

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN ALTA RESOLUCION Y DIFRACCION DE RAYOS-X DE POLVO EN EL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DESORDENADA DEL ACIDO BENCILICO

R. Ávila-Godoy^{1*}, D. R. Acosta², C. Magaña-Zavala², A. J. Mora¹, G. E. Delgado¹

¹Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, D. F.04510, México.

*Autor de correspondencia, email: rosario@ula.ve, 58-274-2401267.

Recibido: Septiembre 2013. Aprobado: Julio 2014.

Publicado: Noviembre 2014.

RESUMEN

Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) y Difracción de Polvo de rayos-X fueron usadas para investigar el desorden observado en el ácido bencílico cristalino. Difracción de polvo de rayos-X con radiación de sincrotrón fue utilizada para resolver la estructura cristalina del ácido bencílico, $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$, un compuesto que presenta dispersión difusa debido al desorden estructural en el estado cristalino. La estructura se obtuvo inicialmente de una sub-celda ortorrómbica que pudo transformarse en una celda monoclinica, $P2_1/a$ (N° 14) de dimensiones $a = 11.2535$ (2) Å, $b = 8.5387$ (2) Å, $c = 24.7691$ (4) Å, $\beta = 103.078$ (1) °, $V = 2318.35$ (9) Å³, con $Z = 8$. Imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) mostraron la forma de los cristales, los defectos cristalinos y el desorden que conlleva a la dispersión difusa.

Palabras Claves: Ácido Bencílico, Difracción en Polvo, Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, MEB, MFA.

HIGH RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY POWDER DIFFRACTION STUDY OF THE DISORDER STRUCTURE OF BENZILIC ACID

ABSTRACT

High Resolution Transmission Microscopy (HRTEM) and powder X-ray diffraction are used to investigate the disorder observed in crystalline benzoic acid. Powder synchrotron X-ray diffraction are used to solve the crystal structure of benzoic acid, $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$, a compound which exhibits diffuse scattering due to disorder in the crystalline state. The structure was initially obtained in an orthorhombic sub-cell which could be transformed into a monoclinic cell, $P2_1/a$ (N°. 14) of dimensions $a = 11.2535(2)$ Å, $b = 8.5387(2)$ Å, $c = 24.7691(4)$ Å, $\beta = 103.078(1)^\circ$, $V = 2318.35(9)\text{Å}^3$, with $Z = 8$. The micrographs obtained from High Resolution Electron Microscopy (HRTEM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) showed the form of crystals, crystal defects and disorder that account for the diffuse scattering.

Keywords: Benzoic Acid, Powder diffraction, High Resolution Transmission Microscopy, SEM, AFM.

INTRODUCCIÓN

El ácido bencílico, $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$, α,α -ácido-difenilglycolico, puede ser obtenido por la reacción conocida "rearreglo del ácido bencílico". Esta reacción orgánica clásica se representa en la figura 1 y comprende la reorganización de la cadena a partir de una 1,2-dicetona de un ácido 2-hidroxilo [1]. Sin embargo, la aparente simplicidad de la molécula y la notoriedad de esta reacción química única, bien conocida a mediados del siglo XIX [2], sigue siendo desconocida. En este trabajo se muestra el estudio

realizado con técnicas de microscopia, las micrografías obtenidas de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA), mostraron la forma de los cristales, los defectos cristalinos y el desorden que da cuenta de la dispersión difusa, de acuerdo a los estudios realizados por difracción de rayos-X de polvo y radiación de sincrotrón en la línea

