aprecian cambios, un análisis más cuidadoso muestra la leve aparición de dos máximos de reflexión en vez de uno, para el valor del plano 001, así como la definición de otros que no aparecían en el *a* a 22-28°, lo que demuestra un cierto ordenamiento de la estructura.

Los difractogramas *c* y *d* están realizados a 130°C y 160°C (403,2 y 433,2 K, respectivamente) en la fase de cristal líquido iónico y presentan dos reflexiones correspondientes al mismo espaciado, mientras que el *e* corresponde a la fase líquida (sin ningún tipo de estructura ordenada) a 185°C (458,2 K). A partir de esa temperatura se tomaron los siguientes datos enfriando: en *f* se aprecia de nuevo la fase ILC, pero el ordenamiento tras la fusión y “clearing” es mayor, deducido por la intensidad de los picos; *g* corresponde a la medida de la mezcla a 24°C (297 K) tras ser enfriada y muestra claramente la separación de las dos estructuras cristalinas SI(TIC4) y SIII(MS).

Una hipótesis para explicar este fenómeno podría ser la de un dopado del TIC4 por parte del LiC4. Los movimientos conformacionales en la serie TIC_n ocurren de manera no-cooperativa,^{23,24} es decir, en un rango de temperatura grande (ver apartado 4.2.2). Es posible que la aparición del catión Li⁺ en las mezclas produzca un cambio en la estructura original del TIC4, haciendo disminuir el área por cabeza polar (*S*) y, así, se impida la formación de defectos hasta la transición ~ 340 K, donde se produciría un aumento de *S* y los defectos en las cadenas tendrían lugar de manera cooperativa.

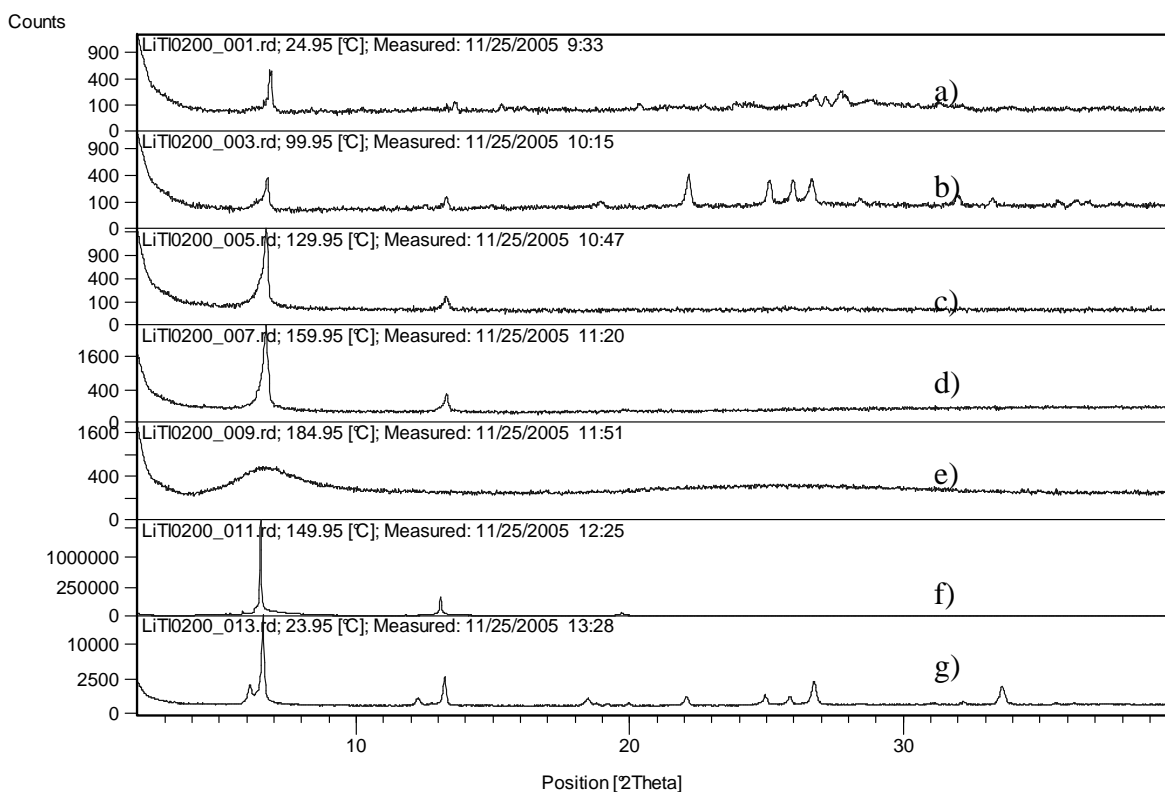
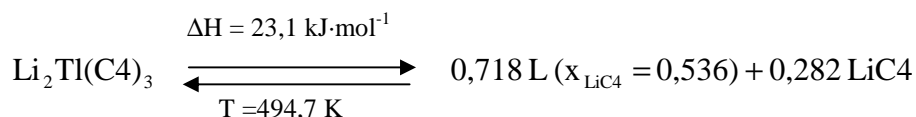


Figura 5.10. Difractogramas para una mezcla de fracción molar 0,199 a diferentes temperaturas: a) 25°C: estado metaestable de la mezcla; b) 100°C: mezcla de fases SI(TiC4) + SIII(MS); c) 125°C: fases ILC; d) 160°C: fase ILC; e) fase de líquido isotrópico (IL); f) 150°C: fase ILC tras enfriar; g) 24°C: mezcla de fases SI(TiC4) + SIII(MS), tras enfriar.

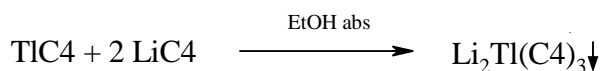
2) Una sal mixta: $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$

En este sistema también se forma una sal mixta de composición intermedia: el butanoato de dilitio y talio (I): $\text{Li}_2\text{Tl}[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}]_3$ (o $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ de manera abreviada), como en el sistema de los propanoatos de litio y talio (I).

Esta sal funde incongruentemente, como se describe en la reacción peritética:



También, como en el caso del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C3})_3$, la sal mixta fue preparada por reacción en etanol absoluto entre ambas sales puras, cristalizando posteriormente (sin necesidad de eliminar el disolvente) aunque en menor cantidad que en el caso anterior:



Así, el $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ puede considerarse un *compuesto puro aislable*. De esta manera, las entalpías tanto de las transiciones sólido-sólido (SIII-SII y SII-SI) como de la fusión incongruente del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ ($4,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $0,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $23,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente) tiene valor triple para dicha composición ($1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $7,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente), ya que su masa molecular ($479,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) tiene un valor tres veces superior al de 1 mol de mezcla de $x(\text{LiC4}) = 0,667$ ($159,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

El mismo problema de aparente incumplimiento de la regla de las fases, aparece para los puntos T_2 y T_1 en el diagrama de fases (Fig. 5.5); la explicación se da en el apartado 2.2.3.

3) Aparición de una fase de cristal líquido iónico (ILC)

La principal característica de este sistema binario es la aparición de una fase liotrópica de cristal líquido iónico (ILC), aún cuando ninguno de los dos componentes puros es termotrópico. La zona nombrada como ILC, que se muestra en la figura 5.5, es homogénea (una sola fase) en unos intervalos máximos de composición de $x(\text{M}_1) = 0,100$ a $x(\text{M}_2) = 0,294$, y de temperatura desde el punto eutéctico, $394,1 \text{ K}$, a la temperatura de isotropización ($436,6 \text{ K}$). Como se verá en el apartado *d*, esta fase ILC puede definirse como tipo esméctica A o fase “neat”.

Así, se confirma la formación y estabilización de esta fase ILC (la fase aparece en un rango de existencia de 40 K), algo inferior al existente para la mezcla entre los butanoatos de litio y cesio (55 K).⁵ Sin embargo, la temperatura de la reacción eutéctica, que marcará el inicio de aparición de esta fase, es mayor en éste último caso (542 K), con lo que el diagrama [LiC4 + TIC4] presenta fase ILC aproximadamente 150 K por debajo ($394,1 \text{ K}$), lo que la hace muy interesante. En este sentido, cabe decir que la diferencia de tamaño de cationes entre Li^+ y Tl^+ ($0,59$ y $1,50 \text{ \AA}$ de radio iónico, respectivamente),⁶ a pesar de no ser tan grande como la que hay entre Li^+ y Cs^+ (éste último con un radio iónico de $1,67 \text{ \AA}$), es suficiente también para presentar una fase liotrópica de cristal líquido. Todo parece indicar que en este fenómeno no solamente influye la diferencia de tamaño de los cationes, sino el carácter metálico de los mismos. El ion talio daría lugar a un tipo de enlace menos iónico, favoreciendo la disminución de la temperatura de aparición de este cristal líquido liotrópico.

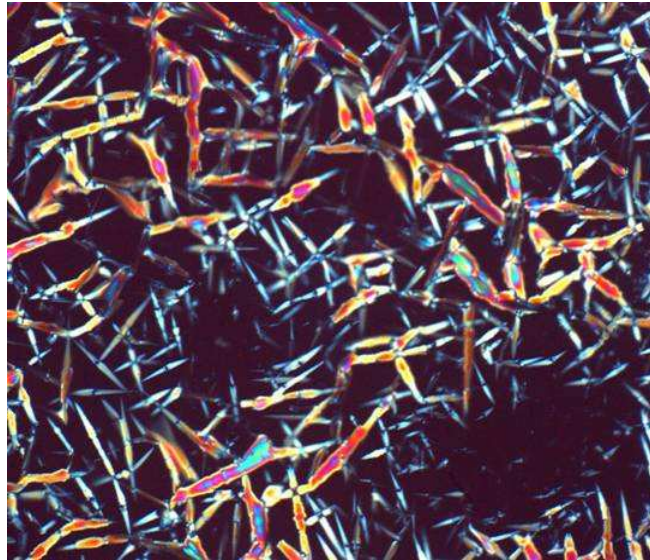
Aunque en otros sistemas aquí estudiados ([LiC4 + KC4], y [LiC4 + RbC4]) las fases liotrópicas que aparecen tienen mayor rango de existencia, éste es el caso en el que menor es la temperatura de fusión de fase ILC más baja entre dos compuestos no termotrópicos.

d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada

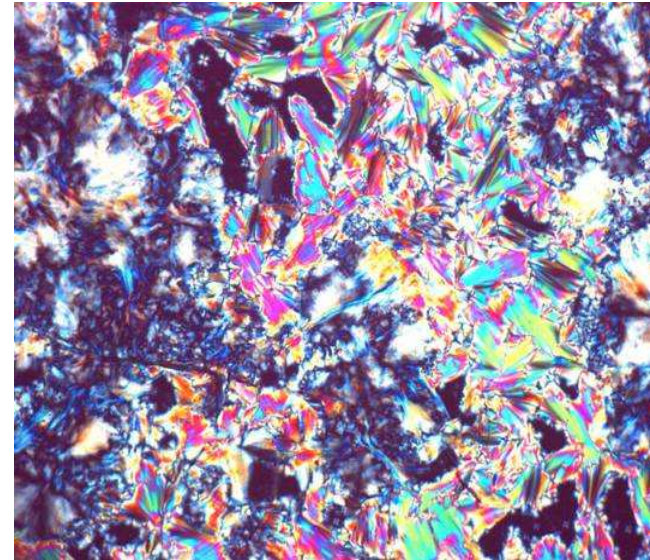
Se llevaron a cabo observaciones en el microscopio de luz polarizada para confirmar la existencia de esta fase homogénea de cristal líquido iónico. Éstas se realizaron con lentes de 80 (5×16) y 250 (5×50) aumentos, con una platina, para controlar la temperatura.

Se observaron muestras de varias fracciones molares, pero se obtuvieron mejores resultados para la fracción molar del punto eutéctico (0,199). De ésta se prepararon tanto muestras entre “porta” y “muestra” de vidrio como otras en “droplets” (muestra suspendida en aceite mineral).²⁵

En la figura 5.11 podemos ver distintas fotografías obtenidas con el microscopio de luz polarizada para mezcla de fracción molar 0,199. En la parte inferior de la figura se muestran las fases de líquido isotrópico (IL), la ILC y la sólida cristalina, mezcla eutéctica de fases SI(TIC4) y SIII(MS), con las temperaturas de transición correspondientes; la lectura de estas temperaturas puede ser incorrecta, ya que debemos recordar que las observaciones al microscopio se realizan en enfriamiento (pudiendo aparecer el fenómeno de “undercooling”). En la parte superior de dicha figura, se muestran fotografías de los procesos de “clearing” y de fusión, donde puede apreciarse la coexistencia de fases.



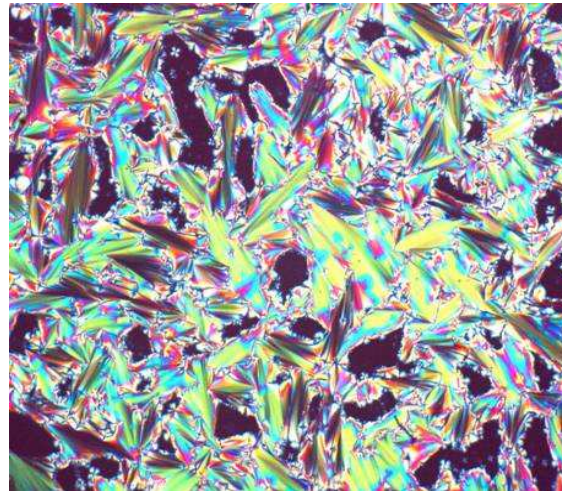
“Clearing” (aparición de los bastones o “batonnets”)



Solidificación



436,6 K



394,1 K

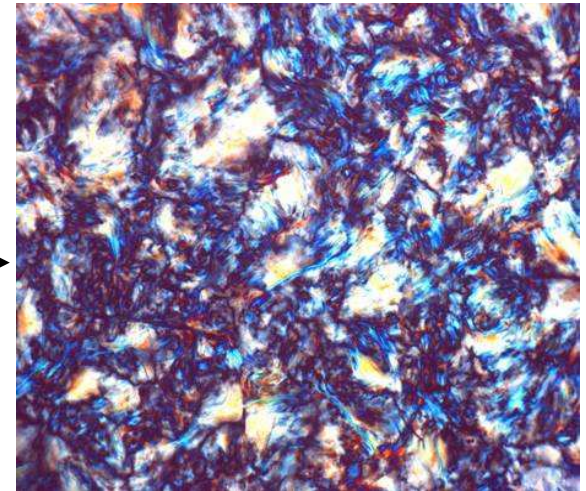


Figura 5.11. Fotografías de las diferentes fases para la mezcla eutéctica, $x(\text{LiC}_4) = 0,199$. En la parte inferior se muestran, de izquierda a derecha, las fases de líquido iónico (IL), cristal líquido iónico (ILC), y sólida en la mezcla eutéctica, SI(TIC₄) + SIII(MS). Las dos fotografías superiores corresponden al proceso inverso de “clearing” (izquierda) y a la solidificación (derecha).

En la fase de cristal líquido (figura 5.12), obtenida tras enfriar la muestra desde la fase de líquido isotrópico, aparecen unos dominios de textura cónico-focal (también llamada de abanicos o, en inglés, “fan-shaped”) típicos de estructuras esmécticas. La topología que corresponde a esta textura es la de capas concéntricas en las que el vector director de las moléculas es perpendicular a dichas capas. Antes de la formación de estos abanicos, también se observó la aparición de bastones (o “batonnets”) típica de los esmécticos, como se puede ver en la figura 5.11 (foto en la parte superior izquierda).

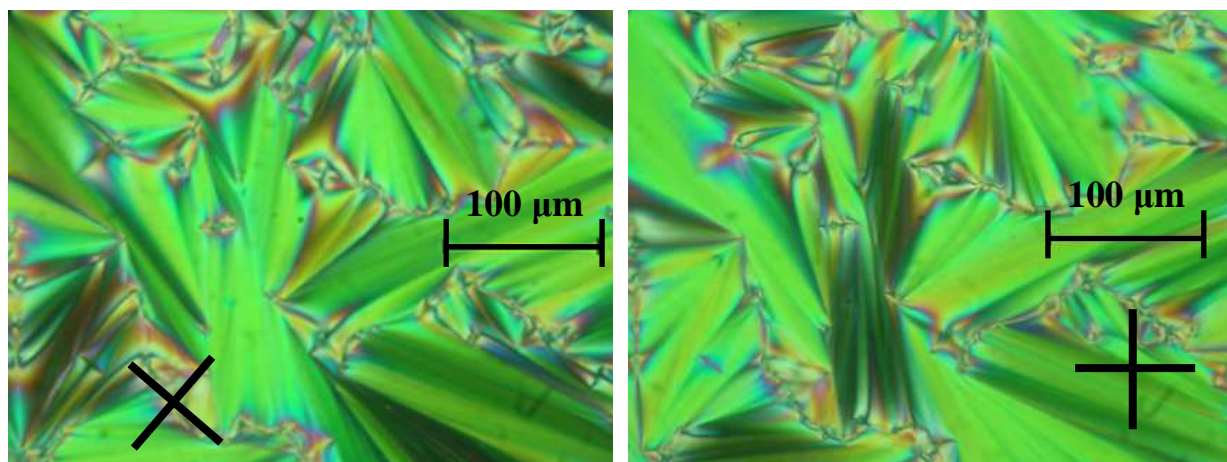


Figura 5.12. Dominios cónico-focales de la fase ILC. La orientación de los polares cruzados se indica en cada figura. Las observaciones fueron realizadas con 250 aumentos y a 430 K.

Si nos fijamos en uno de estos abanicos, si se trata de un esméctico A, un mínimo de luz deberá aparecer orientado en la misma dirección que el plano de polarización de polarizador o del analizador (ambos cruzados), y seguir el giro en la rotación simultánea de ambos; en el caso de un esméctico C esa misma orientación correspondería a un máximo. Llevada a cabo esta observación en esta fase esméctica (en la figura 5.12 se muestran las posiciones de los polares cruzados), se pudo concluir que la estructura de esta fase de cristal líquido es “tipo esméctica A” (también llamada en inglés “smectic-A-like” o “neat”).

De esta fase de cristal líquido se realizaron observaciones de la misma fracción molar en suspensión de aceite mineral. Esta técnica está considerada como muy eficaz para discernir entre esmécticos A y C,²⁵ y recibe el nombre de “experimento de las gotas” (“droplets”). Recordemos que al ser la fase ILC una fase fluida, ésta adopta una estructura donde la energía superficial (y por lo tanto, la superficie) sea mínima. Así, en

la fase ILC, se adoptará una estructura esférica, mostrando dicha esfera birrefringencia; un fragmento de muestra en estado sólido tendrá estructura microcristalina (angulosa) y será también birrefringente; por último, en la fase líquida isotrópica, la estructura será esférica, como en la ILC, pero no se mostrará birrefringencia. En esta fase con los polares cruzados se produce extinción total en toda la preparación. Para observar las gotas esféricas de la fase IL es necesario “descruzar” los polares unos pocos grados (10-30°).

En la figura 5.13 se presentan fotografías realizadas a muestra en estado de cristal líquido, donde se aprecia claramente las esferulitas y la topología de “cruz de malta” típica de la estructura esméctica para este experimento.

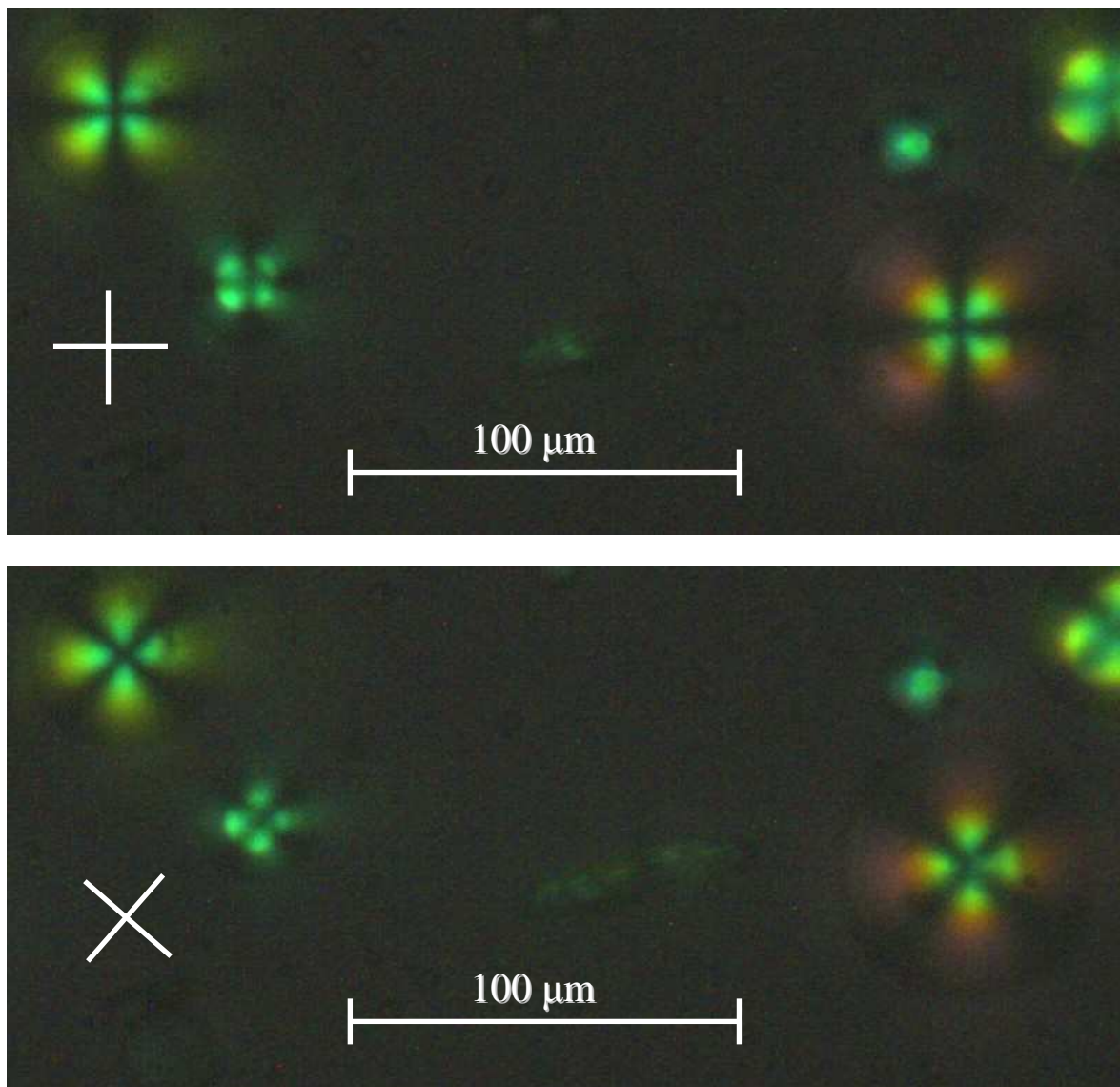


Figura 5.13. Esferulitas en la fase ILC. La orientación de los polares cruzados se indica en cada figura. Las observaciones fueron realizadas con 250 aumentos y a 420 K.

5.1.3. Pentanoatos de litio y talio (I): [LiC5 + TIC5]

a) Preparación de las mezclas

Se prepararon 17 fracciones molares diferentes para estudiar el sistema binario formado por los pentanoatos de litio y talio (I),¹ LiC5 + TIC5 en adelante. Pesando las cantidades correspondientes, cada mezcla fue homogeneizada disolviendo en metanol y eliminándolo posteriormente con la ayuda de un rotavapor y posterior secado a vacío. Se estudiaron por DSC al menos tres cápsulas de diferente peso para cada una de estas fracciones molares, comprobándose la homogeneidad de cada mezcla.

Como puede observarse en el diagrama de fases T-x (Fig. 5.15), se preparó mayor número de mezclas en las composiciones cercanas a los puntos eutéctico y peritético, los puntos crítico, y para la mejor resolución de la fase de cristal líquido iónico (ILC), en detrimento de composiciones cercanas al LiC5, con comportamiento menos complejo y más previsible.

b) Análisis del sistema [LiC5 + TIC5]

En primer lugar, en la figura 5.14 se muestra el diagrama tridimensional normalizado que surge de representar algunos termogramas normalizados (en unidades de flujo de calor de “vatios por mol de mezcla”), para alguna de las fracciones molares estudiadas. En este caso, como en los anteriores, la proyección en el plano XY de las temperaturas “onset” de los picos de los termogramas muestra el diagrama T-x.

El diagrama de fases completo se muestra en la figura 5.15 Las áreas presentes en esa representación corresponden a “separación” de fases, como se indica, en todos los casos salvo en el líquido isotrópico (IL) y en el cristal líquido iónico (ILC), ambas regiones homogéneas (una sola fase). Para cada una de las reacciones presentes en este diagrama se analiza su evolución entálpica con la composición, en el diagrama ΔH -x (figura 5.16).

A continuación se analiza cada una de las transiciones que se observa para este sistema binario [LiC5 + TIC5]:

a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

En este diagrama de fases se observa una mayor complejidad de invariantes que en los dos homólogos anteriores: hasta 11; esto se debe a las múltiples transiciones sólido-sólido del TIC5 y del LiC5.^{4,26} Como en el sistema de los butanoatos de litio y talio (I), la transición de isotropización o “*clearing*” de la fase liotrópica también aparece invariante. Así pues, junto a ya las citadas consideraremos también las reacciones eutéctica y peritética, así como otra transición polimórfica de la sal mixta, de misma composición que las anteriores (2:1): pentanoato de dilitio y talio (I): $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C5})_3$. La evolución de entalpía para cada reacción puede seguirse en el diagrama 5.16. Los invariantes son los siguientes:

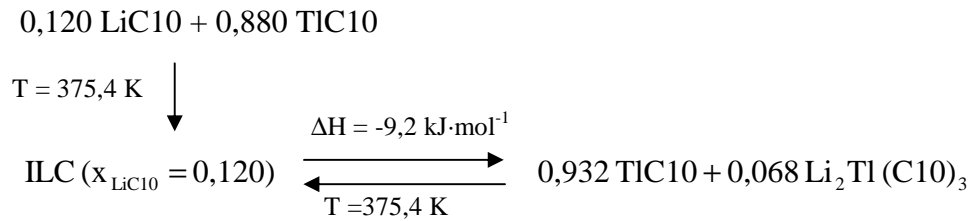
* Transición a 205,0 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC5}) < 0,667$: corresponde a la transición SVI-SV del TIC5. La temperatura de transición en el TIC5 puro es 205,2 K. Como puede verse, la diferencia entre la temperatura del invariante y la de la transición polimórfica es prácticamente nula, con lo que puede descartarse que se forma una disolución sólida a valores de $x(\text{LiC5})$ muy bajos. (En la Fig. 5.16, recuadro interior B, símbolo ►).

* Transición a 219,0 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC5}) < 0,667$: se trata de la transición SV-SIV del TIC5. En el compuesto puro la transición ocurre a 219,2 K, por lo que, a la vista de la casi nula diferencia de temperaturas, puede afirmarse que tampoco se observa la formación de disolución sólida. (En la Fig. 5.16, recuadro interior B, símbolo ○).

* Transición a 234,0 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC5}) < 0,667$: ésta corresponde al cambio polimórfico SIV-SIII del TIC5. En la sal pura, ésta aparece a 234,3 K. (En la Fig. 5.16, recuadro interior B, símbolo ■).

* Transición a 280,9 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC5}) < 0,667$: pertenece a la transición SIII-SII del TIC5. En el TIC5 puro el valor de temperatura es de 283,8 K. En este caso sí podría pensarse la posible existencia de una disolución sólida a composiciones bajas. (En la Fig. 5.16, símbolo ◇).

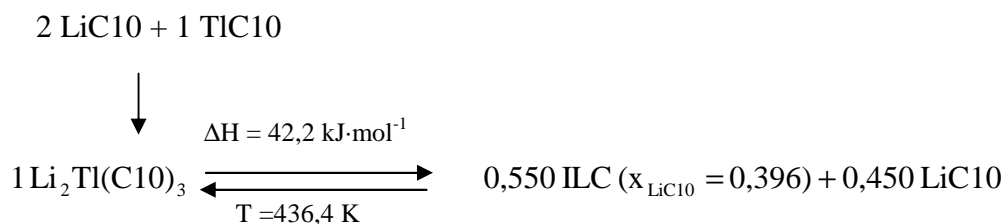
* Transición a 348,0 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC5}) < 0,667$: se debe a la última transición sólido-sólido del TIC5 (SII-SI). Como en el caso anterior, la temperatura de transformación en la sal pura (352,0 K) es ligeramente superior a la del invariante, con



donde ILC es la fase de cristal líquido iónico, y el resto de fases son sólidas. No se aprecia en este caso disminución de la temperatura en los extremos de composición de esta reacción, por lo que se puede descartar la formación de disoluciones sólidas a esos valores de fracción molar.

* Transición a 409,9 K, en el intervalo ($x \approx 0,196$, punto A) $< x(\text{LiC10}) < 1$: ésta es la transición SII-SI de la sal mixta (MS) que se forma en este sistema binario: el decanoato de dilitio y talio (I), de la misma composición (2:1) que las otras sales mixtas de sistemas anteriores entre alcanatoatos de litio y talio (I). En la sal mixta la temperatura de la transición es 410,4 K. La entalpía es máxima en la composición de la sal (7,7 kJ·mol⁻¹, como mezcla de composición 0,667) y disminuye linealmente hasta anularse en la composición del punto A y en el LiC10 puro. (En la Fig. 5.21, símbolo ■). Esto demuestra que este invariante forma parte de una transición sólido-sólido de la sal mixta.

* Transición a 436,4 K, en el intervalo $0,396$ (P) $< x(\text{LiC10}) < 1$: se trata de la **reacción peritética**, que supone la fusión incongruente de la sal mixta, el Li₂Tl(C10)₃. El punto P (Fig. 5.20) es el punto peritético y sus coordenadas son $x(\text{LiC10}) = 0,396$ y $T = 436,4 \text{ K}$. La reacción peritética se puede resumir de la siguiente manera:



donde todas la fases son sólidas salvo la ILC, de cristal líquido.

La entalpía de la reacción peritética del Li₂Tl(C10)₃ tiene valor de 42,2 kJ·mol⁻¹ (como compuesto puro) o 14,1 kJ·mol⁻¹ (por mol de mezcla de composición 0,667). Este

proceso es máximo para la sal mixta y se anula en la composición del LiC10 puro y en la del punto P (en la Fig. 5.21, símbolo ◀).

* Transición a 483,0 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC10}) < 0,667(\text{M})$: ésta es la reacción de “clearing” o isotropización de la fase de cristal líquido iónico, y mantiene la temperatura de isotropización del TIC10 (483,7 K). Así, exactamente igual que en el caso de los pentanoatos de litio y talio (I), la fase de cristal líquido del decanoato de talio (I) se mantiene, conservando el punto de “clearing” y disminuyendo la temperatura de fusión (hasta la composición eutéctica), por lo que se puede apreciar que la fase ILC se estabiliza en este sistema binario, unos 20 K más abajo. La fase ILC es homogénea hasta la composición del punto M (en la figura 5.20), que en este caso coincide con la de la sal mixta. A valores mayores de fracción molar se encuentra una mezcla de las fases ILC y sólido I del LiC10. La entalpía de esta reacción varía linealmente desde el TIC10 puro hasta la composición del punto M, y desde ahí, también linealmente, hasta anularse en el LiC10 puro. Este proceso se puede seguir en la figura 5.21, con el símbolo ★.

b) Procesos de solubilización

Encontramos cuatro procesos no invariantes en este diagrama de fases, que corresponden a los procesos de solubilización de las sales puras (TIC10 y LiC10), y a los de la sal de composición intermedia, en sus fases sólidas I y II. Los procesos son los siguientes:

* Descenso del punto de congelación del TIC10: ésta curva une el punto de fusión del TIC10 y el punto eutéctico (Fig. 5.20), y, así la entalpía de este proceso es máximo en la composición del primero y se anula en la del segundo (en la figura 5.21, símbolo ×).

* Solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$, en su fase sólida II: la curva se extiende entre los puntos E y A del diagrama temperatura-composición (Fig. 5.20). La energía del proceso es máxima en la composición de A, y se anula en la composición del eutéctico y en la de la sal mixta, donde desaparece en proceso. (En la figura 5.21, símbolo ●).

* Solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$, en su fase sólida I: ésta une los puntos A y el peritético (P) en la figura 5.20, aunque el proceso no desaparece hasta la composición

del LiC10 puro. De este modo la entalpía es máxima en el peritético y se anula en los valores de fracción molar de A y del LiC10. (En la figura 5.21, símbolo ∇).

* Descenso del punto de congelación del LiC10: este proceso corresponde a la curva entre el punto peritético y el de fusión del LiC10; como se puede apreciar, éste proceso se ve atravesado por la reacción de isotropización de la fase ILC. Así, según se avanza desde el punto P, la fase SI del LiC10 se va disolviendo en la fase ILC homogénea hasta el punto M; a partir de ahí en adelante, el LiC10 se continúa disolviendo pero en este caso en la fase de líquido isotrópico (IL). La entalpía es máxima en la fusión del LiC10 y se anula en la composición peritética (en la figura 5.21, símbolo \blacklozenge).

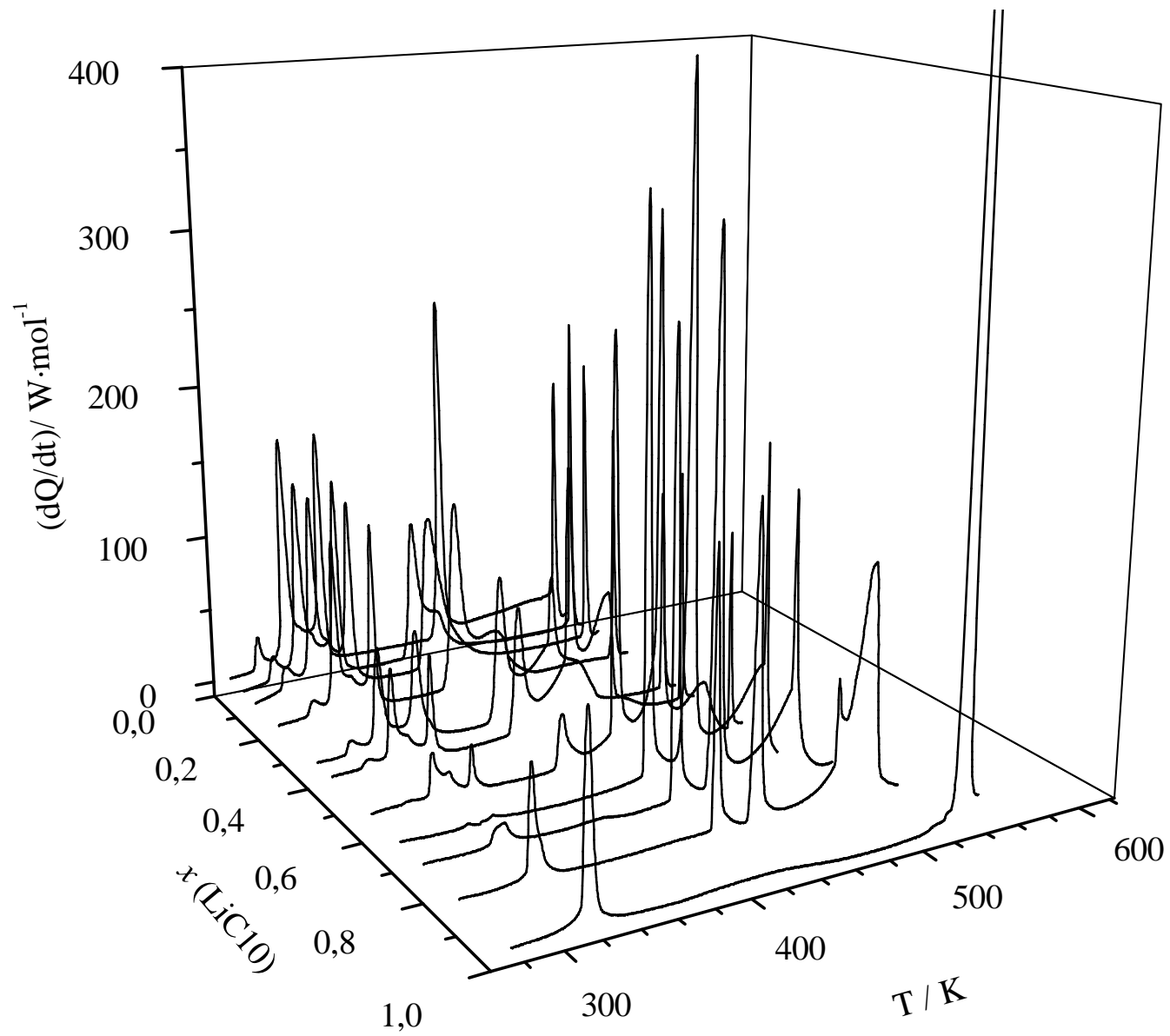


Figura 5.19. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema LiClO + TIClO.

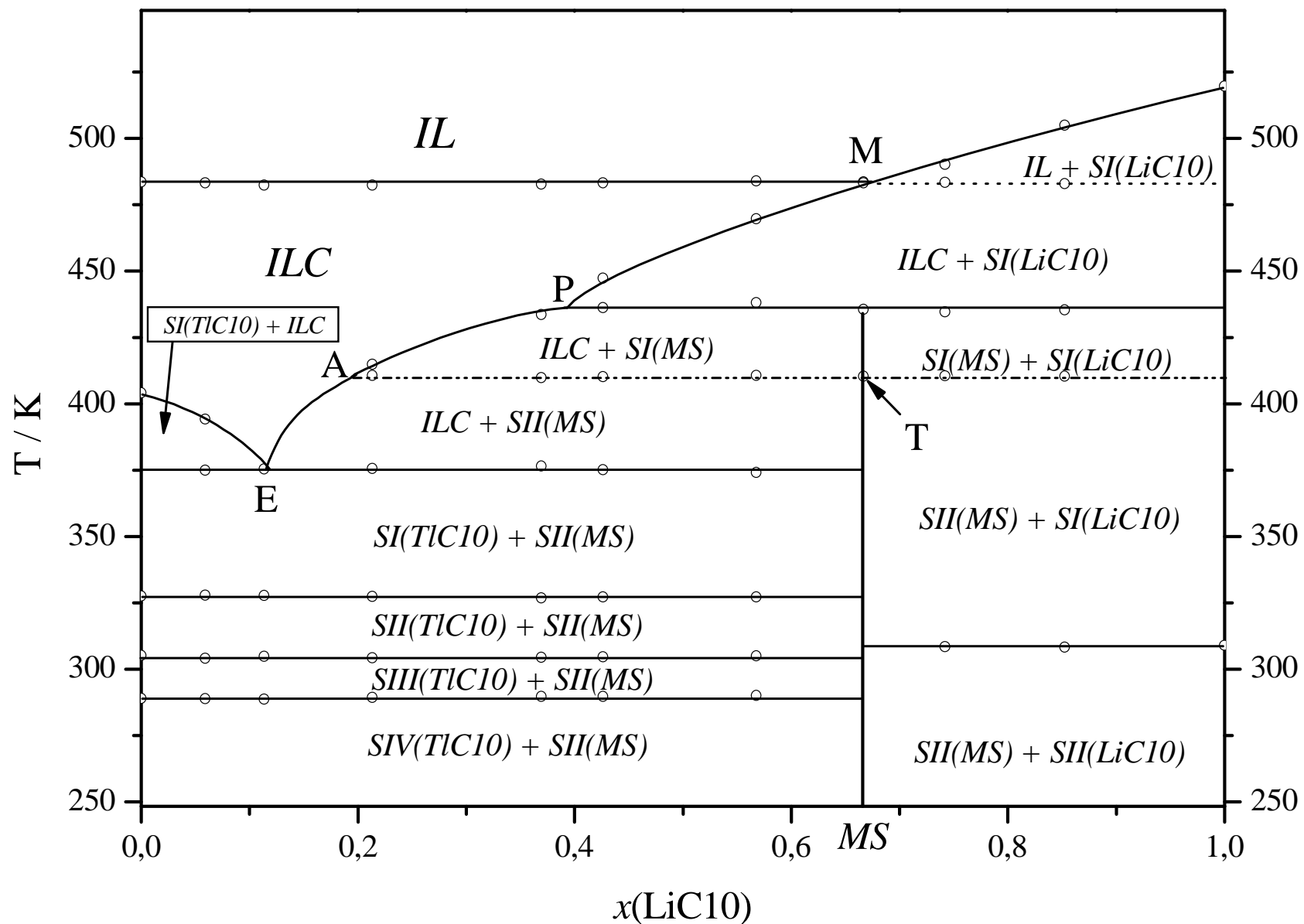


Figura 5.20. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario LiC10 + TIC10, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *ILC*: cristal líquido iónico; *SN(TiC10)*: fases sólidas de TIC10 (donde N = I-IV); *SN(MS)*: fases sólidas de la sal mixta (donde N = I, II); *SN(LiC10)*: fases sólidas de LiC3 (donde N = I, II).

