

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament de Física i Enginyeria Nuclear

**ALEACIONES MOLECULARES
BINARIAS EN FASE PLÁSTICA.
ESTUDIO TERMODINÁMICO GLOBAL
EN ALGUNOS DERIVADOS DEL
NEOPENTANO.**

Autor: Josep Salud Puig

Barcelona, gener de 1999

CAPÍTULO III

COMPONENTES PUROS

Los diagramas de fase binarios presentados en esta memoria se han realizado utilizando componentes puros que son cristales plásticos derivados del 2,2-dimetilpropano también denominado neopentano (I_0).

En este capítulo se describen los compuestos de las series consideradas, sus métodos de purificación, así como sus propiedades térmicas y cristalográficas más destacables.

III.1. Clasificación sistemática de los cristales plásticos derivados del neopentano

La experiencia adquirida por el grupo en el tema de los cristales plásticos derivados del neopentano ha permitido la sistematización de su estudio, clasificándolos en series de compuestos generadas por la sustitución de los grupos metilo por grupos orgánicos básicos: hidroximetilo ($-\text{CH}_2\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), nitro ($-\text{NO}_2$) y carboxi ($-\text{COOH}$). En la Tabla III.1 (primera columna) se presentan las diferentes series, que, a partir de ahora, se denominarán como **I**, **II**, **III** y **IV**, según el orden de sustitución mencionado. En la tercera columna de la tabla se muestra, al principio de cada serie, la fórmula genérica semidesarrollada de los compuestos que la integran, siendo n el número de grupos diferenciadores que substituyen a los radicales metilo dentro de la serie. Asimismo, dentro de cada serie, cada compuesto se designará por el número de su serie acompañado por un subíndice de valor numérico igual a n (segunda columna de la Tabla III.1). En la cuarta columna se muestra el nombre IUPAC de cada uno de estos compuestos. De todos ellos se pueden destacar básicamente tres características comunes:

- Las moléculas constituyentes de cada compuesto presentan una estructura tetraédrica regular con un átomo de carbono central, mientras que los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{NO}_2$ se sitúan en los vértices del tetraedro.

Serie	Notación	Fórmula Semidesarrollada	Nomenclatura IUPAC
I		$(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_n$	
	I ₀	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	2,2-dimetilpropano
	I ₁	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})$	2,2-dimetil-1-propanol
	I ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	2,2-dimetil-1,3-propanodiol
	I ₃	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol
	I ₄	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	2,2-bishidroximetil-1,3-propanodiol
II		$(\text{CH}_3)_{3-n}\text{CNH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_n$	
	II ₀	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	2-amino-2-metilpropano
	II ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2(\text{CH}_2\text{OH})$	2-amino-2-metil-1-propanol
	II ₂	$(\text{CH}_3)\text{CNH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	2-amino-2-metil-1,3-propanodiol
	II ₃	$\text{CNH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3$	2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol
III		$(\text{CH}_3)_{3-n}\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_n$	
	III ₀	$(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$	2-metil-2-nitropropano
	III ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})$	2-metil-2-nitro-1-propanol
	III ₂	$\text{CH}_3\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	2-metil-2-nitro-1,3-propanodiol
	III ₃	$\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3$	2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol
IV		$(\text{CH}_3)_{3-n}\text{CCOOH}(\text{CH}_2\text{OH})_n$	
	IV ₀	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	ácido 2,2-dimetilpropanoico
	IV ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{CCOOH}(\text{CH}_2\text{OH})$	ácido 2-hidroximetil-2-metilpropanoico
	IV ₂	$\text{CH}_3\text{CCOOH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	ácido 2,2-bishidroximetilpropanoico
	IV ₃	$\text{CCOOH}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	ácido trishidroximetiletanoico

Tabla III.1. Series de compuestos derivados del 2,2-dimetilpropano (I₀).

- Poseen una mesofase plástica, denominada fase I, que, en la mayoría de los casos, tiene simetría cúbica (cúbica centrada en las caras, C_F, o cúbica centrada en el interior, C_I).

- Pueden presentar dos tipos fundamentales de interacciones intermoleculares: interacciones débiles de van der Waals e interacciones fuertes por puente de hidrógeno.

A continuación, para cada uno de los compuestos que integran las diferentes series se exponen sus características térmicas y estructurales conocidas más relevantes, así como la metodología de purificación seguida, en caso de haberla utilizado.

III.2. Serie I: $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_n$

Esta primera serie está formada por compuestos derivados de 2,2-dimetilpropano que se obtienen por sustitución de los grupos metilo por grupos hidroximetilo.

III.2.1. 2,2-dimetilpropano (I_0)

Este compuesto presenta una fase sólida ordenada de simetría hexagonal, estable hasta 140.5 K (1), temperatura a la cual experimenta una transición a una fase plástica cúbica centrada en las caras (2), que funde a 256.6 K (3). En la Tabla III.2 se muestran sus características térmicas y cristalográficas encontradas en la literatura.

Fase II	$T_{\text{II} \rightarrow \text{I}}$ (K)	$\Delta H_{\text{II} \rightarrow \text{I}}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	$T_{\text{I} \rightarrow \text{L}}$ (K)	$\Delta H_{\text{I} \rightarrow \text{L}}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
	140.0	2.57		256.5	3.25	(4)
Tetragonal ? T = 123 K: a = 11.2(1) Å c = 11.5(1) Å	130.2		Cúbica F (Z= 4) T = 223 K: a = 8.78(5) Å	253.5		(2)
Hexagonal (Z = 12) T = 118 K: a = 14.3 Å c = 8.84 Å	140.0	2.57	Cúbica F(Z=4) T = 233 K: a = 8.82 Å	254.2	3.19	(5)
	140.5	2.63		256.8	3.09	(1)
	140.0	2.60		256.61	3.26	(6)
	139.0	2.56		253.8	3.24	(3)

Tabla III.2. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a I_0 .

III.2.2. 2,2-dimetil-1-propanol (I_1)

A baja temperatura, este compuesto presenta una fase sólida ordenada (fase II), de la cual en este trabajo se ha determinado la celda unidad que es triclinica (Z = 7), habiendo

sido publicados recientemente estos resultados (7). A 235.5 K esta fase se transforma en una fase orientacionalmente desordenada (fase I) de simetría cúbica centrada en las caras (8), que es estable hasta su fusión, a 329.8 K. En la Tabla III.3 se especifican las características térmicas y cristalográficas encontradas en la literatura, así como los valores correspondientes obtenidos en la presente memoria.

Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	$T_{I \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{I \rightarrow L}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
			Cúbica F (Fm3m)(Z = 4) T = 273 K a = 8.83 Å	326.2	3.25	(8)
	242.2	4.46		324-327	4.05	(9)
	236.5	4.0		331.4	3.9	(10)
Triclínica (Z = 7) T = 233.2 K a = 10.304(19) Å b = 10.418(9) Å c = 11.398(12) Å $\alpha = 90.14(6)^\circ$ $\beta = 99.51(3)^\circ$ $\gamma = 107.08(1)^\circ$	235.5	4.14	Cúbica F (Z = 4) T = 293 K a = 8.815(12) Å	329.8	3.73	Este trabajo

Tabla III.3. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a I₁.

La metodología seguida en la purificación de esta sustancia ha comportado básicamente dos etapas. La primera corresponde a un proceso de "secado previo" del producto, para lo cual se ha introducido en un frasco herméticamente cerrado y mantenido a 60 °C durante un periodo de, aproximadamente, una semana. En la segunda, el producto se ha mezclado con *molecular sieves* en un recinto de atmósfera de argón con una humedad inferior al 10% y se le ha sometido, durante otra semana, a un proceso de sublimación-recristalización a una temperatura de 40 °C, manteniendo la superficie de recristalización a 10 °C.