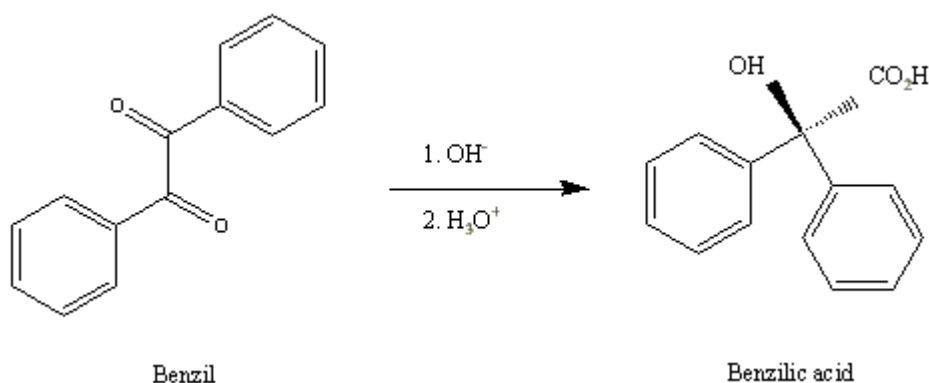


Fig. 1. Reacción del ácido bencílico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras utilizadas en los estudios por Microscopia Electrónica de Alta Resolución fueron molidas en un crisol de cuarzo, imbuidas en una solución de alcohol etílico para manipularlas. La solución se dispersó en una cámara de ultra sonido Clearsonic por 15 s, seguidamente fueron colocadas sobre una rejilla de cobre recubierta con una película polimérica y una capa fina de carbono. Las muestras se observaron un Microscopio de Transmisión de Alta Resolución (0.19 nm) FASTEM, Jeol 2010, con un detector de DRX-Noran, y un cañón de electrones de emisión de campo ZrO_2/W , tipo FEG, utilizando un voltaje acelerados de 200 kV. La caracterización morfológica y el análisis de energía dispersiva por rayos-X (EDX) se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido, Jeol JSM 5600 LV. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Jeol está provisto de un detector de rayos-X, marca Noran enfriado con nitrógeno líquido, con un sistema de análisis elemental que permitió identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en las muestras bajo estudio. Los estudios de Microscopia de Fuerza Atómica se realizaron a temperatura ambiente, en un Scanning Probe Microscope JSPM-4210-Jeol.

Para la solución de la estructura, los datos de difracción de rayos-X fueron colectados en el difractómetro de rayos-X de alta resolución a través de los haces de las líneas ID31 en el ESRF [3], con una longitud de onda de $0.700680(1)$ Å. La muestra fue obtenida de una pequeña cantidad de ácido bencílico [Aldrich, 99 + %], molida ligeramente a mano en un mortero de ágata, la cual se introdujo en un capilar de vidrio de borosilicato de 1.5 mm. Los datos fueron recolectados a una temperatura de 100 K durante varias horas en pasos de 0.003° hasta $46.998^\circ/2\theta$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El refinamiento de la estructura fue realizado utilizando el método Rietveld [4], a través del programa GSAS [5]. Los valores de mérito fueron $R_{wp} = 13.5\%$, $R_p = 9.5\%$. Los perfiles observados y calculados del refinamiento final Rietveld son mostrados en la Figuras 1a (para ángulos bajos) y 1b (para ángulos altos) donde se observa el ensanchamiento de los picos producto de la dispersión difusa. Detalles experimentales e información cristalográfica relevante del ácido bencílico se presentan en la Tabla1 [6].

