

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Iminas derivadas del bencilo : estructura cristalina y
configuración absoluta**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Isabel Fonseca Mogro

DIRECTOR:

Sagrario Martínez Carrera

Madrid, 2015

María Isabel Fonseca Mogro

TP
1981
026



* 5 3 0 9 8 5 4 6 9 4 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-10-044091-3

IMINAS DERIVADAS DEL BENCILO: ESTRUCTURA CRISTALINA
Y CONFIGURACION ABSOLUTA

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



BIBLIOTECA

© María Isabel Fonseca Mogro
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-26-1981

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

IMINAS DERIVADAS DEL BENCILO: ESTRUCTURA CRISTALINA
Y CONFIGURACION ABSOLUTA

Ítesis
para optar al Grado de Doctor
por

María Isabel Fonseca Mogro

dirigida por la
Dra. D.^a Sagrario Martínez Carrera

Instituto de Química-Física «Rocasolano», C.S.I.C.

Madrid, 1980

- 1 -

... el científico que trabaja en una situación histórica particular debe aprender a reconocer el error y a convivir con él, teniendo siempre presente que él mismo está sujeto a añadir nuevos errores en cualquier etapa de la investigación.

P.K. Feyerabend

Esta memoria ha sido dirigida por la Dra. Da. Sagrario Martínez Carrera, Profesora de Investigación del Departamento de Rayos X del Instituto de Química Física "Rocasolano", del C.S.I.C. de Madrid. Quiero expresarle desde aquí, mi más sincero agradecimiento por la ayuda prestada.

Mi gratitud para el Profesor D. Severino García Blanco, Jefe del Departamento de Rayos X de dicho Instituto, así como para todas las personas que trabajan en este Departamento, quienes con sus consejos y su actitud hicieron posible la realización de este trabajo. Quiero mencionar especialmente a los Drs. María de la Concepción Foces y Félix H. Cano por sus frecuentes sugerencias y valiosa ayuda y al Dr. Martín Martínez Ripoll por su ayuda en el manejo de los programas de cálculo.

Hago extensivas las gracias a la Srta. Josefina Marquerie y al Sr. D. Aitor Méndez por la elaboración de las figuras y los gráficos. Finalmente mi más profunda gratitud a la Srta. María Isabel Izquierdo por su inestimable colaboración.

Los cristales fueron amablemente cedidos por el Profesor D. Rafael Pérez Ossorio, Catedrático de "Mecanismo de las Reacciones Orgánicas" de la Universidad Complutense de Madrid, a quien quedo profundamente agradecida.

- iii -

Todos los cálculos han sido realizados tanto en el Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación (Madrid), en un ordenador UNIVAC 1108, como en la Junta de Energía Nuclear (Madrid), en un ordenador UNIVAC 1100. Quiero que conste mi reconocimiento al personal de ambos Centros por permitirme utilizar ambos ordenadores y por las facilidades dadas para su uso.

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	1
2. EXPERIMENTAL	4
2.1. <u>Tamaño del cristal y elección de la radiación</u>	6
2.2. <u>Constantes cristalográficas</u>	8
2.3. <u>Simetría y grupo espacial</u>	8
2.4. <u>Recogida de datos</u>	12
3. RESOLUCION DE LAS ESTRUCTURAS	17
3.1. <u>Problema de las fases</u>	18
3.2. <u>Síntesis de Fourier y síntesis de diferencias</u>	22
3.3. <u>Refinamiento: parámetros atómicos</u>	24
4. CONFIGURACION ABSOLUTA	39
4.1. <u>Importancia</u>	40
4.2. <u>Determinación</u>	50

5.	DESCRIPCION Y DISCUSION DE LAS ESTRUCTURAS	57
5.1.	<u>Relación de los parámetros obtenidos en la resolución de las estructuras</u>	58
5.2.	<u>Estudio comparativo de la geometría de las moléculas de los tres compuestos</u>	79
5.3.	<u>Estructura molecular</u>	95
5.4.	<u>Estructura cristalina</u>	97
6.	CONCLUSIONES	101
7.	BIBLIOGRAFIA	105

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

La cristalografía estudia la estructura atómica de la materia. Lo que los científicos en este campo buscan es comprender como la distribución espacial de los átomos y sus interacciones influyen sobre las propiedades de la materia. Una vez que se ha averiguado la relación entre estructura y propiedades es posible, a menudo, diseñar nuevos materiales tales como productos químicos, drogas, aleaciones o polímeros, con propiedades específicas.

Uno de los métodos más utilizados en el estudio de monocristales son los rayos X debido a que su longitud de onda ($\approx 1 \text{ \AA}$) es aproximadamente la misma que los radios de los átomos en los cristales y, como consecuencia de ello, son difractados al atravesar un cristal, del mismo modo que lo es la luz visible cuando atraviesa rendijas muy estrechas.

Propósito de este trabajo.

Los tres compuestos que se estudian son iminas derivadas del bencilo. Su síntesis, así como el estudio por Espectroscopía de Infrarrojos han sido realizados en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (1,2,3,4). Como se ha comprobado experimentalmente muchas iminas N-sustituidas ópticamente activas, con el centro quiral contiguo al átomo de nitrógeno, experimentan mutarrotación cuando se observan puras o inmediatamente después de disueltas en determinados disolventes. Este fenómeno se atribuyó al establecimiento del equilibrio entre los isómeros sin y anti. Sin embargo, al estudiar una serie de iminas derivadas del bencilo (5) se observó que los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear no sufrían variación alguna y, por lo tanto, no podía atribuirse la mutarrotación a la causa anteriormente citada. Para

Intentar explicar este fenómeno, así como averiguar la existencia de un posible efecto de conjugación en la secuencia $O=C(7)-C(8)=N$ y determinar la configuración absoluta de las iminas ópticamente activas, es por lo que se ha realizado este trabajo. Dos han sido, además de la determinación de sus estructuras cristalinas, los objetivos fundamentales de esta investigación :

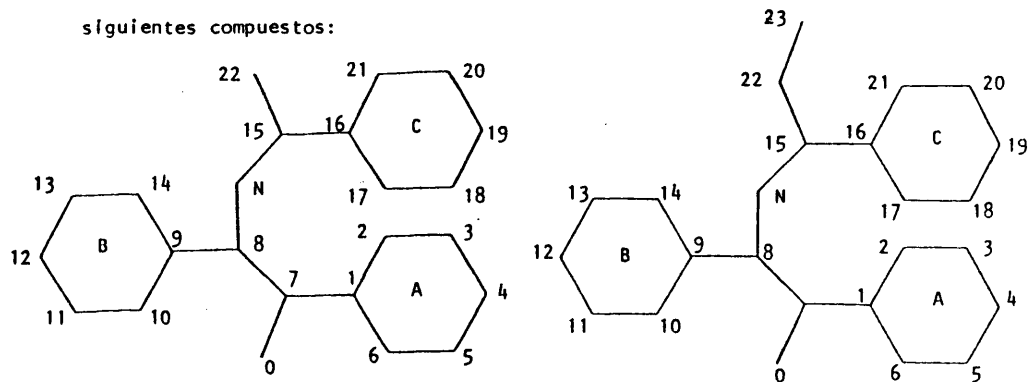
- Determinar la configuración absoluta de los compuestos ópticamente activos
- Averiguar la existencia de un posible efecto de conjugación entre los dobles enlaces $O=C(7)-C(8)=N$.

4

2. EXPERIMENTAL

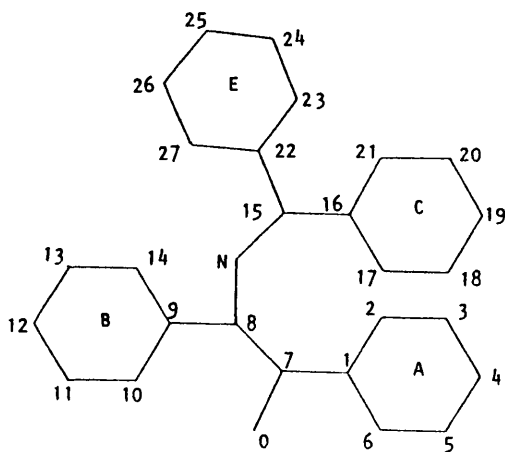
2. EXPERIMENTAL

En esta memoria se describe el estudio estructural realizado sobre los siguientes compuestos:



COMPUESTO I (+)-N-(1-feniletíl)-1-benzoil
bencilidenimina.