De este compuesto merece especial atención el comportamiento que exhibe al enfriarlo desde su fase plástica (fase I). Si dicho enfriamiento se produce de forma lo suficientemente rápida para evitar la transición hacia la fase ordenada (fase II), la fase I

se subenfria y finalmente pasa a una fase vítrea (fase I_g). Esta fase se caracteriza por la existencia del orden traslacional promedio propio de la fase I y por un desorden orientacional "parcialmente congelado" (11).

Al calentar gradualmente la fase vítrea, ésta transiciona, a la temperatura T_g , a la fase plástica metaestable (fase I', que corresponde a la fase I subenfriada). Posteriormente, esta fase I' transiciona a una fase metaestable intermedia (fase III), que cristaliza en la fase sólida estable (fase II). También puede suceder, como es el caso del cianodamantano (12), que de la fase I' cristalice directamente a la fase II. La fase III encontrada para I_1 es de naturaleza desconocida, siendo infructuosos, hasta el presente, los intentos de indexación realizados sobre los difractogramas obtenidos. En la Figura III.1 se presentan las medidas calorimétricas realizadas sobre muestras de I_1 enfriadas rápidamente hasta 130 K (temperatura límite instrumental) y posteriormente calentadas a $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ y en ella se puede apreciar la secuencia de fases comentada. La transición vítrea no ha podido ser puesta de manifiesto como consecuencia de las limitaciones instrumentales del dispositivo experimental.

De acuerdo con Amoreux et al. (13), la fase I_g , la fase plástica estable (fase I) y la fase plástica metaestable (fase I') son isoestructurales. Teniendo en cuenta esta característica, se ha realizado para I_1 un seguimiento de la evolución del parámetro de la red cúbica con la temperatura, mostrándose los resultados obtenidos en la Figura III.2. En ella se observa que hay dos tipos de comportamiento lineal, cuya intersección se sitúa en torno a 115 K, que es la temperatura de transición de la fase vítrea.

Es preciso hacer hincapié en las consecuencias que tendrá este tipo de comportamiento de I_1 en los diagramas de fase binarios de los que forme parte y que serán tratados en el capítulo siguiente.

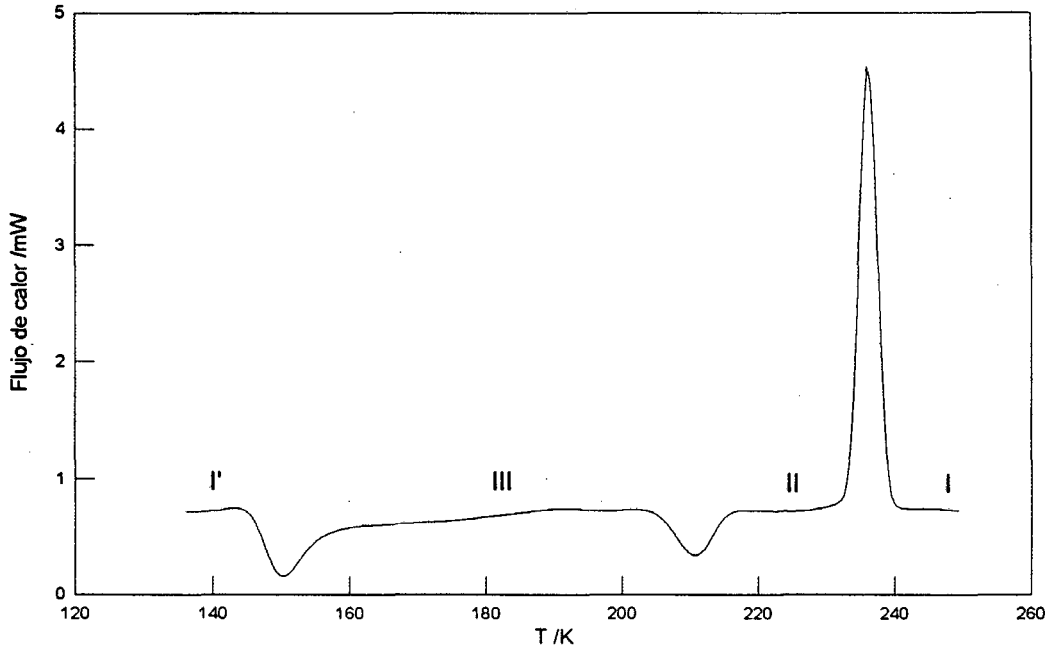


Figura III.1. Termograma de una muestra de I_1 , previamente templada a 150 K, obtenido mediante un calentamiento a $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

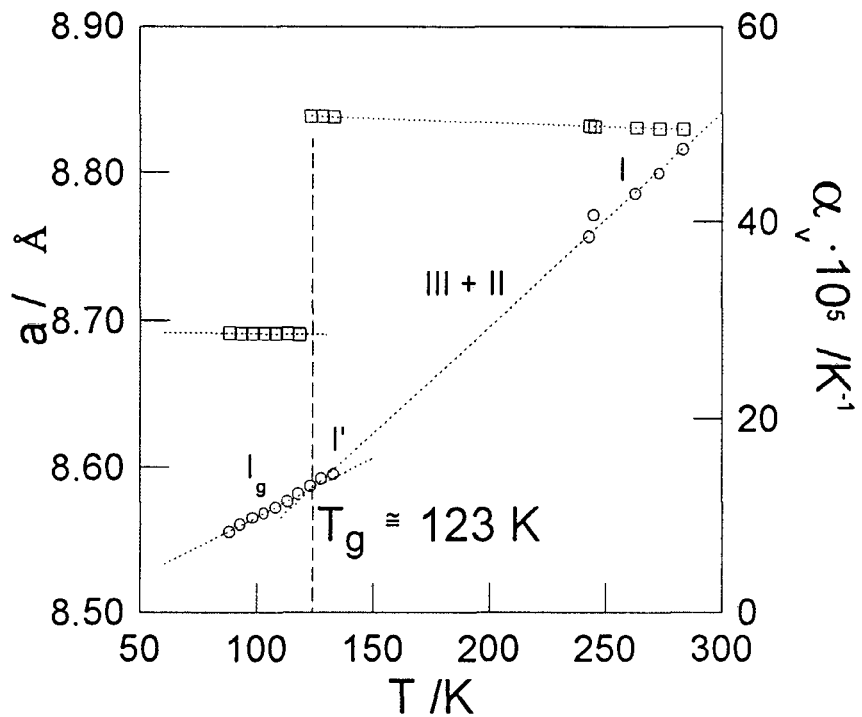


Figura III.2. Parámetro de red (O) y coeficiente de expansión térmica (□) para las fases plástica estable (fase I), plástica metaestable (fase I') y vítrea (fase I_g) de I_1 en función de la temperatura.

III.2.3. 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (I₂)

Para este compuesto, Suenaga et al. (14) han detectado una transición de fase a 60.4 K, con una variación de entalpía asociada de 177 J·mol⁻¹. Por encima de dicha temperatura, presenta una fase de simetría monoclinica (15), que a 314.4 K transiciona a una fase cúbica centrada en las caras (16). Esta fase es estable hasta 402.8 K, en que funde. En la Tabla III.4 se muestran las características térmicas y cristalográficas de I₂, encontradas en la literatura y las correspondientes a este trabajo.

El procedimiento utilizado para la purificación de esta sustancia ha consistido en la eliminación de las impurezas más volátiles que el compuesto, mediante su sublimación y recristalización. Para ello, el producto se ha manipulado en un recinto de atmósfera inerte de argón, mezclándose con *molecular sieves*. Posteriormente, se ha dispuesto en un sublimador de “dedo frío” herméticamente cerrado a 353 K por un periodo de 24 horas.

Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	$T_{I \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{I \rightarrow L}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Monoclínica (P2 ₁ /c)(Z = 4) T = 293 K: a = 5.98 (2) Å b = 11.00(3) Å c = 10.81(3) Å β = 112.4(3) °						(15)
Monoclínica (P2 ₁ /n)(Z = 4) T = 293 K: a = 6.01 Å b = 10.91 Å c = 10.18 Å β = 100.0 °						(17)
Monoclínica T = 293 K: a = 5.98 Å b = 11.00 Å c = 10.81 Å β = 112.4 °	315.2	13.7	Cúbica F (Z = 4) T = 348 K: a = 8.82 Å	403.2	4.7	(16)
	317.2	13.0		403.2	4.0	(18)
Monoclínica T = 294 K: a = 6.0773 Å b = 10.9642 Å c = 10.1125 Å β = 99.68 °	317.2		Cúbica F (Z = 4) T = 319.5 K: a = 8.838 Å			(19)
	321.2	14.5		399.2		(3)
Monoclínica T = 288 K: a = 5.985(3) Å b = 10.877(4) Å c = 10.101(4) Å β = 99.75(1) °	313.2	14.1	Cúbica F T = 356 K: a = 8.860(8) Å	398.2	4.0	(20)
Monoclínica T = 293 K: a = 6.019(3) Å b = 10.881(4) Å c = 10.132(4) Å β = 100.16(2) °	313.2	14.1	Cúbica F T = 318 K: a = 8.812(8) Å	398.0	4.0	(21)
	314.6	12.8	Cúbica F T = 338 K: a = 8.836(8) Å	401.3	4.4	(22)
Monoclínica T = 293.2 K: a = 5.982(2) Å b = 10.883(5) Å c = 10.983(4) Å β = 113.195(8) °	314.4	12.51	T = 313.2 K: a = 8.813(10) Å	402.8	4.34	Este trabajo

Tabla III.4. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a I₂.

III.2.4. 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol (I_3)

Este compuesto presenta una fase ordenada a baja temperatura de simetría tetragonal (23). Esta fase es estable hasta 356.7 K, temperatura en la que transiciona a una fase de simetría cúbica centrada en las caras (24), que funde a 474.4 K. Sus características térmicas y cristalográficas procedentes de la literatura se muestran en la Tabla III.5.

La purificación del producto se ha desarrollado en dos etapas. En la primera, se le ha sometido a un proceso de “secado”, mezclándolo con *molecular sieves* en un recinto de atmósfera inerte de argón y sumergiendo el conjunto, durante un día, en un baño mantenido a una temperatura de 343 K. Seguidamente, el producto secado se ha introducido en un sublimador de “dedo frío” herméticamente cerrado y mantenido a 393 K por un periodo de un día.

Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	$T_{I \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{I \rightarrow L}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
	354.2	23.2		470.2	5.4	(7)
	351.3	21.5	Cúbica F (Z = 4) T = 373 K: a = 8.86(5) Å	497.0	5.1	(24)
Tetragonal (Z = 2) (I $\bar{4}$) T = 293 K: a = 6.054(2) Å b = 8.666(3) Å						(23)
	359.2	19.3		468.2	3.4	(18)
Tetragonal T = 299 K: a = 6.2609 Å b = 8.5354 Å	362.2		Cúbica F T = 373.2 K: a = 8.86 Å			(19)
	358.2	21.24		473.7	4.7	(25)
Tetragonal T = 293 K: a = 6.052(2) Å b = 8.872(3) Å	357.2	23.6	T = 358 K: a = 8.866(8) Å	471.7	5.1	(22)
Tetragonal T = 313.2 K: a = 6.055(2) Å b = 8.880(2) Å	356.7	20.94	T = 363.2 K: a = 8.876(10) Å	474.4	4.72	Este trabajo

Tabla III.5. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a I_3 .

III.2.5. 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (I_4)

Este compuesto presenta una forma sólida ordenada cuya red cristalina es isoestructural a la de I_3 . A 460.7 K (22) experimenta una transición a una fase plástica, también isoestructural a la fase plástica de I_3 , que funde a 539.0 K (22). En la Tabla III.6 se consignan sus características térmicas y cristalográficas encontradas en la literatura.

Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	$T_{I \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{I \rightarrow L}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Tetragonal (Z = 2) T = 293 K: a = 6.10(2) Å c = 8.73(2) Å	354.2	23.2				(26)
Tetragonal (Z = 2)(I4) T = 293 K: a = 6.067(118) Å b = 8.779(20) Å			Cúbica F (Z = 4) T = 500 K: a = 8.963 Å			(27)
	460	43.9		539	7.1	(28)
	454	41.0		531	5.0	(9)
Tetragonal T = 293 K: a = 6.087(1) Å b = 8.757(2) Å						(29)
Tetragonal T = 299 K: a = 6.076(3) Å b = 8.780(13) Å			Cúbica F T = 501 K: a = 9.055(4) Å			(30)
	457	34.0		529	3.4	(18)
	460	36.6		542		(3)
Tetragonal T = 294 K: a = 6.079(3) Å b = 8.754(4) Å	453					(31)
Tetragonal T = 293 K: a = 6.086(2) Å b = 8.745(3) Å	460.7	40.0	Cúbica F T = 503 K: a = 8.876(11) Å	539.0	5.20	(22)

Tabla III.6. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a I_4 .

III.3. Serie II: $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{CNH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_n$

Para el compuesto II_1 no se tiene constancia de que presente ninguna fase plástica, por lo que no se va tratar en esta memoria.

III.3.1. 2-amino-2-metilpropano (II_0)

Según Finke et al. (32), esta sustancia presenta, antes de su fusión dos transiciones, una de las cuales es de tipo lambda. Sin embargo, estudios recientes de alta presión, realizados por Reuter et al. (33), han puesto de manifiesto que esta sustancia presenta un considerable polimorfismo. En la Tabla III.7 se muestran las temperaturas y variaciones de entalpía, tanto de Finke et al. como de Reuter et al. (éstos, a la presión atmosférica).

Transición	Finke et al. (32)		Reuter et al. (33)	
	T(K)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	T(K)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
λ	91.3	0.11		
IV \rightarrow III			148.3	0.45
III \rightarrow II			157.0	0.45
II \rightarrow I	202.27	6.05	199.4	5.6
I \rightarrow L	206.19	0.88	205.2	0.88(*)

Tabla III.7. Temperaturas y entalpías asociadas a los cambios de fase de II_0 . (*) tomada de Reuter et al (33).

III.3.2. 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (II_2)

Este compuesto presenta una fase sólida ordenada cuya red es monoclinica (34). A 353.5 K esta fase transiciona a una fase plástica, de simetría cúbica centrada en el

interior (22), que funde a 384.7 K. En la Tabla III.8 se exponen las características térmicas y cristalográficas procedentes de la literatura y las obtenidas en esta memoria. El proceso de purificación de este compuesto es el mismo que el utilizado para el I₂, salvo que ahora la temperatura del baño es de 343 K.

Fase II	T _{II→I} (K)	ΔH _{II→I} (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	T _{I→L} (K)	ΔH _{I→L} (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Monoclínica (Z = 4) T = 293 K: a = 8.62 Å b = 11.00 Å c = 6.10 Å β = 93.53 °	356-357			383-385		(34)
	351-353	25.2		382-385	3.0	(9)
	362	25.2		375.0	2.9	(18)
	352.9	23.5		384.1	2.78	(35)
Monoclínica T = 293 K: a = 8.613(3) Å b = 11.037(4) Å c = 6.105(2) Å β = 93.57 (1) °	352.6	23.3	Cúbica I (Z=2) T = 353 K: a = 6.753(7) Å	382.4	2.8	(22)
Monoclínica T = 313.2 K: a = 8.629(2) Å b = 11.055(4) Å c = 6.149(4) Å β = 93.70 (0) °	353.5	23.3	T = 363.2 K: a = 6.777(9) Å	384.7	2.8	Este trabajo

Tabla III.8. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a II₂.