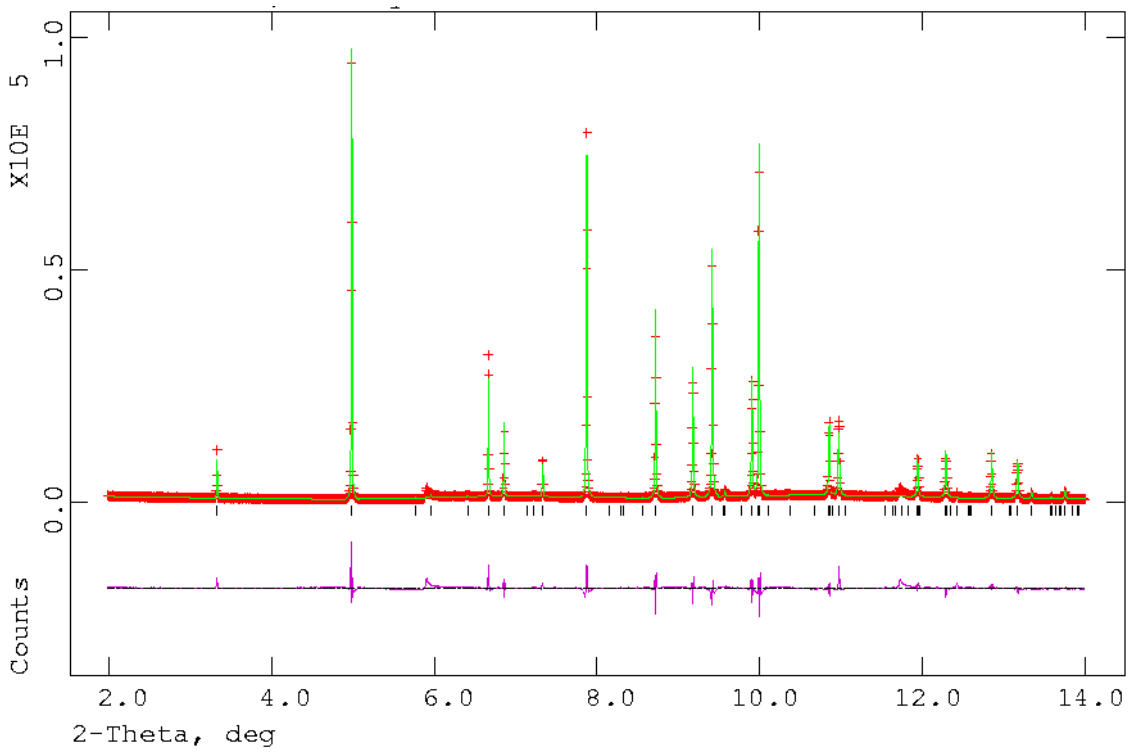


Fig. 1a. Puntos observados (Ángulos bajos), líneas calculadas y diferencial de perfiles para el refinamiento Rietveld del Ácido Benílico en el grupo espacial $P2_1/a$, para cuatro unidades asimétricas.

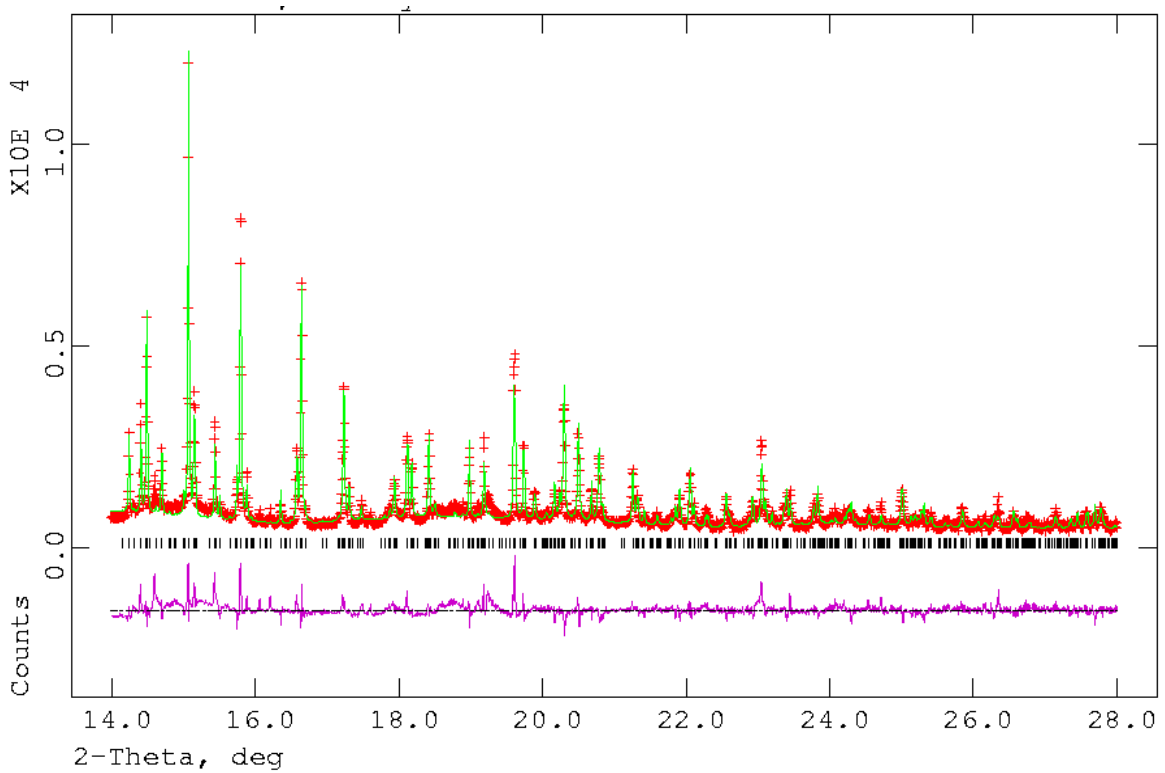


Fig. 1b. Puntos observados (Ángulos altos), líneas calculadas y diferencial de perfiles para el refinamiento Rietveld del Ácido Benílico en el grupo espacial $P2_1/a$, para cuatro unidades asimétricas.