COMPUESTO II (-)-N-(1-fenilpropil)-1-benzoil
bencilidenimina.



COMPUESTO III. N-(difenilmetil)-1-benzoilbencilidenimina

Fig. 1

A partir de ahora la referencia a dichos compuestos se hará como COMPUESTO I, COMPUESTO II y COMPUESTO III, respectivamente.

2.1. Tamaño del cristal y elección de la radiación.

La elección del tamaño adecuado de un cristal debe basarse en el equilibrio entre varios factores contradictorios. Así

- el efecto de absorción de los rayos X por el cristal produce una disminución de la intensidad que viene dada por

$$I = I_0 e^{-\mu \tau} \quad (1)$$

donde I_0 es la intensidad inicial, τ el espesor del cristal y μ el coeficiente de absorción lineal. Este viene definido, para una longitud de onda dada, en función de la composición del cristal y de su densidad

$$\mu_\lambda = \rho \sum \left(\frac{P_n}{100} \right) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_\lambda \quad (2)$$

siendo $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_\lambda$ el coeficiente másico de absorción.(6)

- las intensidades de los rayos difractado por un cristal dado son proporcionales a su volumen: según esto, interesaría seleccionar un cristal del mayor tamaño posible, pero debido al efecto de absorción se produce un compromiso entre ambos factores; de ahí la búsqueda del tamaño óptimo (6) el cual es función del coeficiente de absorción lineal y, por lo tanto, de la longitud de onda, y viene dado por

$$t_{opt} = \frac{2}{\mu} \quad (3)$$

No sólo el tamaño, también la forma es un factor importante en la selección de un cristal, ya que

- debe ser bañado por el haz de rayos X lo más uniformemente posible, y
- el recorrido del rayo en su interior debe ser aproximadamente el mismo en todas las direcciones.

Esto sin embargo difícilmente se consigue y en la mayoría de los casos el

crystalógrafo debe trabajar con cristales que se alejan grandemente del ideal.

En la tabla 1 se dan la forma y dimensiones de los cristales utilizados en la resolución de las estructuras.

Tabla 1. Forma y tamaño cristalino.

	COMPUESTO I	COMPUESTO II	COMPUESTO III
Forma	Prismática	Prismática	Prismática
Tamaño (mm)	0.43x0.32x0.14	0.10x0.41x0.41	0.48x0.27x0.16
Tamaño óptimo	0.351	0.333	0.350(λ Cu) 2.567(λ Mo)
μ (cm^{-1})	5.69	6.01	5.71 0.78

La radiación utilizada fué Cu K_{α} para los COMPUESTOS I y II y Mo K_{α} para el COMPUESTO III, aunque posteriormente se utilizó radiación de Cu al presentar dificultades el refinamiento de los parámetros atómicos a partir de los datos obtenidos con radiación de Mo. El motivo de esta elección se debió a que en los dos primeros se determinará la configuración absoluta y su estudio se basa en la dispersión anómala de los átomos; como ésta es muy pequeña en los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno, conviene elegir aquella radiación cuyo poder dispersor sea el más elevado (en este caso Cu). En el COMPUESTO III, al no poseer la molécula carbono asimétrico, no existen enantiómeros y, en principio, puede utilizarse la radiación de Mo. Esto confirma la importancia que tiene la radiación empleada, que aunque en teoría haya sido elegida correctamente, a veces hay que repetir las medidas con otra radiación, en orden a obtener mejor precisión en los resultados.

2.2. Constantes cristalográficas

De un estudio previo mediante diagramas de Weissenberg y precesión se dedujeron el sistema cristalino, las dimensiones de la celdilla y el grupo espacial. La confirmación de estos resultados se realizó en un difractor automático de cuatro círculos (Philips, PW1100) (7) y las constantes de la celdilla se refinaron por mínimos cuadrados utilizando cierto número de reflexiones significativas (31, 34 y 33, respectivamente). Los valores obtenidos y las correspondientes desviaciones típicas se muestran en la tabla 2.

El número de moléculas existentes en la celdilla unidad (Z) se puede estimar a partir de la relación empírica $Z = (V/18) : N$ (8) donde V es el volumen de la celdilla y N el número de átomos no hidrógenos en la molécula. El valor obtenido para los tres compuestos fué el de cuatro moléculas por celdilla unidad. Conocido el contenido de la celdilla unidad se puede calcular el valor de la densidad a partir de la fórmula

$$d = \frac{Z \cdot x \cdot P_m \cdot 1.66 \cdot 10^{-24}}{V \cdot 10^{-24}} \quad (4)$$

En la tabla 2 se indican los valores de V, Z y d, para los tres compuestos.

2.3. Simetría y grupo espacial

COMPUESTO I

En los diagramas oscilatorio y Weissenberg se ponen de manifiesto tres planos de simetría perpendiculares entre sí : esto indica que el cristal pertenece al grupo de Laue $m\bar{3}m$ y, por lo tanto, al sistema ortorrómbico.

Del estudio de las extinciones sistemáticas se deducen los elementos

Tabla 2. Datos cristalográficos

	COMPUESTO I	COMPUESTO II	COMPUESTO III
Fórmula	$C_{22}H_{19}NO$	$C_{23}H_{21}NO$	$C_{27}H_{21}NO$
Pm	313.3	327.4	375.5
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_1/n$
a	18.7542(9) Å	19.188(2) Å	15.347(2) Å
b	10.2589(4)	9.2573(5)	9.0877(5)
c	9.1836(3)	10.739(1)	15.205(1)
β	90°	100.190(8)°	100.850(6)°
V	1766.9(1) Å ³	1877.5(5) Å ³	2082.7(5) Å ³
Z	4	4	4
F(000)	664	696	792
D (g.cm ⁻³)	1.178	1.158	1.175

de simetría del cristal y, por consiguiente, el grupo espacial:

- las reflexiones generales (hkl) nos dan información sobre el tipo de red
- las reflexiones axiales (h00, 0k0, 00l) nos informan sobre los ejes helicoidales
- las reflexiones basales (hk0, 0kl, h0l) permiten determinar la presencia de planos de deslizamiento.

La determinación de las extinciones se llevó a cabo sobre diagramas de precesión y Weissenberg. Su observación condujo a los siguientes resultados:

1 - Reflexiones generales : aparecen en todos los órdenes

2 - Reflexiones axiales : aparecen cuando

$$h00 \rightarrow h = 2n$$

$$0k0 \rightarrow k = 2n$$

$$00l \rightarrow l = 2n$$

3 - Reflexiones basales : aparecen en todos los órdenes

De lo anterior se deduce :

de 1) la red es primitiva

de 2) existen tres ejes helicoidales binarios (2_1) en las direcciones a, b, c

de 3) no existen planos de deslizamiento.

El grupo espacial correspondiente a estos elementos de simetría es inequívocamente el $P2_12_12_1$, no centrosimétrico y con cuatro posiciones generales equivalentes de coordenadas (9)

$$\begin{array}{ccccccc} x, & y, & z & 1/2-x, & \bar{y}, & 1/2+z \\ 1/2+x, & 1/2-y, & \bar{z} & \bar{x}, & 1/2+y, & 1/2-z \end{array}$$

COMPUESTO II

Tanto el sistema cristalino como el grupo espacial al que pertenece este compuesto se determinaron en los diagramas de precesión y Weissenberg y se confirmaron con las reflexiones medidas en el difractómetro. De ellos se deduce la existencia de un eje binario que coincide con el eje cristalográfico b , y un plano de simetría perpendicular a este eje. El cristal presenta la simetría del grupo de Laue $2/m$ propia del sistema monoclinico. La observación de las extinciones sistemáticas dió los siguientes resultados :

- 1 - Reflexiones generales : aparecen en todos los órdenes
- 2 - Reflexiones axiales : $h00$ y $00l$ aparecen en todos los órdenes

$$0k0 \text{ aparece para } k = 2n$$

- 3 - Reflexiones basales : aparecen en todos los órdenes, de donde se deduce

- 1) red primitiva
- 2) existencia de un eje helicoidal, 2_1 , paralelo al eje b .
- 3) no existen planos de deslizamiento.