III.3.3. 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (II₃).

Este compuesto presenta una fase sólida a baja temperatura de simetría ortorrómbica (36), que a 406.8 K (22) experimenta una transición a una fase plástica cúbica centrada en el interior (37). Esta fase funde a 442.7 K (23). En la Tabla III.9 se muestran sus características térmicas y cristalográficas encontradas en la literatura.

Fase II	T _{II→I} (K)	ΔH _{II→I} (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	T _{I→L} (K)	ΔH _{I→L} (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Ortorrónica (Z = 4)(P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁) T = 293 K: a = 8.82 Å b = 8.89 Å c = 7.80 Å	408.2			445.2-446.2		(36)
	404.2-407.2	34.2		439-442	3.0	(9)
Ortorrónica (Z = 4)(Pn2 ₁ a) T = 295 K: a = 8.844(1) Å b = 7.794(1) Å c = 8.795(1) Å	407.3		Cúbica I (Z = 2)(Im3m) T = 423 K: a = 6.876 Å	446.0		(37)
Ortorrónica (Z = 4)(Pna2 ₁) T = 293 K: a = 8.807(6) Å b = 8.872(7) Å c = 7.709(7) Å						(38)
	411.2	43.4		440.2	3.0	(18)
Ortorrónica T = 203 K: a = 8.853(3) Å b = 7.804(2) Å c = 8.800(3) Å	406.8	34.0	Cúbica I T = 408 K: a = 6.852(6) Å	442.7	3.2	(22)

Tabla III.9. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a Π_3 .

III.4. Serie III: (CH₃)_{3-n}CNO₂(CH₂OH)_n.

Desde el punto de vista de la estructura molecular, la diferencia entre los componentes de esta serie y los de la serie anterior está en la sustitución del grupo amino (-NH₂) por el grupo nitro (-NO₂).

III.4.1. 2-metil-2-nitropropano (III₀)

Este compuesto presenta tres fases previas a la fusión. Para su fase estable a más baja temperatura (fase III), no se ha encontrado todavía una estructura definida, pues según Urban et al. (39) ésta es triclinica y, según Jenau et al. (40) puede ser monoclinica o triclinica.

Por lo que se refiere a su fase sólida de alta temperatura (fase II), Urban et al. (39) obtuvieron para la misma una simetría triclinica, mientras que, de acuerdo con Jenau et

al. (40), ésta es ortorrómbica. Respecto a su fase plástica, los resultados de Urban et al. (39) propusieron una estructura ortorrómbica, mientras que Jenau et al. (40) le han asignado una simetría cúbica centrada en las caras.

En relación a todos estos resultados, es preciso comentar la posible influencia que en ellos haya tenido la elaboración de las muestras de difracción y los dispositivos empleados. Así, según Urban et al. (39), la preparación de las muestras en polvo utilizadas en los experimentos de difracción no fue la más idónea ya que mostraban "marcadas orientaciones preferenciales", hecho que conlleva a relaciones de intensidad incorrectas para las reflexiones, así como a una pobre reproducibilidad de las medidas. Teniendo en cuenta que los resultados de Jenau et al. (40) han sido obtenidos en base a mediciones concordantes realizadas con un difractómetro INEL y con un difractómetro SIEMENS D-500 y habiendo, en ambos casos, tomado las precauciones necesarias para minimizar los efectos preferenciales sobre las muestras, las estructuras que para III_0 se han utilizado en el presente trabajo, son las deducidas por estos últimos autores. Como se verá más adelante, la existencia de miscibilidad total en la fase plástica para III_0 y otros compuestos de otras series, de estructura C_F , confirman la simetría propuesta por Jenau et al. (40) para esta fase observada. En la Tabla III.10 se muestran sus propiedades térmicas y cristalográficas procedentes de la literatura, así como obtenidas en la presente memoria.

Fase III	$T_{III \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{III \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	$T_{I \rightarrow L}$ (K)	$\Delta H_{I \rightarrow L}$ (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Triclínica	215.3	4.22	Triclínica (Z=2) T = 244 K: a = 7.19 Å b = 6.22 Å c = 7.25 Å $\alpha = 90.23^\circ$ $\beta = 88.53^\circ$ $\gamma = 87.67^\circ$	260.1	4.66	Ortorrónica (Z = 2) T = 291 K: a = 6.12 Å b = 6.17 Å c = 8.79 Å	299.2	2.60	(40)
Tricli/Monocl	216.4		Ortorrónica (Z = 4) T = 243.2 K: a = 10.306(7) Å b = 10.038(7) Å c = 6.223(2) Å			Cúbica F (Z = 4) T = 2933.2 K: a = 8.809(6) Å	298.9		(41)
	216.5	4.34		260.0	4.64	Cúbica F T = 293.2 K: a = 8.792(11) Å	298.5	2.57	Este trabajo

Tabla III. 10. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a III₀.

Para su purificación, este compuesto se ha mezclado con *molecular sieves*, en atmósfera de argón a baja presión, se ha vaporizado a 303 K, y se ha recristalizado sobre una superficie a 283 K, durante unas 48 horas.

III.4.2. 2-metil-2-nitro-1-propanol (III₁)

Este compuesto presenta una fase sólida ordenada de simetría monoclinica (22), estable hasta 311.5 K, en que experimenta una transición a una fase plástica de simetría cúbica centrada en las caras (22). Esta fase funde a 363.9 K. En la Tabla III.11 se exhiben sus propiedades térmicas y cristalográficas procedentes de la literatura y las obtenidas en la presente memoria.

Fase II	T _{II→I} (K)	ΔH _{II→I} (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	T _{I→L} (K)	ΔH _{I→L} (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
	308.2-312.2	17.2		336.2	3.7	(8)
Monoclinica (Z = 12)(P2 ₁ /c) T = 293 K: a = 6.195(3) Å b = 19.116(7) Å c = 16.598(7) Å β = 90.12(2)°	407.3		Cúbica F T = 358 K: a = 8.857(10) Å	364.1	3.3	(22)
Monoclinica T = 293.2 K: a = 6.187(3) Å b = 19.103(12) Å c = 16.609(7) Å β = 90.007(13)°	311.5	14.6	Cúbica F T = 313.2 K: a = 8.803(11) Å	363.9	3.2	Este trabajo

Tabla II.11. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a III₁.

Para la purificación de este compuesto se ha seguido la misma metodología que en el caso del II₂, con el baño a una temperatura de 333-343 K y una duración de unas 24 horas.

III.4.3. 2-metil-2-nitro-1,3-propanodiol (**III**₂)

Este compuesto presenta una estructura en fase sólida de simetría monoclinica (41). En torno a 250 K (9) presenta una transición a una fase plástica, de la cual no se conoce ni la simetría ni los parámetros de la red. Esta fase funde a 420 K (9). En la Tabla III.12 se presentan sus datos térmicos y cristalográficos procedentes de la literatura.

Fase II	T _{II→I} (K)	ΔH _{II→I} (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	T _{I→L} (K)	ΔH _{I→L} (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
	250-252	25.67		420-427	3.78	(9)
Monoclinica (Z = 4)(Cc) T = 293 K: a = 8.025(1) Å b = 9.490(2) Å c = 8.960(3) Å β = 91.57 (3) °						(41)

Tabla III.12. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a **III**₂.