Tabla 1. Detalles Experimentales de la Estructura Cristalina del Ácido Bencílico

Datos Cristalinos	
Fórmula Química	$C_{14}H_{12}O_3$
M_r	228.22
Sistema Cristalino, Grupo Espacial.	Monoclínico, $P2_1/a$
a, b, c (Å)	11.25468(8), 8.54044(5), 24.7743(2)
β (°)	103.0734(7)
V (Å ³)	2319.6(4)
Z	8
D_x (Mg m ⁻³)	1.296
Tipo de radiación	Sincrotrón
μ (mm ⁻¹)	0.060
Temperatura(K)	100
Forma de la muestra, color.	Cilíndrica (agujas delgadas), blancas
Tamaño de la muestra	40 x 1.5 x 1.5
Colección de Datos	
Difractómetro	Línea del haz ID31, ESRF, Francia
2θ (°)	2θ min = 3.000, 2θ max = 28.029, incremento = 0.003
Refinamiento	
R factors and goodness-of-fit	$R_p = 0.095$, $R_{wp} = 0.135$, $R_{exp} = 0.028$
Longitud de onda de la radiación incidente (Å)	0.700680(1)
Tipo de función de Perfil	Pseudo-Voigt
No. de parámetros	695

El apilamiento o secuencia de las moléculas del ácido bencílico a lo largo del eje b y c son mostradas en las Figuras 2 y 3. El resultado de la estructura promedio resulta de la superposición de celdas de confórmers solamente tipo A y celdas confórmers solamente tipo B, como se distinguen en las figuras 2, 3 y 4. El análisis del empaquetamiento cristalino muestra dobles capas helicoidales extendidas a lo largo de la celda unidos por enlaces de hidrogeno y los límites definidos por los anillos fenilos orientados hacia las otras dos direcciones del cristal. Los anillos bencenos a lo largo del eje b toman direcciones alternativas, $b + o -b$. El desorden aparece cuando las capas se construyen siguiendo dos secuencias $+ b -b + b \dots$ ó $- b + b - b$.

La dispersión difusa es una consecuencia de las celdas desordenadas de confórmers tipo A y B apilados a lo largo del eje c, colocados accidentalmente en estas posiciones, debido a la incapacidad de las moléculas de distinguir entre los dos tipos de confórmers cuando se forman los enlaces de hidrógeno. Esta situación produce conflictos de empaquetamiento debido a las fuerzas de repulsión que aparecen cuando los anillos fenilos de las moléculas vecinas accidentalmente terminan orientadas hacia el mismo lado a lo largo del eje b. Por tanto, se producen defectos de apilamiento y dislocaciones en el cristal, lo que conlleva a la producción de dominios de intercrecimiento de estos dos tipos de celdas [6].

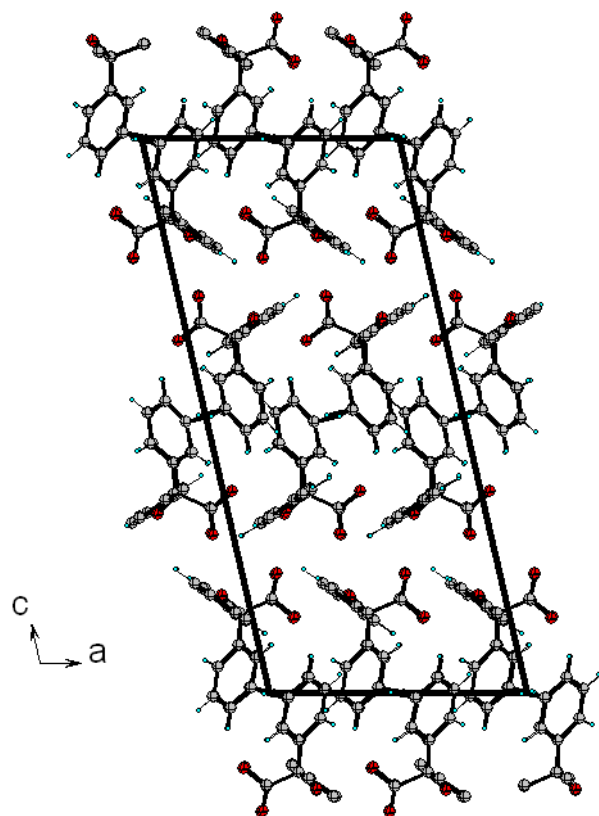


Fig. 2. Proyección a lo largo de la dirección [010].