Dos grupos espaciales cumplen estas condiciones: el $P2_1$ no centrosimétrico y el $P2_1/m$ centrosimétrico(9). Al tener el compuesto un átomo de carbono asimétrico su estructura no puede tener centro de simetría, luego el grupo espacial es el $P2_1$, no centrosimétrico, lo que fué confirmado al aplicar el test estadístico de centro de simetría al conjunto de intensidades.

Las posiciones generales equivalentes de este grupo espacial son :

$$x, y, z \quad \bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$$

y esto nos indica que puesto que existen cuatro moléculas en la celdilla unidad, ha de haber dos moléculas independientes en la unidad asimétrica.

COMPUESTO III

Las extinciones sistemáticas observadas en los diagramas Weissenberg y precesión, y que están de acuerdo con las obtenidas en el difractor automático, son :

1 - Reflexiones generales : aparecen en todos los órdenes

2 - Reflexiones axiales : aparecen cuando

$$h00 \rightarrow (h = 2n)$$

$$0k0 \rightarrow k = 2n$$

$$00l \rightarrow (l = 2n)$$

3 - Reflexiones basales : h0l aparecen para $h + l = 2n$

de esto se deduce

1) red primitiva

2) eje helicoidal paralelo al eje b

3) plano de deslizamiento diagonal $1/2a + 1/2c$, perpendicular a b.

El que las reflexiones h00 y 00l sólo aparezcan cuando h y l son pares es consecuencia de la existencia del plano de deslizamiento diagonal. El único grupo espacial que cumple estas condiciones es el $P2_1/n$, centrosimétrico, cuyas posiciones generales equivalentes son(9)

$$\begin{array}{ccc} x, & y, & z \\ 1/2+x, & 1/2-y, & 1/2+z \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \bar{x}, & \bar{y}, & \bar{z} \\ 1/2-x, & 1/2+y, & 1/2-z \end{array}$$

2.4. Recogida de datos

La medida de las intensidades de cada reflexión se realizó mediante un barrido $\omega-2\theta$, tomando medidas de los fondos a ambos lados del pico. El cálculo de la intensidad neta de cada reflexión viene dado por la expresión

$$I_{\text{neto}} = k.f |I_{\text{sum}} - (I_{f1} + I_{f2})| \quad (5)$$

siendo k velocidad de barrido del perfil de difracción expresada en grados por segundo

f factor de filtro de atenuación del contador usado en intensidades altas

I_{sum} intensidad del pico

I_{f1}, I_{f2} intensidad de los fondos

Para controlar el proceso de medida de intensidades se midieron en un intervalo de tiempo determinado, dos reflexiones de referencia. En ninguno de los tres casos se ha observado ningún indicio de descomposición del cristal.

A partir de las medidas de intensidad escaladas, se pueden obtener los módulos de los factores de estructura ($|F_{hkl}|$) ya que están relacionados con la intensidad mediante la expresión

$$|F_{hkl}| = k \sqrt{I_{hkl}} / L \cdot p \quad (6)$$

en la que

L : factor de Lorentz
 p : factor de polarización
 k : constante

La corrección de Lorentz es debida a que no todos los puntos de la red recíproca tardan el mismo tiempo en atravesar la esfera de reflexión, y depende del ángulo de difracción θ

$$L = 1/\text{sen}2\theta \quad (7)$$

El factor de polarización se introduce debido a que el haz de rayos X incidente no está polarizado pero al producirse la difracción se polariza en parte, perdiéndose intensidad. Esta polarización parcial depende también del ángulo θ

$$p = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (8)$$

La constante k depende de una serie de factores, entre ellos el tamaño del cristal y la intensidad del haz. Aunque esta constante se introduce posteriormente en el cálculo, en esta etapa se suele prescindir de ella, obteniéndose factores de estructura relativos.

Para calcular los módulos de los factores de estructura se realizaron las correspondientes correcciones de Lorentz y polarización (6); sin embargo, no se tuvo en cuenta el efecto de absorción ya que, al carecer las moléculas de átomos pesados, el coeficiente de absorción es muy pequeño (tabla 1). Las reflexiones más débiles se catalogaron como no observadas según el criterio: $I > 2\sigma(I)$ para los COMPUESTOS I, II y III (Cu), siguiéndose el criterio de $I > 3\sigma(I)$ para el COMPUESTO III (Mo). Las condiciones experimentales utilizadas en la medida de las intensidades de difracción para las tres iminas en estudio, así como el criterio elegido para cada uno de los tres compuestos, vienen explicitados en la tabla 3.

De las tres estructuras en estudio solamente se produjo indeterminación en el centro de simetría en el COMPUESTO II, ya que las extinciones sistemáticas que presentaba eran comunes a dos grupos espaciales:

- $P2_1/m$, centrosimétrico
- $P2_1$, no centrosimétrico.

De acuerdo con la actividad óptica que presenta debe corresponder al $P2_1$, no centrosimétrico, y así fué confirmado por la prueba

Tabla 3. Condiciones experimentales

	COMPUESTO I	COMPUESTO II	COMPUESTO III
Técnica	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Radiación	CuK α	CuK α	MoK α
λ (Å)	1.5418	1.5418	0.71069
θ (máx.) (°)	60°	60°	25°
Reflexiones referencia	4 1 0 4 1 0	3 1 2 3 1 2	4 0 2 4 0 2
N° reflexiones observadas	3084	5535	2789
Criterio reflex. observadas	$1 > 2\sigma(1)$	$1 > 2\sigma(1)$	$1 > 3\sigma(1)$
Reflexiones totales	3667	6236	3799
Reflex. por parámetro ref.	5	9	8
			6

NOTA. El número de reflexiones observadas en los compuestos I y II corresponden a hkl y h \bar{k} l.

del centro de simetría basada en la distribución estadística de los módulos de los factores de estructura normalizados (10).

Antes de iniciar la resolución del "problema de las fases" es necesario aproximar la constante k , de manera que puedan referirse los módulos de los factores de estructura relativos a una escala absoluta

$$|F_{abs}| = k|F_{rel}| \quad (9)$$

así como calcular un factor de temperatura, B , que estime el movimiento térmico de los átomos en el cristal considerándolos, en una primera aproximación, homogéneos e isotrópicos. Uno de los posibles métodos para calcular este factor es el de Wilson (11) que toma como datos los factores de estructura relativos y los factores de "scattering" (dispersión).

Los factores de "scattering" dan idea del poder de difracción de cada tipo de átomo en la celdilla unidad (6). Considerando los átomos con simetría esférica, dicho poder de difracción sólo depende del tipo de átomo y de $\sin\theta/\lambda$. Estos factores están calculados y tabulados (12) para todos los átomos.

11

3. RESOLUCION DE LAS ESTRUCTURAS

3.1. Problema de las fases

Se trata ahora de localizar las posiciones atómicas a partir de los factores de estructura. El factor de estructura es un número complejo y, como tal, consta de amplitud y fase; sin embargo sólo se conoce la primera. Para calcular la fase es necesario conocer las coordenadas de los átomos, pero ésto es justamente lo que se trata de determinar. Este es el llamado en cristalografía el "problema de las fases". Dos métodos hay para resolver este problema : los indirectos, en los que se parte de un modelo de coordenadas y los directos, en los que se parte de un modelo de fases (13).

En esta memoria se hará referencia a los métodos directos que son los que se han utilizado en la resolución de las tres estructuras.