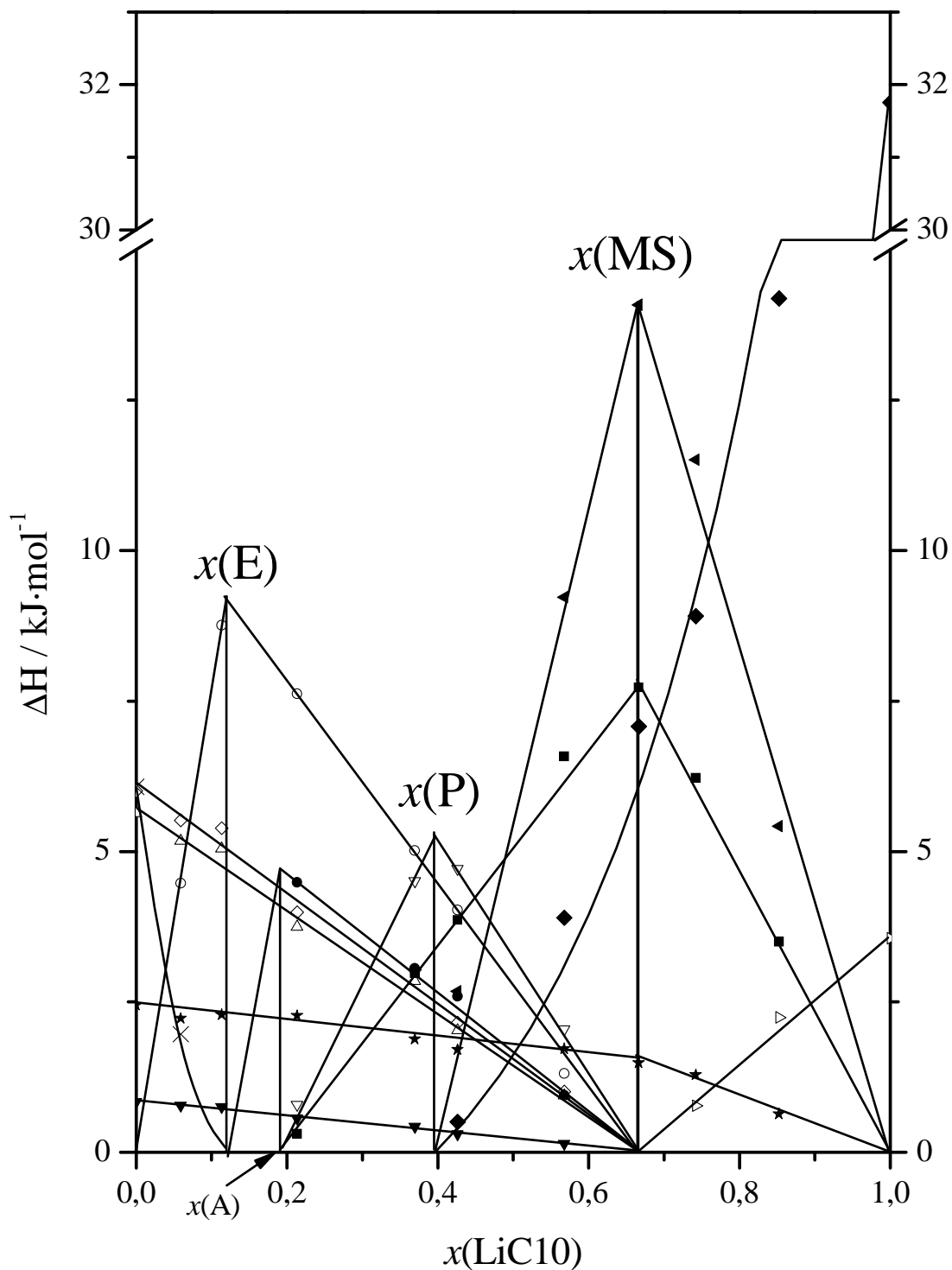


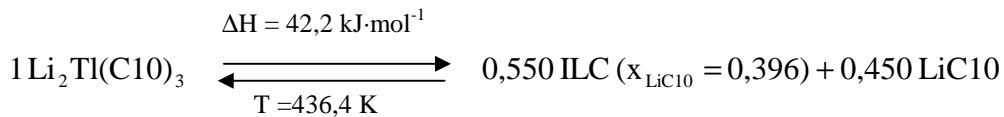
Figura 5.21. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema $[\text{LiC10} + \text{TIC10}]$, para las siguientes transiciones: \times : solubilización del TIC10; \star : isotropización (“clearing”) de la fase ILC; \blacktriangledown : transición SIV-SIII del TIC10; \diamond : transición SIII-SII del TIC10; \triangle : transición SII-SI del TIC10; \circ : reacción eutéctica; \blacktriangleleft : reacción peritética; \bullet : primera solubilización de la sal mixta, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$, en su fase sólida SII; ∇ : segunda solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$, en su fase sólida SI; \blacksquare : transición SII-SI de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$; \triangleright : transición SII-SI del LiC10; \blacklozenge : solubilización del LiC10.

c) Características principales del sistema [LiC10 + TIC10]

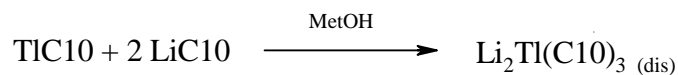
1) Una sal mixta: $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$

Como en los casos anteriores, en este sistema binario encontramos la formación de una sal de composición 2:1 entre los decanoatos de litio y talio (I): el decanoato de dilitio y talio (I): $\text{Li}_2\text{Tl}[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}]_3$ (o $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$ abreviado).

Las características del compuesto formado son similares a las de los anteriores descritos con longitud de cadena más corta: la sal, considerada como pura, posee una transición SII-SI y una fusión incongruente, con entalpías de $23,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $42,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. En concreto, la fusión incongruente (reacción peritética en el diagrama de fases) se expresa de la siguiente manera:



La sal mixta fue obtenida mezclando cantidades estequiométricas de LiC10 y TIC10 en metanol, eliminando posterior el disolvente; el producto obtenido no era una mezcla física heterogénea de ambas sales, sino la sal mixta ya formada, como indican los datos de DSC ya en el primer calentamiento. De este modo la formación de la sal mixta puede indicarse así:



En el punto T del diagrama de fases (Fig. 5.20), la temperatura de transición SII-SI del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$, ocurre lo mismo que en sales mixtas de anteriores sistemas: el aparente incumplimiento de la regla de las fases, que se explica en el apartado 2.2.3.

2) Estabilización de la fase de cristal líquido del TIC10

La fase termotrópica del TIC10 se estabiliza en su diagrama de fases con el LiC10, pasando a ser liotrópica, como ocurre en el sistema [LiC5 + TIC5], conservando como invariante además la temperatura de isotropización del TIC10 puro, como se ha comentado en el apartado 5.4.2.

La fase ILC homogénea, que puede verse en el diagrama T-x (Fig. 5.20), tiene el mayor rango de existencia en temperatura en la composición eutéctica: unos 107 K, frente a los 80 K en el TIC10: el intervalo de temperatura se amplía un 34 %. Así, se puede afirmar que la fase de cristal líquido se estabiliza con LiC10. Por otra parte, esta fase ILC es homogénea hasta la composición del punto M (Fig. 5.20), que coincide con la de la sal mixta, y es el punto de corte entre las reacciones de isotropización y de solubilización del LiC10.

En comparación con el sistema [LiC5 + TIC5], cabe decir que, aunque en el caso de los decanoatos de litio y talio (I) el aumento de la fase ILC entre el TIC10 y la mezcla eutéctica es del 34 % frente al 203 % en el caso de los pentanoatos, el intervalo en las mezclas eutécticas en ambos casos es similar: 107 K y 108 K, respectivamente.

La diferencia de tamaño entre Li^+ y Tl^+ , el relativamente bajo punto de fusión del TIC10 y la longitud de la cadena en ambas sales parecen los factores que favorecen la estabilización de la fase de cristal líquido iónico.

La estructura de la fase ILC es de tipo esméctica A (o “neat”), igual que la del TIC10, como se deduce de las observaciones con microscopio de luz polarizada.

d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada

Debido a la evidente presencia de una fase de cristal líquido iónico (ILC) a lo largo de todo del diagrama de fases (como fase homogénea entre $x(\text{LiC10}) = 0-0,667$ y una de las fases separadas entre $x(\text{LiC10}) = 0,667-1$), continuación de la fase termotrópica del TIC10, se dedicó especial atención al estudio de la naturaleza de esta fase mediante el microscopio de luz polarizada, concretamente una fracción molar muy cercana a la mezcla eutéctica: $x(\text{LiC10}) = 0,114$. Previos análisis de esta muestra entre “porta” y “cubre” de vidrio no fueron muy concluyentes. Debido a esto, para facilitar una mejor formación de las texturas en la fase de cristal líquido, se recurrió al empleo de celdas de espaciado conocido (5 μm), con orientación antiparalela, y con capas de ITO (material conductor transparente) en ambas caras, aplicando un pequeño campo eléctrico (9V). El llenado de estas celdas se produce por tensión superficial de la muestra fundida.

Después de calentar la muestra hasta la fase de líquido isotrópico (IL), se apreció la formación de bastones o “battonets”, típicos de una estructura esméctica (A y C), al aparecer la fase de cristal líquido (Fig. 5.22).

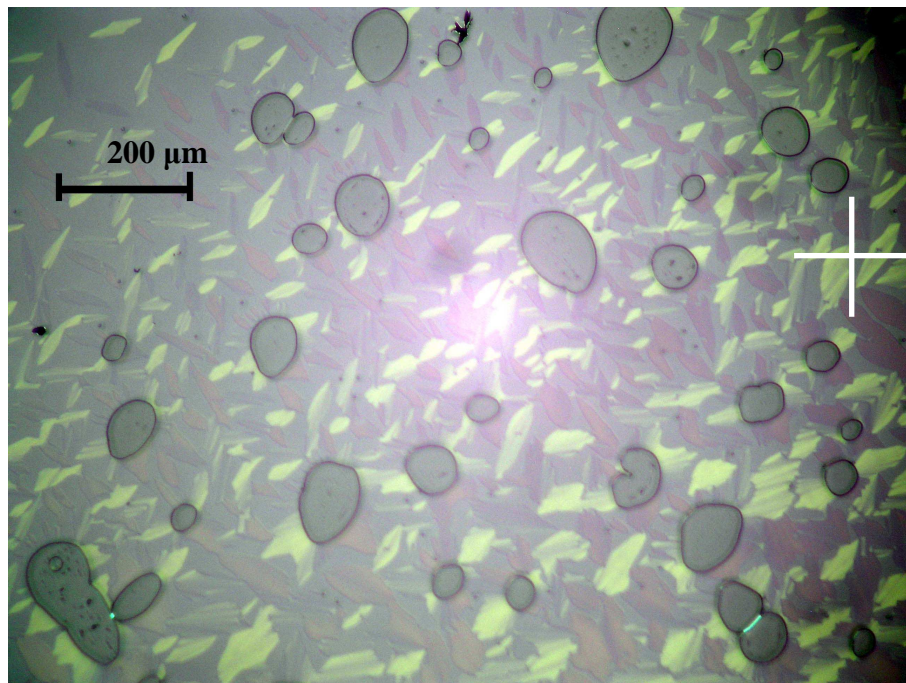


Figura 5.22. Aparición de los bastones al enfriar desde la fase de líquido isotrópico (IL) en la fracción molar 0,114. La orientación de los polares cruzados se indica en la figura. Las observaciones fueron realizadas con 80 aumentos y a 480 K.

Tras observarse la aparición de la fase de cristal líquido, se continuó enfriando lentamente (a una velocidad de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), hasta obtener unas texturas cónico-focales (en abanico), también propias de las estructuras esmécticas (Fig. 5.23). Como se puede apreciar en esta figura, los mínimos de luz en estos abanicos, en las dos fotografías, se encuentran en la bisectriz de los ángulos cónico-focales en los dominios cuando los dos polares coinciden con esta dirección. Esto nos lleva a concluir que la estructura de la fase de cristal líquido de la mesofase del TIC10 se mantiene, siendo de tipo “esméctico A”, común en las mesofases fluidas de los compuestos iónicos.

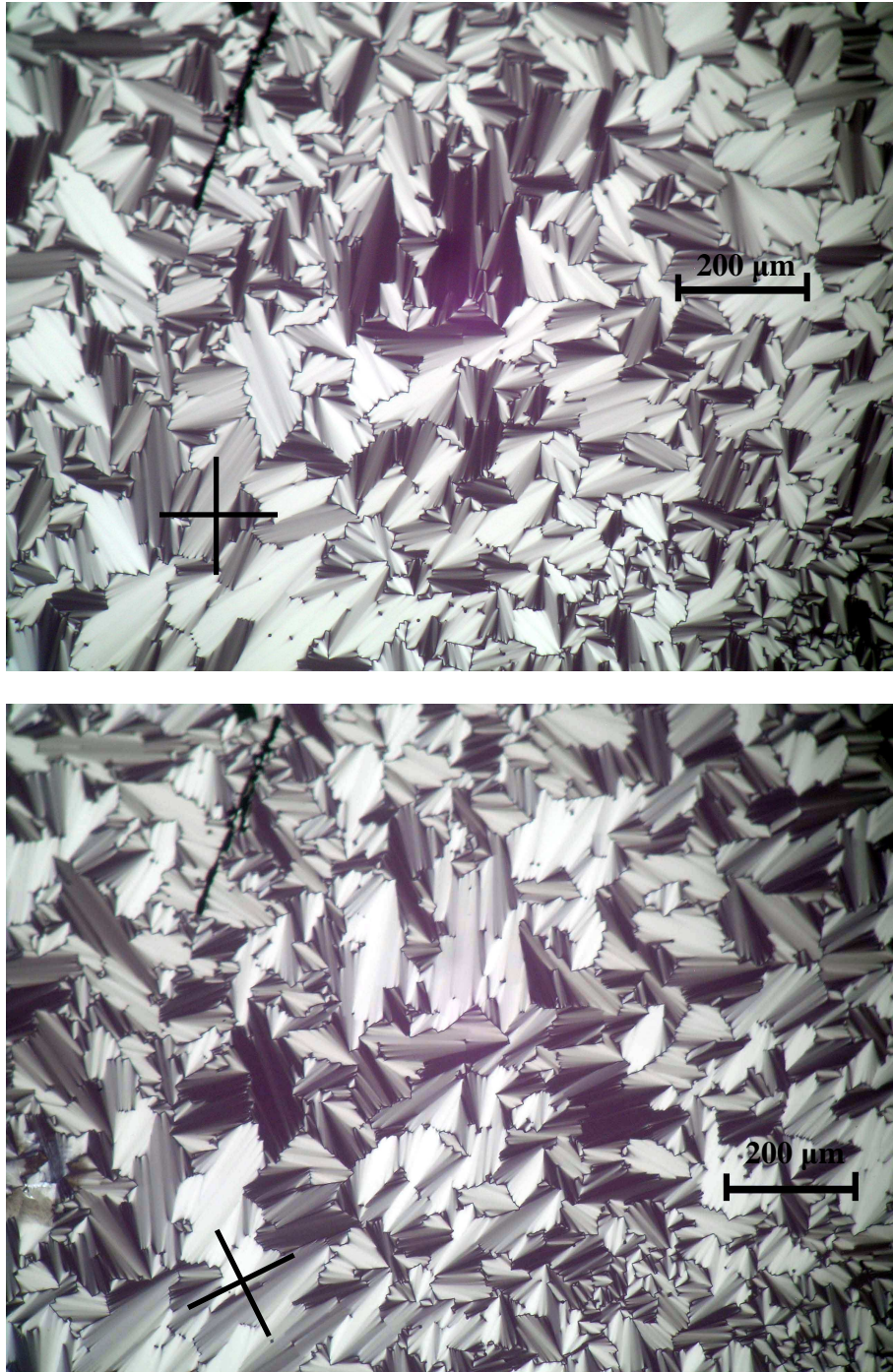


Figura 5.23. Dominios cónico-focales de la fase ILC en la fracción molar 0,114. La orientación de los polares cruzados se indica en cada figura. Las observaciones fueron realizadas con 80 aumentos y a 450 K.

5.1.5. Tetradecanoatos de litio y talio (I): [LiC14 + TIC14]

a) Preparación de las mezclas

Se prepararon 10 fracciones molares intermedias entre los tetradecanoatos de litio y talio (I) para resolver este diagrama de fases binario. Como en el caso de los decanoatos, este sistema presenta muchas similitudes a los anteriores, y constituye el último estudiado entre la familia de los alcanosatos de litio y de talio (I). En los alcanosatos de litio a partir del tridecanoato aparece una nueva fase, que complica algo más la resolución de estos diagramas de fase con las sales de talio (I); en cualquier caso, se mantienen las principales características de estos sistemas binarios, como la formación de una sal mixta con fusión incongruente y la estabilización de la fase ILC.

Las mezclas, pesando las cantidades correspondientes de ambas sales, fueron preparadas por disolución en metanol; posteriormente se eliminó el disolvente y se comprobó para cada fracción molar la homogeneidad de éstas al realizarse varias medidas por calorimetría DSC en al menos tres cápsulas diferentes con idénticos resultados.

Los puntos característicos, como son el eutéctico y el peritético, se calcularon con la ayuda del diagrama entalpía-composición, que más adelante se expone.

b) Análisis del sistema [LiC14 + TIC14]

Se muestran los termogramas obtenidos por calorimetría DSC en la figura 5.24 en su representación tridimensional flujo de calor-temperatura-composición. Los termogramas fueron normalizados previamente (a unidades de “vatios por mol de mezcla”).

A partir de los datos calorimétricos se construyeron los diagramas T-x y ΔH -x, que se muestran en las figuras 5.25 y 5.26, respectivamente. En la primera representación, cada una de las áreas corresponde a la mezcla de fases indicadas, con la salvedad de las fases homogéneas *IL* (líquido isotrópico), *ILC* (cristal líquido iónico) y α (disolución sólida). por otro lado, el diagrama entalpía-composición muestra las

entalpías de las distintas reacciones en función del valor de la fracción molar y supone el complemento para la resolución del primero.

Cada reacción que acontece en este sistema binario se detalla a continuación:

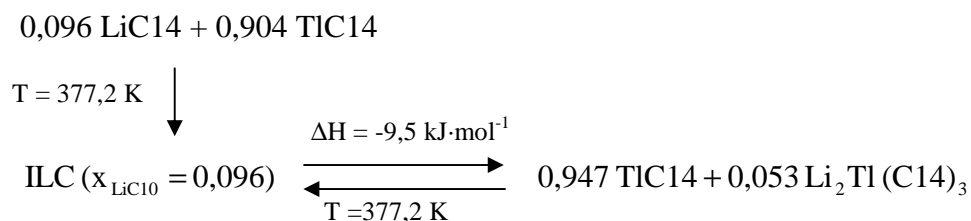
a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Se aprecian 7 invariantes en este sistema, correspondiente a las transiciones sólido-sólido de ambas sales puras^{33,34} y de la de composición intermedia, y a las reacciones eutéctica, peritética, siendo los puntos E y P los característicos del sistema: eutéctico y peritético. Por primera vez en esta familia de sistemas binarios, la transición de “clearing” de la fase de cristal líquido iónico no se cuenta entre los invariantes, como sucede en los sistemas descritos en el apartado 5.2, onde la temperatura de “clearing” puede crecer o disminuir al variar la composición. Esta transición sufre un aumento paulatino de temperatura de 5 K desde el TIC14 puro hasta el punto M (en la figura 5.25). No obstante, entre ese punto (M) y el LiC14 puro el “clearing” a temperatura constante. Así pues, los invariantes son los que siguen:

* Transición a 318,5 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC14}) < 0,667$: este invariante corresponde a la transición SIII-SII del TIC14, que en esta sal pura ocurre a una temperatura de 318,9 K. La entalpía de este proceso es especialmente elevada, incluso mayor que la de la fusión del TIC14. Su evolución a lo largo del diagrama de fases se indica en la figura 5.26, con el símbolo Δ .

* Transición a 366,6 K, en el intervalo $0,667 < x(\text{LiC14}) \leq 1$: ésta es la transición SIII-SII del LiC14, que en la sal pura ocurre prácticamente a la misma temperatura: 366,7 K. La entalpía disminuye linealmente desde el LiC14 hasta la composición de la sal mixta (en la Fig. 5.26, símbolo \triangleright)

* Transición a 377,2 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC14}) < 0,667$: ésta reacción es la **eutéctica**, siendo E (Fig. 5.25) el punto eutéctico, cuyas coordenadas son $x(\text{LiC14}) = 0,096$ y $T = 377,2$ K. La entalpía es máxima en esa composición, con un valor de $9,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y se anula en las composiciones del TIC14 y del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$ (Fig. 5.26, símbolo \circ). De manera esquemática la reacción eutéctica se describe del siguiente modo:

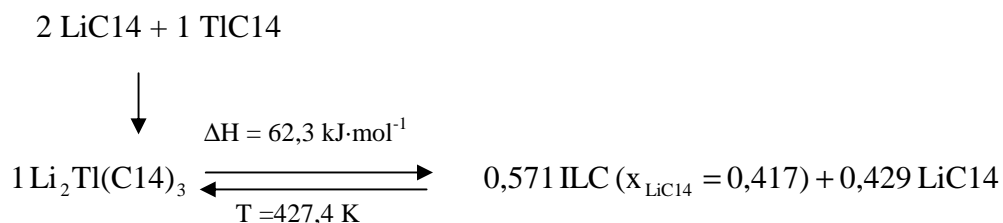


siendo todas las fases sólidas, excepto la de ILC (cristal líquido iónico). Tampoco en este caso se aprecia descenso en el valor de temperatura para este proceso con lo que podemos descartar la formación de disoluciones sólidas en ambos extremos del eutéctico.

* Transición a 377,6 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC14}) < (x \approx 0,09)$: esta reacción, muy próxima a la eutéctica, corresponde a la transición SII-SI del TIC14. La energía de esta reacción es máxima en el TIC14 puro y se anula en la composición 0,09 (punto de corte de esta transición con la solubilización del TIC14) (en la Fig. 5.26, símbolo Δ).

* Transición a 408,3 K, en el intervalo $(x \approx 0,212, \text{ punto A}) x(\text{LiC14}) < 1$: como en las anteriores sales mixtas de cadena más corta, el $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$ (MS, en la figura 5.25) también posee una transición SII-SI. La reacción que se dibuja con línea de puntos en el diagrama T-x, ocurre en el punto T (máximo de entalpía, con un valor por mol de mezcla de $13,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), prologándose a ambos lados hasta el punto A y hasta la composición del LiC14, donde la entalpía se anula (en la Fig. 5.26, símbolo \blacksquare).

* Transición a 427,4 K, en el intervalo $0,417 (\text{P}) < x(\text{LiC14}) < 1$: se trata de la **reacción peritética** o fusión incongruente de la sal mixta, el $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$. El punto peritético (P, en el diagrama 5.25) tiene como coordenadas estos valores: $x(\text{LiC14}) = 0,417$ y $T = 427,4 \text{ K}$. Éste es el esquema de la reacción peritética:



donde, de nuevo, todas las fases son sólidas salvo la ILC, que corresponde a la fase homogénea de cristal líquido.

Podemos apreciar que el valor de entalpía de la fusión incongruente de esta sal es muy elevado: $62,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, como sal pura, con una masa molecular de $900,354 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ o $20,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es el valor que se aprecia en el diagrama $\Delta H-x$, como mezcla de composición 0,667, con una masa molecular de $300,118 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Así, el proceso es máximo en la sal mixta y se anula en las fracciones molares del punto P y del LiC14 (en la Fig. 5.26, símbolo ◀).

* Transición a 486,3 K, en el intervalo $(x \approx 0,87, \text{B}) < x(\text{LiC14}) < 1$: este último proceso corresponde a la transición SII-SI del LiC14, que como se aprecia, disminuye de temperatura considerablemente (unos 4 K) con respecto a dicha transición para el LiC14 puro (490,4 K). De este modo nos encontramos con la presencia de una disolución sólida (α). Observaciones con el microscopio de luz polarizada llevadas a cabo por nosotros confirmaron la naturaleza sólida de esa fase. Aunque rigurosamente el invariante se observa en el intervalo entre los puntos B y C del diagrama de fases (Fig. 5.25), la entalpía de esta transición se ha considerado entre el propio LiC14, donde la entalpía es máxima, y la composición de B, donde se anula (en la Fig. 5.26, símbolo ☆).

b) Procesos no invariantes

Encontramos seis procesos no invariantes en este sistema binario, que son la reacción de isotropización de la fase ILC, así como las solubilizaciones de las sales puras (TIC14 y LiC14) y las de la sal mixta, en sus distintas fases sólidas I y II. Las reacciones se exponen a continuación:

* Isotropización o “clearing” de la fase ILC: como se ha comentado anteriormente, en este sistema la temperatura de isotropización no permanece constante, variando desde los 460,6 K del TIC14 hasta los 465,2 K en la composición del punto M (ver figura 5.25). Sin embargo la entalpía de esta reacción ocurre de manera similar a los anteriores sistemas binarios entre sales de litio y talio (I): es máxima en la composición del TIC14 y disminuye linealmente de valor hasta la composición del punto M (que, como en el caso de los decanoatos, coincide con la composición de la sal mixta) y de éste, disminuye hasta anularse en la composición del LiC14 (en la figura 5.26, símbolo ★).

* Descenso del punto de congelación del TIC14: esta curva, que equivale al proceso de solubilización del TIC14 en sus fases sólidas I y II, une el punto de fusión de éste, donde el proceso tiene la máxima entalpía, con el eutéctico, donde se anula (en la figura 5.26, símbolo ×).

* Solubilización de la fase sólida II del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$: corresponde a la curva entre los puntos E y A del diagrama T-x. El proceso es máximo en energía en la composición de A, anulándose en la composición eutéctica y en la de la sal mixta (En la figura 5.26, símbolo ●).

* Solubilización de la fase sólida I del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$: es la curva que une los puntos A y P de diagrama de fases (Fig. 5.25); de todas maneras, el proceso continúa más allá del punto peritético (P), hasta la composición de la sal mixta. La entalpía es máxima en la fracción molar de P y se anula en la de A y en la de la sal mixta (en la figura 5.26, símbolo ∇).

* Solubilización de la fase sólida II del LiC14: esta curva se extiende entre la composición del punto peritético (P) y la del punto B (Fig. 5.25). B no se ha escogido arbitrariamente, sino que se corresponde a la composición donde el proceso de solubilización es máximo. Esta solubilización se anula para la composición de P y en la del LiC14 (en la figura 5.26, símbolo ◆). Según se avanza desde P a B, primero, en el tramo de P a M e LiC14 se va solubilizando en la fase de crista líquido ILC, y posteriormente, entre M y B, se solubiliza en la fase de líquido isotrópico (IL).

* Descenso del punto de congelación del LiC14: este proceso corresponde al descenso de la temperatura de fusión LiC14, y, en el diagrama T-x, une este punto, donde la entalpía es máxima, y el punto B, donde la energía del proceso se anula (en la figura 5.26, símbolo ◁).

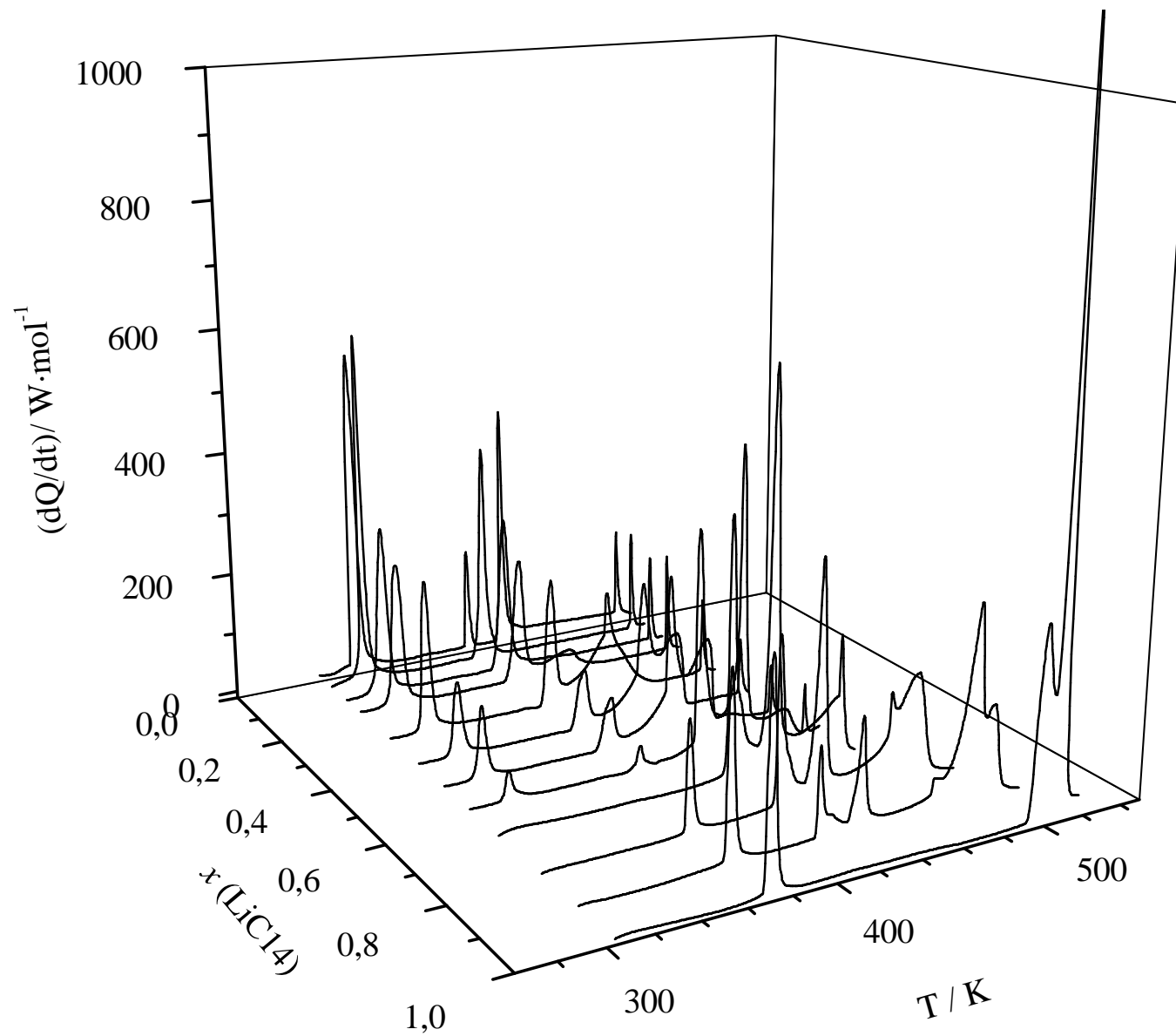


Figura 5.24. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema $\text{LiCl}_4 + \text{TiCl}_4$.

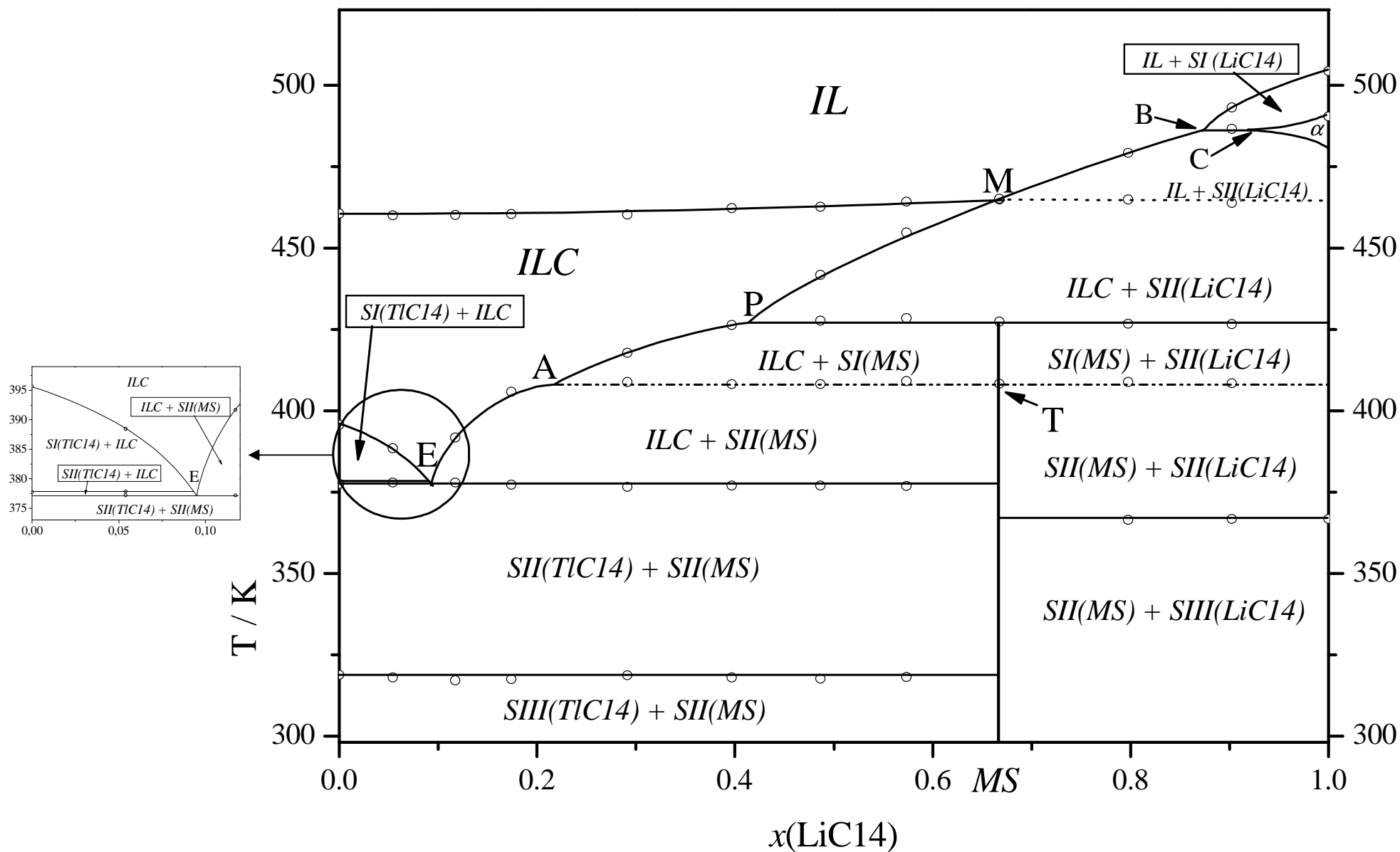


Figura 5.25. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario LiC14 + TIC14, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *ILC*: cristal líquido iónico; α : disolución sólida; *SN(TiC14)*: fases sólidas de TIC10 (donde N = I-III); *SN(MS)*: fases sólidas de la sal mixta (donde N = I, II); *SN(LiC14)*: fases sólidas de LiC14 (donde N = I-III).

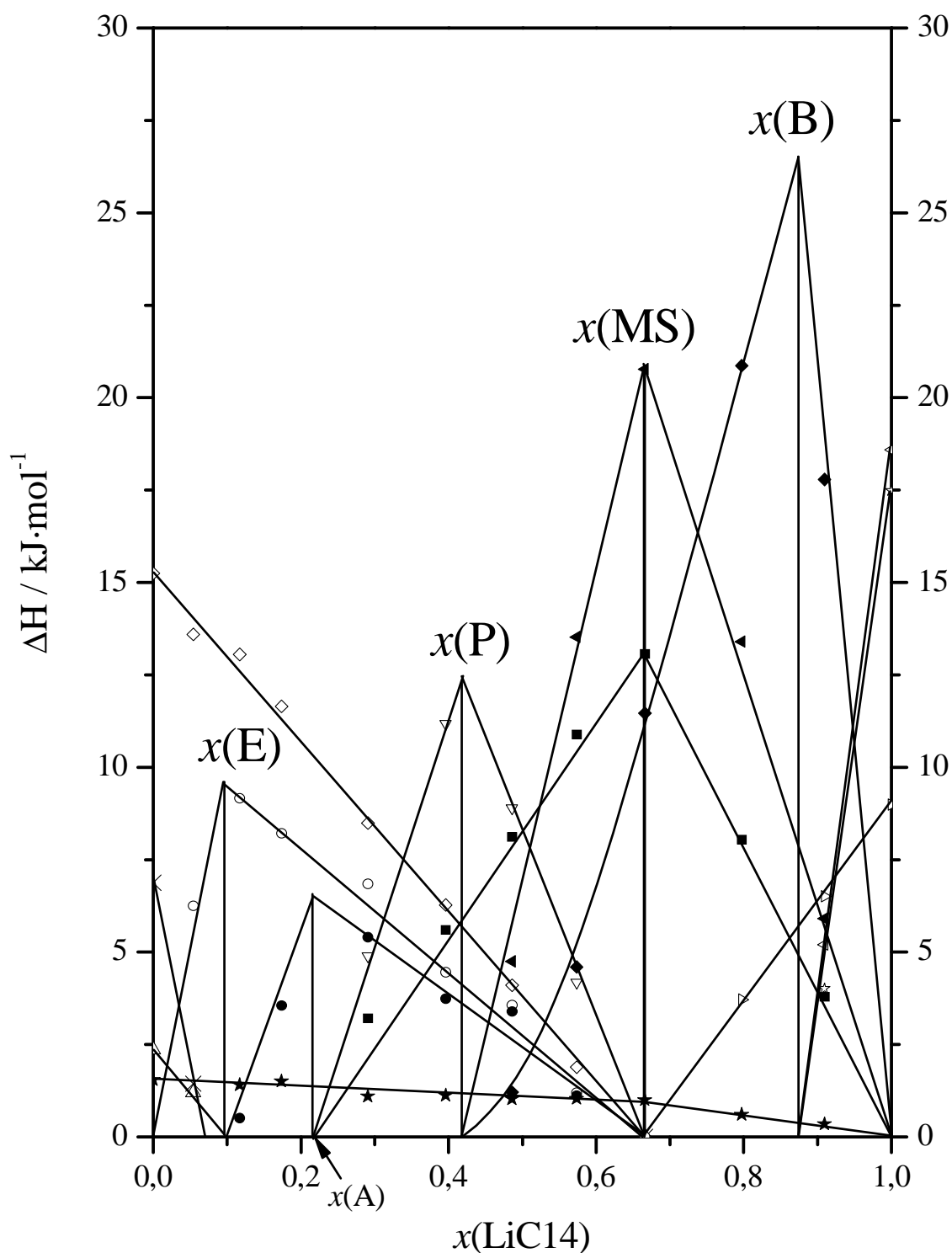


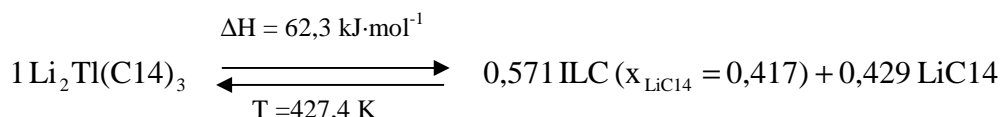
Figura 5.26. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema $[\text{LiC14} + \text{TIC14}]$, para las siguientes transiciones: \times : solubilización del TIC14; \star : isotropización (“clearing”) de la fase ILC; \diamond : transición SIII-SII del TIC14; Δ : transición SII-SI del TIC14; \circ : reacción eutéctica; \blacktriangleleft : reacción peritética; \bullet : primera solubilización de la sal mixta, $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$, en su fase sólida SII; ∇ : segunda solubilización de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$, en su fase sólida SI; \blacksquare : transición SII-SI de $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$; \triangleright : transición SIII-SII del LiC14; \blacklozenge : solubilización de la fase SII del LiC14; \star : transición SII-SI del LiC14; \triangleleft : descenso del punto de fusión del LiC14.

c) Características principales del sistema [LiC14 + TlC14]

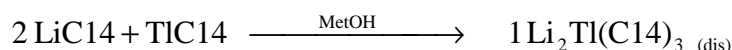
1) *Una sal mixta: Li₂Tl(C14)₃*

Como característica común en todos los sistemas entre los alcanosatos de litio y de talio (I) encontramos, como en este caso, la formación de una sal mixta de composición 2:1: el tetradecanoato de dilithio y talio (I): Li₂Tl[CH₃-(CH₂)₁₂-COO]₃ (o Li₂Tl(C14)₃ de manera abreviada).