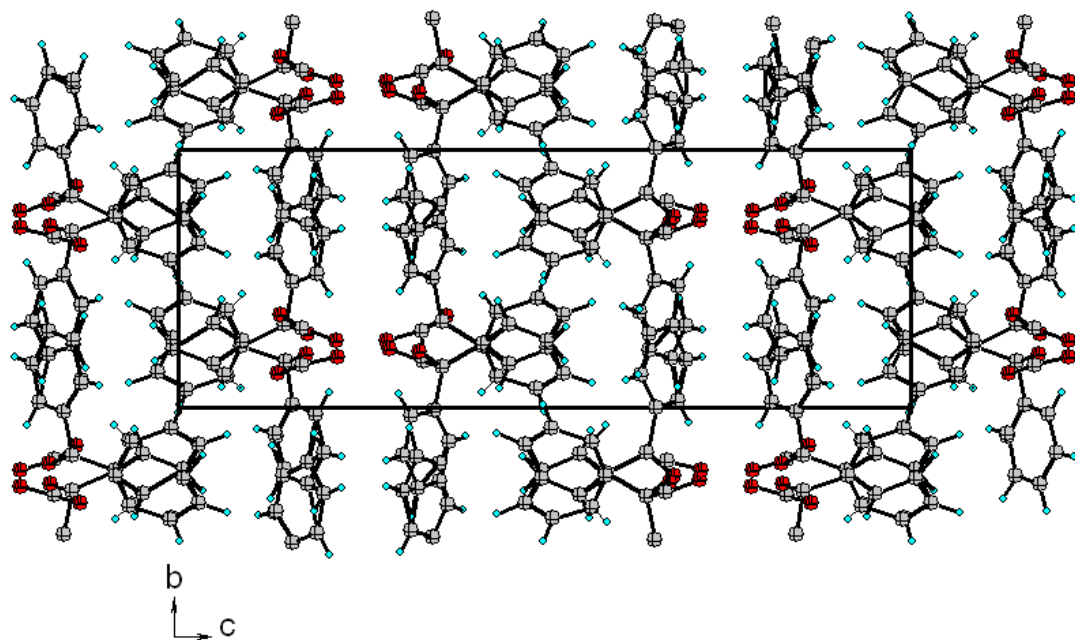


Fig. 3. Proyección a lo largo de la dirección [100] mostrando el empaquetamiento de las moléculas del ácido bencílico a lo largo del eje c.

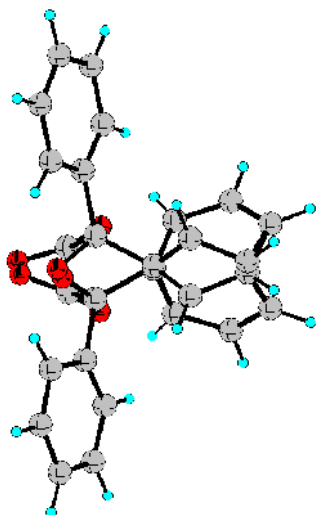


Fig. 4. Vista de dos moléculas del ácido bencílico. La molécula A y B están relacionadas por planos especulares.

La imagen de MEB de la figura 5, muestra las diferentes morfologías en forma de placas y agujas encontradas en la totalidad de cristalitas del ácido

bencílico sintetizado utilizadas en los estudios de microscopia.