Si se impone a la función densidad electrónica (ρ) el ser positiva en todos los puntos de la red cristalina, como de hecho lo es, se pueden excluir a priori algunas combinaciones de fases. En efecto, basta pensar en un desarrollo en serie de Fourier de ρ en el caso de una estructura centrosimétrica en el que todos los signos de los factores de estructura son correctos: es evidente que invirtiendo sistemáticamente todos los signos, se obtendría como desarrollo de Fourier una función análoga a ρ pero negativa en todos los puntos; en consecuencia esta última serie de signos no es posible. La condición $\rho > 0$ lleva a establecer entre las fases (o signos) de los factores de estructura relaciones necesarias o, simplemente, probables. La búsqueda de las fases basada en la explotación de estas relaciones es el objeto de los métodos directos. Estos métodos se basan o

- 1) en relaciones necesarias de desigualdades entre factores de estructura, o
- 2) en consideraciones estadísticas, que manejan relaciones de fases que tienen un cierto grado de probabilidad.

En los métodos directos se parte de los factores de estructura normalizados (E), que vienen definidos por

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\epsilon \sum_k f_k} \quad (10)$$

donde ϵ es un número entero que depende de las extinciones sistemáticas del grupo espacial (14). Una vez calculados los factores de estructura normalizados o E, se seleccionan aquellas reflexiones que tengan los más altos valores de éstos; la cantidad de reflexiones a elegir depende del número de átomos de la molécula en estudio. Con estas reflexiones elegidas, se realiza un mapa de convergencia que proporciona cierto número de posibles soluciones. La bondad de estas soluciones se contrasta mediante las llamadas "figuras de mérito". De todas las soluciones encontradas se elige como más probable aquella cuya figura de mérito combinada tiene valor máximo. Con las fases correspondientes a esta solución se realiza un mapa de E. este mapa es una síntesis de Fourier donde los coeficientes son los factores de estructura normalizados; del estudio de este mapa y de la interpretación de los máximos que en él aparecen se obtienen las presuntas posiciones de unos átomos que indicarán cómo el modelo de fases encaja con la molécula objeto de estudio.

COMPUESTO I

En este compuesto se seleccionaron 200 reflexiones con un valor para los factores de estructura normalizados de $E \geq 1.53$. En el mapa de E que se obtuvo se localizaron 23 de los 24 átomos no hidrógenos que constituyen la molécula (96%).

COMPUESTO II

Las reflexiones seleccionadas para este compuesto fueron 300, ya

que al tener dos moléculas en la unidad asimétrica, el número de átomos a localizar se duplica. El valor de E para estas reflexiones fué $|E| > 1.525$. En este compuesto se localizaron 47 de los 50 átomos existentes en la unidad asimétrica (94%).

COMPUESTO III

Como para el primero, se seleccionaron 200 reflexiones con valores de $|E| > 1.948$, y se localizaron todos los átomos no hidrógenos de la molécula (100%).

En la tabla 4 aparecen las reflexiones que, para cada compuesto fijan el origen, así como las reflexiones de partida con sus fases asignadas. La tabla 5 muestra el valor de las figuras de mérito para la solución correcta en cada uno de los casos.

Tabla 4. Asignación de fases de partida para análisis probabilístico

	COMPUESTO I			COMPUESTO II			COMPUESTO III		
	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>
Reflexiones que fijan el origen	0	2	1	13	0	4	3	2	11
	0	7	5	14	1	$\bar{5}$	9	4	$\bar{8}$
	1	0	2	16	0	$\bar{3}$	3	1	$\bar{1}$
Otras reflexiones de partida	3	6	6	7	6	$\bar{5}$	1	1	13
	9	0	6	1	2	0	12	1	$\bar{10}$
	13	2	6	3	1	$\bar{2}$	6	3	$\bar{2}$
	-	-	-	6	7	$\bar{4}$	5	7	7
Enantiomorfo	1	2	0	3	6	6	-	-	-

Tabla 5. Resultados del análisis probabilístico para asignación de fases

	N° Conjuntos	Fig. mérito absoluta	Psi cero	Resto	Fig. mérito combinada
COMPUESTO I	30	1.1229	125.90	18.07	2.9945
COMPUESTO II	16	1.1195	170.10	17.90	2.5797
COMPUESTO III	16	1.0789	174.70	18.84	2.6004

3.2. Síntesis de Fourier y síntesis de diferencias

Las posiciones de los átomos en la celdilla unidad se determinan mediante un mapa de densidad electrónica

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| |\cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl})| \quad (11)$$

y para calcular esta densidad es necesario asignar a cada módulo del factor de estructura su fase. Con estas fases, determinadas como se indicó anteriormente, se calculó un mapa de E que proporcionó las coordenadas de un cierto número de átomos. Si se realiza a continuación un cálculo de todos los factores de estructura con estas coordenadas, se obtienen nuevas fases que se pueden utilizar en una nueva síntesis de Fourier, y se puede repetir el proceso hasta que no se realice ningún cambio de fase.

En la interpretación de los resultados de una síntesis de Fourier el principal problema es la localización de las posiciones atómicas no incluidas en la hipótesis de estructura. Los máximos correspondientes a estos átomos no presentan valores tan altos de $\rho(xyz)$ como aquellos que se conocen y hay que tener en cuenta además, la posible presencia de máximos fantasmas. De todo esto se deduce que la identificación de nuevos máximos puede presentar serias dificultades sobre todo en el caso de estructuras no centrosimétricas en las que se pueden producir más fácilmente errores en la asignación de las fases.

Con el fin de localizar los átomos que no aparecieron en el mapa de E (COMPUESTOS I y II), se calcularon las correspondientes síntesis tridimensionales de Fourier introduciendo las fases de todos los factores de estructura observados. De su estudio se dedujeron las posiciones del C21 para el

COMPUESTO I y del C(22) y C(23) para el COMPUESTO II. Quedando en esta etapa determinadas las estructuras aproximadas de los tres compuestos.

A partir de los parámetros atómicos aproximados se inicia la etapa de refinamiento, que tiene como objeto el obtener la mayor precisión posible en las posiciones atómicas y en los factores térmicos, así como la localización de los átomos de hidrógeno.

La síntesis de diferencias, ΔF , es una síntesis de Fourier cuyos coeficientes son las diferencias entre los módulos de los factores de estructura observados y los calculados. A partir de ella se pueden obtener las posiciones atómicas de los átomos de hidrógeno, restando a la densidad electrónica la contribución de los átomos no hidrógenos de la molécula y, de esta forma, los átomos de hidrógeno no incluidos en el cálculo de F_c aparecerán en el mapa ΔF . Debido principalmente a que el átomo de hidrógeno tiene solamente un electrón, su contribución a la densidad electrónica total es muy pequeña y, por consiguiente, es muy difícil de localizar si la síntesis de diferencias no se calcula con datos muy precisos. De ahí que esta síntesis se calcule una vez finalizados los refinamientos isotrópico y anisotrópico, interviniendo en el cálculo únicamente las reflexiones cuyo $\sin\theta/\lambda < 0.4$.

3.3. Refinamiento : parámetros atómicos.

El refinamiento de las estructuras se realizó por el método de mínimos cuadrados(6), minimizando la función

$$D = \sum w(k|F_o| - |F_c|)^2 \quad (12)$$

en la que w es el peso asignado a cada reflexión, k el factor de escala correspondiente, F_o el factor de estructura observado y F_c el factor de estructura calculado. Los parámetros que se trata en este caso de ajustar son las coordenadas atómicas y los factores de temperatura individuales. Las discrepancias existentes entre los factores de estructura observados y los calculados en los distintos ciclos de refinamiento, indicarán el grado de confianza que se puede dar al modelo de fases encontrado; este concepto, expresado de forma cuantitativa, se concreta en los factores de discrepancia

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad R_w = \left| \frac{\sum w ||F_o| - |F_c||^2}{\sum w |F_o|^2} \right|^{1/2} \quad (13)$$

A continuación se describe el refinamiento de los parámetros atómicos de los tres compuestos vía mínimos cuadrados.

Todo el refinamiento de dichos parámetros se realizó, como se ha indicado anteriormente, en orden a conseguir la mayor precisión en dichos parámetros para lo que se calcularon los ciclos necesarios hasta que las desviaciones típicas fueron mínimas y constantes.