Esta sal mixta también posee una transición SII-SI y una fusión incongruente, como se ha explicado en el apartado anterior, con unas entalpías, como compuesto puro, de 39,2 kJ·mol⁻¹ y 62,3 kJ·mol⁻¹, respectivamente. La fusión incongruente, reacción peritética en diagrama de fases, se resume a continuación:



El Li₂Tl(C14)₃ fue sintetizado a partir de las cantidades estequiométricas de LiC14 y TlC14, disueltas en metanol, con posterior eliminación del mismo. Exactamente igual que para el Li₂Tl(C10)₃, no se obtuvo una mezcla física de ambas sales puras, sino la sal mixta, como se dedujo de los termogramas por DSC de los primeros calentamientos de la muestra. El proceso de formación de la sal puede expresarse como sigue:



También como en casos anteriores, la transición SII-SI del Li₂Tl(C14)₃, supone en el punto T (Fig. 5.25) un aparente incumplimiento de la regla de las fases de Gibbs, hecho que se explica detalladamente en el apartado 2.2.3.

2) *Formación de una disolución sólida*

En este sistema encontramos una característica nueva en esta familia de sistemas binarios entre alcanosatos de litio y talio (I): la formación de una disolución sólida: la fase homogénea α.

Como se ha comentado para el LiC14 puro, se encuentran numerosas contradicciones en la bibliografía sobre los alcanos de litio, a partir del tridecanoato,³⁵⁻⁴⁰ en lo referido a la fase anterior a la fusión (que en este trabajo se considera fase sólida I). Sin embargo, en este trabajo se ha confirmado de un modo inequívoco la naturaleza sólida de la fase SI (ver apartado 4.3.1).

La hipótesis de la naturaleza fluida de esa fase SI en el LiC14, en el caso de haber sido cierta, habría también explicado el descenso de temperatura en la transición SII-SI, debido a la formación de una reacción denominada “mesotética” (con la consiguiente aparición de una fase de cristal líquido liotrópico).⁴¹⁻⁴³ Sin embargo, observaciones con el microscopio de luz polarizada en la mezcla de composición 0,902 también confirmaron la presencia de cualquier mesofase fluida liotrópica.

Así pues, la disminución en la temperatura de aparición de la transición SII-SI del LiC14, se justifica, como hipótesis más razonable, por la formación de una disolución sólida (α , en el diagrama T-x), con precedentes en mezclas binarias con presencia de alcanos metálicos de cadena larga, en concreto entre el decanoato de talio (I) y el ácido decanoico.⁴³

3) Estabilización de la fase de cristal líquido del TIC14

Como se puede apreciar en el diagrama T-x, la fase de cristal líquido del TIC14 se extiende a lo largo del sistema binario como una fase homogénea hasta la composición del punto M (Fig. 5.25), que coincide con la de la sal mixta. La temperatura de isotropización, aumenta en 5 K hasta ese punto, de manera distinta a los sistemas entre pentanoatos y decanoatos de litio y talio (I), donde la temperatura permanecía invariante.

El intervalo de temperatura de existencia de la fase de cristal líquido pasa de 65 K, en el TIC14, a 82 K, en la composición eutéctica. El rango, pues, se amplía un 26 %, y puede afirmarse de nuevo que la mesofase del TIC14 se estabiliza con LiC14.

La estabilización de la fase ILC no es tan espectacular como en los casos de los pentanoatos y decanoatos de litio y talio (I), debido al descenso en el valor de la temperatura de fusión y de “clearing” del TIC14, con respecto a las del TIC5 y TIC10, y a la temperatura del eutéctico, prácticamente la misma en los tres casos. En cualquier caso, de nuevo la diferencia de tamaños entre ambos cationes metálicos y la longitud de

la cadena alquílica parecen los factores que ayudan a ampliar el intervalo de existencia de la mesofase.

La estructura de la fase ILC se detalla en el apartado siguiente con la ayuda de la microscopía de luz polarizada.

d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada

Se recurrió al empleo de las celdas descritas en el sistema de los decanoatos de litio y talio (I) (apartado 5.5.4), para facilitar la formación de las texturas de cristal líquido a observar.

La estructura de la fase de cristal líquido del TIC14, de tipo-esméctica A (o “neat”),⁴¹ se mantiene a lo largo del sistema binario con LiC14, como se deduce de las siguientes fotografías. En la figura 5.27 se demuestra la naturaleza esméctica de la fase ILC (en una mezcla de composición cercana al eutéctico) con la aparición de los bastones al enfriar desde la fase de líquido isotrópico.

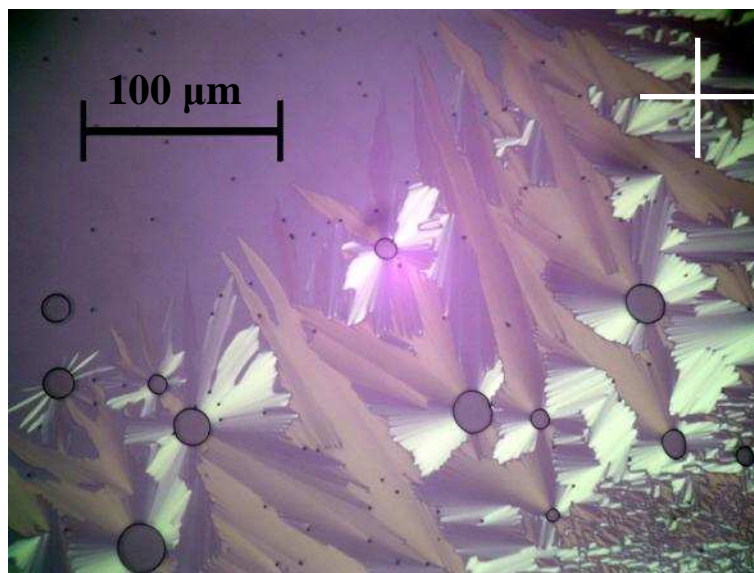


Figura 5.27. Crecimiento de los dominios esmécticos al enfriar desde la fase de líquido isotrópico (IL) en la fracción molar 0,117. Las observaciones fueron realizadas con 250 aumentos y a 460 K. La orientación de los polares cruzados se indica en la fotografía.

Finalmente, la formación de dominios cónico-focales, y la orientación de los mínimos de luz en los abanicos formados, que son coincidentes con la dirección de los

polares cruzados, demuestra que la estructura de la fase ILC en el sistema binario es, como era de esperar, de tipo “neat” (Fig. 5.28).

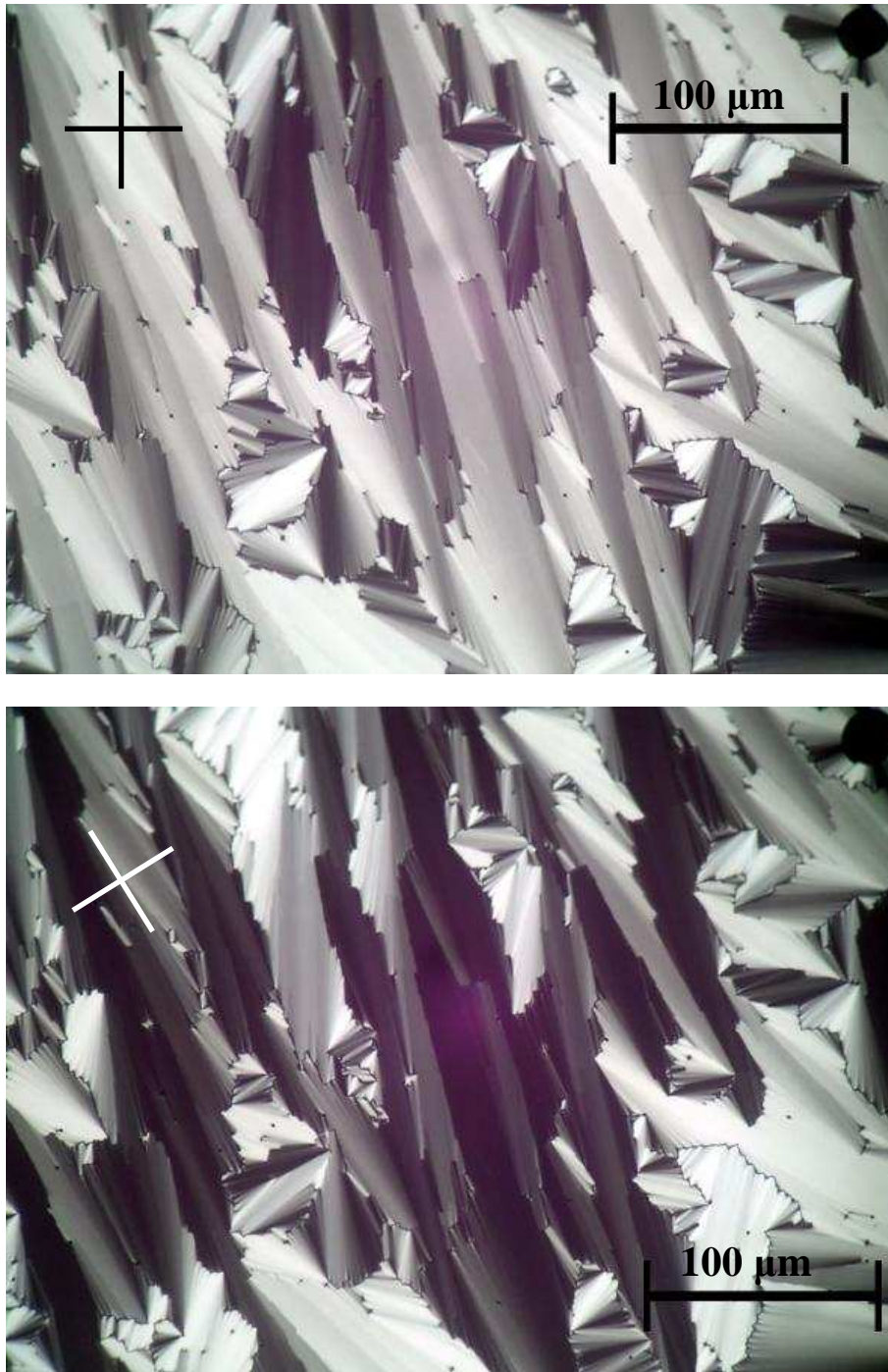


Figura 5.28. Dominios cónico-focales de la fase ILC en la fracción molar 0,117. La orientación de los polares cruzados se indica en cada figura. Las observaciones fueron realizadas con 250 aumentos y a 440 K.

5.2. Sistemas binarios entre butanoatos de litio y metales alcalinos

5.2.1. Butanoatos de litio y sodio: [LiC4 + NaC4]

a) Preparación de las mezclas

Este sistema ya fue estudiado rudimentariamente por Prisyazhny et ál.,⁴⁴ junto con el sistema [NaC4 + KC4]. Este trabajo dibuja únicamente el perfil de las líneas de *liquidus* y la correspondiente a la isotropización de la fase de cristal líquido iónico; las mezclas fueron homogeneizadas por esos autores mediante calentamientos sucesivos en atmósfera inerte.²

Con el ánimo de resolver completamente este diagrama de fases se prepararon 10 fracciones molares, sin incluir las sales puras, homogeneizándolas mediante la disolución en metanol, con posterior eliminación del mismo, con el fin de poder registrar un primer calentamiento real de las muestras, así como sucesivos calentamientos. No fue necesaria la preparación de un mayor número de mezclas debido a la fácil resolución del mismo, como se verá en el siguiente apartado.

Las muestras se correspondían inicialmente a mezclas homogéneas pero metaestables. Debido a esto, el primer calentamiento correspondía a la formación de la mezcla termodinámicamente estable, por lo que las medidas del comportamiento termodinámico correspondían al segundo y siguientes calentamientos. Este fenómeno es común para los demás sistemas binarios entre los butanoatos de litio y otros metales alcalinos.

b) Análisis del sistema [LiC4 + NaC4]

Para una comparación correcta de los termogramas, se procedió a la normalización de los mismos a valores de flujo de calor “por mol de mezcla”. En la figura 5.29 se muestra una representación tridimensional de varios de ellos para

distintas fracciones molares. El diagrama temperatura-composición se obtiene por proyección de los termogramas sobre el plano XY de esta figura.

En las figuras 5.30 se muestra el diagrama temperatura-composición. En él todas las áreas presentes corresponden a separación de fases, como se indica, salvo para las fases *IL* (líquido isotrópico) e *ILC* (cristal líquido iónico), que son homogéneas. Este diagrama se construyó con la ayuda de la representación entalpía-composición (Fig. 5.31); en este último diagrama podemos seguir la evolución de entalpía por mol de mezcla para cada “reacción” presente en el sistema binario.

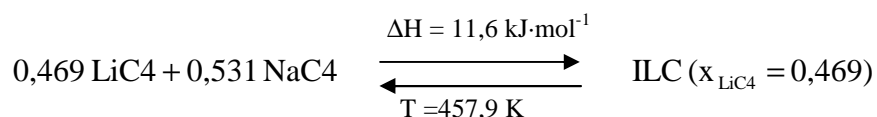
Se detallan a continuación las reacciones de este sistema binario:

a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Se observan tan sólo cuatro invariantes en la figura 5.30, de los cuales tres corresponden a transiciones sólido-sólido del butanoato de sodio (NaC4) y el restante a la reacción eutéctica, presente en todo el intervalo de composiciones entre el NaC4 y el LiC4. Las reacciones invariantes son estas:

* Transición a 448,6 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC4}) < 1$: éste invariante corresponde a la transición SV-SIV del NaC4. Al aparecer por debajo de la reacción eutéctica, está presente en todo el rango de composiciones. Así, la entalpía disminuye linealmente desde el NaC4 puro hasta hacerse cero al alcanzar $x(\text{LiC4}) = 1$. (En la Fig. 5.31, símbolo Δ).

* Transición a 457,9 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC4}) < 1$: corresponde a la **reacción eutéctica**. La composición del punto eutéctico (E) se calcula exactamente gracias al diagrama ΔH - x (Fig. 5.31, símbolo \bullet), y tiene un valor de $x(\text{LiC4}) = 0,469$. Dado que no se forma ningún compuesto de composición intermedia o sal mixta, la reacción eutéctica queda simplificada y se expresa del siguiente modo:



siendo ILC, la fase de cristal líquido iónico, con la composición indicada.

* Transición a 494,2 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC4}) < 0,312$ (B): ésta se debe a la transición SIV-SIII del NaC4. En el NaC4 puro el cambio de fase tiene lugar a 496,1 K.

Este descenso en la temperatura puede deberse a la formación de una disolución sólida a valores de composición cercanos a 0 (NaC4 puro). El valor de B se calcula gracias al diagrama entalpía-composición, donde se anula la entalpía de dicha transición (Fig. 5.31, símbolo ■).

* Transición a 506,0 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC}_4) < 0,180$ (A): se trata de las transiciones SIII-SII y SII-SI del NaC4. Los cambios de fase están muy próximos en temperatura, así que se consideran por separado en la sal pura, pero juntos (sumando sus entalpías en las fracciones molares distintas a 0. En el NaC4, la transición SIII-SII ocurre a 506,3 K y la SII-SI a 509,6 K. De este modo, considerando también la suma de entalpía para ambos procesos, se calcula A de una manera más exacta. (En la Fig. 5.31, símbolo ▼).

b) Procesos no invariantes

Para el sistema binario [LiC4 + NaC4] observamos como no invariantes los dos procesos de solubilización de las sales puras (en el primero de ellos, el del NaC4 en sus fases sólidas I, II, III y IV) e incluimos como tal el descenso del punto de isotropización o “clearing” de la fase ILC. Las curvas son las que siguen:

* Solubilización del NaC4 (en sus fases sólidas I, II, III y IV): debido a la dificultad de separación de las entalpías de las tres solubilizaciones a considerar se incluyen sumadas en el diagrama 5.31 (con símbolo ◆). En la figura 5.30 se corresponde a la curva con los siguientes tres segmentos: a) del punto de fusión del NaC4 al punto A, b) de A a B, y c) de B al punto eutéctico (E).

* Descenso del punto de congelación del LiC4: esta curva desciende desde la fusión del LiC4 hasta el punto eutéctico, E. La entalpía, lógicamente, disminuye desde la composición del LiC4 puro hasta anularse en la composición eutéctica (en la figura 5.31, símbolo □).

* Descenso del punto de isotropización del NaC4 (“clearing” de la fase ILC): en los sistemas binarios entre los butanoatos y pentanoatos de litio y talio (I) esta reacción aparecía como invariante y variaba con la temperatura (aumentando) menos acusadamente para el sistema [LiC14 + TIC14]. Aquí y en el resto de sistemas de este capítulo se puede apreciar el cambio de temperatura con la composición.

En el caso concreto de este sistema, la fase ILC (cristal líquido iónico) aparece como una fase homogénea desde el NaC4 puro hasta la composición en el punto M, con una composición $x(\text{LiC4}) = 0,519$. La curva se extiende desde el punto de isotropización del NaC4 hasta el punto M, pero el fenómeno sigue apareciendo, como era de esperar, en todo el rango de composiciones (Fig. 5.30).

La entalpía de este proceso disminuye linealmente desde el valor de fracción molar del NaC4 hasta anularse en el del LiC4. (En la Fig. 5.31, símbolo ◀). No se aprecia, como en el caso del sistema [LiC5 + TiC5], un cambio de pendiente en el punto M.

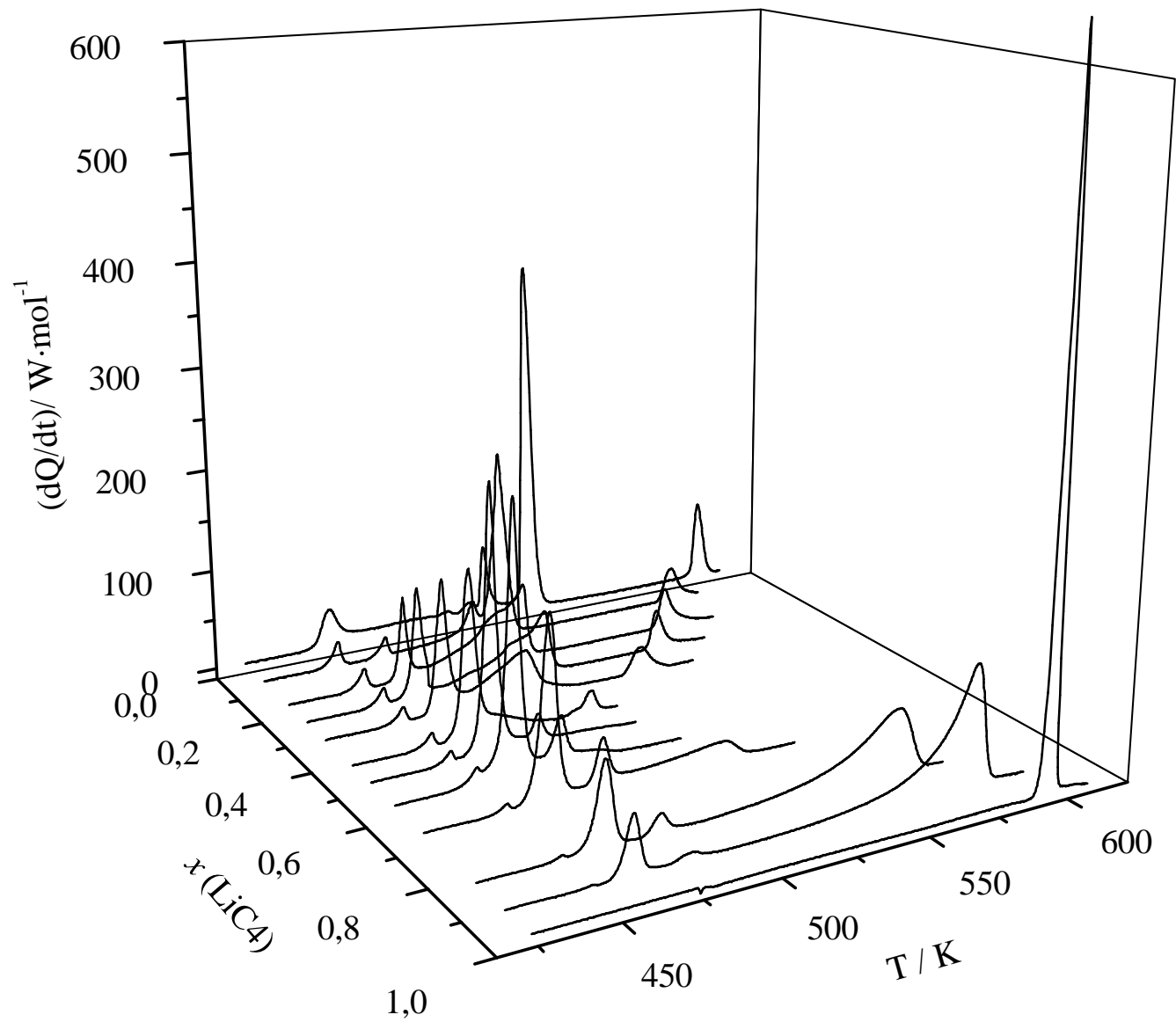


Figura 5.29. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema LiCl + NaCl.

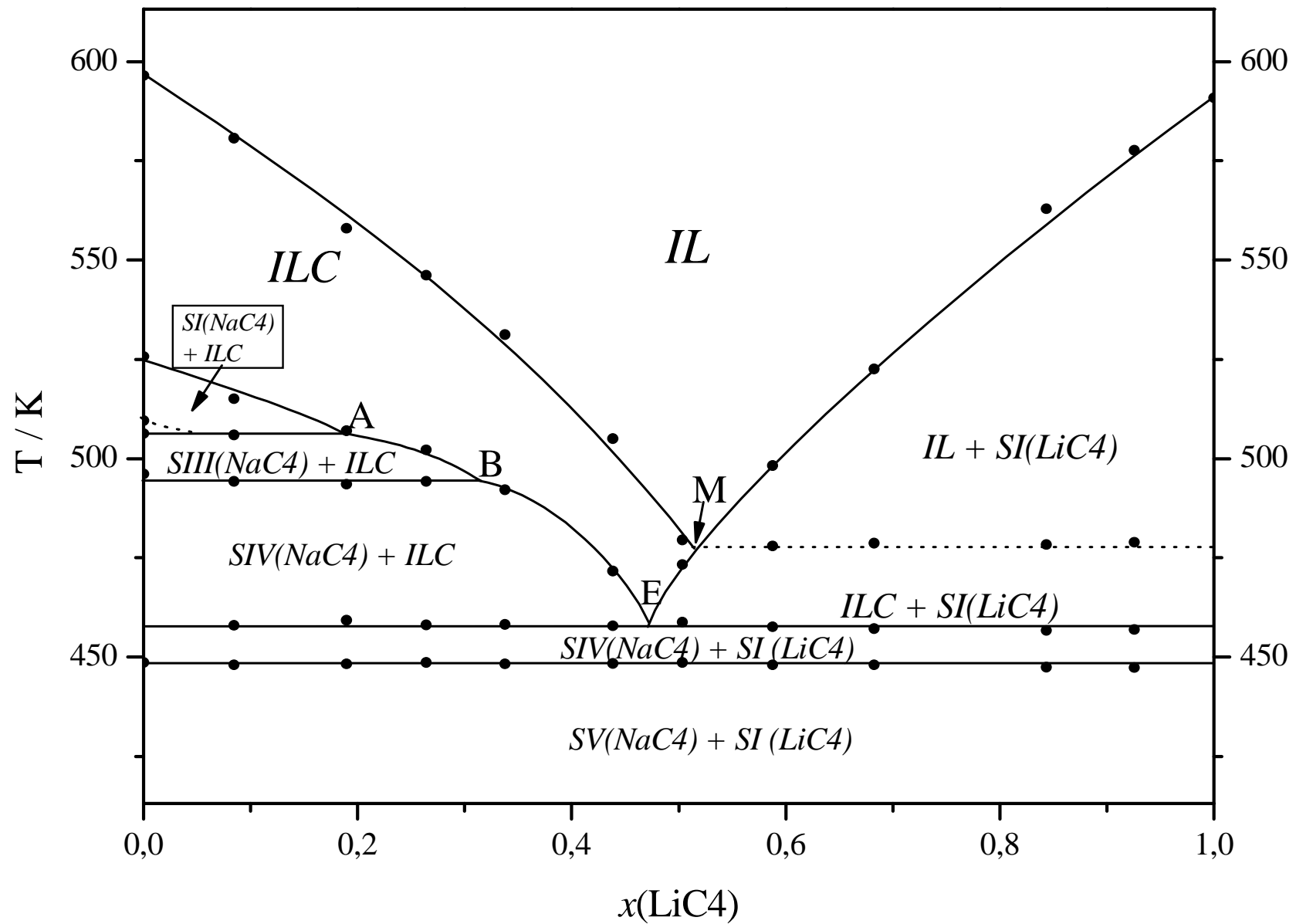


Figura 5.30. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario $\text{LiC}_4 + \text{NaC}_4$, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *ILC*: fase de cristal líquido iónico; *SN(NaC₄)*: fases sólidas de NaC_4 (donde $N = \text{I-V}$); *SI(LiC₄)*: fase sólida de LiC_4 .

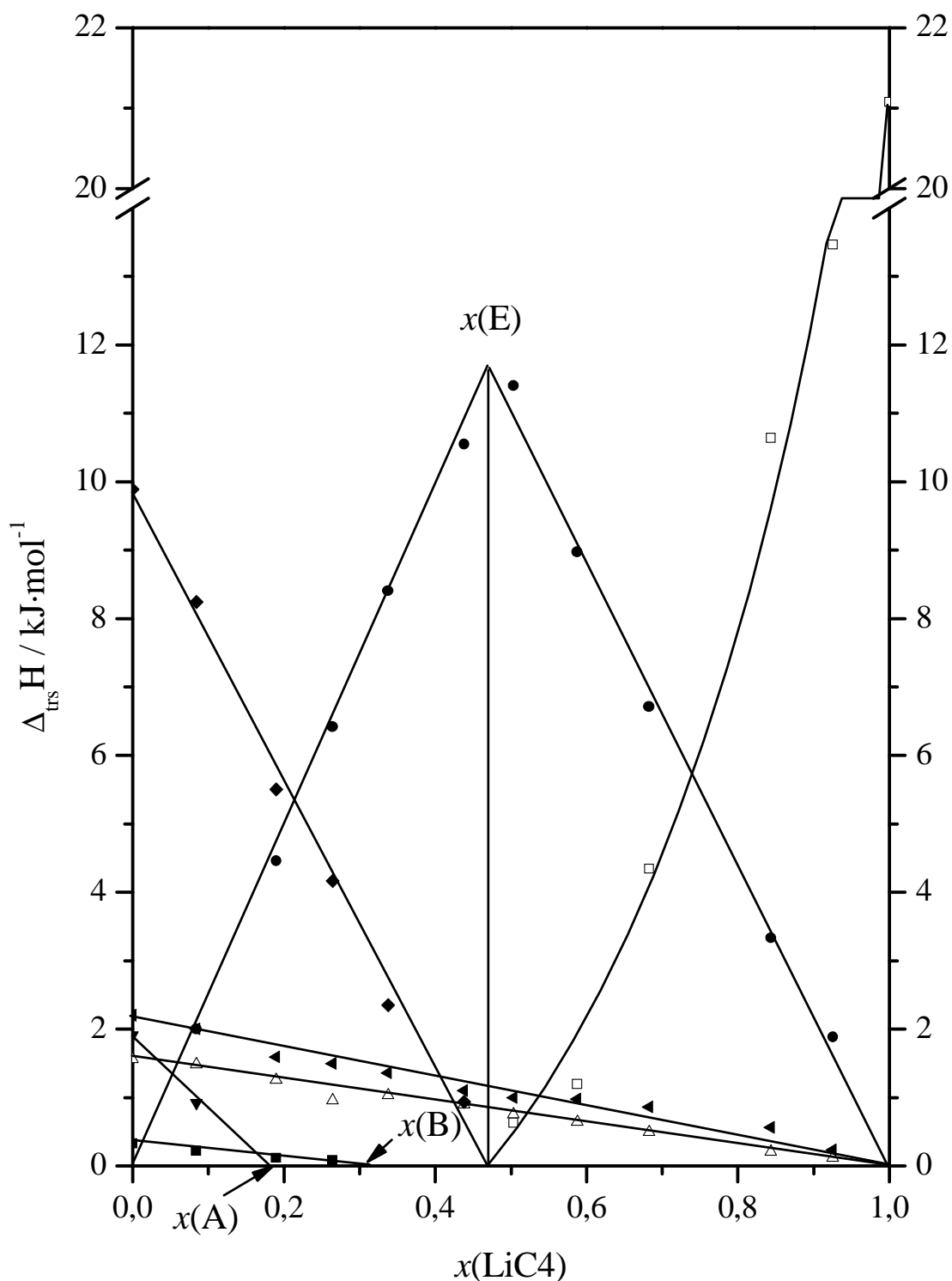


Figura 5.31. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema $[\text{LiC}_4 + \text{NaC}_4]$, para las siguientes transiciones: \blacklozenge : solubilización del NaC_4 , en sus fases sólidas I, II y III (sumadas); \blacktriangle : transición SV-SIV del NaC_4 ; \blacksquare : transición SIV-SIII del NaC_4 ; \blacktriangledown : transiciones SIII-SII y SII-SI (sumadas) del NaC_4 ; \blacktriangleleft : “clearing” de la fase ILC; \bullet : reacción eutéctica; \square : solubilización del LiC_4 .

c) Características principales del sistema [LiC4 + NaC4]***1) Descenso del punto de isotropización del NaC4. Fase ILC.***

Como puede apreciarse, éste diagrama de fases es bastante simple, en comparación con los restantes de este apartado, como veremos a continuación, y los dados entre los alcanosatos de litio y talio (I) (ver capítulo anterior), y es que, de todos los sistemas binarios presentes en este trabajo, éste es el único que no presenta la formación de una sal mixta de composición intermedia. No obstante, muestra un alto interés por la comparación que permite con otros sistemas binarios en los que está presente el butanoato de litio.

La característica principal de este diagrama de fases radica en la extensión de la fase ILC del NaC4, sal termotrópica. Según se advierte en la figura 5.30, la fase ILC homogénea tiene un intervalo de existencia en temperatura que disminuye desde el NaC4 puro (71 K), pasando por la composición eutéctica (33 K), hasta anularse en la composición del punto M (recordemos, de valor $x(\text{LiC4}) = 0,519$). A la luz de este hecho, podemos afirmar que el LiC4 no estabiliza la fase ILC, es decir, que el aumento de la cantidad de LiC4 en esta mezcla binaria no aumenta el rango de existencia de esta fase, aunque sí provoca un descenso en la temperatura de fusión de unos 67 K (desde el NaC4 puro hasta la composición eutéctica).

d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada

No se realizaron muchas observaciones para este sistema, dado que la fase termotrópica del NaC4 ha sido ampliamente estudiada,^{3,45,46} y la estructura de la fase ILC en el diagrama de fases con el LiC4 se mantiene. Esta estructura es de “tipo esméctica A”, como en la mayoría de alcanosatos metálicos.

Se eligió la mezcla de $x(\text{LiC4}) = 0,338$, para comprobar la estructura de la fase de cristal líquido. De este modo se observó el crecimiento de la fase ILC con bastones (“batonnets”) típico de estructuras esmécticas, como se puede apreciar en la figura 5.32.

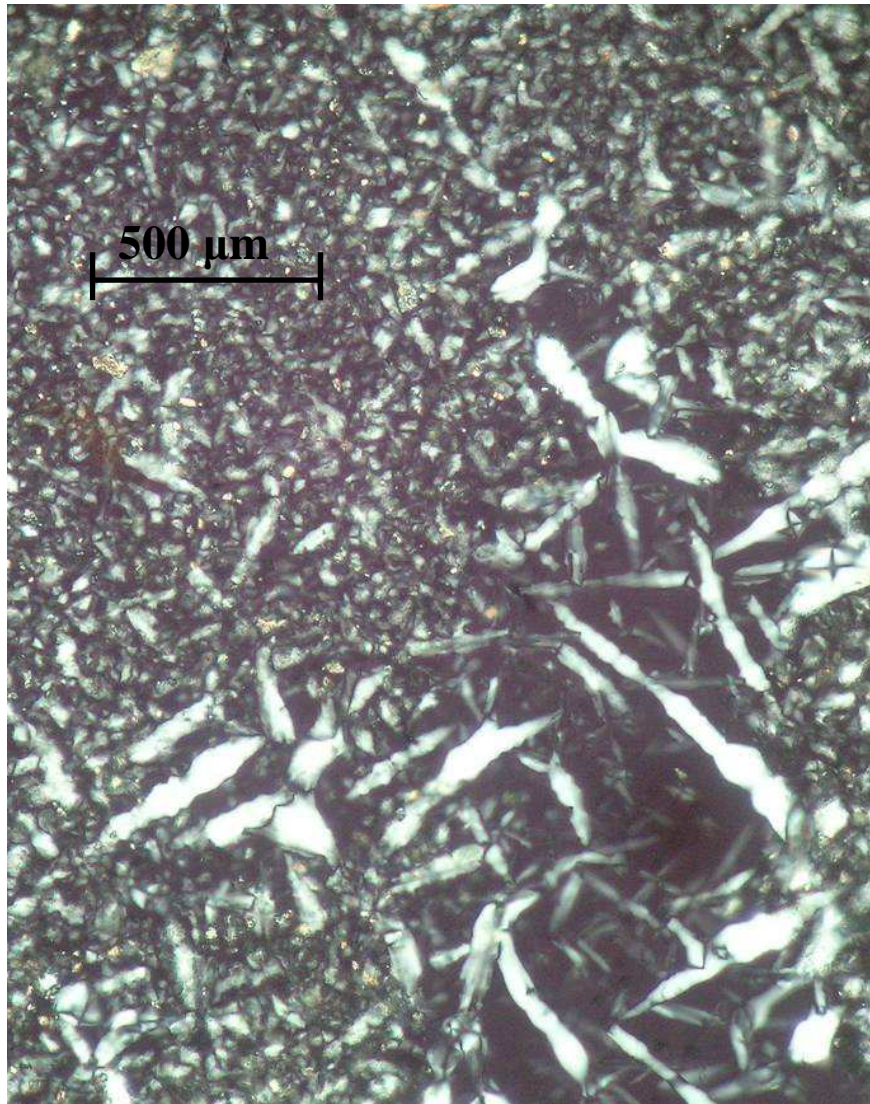


Figura 5.32. Aparición de bastones o “batonnets”, al enfriar desde la fase de líquido isotrópico (IL), con un objetivo de 80 aumentos (80X).

En la siguiente fotografía (5.33.) se observa la presencia de dominios cónico-focales, o estructuras en “abanico” (“fan-shape”), textura característica de las fases esmécticas. Los mínimos de luz de los dominios en abanico coinciden con la posición de los polares, lo que nos hace concluir que la estructura es, al igual que en el NaC4 puro, “tipo esméctico A” (o “neat”).

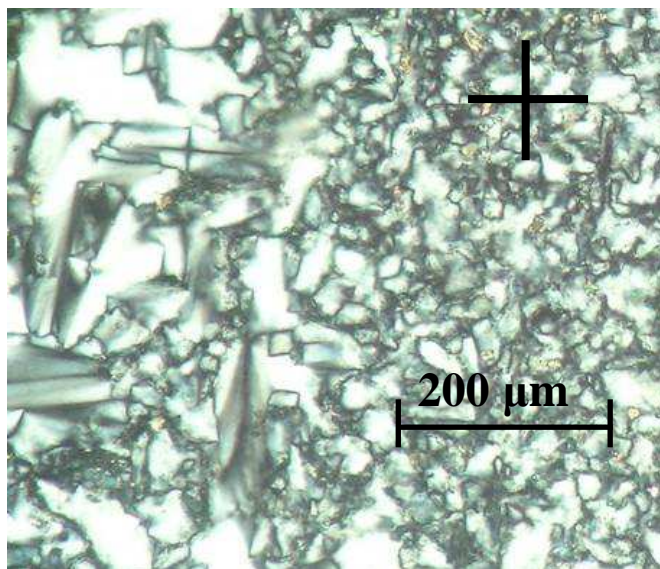


Figura 5.33. Dominios cónico-focales de la fase ILC. La orientación de los polares cruzados se indica en la figura. Las observaciones se realizaron con 80 aumentos y a 510 K.

5.2.2. Butanoatos de litio y potasio: [LiC4 + KC4]

a) Preparación de las mezclas

15 fracciones molares, sin contar las sales puras, se prepararon con el fin de estudiar el diagrama de fases binario entre los butanoatos de litio y potasio: [LiC4 + KC4]. Cada una de las mezclas, tras pesarse las distintas sales puras, fue homogeneizada por disolución en metanol y posterior eliminación del mismo en un rotavapor.

Al igual que en el sistema anterior, fue necesario un primer calentamiento previo (hasta unos 600 K) para obtener la conversión a la mezcla termodinámicamente estable, a pesar de que cada una de las mezclas físicas era homogénea, como se comprobó al preparar varias cápsulas de cada fracción molar para el estudio por DSC.

b) Análisis del sistema [LiC4 + KC4]

Como en todos los casos, se procedió a la normalización de los datos obtenidos por DSC, y de esta manera se muestra, en la figura 5.34, el diagrama tridimensional “flujo de calor-temperatura-composición” para algunas de las muestras preparadas.

Los diagramas T-x y ΔH -x para este sistema entre el KC4 y el LiC4, se representan en las figuras 5.35 y 5.36, respectivamente. En el primero de ellos, todas las áreas representadas corresponden a una mezcla de dos fases, como se indica, salvo para las fases *ILC* (cristal líquido iónico) e *IL* (líquido isotrópico), que son ambas homogéneas. Por otro lado, el segundo de estos diagramas, que muestra la evolución de entalpía para todas las reacciones presentes en el sistema binario, ayuda a resolver puntos como los eutécticos (E_1 y E_2 , en la Fig. 5.35).

A continuación se describe de un modo detallado cada uno de los procesos observados para este sistema, dividiéndolos entre invariantes y variantes:

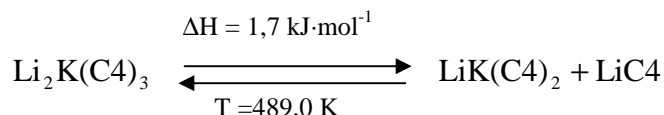
a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Se observan cinco invariantes en este sistema (Fig. 5.35), de los cuales se distinguen dos reacciones eutécticas, una peritectoide y dos transiciones sólido-sólido

del butanoato de potasio (KC4). Las reacciones invariantes, por orden creciente de temperatura, son estas:

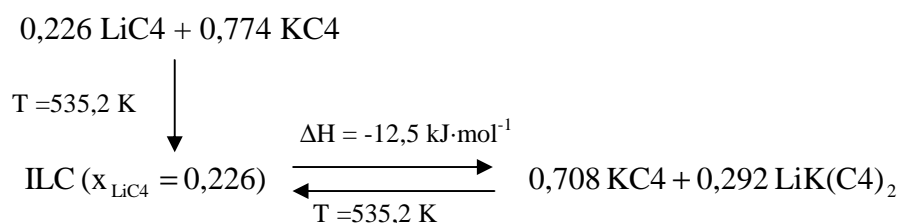
* Transición a 462,5 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC4}) < 0,5$: corresponde a las transiciones SV-SIV y SIV-SIII del KC4. Ambas transiciones sólido-sólido son cercanas en temperatura: 459,4 y 467,8 K, respectivamente, por lo que, aunque en la sal pura son procesos independientes, en el resto de fracciones molares se trata como suma de ambos efectos. Esta consideración se aplica también para las entalpías, y así se muestra en el diagrama $\Delta H-x$ (en la Fig. 5.36, símbolo Δ).

* Transición a 489,0 K, en el intervalo $0,5 < x(\text{LiC4}) < 1$: esta transición corresponde a una reacción con un máximo de entalpía en la fracción molar $x(\text{LiC4}) = 0,667$ (en la Fig. 5.36, símbolo \blacktriangledown). Dada la resolución del sistema binario, la explicación razonable es la de una **reacción peritectoide** una fase sólida que se descompone en otras dos fases sólidas distintas (en este caso, en la sal mixta MS1 y en la fase sólida del LiC4). Esto supone la aceptación de la existencia de una sal mixta de composición 2:1, (MS2), el butanoato de dilitio y potasio ($\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$). El proceso se resume de la siguiente manera:



siendo todas las fases sólidas, lógicamente. El punto P' (en la Fig. 5.35) es el punto *peritectoide* y sus coordenadas son las siguientes: $x(\text{LiC4}) = 0,667$ y $T = 489,0 \text{ K}$.