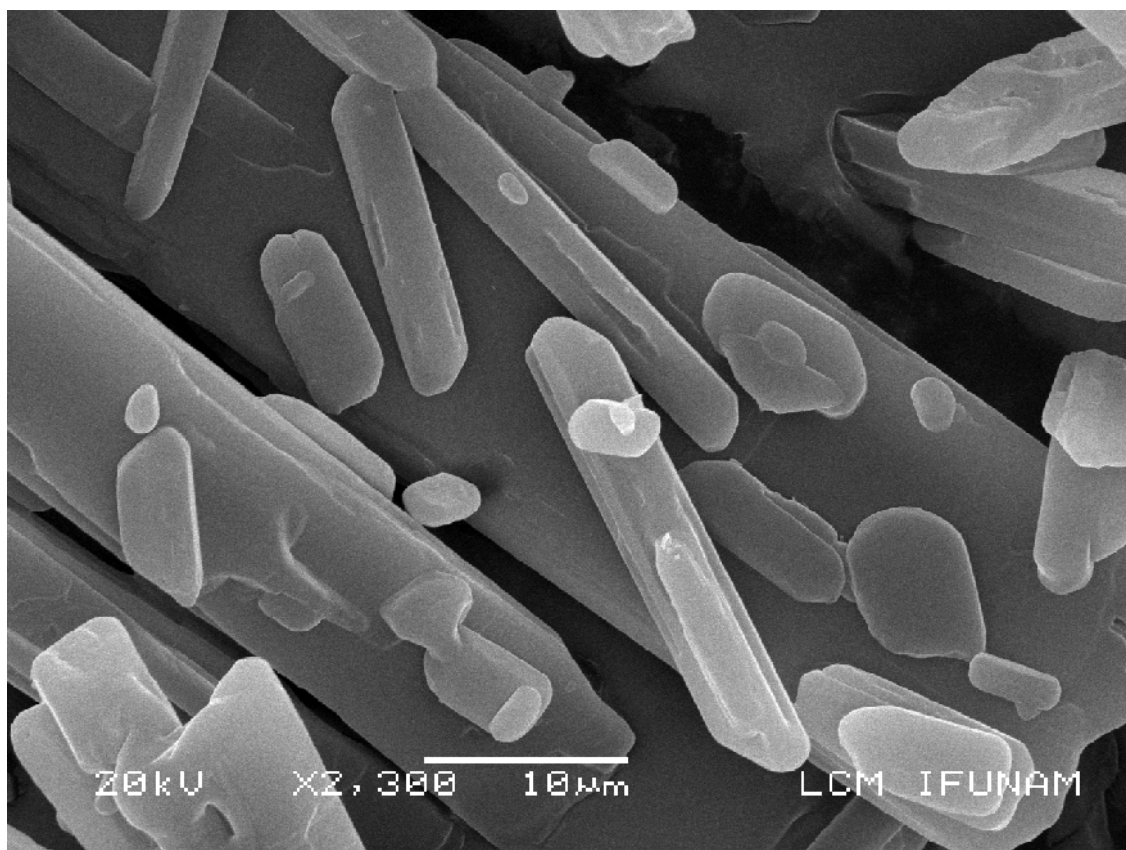


Fig. 5. Micrografía MEB mostrando la morfología en forma de placas y agujas del ácido bencílico.

En las micrografías de METAR de la Figura 6, algunos de los dominios desordenados encontrados en la totalidad de las muestras se insertan, las dislocaciones y fallas de apilamiento se señalan en los recuadros con

marcas de colores. En estas figuras también se muestra el patrón de difracción correspondiente a las mencionadas zonas. El patrón de difracción indexado a lo largo de la dirección [010] de una zona claramente

en resolución atómica se señala en la figura 7. La figura 8 exhibe un patrón de difracción simulado con los datos obtenidos por difracción de rayos-X [6], en él se evidencia las múltiples reflexiones provenientes del

desorden cristalino del empaquetamiento de este material. Estos resultados fueron difíciles de obtener debido a la desintegración de la muestra bajo la acción de la energía del haz de electrones (200 kV).