COMPUESTO I

Esta etapa de refinamiento se efectuó utilizando matriz completa, peso unidad y considerando factores de temperatura isotrópicos; el número de parámetros a refinar fué de 97. Se partió de un $R = 0.468$ (tabla 6) y después de cuatro ciclos de refinamiento se llegó a un valor de 0.114. A continuación y partiendo de los parámetros obtenidos en el último ciclo del refinamiento isotrópico se realizaron seis ciclos de refinamiento anisotrópico (en los que se refinaron 217 parámetros) con peso unidad y matriz completa, hasta llegar a un valor del factor de acuerdo de $R=0.082$. Este valor se consideró lo suficientemente aceptable como para determinar la posición de los átomos de hidrógeno.

COMPUESTO II

Como se ha dicho anteriormente el COMPUESTO II pertenece al grupo espacial $P2_1$; es éste un grupo polar que tiene como único elemento de simetría un eje helicoidal binario y al tener todos sus elementos de simetría paralelos al eje b no queda definido unívocamente el origen de la celdilla unidad. Por lo tanto, al iniciarse el proceso de refinamiento es necesario fijar la coordenada y de uno cualquiera de los átomos de la unidad asimétrica. La coordenada que se fijó, elegida arbitrariamente, fué la coordenada

y del átomo de oxígeno de cada una de las moléculas de la unidad asimétrica. Después de seis ciclos de refinamiento isotrópico (201 parámetros) el valor del índice de discrepancia descendió a 0.109. Se observó que existía en algunos átomos una clara anisotropía, por lo que se consideró necesario iniciar el refinamiento anisotrópico a partir de este valor. En este compuesto, por tener dos moléculas independientes en la unidad asimétrica el número de parámetros es de 451, ya que hay 50 átomos no hidrógenos en ella. Por tanto se tuvo que realizar el refinamiento mediante matriz diagonal en bloques, los cuales están formados por elementos que implican correlaciones entre parámetros térmicos y de escala y entre los parámetros atómicos del mismo átomo, eliminándose del cálculo todos los elementos no correlacionados. De esta forma se obtiene una matriz cuyos elementos no nulos son bloques alrededor de la diagonal. Este procedimiento se siguió para poder realizar el cálculo en el ordenador UNIVAC 1108 dado que si se hubiese utilizado la matriz completa, no habría sido posible.

El refinamiento anisotrópico se realizó en seis ciclos, obteniéndose un valor final de $R = 0.083$. En este punto se consideró que se podría realizar una síntesis tridimensional $(F_o - F_c) \sin\theta/\lambda < 0.4$, para determinar los átomos de hidrógeno.

COMPUESTO III

Al igual que en los compuestos anteriores se comenzaron a refinar los parámetros atómicos utilizando matriz completa, peso unidad y factores de temperatura isotrópicos, llegándose después de seis ciclos de refinamiento a un valor del índice de discrepancia de 0.153 (R inicial = 0.31), con un criterio de reflexiones observadas de $I > 3\sigma(I)$. A continuación se introdujeron factores de temperatura anisotrópicos y se comenzó el refinamiento en este sentido, el cual presentó grandes dificultades que se tradujeron en

un estudio exhaustivo de las causas que producían las anomalías observadas en el refinamiento. Dicho estudio se realizó sobre :

- el cristal, el cual era lo suficientemente perfecto
- la simetría, que se consideró correcta
- la estructura aproximada, que se confirmó al calcular las distancias interatómicas e intermoleculares, las cuales eran las correspondientes a una estructura refinada isotrópicamente, comprobándose también que la estructura molecular concordaba con la propuesta por los químicos orgánicos (1) que la habían sintetizado; se observó un elevado valor de las desviaciones típicas de dichas distancias que en este estado del refinamiento, deberían ser más bajas.

Como consecuencia del estudio indicado, se tomó la determinación de recoger de nuevo datos experimentales, sobre el mismo cristal, utilizando una radiación, λ , de mayor longitud de onda a la empleada anteriormente, ya que como es sabido, la utilización de radiación $\lambda_{K_{\alpha}Cu} > \lambda_{K_{\alpha}Mo}$, conlleva una mayor posibilidad de ampliación de datos experimentales. De esta forma se consiguió obtener una mayor relación entre variables a refinar (262) y número de observaciones, con lo cual se logró un refinamiento normal, hasta conseguir un valor del índice de discrepancia de 0.125, después de cuatro ciclos de refinamiento anisotrópico con peso unidad.

Los valores de los índices de discrepancia para los tres compuestos refinados anisotrópicamente están reflejados en la tabla 6.

Tabla 6. Variación de los índices de discrepancia (R).

	R_i	<u>Ref. iso.</u>		<u>Ref. aniso.</u>		<u>Ref. mixto</u>			
		N° ciclos	R	N° ciclos	R	N° ciclos	R	R_w	
COMPUESTO I	0.468	3	0.114	6	0.082	4	0.036	0.046	
COMPUESTO II	0.280	6	0.109	8	0.083	7	0.037	0.045	
	Mo	0.31	6	0.153	6	0.141	4	0.137	--
COMPUESTO III	Cu	0.31	2	0.200	3	0.125	8	0.051	0.052

En este punto se está en condiciones de realizar una síntesis tridimensional de diferencias de Fourier para localizar los átomos de hidrógeno que se introducirán en el cálculo de factores de estructura asignándoles un factor isotrópico de temperatura calculado mediante la expresión de Hamilton (15)

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \left| U_{11}a^2 + U_{22}b^2 + U_{33}c^2 + 2U_{13}ac\cos\beta + 2U_{12}ab\cos\gamma + 2U_{23}bc\cos\alpha \right| \quad (14)$$

que para el COMPUESTO I por ser ortorrómbico queda reducida a

$$B = \frac{8\pi^2}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) \quad (15)$$

y para los COMPUESTOS II y III, monoclinicos, toma la forma

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \left(\frac{U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta}{\sin^2\beta} + U_{22} \right) \quad (16)$$

donde U_{11} , U_{22} , U_{33} , son los factores térmicos anisotrópicos del átomo de carbono a que está unido el correspondiente hidrógeno.

Para refinar la totalidad de los átomos, incluidos los de hidrógeno, se siguió un método de refinamiento mixto (factores de temperatura anisotrópicos para los átomos de C, N y O e isotrópicos para los de H).

COMPUESTO I

Todos los átomos de hidrógeno se localizaron en la síntesis tridimensional de diferencias de Fourier. El número de parámetros a refinar fué de 293.

Ahora bien, antes de finalizar el refinamiento mixto de todos los átomos, se debe tener en cuenta evitar posibles sesgos en la función $(\Delta F)^2 = (|F_o| - |F_c|)^2$ frente a F_o ó $\sin\theta/\lambda$. Por ello se realizó un análisis de la dependencia de $(\Delta F)^2$ frente a F_o (16), estudiando esta dependencia. El esquema de pesado más adecuado resultó ser $w = kw_1$ con $w_1 = 1/\sigma_f^2$. Se obtuvieron dos rectas

$$\begin{aligned} \sigma_f &= (0.4510 - 0.0479|F_o|) & \text{si } |F_o| < 4.0 \\ \sigma_f &= (0.1890 + 0.0175|F_o|) & \text{si } 4 < |F_o| \end{aligned}$$

con $k = 0.58$. Una vez aplicado este esquema de pesado se comprobó que el estimador $w(\Delta F)^2$ no mostraba dependencia frente a F_o ni $\sin\theta/\lambda$.

Aplicando este esquema de pesado a cada reflexión se realizaron otros dos nuevos ciclos de refinamiento, al final de los cuales los valores de los factores de discrepancia alcanzados fueron $R = 0.036$, $R_w = 0.046$, observándose que los valores de las desviaciones típicas en todos los parámetros atómicos refinados eran las mínimas que se han podido obtener y suficientes para una determinación precisa de las distancias interatómicas e intermoleculares así como de los ángulos de enlace.

El análisis de probabilidad normal, mostró la consistencia del esquema de pesado empírico utilizado frente al correspondiente en función de las desviaciones típicas de los factores de estructura observados σ_o , como se observa en la fig. 2(a,b) y en la tabla 7 (17,12).