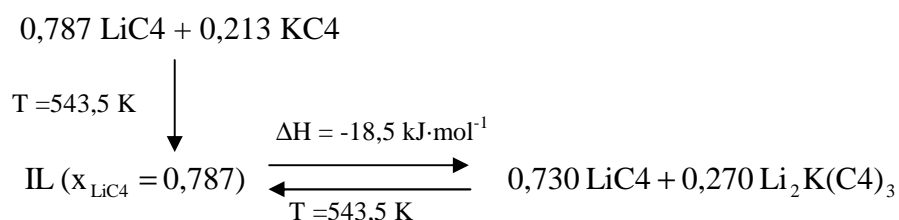
* Transición a 535,2 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC4}) < 0,5$: ésta es la **primera** de las dos **reacciones eutécticas** que se observan en este sistema. Este proceso aparece entre el KC4 y la sal mixta de composición 0,5 (MS1). Este punto eutéctico (E_1) se puede definir con las siguientes coordenadas en el diagrama 5.35: $x(\text{LiC4}) = 0,226$ y $T = 535,2 \text{ K}$. La reacción es muy energética ($12,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en la composición del eutéctico) y enmascara la transición SIII-SII del KC4 (línea de puntos en el diagrama T-x), que ocurre a 537,6 K, muy cercana en temperatura a ésta. La evolución de entalpía se muestra en la figura 5.36, con el símbolo \blacktriangleright . Definimos a continuación la reacción eutéctica:



siendo ILC, una fase de cristal líquido iónico, y el resto fases sólidas.

No se aprecian signos de formación de disolución sólida en ninguno de los dos extremos de la reacción. Es importante notar que la deformación entálpica debida al enmascaramiento de la transición SIII-SII del KC4 en composiciones cercanas a la sal pura, es mínima por el bajo valor de la energía para esa reacción sólido-sólido ($0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Esta transición sólida del KC4 se dibuja con una línea de puntos en la figura 5.35.

* Transición a 543,5 K, en el intervalo $0,5 < x(\text{LiC4}) < 1$: se trata de la **segunda reacción eutéctica** del sistema, y aparece entre las composiciones de la sal mixta MS1 y el LiC4 (0,5 y 1, respectivamente). Este segundo punto eutéctico (E_2) viene representado con las coordenada: $x(\text{LiC4}) = 0,787$ y $T = 543,5 \text{ K}$. en el diagrama 5.35. La entalpía (en la Fig. 5.36, símbolo \blacktriangle) es máxima en la composición de E_2 , con un valor de $18,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. El proceso se describe así:



donde IL es la fase homogénea de líquido isotrópico y el resto fases sólidas. Tampoco aquí se intuye la formación de disoluciones sólidas.

* Transición a 559,4 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC4}) < 0,164$ (A): el último invariante corresponde a la transición SII-SI del KC4, que ocurre en la sal pura a la temperatura de $560,7 \text{ K}$. La reacción será máxima en el KC4, como es lógico y se anula en la composición del punto A (en la Fig. 5.35), y se representa en el diagrama ΔH - x con el símbolo ∇ .

b) Procesos no invariantes

Para el diagrama de fases binario entre el LiC4 y el KC4 observamos cinco curvas que consideraremos como no invariantes, y son las solubilizaciones del KC4 (en sus fases sólidas I y II), del LiC4 y de la sal mixta MS1 (en ambas vertientes hacia los dos eutécticos), y la curva que corresponde al descenso del punto de isotropización de la fase de cristal líquido iónico del KC4. Se detallan estos procesos a continuación:

* Solubilización del KC4 (en sus fase sólida I): esta reacción aparece entre el punto de fusión del KC4 hasta el punto A (en la Fig. 5.35), y la entalpía de este proceso disminuirá desde la sal pura hasta la composición en $x(A)$, donde se hace nula (en la Fig. 5.36, símbolo ■).

* Solubilización del KC4 (en sus fase sólida II): esta curva se extiende entre los puntos A y E_1 del diagrama T-x, aunque el proceso comienza en la composición del KC4 puro. La entalpía (en la Fig. 5.36, símbolo ◇) será máxima en la composición del punto A, y nula en composiciones del KC4 y del primer punto eutéctico, E_1 .

* Solubilización de la sal $LiK(C4)_2$ (MS1): el caso de esta curva es distinto a los anteriores, porque se trata de un proceso formado por dos segmentos en el diagrama de fases (en la Fig. 5.35): el primero entre E_1 y el punto de **fusión congruente** de la sal $LiK(C4)_2$, y el segundo entre éste último y E_2 . En la figura 5.36 se representa este proceso con el símbolo ●. El proceso máximo en entalpía se dará para la fusión de la sal, a 596,6 K, y con un valor de $26,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (o $13,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dependiendo si consideramos la sal como compuesto puro o como una fracción molar con composición 0,5, respectivamente).

* Solubilización del LiC4: este proceso ocurre entre el segundo punto eutéctico (E_2) y el punto de fusión del LiC4, en el diagrama T-x. La entalpía se representa con el símbolo □ en la figura 5.36, y, como se aprecia, es máxima en la fusión del LiC4 y desaparece en la composición de $x(E_2)$.

* Descenso del “clearing” del KC4 (punto de isotropización de la fase ILC): como en el caso del sistema [LiC4 + NaC4], la isotropización de la fase ILC varía de temperatura con la composición.

En el KC4 la temperatura de “clearing” es de 678,9 K, y ésta va disminuyendo según aumenta la fracción molar de LiC4, hasta el punto M (en la Fig. 5.35). Como podemos ver la sal mixta $LiK(C4)_2$ también posee fase termotrópica de cristal líquido

(con “clearing” a 596,6 K). La entalpía de este proceso varía linealmente en dos segmentos: primeramente entre las composiciones de KC4 y LiK(C4)₂, y después de éste a la composición en el punto M (en la Fig. 5.36, símbolo ◆). Así pues, se puede observar claramente que la fase ILC se estabiliza en un rango de temperaturas en la mitad del sistema entre el KC4 y el LiK(C4)₂.

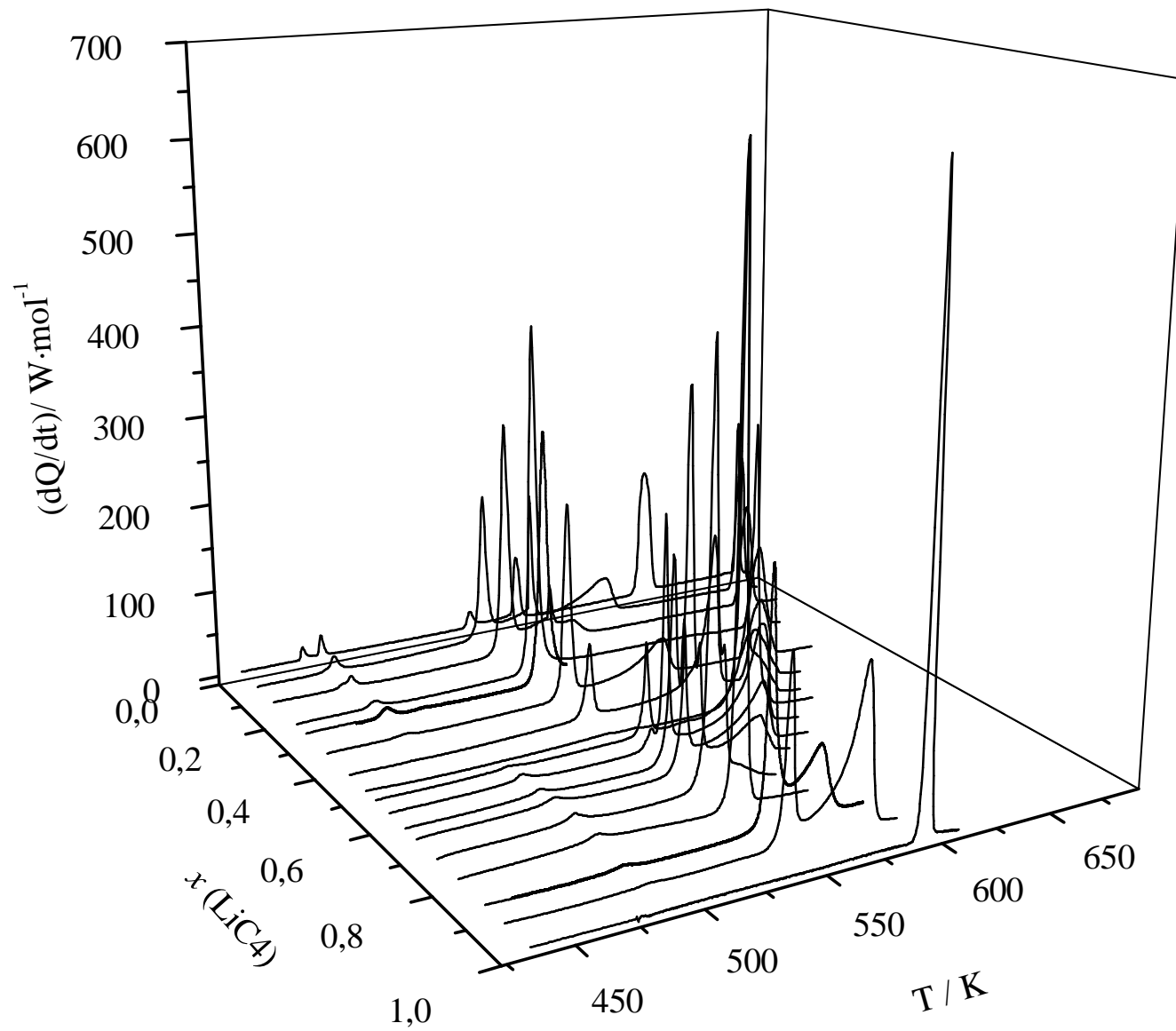


Figura 5.34. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema $\text{LiC}_4 + \text{KC}_4$.

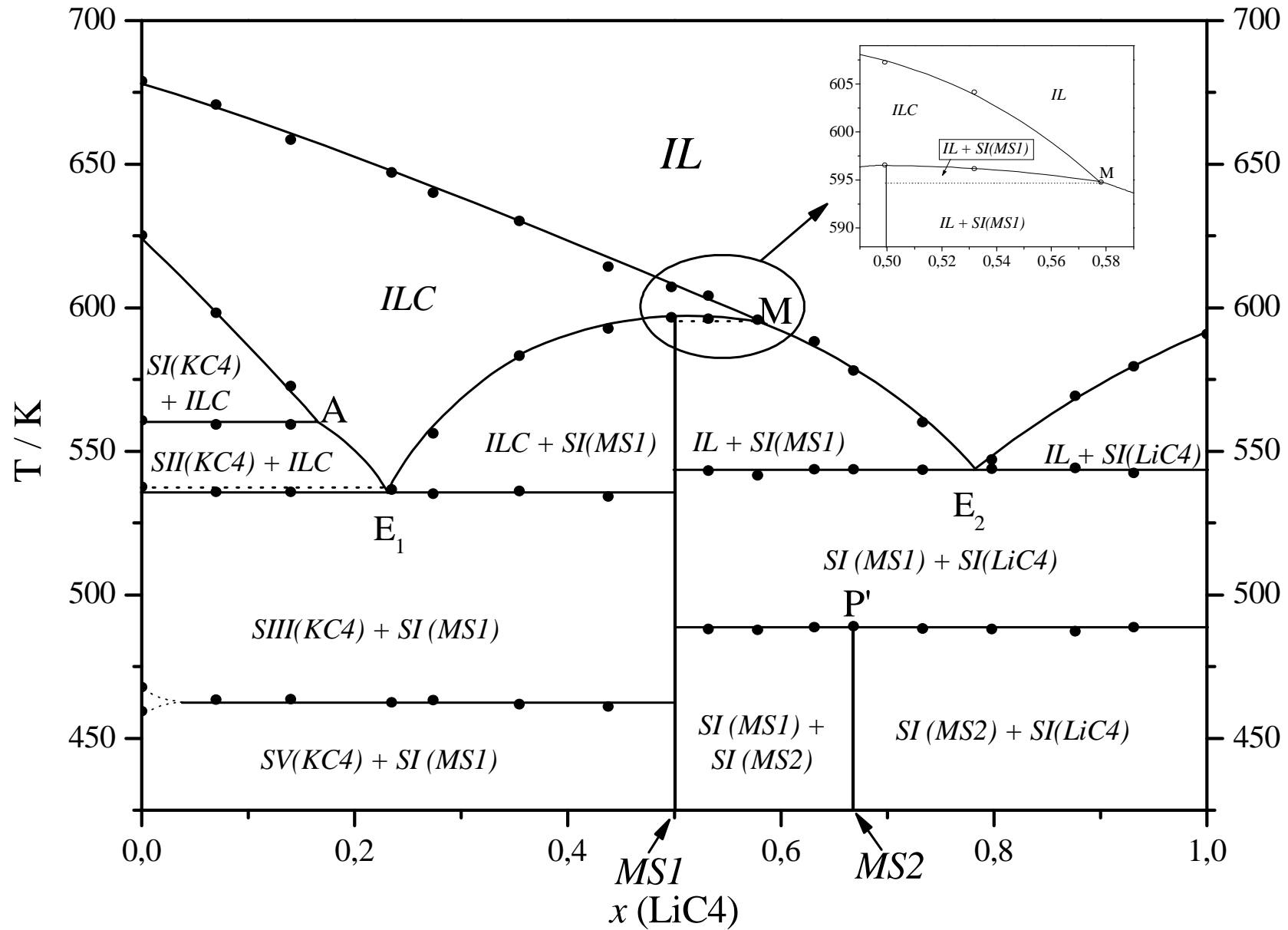


Figura 5.35. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario LiC₄ + KC₄, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *ILC*: fase de cristal líquido iónico; *SN(KC₄)*: fases sólidas de KC₄ (donde N = I-IV); *SI(MS1)*: fase sólida de la sal mixta MS1; *SI(MS2)*: fase sólida de la sal mixta MS2; *SI(LiC₄)*: fase sólida de LiC₄.

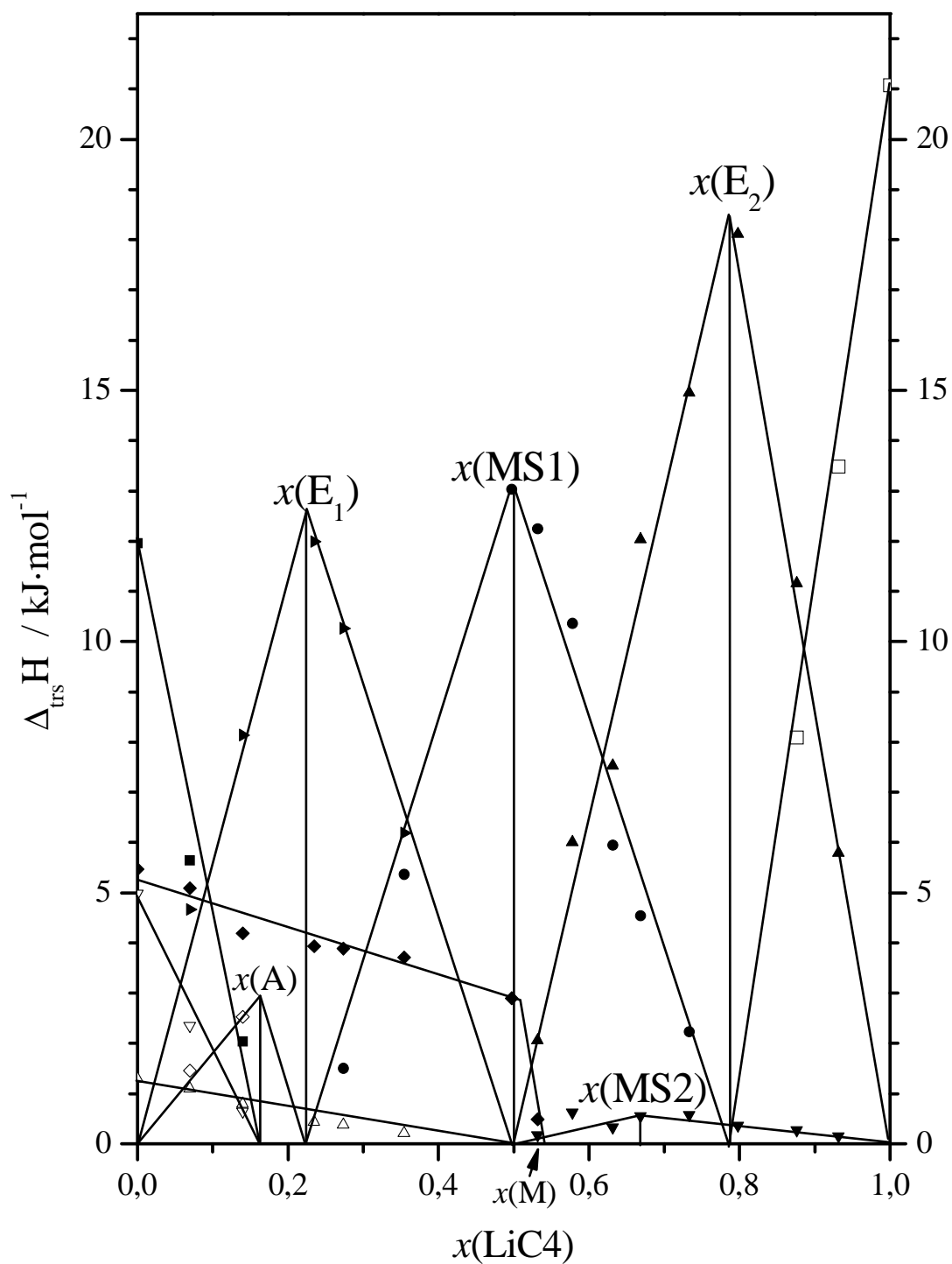


Figura 5.36. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema [LiC₄ + KC₄], para las siguientes transiciones: ■: solubilización del KC₄ (en su fase sólida SI); ◇: solubilización del KC₄ (en su fase sólida SII); ▽: transición SII-SI del KC₄; △: transiciones sólidas SV-SIV + SIV-SIII del KC₄ (sumadas); ◆: “clearing” de la fase ILC; ►: primera reacción eutéctica (E1); ●: solubilización de la sal mixta MS1; ▼: reacción peritectoide (descomposición de la sal mixta MS2); ▲: segunda reacción eutéctica (E2); □: solubilización del LiC₄.

c) Características principales del sistema [LiC4 + KC4]

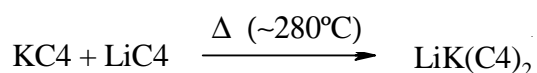
1) Dos sales mixtas: LiK(C4)₂ y Li₂K(C4)₃

La primera característica reseñable corresponde a la formación de dos sales mixtas, una de composición 1:1 (el butanoato de litio y potasio) y otra de composición 2:1 (el butanoato de dilitio y potasio).

* LiK(C4)₂:

El butanoato de litio y potasio corresponde a MS1 y tiene la siguiente fórmula molecular: LiK(CH₃-CH₂-CH₂-COO)₂, o LiK(C4)₂ de manera abreviada.

Es importante notar que este compuesto no fue obtenido por cristalización, como en el caso de las sales mixtas de litio y talio (I). Se obtuvo, en cambio, de la siguiente manera: se pesaron las cantidades estequiométricas de LiC4 y KC4 en un vial, se disolvió la mezcla en metanol, y posteriormente se eliminó este disolvente con un rotavapor. El sólido obtenido, evaluado por DSC corresponde a una mezcla homogénea (no disolución) de ambas sustancias, pero al calentar, a unos 280-300°C, se forma la sal mixta, y esto puede apreciarse por la aparición un proceso exotérmico. Tras este paso, la sal ya se encuentra formada, y el comportamiento térmico de esta sal es ya reversible. El proceso de formación de la sal se resume así:



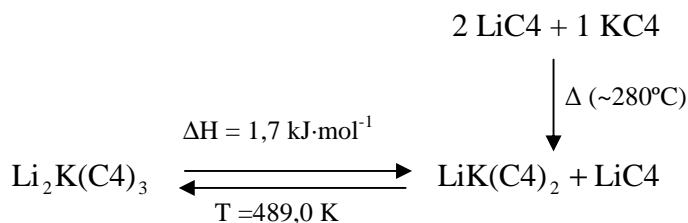
El LiK(C4)₂ tiene una **fusión congruente** a 596,6 K y, como se ha comentado en el apartado anterior, la entalpía tiene un valor de 26,0 kJ·mol⁻¹, considerando este compuesto como sal pura, es decir con una masa molecular (220,23 g·mol⁻¹) doble a la correspondiente a la de la mezcla de composición 0,5 (110,12 g·mol⁻¹).

De esta sal también podemos destacar que posee una fase termotrópica de cristal líquido, de apenas unos 10 K de existencia, con un punto de isotropización a 607,3 K, con una entalpía de 5,8 kJ·mol⁻¹. En el apartado 5.3.2.d se muestran fotografías de esta fase de cristal líquido.

* $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$:

La segunda sal mixta (MS2), el butanoato de dilitio y potasio, tiene la siguiente fórmula: $\text{Li}_2\text{K}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_3$, o $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$ de manera abreviada.

Esta sal, como la anterior, tampoco se obtuvo por cristalización. Fue necesario calentar una mezcla estequiométrica de las sales puras, como en el caso de la anterior sal mixta, hasta los 553-573 K. Sin embargo, a esa temperatura no se forma el $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$, ya que esa temperatura está por encima de la de su descomposición en $\text{LiK}(\text{C4})_2$ y LiC4 (peritectoide). El $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$ se forma al enfriar esa mezcla equimolecular de $\text{LiK}(\text{C4})_2$ y LiC4 , siempre por debajo de la temperatura del peritectoide 215,8°C (o 489,0 K). La formación y la reacción peritectoide pueden expresarse de la siguiente manera:



La **reacción peritectoide** (descomposición del $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$) es una “reacción” en fase sólida, lo que justifica que la entalpía tenga un valor tan pequeño $1,7\cdot\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, considerando esta sal como pura ($314,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y no como fracción molar de composición 0,667 ($104,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Como se puede ver en el diagrama entalpía-composición, el valor de la entalpía de este proceso es comparable al de las transiciones SV-SIV y SIV-SIII del KC4.

En cualquier caso, la descomposición del $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$, para dar $\text{LiK}(\text{C4})_2$ y LiC4 , da idea de la poca estabilidad de esta sal, lo que se justifica viendo la evolución en los sistemas del butanoato de litio con demás cationes alcalinos a la hora de formar sales de composición intermedia.

2) *Estabilización de la fase de cristal líquido del KC4*

En este sistema podemos apreciar claramente la estabilización que produce la presencia del LiC4 en la fase de cristal líquido del KC4, que en la sal pura va desde los 625,3 hasta los 678,9 K (55,3 K de existencia).

La fase de cristal líquido iónico (ILC) en el sistema [LiC4 + KC4] se extiende hasta la fracción molar de composición $x(\text{LiC}_4) = 0,58$, y tiene un intervalo máximo de existencia en la fracción molar del eutéctico (0,226): desde 535,2 hasta 647,1 K (111,9 K de existencia). Así pues, la fase ILC aumenta su rango de existencia un 109 % en la composición eutéctica con respecto al KC4 puro.

Es de hacer notar, que aparte de aumentarse el intervalo de existencia de la fase ILC del KC4 a la composición eutéctica, la aparición de esta fase en esta composición tiene lugar unos 90 K por debajo del punto de fusión del KC4: de 625,3 a 535,2 K. A pesar de esto, sigue siendo una temperatura muy elevada.

La fase de cristal líquido, tanto en el KC4 como a lo largo del diagrama de fases con el LiC4, es de tipo esméctico A (“neat”), como es habitual en los alcanosatos metálicos y como se aprecia en todas las fases de cristal líquido de este trabajo. En el apartado siguiente se muestran algunas observaciones en el microscopio de luz polarizada.

d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada

Como en el caso del NaC4, es de sobra conocida la estructura esméctica de tipo A o “neat” para el KC4 puro,⁴⁷ y, al igual que en el sistema anterior, esta estructura no cambia a lo largo de su diagrama de fases con el LiC4.

Por una parte se analizó la fase ILC homogénea presente en la mezcla de $x(\text{LiC}_4) = 0,235$, de composición muy cercana a la eutéctica. Al enfriar desde la fase de líquido isotrópico se observó la aparición de los “batonnets” y la consiguiente formación de los dominios cónico-focales (figura 5.37), ambos típicos de estructuras esmécticas.

En la figura 5.38 se pueden ver los dominios cónico-focales o en abanico, cuyos máximos de luz están a 45° de la dirección de los polares (es decir, los mínimos coinciden con los polares), lo que demuestra la estructura “tipo esméctico A”, esperada para la fase ILC de este sistema binario.

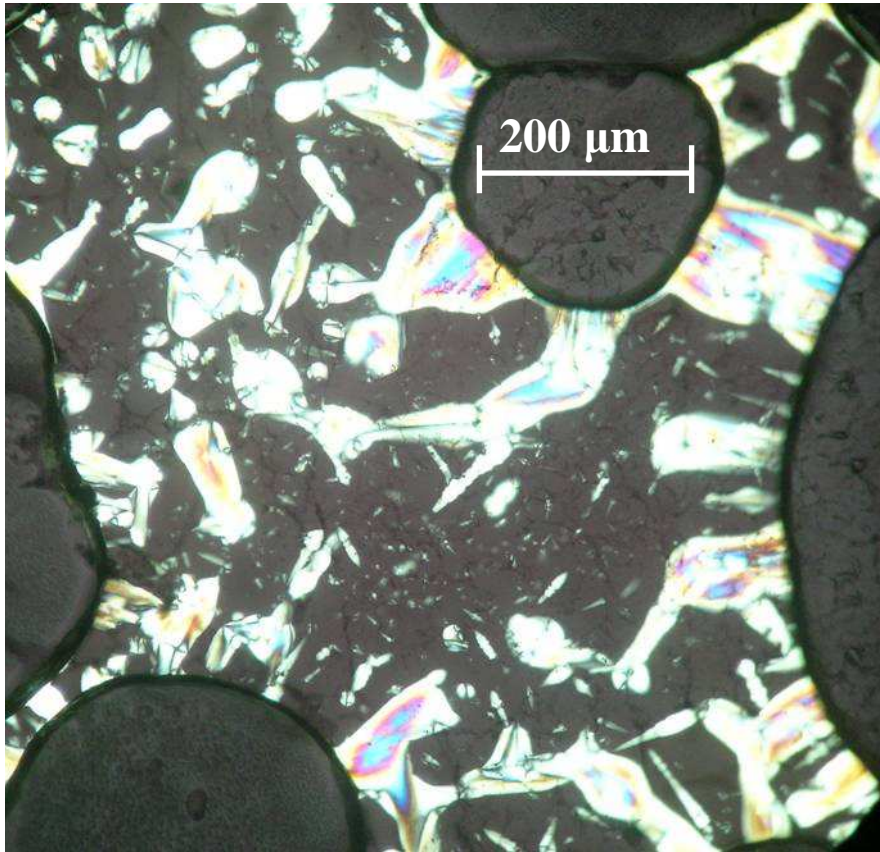


Figura 5.37. Aparición de los bastones o “batonnets” y formación de los dominios cónico-focales de la fase ILC en la mezcla de composición 0,235, al enfriar desde la fase de líquido isotrópico (IL). Las observaciones se realizaron con 80 aumentos.

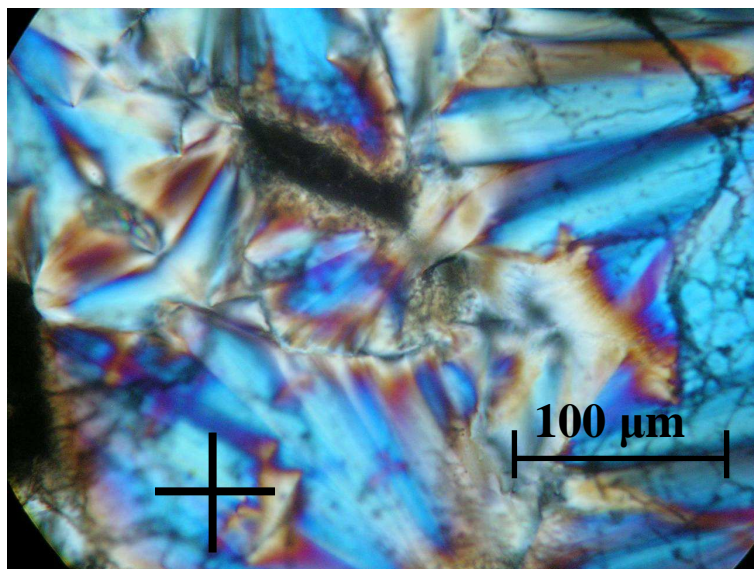


Figura 5.38. Dominios cónico-focales de la fase ILC. La orientación de los polares cruzados se indica en cada figura. Las observaciones fueron realizadas con 250 aumentos y a 625 K

Por otra parte, se consiguió demostrar un hecho de una mayor relevancia: la presencia de una fase de cristal líquido al calentar la sal mixta de composición 1:1, el

$\text{LiK}(\text{C}_4)_2$. Al ser una sal pura aislable, se puede considerar al $\text{LiK}(\text{C}_4)_2$ una sustancia termotrópica.

En la siguiente fotografía (Fig. 5.39) se pueden apreciar los dominios cónico-focales, similares a los de la estructura del cristal líquido de la figura 5.38, y la coincidencia de los mínimos de luz de estos dominios con la dirección de ambos polares cruzados demuestra nuevamente que la estructura de esta fase ILC es “tipo esméctico A”.



Figura 5.39. Dominios cónico-focales de la fase ILC en la sal mixta $\text{LiK}(\text{C}_4)_2$. La orientación de los polares cruzados se indica en la figura. Las observaciones se realizaron con 250 aumentos y a 600 K.

5.2.3. Butanoatos de litio y rubidio: [LiC4 + RbC4]

a) Preparación de las mezclas

Para el estudio de este sistema, cuyos resultados han sido objeto de una publicación reciente,¹⁸ se prepararon 16 fracciones molares diferentes, sin incluir las sales puras.

Debido a la naturaleza delicuescente del butanoato de rubidio y al no disponer de una caja seca, la preparación de las mezclas fue distinta a la llevada a cabo para otros diagramas de fase, con el fin de evitar la absorción de agua y así también poder calcular exactamente el valor de composición. Así, se procedió a pesar primero una cantidad conocida de LiC4 puro, habiendo tarado previamente el vial de vidrio Pyrex. Se añadía una cantidad aproximada de RbC4. De forma rápida, aún así, la mezcla absorbe agua de la atmósfera, por lo que era necesario su secado. Cada mezcla fue secada a vacío en estufa (a 150°C) y con trampa de N₂ líquido para eliminar esa agua absorbida. Tras este secado los viales fueron cerrados herméticamente e introducidos en un desecador, para ser enfriados. Una vez a temperatura ambiente, fueron pesadas, siendo posible el cálculo exacto de la composición en cada mezcla. Tras esto, cada mezcla fue homogeneizada, como en anteriores ocasiones, mediante la disolución y eliminación de metanol, con posterior secado a vacío a 150°C, siempre evitando el contacto con la atmósfera para impedir la absorción de agua.

A pesar de que quedaba barrido el espectro de composiciones, y las mezclas resultaron homogéneas, éste procedimiento presenta un inconveniente claro: es realmente difícil preparar una fracción molar de una composición específica, como son, por ejemplo, la mezcla eutéctica o cualquiera de las dos sales mixtas.

Como en los otros dos sistemas de este capítulo, las muestras suponían una mezcla homogénea pero no termodinámicamente estable (no se produce la formación de las sales mixtas hasta que no se calienta hasta aproximadamente 300°C), por lo que las medidas correctas correspondían al segundo y posteriores calentamientos de las muestras.

b) Análisis del sistema [LiC4 + RbC4]

En primer lugar se muestra en la figura 5.40, el diagrama tridimensional “flujo de calor - temperatura - composición”, formado por varios termogramas, ya normalizados, obtenidos para las distintas composiciones preparadas.

El diagrama completo temperatura - composición (figura 5.41) corresponde a la proyección XY en el diagrama tridimensional anterior. En él se muestran todas las áreas correspondientes a mezclas de dos fases, salvo las indicadas como ILC e IL (cristal líquido iónico y líquido isotrópico, respectivamente), ambas homogéneas. Cada una de las líneas (transiciones de fase) de este diagrama tiene una evolución en entalpía, que puede seguirse en la figura 5.42.

Las reacciones presentes en el sistema binario entre LiC4 y RbC4 son las siguientes:

a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Se encuentran 7 invariantes en este diagrama de fases, cuatro transiciones sólido-sólido (una del RbC4, dos de la sal mixta MS1 y una de la sal MS2), dos reacciones eutécticas y una peritética. Se obvian las transiciones SIV-SIII y SIII-SII del RbC4 (que ocurren a 191 y 346 K)³ debido a que las medidas por DSC para este sistema se comenzaron en 423 K, aunque en ambos casos es fácilmente previsible la formación de dos invariantes entre el RbC4 puro y la sal mixta de composición 1:1. Así, los invariantes observados se describen a continuación:

* Transición a 462,3 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC4}) < 0,667$: corresponde a la transición SIII-SII de la sal mixta de composición 0,5 (punto T₁ en la Fig. 5.41); ésta sal de composición intermedia es el butanoato de litio y rubidio, LiRb(C3)₂, una de las dos sales mixtas que se forman en este sistema. Lógicamente, la entalpía será máxima en la composición 0,5, anulándose al desaparecer dicha sal, en los valores de fracción molar 0 y 0,667, fracción en la que se forma la otra sal mixta (En la figura 5.42: símbolo +).

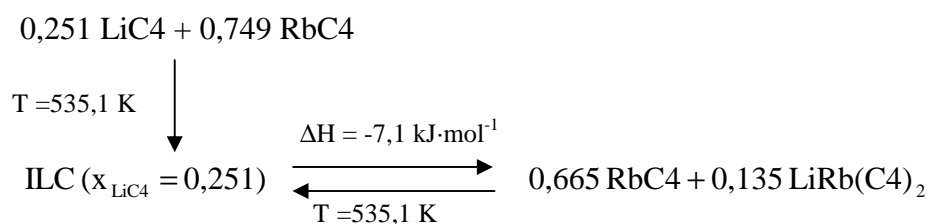
* Transición a 463,7 K, en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC4}) < 0,5$: se trata de la transición SII-SI del RbC4. En la sal pura la transición ocurre a 464,4 K. La entalpía (representada con el símbolo ▷ en la figura 5.42) de este cambio de fase se hace nula en la composición de la primera sal mixta (0,5). A pesar de la proximidad con el invariante anterior, es fácil diferenciarlo de éste gracias a la deconvolución de dichos picos, y la

construcción del diagrama $\Delta H-x$, en el que se aprecia la evolución de las entalpías de ambos cambios de fase.

* Transición a 470,0 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC4}) < 0,667$: ésta es la transición SII-SI de la sal mixta de composición $x(\text{LiC4}) = 0,5$ (correspondiente al punto T_2 en la figura 5.41); como en la otra transición sólido-sólido de dicha sal mixta, la entalpía de esta transición es máxima en la sal mixta y se nula en los valores de composición 0 y 0,667. (En la figura 5.42: símbolo ★).

* Transición a 486,9 K, en el intervalo $0,5 < x(\text{LiC4}) < 1$: se trata de la transición SII-SI de la otra sal mixta existente en este sistema: el butanoato de dilitio y rubidio (con composición 2:1): $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C3})_3$. El cambio de fase se muestra en la figura 5.41, en el punto T_3 . La entalpía disminuye desde la composición de esta sal y desaparece en las fracciones molares 0,5 y 1. (En la figura 5.42: símbolo ●).

* Transición a 535,1 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC4}) < 0,5$: ésta es la **primera** de las dos **reacciones eutécticas** que aparecen en este sistema y se da entre el RbC4 puro y la sal mixta de composición 0,5 (MS1). Esta reacción es máxima en $x(E_1)$, en la Fig. 5.42, con el símbolo □. El punto E_1 del diagrama de fases (Fig. 5.41) es el primer punto eutéctico: $(x(\text{LiC4}) = 0,251, T = 535,1 \text{ K})$ y, a esa composición, la entalpía tiene un valor estimado de $7,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta reacción eutéctica se describe como sigue:

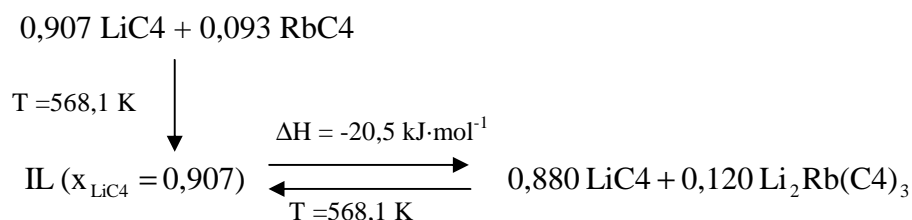


donde ILC es la fase de cristal líquido iónico, siendo el resto de fases sólidas.

No hay indicios de formación de disoluciones sólidas, ya que no se aprecia descenso en la temperatura de la reacción eutéctica en ninguna de los extremos.

* Transición a 568,1 K, en el intervalo $0,667 < x(\text{LiC4}) < 1$: se trata de la **segunda reacción eutéctica**, que tiene lugar entre la segunda sal mixta, $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C3})_3$ (o MS2) y el LiC4 puro. El punto eutéctico que le corresponde es E_2 , en la Fig. 5.41, y sus coordenadas son $x(\text{LiC4}) = 0,907$ y $T = 568,1 \text{ K}$. Así, la entalpía es máxima en $x(E_1)$

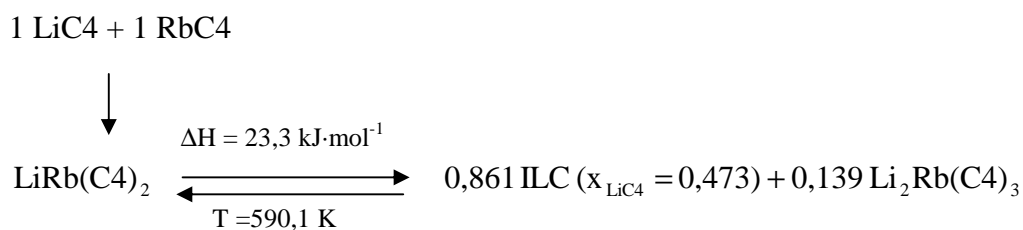
(símbolo ■ en la Fig. 5.42) con valor de $20,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A continuación se describe esta reacción:



siendo IL la fase de líquido isotrópico, y el resto de ellas sólidas.

Tampoco aparecen en este caso indicios de la formación de disoluciones sólidas en ninguno de los extremos de dicha reacción.

* Transición a 590,1 K, en el intervalo $0,473 (P) < x(\text{LiC4}) < 0,667$: esta es la **reacción peritética**, cuya entalpía puede seguirse en la figura 5.42, con el símbolo ◇. El punto P (peritético) se calcula exactamente gracias al diagrama entalpía-composición, y tienen las siguientes coordenadas en la figura 5.41: $x(\text{LiC4}) = 0,473$ y $T = 590,1 \text{ K}$. Corresponde a la fusión incongruente de la sal mixta de composición 1:1: $\text{LiRb}(\text{C4})_2$, y se describe así esquemáticamente:



La entalpía para este proceso es de $23,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, teniendo en cuenta que este valor es el doble del que se calcula en el diagrama entalpía-composición; como en ocasiones anteriores, la entalpía se refiere a la sal mixta considerada como compuesto puro, siendo la masa molecular de ésta el doble de la correspondiente a la mezcla de composición 0,5: $266,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $133,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente.

b) Procesos no invariantes:

En este sistema distinguimos como invariantes las líneas de *liquidus* de ambas sales puras, las solubilizaciones de ambas sales mixtas y la isotropización de la fase homogénea de cristal líquido iónico. Las curvas se detallan a continuación:

* Descenso del punto de congelación del RbC4: esta curva de solubilización tiene su origen en el punto de fusión del RbC4 y llega hasta el primer punto eutéctico (E_1 , en la figura 5.41). La entalpía tiene un valor máximo a la composición del RbC4 y se anula a la composición de $x(E_1)$. (En la figura 5.42, símbolo \triangleleft).

* Solubilización de la sal $\text{LiRb}(\text{C4})_2$: es la curva entre los puntos E_1 y P, en el diagrama T-x, aunque el proceso no desaparece hasta la composición de dicha sal mixta (0,5). En el diagrama 5.42 se muestra la entalpía del proceso (con el símbolo \times), máxima en la composición del punto peritéctico (P) para hacerse nula en las composiciones de E_1 y el valor 0,5.

* Solubilización de la sal $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C4})_3$: este caso es más especial, porque se trata de una curva formada por dos segmentos en el diagrama T-x: el primero desde P hasta el punto de fusión incongruente de esta sal mixta (MS2), y el segundo desde este último hasta el segundo punto eutéctico, E_2 . La entalpía de este proceso será máximo lógicamente en la composición de esta sal (MS2) y se anula en las composiciones de P y E_2 . (En la figura 5.42, símbolo \blacktriangle). La fusión congruente de la sal ocurre a 614,4 K con una entalpía de $60,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (considerando a esta sal como pura y no como fracción molar intermedia).