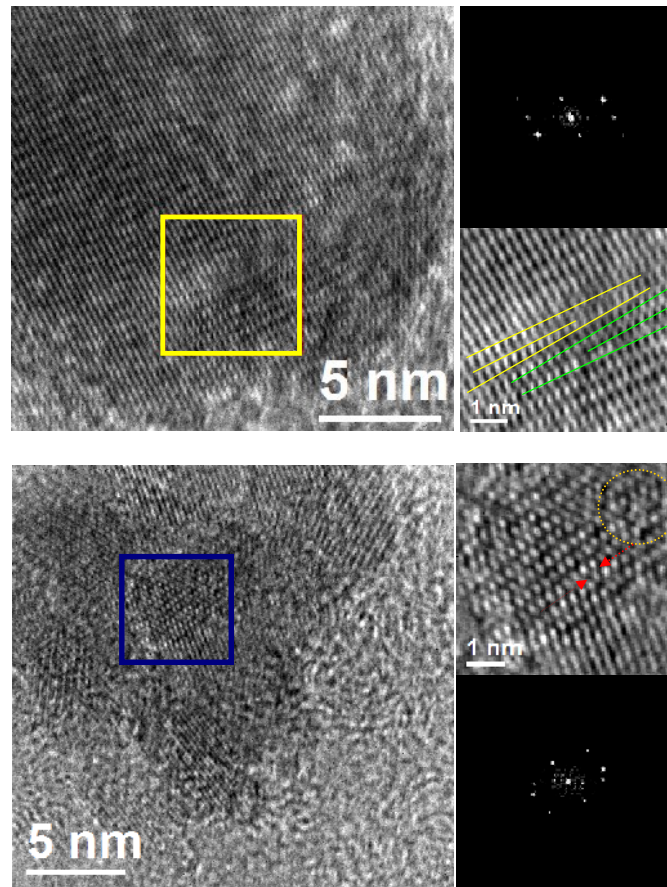


Fig. 6. Micrografías de METAR mostrando defectos cristalinos y patrones de difracción.

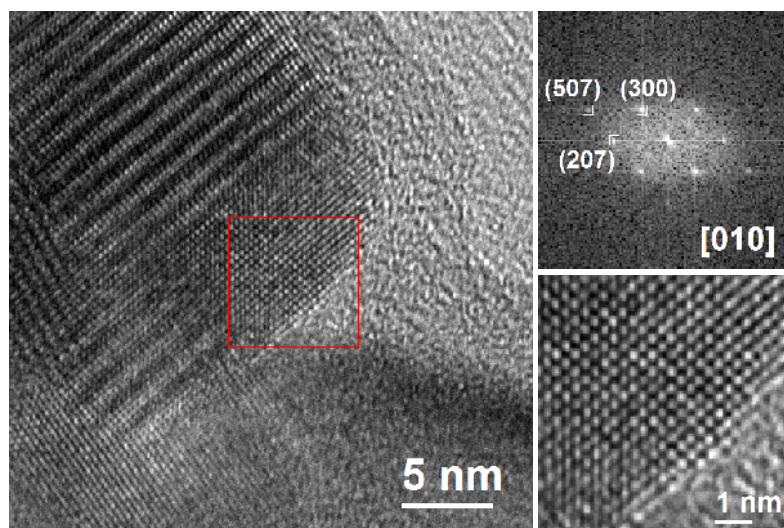


Fig. 7. Micrografías de METAR mostrando el indexado de una zona de la imagen con resolución atómica apreciable a lo largo de la dirección [010].

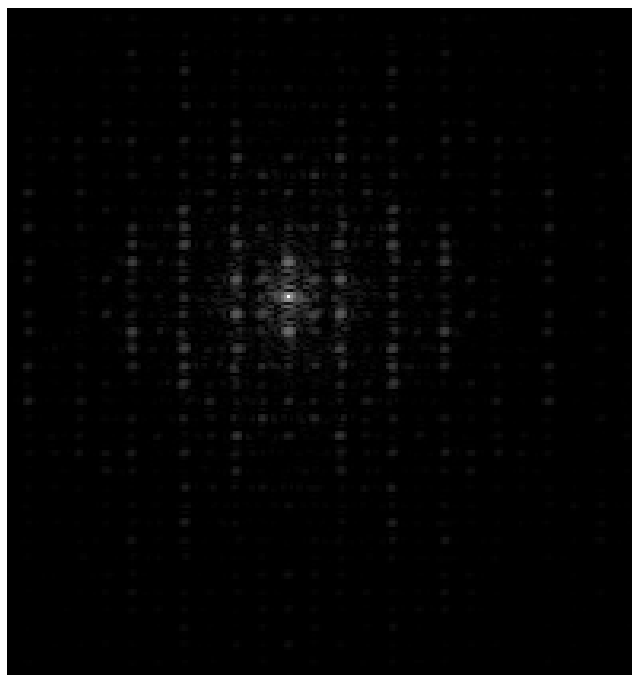


Fig. 8. Patrón de difracción simulado con los datos obtenidos por difracción de rayos-X [6].