- Una pendiente diferente de la unidad indica que las desviaciones típicas es tán mal estimadas; si la pendiente es mayor de 1, las σ están subestimadas mientras que en el caso contrario estarán sobreestimadas
- la ordenada en el origen informa sobre la presencia de errores sistemáticos; si su valor es cero, existen sólo errores aleatorios. Un valor distinto de cero indica la existencia de errores sistemáticos
- el coeficiente de correlación (ρ) representa la linealidad de la recta; un $\rho = 1$ indica un acuerdo óptimo de los datos
- χ^2 da idea de cómo los valores individuales se alejan de la linealidad

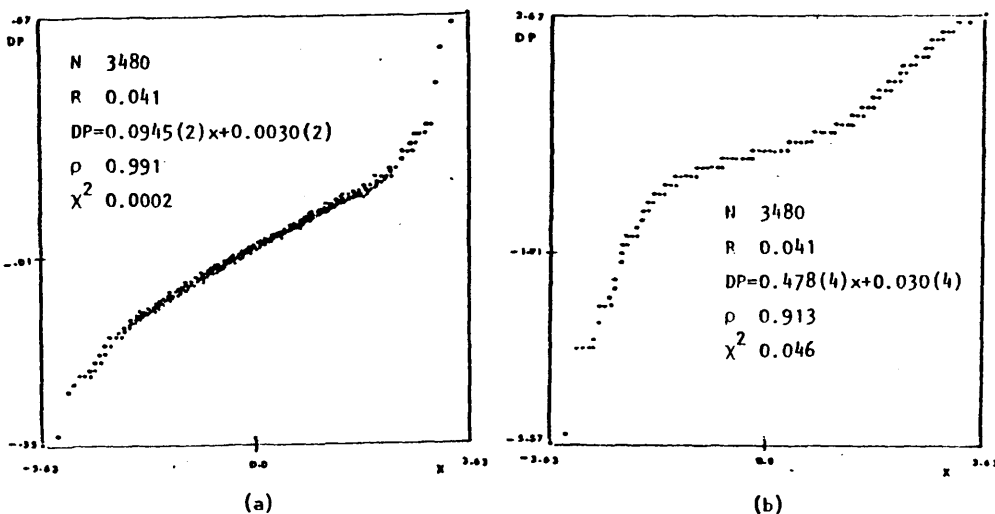


Fig. 2. Gráficos de probabilidad normal δR : a) $DP = (F_o - F_c) / w^{-1/2}$
b) $DP = (F_o - F_c) / \sigma$

Tabla 7. Resultados de los análisis de probabilidad normal: a) pesos. b) desviaciones típicas.

a)	Nº puntos	R. total	Pend.	Ord. origen	Coef. correl.	χ^2	DP máx.
COMPUESTO I	3480	0.041	0.0945(2)	0.0030(2)	0.991	0.0002	3.6
COMPUESTO II	5000	0.040	0.968(1)	0.020(1)	0.995	0.009	9.0
COMPUESTO III (Mo)	3660	0.193	0.939(2)	0.035(2)	0.989	0.019	3.4
COMPUESTO III (Cu)	3543	0.064	0.9917(9)	0.0510(9)	0.999	0.003	5.3
COMPUESTO III (Cu vs. Mo)	3542	0.285	1.457(5)	-1.062(5)	0.982	0.078	12.0
b)							
COMPUESTO I	3480	0.041	0.478(4)	0.030(4)	0.913	0.046	3.6
COMPUESTO II	5000	0.040	0.88(2)	-0.03(2)	0.536	1.911	20.0
COMPUESTO III (Mo)	3660	0.193	4.52(8)	0.10(8)	0.662	26.23	72.0
COMPUESTO III (Cu)	3543	0.064	0.82(2)	-0.07(2)	0.563	1.45	30.0
COMPUESTO III (Cu vs. Mo)	3542	0.285	4.08(6)	-1.89(6)	0.778	10.82	65.0

COMPUESTO II

La localización de los átomos de hidrógeno mediante síntesis de diferencias presentó dificultades en los hidrógenos no unidos a los carbonos de los anillos bencénicos. Para localizar aquellos hubo que recurrir a un método geométrico ; partiendo de las coordenadas que aparecen en la síntesis de diferencias y manteniendo la dirección, se calculan unas nuevas coordenadas. Estas se introdujeron en un refinamiento por mínimos cuadrados, refinando primero los átomos no hidrógeno y manteniendo los hidrógenos fijos; después se introducen en el refinamiento las coordenadas de los hidrógenos y, después de dos ciclos ($R=0.068$), se refinan todos los parámetros(619). Después de otros cinco ciclos de refinamiento mixto el valor de R fué 0.037.

En el análisis de pesos (16) realizado, se estudió la dependencia en F_0 y en $\text{sen}\theta/\lambda$, con $w=kw_1w_2$ y $w_1=1/\sigma_f^2$ y $w_2=1/\sigma_s^2$, siendo σ_f

$$\sigma_f = (0.6311 - 0.1664|F_0| + 0.0179|F_0|^2) \quad \text{si } 0 < |F_0| < 5.7$$

$$\sigma_f = (0.2270 + 0.0011|F_0| + 0.0006|F_0|^2) \quad \text{si } 5.7 \leq |F_0|$$

y σ_s

$$\sigma_s = (3.78 - 7.76s)^{1/2} \quad \text{si } 0.0 < s < 0.36$$

$$\sigma_s = (0.80 - 0.04s)^{1/2} \quad \text{si } 0.36 \leq s$$

donde s es $\text{sen}\theta/\lambda$ y $k=0.60$.

A continuación, y aplicando este esquema de pesado a cada reflexión, se hicieron otros cuatro ciclos de refinamiento mixto, al cabo de -

los cuales se dió por terminado el refinamiento con valores de $R=0.037$ y $R_w=0.045$.

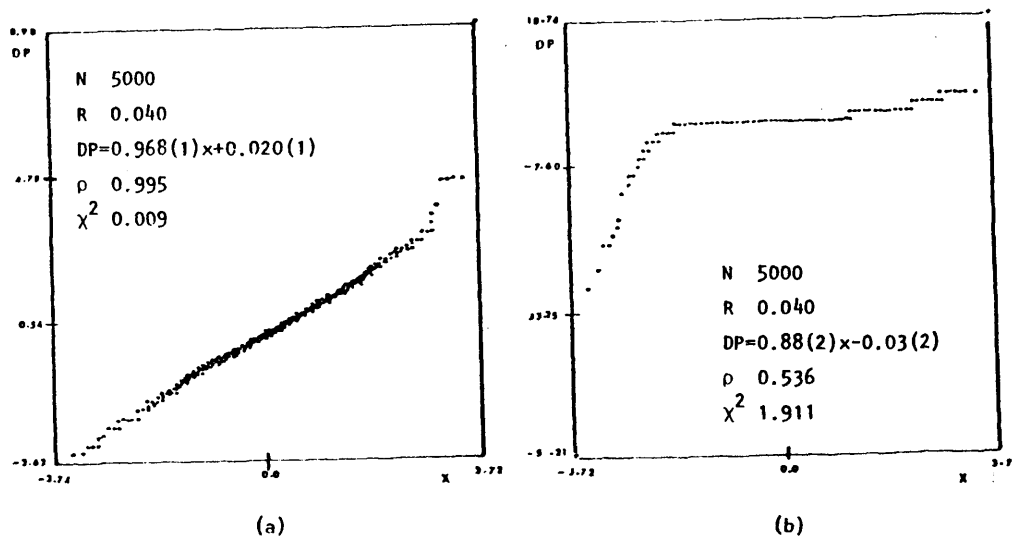


Fig. 3. Gráficos de probabilidad normal (δR). a) $DP=(F_o-F_c)/w^{-1/2}$
b) $DP = (F_o-F_c)/\sigma$

La fig. 3 muestra los gráficos de probabilidad normal, y la tabla 7 recoge los resultados de este análisis. Del estudio de ambos se llega a la misma conclusión que en el COMPUESTO I ; la buena concordancia de los datos con los esquemas de pesado usados, concordancia que disminuye cuando se aplican las desviaciones típicas.