* Descenso del punto de congelación de LiC4: el intervalo de existencia de esta curva es de $x(E_2) \leq x(\text{LiC4}) < 1$, y corresponde a la curva que va desde E_2 (en la figura 5.41) hasta el punto de fusión del LiC4. La entalpía de este proceso es máxima para la sal pura y se anula en la composición del punto E_2 (en la figura 5.42, símbolo \blacklozenge).

* Proceso de isotropización de la fase de cristal líquido intermedia: a pesar de que ninguna de las sales puras es termotrópica, encontramos en este sistema una fase de cristal líquido (ILC) homogénea entre las composiciones de los puntos M_1 y M_2 de la figura 5.41, 0,067 y 0,563, respectivamente. A diferencia del sistema entre los butanoatos de litio y talio (I) donde este proceso era invariante, aquí la temperatura de esta reacción varía con la composición. La entalpía del proceso varía linealmente entre las composiciones de M_2 , y desde estos puntos se anula en las composiciones 0 y 0,667

(en la figura 5.42, símbolo ▼). Así, puede apreciarse también que esta transición no termina en M_1 y M_2 , sino que continúa (dibujada con rayas de puntos en el diagrama T- x) hasta las composiciones 0 y 0,667, ya que entre 0 y $x(M_1)$ y entre 0,667 y $x(M_2)$ hay una mezcla de fases, como se indica en la figura 5.41.

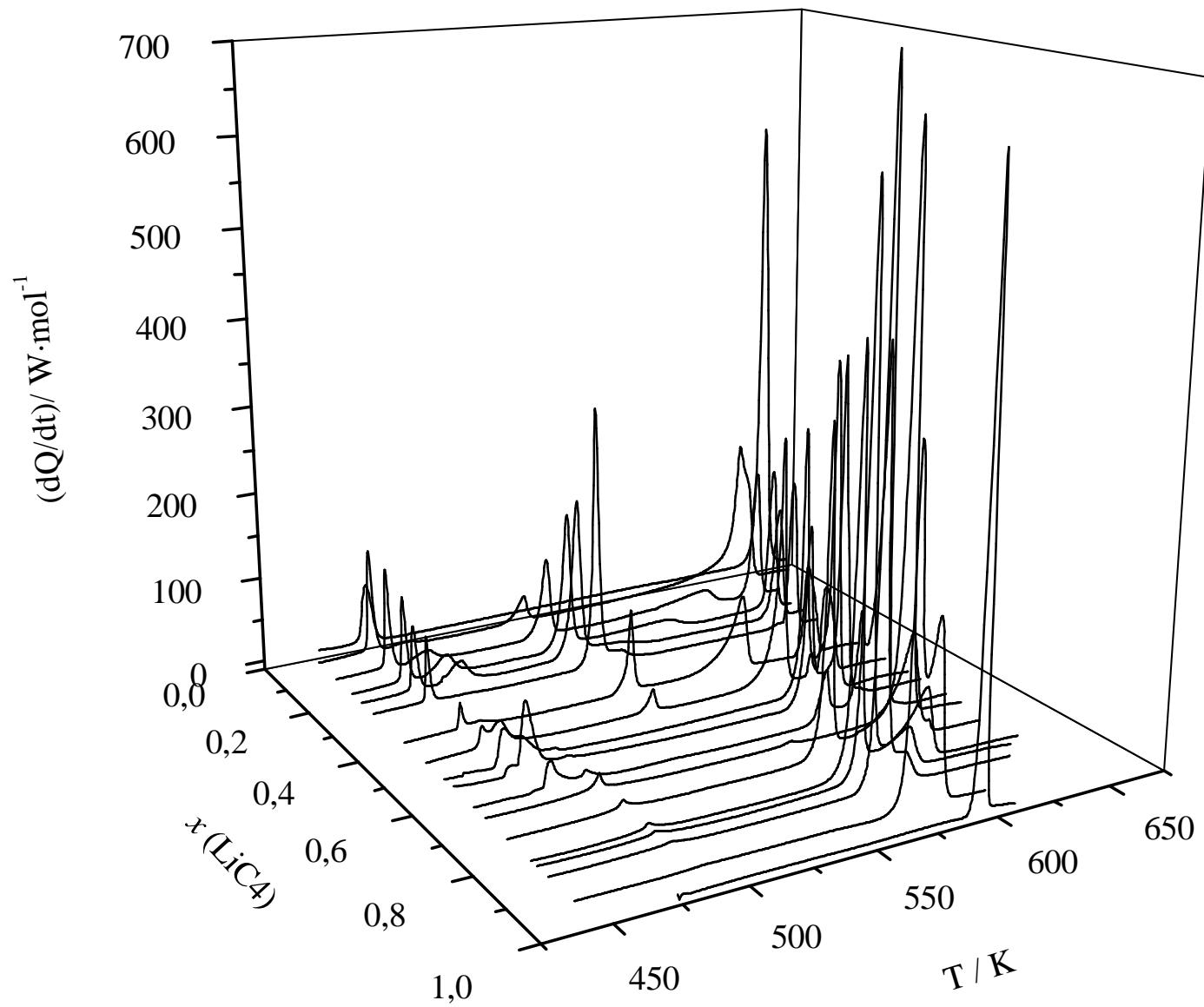


Figura 5.40. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema $LiC_4 + RbC_4$.

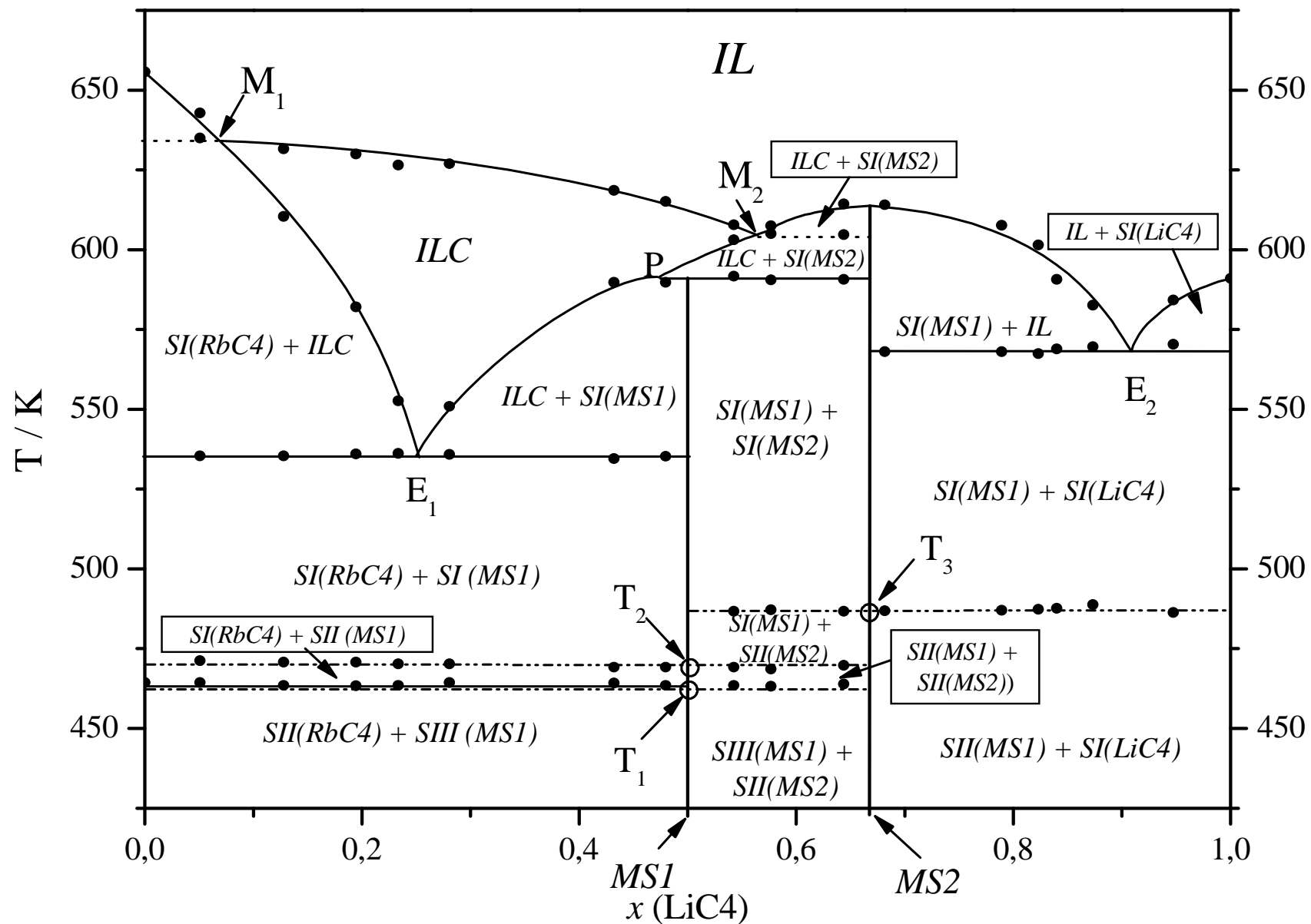


Figura 5.41. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario LiC₄ + RbC₄, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *ILC*: fase de cristal líquido liotrópico; *SN(RbC₄)*: fases sólidas de RbC₄ (donde N = I, II); *SN(MS1)*: fases sólidas de la sal mixta 1 (donde N = I-III); *SN(MS2)*: fases sólidas de la sal mixta 2 (donde N = I, II); *SI(LiC₄)*: fase sólida de LiC₄.

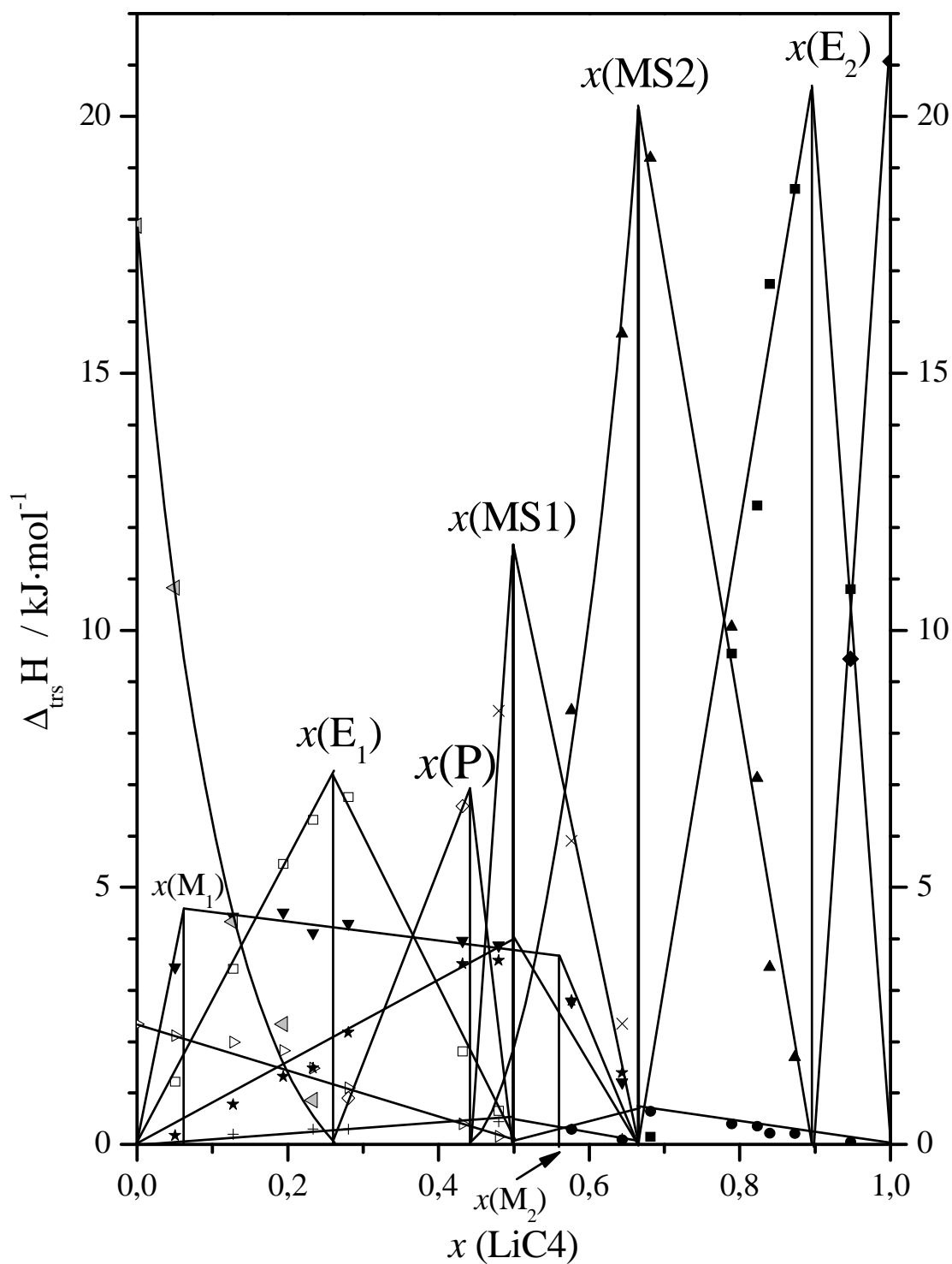


Figura 5.42. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema $[\text{LiC}_4 + \text{RbC}_4]$, para las siguientes transiciones: \triangleleft : solubilización del RbC_4 ; \triangle : transición SII-SI del RbC_4 ; \blacktriangledown : “clearing” de la fase ILC; \square : primera reacción eutéctica (E_1); \star : transición SII-SI de la sal mixta MS_1 ; $+$: transición SIII-SII de la sal mixta MS_1 ; \times : solubilización de MS_1 ; \diamond : reacción peritética (P); \bullet : transición SII-SI de la sal mixta MS_2 ; \blacktriangle : solubilización de MS_2 ; \blacksquare : segunda reacción eutéctica (E_2); \blacklozenge : solubilización del LiC_4 .

c) Características principales del sistema [LiC4 + RbC4]

1) *Dos sales mixtas: LiRb(C4)₂ y Li₂Rb(C4)₃*

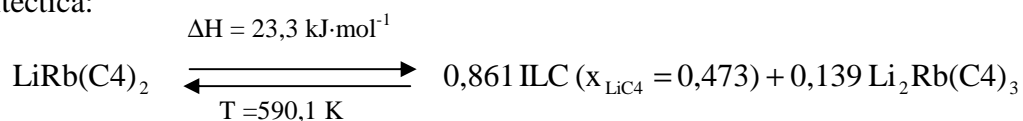
Como en el sistema anterior, aquí, entre el LiC4 y RbC4, se encuentran dos sales de composición intermedia, con relaciones 2:1 y 1:1, los butanoatos de dilitio y rubidio y de litio y rubidio, respectivamente. Ambas sales mixtas poseen transiciones sólido-sólido, dibujadas con líneas de puntos por el aparente incumplimiento de la regla de las fases (ver apartado 2.2.3), como ocurre en todas las sales mixtas Li₂Tl(Cn)₃. Las dos sales mixtas encontradas entre los butanoatos de litio y rubidio son las siguientes:

* LiRb(C4)₂:

El butanoato de litio y rubidio está representado en este sistema como MS1 (Fig. 5.41) y tiene la siguiente fórmula: LiRb(CH₃-CH₂-CH₂-COO)₂, o LiRb(C4)₂ de manera abreviada.

Como se ha comentado en la preparación de muestras, en este sistema encontramos el inconveniente de la naturaleza delicuescente del RbC4, por lo que no pudo prepararse la mezcla de composición de esta sal mixta. En cualquier caso la existencia de esta sal se comprueba perfectamente al resolver el diagrama de fases ayudándose del diagrama entalpía-composición (Fig. 5.42); en él, la evolución del primer proceso eutéctico y del peritético, entre otros, no dejan lugar a dudas de la existencia de esta sal.

El LiRb(C4)₂ tiene una fusión incongruente, como se describe en esta reacción peritética:



Además, el LiRb(C4)₂ presenta dos transiciones sólido-sólido a T₁ = 462,3 K y a T₂ = 470,0 K (con entalpías de 0,8 y 8,0 kJ·mol⁻¹, por mol de sal mixta, o 0,4 y 4,0 kJ·mol⁻¹, por mol de mezcla, respectivamente). Ambas transiciones están representadas en la figura 5.41 con líneas de puntos, a ambos lados de T₁ y T₂. La primera de las transiciones sólidas tiene un valor de temperatura muy cercano al de la transición SII-SI del RbC4, pero este problema se subsanó de nuevo con la ayuda del diagrama entalpía-composición.

* $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C4})_3$:

El butanoato de dilitio y rubidio está representado en este sistema como MS2 (Fig. 5.41) y su fórmula es ésta: $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_3$, o $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C4})_3$ de manera abreviada.

Al no poder prepararse la composición de esta sal, su existencia fue confirmada, también de manera inequívoca, por el diagrama $\Delta\text{H-x}$, gracias a la evolución de varias transiciones del sistema, como, por ejemplo, su proceso de fusión y la segunda reacción eutéctica.

El $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C4})_3$ tiene una fusión congruente a 613,7 K, con una entalpía de $60,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (como sal pura), o $20,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (como mezcla de composición 0,667). Esta sal también presenta una transición sólido-sólido a $T_3 = 486,9 \text{ K}$ (con una entalpía de $2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por mol de sal mixta, ó $0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por mol de mezcla, respectivamente), y se representa en la figura 5.41 con línea de punto a ambos lados de T_3 .

En este sistema las dos sales mixtas presentan una gran estabilidad (deducible de sus fusiones de gran entalpía), a diferencia de la sal $\text{Li}_2\text{K}(\text{C4})_3$ del sistema anterior (que se descomponía en estado sólido). Este hecho hace diferenciables las sales mixtas de composición 1:1 y 2:1 de los sistemas [LiC4 + KC4] y [LiC4 + RbC4].

2) *Aparición de una fase de cristal líquido iónico (ILC)*

Tras la formación de dos sales de composición intermedia, la aparición de una fase de cristal líquido iónico (ILC) es otra de las características de este sistema binario. Recordemos que ninguna de las dos sales puras presenta termotropismo, es decir, ninguna presenta en estado puro, fase de cristal líquido.

La fase ILC, como se indica en la figura 5.41, es homogénea en unos rangos máximos de composición de $x(\text{M}_1) = 0,067$ a $x(\text{M}_2) = 0,563$, y de temperatura (en la composición eutéctica) de 535,1 a 629 K (un intervalo de existencia máximo de unos 95 K).

Si nos fijamos en el radio de los cationes Rb^+ y Li^+ (1,52 y 0,59 Å, respectivamente)⁶ apreciamos una gran diferencia de tamaño, que, habiendo mantenido la longitud de la cadena alquílica constante, puede ser la responsable de la aparición de

esa fase de cristal líquido, como en los casos de los sistemas [LiC4 + TIC4] (apartado 5.1.2.) y [LiC4 + CsC4].² En cualquier caso, cabe destacar que de los sistemas que muestran liotropismo y cuyas sales puras no son termotrópicas, el sistema entre los butanoatos de litio y rubidio es el que presenta un mayor intervalo de existencia de esta fase ILC, 95 K, frente a los 40 y los 55 K de los sistemas [LiC4 + TIC4] y [LiC4 + CsC4], respectivamente.

El análisis, que posteriormente se mostrará en el apartado 5.2.3.d a partir de observaciones en el microscopio de luz polarizada, indica que la naturaleza de esta fase ILC es de “tipo esméctica A” o “neat”.

d) Observaciones en el microscopio de luz polarizada

Las observaciones al microscopio no dejaron lugar a duda de la existencia de la fase ILC y sirvieron para elucidar el tipo de estructura del cristal líquido formado. Para ello se analizó la mezcla de $x(\text{LiC4}) = 0,233$, cercana a la composición del primer eutéctico, donde el rango de temperaturas de la fase ILC es mayor.

En la siguiente figura (5.43) se muestra la aparición de bastones o “batonnets” (típicos de la estructura esméctica A) al enfriar desde la fase de líquido isotrópico.

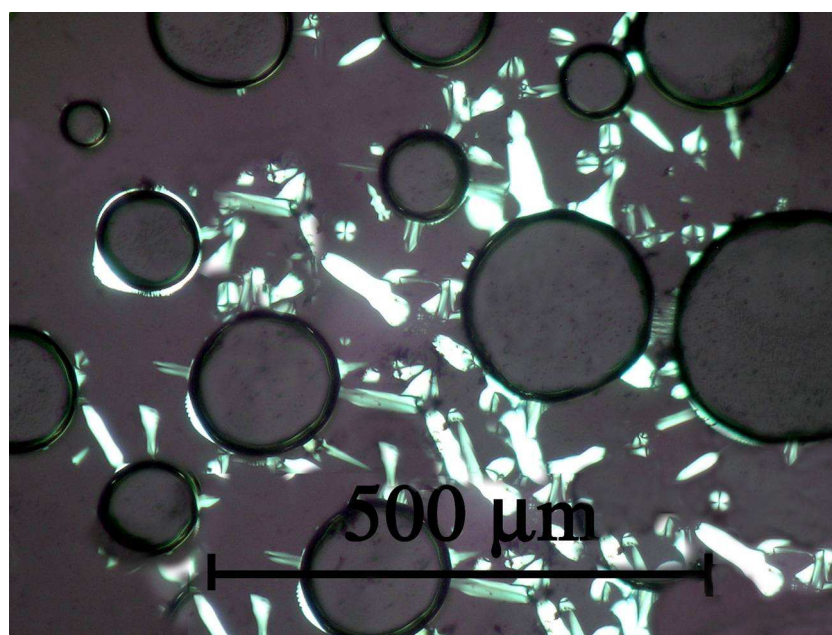


Figura 5.43. Aparición de los “batonnets” al enfriar desde la fase de líquido isotrópico (IL) (80X).

En la fase de cristal líquido, obtenida tras enfriar lentamente la muestra desde la fase de líquido isotrópico, aparecen unos dominios de textura cónico-focal (figura 5.44), típicos de estructuras esmécticas. La topología que corresponde a esta textura es la de capas concéntricas en las que el vector director de las moléculas es perpendicular a dichas capas.

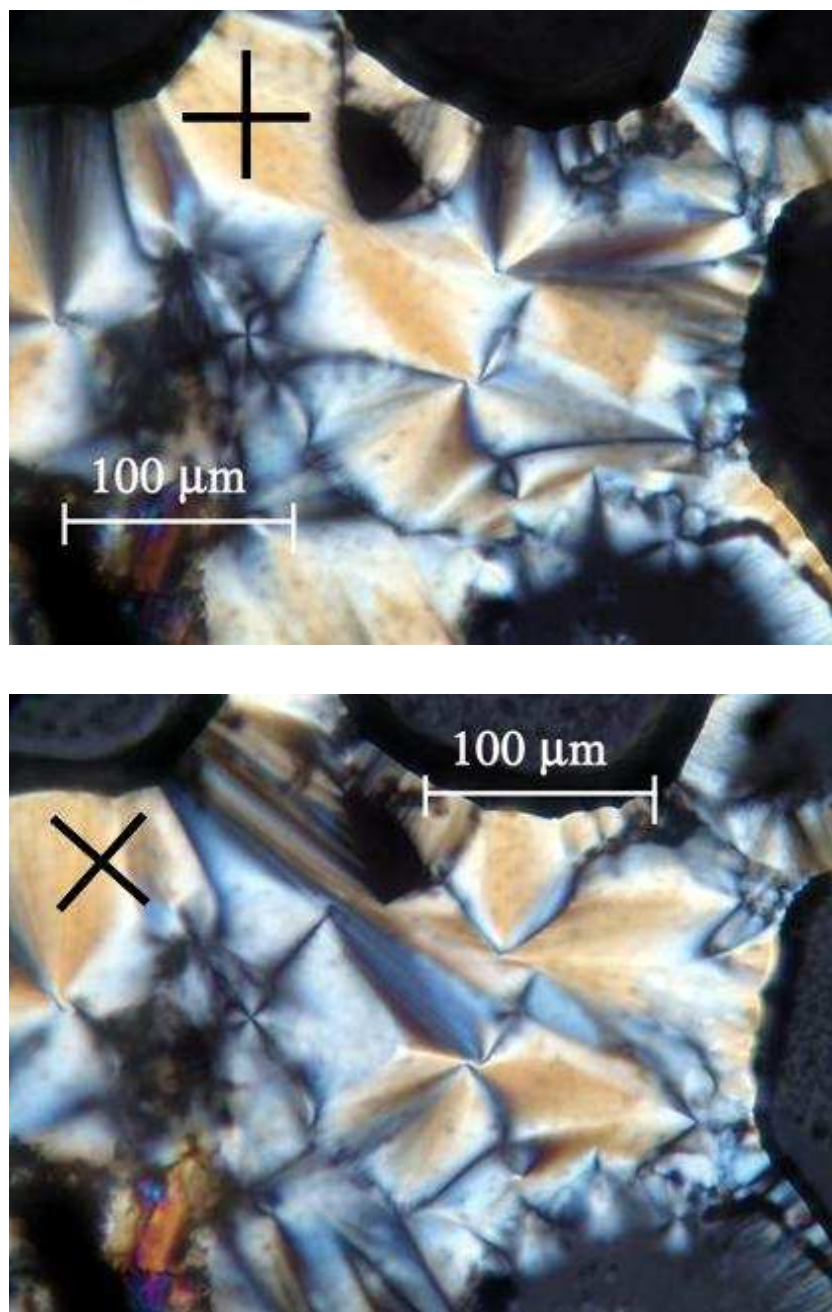


Figura 5.44. Dominios cónico-focales de la fase ILC. La orientación de los polares cruzados (girados 45° entre ambas fotografías) se indica en cada figura. Las observaciones se realizaron con un objetivo de 250 aumentos y a 590 K.

Como se muestra en la figura 5.44, los distintos “abanicos” tienen los mínimos de luz en las direcciones de los polares cruzados, y si giramos ambos 45° , los mínimos seguirán el mismo giro. En el caso de los esmécticos C, esas posiciones corresponderían a los máximos de luz. Así se demuestra que la naturaleza la fase ILC es de “tipo esméctico A” o fase “neat”, equivalente a la esméctica A de los cristales líquidos moleculares: una estructura en capas con el vector director perpendicular a dichas capas. Este hecho se confirma además con las fotografías que se muestran en la figura 5.45, en las que se observan “esferulitas” (típicas de estructuras esmécticas) en una textura homeotrópica (capas con el vector director paralelo a la dirección de observación): los mínimos de luz de las esferulitas siguen el giro de los polares cruzados, confirmando la estructura esméctica A.

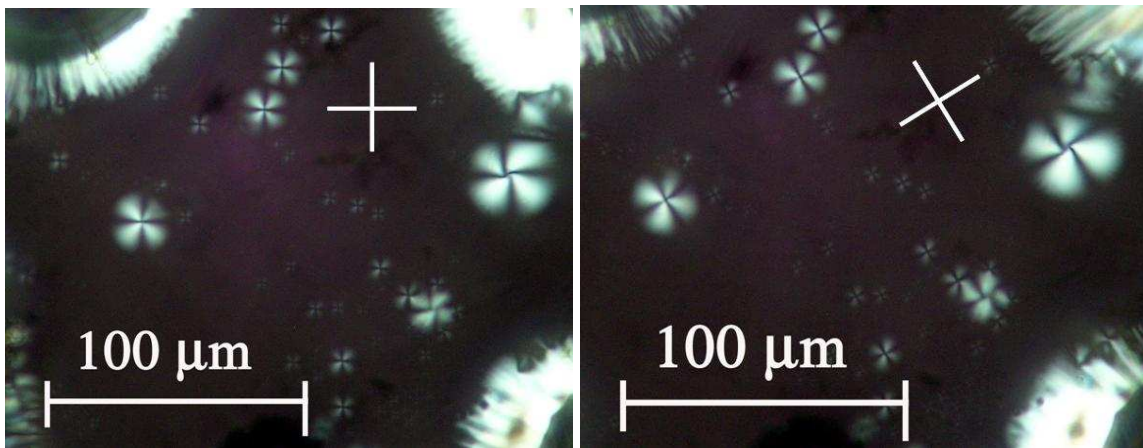


Figura 5.45. Esferulitas en una textura homeotrópica en la fase ILC, La orientación de los polares cruzados (girados 45° entre ambas fotografías) se indica en cada figura. Las observaciones fueron realizadas con 250 aumentos y a 590 K.

5.3.4. Butanoatos de litio y cesio: [LiC4 + CsC4]

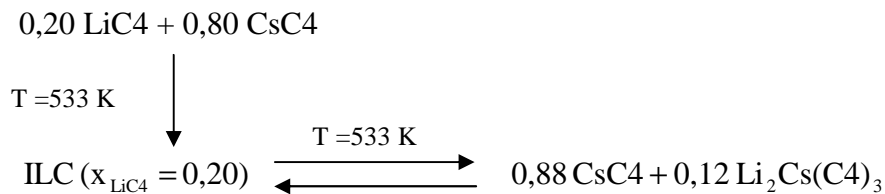
Este sistema fue estudiado por Mirnaya et ál.² y, aunque no ha sido estudiado en este trabajo, se añade aquí para la comparación lógica de esta serie de sistemas binarios entre los butanoatos de litio y del resto de metales alcalinos.

Los datos más relevantes de este sistema, y comunes a los estudiados, son estos:

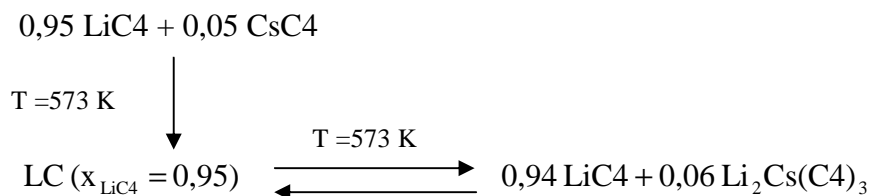
* Formación de una sal mixta de composición 2:1, el butanoato de dilitio y cesio: $\text{Li}_2\text{Cs}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_3$, o $\text{Li}_2\text{Cs}(\text{C4})_3$ de manera abreviada. La sal de composición 2:1 también aparece en los sistemas entre los formiatos, etanoatos y propanoatos de litio y cesio, estudiados en el mismo trabajo. El $\text{Li}_2\text{Cs}(\text{C4})_3$ funde a 646 K y forma una mesofase con una temperatura de isotropización de de 653 K.

* Formación de una fase de cristal líquido iónico en el rango de composiciones entre $x(\text{LiC4}) = 0,15$ y $0,83$. Se realizaron en ese trabajo observaciones con microscopio de luz polarizada, comprobándose la naturaleza esméctica de la mesofase.

* Aparición de dos reacciones eutécticas, entre la sal mixta y ambos compuestos puros. La primera de ellas tiene lugar a 533 K entre la composición del CsC4 y la sal mixta, $x(\text{LiC4}) = 0,667$, siendo $x(\text{LiC4}) = 0,20$ la composición del punto eutéctico:



La segunda reacción eutéctica de ellas tiene lugar a 573 K entre la composición de la sal mixta, $x(\text{LiC4}) = 0,667$ y del LiC4 puro, donde la composición del punto eutéctico es $x(\text{LiC4}) = 0,95$:



En definitiva, este diagrama de fases (Fig. 5.46) muestra un comportamiento coherente con el encontrado en esta familia de sistemas, cuya comparación se realizará en el apartado 5.4.2.

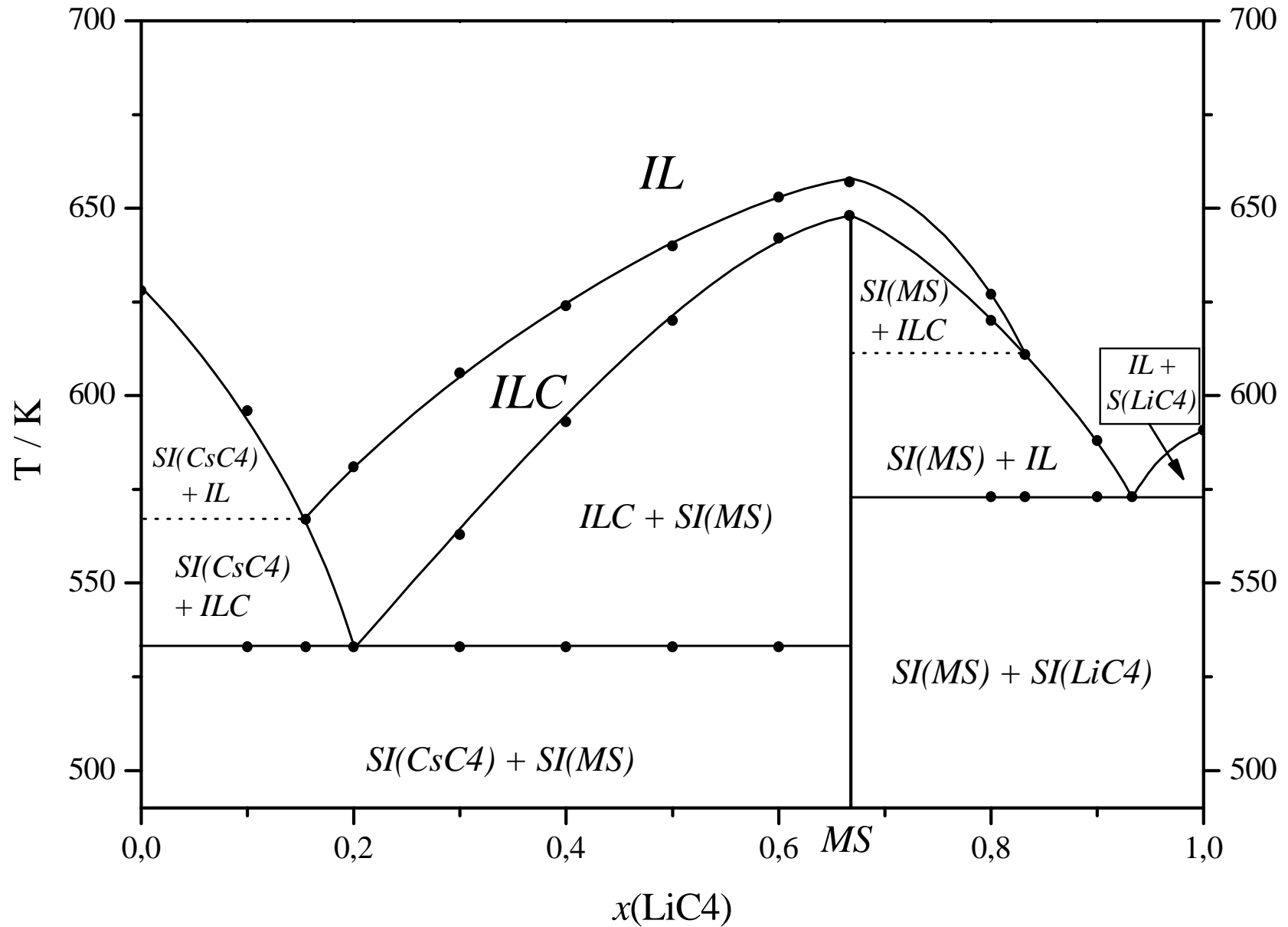


Figura 5.46. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario $\text{LiC}_4 + \text{CsC}_4$, donde se indican las siguientes fases: IL : líquido isotrópico; ILC : fase de cristal líquido liotrópico; $SI(\text{CsC}_4)$: fase sólida de CsC_4 ; $SI(\text{MSI})$: fase sólida de la sal mixta; $SI(\text{LiC}_4)$: fase sólida de LiC_4 .

5.3. Sistemas binarios entre butanoatos de litio y de metales bivalentes

5.3.1. Butanoatos de litio y plomo (II): [LiC4 + Pb(C4)₂]

a) Preparación de las mezclas

Se realizaron 12 mezclas diferentes, aparte de los compuestos puros, cubriendo todo el rango de composiciones del sistema [LiC4 + Pb(C4)₂]. Las fracciones molares fueron preparadas disolviendo en metanol las cantidades correspondientes de ambos compuestos puros, con posterior eliminación del mismo.

Según se vio en el apartado 4.1.2.b, el butanoato de plomo (II) tiene una gran facilidad para formar un estado vítreo a partir del fundido. Por este motivo se prefirió no utilizar el calentamiento sucesivo para la homogeneización de las fracciones molares, evitándose, además, el desgaste térmico. A pesar de estas precauciones, el método aquí empleado para preparar las mezclas también llevó a la formación de estados vítreos: la eliminación rápida del disolvente condujo a la formación de estados amorfos y no permitió la cristalización. Debido a este motivo, hubo que dejar reposar las muestras unos dos meses, hasta que recuperaran el comportamiento termodinámicamente estable; esto permitió evaluar este comportamiento termodinámico, al que siguió otra vez, tras enfriar desde el fundido, la aparición de estados vítreos (detectados por la aparición de la transición vítrea).

El diagrama de fases es más simple que los estudiados en este trabajo entre butanoatos de litio y otros cationes monovalentes, como se fue comprobando en la confección del mismo. Por esto, el número de muestras necesarias para la resolución del sistema es menor y se prestó algo más de atención a la resolución de los puntos eutéctico y peritéctico, ayudándonos siempre del diagrama ΔH -x.

b) Análisis del sistema $[\text{LiC}_4 + \text{Pb}(\text{C}_4)_2]$

Como en otros sistemas, los termogramas fueron normalizados, y algunos de ellos, para distintas fracciones molares, se muestran en la figura 5.47. Se puede apreciar visualmente la evolución de los distintos picos en esta representación tridimensional. También en el plano XY, proyectados los picos, se puede apreciar lo que será el diagrama T-x.

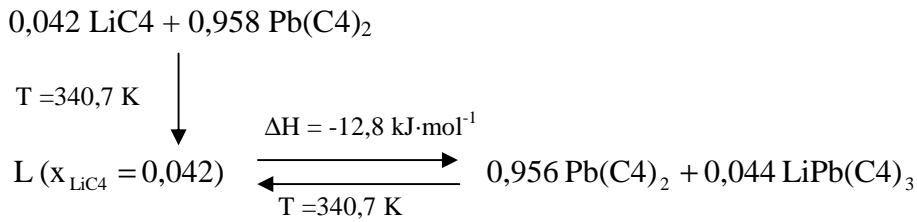
En las siguientes figuras (5.48 y 5.49) están representados los diagramas temperatura-composición y entalpía-composición, respectivamente. En el primero de ellos, cada una de las áreas presentes corresponde a una mezcla de dos fases, indicada en la figura, salvo para la zona de líquido isotrópico (IL). También se señalan las temperaturas de transición vítrea para las muestras en sus segundos y posteriores calentamientos (sin permitir tiempo para la conversión a la fase sólida estable). En el segundo diagrama se muestra la evolución de la entalpía para cada uno de los procesos presentes en diagrama T-x, lo que ayuda a calcular correctamente los puntos eutéctico y peritético.

Se analiza ahora de manera más detallada, cada una de las reacciones presentes en el sistema binario:

a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Como se ve en el diagrama de fases (Fig. 5.48), se observan únicamente dos invariantes que se corresponden a las reacciones eutéctica y peritética. Con respecto a otros sistemas, la falta de transiciones sólido-sólido en los compuestos puros y en la sal mixta hace que este número sea menor. Es importante no confundir la línea de rayas y puntos con un invariante, pues ésta corresponde a la temperatura de transición vítrea del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$, en cada composición entre esta sal pura y la sal mixta (el butanoato de litio y plomo (II)). Los dos invariantes, cuya evolución de entalpía puede seguirse en la figura 5.49, son los siguientes:

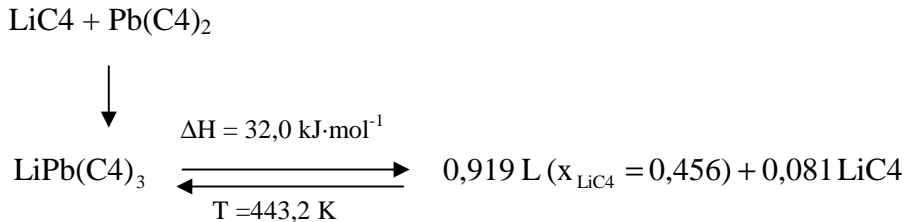
* Transición a 340,7 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC}_4) < 0,5$: se trata de la **reacción eutéctica**, máxima en $x(\text{E})$, en la Fig 5.49, símbolo \circ . El punto E del diagrama de fases (Fig. 5.48) es el punto eutéctico ($x(\text{LiC}_4) = 0,042$, $T = 340,7 \text{ K}$) y a la composición eutéctica tiene lugar una transición de $12,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La reacción eutéctica se describe del siguiente modo:



donde L es la fase líquida, siendo el resto sólidas.

No se aprecia en ninguno de los extremos de este invariante una disminución de temperatura que indujese a pensar en la formación de disoluciones sólidas, ni tan siquiera muy diluida.