IV.4.4. 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol (**III**₃)

Este compuesto presenta una fase sólida a baja temperatura cuya simetría es triclinica (43). A 347.4 K experimenta una transición a una fase plástica de simetría cúbica centrada en las caras (24). Las medidas realizadas por Gowda et al. (42), Doshi et al. (24) y Murrill y Breed (9), indican que este compuesto descompone antes de que tenga lugar su fusión. En la Tabla III.13 se muestran sus características tanto térmicas como cristalográficas procedentes de la literatura, especificando como T_d la temperatura a la que tiene lugar la descomposición.

Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	T_d (K)	Ref.
	353-355	20.3		457	(9)
	347.4	22.15	Cúbica F (Z=4) T = 355 K; a = 8.89(5) Å	438	(24)
Triclínica (Z = 2)(P $\bar{1}$) T = 293 K: a = 6.203(2) Å b = 9.823(3) Å c = 6.095(2) Å α = 91.68 (1) ° β = 109.59(1) ° γ = 89.74 (1) °				438	(42)

Tabla III.13. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a **III**₃.

III.5. Serie IV: (CH₃)_{3-n}CCOOH(CH₂OH)_n.

Respecto a los compuestos con $n = 1$ (**IV**₁) y $n = 2$ (**IV**₂), se carece de datos referentes a su estructura, tanto de su fase sólida ordenada como de su fase plástica. Los únicos datos conocidos para ambos, debidos a Murrill y Breed. (43), son las propiedades térmicas expresadas en la Tabla III.4.

Compuesto	Transición		Fusión	
	T(K)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	T(K)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
IV ₁	---	---	396	---
IV ₂	425-428	38.4	467-470	3.6

Tabla III.14. Temperaturas y variaciones de entalpía de transición y fusión correspondientes al ácido 2-hidroximetil-2-metilpropanoico (**IV**₁) y al ácido 2,2-bishidroximetilpropanoico (**IV**₂), según Murrill y Breed (43).

III.5.1. Ácido 2,2-dimetilpropanoico (IV₀)

De acuerdo con Longueville et al.(43), este compuesto presenta una fase sólida de simetría triclinica. Esta fase es estable hasta que a 279.8 K, experimenta una transición hacia una fase plástica de simetría cúbica centrada en las caras, que funde a 308.7 K (33). En la Tabla III.15 se muestran sus propiedades térmicas y cristalográficas procedentes de la literatura, así como las obtenidas en este trabajo.

Para su purificación, el producto se ha mezclado con *molecular sieves* en un recinto de atmósfera de argón y posteriormente se le ha sometido a un proceso de vaporización-recristalización en un sublimador de "dedo frío" y de doble cuerpo, herméticamente cerrado, a una temperatura ambiente de 313 K. La recristalización se ha producido sobre una superficie a unos 283 K, durante un mes.

Fase II	T _{II→I} (K)	ΔH _{II→I} (kJ·mol ⁻¹)	Fase I	T _{I→L} (K)	ΔH _{I→L} (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
	280			308.4	3.5	(45)
	279.9	7.1		309.5	2.0	(46)
	280-282	8.7		308	2.5	(9)
	281.5	8.4		310.5	2.3	(47)
Triclinica (Z = 4) (P $\bar{1}$) T = 223 K: a = 9.31 Å b = 10.68 Å c = 6.56 Å α = 101.29° β = 96.05° γ = 104.7°			Cúbica F (Z=4)(F4/m 3 2m) T = 423 K: a = 6.86786) Å			(44)
	279.9	8.3		308.5	2.3	(48)
	279.8	8.6		308.7	2.1	(33)
Triclinica T = 233 K: a = 9.328(6) Å b = 10.689(7) Å c = 6.601(4) Å α = 101.53(3)° β = 96.21(3)° γ = 104.60(2)°			Cúbica F T = 293 K: a = 8.876(6) Å			Este Trabajo

Tabla III.15. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a IV₀.

III.5.2. Ácido tris(hidroximetil)etanoico (IV_3)

Este compuesto presenta una fase sólida con simetría monoclinica (49) que, a 394.7 K experimenta una transición a una fase plástica cúbica centrada en las caras (24). Doshi et al. (24), indican que este compuesto se descompone a una temperatura de 492.2 K. En la Tabla III.16 se muestran sus características térmicas y cristalográficas procedentes de la literatura

Fase II	$T_{II \rightarrow I}$ (K)	$\Delta H_{II \rightarrow I}$ (kJ.mol ⁻¹)	Fase I	T_d (K)	Ref.
	394.7	28.8	Cúbica F T = 415 K: a = 8.93(5) Å	492.2	(24)
Monoclinica (Z= 8) (I2/a) T = 293 K: a = 10.417(1) Å b = 5.727(1) Å c = 22.774(2) Å $\beta = 98.05(1)^\circ$					(49)

Tabla III.16. Propiedades térmicas y cristalográficas correspondientes a IV_3 .

III.6. Estudio Comparativo

Con la finalidad de proporcionar una visión global de las propiedades térmicas y cristalográficas de todos estos compuestos, se mostrará a continuación el comportamiento de las mismas para las diferentes series.

Desde el punto de vista térmico, este comportamiento se refleja en la evolución, dentro de cada serie, de la temperatura y las variaciones de las entropías de transición y fusión mostradas en las Figuras III.3 y III.4, respectivamente. Se observa un aumento gradual de las temperaturas de transición y de fusión a medida que crece el número n de grupos

hidroximetilo ($-\text{CH}_2\text{OH}$) de la molécula, presentando el valor más elevado de estas magnitudes, para igual número de dichos radicales, los compuestos de la serie IV, mientras que el más bajo corresponde a los de la serie III.

Respecto a las variaciones de entropía asociadas a las transiciones a la fase plástica (Figura III.4), se observa también una tendencia a aumentar con el número n , aunque las series III y IV presentan un máximo. En cambio, las variaciones de entropía correspondientes a la fusión, además de presentar para un mismo compuesto un valor inferior al de la transición (propiedad intrínseca de los cristales plásticos), se mantienen prácticamente constantes independientemente del compuesto y de la serie considerados.