COMPUESTO III

Los átomos de hidrógeno se localizaron en una síntesis de diferencias tridimensional de Fourier y se introdujeron en el refinamiento siendo el número total de parámetros a refinar 346. Se realizaron seis ciclos de refinamiento, dos manteniendo fijos los factores de temperatura de los hidrógenos y los cuatro restantes refinando todos los parámetros. El valor del factor de acuerdo en este momento fué de 0.054.

Se realizó un análisis de esquema de pesado estudiando la dependencia en F_0 y en $\text{sen}\theta/\lambda$. En el primer caso la dependencia se manifiesta en dos parábolas y en el segundo en una con $w = kw_1w_2$ y $w_1 = 1/\sigma_f^2$ y $w_2 = 1/\sigma_s^2$

siendo σ_f

$$\sigma_f = (0.4883 - 0.0955|F_0| + 0.0099|F_0|^2) \quad \text{si } 0.0 \leq F_0 \leq 4.6$$

$$\sigma_f = (0.2362 + 0.0070|F_0| + 0.0003|F_0|^2) \quad \text{si } 4.6 \leq F_0$$

y σ_s

$$\sigma_s = (3.9250 - 119350s + 11.1768s^2)^{1/2} \quad \text{si } 0.0 < s < 0.6$$

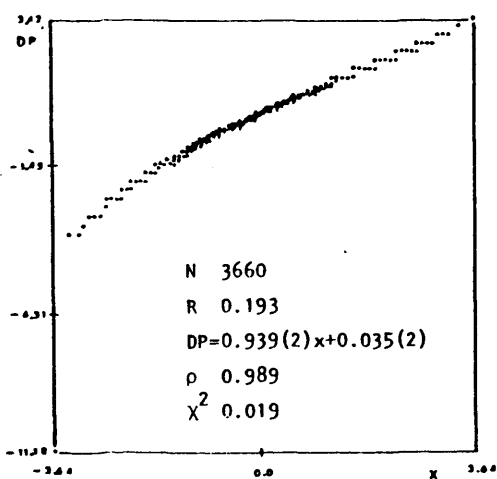
donde s es $\text{sen}\theta/\lambda$ $k=0.59$.

Introduciendo este esquema de pesado en cada reflexión y partiendo de los parámetros obtenidos en el último ciclo de refinamiento mixto, se realizan otros cuatro, llegándose a unos valores del factor de acuerdo de $R=0.051$ y $R_w=0.052$, resultados que llevan a la conclusión de la importancia que tiene la recogida de datos experimentales en la precisión de los parámetros atómicos, como se indicó anteriormente. En la tabla 6 se recoge la va-

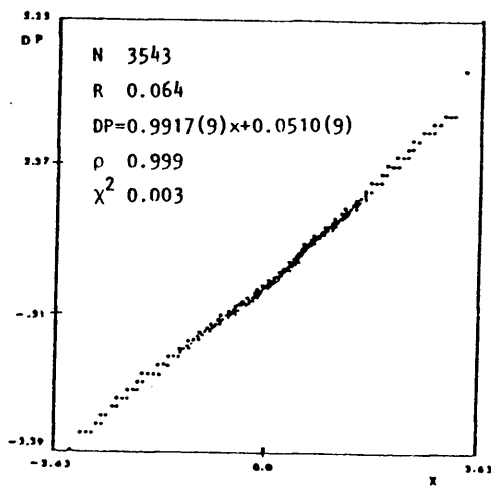
riación de los índices de discrepancia (factor de acuerdo) a lo largo del proceso de refinamiento para los tres compuestos.

En este compuesto se han comparado los datos de Cu y de Mo por separado y los de ambos entre sí. Los resultados vienen representados gráficamente en las figuras 4 y 5 y expuestos en la tabla 7. De ellos se deduce, como en los casos anteriores, que la concordancia de los datos entre sí es mejor cuando se utilizan los esquemas de pesado que cuando se utilizan las desviaciones típicas. También se observa la mayor bondad de los datos de Cu frente a los de Mo.

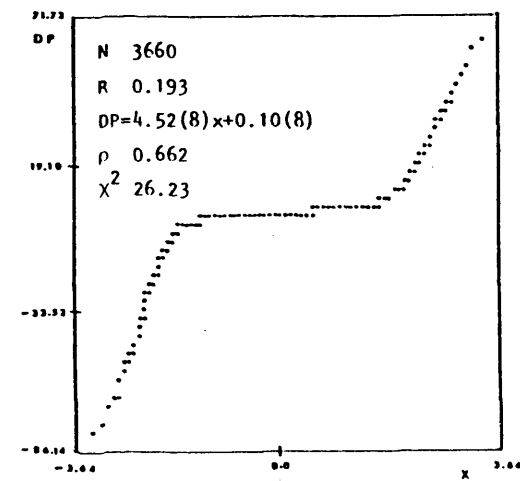
Sendas síntesis de diferencias finales, hechas para cada uno de los tres compuestos, no manifiestan ningún máximo significativo que pueda ser interpretado como posible átomo.



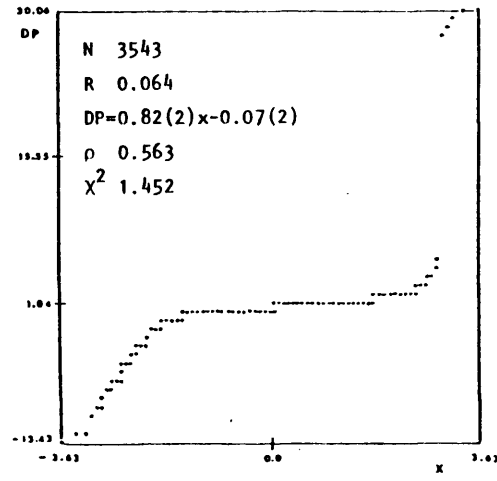
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. Gráficos de probabilidad normal δR : a) (Mo) $DP = (Fo-Fc)/w^{-1/2}$
 b) (Cu) $DP=(Fo-Fc)/w^{-1/2}$; c) (Mo) $DP=(Fo-Fc)/\sigma$; d) (Cu) $DP=(Fo-Fc)/\sigma$

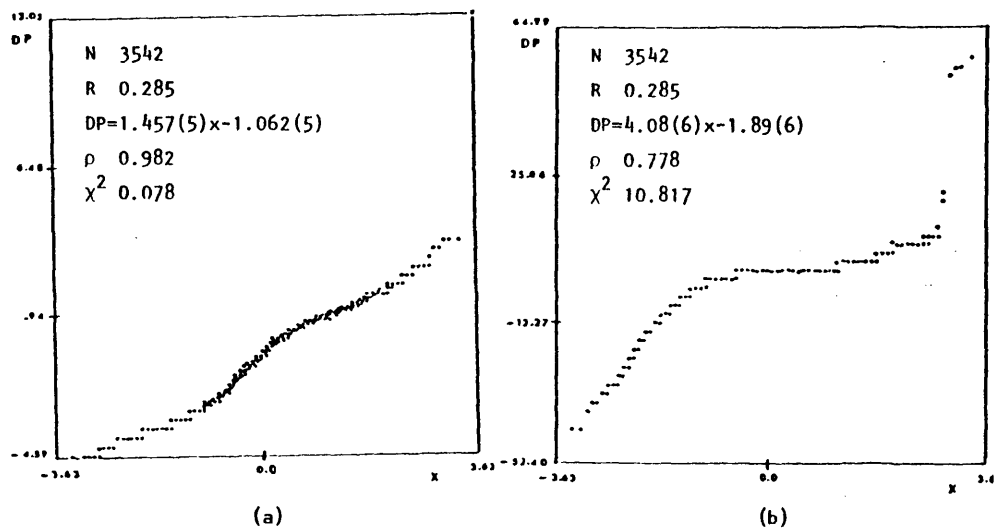


Fig. 5. Gráficos de probabilidad normal para la comparación de ambos conjuntos de datos. a) Cu vs. Mo : $DP = (Fo_1 - Fo_2) / ((1/w_1 + 1/w_2)^{1/2})$
 b) Cu vs. Mo : $DP = (Fo_1 - Fo_2) / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$

29

4. CONFIGURACION ABSOLUTA

4.1. Importancia

La geometría molecular.