La configuración morfológica del ácido bencílico se aprecia en la micrografía de fuerza atómica de la figura 9.

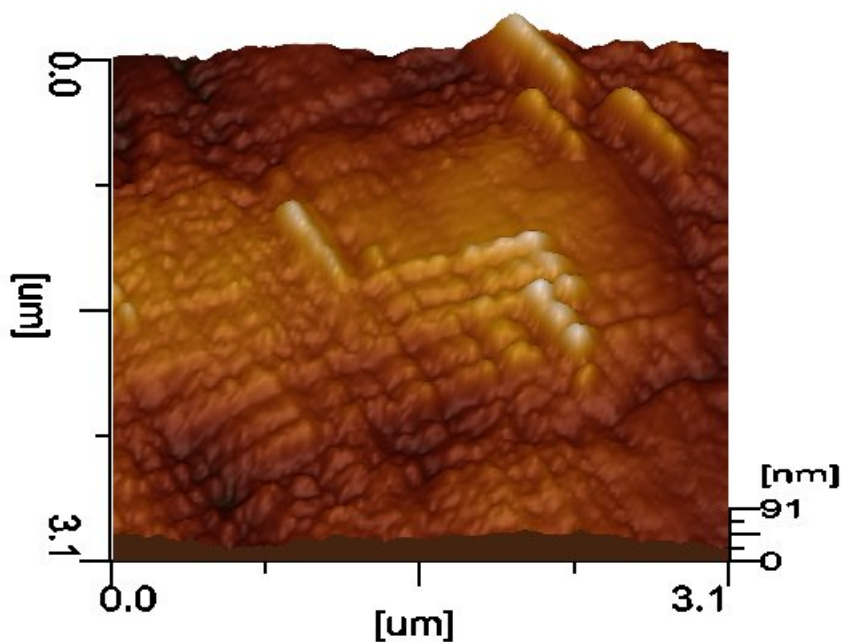


Fig. 9. Micrografía MFA mostrando la configuración morfológica del ácido bencílico.

CONCLUSIONES

En este trabajo se abordó el problema del desorden estructural del ácido bencílico a partir del trabajo que viene realizado [6], visualizado en los datos de

difracción de polvo. Explicado como el resultado de dos tipos de empaquetamientos que surgen durante el proceso de síntesis, imágenes especulares que se obtienen al girar alrededor de los enlaces simples bien

sea de la molécula A ó B y la incapacidad de distinguir a nivel molecular entre el arreglo de los enlaces de hidrógeno con respecto a la localización al otro lado del mismo. El desorden estructural genera defectos de apilamiento y dislocaciones en el cristal, lo que conlleva a la producción de dominios de intercrecimiento de estos dos tipos de celdas [6].

El análisis del estudio por microscopia electrónica demuestra los dominios cristalinos del ácido bencílico y las diferentes orientaciones de la alineación de las moléculas, relacionadas con planos de simetría. Se evidencia las fallas de apilamiento o dislocaciones, causantes de la dispersión difusión observada en los patrones de electrones y los estudios de difracción de rayos-X. En la actualidad se continúa trabajando a nivel de microscopia electrónica utilizando técnicas que permitan el menor daño sobre la muestra del compuesto del ácido bencílico.

REFERENCIAS

- [1] Gill, G. B., (1991) "Benzil-benzilic acid rearrangements" *Comp. Org. Syn.* (3): 821-838.
- [2] Liebig, J., (1838) "Der Zustand der chemie in Österreich" *Annalen Pharmacie* (25): 339-47.
- [3] Fitch, A. N., (1996). "The High Resolution Powder Diffraction Beam Line at ESRF" *Materials. Science Forum* (228-231): 219-222.
- [4] Rietveld, H. M., (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structure" *J. Appl. Cryst.* (2): 65-71.
- [5] Larson, A. C. & von Dreele, R. B., (2001). *GSAS, General Structure Analysis System*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA.
- [6] Mora, A. J., Delgado, G. E., Fitch, A. N., Wright, J., Michela Brunelli, M & Ramírez, B. M. Por publicar.

AGRADECIMIENTOS

R. Ávila agradece al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico Tecnológico y Artístico a través del

proyecto C-1473-06-05-B. A FUNDACITE-Mérida por el apoyo de acuerdo a la subvención S07-2999.