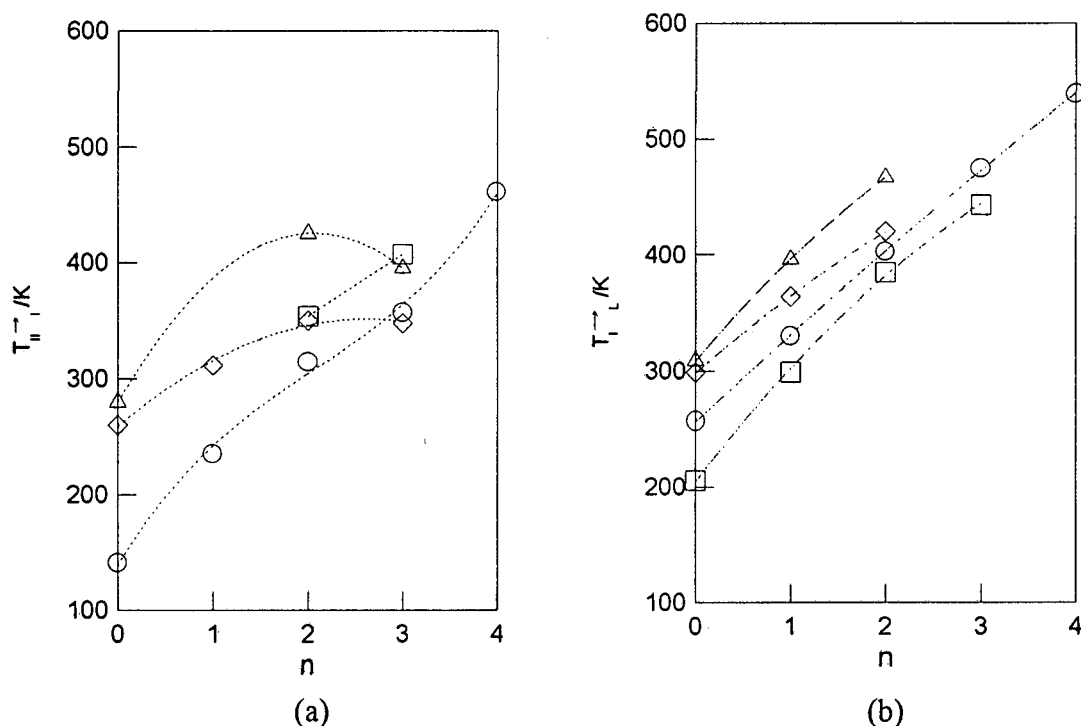


Figura III.3. Evolución de las temperaturas correspondientes a la transición (a) y a la fusión (b) de los compuestos de las series I (o), II (□), III (◇) y IV (Δ), en donde n es el número de grupos hidroximetilo ($-\text{CH}_2\text{OH}$) de la molécula.

Este aspecto evolutivo de la variación de la entropía es explicable teniendo en cuenta que ésta está directamente relacionada con la diferencia de orden entre las dos fases implicadas en la transición, y que este orden está determinado por el tipo de interacción

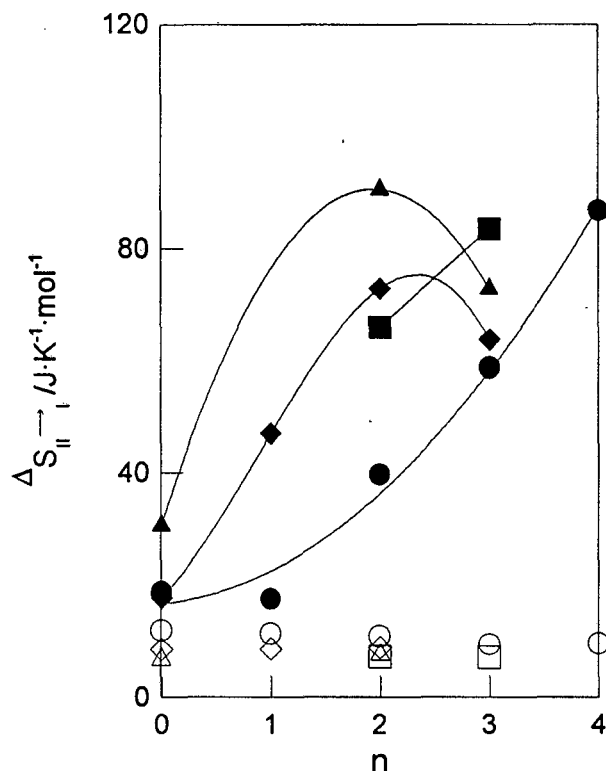


Figura III.4. Evolución de las variaciones de entropía correspondientes a la transición (símbolos llenos) y a la fusión (símbolos vacíos) de los compuestos de las series I (o), II (□), III (◇) y IV (Δ), en donde n es el número de grupos hidroximetilo (-CH₂OH) de la molécula.

intermolecular en cada fase, de manera que cuanto más fuerte sea ésta, menor será el grado de desorden. Según Hasebe et al. (50-51), en las fases sólidas de los compuestos tratados, un factor que contribuye a su desorden es la rotación de los grupos metilo (-CH₃). Por lo tanto, conforme disminuye el número de estos grupos, aumenta el número n de grupos hidroximetilo (-CH₂OH), que son los capaces de formar enlaces intermoleculares fuertes por puente de hidrógeno, por lo que es de esperar una mayor variación en la entropía de transición, tal y como se refleja en la Figura III.4.

Por lo que se refiere a la variación de las entropías de fusión, se observa que en su evolución no se reflejan las posibles diferencias que, en cuanto a interacción, puedan existir entre los diferentes compuestos. No obstante, el hecho de que las moléculas de la serie I sean las de mayor simetría globular, dada la menor diferencia en tamaños que presentan los grupos -CH₃ y -CH₂OH entre sí respecto a los otros grupos

diferenciadores, comporta que el número de orientaciones que han de adquirir (o simular) en la fase plástica (de alta simetría) para poder ocupar los nudos de su estructura cristalina sea menor que el que necesitan las restantes moléculas, con lo cual el grado de desorden de estas moléculas más globulares es menor que en las otras y, en consecuencia, mayor va a ser su variación de entropía en la fusión. Este hecho también queda plasmado en la Figura III.4.

Por otra parte, desde el punto de vista cristalográfico, el coeficiente de compacidad ξ constituye una herramienta muy útil para obtener información sobre el grado de interacción intermolecular. Este coeficiente ha sido obtenido, para los miembros de las cuatro series de los que hay información disponible, por Tamarit et al. (52) combinando los datos de modelización molecular junto con los datos cristalográficos. En la Figura III.5 se presentan los valores de ξ para dichos compuestos en su fase plástica en función de su volumen molecular V_m . En la misma se observa la existencia de dos regiones diferenciadas: una ocupada por los compuestos I_o , III_o , IV_o y III_1 , en los cuales las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno no son relevantes y otra ocupada por el resto de los compuestos, con valores del coeficiente de empaquetamiento más elevados, en los cuales dichas interacciones juegan un papel importante en su estructura cristalina.

Respecto a I_o y a III_o , las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno son nulas, como consecuencia de que sus moléculas no contienen radicales susceptibles de presentar este tipo de interacciones. Por lo que a III_1 y IV_o se refiere, si bien su molécula les permite formar este tipo de enlaces, éstos o bien tienen un carácter intramolecular, caso de III_1 (53), o bien se invierten en la formación de dímeros, caso de IV_o (54-55).

Además, Tamarit et al. (52) han comprobado que para otros cristales plásticos, en cuya estructura molecular no existen grupos susceptibles de presentar enlaces por puente de hidrógeno, su coeficiente de compacidad cae en la zona inferior de la Figura III.5. En cambio, todos los compuestos estudiados, cuya estructura molecular permite la presencia de enlaces por puente de hidrógeno en su fase plástica, presentan unos valores de ξ superiores a los de los compuestos donde este tipo de enlace no es relevante, ocupando la región sombreada superior de la Figura III.5. Evidentemente, las dos zonas no están claramente separadas, sino que como ya se ha comentado en el párrafo anterior, existen materiales moleculares en los que la interacción por puente de