* Transición a 443,2 K, en el intervalo $0,456 (P) < x(\text{LiC}_4) < 1$: corresponde a la **reacción peritética**. (En la Fig 5.49, símbolo ★). El punto P (figura 5.48) es el punto peritético y sus coordenadas son $x(\text{LiC}_4) = 0,456$, $T = 443,2 \text{ K}$. La reacción peritética aparece al fundir incongruentemente la sal mixta, $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$, y se describe de la siguiente manera:



Como en otras ocasiones, el valor de la entalpía de esta reacción no se corresponde con el dado en el diagrama ΔH - x , ya que el $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$ debe ser considerado como un compuesto puro, con una masa molecular de $(475,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$, el doble del valor de la masa molecular de la mezcla con composición $x(\text{LiC}_4) = 0,5$ ($237,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

b) Procesos de solubilización

Podemos ver tres procesos de solubilización en el diagrama T- x , y la evolución de entalpía para cada uno de ellos puede seguirse en el diagrama ΔH - x . Las curvas de solubilización son las siguientes:

* Descenso del punto de congelación del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$: aparece en el intervalo $0 \leq x(\text{LiC}_4) < x(\text{E})$, y corresponde a la curva entre el punto de fusión del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ y el punto eutéctico (E) en el diagrama T-x (fig. 5.48). La entalpía de este proceso es máxima en la fusión del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ hasta anularse en el punto eutéctico. (En la fig 5.49, símbolo ►).

* Solubilización de $\text{LiPb}(\text{C}_4)_3$: este fenómeno aparece en el rango $x(\text{E}) < x(\text{LiC}_4) < 0,5$; en el diagrama de fases T-x corresponde a la línea entre los puntos E y P (eutéctico y peritético, respectivamente), pero la contribución entálpica va más allá de $x(\text{P})$, hasta la composición de la sal mixta, $x(\text{LiC}_4) = 0,5$. La entalpía en esta solubilización es máxima en la composición del peritético y se anula en las composiciones del eutéctico y de la sal mixta (MS). (En la Fig 5.49, símbolo ●).

* Descenso del punto de congelación del LiC_4 : el proceso aparece en el siguiente rango de composiciones: $x(\text{P}) < x(\text{LiC}_4) \leq 1$; es la curva entre el punto P y el punto de fusión del LiC_4 en el diagrama T-x (fig. 5.48). Lógicamente, la entalpía es máxima en el punto de fusión del LiC_4 y se anula en la composición del peritético (P), pero con una evolución no lineal. (En la Fig 5.49, símbolo ◇).

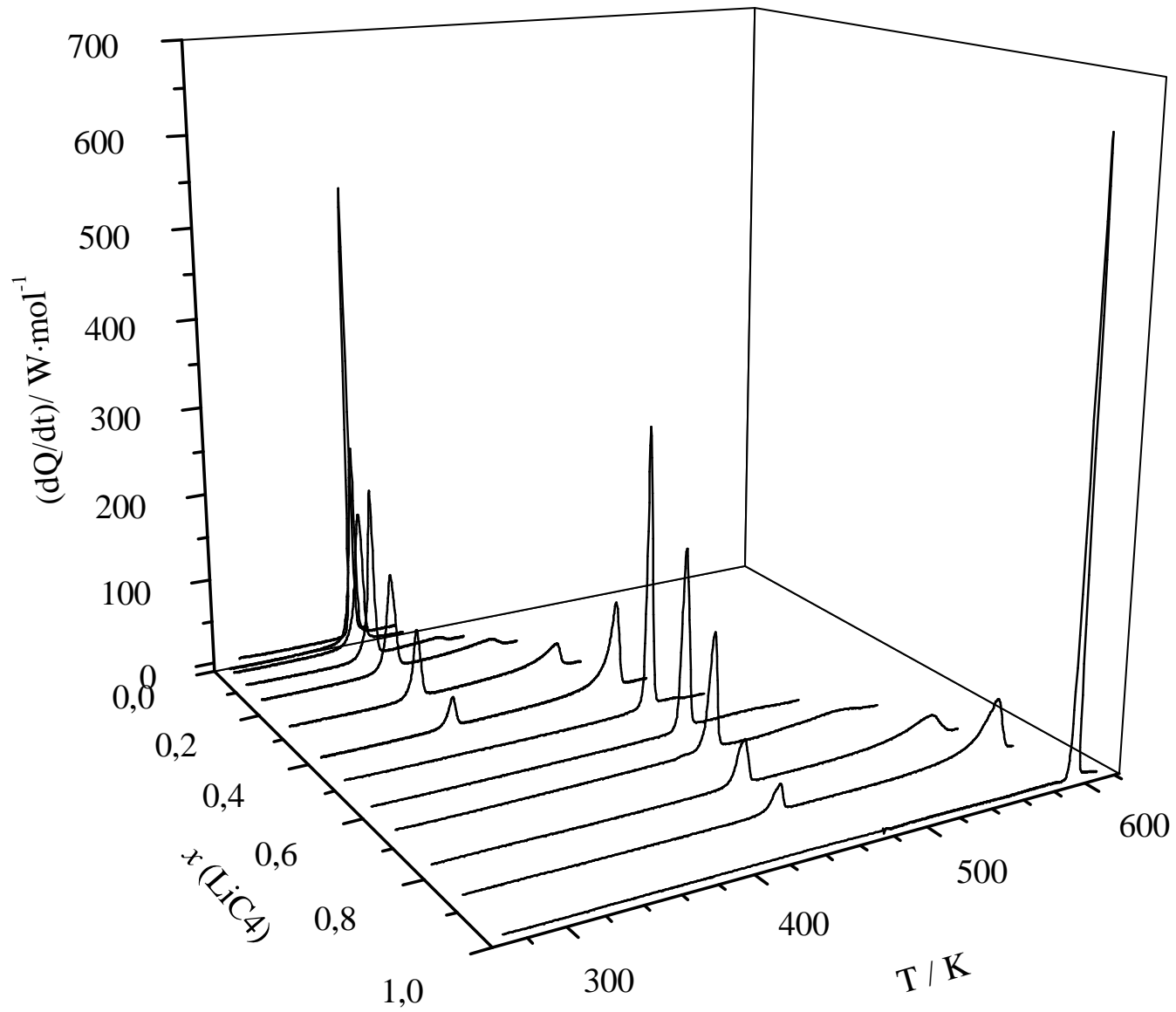


Figura 5.47. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema $LiC_4 + Pb(C_4)_2$.

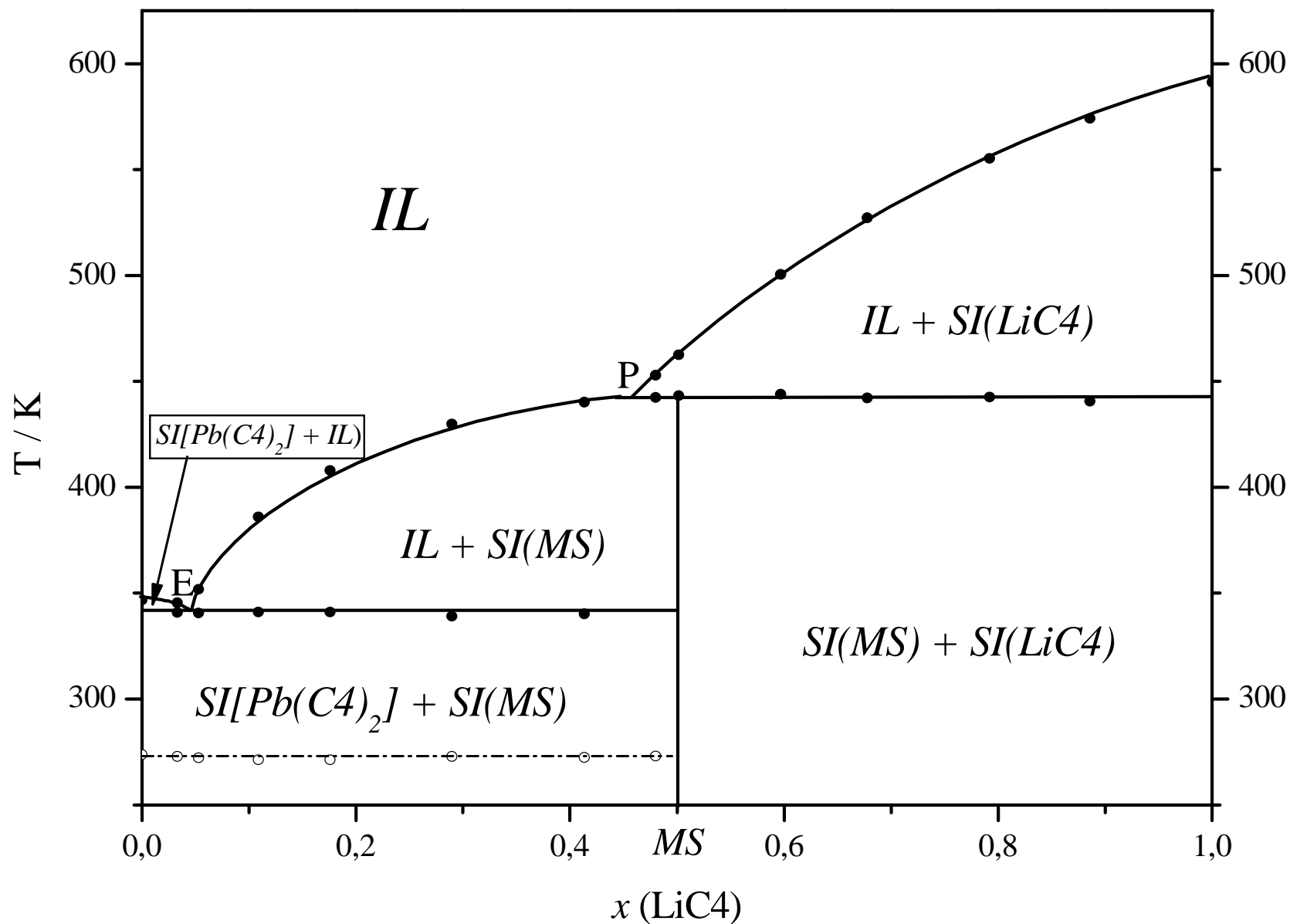


Figura 5.48. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario $\text{LiC}_4 + \text{Pb}(\text{C}_4)_2$, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *SI*[$\text{Pb}(\text{C}_4)_2$]: fase sólida del $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$; *SI*(*MS*): fase sólida de la sal mixta; *SI*(*LiC*₄): fase sólida del LiC_4 . Con los símbolos \bullet se representan las transiciones en el comportamiento termodinámicamente estable de las mezclas, mientras que con el símbolo \circ se muestran las temperaturas de *transición vítrea* para las mezclas entre el $\text{Pb}(\text{C}_4)_2$ y la sal mixta.

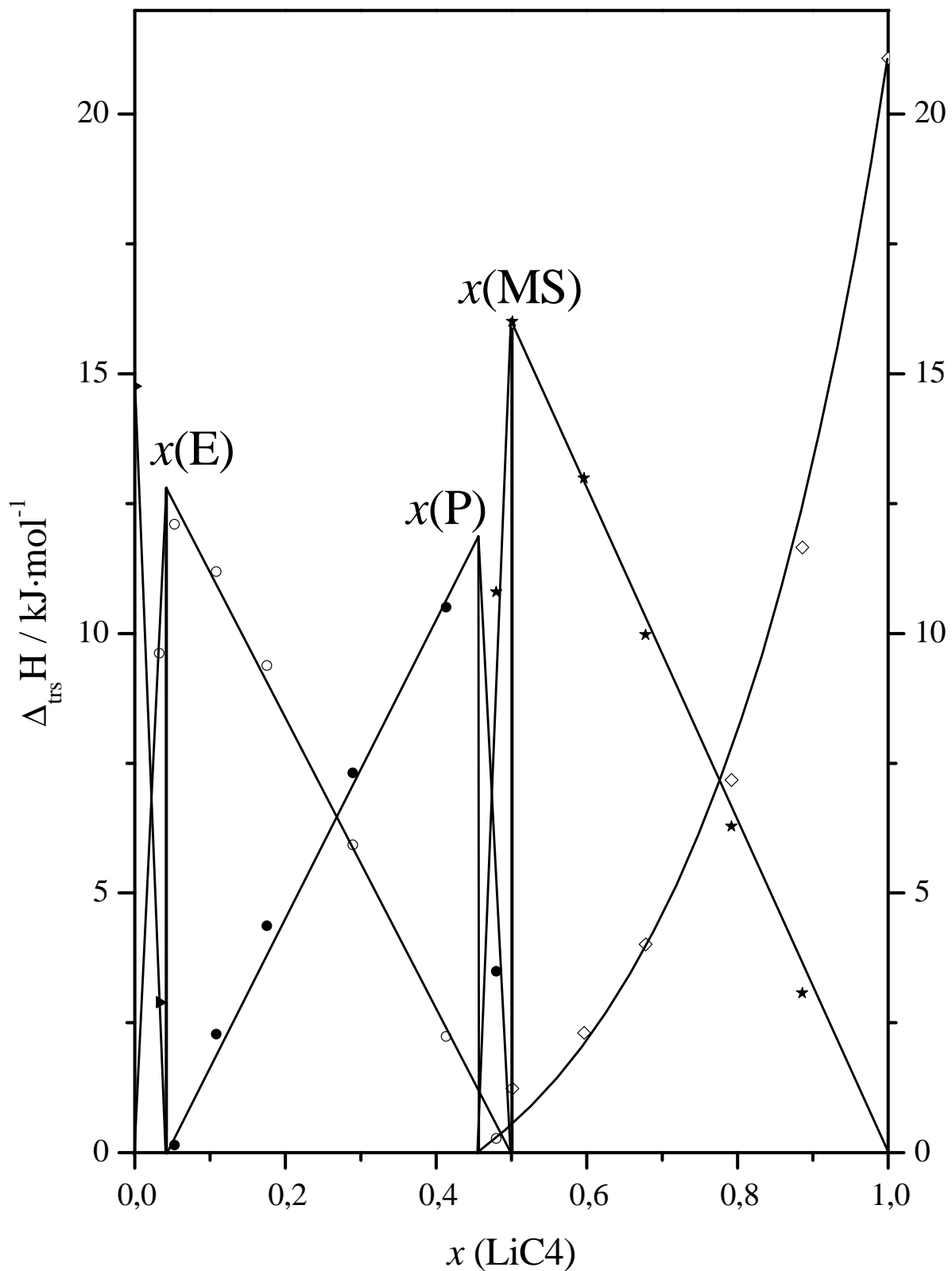


Figura 5.49. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema $[\text{LiC4} + \text{Pb}(\text{C4})_2]$, para las siguientes transiciones: ►: descenso del punto de fusión del $\text{Pb}(\text{C4})_2$; ○: reacción eutéctica; ●: solubilización de la sal mixta (MS); ★: reacción peritética; ◇: solubilización del LiC4 .

c) Características principales del sistema $[\text{LiC4} + \text{Pb(C4)}_2]$ *1) Punto de fusión bajo: líquido iónico*

Como en otros sistemas, uno de los objetivos principales era el de encontrar una fase de cristal líquido iónico liotrópico entre los dos compuestos (ninguno de ellos termotrópico) a una temperatura relativamente baja. Como se aprecia en el diagrama de fases, esto no se consigue para ninguna composición del sistema.

En comparación con otros cationes metálicos, el catión Pb^{2+} (1,18 Å) es mayor que, por ejemplo, el Na^+ (1,02 Å),⁶ y dado que mantenemos el Li^+ (0,59 Å) como catión común, parece que la diferencia en el tamaño de los iones no es la única razón para formar la fase ILC en estas mezclas de alcanatoatos; ya que debemos recordar que el sistema de los butanoatos de litio y sodio sí presenta liotropismo.

Sin embargo, la temperatura a la que aparece la fase de líquido iónico hace francamente interesante este sistema. De por sí, el Pb(C4)_2 tiene un punto de fusión muy bajo (346,5 K), en comparación con el resto de alcanatoatos metálicos con la misma longitud en la cadena alquílica (NaC4 : 524,5 K; Ca(C4)_2 : 604,3 K; Ba(C4)_2 : 586 K; Tl(C4) : 456,7 K).^{48,49,50} De hecho, entra dentro de los considerados “líquidos iónicos” (aquéllos que lo son propiamente a una temperatura inferior a 100°C (373 K)),^{7,8} como se detalla en el apartado 2.1.4. Además, lógicamente, la temperatura del proceso eutéctico (340,7 K) es inferior a la de fusión de la sal pura de plomo (II), descendiendo 5 K más la temperatura de aparición de fase líquida.

2b) Estado vítreo entre el Pb(C4)_2 y la sal mixta

Otra de las características de este sistema es la aparición de un estado vítreo, que además supuso un retraso en el estudio, debido a que las mezclas tardaron 2 meses en convertirse a la fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente, en este caso la cristalina.

Es muy fácil de apreciar, como se ve en el diagrama de fases (Fig. 5.48), que este estado vítreo aparece únicamente debido a la presencia de butanoato de plomo (II) libre, en las zona donde hay una mezcla física entre el butanoato de plomo (II) y la sal mixta, butanoato de litio y plomo (II). La temperatura de transición vítrea (T_g) no varía

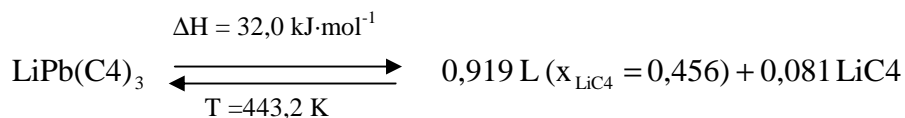
con la composición (274,9 K),⁵¹ y se aprecia que va disminuyendo el salto en la capacidad calorífica de red según disminuye la cantidad de butanoato de plomo (II) libre, como era de esperar, hasta anularse en la composición de la sal mixta. La transición vítrea ha sido medida para todas las fracciones molares a la misma velocidad de calentamiento (5 K·min⁻¹). Se encuentran ejemplos de la formación de estados vítreos en la bibliografía, como es el caso de los sistemas [CsC4 + Ba(C4)₂] y [CsC4 + Ca(C4)₂].⁵²

La fase vítrea que, como se expuso en el apartado 3.2.2., aparecía al homogeneizar las mezclas tras eliminar el disolvente (metanol), se obtiene también al fundirlas y volverlas a enfriar (a velocidades de 5 K·min⁻¹ o superior); es decir, el comportamiento vítreo de las mezclas se comprueba en los segundos y posteriores calentamientos. Puede decirse que el Pb(C4)₂, incluso mezclado con su sal mixta con el LiC4, presenta gran tendencia a aparecer en estado amorfo, pues las velocidades de enfriamiento fueron relativamente bajas (5 K·min⁻¹ o menores).

3) Una sal mixta: LiPb(C4)₃

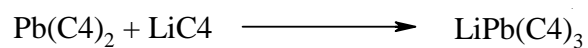
Junto con la fase de líquido iónico a una temperatura baja, la característica más reseñable de este sistema binario es la formación de una sal mixta de composición 1:1: el butanoato de litio y plomo (II): LiPb(CH₃-CH₂-CH₂-COO)₃ (o LiPb(C4)₃ de manera abreviada).

El LiPb(C4)₃ tiene una fusión incongruente, y, como se describe en la reacción peritética, es la siguiente:



Esta sal mixta, como las de de los propanoatos, butanoatos y pentanoatos de litio y talio (I), es un compuesto puro aislable. En este caso no se preparó por cristalización en etanol, pues las mezclas homogeneizadas mediante disolución en metanol, con posterior eliminación del mismo, ya presentaron la formación de la sal mixta. Esto fue patente en los primeros calentamientos, teniendo siempre en mente que entre las composiciones del butanoato de plomo (II) y la sal mixta se encontró la formación del

estado vítreo. Así pues, la reacción de formación de la sal mixta puede expresarse de la siguiente manera:



El valor de la fusión incongruente, como se ha expresado anteriormente, es de 32,0 kJ·mol⁻¹, para la sal mixta considerada como compuesto puro, y 16,0 kJ·mol⁻¹, para la mezcla de composición $x(\text{LiC4}) = 0,5$, en función de la masa molecular que se considere.

5.3.2. Butanoatos de litio y calcio: $[\text{LiC}_4 + \text{Ca}(\text{C}_4)_2]$

a) Preparación de las mezclas

Para la resolución del diagrama de fases entre los butanoatos de litio y calcio únicamente fue necesaria la preparación de 12 mezclas de distinta composición, debido a la relativa sencillez del sistema, en comparación con otros presentes en este trabajo. Una vez pesadas las cantidades correspondientes de ambos compuestos puros, todas las fracciones molares fueron homogeneizadas disolviendo totalmente las sustancias en metanol y eliminando posteriormente el disolvente.

El butanoato de calcio, a diferencia del de plomo (II), no presentó estado vítreo a las velocidades de enfriamiento de trabajo ($10\text{-}40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), con lo que no hubo necesidad de dejar cristalizar las muestras, obteniéndose desde el primer calentamiento el comportamiento termodinámicamente estable.

Los puntos eutéctico y peritéctico, junto con la sal mixta, son lo más reseñable de este sistema binario, y se resolvieron con las fracciones molares preparadas y ayudándonos del diagrama entalpía-composición a la hora de caracterizarlos correctamente.

b) Análisis del sistema $[\text{LiC}_4 + \text{Ca}(\text{C}_4)_2]$

Los termogramas para las diferentes mezclas preparadas fueron normalizados a valores de flujo de calor de “vatios por mol de mezcla”, y se muestran algunos de ellos en la representación tridimensional flujo de calor-temperatura-composición (figura 5.50). El que será el diagrama T-x puede apreciarse en el plano XY de dicha representación.

Los diagramas de fase temperatura y entalpía frente a composición se muestran en las figuras 5.51 y 5.52, respectivamente. En el primero de ellos se indican las fases presentes en cada área, siendo únicamente homogénea la correspondiente a la fase de líquido isotrópico (IL). En la segunda figura se representan las entalpías para cada una

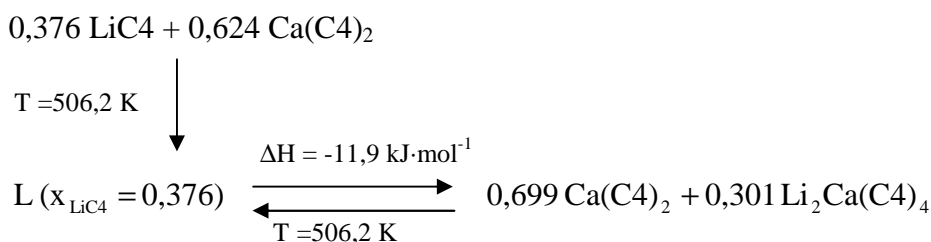
de las reacciones que tienen lugar y su evolución con la composición para ayudarnos en la correcta construcción del diagrama de fases.

A continuación se analiza de una manera más concreta cada proceso presente en este sistema binario:

a) Invariantes y puntos fijos del sistema:

Al igual que en anterior, en este diagrama (figura 5.51) observamos tan solo los dos invariantes correspondientes a las reacciones eutéctica y peritética, siendo estos dos puntos (eutético, E, y peritético, P) los característicos del sistema. La entalpía de estos procesos se detalla en figura 5.52. Los invariantes son estos dos:

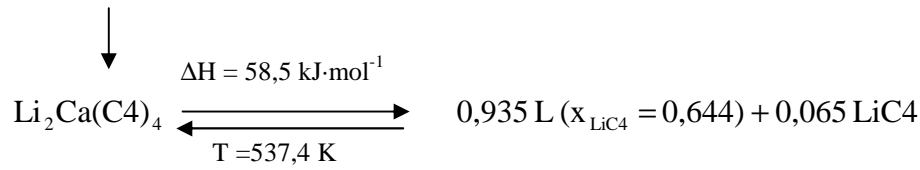
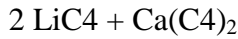
* Transición a 506,2 K, en el intervalo $0 < x(\text{LiC4}) < 0,667$: ésta es la **reacción eutéctica**, con un valor máximo de entalpía ($11,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en el punto eutéctico (E) y que se anula para las composiciones del Ca(C4)₂ y de la sal mixta (MS) (en la figura 5.52, símbolo ●). El punto E tiene las siguientes coordenadas (Fig. 5.51): $x(\text{LiC4}) = 0,376$ y $T = 506,2 \text{ K}$. La reacción eutéctica puede describirse con el siguiente esquema:



donde L es la fase líquida (isotrópica), siendo el resto sólidas.

Aquí tampoco se aprecia, en ninguno de los extremos de la reacción eutéctica, una disminución de temperatura que indujese a pensar en la formación de disoluciones sólidas.

* Transición a 537,4 K, en el intervalo $0,644 (P) < x(\text{LiC4}) < 1$: ésta corresponde a la **reacción peritética**, cuya entalpía puede seguirse en la figura 5.52 con el símbolo ★. El punto P (peritético) se calcula exactamente gracias al diagrama entalpía-composición, y tienen las siguientes coordenadas en la figura 5.51: $x(\text{LiC4}) = 0,644$ y $T = 537,4 \text{ K}$. Como en toda reacción peritética, se corresponde con una fusión incongruente, en este caso de la sal mixta de composición 2:1: el butanoato de dilitio y calcio ($\text{Li}_2\text{Ca(C4)}_4$); este proceso puede resumirse con esta reacción esquemática:



La entalpía para este proceso es muy elevada ($58,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), aunque debe tenerse en cuenta que su valor es el triple del correspondiente al que puede apreciarse en la figura 5.52 ($19,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), debido a la diferencia (triple en valor absoluto) entre las masas moleculares de la sal mixta considerada como compuesto puro ($402,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y de la mezcla de composición $x(\text{LiC4}) = 0,667$ ($134,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

b) Procesos de solubilización

Encontramos tres procesos de solubilización en este sistema, fácilmente reconocibles en el diagrama de fases (Fig. 5.51). Estas reacciones se explican a continuación:

* Descenso del punto de congelación del Ca(C4)₂: el intervalo de composiciones de aparición de este proceso es $0 \leq x(\text{LiC4}) < x(\text{E})$, es decir, entre el punto de fusión del Ca(C4)₂ y el eutéctico (en la Fig. 5.51). La entalpía decrece desde la fusión del butanoato de calcio hasta anularse en la composición del eutéctico, pero, como ocurre en ocasiones con las solubilizaciones, no sigue una evolución lineal. (En la figura 5.52, símbolo ○).

* Solubilización de la sal mixta, Li₂Ca(C4)₄: en el diagrama de fases (Fig. 5.51) corresponde a la curva entre los puntos E y P, pero, de nuevo, la contribución entálpica del proceso va desde las composiciones del eutéctico hasta la de la sal mixta, en ambos extremos nula; el máximo de entalpía se encuentra en la composición del peritético, $x(\text{P})$. En el diagrama de entalpía frente a composición (figura 5.52) se representa esta reacción con el símbolo Δ.

* Descenso del punto de congelación del LiC4: este fenómeno ocurre en el intervalo de composición: $x(\text{P}) < x(\text{LiC4}) \leq 1$; puede apreciarse que este proceso tiene un descenso casi lineal en el diagrama de fases T-x (Fig. 5.51), extraño en este tipo de reacciones en el que la forma curva es característica. La entalpía decrece desde el valor máximo en la fusión del LiC4 hasta la composición en el punto peritético, $x(\text{P})$, pero,

como en el caso del descenso del punto de fusión del $\text{Ca}(\text{C}_4)_2$, siguiendo una evolución no lineal. (En la Fig 5.52, símbolo \square).

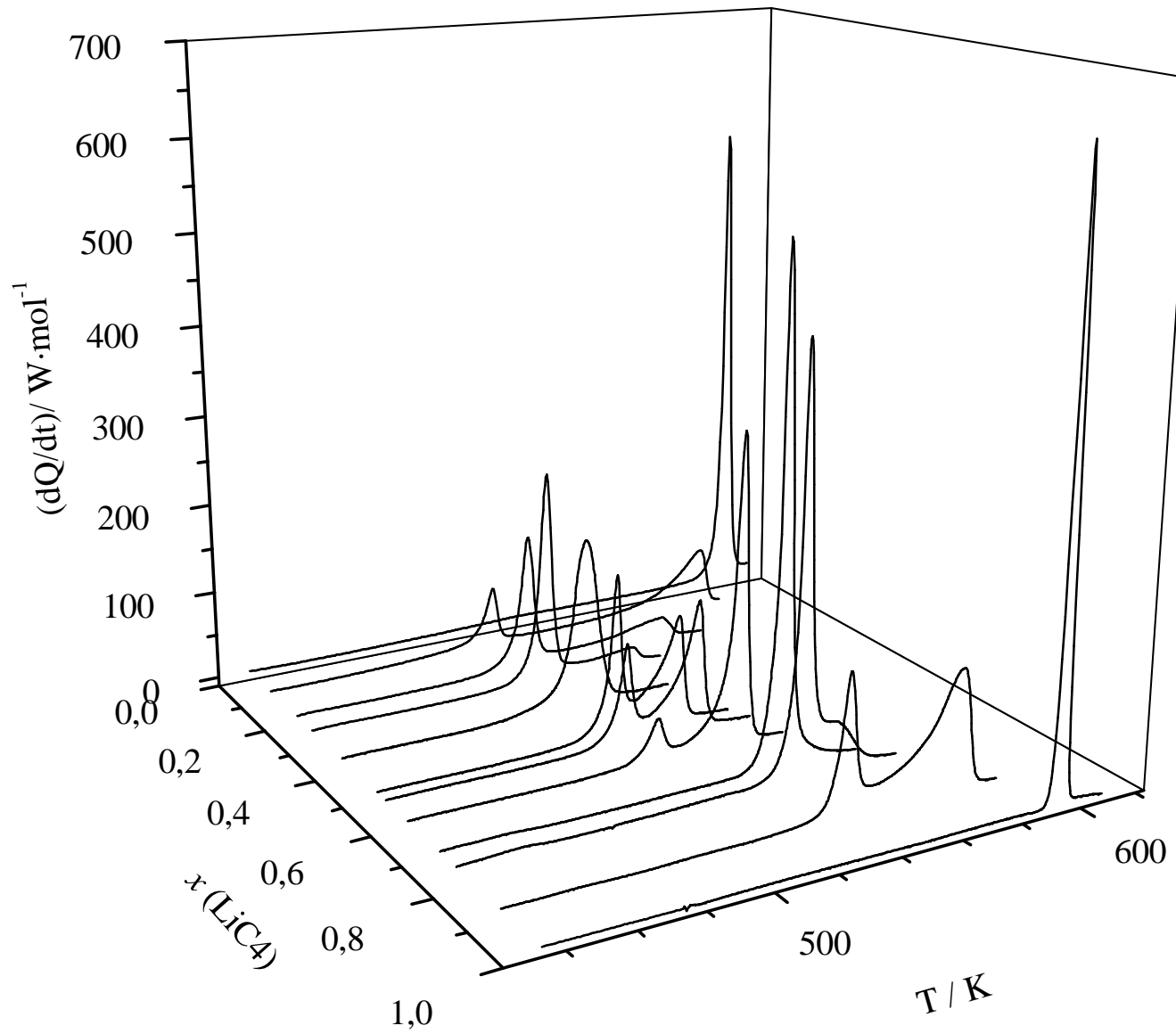


Figura 5.50. Representación de tridimensional “Flujo de calor frente a temperatura y frente a composición” para el sistema $LiC_4 + Ca(C_4)_2$.

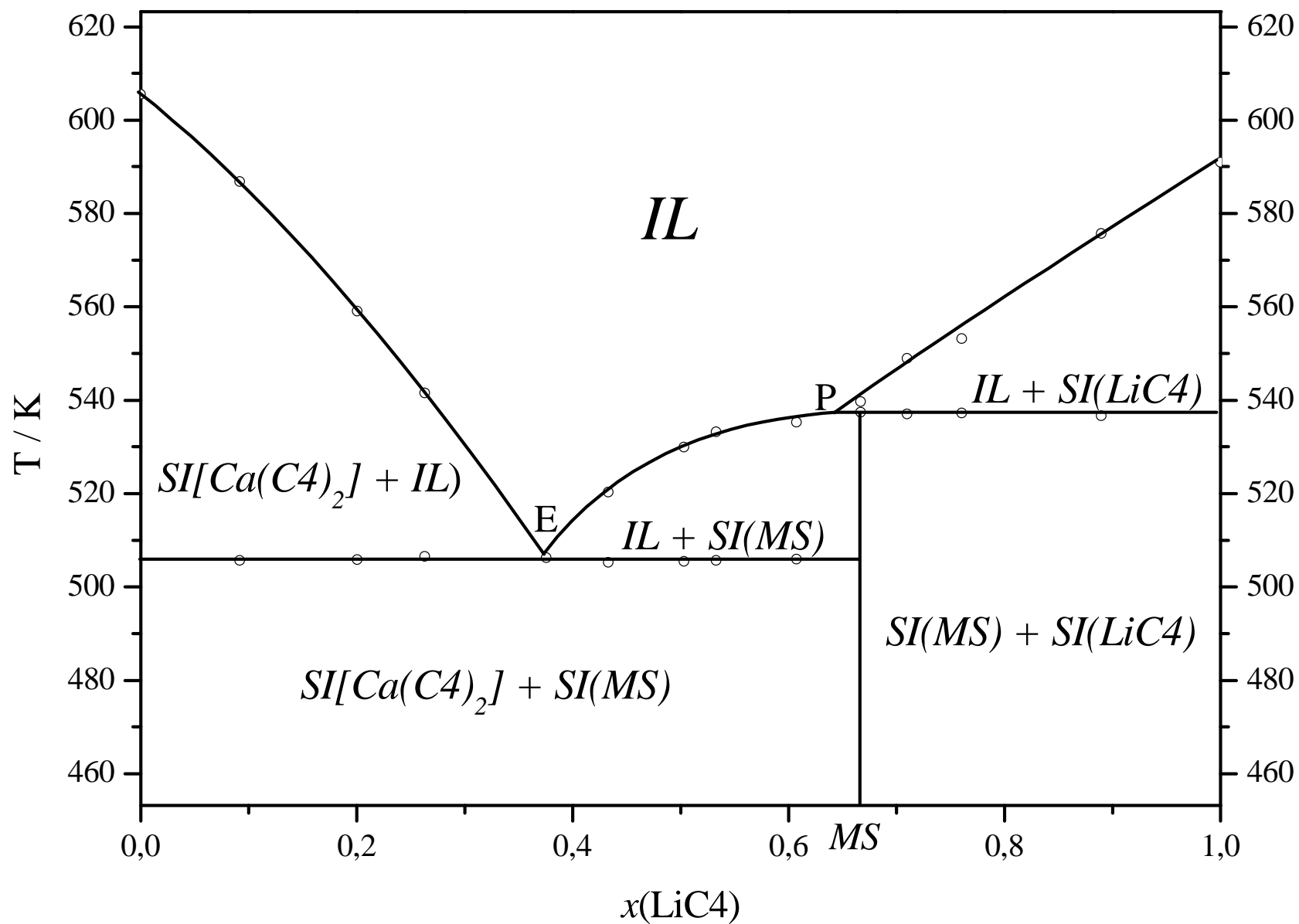


Figura 5.51. Diagrama de fases T frente a composición para el sistema binario $\text{LiC}_4 + \text{Ca}(\text{C}_4)_2$, donde se indican las siguientes fases: *IL*: líquido isotrópico; *SI*[$\text{Ca}(\text{C}_4)_2$]: fase sólida del $\text{Ca}(\text{C}_4)_2$; *SI*(*MS*): fase sólida de la sal mixta; *SI*(*LiC*₄): fase sólida del LiC_4 .

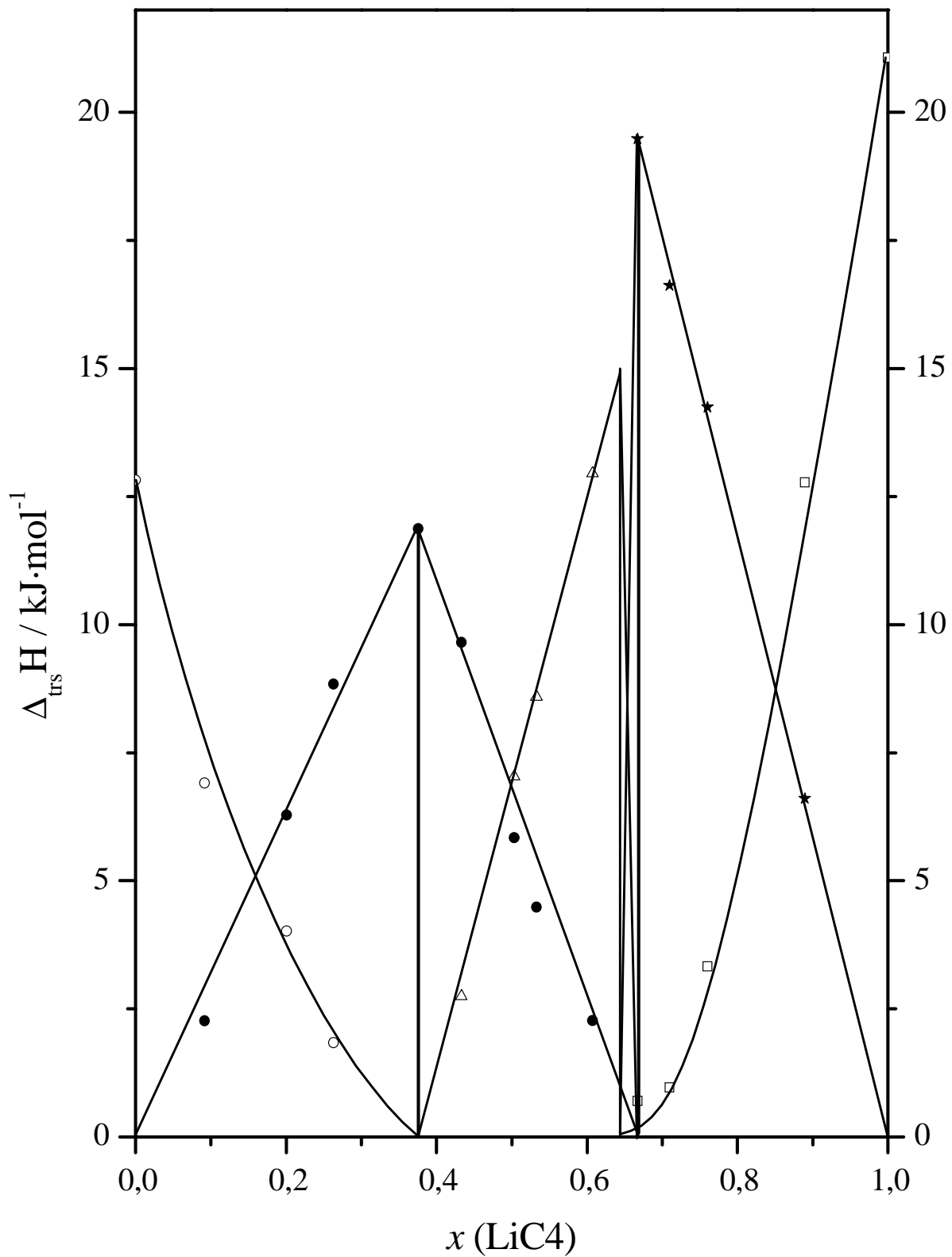


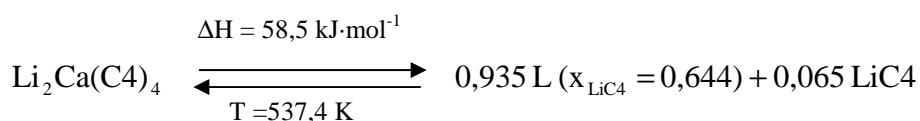
Figura 5.52. Representación de ΔH de transición (por mol de mezcla) frente a composición para el sistema $[\text{LiC}_4 + \text{Ca}(\text{C}_4)_2]$, para las siguientes transiciones: \circ : solubilización del $\text{Ca}(\text{C}_4)_2$; \bullet : reacción eutéctica; Δ : solubilización de la sal mixta (MS); \star : reacción peritética; \square : solubilización del LiC_4 .

c) Características principales del sistema [LiC4 + Ca(C4)₂]

1) Una sal mixta: Li₂Ca(C4)₄

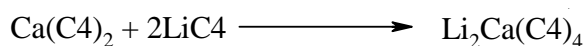
La principal propiedad de este sistema es la formación de una sal mixta (MS) de composición 2:1: el butanoato de dilitio y calcio: Li₂Ca(CH₃-CH₂-CH₂-COO)₄ (o Li₂Ca(C4)₄ de manera abreviada).

La reacción peritética describe el proceso de fusión incongruente del Li₂Ca(C4)₄:



El valor de entalpía de la fusión incongruente es de 58,5 kJ·mol⁻¹, si se considera la sal pura, en vez de 19,5 kJ·mol⁻¹, que es el valor por mol de la mezcla con la composición 2:1. Como en otros casos, la diferencia de valores estriba en la masa molecular a considerar: 402,35 g·mol⁻¹ o 134,12 g·mol⁻¹, para la sal mixta y para la mezcla de composición 2:1, respectivamente.