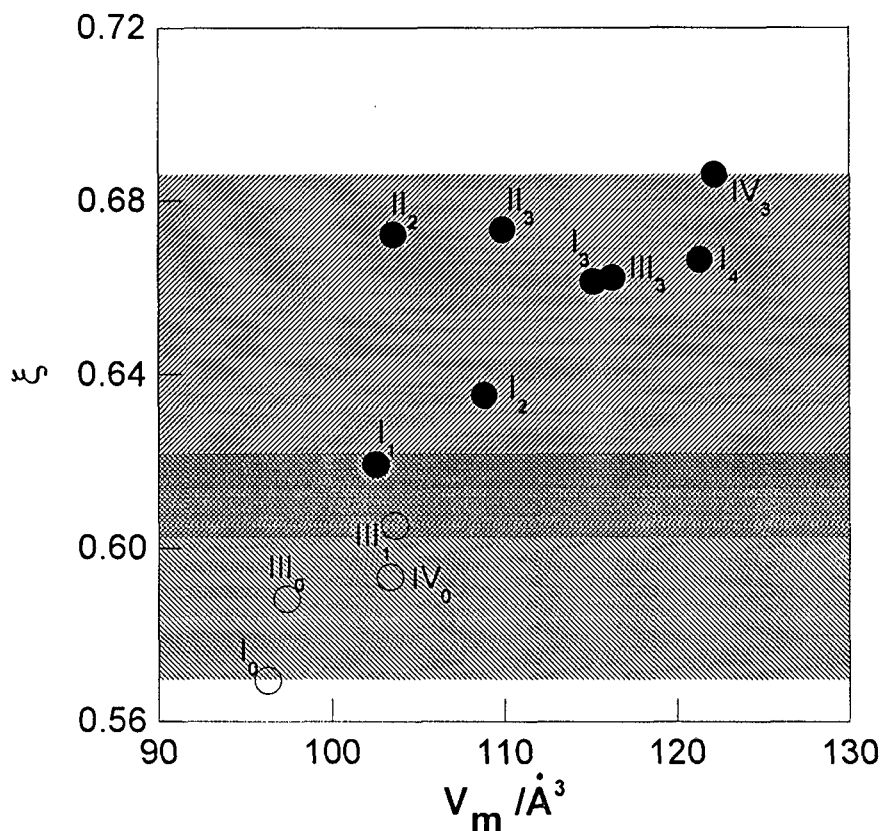


Figura III.5. Evolución de ξ en función del volumen molar (V_m) para los compuestos de las series estudiadas en su fase ODIC.

hidrógeno es incipiente, constituyéndose así una zona de transición entre las zonas de marcada diferencia.

En esta figura también se ponen de manifiesto otros dos aspectos importantes relativos al empaquetamiento. Por un lado, ξ es un parámetro independiente del volumen molecular V_m , pues se observa que, por ejemplo, $\text{II}_2 - \text{II}_3$, $\text{III}_3 - \text{I}_4$ ó $\text{III}_0 - \text{IV}_0$ son pares de compuestos con valores de ξ similares y V_m diferentes. Por otro, para valores de V_m similares, ξ puede variar considerablemente, dependiendo del número de radicales moleculares con capacidad para formar interacciones por puente de hidrógeno, así como la intensidad de las mismas, como, por ejemplo, $\text{I}_2 - \text{II}_3$ y $\text{I}_4 - \text{IV}_3$.

Finalmente, en la Figura III.6 se analiza el comportamiento de la compacidad, ξ , dentro de cada una de las series, en función del número n de grupos hidroximetilo de cada molécula, tanto en la fase sólida (Figura III.6a) como en la fase plástica (Figura III.6b).

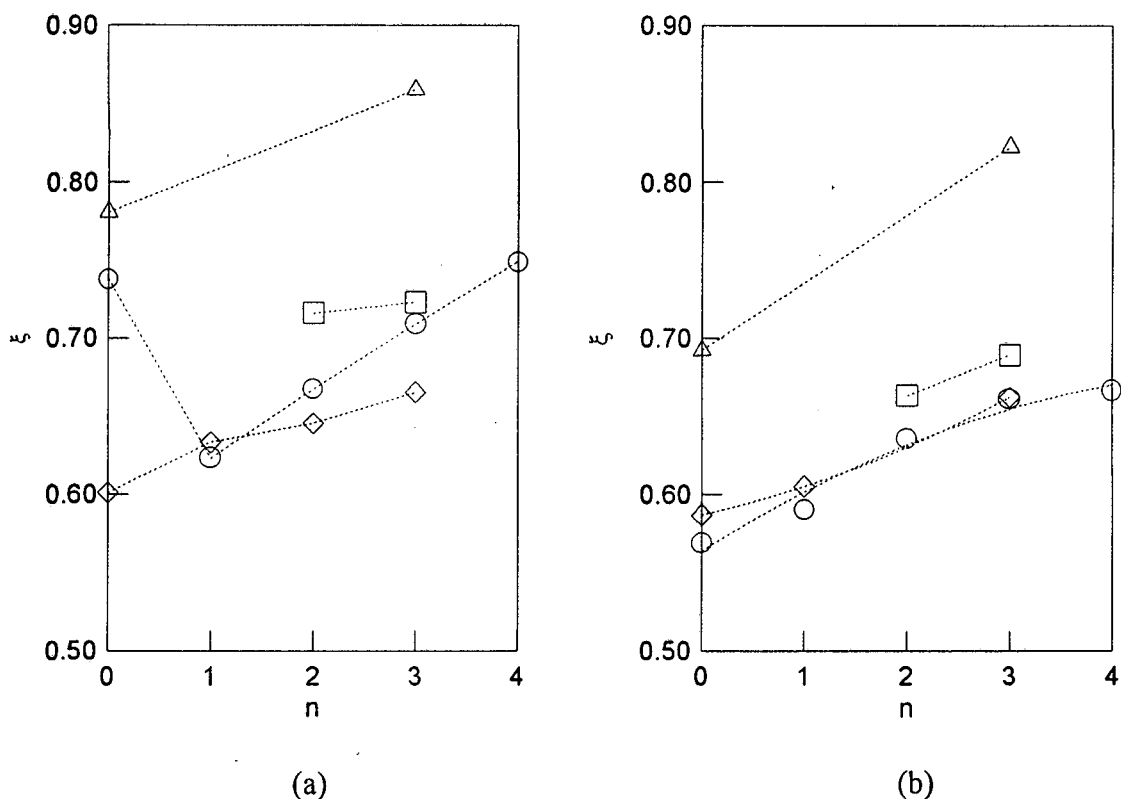


Figura III.6. Evolución de la compactidad en función del número n de grupos hidroximetilo moleculares para las sustancias pertenecientes a las series I (o), II (\square), III (\diamond) y IV (Δ), en sus fases sólidas (a) y en sus fases plásticas (b). El código de símbolos es el mismo que el de la Figura III.3.

En ambas fases se observa que ξ aumenta dentro de cada serie a medida que aumenta n . El único comportamiento anómalo respecto a esta tendencia lo presenta I_0 en su fase sólida, cuyo valor de compactidad en esta fase no sigue la tendencia general del resto de los componentes de su serie. El hecho de que esta sustancia, en condiciones ordinarias, se muestre en fase gaseosa hace que los datos cristalográficos necesarios para calcular su compactidad en fase sólida sean difíciles de obtener y, por tanto, no del todo fiables. Para la fase sólida de los compuestos tratados, Eilerman y Rudman (29) y Schroetter y Bougeard (56) también han puesto de manifiesto que su estructura está gobernada por fuertes interacciones por puente de hidrógeno. La intensificación de dichas interacciones dentro de cada serie, a medida que crece n , puede explicar el comportamiento observado para la compactidad, admitiendo que según exista mayor presencia de grupos hidroximetilo en la molécula, su volumen aumentará en una

proporción mayor de la que lo hace el volumen que la molécula ocupa en la red, ya que éste está gobernado por la intensidad creciente de las interacciones intermoleculares.

Respecto a las fases plásticas, tal y como se ve en la Figura III.6a, el comportamiento de ξ es similar al de las sólidas. Si bien inicialmente Benson et al (3) indicaron, en base a estudios de espectroscopía infrarroja, que en ellas no había enlaces por puente de hidrógeno, pues se habrían roto al tener lugar la transición sólido-plástico, investigaciones posteriores han demostrado todo lo contrario. Entre ellas, cabe citar las realizadas por espectroscopía Raman de Granzow (57) y las de relajación dieléctrica de Würflinger (58) y Tamarit et al.(59). Asimismo, los estudios de compacidad, tanto en los componentes de estas series como en algunas de sus aleaciones binarias, realizados por Barrio (22), también concluyen que las interacciones por puente de hidrógeno están presentes en sus fases plásticas, jugando un papel importante en la miscibilidad de las aleaciones. Ahora bien, al contrario de lo que ocurre en las fases sólidas ordenadas, su presencia en las fases plásticas (orientacionalmente desordenadas) les confiere un carácter dinámico e isótropo.