Esta sal de composición intermedia es un compuesto puro aislable y, aunque no se obtuvo por cristalización, la mezcla de composición $x(\text{LiC4}) = 0,667$, homogeneizada por el método de disolución y eliminación del metanol (disolvente), presentó el comportamiento termodinámicamente estable ya en el primer calentamiento, lo que confirma la formación de la sal mixta sin necesidad de fundir la mezcla física de componentes puros. Así la formación del Li₂Ca(C4)₄ se expresa del siguiente modo:



Como curiosidad, es importante notar que ésta es la única de las sales mixtas, de las que se forman en los sistemas estudiados en este trabajo, en la que aparece esta relación de cadenas de alcanos por molécula de tal, cuatro. Recordemos que para los sistemas [LiC4 + KC4] y [LiC4 + RbC4] se encontraban dos sales mixtas con una relación de dos y tres cadenas de alcanos por molécula, y para el [LiC4 + Pb(C4)₂] y

los tres sistemas de propanoatos, butanoatos y pentanoatos de litio y talio (I) se encontraba una única sal mixta con una relación de tres.

5.4. Discusión general sobre sistemas binarios

En este apartado se van a comparar los diagramas de fases detallados anteriormente. Trataremos de encontrar similitudes y diferencias entre ellos agrupándolos en dos bloques:

a) En primer lugar, se realizará una discusión sobre los cinco sistemas binarios que se prepararon entre alcanatoatos de litio y talio (I), en los que varía la longitud de la cadena (apartado 5.1).

b) Por otro lado, se analizarán los sistemas entre el butanoato de litio y butanoatos de otros cationes metálicos (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Pb^{2+} y Ca^{2+}), prestando atención a los que conciernen a butanoatos de metales alcalinos.

Por último, para finalizar el capítulo se expondrán una serie de conclusiones sobre los sistemas binarios, prestando atención la aparición y estabilización de las fases de cristal líquido iónico liotrópico y a la formación de sales de composición intermedia (sales mixtas). Las sales mixtas encontradas son realmente nuevas sustancias químicas descubiertas, ya que, independientemente que su fusión sea congruente o incongruente, se comportan como auténticos productos químicos.

Nótese que en todos los sistemas binarios se ha mantenido fijo el mismo anión para la dos componentes, y es que es necesario fijar éstos (o los cationes) para no incurrir en un sistema de cuatro componentes. La razón por la que se ha mantenido el anión común se basa en el interés a priori en combinar cationes metálicos de tamaños muy diferentes, ya que de acuerdo a las ideas formuladas por Mirnaya et ál.²⁸ se favorece la mesogenicidad liotrópica y la estabilidad térmica de ésta.

5.4.1. Sistemas binarios entre alcanatoatos de litio y talio (I)

En este apartado se va a realizar, por una parte, el análisis de algunos aspectos más generales de los sistemas binarios entre las series LiCn y TlCn y, por otra, se llevará acabo un estudio más centrado en las fases SII y SI de las sales mixtas que se forman ($\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$). Finalmente se expondrán una serie de conclusiones, a modo de resumen.

a) Generalidades de los sistemas [LiCn + TlCn]

En esta primera familia de sistemas binarios, [LiCn + TlCn], se han estudiado aquéllos con $n = 3, 4, 5, 10$ y 14 , como se ha descrito en el apartado 5.1. Así, se mantienen fijos ambos cationes (Li^+ y Tl^+) y variando la longitud de la cadena alquílica (n). En este sentido, podemos comparar estos sistemas binarios con alguna serie de alcanatoatos metálicos pura (como los vistos en el capítulo 4).

Se pueden observar fácilmente varias similitudes, como, por ejemplo, la formación de una sal mixta de composición intermedia (2:1) entre las sales de litio y talio (I): los alcanatoatos de dilitio y talio (I): $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$, de forma abreviada. También se puede apreciar cómo se mantiene la fase de cristal líquido iónico de los alcanatoatos de talio (I) en los sistemas binarios con sus homólogos de litio, salvo para los sistemas con $n \leq 4$. Estos dos aspectos son, a simple vista, los más destacables. La evolución que siguen algunos parámetros comunes en estos sistemas binarios se produce de forma sistemática; entre éstos encontramos las composiciones de los puntos característicos y las funciones termodinámicas (temperaturas, entalpías y entropías) de algunos procesos (reacciones eutécticas y peritéticas, transiciones sólido-sólido de las sales mixtas, etc.).

La evolución de las composiciones de los puntos característicos se muestra en la figura 5.53. Entre los considerados se encuentran los eutécticos, peritéticos y los puntos A y M. Recordemos que los puntos A se refieren a los puntos de corte de la transición SII-SI de las sales mixtas con las curvas de solubilización de las mismas (en el caso de $n = 3$ este punto no existe). Por su parte, los M corresponden a los puntos de corte de las temperaturas de isotropización de la fases ILC con las curvas de

solubilización de las sales puras de $TlCn$ y las de la sal mixta (para $n = 4$) o las de las sales puras $LiCn$ (para $n \geq 5$).

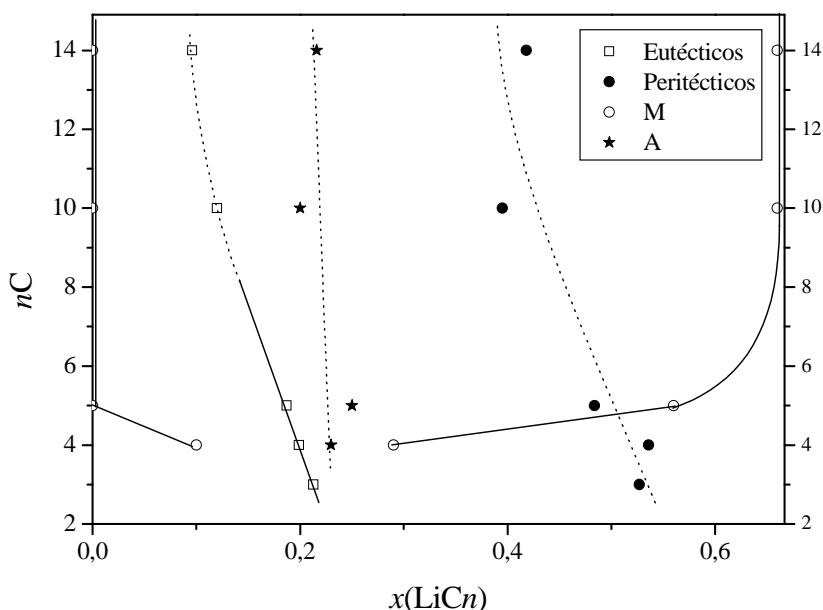


Figura 5.53. Evolución de la composición de algunos puntos característicos en los sistemas binarios $[LiCn + TlCn]$: eutécticos (□), peritéticos (●), puntos A (★) y M.

Esta figura permite estimar con bastante precisión las composiciones de los eutécticos y puntos M y, con algo más de error, los peritéticos y puntos A, característicos para otros sistemas homólogos de la familia $[LiCn + TlCn]$.

En la figura 5.54 se comparan las temperaturas de algunos puntos característicos de los sistemas binarios, como son los eutécticos, peritéticos y de isotropización, con los de fusión y “clearing” de las series $TlCn$ y $LiCn$. Como sabemos, la temperatura eutéctica corresponde a la fusión de la mezcla eutéctica y, como se observa en la figura 5.54, estas temperaturas (que tienden a un valor constante de unos 378 K para valores de n grandes) son mucho más bajas que las de las fusiones de los alcanosatos de talio (I) y de los de litio. En cuanto a las temperaturas de isotropización, vemos que para las mezclas éstas se mantienen con el mismo valor que para sales puras de la serie $TlCn$, salvo para el caso de sistema $[LiC4 + TlC4]$, donde se forma una fase de cristal líquido iónico (ILC) cuando ninguno de los dos componentes puros es mesógeno. Se puede decir, por lo tanto que la mezcla de los compuestos de talio (I) con los de litio estabiliza la fase ILC: el intervalo de existencia de las fases ILC es mayor en las composiciones eutécticas de los sistemas binarios que en los miembros puros de la serie $TlCn$, para cualquier valor de n (Fig. 5.54). Según los datos de Lindau et ál.^{53,54} la temperatura de

fusión de los alcanos de talio (I) de cadena larga entre los miembros con $n = 14-22$ tiene un valor prácticamente constante (unos 395 K), por lo que junto con el valor constante de los eutécticos, se puede afirmar que la estabilización de la fase ILC sucede también en los miembros con $n \geq 14$: la temperatura de existencia de la fase ILC bajará unos 17 K desde la temperatura de fusión de los TlC_n hasta la de la reacción eutéctica en tal composición.

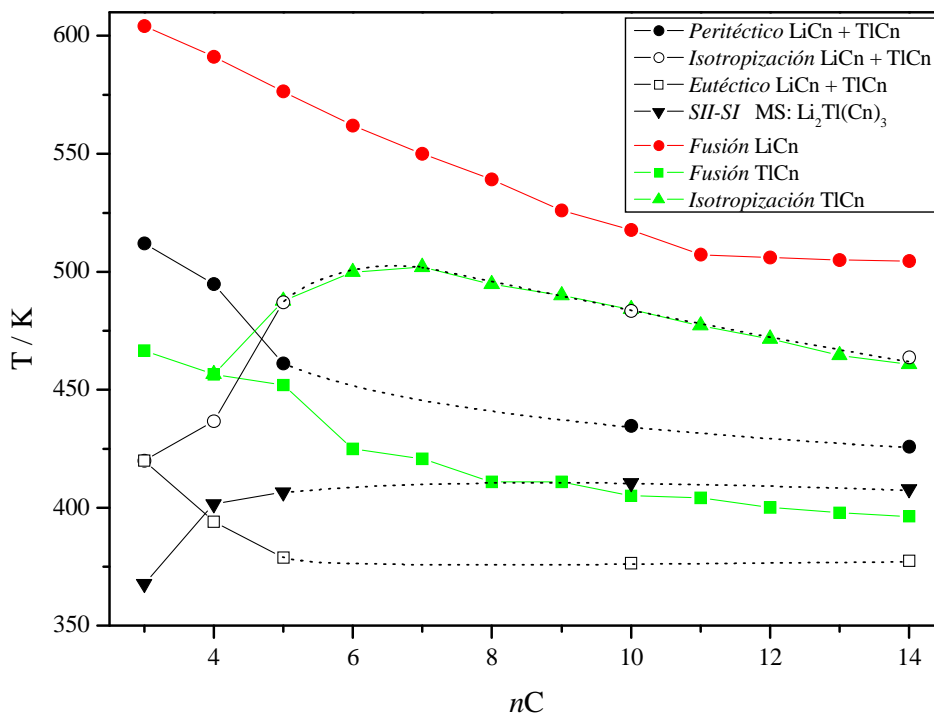


Figura 5.54. Comparación de las temperaturas características de los sistemas binarios $[\text{LiC}_n + \text{TlC}_n]$ con las de fusión e isotropización de las series TlC_n y LiC_n . Para los sistemas binarios se indican las temperaturas de los puntos eutécticos, peritéticos y de isotropización, además de la transición SII-SI de las sales mixtas, MS: $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$.

En lo que se refiere a las sales mixtas, las temperaturas de los puntos peritéticos, se observa una variación brusca para valores de n bajos, desde los propanoatos hasta los pentanoatos. Aunque no están medidos los siguientes puede intuirse una estabilización de la temperatura del peritético para valores de n grandes, como puede deducirse de los valores para los sistemas con $n = 10$ y 14 . Las sales mixtas presentan en todos los casos una transición sólido-sólido (SII-SI) dibujada en todos los casos con línea de puntos, debido al aparente incumplimiento de la regla de las fases (ver apartado 5.1.1.c). La temperatura de esta transición permanece prácticamente constante para $n \geq 5$, a unos 408 K.

En la figura 5.55 se muestran las entalpías y entropías para las transiciones comunes en estos sistemas binarios [LiCn + TlCn]. Todas ellas están referidas en unidades por mol de mezcla; esto hay que tenerlo en cuenta en el caso de los procesos en los que están involucradas las sales mixtas (peritéticos y transición sólido-sólido de dichas sales).

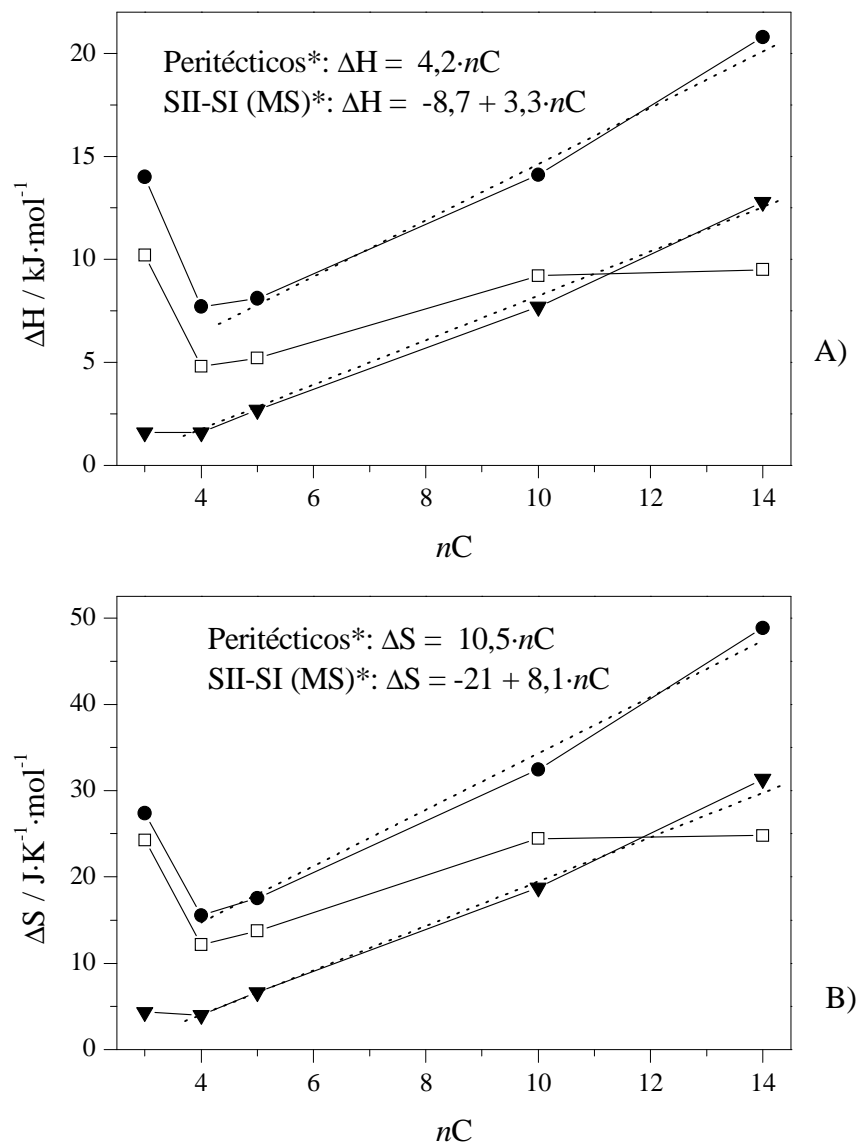


Figura 5.55. Entalpías (A) y entropías (B) para algunas transiciones características en los sistemas binarios [LiCn + TlCn], donde □: reacción eutéctica, ●: reacción peritética, y ▼: transición sólido-sólido de en la composición de la sal mixta (para 1 mol de mezcla). *Los ajustes lineales han sido multiplicados por 3 (ver texto).

Según apreciamos en la figura anterior (5.55), el comportamiento de todas las transiciones especificadas cambia bruscamente para $n \geq 4$, lo cual ya se había podido observar en lo referido a las temperaturas de dichas transiciones. Así, el sistema

[LiC₃ + TIC₃] se aleja del comportamiento del resto de sistemas de cadena más larga. Esto no es de extrañar, pues es habitual en los miembros de cadena corta de alcanosatos metálicos: la cadena es demasiado corta y las capas iónicas están muy próximas entre sí lo que hace que existan interacciones apreciables entre estas capas, lo que hace variar las propiedades; estas interacciones disminuyen de intensidad según crece la cadena.

Para las reacciones eutécticas se aprecia una estabilización hacia valores constantes de entalpía y entropía para los valores más altos ($n = 10$ y 14). Esto recuerda al comportamiento en la serie TIC_n, donde las entalpías y entropías de fusión mantienen un valor constante. Lo que diferencia los diferentes sistemas binarios de la familia [LiC_n + TIC_n] es la longitud de la cadena. Por consiguiente en el caso de los eutécticos se puede pensar en un fenómeno meramente iónico (conciérne únicamente a la capa iónica). Por analogía con la serie TIC_n podemos pensar en un posible proceso de fusión paulatina de la cadena alquílica (fenómeno no cooperativo), que ocurriría enmascarado entre las transiciones sólido-sólido. Además, no hay que olvidar que en la composición eutéctica hay una parte de sal TIC_n libre. Esta hipótesis, que supondría la existencia de fases “condis”, podría ser confirmada por medidas de calorimetría adiabática y por FTIR en las composiciones eutécticas de los sistemas con cadena larga.

Para los diagramas de fases con $n \geq 4$ se puede ver una tendencia creciente y lineal para las entalpías y entropías de las transiciones peritéticas y las SII-SI de las sales mixtas. Como hemos comentado, el elemento diferenciante entre los diferentes sistemas binarios es la longitud de la cadena alquílica. Así pues, se puede concluir que estas transiciones responden a fenómenos que involucran a la cadena alquílica. Como se ha expresado con anterioridad, esos valores corresponden a entalpías y entropías por mol de mezcla, con lo que el valor por mol de sal mixta es tres veces superior. En la figura 5.55 se indican los ajustes lineales (ya multiplicados por 3) correspondientes para estimar la contribución por grupo CH₂. Como veremos más adelante, con análisis por DRX y FTIR, la cadena alquílica no se “funde” tras la transición SII-SI, por lo que este proceso parece ocurrir en la reacción peritética. Las contribuciones entálpicas y entrópicas en esta reacción son $4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $10,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, lo que coincide con la contribución total por grupo CH₂ en el polietileno (ver apartado 4.2.2.); es necesario aclarar que la contribución por CH₂ en este último caso se refiere únicamente a la fusión del polímero (formación de defectos en las secuencias metilénicas), sin considerar otro tipo de transición.

b) Fases SII y SI de las sales mixtas $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$

El caso de las sales mixtas $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$ requiere un análisis más profundo. Se llevaron a cabo medidas por otras técnicas para tratar de caracterizar la transición SII-SI y la naturaleza de ambas fases sólidas (SII y SI). En la figura 5.56 se muestra el espectro infrarrojo del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$ en función de la temperatura, en las fases SII, SI y tras la fusión incongruente.

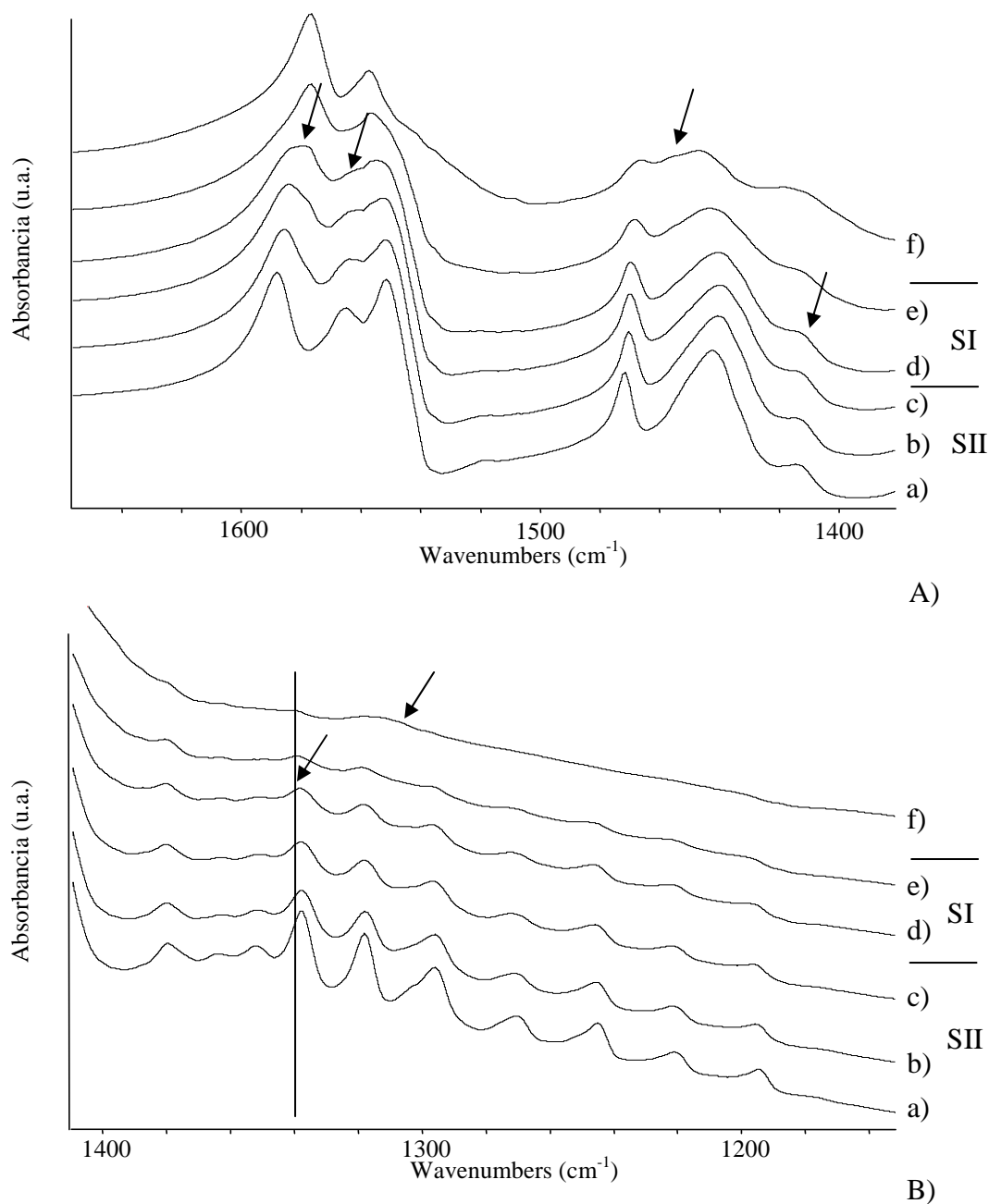


Figura 5.56. Espectro de FTIR mostrándose del $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$ en la regiones A) $\nu(\text{COO}^-)$ y B) de progresiones de aleteo en los CH_2 , a las siguientes temperaturas (en K): a) 298, b) 373, c) 403, d) 409, e) 418, y f) 435. Los espectros han sido desplazados en el eje de ordenadas para su comparación.

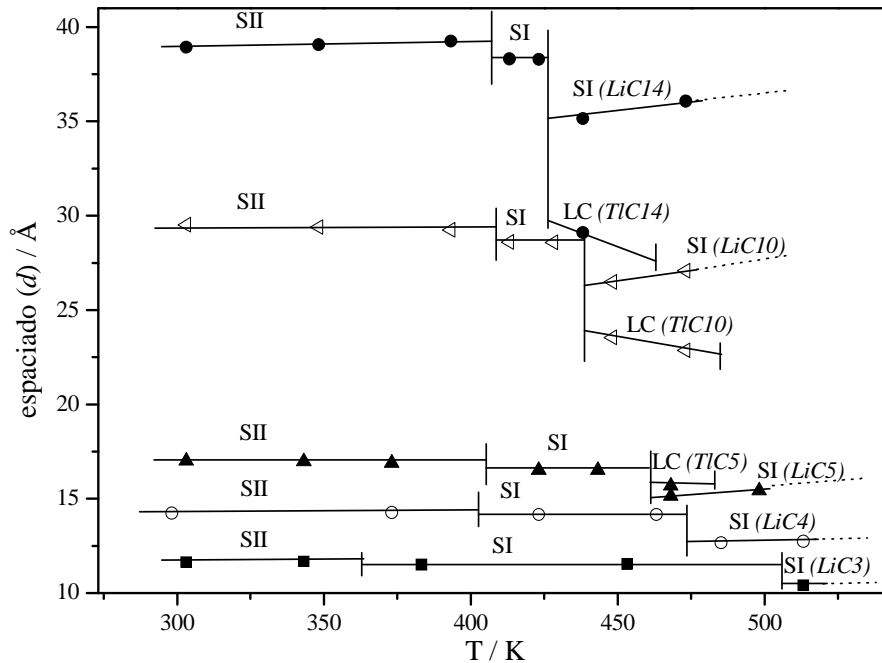
Esta sal mixta con cadenas de 14 átomos de carbono es la idónea para observar si existe un proceso de fusión de las cadenas. Del espectro de esta sal se eligen las zonas de los modos vibracionales del anión carboxilato y la de las progresiones de aleteo de los grupos CH_2 para observar los procesos en la capa iónica y en las cadenas, respectivamente.

En la zona de 1600 a 1400 cm^{-1} (Fig. 5.56.A) se aprecian los siguientes cambios: por una parte, se aprecian 3 modos de vibración de tensión antisimétrica del grupo carboxilato ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$), a 1590 , 1563 y 1550 cm^{-1} . Al pasar la temperatura de transición SII-SI estas bandas se transforman en dos, con frecuencias distintas (1578 y 1559 cm^{-1}). También se observa un ligero desplazamiento de la banda de tensión simétrica del carboxilato ($\nu_{\text{sim}} \text{COO}^-$), de 1418 (en SII) a 1410 cm^{-1} (en SI). Estas circunstancias indican un cambio en la coordinación de los cationes, lo que conlleva un cambio estructural entre las fases SII y SI. En esta zona también, se aprecia claramente la aparición de defectos *gauche* a partir de la reacción peritética, como se deduce de la banda alrededor de 1440 cm^{-1} . No se observan estos defectos en las fases SII y SI de la sal mixta.

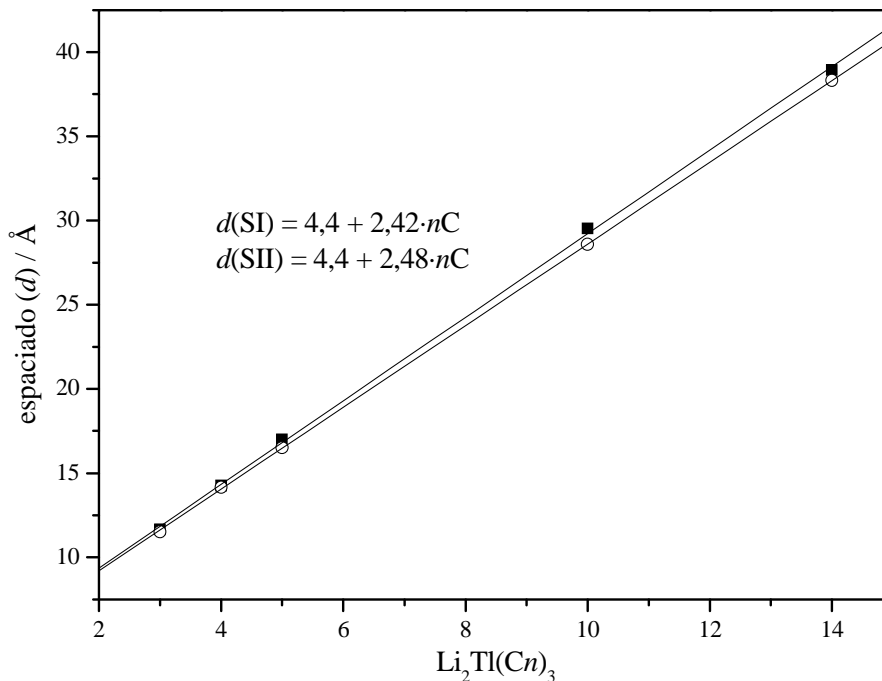
Por otra parte, en la zona de 1400 a 1100 cm^{-1} (Fig. 5.56.B), se aprecian perfectamente las bandas de progresión de aleteo (7 para este compuesto, según la regla de Chapman) de los grupos CH_2 entre 1340 y 1190 cm^{-1} , que son características de cadenas con una configuración “todo *trans*”; estas bandas se observan en la fase SII y se mantienen también en SI. La atenuación en la intensidad de las bandas de progresión puede ser debida a la agitación térmica o bien a la rotación de las cadenas, sobre su eje (como ocurre en la serie $\text{Pb}(\text{Cn})_2$). La progresión desaparece tras la fusión incongruente. También se encuentra una débil banda a 1340 cm^{-1} , que podría ser debida la formación de defectos “*gauche* finales”, tras la transición SII-SI. Por último, no se observan defectos “*kink*” hasta pasada la temperatura de la reacción peritética.

Todos estos datos muestran que tanto la fase SII como la SI poseen sus cadenas totalmente ordenadas (con una configuración “todo *trans*”); la fusión de las mismas se produce en la fusión incongruente. Estos resultados junto con los de la entalpía creciente para la transición SII-SI serían compatibles con la formación de una fase “*rotator*” en la fase SI de las sales $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$, lo que además permitiría la formación de defectos “*gauche* finales”, también compatible con la naturaleza de esta fase.

El estudio de estas sales se continuó con medidas de DRX. En la figura 5.57 se muestra el análisis de estas sales por DRX; se muestran tanto los espaciados interlaminares (d) en función de la temperatura (A), como en función de la longitud de cadena en las fases SII a T_{amb} y SI a 420 K (B).



A)



B)

Figura 5.57. A) Espaciado (d) entre capas para las sales mixtas de los alcanosatos de litio y talio (I): $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$, determinado por difracción de rayos X en polvo; donde \blacksquare : $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C3})_3$, \circ : $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$, \blacktriangle : $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C5})_3$, \triangleleft : $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$ y \bullet : $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$, y siendo SII y SI fases sólidas de dichas sales. Tras la reacción peritética se indican en cada caso los espaciados medidos y que se corresponden con los de las fases aparecidas. B) Espaciado (d) para las sales mixtas en las fases sólidas SII (\blacksquare), a temperatura ambiente, y SI (\circ), a 420 K.

El gráfico 5.57.A muestra el proceso de fusión incongruente (peritético). Esto supone la descomposición en dos fases, una de ellas fluida; en el caso de los propanoatos y butanoatos ésta es de líquido isotrópico, por lo que no se observa difracción en esa fase.

Los datos utilizados para la construcción de la representación 5.57.B se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Espaciados (d) entre capas, para los sales mixtas $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$, en las fases sólidas SII y SI, a T_{amb} y a 420 K, respectivamente.

$\text{Li}_2\text{Tl}(\text{Cn})_3$	$d(\text{SII}) / \text{Å}$	$d(\text{SI}) / \text{Å}$
$\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C3})_3$	11,65	11,52
$\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$	14,25	14,16
$\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C5})_3$	16,99	16,51
$\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C10})_3$	29,52	28,58
$\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C14})_3$	38,93	38,32

En las 5 sales mixtas estudiadas se observa una leve disminución del espaciado tras la transición SII-SI. Como se ve en la figura 5.57.B en la fase SII, d aumenta 2,48 Å por cada átomo de carbono en la cadena alquílica, mientras que en SI el valor es de 2,42 Å. La magnitud de la disminución de d es demasiado leve para pensar en la fusión de la cadena; por otro lado, según se puede ver en la tabla 5.1, la formación de un defecto *gauche* por cadena según aumenta n (que supondría una disminución de 0,67 Å) sería únicamente posible en los miembros más altos ($n = 10$ y 14), en los que se aprecia una diferencia en el espaciado de ese orden entre las fases SII y SI. Esto, junto a la información por FTIR descarta la fusión de la cadena en la fase SI.

Conociendo la configuración “todo *trans*” de las cadenas en las fases SII y SI se puede calcular una inclinación de las mismas respecto a los plano laminares de 12 y 18°, respectivamente. En el caso de la fase SI, este valor puede ser igual que el de la fase SII en el caso de presentarse defectos “*gauche* finales” en todas las cadenas, lo que, aunque es poco probable, podría ser la causa de la disminución en la variación del espaciado (de 2,48 a 2,42 Å).

La estructura de estas sales, alcanosatos de dilithio y talio (I) en estado cristalino y a temperatura ambiente presenta similitudes con las de otras sales orgánicas que

también poseen 3 cadenas alquílicas por molécula como son los alcanatoatos de neodimio,⁵⁵ praseodimio,⁵⁶ cerio⁵⁷ y lantano.^{58,59} Todas estas series de sales presentan las cadenas perfectamente ordenadas y perpendiculares a los planos iónicos. En cualquier caso, una comparación más correcta podría realizarse entre las estructura de estas sales mixtas y las de la serie de los alcanatoatos de plomo (II), con una conformación de las cadenas y una inclinación de las mismas similar (12 y 14°, respectivamente).

Con los estudios realizados por DSC, FTIR y DRX en la fase SI de las sales mixtas, a falta de otros estudios definitivos, los resultados obtenidos pueden indicar la naturaleza “rotator” de esa fase. La sal mixta introduce 2 iones Li^+ por cada ion Tl^+ , lo que en conjunto supone una disminución del *área por cabeza polar*, contribuyendo a que la formación de defectos en las cadenas esté más impedida, lo que ocurre en la serie $\text{Pb}(\text{Cn})_2$. Esta teoría parece la más plausible una vez descartadas, para la transición SII-SI, la fusión de la cadena o un cambio estructural únicamente debido a la capa iónica (por el aumento de la entalpía según crece la cadena); este último caso podría ser, por ejemplo, el de una transición orden-desorden que produjera una cierta expansión en la capa iónica que permitiera que el Li^+ tuviera libertad para difundirse.

En cualquier caso, la hipótesis sobre SI como una fase “rotator” debe ser confirmada por otras técnicas experimentales.

c) Consideraciones finales

Con los análisis realizados en estos 5 sistemas entre las series LiCn y TlCn se pueden interpolar, e incluso extrapolar, las propiedades de otros análogos entre ambas familias de sales: las temperaturas (éstas con más precisión), entalpías y entropías de las reacciones eutécticas y peritéticas, la formación de sales de composición 2:1, la existencia de una fase homogénea de cristal líquido, e incluso las composiciones de algunos puntos característicos como los eutécticos y peritéticos y los mencionados A y M.

También se han formulado hipótesis sobre la existencia de una fase “condis” en la composición eutéctica y sobre la posible naturaleza “rotator” de la fase SI de las sales

mixtas. Para confirmarlas será necesario llevar a cabo otros estudios que están fuera de alcance de este trabajo.

Por último, en cuanto a las fases de cristal líquido iónico (ILC), éstas, sin duda, se estabilizan con la presencia de ión Li^+ respecto a las sales puras TICn . En este sentido, los tamaños extremos (muy pequeños o muy grandes) de los cationes no favorecen la formación de mesofases esmécticas. Sin embargo, la combinación de ambos tipos de cationes sí lo favorece, como es este caso, independientemente del hecho de que aumente el *área por cabeza polar* (S) según aumente la cadena de tamaño. En cualquier caso, no sólo influye la diferencia de tamaño de los cationes, sino el carácter metálico de los mismos, como se explicará en el apartado 5.4.3.

5.4.2. Sistemas binarios entre butanoatos de litio y resto de metales

En este trabajo se han estudiado 6 sistemas binarios entre el butanoato de litio y los butanoatos de distintos metales: $[\text{LiC4} + \text{Me}(\text{C4})_x]$, donde Me representa a cada uno de los cationes empleados (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Pb^{2+} y Ca^{2+}) y correspondiendo x al estado de oxidación de los mismos. Se añade también en esta discusión el sistema $[\text{LiC4} + \text{CsC4}]$, resuelto por otros autores.² Aunque se discutido en el apartado anterior, también se incluye aquí el sistema $[\text{LiC4} + \text{TlC4}]$.

En estos sistemas se mantienen como elementos comunes el catión Li^+ y el anión butanoato ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$, o C4^- de manera abreviada), por lo que las diferencias entre ellos serán atribuibles a las propiedades de los distintos cationes metálicos utilizados en la construcción de estas mezclas binarias. Para comparar estos diagramas de fases estudiaremos separadamente los dos efectos que presentan mayor interés: la formación de sales mixtas de composición intermedia y la aparición y estabilización de la fase de cristal líquido iónico liotrópico.

a) Formación de sales mixtas

De estos 7 sistemas $[\text{LiC4} + \text{Me}(\text{C4})_x]$ sólo uno no forma sales mixtas: $[\text{LiC4} + \text{NaC4}]$. En lo sucesivo, la estequiometría de estas sales se indica de este modo: $X_{\text{Li}}:X_{\text{Me}}$, donde X_{Li} y X_{Me} representan los coeficientes estequiométricos de LiC4 y $\text{Me}(\text{Cn})_x$ en la sal mixta (p. ej. 2:1 representará la sal $\text{Li}_2\text{Me}(\text{C4})_3$). A continuación se resume la formación de sales mixtas para el resto de sistemas, extraída de los apartados 5.1, 5.2 y 5.3:

* $[\text{LiC4} + \text{KC4}]$: presenta dos sales de composición 1:1 y 2:1. La primera, más estable, presenta una fusión congruente e incluso una mesofase esméctica previa a la fase de líquido isotrópico. La segunda no llega a fundir y descompone en estado sólido en una reacción *peritectoide*. En ninguna de ellas se observan transiciones sólido-sólido.

* $[\text{LiC4} + \text{RbC4}]$: forma dos sales mixtas con composiciones 1:1 y 2:1. La primera de ellas, con dos transiciones sólido-sólido (SIII-SII y SII-I), funde

incongruentemente para formar una mezcla entre las fases SI del $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C4})_3$ e ILC. La sal 2:1 funde congruentemente y presenta una transición sólido-sólido; dado que la otra se descompone en ésta, se puede afirmar que el $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{C4})_3$ presenta una mayor estabilidad que el $\text{LiRb}(\text{C4})_2$.

* $[\text{LiC4} + \text{CsC4}]$:² tiene una sal mixta con una proporción 2:1, con fusión congruente a una mesofase esméctica y, finalmente, una transición de isotropización. Los autores no señalan si esta sal presenta transiciones entre fases sólidas.

* $[\text{LiC4} + \text{TlC4}]$: como se ha visto anteriormente, en toda la familia de sistemas $[\text{LiCn} + \text{TlCn}]$ presenta una sal mixta de composición 2:1 con una transición SII-SI altamente energética. Estas sales descomponen en una reacción peritética.

* $[\text{LiC4} + \text{Pb}(\text{C4})_2]$: forma una sal mixta 1:1, de fusión incongruente y que no presenta ninguna transición polimórfica.

* $[\text{LiC4} + \text{Ca}(\text{C4})_2]$: presenta una sal de composición 2:1. Ésta, que no tiene transiciones sólido-sólido, también funde incongruentemente.

Por medidas de DRX, se consiguió medir el espaciado d en función de la temperatura para cuatro de estas sales, en concreto: $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ (ya expuesta antes), $\text{LiPb}(\text{C4})_3$, $\text{LiK}(\text{C4})_2$ y $\text{LiRb}(\text{C4})_2$. Estas medidas se muestran en la figura 5.58.

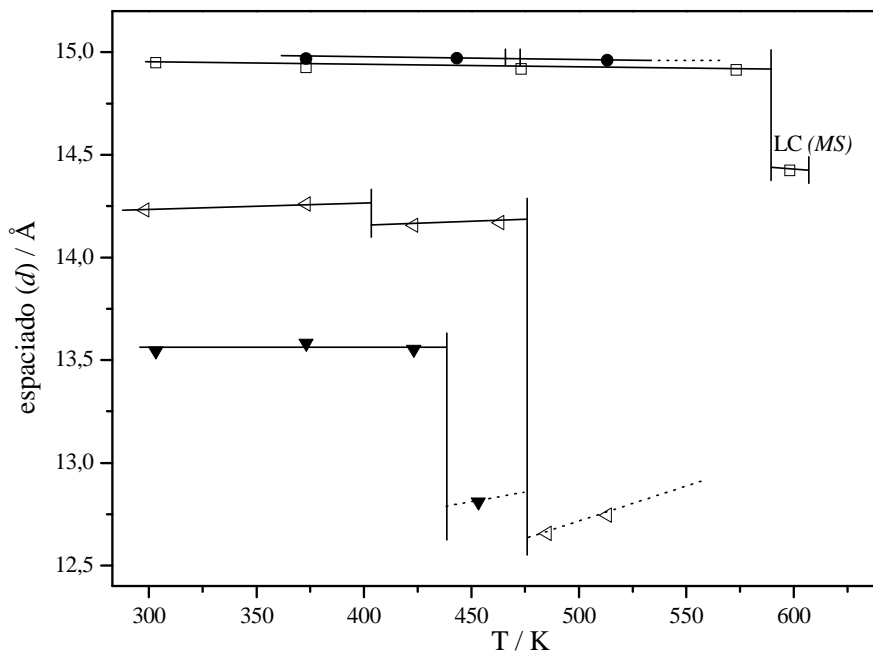


Figura 5.58. Comparación del espaciado (d) entre capas para algunas sales mixtas de butanoatos de litio y otro metal: el $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ (\blacktriangleleft), $\text{LiPb}(\text{C4})_3$ (\blacktriangledown), $\text{LiK}(\text{C4})_2$ (\square) y $\text{LiRb}(\text{C4})_2$ (\bullet), en función de la temperatura. Las líneas de puntos indican las fusiones incongruentes para el $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ y para el $\text{LiPb}(\text{C4})_3$, tras las cuales se obtiene, en ambos casos, una mezcla de fases de LiC4 y líquido isotrópico. En la figura se indican también las fase de cristal líquido (LC) para el $\text{LiK}(\text{C4})_2$.

Conviene aclarar que para el caso concreto del $\text{LiRb}(\text{C4})_2$, los espaciados se obtuvieron a partir de medidas en la fracción $x(\text{LiC4}) = 0,233$. A temperaturas previas a la primera reacción eutéctica se obtiene una mezcla de fases entre distintas fases sólidas del RbC4 (sal pura) y del $\text{LiRb}(\text{C4})_2$ y, por lo tanto, sus reflexiones aparecerán entremezcladas; así pues, eliminando las reflexiones conocidas para el RbC4 puro se pueden obtener las debidas a la sal mixta, a partir de los patrones de difracción de esa fracción molar intermedia.

Como se ve en esa figura (5.58), las sales $\text{LiK}(\text{C4})_2$ y $\text{LiRb}(\text{C4})_2$ poseen valores de d similares, lo cual hace pensar que ambas tengan estructuras similares (teniendo también cuenta que el KC4 y el RbC4 son isoestructurales). La pequeñísima diferencia observada entre estas dos sales mixtas puede deberse al menor tamaño de los iones K^+ frente a los iones Rb^+ , presentado ligeramente un mayor espaciado esta última sal mixta. En ambos casos, las sales mixtas presentan un espaciado mayor que las sales de partida; esto también ocurre para el $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C4})_3$ (ya expuesta antes). En cambio, el $\text{LiPb}(\text{C4})_3$ tiene un valor para d intermedio entre el del LiC4 y el del $\text{Pb}(\text{C4})_2$.

Como se ha explicado en el apartado 4.5.1., se puede estimar la longitud (L_a) del anión butanoato con poco error, a partir de cálculos geométricos simples, como realizan Ellis y Mirnaya en sendos trabajos,^{60,61} considerando unas distancias de 1,09, 1,53 y 1,36 Å para los enlaces C-H, C-C y C-O, respectivamente, y un ángulo de enlace C-C-C de 112°. El cálculo de L_a sería el siguiente:

$$L_a = 1,09 (C-H) + (n-1) \cdot \sin(112^\circ/2) \cdot 1,53 (C-C) + 1,36 (C-O)$$

obteniéndose para L_a un valor de 6,25 Å. Algunos autores utilizan este valor para estimar espaciados en fases esmécticas.⁶² Sin embargo, dado que se trata de fases cristalinas y se desconocen tanto el empaquetamiento de la capa iónica como la inclinación de estos cationes respecto a dicha capa, no puede predecirse la estructura de las fases cristalinas de estas sales mixtas. Es más, los propios grupos COO^- podrían encontrarse “embebidos” en la capa iónica, como ocurre en la estructura cristalina de los alcanatos de plomo (II) o de potasio (expuestas en los apartados 4.1.2. y 4.4., respectivamente).

Centraremos ahora la atención en la formación de sales mixtas de diferente composición en estos 7 sistemas binarios. De la diferente proporción $\text{Li}:\text{Me}$ encontrada en los diagramas de fases aquí expuestos se puede inferir que el tamaño del catión Me

resulta una de las causas a la hora formar las diferentes sales mixtas, aunque no la única. En la tabla 5.2 se muestran los radios y volúmenes iónicos efectivos de los diferentes cationes presentes en todos esos sistemas.

Tabla 5.2. Radios iónicos efectivos (r) y volumen iónico (V), indicando el número de coordinación (NC), para los cationes utilizados en este estudio.⁶

Catión	NC	$r / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
Li ⁺	4	0,59	0,86
Na ⁺	4-6	1,02	4,44
K ⁺	6	1,38	11,01
Rb ⁺	6	1,52	14,71
Cs ⁺	6	1,67	19,51
Tl ⁺	6	1,50	14,14
Pb ²⁺	6	1,19	7,06
Ca ²⁺	6	1,00	4,19

Teniendo únicamente en cuenta el tamaño de los cationes, encontramos varias anomalías, como las siguientes: el Tl⁺ presenta la una única sal mixta de composición 2:1, mientras que el Rb⁺, de tamaño prácticamente idéntico, forma dos (1:1 y 2:1); el Ca²⁺, de menor tamaño que el Na⁺, forma una sal mixta, mientras que el Na⁺ no; además la sal formada en el sistema [LiC4 + Ca(C4)₂] tiene la misma composición que en los sistemas con Tl⁺ o Cs⁺. Esto apunta a que habrán de ser tenidos en cuenta otros factores, como el estado de oxidación y el carácter metálico de los cationes.

Tomando por una parte los sistemas con cationes alcalinos, con un carácter metálico similar, se observa una tendencia clara: cuanto mayor sea la diferencia de tamaños entre el litio y el otro metal, tanto mayor será la proporción de litio en la sal mixta: la diferencia de tamaño con el Na⁺ no es suficiente para formar un compuesto intermedio; respecto al K⁺ y al Rb⁺, ambos forman dos sales 1:1 y 2:1, pero en el caso del K⁺ la sal 2:1 es poco estable con la temperatura, mientras que en para el Rb⁺ la sal más estable es la de composición 2:1; finalmente, para el Cs⁺ sólo existe una sal 2:1. Podría inducirse que un hipotético catión con las mismas propiedades que éstos y con un tamaño intermedio entre el Na⁺ y el K⁺ (~ 1,20 Å) formaría con el Li⁺ únicamente

una sal de composición 1:1; si su tamaño fuera algo mayor que el del Rb^+ la proporción sería 2:1.

Entre los cationes bivalentes la tendencia vista en los alcalinos se invierte: el Ca^{2+} , de menor tamaño, forma una sal con la misma proporción que en los casos de Cs^+ y Tl^+ (2:1). Por el contrario, para el Pb^{2+} , más grande que el anterior, la proporción es menor: 1:1. Curiosamente, el Pb^{2+} se ajustaría a la regla empírica de los alcalinos, ya que, con un tamaño intermedio entre el Na^+ y el K^+ , presenta una única sal de composición 1:1.

El Tl^+ tiene menor carácter metálico que los alcalinos, pero sin embargo no se aleja mucho de la tendencia de los anteriores: su sal mixta tiene la misma composición que la de aquella estable para el Rb^+ (2:1). Por su carácter metálico, el Tl^+ puede compararse con el Pb^{2+} , siguiendo ambos una regla parecida a la de los alcalinos.

En el apartado anterior hemos comprobado la independencia de la longitud de la cadena (n) en lo que se refiere a la formación de sales mixtas entre alcanosatos metálicos, aunque si bien únicamente con el ejemplo de la familia de sistemas $[\text{LiCn} + \text{TlCn}]$. En cualquier caso, en todos los casos la estructura es similar: en bicapas (lipídica y iónica), y donde la estructura cristalina es mantenida por el empaquetamiento en la capa iónica. En este tipo de estructuras, como hemos visto para las series puras, los miembros con cadena media y larga presentan comportamientos análogos. Por lo tanto, no es descabellado suponer que las familias de estos sistemas con $n > 4$ presentan la misma composición para las sales mixtas. Por otro lado, los comportamientos divergentes se podrían encontrar para los miembros de cadena más corta, donde se producen interacciones de consideración por la proximidad entre las capas iónicas.

Con anterioridad otros autores han estudiado sistemas entre alcanosatos de cadena corta de litio y otros metales alcalinos. En la tabla 5.3 se muestran las sales mixtas encontradas en la bibliografía para estos sistemas binarios. Si analizamos cada familia de sistemas comparándolos, y tomando como referencia los de los butanoatos, observamos que únicamente se encuentran diferencias en los sistemas $[\text{LiC}_2 + \text{NaC}_2]$ y en los $[\text{LiCn} + \text{KCn}]$. En el primer caso, la fiabilidad de los resultados se pone ya en duda en el estudio bibliográfico realizado por Franzosini et ál.⁶³ debido a la técnica que se utilizó para el análisis del sistema: método *politérmico visual*. En el segundo caso, los sistemas $[\text{LiCn} + \text{KCn}]$ fueron analizados también por este mismo método (salvo en

uno de los trabajos para $n = 2$, que se midió por DTA); esto significa que al no poderse detectar la presencia de reacciones peritectoides, como la que aparece para el butanoato de dilithio y potasio (2:1), cabe la posibilidad de que sí pudieran presentarlos. Para los sistemas con Rb^+ y Cs^+ las composiciones de las sales mixtas son similares, independientemente de n . En cualquier caso, como se ha explicado anteriormente, era esperable alguna anomalía en los miembros de cadena más corta, por la razón antes explicada.

Tabla 5.3. Sales mixtas en sistemas binarios entre alcanos de litio y otros metales alcalinos (Me). La fiabilidad de estos sistemas se evalúa en la referencia [63].

<i>Sistemas binarios</i>	<i>Sal Mixtas</i> ($X_{Li}:X_{Me}$)	Referencia
[LiC1 + NaC1]	-	64
[LiC1 + KC1]	1:1	65,66
[LiC1 + CsC1]	2:1	2
[LiC2 + NaC2]	3:2	67
[LiC2 + KC2]	2:1	65,67,68
[LiC2 + RbC2]	2:1 y 1:1	69,70
[LiC2 + CsC2]	2:1	2,71
[LiC3 + NaC3]	-	72
[LiC3 + KC3]	1:1	65
[LiC3 + CsC3]	2:1	2
[LiC4 + NaC4]	-	*,44
[LiC4 + KC4]	2:1 y 1:1	*
[LiC4 + RbC4]	2:1 y 1:1	*
[LiC4 + CsC4]	2:1	2

* Sistemas estudiados en este trabajo.

Finalmente, cabe concluir que un estudio de sistemas análogos a los analizados en este trabajo con una mayor longitud de cadena sería de gran interés, ya que permitiría sacar unas conclusiones más explícitas que las aquí expuestas. En esos sistemas se obtendrían presumiblemente sales mixtas de la misma proporción que en este caso (donde $n = 4$). Además, es esperable que varias de estas sales mixtas, con mayor valor de n , presenten fases de cristal líquido esméctico liotrópico, como ya ocurre en el caso del $LiK(C4)_2$.

b) Aparición y estabilización de fases ILC

De los 7 diagramas de fase que se discuten en este apartado, 5 de ellos presentan fases de cristal líquido iónico liotrópico. Estos corresponden a los sistemas entre los butanoatos de litio y el resto de metales monovalentes: Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ y Tl⁺. En la tabla 5.4 se indican, a modo de resumen, los intervalos máximos de existencia en composición y temperatura para esos sistemas (el intervalo máximo de temperaturas se da en todos los casos para la composición eutéctica, salvo para el NaC₄, que se da para la sal pura, $x(\text{LiC}_4) = 0$).

Tabla 5.4. Intervalos máximos de existencia en composición ($x(\text{LiC}_4)$) y temperatura, para los sistemas entre butanoatos de litio y de otros cationes monovalentes.

<i>Sistemas binarios</i>	Intervalo de composición $x(\text{LiC}_4)$	Intervalo de temperatura (K)
[LiC ₄ + NaC ₄]	0 - 0,519	525,7 - 596,5 (*)
[LiC ₄ + KC ₄]	0 - 0,580	535,2 - 647,1
[LiC ₄ + RbC ₄]	0,067 - 0,563	535,1 - 629
[LiC ₄ + CsC ₄] ²	0,15 - 0,83	533 - 581
[LiC ₄ + TIC ₄]	0,100 - 0,294	394,1 - 436,6

* Para el NaC₄ puro.

Entre estos sistemas hay un elemento diferenciador muy claro: el carácter metálico de los cationes. Si nos fijamos en las temperaturas de aparición de las fases ILC, vemos que el valor mínimo de temperatura en los sistemas con cationes exclusivamente alcalinos es aproximadamente de 530 K, mientras que para el [LiC₄ + TIC₄] este valor es de 394,1 K; se encuentran unos 135 K de diferencia. Esto ocurre también en las sales puras: la diferencia entre las temperaturas de fusión de la serie TIC_n y las de los alcanosatos alcalinos muestran una diferencia de unos 150 K en el mismo sentido. El motivo de esto es el menor carácter metálico del Tl, que hace disminuir el carácter metálico de estas sales. Así, el talio forma un enlace menos iónico, lo que favorece la disminución del punto de fusión. En este sentido, la comparación entre los alcanosatos de plomo (II) y los de los alcalinotérreos es similar: el primero tiene un carácter metálico mucho menor que los segundos, presentando temperaturas de fusión muchísimo más bajas.

Entre los sistemas que involucran cationes alcalinos, aunque todos presentan liotropismo, aquéllos que exhiben una mayor estabilización[§] de la mesofase esméctica ILC son aquéllos con K^+ y Rb^+ , de tamaño intermedio. Algo parecido ocurre para las sales puras: de todos los butanoatos alcalinos sólo el NaC4 y el KC4 son termotrópicos. Parece haber una relación directa entre el empaquetamiento iónico y la aparición de la mesofase. Para ese empaquetamiento en los butanoatos alcalinos, en la fase ILC parecen no estar favorecidos ni los cationes muy pequeños (Li^+) ni muy grandes (Rb^+ y Cs^+). Sin embargo, una mezcla entre cationes grandes y pequeños ofrece un tamaño medio que puede estabilizar la mesofase. El sistema [LiC4 + NaC4] sigue esta tendencia: la fase ILC del NaC4 no se ve estabilizada por el LiC4, encontrándose el mayor rango de temperaturas para la mesofase en el propio NaC4 puro.

Referida a la estabilización de la fase ILC, Mirnaya et ál. estudian la formación de fases ILC en sistemas binarios de alcanosatos metálicos.²⁸ Estos autores hablan de dos razones para la formación de fases de cristal líquido entre dos sales no mesógenas:

a) Por una parte, existirían unos compuestos “potencialmente mesógenos”, es decir, que no son termotrópicos pero que en sus mezclas binarias con otras sales sí pueden presentar una fase liotrópica de cristal líquido. En estos diagramas de fase, calculan las temperaturas “latentes” de isotropización de estas sustancias, “potencialmente mesógenas”, extrapolar las curvas de isotropización hasta las composiciones de estos componentes puros. Estas definiciones no valdrían, según los autores, para los alcanosatos de litio y zinc, considerados sales sin propiedades mesógenas por el pequeño tamaño de ambos iones. Así, la formación de fases ILC en sistemas binarios es atribuida a la energía de estabilización electrostática de la mesofase (U_{est}).⁷³⁻⁷⁵ Este efecto se debería a la interacción entre distintos cationes; el aumento de la estabilidad de la fase ILC se puede estimar en función de la existencia de desviaciones positivas de la curva de isotropización al trazar una línea entre temperaturas de “clearing” “aparentes” (enantiotrópicas reales) o “latentes” (virtuales) entre ambas sales puras que forman el sistema binario. La diferencia entre las dos temperaturas de “clearing” correspondería a ΔT . Por lo tanto, la energía se estima de la siguiente manera:

[§] El criterio para considerar la estabilización de la mesofase es que se amplíe el intervalo de temperaturas de existencia de dicha mesofase entre la sal pura termotrópica y una composición intermedia en el sistema binario.

$$U_{est} = \frac{\Delta T \cdot R}{2x_1 \cdot x_2}$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de ambos componentes cuando ΔT es máximo (generalmente a composición eutéctica). Estos autores relacionan la energía de estabilización electrostática con la diferencia de radio iónico entre los cationes, manteniendo fija la longitud del anión (n), y, así, encuentran una relación lineal. En la figura 5.59 se muestran los resultados obtenidos por los mencionados autores para los sistemas binarios entre diferentes butanoatos alcalinos.²⁸ La relación encontrada es totalmente empírica y únicamente tiene en cuenta el tamaño de los cationes, sin prestar atención a cualquier otro factor, como, por ejemplo, el carácter metálico o la polarizabilidad de los mismos; además únicamente sería válida para algunos cationes. Por todo esto, tanto el cálculo propuesto para la energía de estabilización como su supuesta relación con la diferencia de radios iónicos deben ser considerados como de escasa credibilidad.

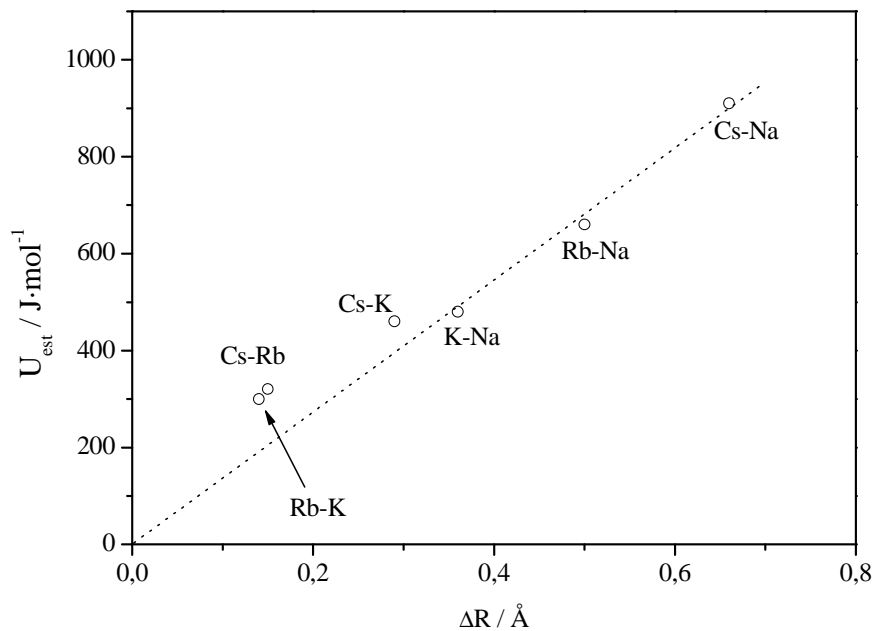


Figura 5.59. Representación de la energía de estabilización electrostática de la mesofase (U_{est}) frente a la diferencia de radio iónico efectivo para sistemas binarios entre butanoatos de cationes alcalinos (indicados en la gráfica). Los datos se han obtenido de la referencia [28]

b) Por otra parte, la segunda razón que induciría a la aparición de mesofases en estos sistemas estaría fundada en la formación de nuevos iones complejos mesogénicos en la mezcla de sales fundidas, que provoca un ordenamiento en una fase de cristal líquido iónico. Este sería el caso de los sistemas $[\text{LiCn} + \text{CsCn}]$ (con $n = 1-4$)² y,

supuestamente también, el de los que nos ocupan en este trabajo. Para los alcanosatos de litio y cesio los autores proponen la formación del anión complejo $\text{Li}_2(\text{Cn})_3^-$, con la misma composición que la sal mixta formada entre las sales puras. La estructura propuesta para este anión se representa en la figura 5.60.

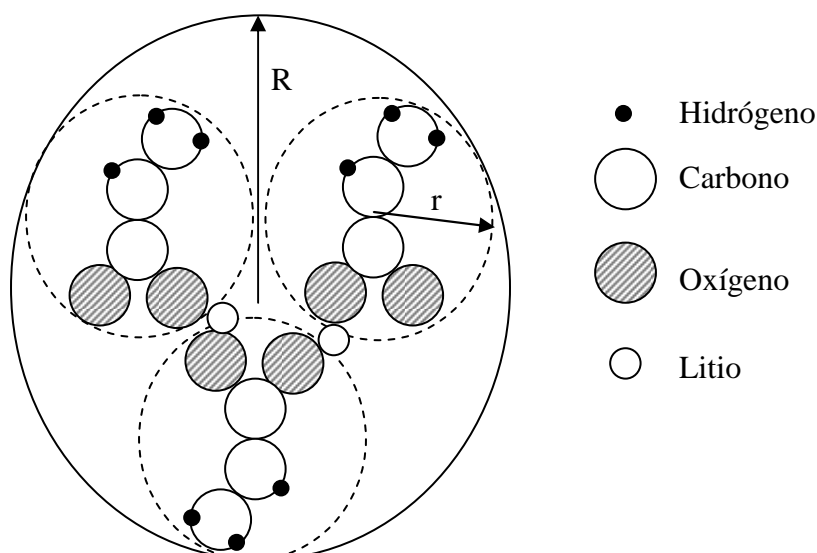


Figura 5.60. Representación del empaquetamiento de los iones litio y propanoato en el anión complejo $\text{Li}_2(\text{C3})_3^-$, donde r y R son los radios de la envoltura de repulsión de anión carboxilato y del anión complejo, respectivamente.²

El radio del anión complejo $\text{Li}_2(\text{Cn})_3^-$ se estima a partir del radio de la envoltura pseudo-esférica de repulsión de aniones alcanosatos de cadena corta determinado por Duruz et ál.⁷⁶. Como el tamaño del Li^+ es muy pequeño, éste se colocaría en los intersticios de las esferas de aniones carboxilato y, así, el radio del anión complejo puede ser considerado igual al radio de la esfera que envuelve a las tres envolturas de los aniones carboxilato (en el caso de la figura 5.60, $R = 2,15r$). Por lo tanto, considerando estos aniones complejos, la sal mixta $\text{Li}_2\text{Cs}(\text{C3})_3$, por ejemplo, se podría reformular de esta manera: $\text{Cs}[\text{Li}_2(\text{C3})_3]$. Si recordamos la regla propuesta por Mirnaya et ál.,^{28,73} y expuesta en el apartado 4.5.1.:

$$\frac{r_c / L_a}{z_c / z_a} < 1/3 \quad \text{para } r_c > 0,6 \text{ \AA},$$

observamos que ahora se cumple en este compuesto; recordemos que para el caso de $n = 3$ se puede considerar el radio del anión (R , en este caso), en vez de L_a . Esa relación empírica a partir de aniones complejos podría servir para predecir la aparición del mesomorfismo en los sistemas binarios que se estudian en este trabajo (todos ellos con

la presencia del ion Li^+): podrían formarse aniones como el $\text{Li}_2(\text{C4})_3^-$ en los sistemas con Rb^+ , Cs^+ o Tl^+ , o incluso el $\text{Li}(\text{C4})_2^-$ en el sistema con K^+ (para mantener la relación respecto a las sales mixtas más estables en cada caso). Sin embargo, los autores de estas reglas no apoyan la hipótesis de la formación de los aniones complejos con técnicas experimentales, así que su validez debemos tomarla con cautela.

Por otro lado, considerando ahora otros factores, el valor del *área por cabeza polar* (S) en la fase esméctica es prácticamente independiente de la naturaleza de los cationes (ver apartado 4.5.1.); para el valor de $n = 4$, S presenta un valor aproximado de 24 \AA^2 en la mesofase, y tanto el RbC4 como el CsC4 tienen un valores de S en fase cristalinas mayores a ese valor, lo cual explica que ninguna de esas dos sales sea termotrópica, ya que S es siempre mayor en la mesofase que en la fase cristalina. Ahora bien, en los sistemas binarios entre estos compuestos y el LiC4 , sí se forma una fase de cristal líquido para determinadas composiciones, lo cual hace pensar que el empaquetamiento iónico en dichas composiciones es adecuado para estabilizar la estructura en esa fase, manteniendo el valor de S de 24 \AA^2 .

Dado que S en la fase esméctica crece cuanto mayor sea n , es esperable que para sistemas homólogos con mayor longitud de cadena los empaquetamientos iónicos en la mesofase entre el COO^- , el Li^+ y el otro catión sean más adecuados a los mayores valores de S . Esto se debe traducir en la estabilización de la fase ILC, apareciendo mayores rangos de composición, como ocurre al pasar del sistema $[\text{LiC4} + \text{TlC4}]$ al $[\text{LiC5} + \text{TlC5}]$.

Sería de altísimo interés, para el caso de este tipo de sistemas binarios, plantear modelos para las estructura iónica en las fase de cristal líquido, al igual que fueron propuestos por Busico et ál.^{77,78} y Jonas et ál.^{46,62,79-82} para los alcanos de sodio; así, se podrían realizar cálculos electrostáticos en base a los mismos, con el fin de descifrar la estructura de la capa iónica. Además, según se vio en el apartado 4.5.1, los valores de S en función de n en la fase ILC, que serían conocidos (ya que son independientes de la naturaleza de los cationes), se ajustan a una curva (Fig. 4.50). Como hicieron Jonas et ál. en sus estudios, los cálculos en base a esos modelos cuasi-cristalinos podrían ser acompañados de medidas de RMN de relajación en ^1H , ^{13}C y otros núcleos.

Por último, en cuanto a los sistemas $[\text{LiC4} + \text{Pb}(\text{C4})_2]$ y $[\text{LiC4} + \text{Ca}(\text{C4})_2]$ parecen tener un menor interés por no presentar liotropismo. En el primer caso, la razón

de esto puede ser la corta longitud de la cadena (recordemos que el primer miembro termotrópico de la serie $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ es el hexanoato), previendo, con toda probabilidad, que un sistema $[\text{LiCn} + \text{Pb}(\text{Cn})_2]$ con un valor de n igual a 5 o 6, y mayores, presentará liotropismo. En el caso de la serie $\text{Ca}(\text{Cn})_2$, no se conoce termotropismo en ninguno de sus miembros, pero es previsible esperarlo para algún sistema $[\text{LiCn} + \text{Pb}(\text{Cn})_2]$ con un valor de n grande. En cualquiera de los dos casos y para $n = 4$, la naturaleza bivalente de los cationes Pb^{2+} y Ca^{2+} (dos cadenas por catión) puede provocar empaquetamientos en la capa iónica que no permitan la estabilización de una mesofase, presentando valores de S muy pequeños; por lo tanto, cadenas alquílicas más largas que provocan un aumento en S , permitirán presumiblemente la formación de mesofases liotrópicas.

5.4.3. Conclusiones

En este capítulo se han tratado de evaluar las propiedades de las mezclas binarias entre distintos alcanos de litio y de otros metales con el fin de explicar el comportamiento de las mezclas binarias entre estas sales, e intentar extrapolar propiedades para otros sistemas homólogos. Para ello se han seguido dos vías diferentes:

a) Por una parte, se han mantenido fijos los cationes de las sales puras, variando la longitud de las cadenas, para observar el efecto de ésta en las propiedades de estos diagramas de fases (sistemas $[\text{LiC}_n + \text{TlC}_n]$).

b) Por otro lado, se han fijado tanto la longitud de la cadena ($n = 4$) como uno de los cationes, variando el otro catión, con el fin de ver las diferencias debidas a la naturaleza de ese otro catión (sistemas $[\text{LiC}_4 + \text{Me}(\text{C}_4)_x]$).

A partir de este estudio se pueden sacar las siguientes conclusiones:

* La formación y composición de las sales mixtas en estos sistemas binarios está relacionada directamente, pero no de manera única, con el tamaño y carga de los cationes, hasta conseguirse un empaquetamiento adecuado en la capa iónica. Esto supone que la composición de estas sales mixtas es independiente de la longitud de la cadena (n). Esto puede variar ligeramente para alcanos de cadena corta ($n \leq 3$), debido a la mayor magnitud de las interacciones electrostáticas entre las diferentes capas iónicas.

* Una familia de sales mixtas (manteniendo los mismos cationes y variando n), como es el caso de los alcanos de dilitio y talio (I), $\text{Li}_2\text{Tl}(\text{C}_n)_3$, forma una serie comparable a cualquiera de los alcanos metálicos puros. Lógicamente, las sales mixtas deben ser considerados compuestos puros y aislables, con una estructura y un comportamiento térmico independientes al de las sales puras de partida.

* La estructura de estas sales mixtas es similar a la de la mayoría de los alcanos metálicos: en bicapas (iónica y lipídica). Además, en el caso de presentar termotropismo, la fase de cristal líquido que presentan es también de naturaleza esméctica (“*neat*”), como era de esperar a partir de su estructura.

* Como en los alcanatoatos metálicos puros, la aparición de una fase de cristal líquido se ve favorecida con el aumento de la longitud de la cadena (n). Sin embargo, para un valor de n fijo, las propiedades de la mesofase pueden mejorar en un sistema binario con respecto a las sales puras, hasta el punto de poder obtenerse una fase ILC entre dos compuestos que no mesógenos termotrópicos.

* La estabilización de la mesofase en los alcanatoatos metálicos está favorecida para cationes de tamaño intermedio (p. ej. Na^+ , K^+), como demuestra el hecho de que los miembros de estas series son los que presentan termotropismo para menores valores de n. Del mismo modo, en sistemas binarios entre este tipo de sales, cationes de muy diferente tamaño también estabilizan estas fases, como ocurre en los sistemas con estos cationes: Li-Rb, Li-Cs, Li-Tl, por ejemplo.

* La aparición de puntos de fusión bajos en estos alcanatoatos viene determinado directamente por el carácter metálico de los cationes. Así, enlaces menos iónicos, como los que forman los iones como Tl^+ o Pb^{2+} , producen un descenso considerable en los puntos de fusión e isotropización. De igual manera, en un sistema binario, debido a la aparición de solubilizaciones, estas temperaturas bajan algo más hasta el valor de la composición eutéctica. Se puede conseguir así, obtener una fase líquida o de cristal líquido a temperaturas por debajo de los 100°C , con el interés que esto puede suponer para posibles aplicaciones de estos compuestos, dentro del campo de los *líquidos iónicos* (ver apartado 2.1.4).

Combinando los resultados que se han obtenido para los alcanatoatos de plomo (II) puros de cadena larga en cuanto a en la fase “rotator” podemos atisbar la posibilidad de mejorar las propiedades de conductividad de esta fase con cantidades de sus homólogos de litio, estudiando los sistemas binarios del tipo $[\text{LiC}_n + \text{Pb}(\text{C}_n)_2]$. En este trabajo se ha estudiado el sistema para $[\text{LiC}_4 + \text{Pb}(\text{C}_4)_2]$ y, como se ha expuesto en el apartado 4.1.2.b, la fase “rotator” comienza en la serie $\text{Pb}(\text{C}_n)_2$ para $n \geq 5$ (excepto para $n = 6$), y la de cristal líquido para $n = 6-12$. Sería interesante estudiar la evolución de ambas fases, destacando la elevada conductividad observada en la fase “rotator”, en la familia de sistemas entre alcanatoatos de plomo (II) y los de litio.

También resultaría de gran interés, a la luz de los resultados obtenidos, estudiar mayor número de sistemas variando los distintos parámetros: naturaleza y tamaño de los

cationes, longitud de la cadena, etc., con el fin de poder extraer sus propiedades de un modo más concluyente. En cualquier caso, creemos que este trabajo ha supuesto un avance más o menos importante en cuanto a la resolución y estudio de propiedades de diagramas de fase binarios entre distintas sales orgánicas, concretamente entre alcanatoatos metálicos.

5.5. Referencias

- 1 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *J. Phys. Chem. B* (para ser enviado)
- 2 Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Prisyazhnyi, V. D. *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 701-705.
- 3 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1975**, 30, 1447-1454.
- 4 López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Jones, L. L.; Lin, C. C.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, 26(9), 925-940.
- 5 Mirnaya, T. A.; Yaremchuk, G. G.; Prisyazhnyi, V. D. *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 701-705.
- 6 Shannon, R. D. *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 751-767.
- 7 Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(12), 2275-2287.
- 8 Holbrey, J. D.; Seddon, K.R. *Ionic Liquids*, **1999**, 1, 232-236.
- 9 Du, Y.; Schuster, J. C. *Metall. Mater. Trans. A* **1999**, 30A(9), 2409-2418.
- 10 Coe, D. J.; Rhoderick, E. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1976**, 9, 965-972.
- 11 Pretorius, R.; Theron, C. C.; Vantomme, A.; Mayer, J. W. *Critical Reviews in Solid State Mat. Sci.*, **1999**, 24, 1-62.
- 12 Sangster, J.; Bale C. W. *J. Phase Equilib.* **1998**, 19(6), 76-81.
- 13 Nash, P.; Nash, A. In *Binary Alloy Phase Diagrams*; Massalski, T. B. Ed.; ASM International: Materials Park, Ohio, 1992; Vol. 3, pp. 2863-2864.
- 14 George, A. M.; Richet, P.; Stebbins, J. F. *Am. Mineral.* 1998, 83, 1277-1284.
- 15 Dash, J. G.; Fu, H.; Wettlaufer, J. S. *Rep. Prog. Phys.* **1995**, 58, 115-167.
- 16 Hainovsky, N.; Maier, J. *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 15789-15797.
- 17 Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F.; Burns, R. J.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, 26(8), 829-838.
- 18 Martínez Casado, F. J.; Ramos Riesco, M.; Cheda, J. A. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 87(1), 73-77.
- 19 Mirnaya, T.A.; Yaremchuk, G.G.; Volkov, S.V. *Z. Naturforsch* **1993**, 48a, 995-999.

-
- 20 Mirnaya, T.A.; Yaremchuk, G.G.; Volkov, S.V. *Z. Naturforsch* **1996**, *51a*, 957-959.
- 21 Fernández Martín, F. L.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R. *Thermochim. Acta* **1984**, *73(1-2)*, 109-115.
- 22 López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Jones, L. L.; Lin, C. C.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26(9)*, 925-940.
- 23 Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López de la Fuente, F. L.; Fernández Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem Phys.* **1999**, *111(8)*, 3590-3598.
- 24 White, M. A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81(12)*, 6100-6105.
- 25 Kurik, M. V.; Lavrentovich, O. D. *Sov. Phys. Usp.* 1988, *31(3)*, 196-224. (1988 American Institute of Physics).
- 26 Sanesi, M.; Ferloni, P.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, *32(10)*, 1173-1177.
- 27 Franzosini, P.; Ngeyi, S.P.; Westrum, E. F. *J. Chem.. Thermodyn.* **1986**, *18*, 1169-1181.
- 28 Mirnaya, T. A.; Volkov, S. V. *Ionic Liquid Crystals as Universal Matrices (Solvents). Main Criteria for Ionic Mesogenicity.* In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids.* R.D. Rogers et al., Eds.; NATO Science Series; Kluwer Academic Publ: 2003. pp 439-456.
- 29 Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, *302(5646)*, 792-793.
- 30 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2000**, *39(21)*, 3773-3789.
- 31 López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20(10)*, 1137-1148.
- 32 Ferloni, P.; Zangen, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1977**, *32(6)*, 627-631.
- 33 Ngeyi, S. P.; Westrum, E. F.; López de la Fuente F. L.; Cheda, J. A. R.; Fernández Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19(3)*, 327-335.
- 34 Franzosini, P.; Sanesi, M.; Cingolani, A.; Ferloni, P. *Z. Naturforsch* **1980**, *35(1)*, 98-102.
- 35 Gallot, B.; Skoulios, A. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *209*, 164-169.
- 36 Cheda, J. A. R.; Redondo, M. I.; García, M. V.; López de la Fuente, F. L.; Fernández Martín, F.; Westrum, E. F. *J. Chem Phys.* **1999**, *111(8)*, 3590-3598.

-
- 37 White, M. A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*(12), 6100-6105.
- 38 Busico, V., Ferraro, A.; Vacatello, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4055-4058.
- 39 Vold, M. J.; Funakoshi, H.; Vold, R. D. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*(16), 1753-1761.
- 40 Ferloni, P.; Westrum, E. F. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*(1), 73-78.
- 41 Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ferloni, P.; Fernández-Martín, F. *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, *23*, 495-502.
- 42 Fernández- García, M.; Rodríguez Cheda, J. A.; Westrum, E. F.; Fernández-Martín, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 371-381.
- 43 Cheda, J. A. R.; Fernández-García, M.; Ungarelli, P.; Ferloni, P.; Fernández -Martín, F. *Langmuir* **2000**, *16*, 5825-5830.
- 44 Prisyazhny, V.D.; Mirny, V.N.; Mirnaya, T.A. *Ukr. Khim. Zh.* **1983**, *49*, 668-669.
- 45 Duruz, J. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1972**, *330*(1580), 1-13.
- 46 Bonekamp, J. E.; Eguchi, T.; Plesko, S.; Jonas, J. J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*(3), 1203-1210.
- 47 Domalski, E. S.; Evans, W. H.; Hearing, E. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*(1), 1-288.
- 48 Ferloni, P.; Franzosini, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 391-401.
- 49 Ferloni, P.; Sanesi, M.; Franzosini, P. *Z. Naturforsch* **1976**, *31a*, 679-682.
- 50 Fernández -Martín, F.; López de la Fuente, F. L.; Cheda, J. A. R. *Thermochim. Acta.* **1984**, *73*, 109-115.
- 51 Martínez Casado, F. J.; Sánchez Arenas, A.; García Pérez, M. V.; Redondo Yélamos, M. I.; López de Andrés, S.; Cheda, J. A. R. *J. Chem. Therm.* **2007**, *39*(3), 455-461.
- 52 Mirnaya, T. A.; Dradah, V. S.; Yaremchuk, G. G. *Z. Naturforsch* **1999**, *54a*, 685-688.
- 53 Lindau, J., Diele, S., Kruger, H.; Dorfler H. D. *Z. Phys. Chem.-Leipzig* **1981**, *262*(5), 775-784.
- 54 Lindau, J., König, H. J.; Dorfler H. D. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*(3), 236-240.

-
- 55 Binnemans, K.; Jongen, L.; Bromant, C.; Hinz, D.; Meyer, G. *Inorg. Chem.* **2000**, 39(26), 5938-5945.
- 56 Jongen, L.; Binnemans K.; Hinz, D.; Meyer, G. *Liq. Cryst.* **2001**, 28(6), 819-825.
- 57 Jongen, L.; Binnemans K.; Hinz, D.; Meyer, G. *Mat. Sci. Eng. C* **2001**, 18, 199-204.
- 58 Binnemans K.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Bruce, D. W. *Liq. Cryst.* **1999**, 26(11), 1717-1721.
- 59 Jongen, L.; Binnemans K.; Hinz, D.; Meyer, G. *Liq. Cryst.* **2001**, 28(11), 1727-1733.
- 60 Ellis, H. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 139(3-4), 281-290.
- 61 Mirnaya, T. A. *Ukr. Chem. J.* **1997**, 63(3), 1-5.
- 62 Phillips, M. L.; Jonas, J. *Liq. Cryst.* **1987**, 2(3), 335-343.
- 63 Franzosini, P.; Ferloni, P.; Schiraldi, A.; Spinolo, G. In: *Molten Alkali Metal Alkanoates*, In *Solubility Data Series - Vol. 33*, Pergamon Press, Oxford 1988.
- 64 Tsindrik, N. M. *Zh. Obshch. Khim.* **1958**, 28, 830-834.
- 65 Sokolov, N. M.; Tsindrik, N. M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, 14, 302-306.
- 66 Pochtakova, E. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, 25, 637-639.
- 67 Pochtakova, E. I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, 10, 1268-1271.
- 68 Gimel'shtein, V. G. *Tr. Irkutsk. Politekh. Inst.* **1971**, 66, 80-100.
- 69 Diogenov, G. G.; Sarapulova, I. F. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, 9, 265-267.
- 70 Diogenov, G. G.; Erlykov, A. M.; Gimel'shtein, V. G. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, 19, 1069-1073.
- 71 Sarapulova, I. F.; Kashcheev, G. N.; Diogenov, G. G. *Nekotorye Vopr. Khimi Rasplavlen. Solei i Productov Destruktii Sapropitov*, Irkutsk 1974, 3-10.
- 72 Tsindrik, N. M.; Sokolov, N. M. *Russ. J. Gen. Chem.* **1958**, 28, 1462-1467.
- 73 Mirnaya, T. A.; Prisyazhnyi, V. D. *Ukr. Chem. J.* **1983**, 49(10), 1023-1027.
- 74 Mirnaya, T. A.; Volkov, S. V. *Liq. Cryst.* **1994**, 16(4), 689-692.
- 75 Mirnaya, T. A.; Prisyazhnyi, V. D.; Shcherbakov, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58(9), 821-834.

76 Duruz, J. J.; Michels, H. J.; Ubbelohde, A. R. *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A* **1971**, 322(1550), 281-299.

77 Busico, V.; Ferraro, V.; Vacatello, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 128(3-4), 243-241.

78 Busico, V.; Corradini, P.; Guerra, G.; Severino, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, 115, 17-22.

79 Phillips, M. L.; Barbara, T. M.; Plesko, S.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84(9), 5143-5151.

80 Bonekamp, J. E.; Artaki, I.; Phillips, M. L.; Plesko, S.; Jonas, J. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4991-4995.

81 Plesko, S.; Phillips, M. L.; Cassell, R.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80(11), 5806-5813.

82 Phillips, M. L.; Jonas, J. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86(7), 4294-4295.