También en la Figura III.6 se observa que la compacidad para cualquier sustancia pura es mayor en la fase sólida que en la fase plástica. El hecho de que en la fase plástica las moléculas pasen a ocupar una red de mayor simetría que en la fase ordenada, hace que tengan mayor libertad de orientación. Este hecho da lugar a una densidad espacial menor debido a la necesidad de un mayor volumen promedio ocupado por la molécula. Además, el desorden orientacional genera la pérdida de interacciones en direcciones privilegiadas de la red y, en consecuencia, una disminución de la interacción por puente de hidrógeno.

Referencias

- (1) Enokido, H., Shinoda, T., Mashiko, Bul. Chem. Soc. Japan, **42**; 84 (1969).
- (2) Mones, A.H., Post, B., J. Chem. Phys., **20**; 755 (1952).
- (3) Benson, D.K., Burrows, R.W., Webb, J.D., Solar Energy Materials, **13**; 133 (1986).
- (4) Aston, J.G., Messerley, G.H., J. Amer. Chem. Soc., **58**; 2534 (1936).
- (5) Rudman, R., Post, B., Molecular Crystals, **3**; 95 (1968).
- (6) Silver, L., Rudman, R., J. Phys. Chem., **74**; 3134 (1970).
- (7) Salud, J., Barrio, M., López, D.O., Tamarit, J.Ll., Alcobé, X., J. Appl. Cryst., **31**; 748 (1998).
- (8) Carpenter, G.B., Acta Cryst., **B25**; 163 (1969).
- (9) Murrill, E., Breed, L., Thermochimica Acta, **1**; 239 (1970).
- (10) Waldinger, R. Tesis de Diplomatura. Universidad de Bóchum. (1990).
- (11) Adachi, K., Suga, H., Seki, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**; 1073 (1968).
- (12) Foulon, M., Amoureux, J.P., Sauvajol, J.L., Cavrot, J.P., Muller, M., J. Phys. C Solid State, **17**; 4213 (1984).
- (13) Amoureux, J.P., Noyel, G., Foulon, M., Bée, M., Jorat, L., Mol. Physics, **52**; 161 (1984).
- (14) Suenaga, K., Kamae, R., Matsuo, T., Suga, H., **IUPAC Conference. Como (Italia)**.(1990).
- (15) Zanetti, R., Acta Cryst., **14**; 203 (1961).
- (16) Frank, H.P., Krzemicki, K., Vollenkle, H., Chemiker Zeit., **97**; 206 (1973).
- (17) Nakano, E., Hirotsu, K., Shimada, A., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**; 3367 (1969).
- (18) Mayer, D., Achard, P., Elegant, L., **XVI Calorimétrie et Analyse Thermique. Journées de Montpellier**. p. 481.20-21-22 mai. (1985).
- (19) Chandra, D., Barrett, C.S., Benson, D.K., Adv. X-Ray Analysis, **29**; 305 (1986).
- (20) Barrio, M., Font, J., López, D.O., Muntasell, J., Tamarit, J.Ll., Chanh, N.B., Haget, Y., J. Chimie Physique, **87**; 1835 (1990).
- (21) López, D.O. **Polimorfismo en Cristales Plásticos. Sistema Binario Pentaeritritol-Neopentilglicol**. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. (1990).
- (22) Barrio, M. **Miscibilidad en Fase Plástica. La Sincristalización entre los Derivados del Neopentano**. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. (1993).

- (23) Eilerman, D., Lippmann, R., Rudman, R., Acta Cryst., B39; 263 (1983).
- (24) Doshi, N., Furman, M., Rudman, R., Acta Cryst., B29; 143 (1973).
- (25) Suenaga, K., Matsuo, T., Suga, H., Thermochimica Acta, 163; 263 (1990).
- (26) Lewellyn, F.J., Cox, E.G., Goodwin, J.H., J. Chem. Soc., 883 (1937).
- (27) Nitta, I., Watanabe, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 13; 28 (1938).
- (28) Nitta, I., Proc. Japan. Acad., 26; 25 (1950).
- (29) Eilerman, D., Rudman, R., Acta Cryst., B35; 2458 (1979).
- (30) Chandra, D., Fitzpatrick, J.J., Jorgensen, G., Adv. X-Ray Analysis, 28; 353 (1985).
- (31) Semmingsen, D., Acta Chem. Scandinavica, A42; 279 (1988).
- (32) Finke, H.L., Messereley, J.F., Todd, S.S., J. Chem. Thermodynamics, 4; 359 (1972).
- (33) Reuter, J., Büsing, D., Tamarit, J.Ll., Würflinger, A., J. Mater. Chem., 7; 41 (1997).
- (34) Rose, H.A., van Camp, A., Annal. Chem., 28; 1790 (1956).
- (35) Ying, Z., Yang, M.L., Thermochimica Acta, 169; 263 (1990).
- (36) Rose, H.A., van Camp, A., Anal. Chem., 27; 1356 (1955).
- (37) Eilerman, D., Rudman, R., J. Chem. Phys., 72; 5656 (1980).
- (38) Kendi, E., Zeit. Krist., 160; 139 (1982).
- (39) Urban, S., Tomkowicz, Z., Mayer, J., Waluga, T., Acta Phys. Polonica, A48; 61 (1975).
- (40) Jenau, M., Reuter, J., Tamarit, J.Ll., Würflinger, A., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 1899 (1996).
- (41) Marr III, H.E., Kruger, G.J., Stewart, J.M., Acta Cryst., B33; 2886 (1977).
- (42) Gowda, D.S., Rudman, R., J. Chem. Phys., 77; 4671 (1982).
- (43) Murrill, E., Breed, L., Ann. Summ. Report, 1. Midwest Research Institute. Kansas City. (1969).
- (44) Longueville, W., Fontaine, H., Baert, F., Odou, G., Acta Cryst., A34; S188 (1978).
- (45) Kondo, S., Oda, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 27; 567 (1954).
- (46) Suga, H., Sugisaki, M., Seki, S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1; 377 (1966).
- (47) Longueville, W., Fontaine, H., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 32; 73 (1976).
- (48) Bée, M., Longueville, W., Amoureux, J.P., Fouret, R., J. Physique, 47; 305 (1986).
- (49) Eilerman, D., Rudman, R., Acta Cryst., B35; 2768 (1979).
- (50) Hasebe, T., Chihara, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 54; 2583 (1981).
- (51) Hasebe, T., Nakamura, N., Chihara, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 57; 179 (1984).

- (52) Tamarit, J.Ll., Barrio, M., López, D.O., Haget, Y., J. Appl. Cryst., **30**; 118 (1997).
- (53) Lipdzynska-Kochany, E., Urbanski, T., Can. J. Chem., **55**; 2504 (1977).
- (54) Namba, Y., Oda, H. T., Bull. Chem. Soc. Japan, **25**; 225 (1952).
- (55) Hasebe, T., Soda, G., Chihara, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **54**; 2583 (1981).
- (56) Schroetter, S., Bougeard, D. Dyn. Mol. Cryst., **46**; 213 (1987).
- (57) Granzow, B., J. Mol. Structure, **381**; 127 (1996).
- (58) Würflinger, A., Int. Rev. Phys. Chem., **12**; 89 (1993).
- (59) Tamarit, J.Ll., Pérez-Jubindo, M.A., de la Fuente, M.R., J. Phys. Cond. Matter, **9**; 5469 (1997).