En todo cristal podemos distinguir la estructura molecular y la estructura cristalina. La primera incluye : composición, constitución, conformación y configuración. La segunda comprende la estructura molecular más la coordinación y empaquetamiento en el cristal.

Se pueden describir los términos que componen la estructura molecular como sigue :

- a) Composición : es el conjunto de las diferentes clases de átomos y las cantidades de los mismos que forman la molécula, es decir, fórmula empírica o molecular.
- b) Constitución : viene determinada por un esqueleto de enlaces σ más una distribución de enlaces π . Puede ser expresado como una distribución de átomos junto con sus distancias y ángulos de enlace
- c) Conformación : las moléculas con una constitución dada, tienen posibilidad de cambiar de forma. La conformación da la disposición de los átomos en el espacio debida a rotaciones libres alrededor de los enlaces, sin ruptura de los mismos y expresa la flexibilidad de las moléculas. Las conformaciones surgen de rotaciones puras alrededor de líneas internucleares entre enlaces sencillos. Así se producen estados moleculares llamados comúnmente isómeros conformacionales, isómeros rotacionales, conformeros o rotámeros. La forma más precisa de caracterizar la conformación molecular es mediante los ángulos de torsión : si tenemos una secuencia de cuatro átomos enlazados (1, 2, 3, 4), se define el ángulo de torsión como el ángulo que forman los planos definidos por los átomos 1,2,3 y 2,3,4. El criterio de signos utilizado es el dado por Klyne y

Prelog (18) : es positivo cuando, al hacer coincidir la proyección del átomo 1 con el 4 el movimiento se realiza en el sentido de las agujas del reloj.

d) Configuración : distinguiremos configuraciones de 1) átomos; 2) moléculas.

1) La configuración de un átomo es la especificación de la disposición espacial de los grupos sustituyentes unidos a él. Para cambiarla, hay que romper enlaces. Se dice que dos átomos tienen la misma configuración si se pueden superponer junto con sus grupos de sustituyentes.

2) Cuando en dos moléculas se igualan las rotaciones por debajo de la barrera energética establecida en conformaciones, el conjunto de torsiones que queda define la configuración y es constante en cambios de conformación por debajo de la barrera energética.

En 1874 van't Hoff y Le Bel establecieron la teoría del átomo de carbono tetraédrico. Si cuatro grupos de átomos diferentes A, B, C, D, están enlazados a un átomo de carbono central, la molécula tetraédrica resultante puede existir en dos formas distintas (fig. 6) y el átomo de carbono se denomina centro asimétrico. Estas dos formas enantiomorfas, no superponi-

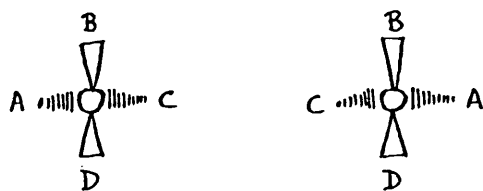


Fig. 6

bles se denominan isómeros ópticos. Ambas son ópticamente activas, una dextrógira y otra levógira. Desde el punto de vista de la óptica teórica, es de interés conocer cuál de las dos distribuciones espaciales es la dextro y cuál es la levo; sin embargo, en el momento actual, con los conocimientos que existen sobre fenómenos ópticos, es imposible calcular con certidumbre el signo de la rotación óptica de una molécula de estructura conocida.

La determinación de la configuración absoluta es de significancia por el papel que juega la isomería óptica en los procesos vitales. Por citar el ejemplo más simple: la glucosa dextrógira es absorbida casi instantáneamente por el organismo, mientras que la levógira es rechazada. El investigador en síntesis farmacológica necesita conocer la configuración absoluta del isómero fisiológicamente activo para, de ese modo, poder abordar su síntesis específica. El problema de como ciertas enzimas producen la síntesis específica de isómeros ópticos y, en general, la biogénesis de compuestos ópticamente activos en plantas y animales, son problemas básicos del químico orgánico y del bioquímico.

El trabajo clásico de Werner ha extendido el concepto de isomería óptica a complejos inorgánicos, y no hay duda de que la determinación de la configuración absoluta de complejos de Werner ópticamente activos, extendería las fronteras de la síntesis inorgánica.

Una vez admitida la importancia del conocimiento de la configuración absoluta de las moléculas, resulta halagador para el cristalógrafo de rayos X saber que el único método efectivo para establecerla inequívocamente es el propuesto por Bijvoet(19) utilizando la dispersión anómala de rayos X.

A continuación se indica cómo, a través de la cristalografía se determina la configuración absoluta de las moléculas.

Ley de Friedel

Si dos estructuras A y B son enantiomorfas y si la

$$\text{estructura A } (x_j, y_j, z_j) \quad (j = 1 \dots N) \quad (17a)$$

entonces podemos definir la

$$\text{estructura B } (\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j) \quad (j = 1 \dots N) \quad (17b)$$

Sus factores de estructura para hkl estarían dados por

$$F_A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp i\alpha_j = |F(hkl)| \exp i\alpha_A \quad (18a)$$

$$F_B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp -i\alpha_j = |F(hkl)| \exp -i\alpha_B \quad (18b)$$

Para las reflexiones inversas $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ los factores de estructura respectivos serían

$$F_A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp -i\alpha_j = |F(hkl)| \exp -i\alpha_A \quad (19a)$$

$$F_B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp i\alpha_j = |F(hkl)| \exp i\alpha_B \quad (19b)$$

de aquí que, para la difracción normal de los rayos X

$$|F_A(hkl)| = |F_B(hkl)| = |F_A(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F_B(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \quad (20a)$$

$$\alpha_A(hkl) = -\alpha_B(hkl) = -\alpha_A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \alpha_B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (20b)$$

y

$$I_A(hkl) = I_A(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = I_B(hkl) = I_B(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (20c)$$

La igualdad dada en (20c) se conoce con el nombre de Ley de Friedel (20).

Debe notarse que en un cristal no-centrosimétrico la disposición de átomos que el haz de rayos X encuentra desde la cara hkl es opuesta y, por tanto, diferente a la que encuentra cuando incide desde el lado $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Aun así, de acuerdo con (20c), sería imposible determinar de la medida de las intensidades, cuál de los dos enantiomorfos A ó B es la estructura correcta.

En el tratamiento del factor de estructura se supone que los factores de dispersión, f_j , están representados por números reales; ésto es cierto cuando la frecuencia de la radiación incidente difiere ampliamente de la frecuencia natural de absorción de los átomos que componen el cristal. Sin embargo, cuando el número atómico de estos átomos es cercano al del ánodo del tubo de rayos X, la frecuencia del haz incidente es próxima a la frecuencia de absorción, originándose de este modo un cambio de fase anómalo en la dispersión de rayos X, este efecto, denominado dispersión anómala, provoca la consideración del factor de dispersión como un número complejo, expresado por

$$f_0^{\text{anom}} = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' = f' + i\Delta f'' \quad (21)$$

en donde f_0 es el factor de dispersión normal, $\Delta f'$ es el término de corrección real (generalmente negativo) y $\Delta f''$ es la componente imaginaria (fig. 7). Los términos correctores $\Delta f'$ y $\Delta f''$ que se originan por la dispersión anómala son casi independientes del ángulo de difracción, como consecuencia de que el efecto implica a los electrones más internos del átomo (fig. 8). Sin embargo, no son totalmente independientes y los efectos de la dispersión son relativamente mayores a ángulos altos que a bajos.

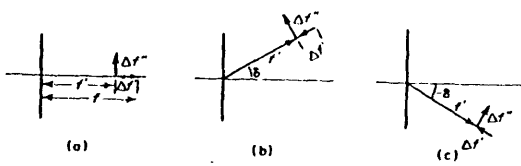


Fig. 7. Representación vectorial de f , $\Delta f'$ y $\Delta f''$ para un átomo con dispersión anómala. a) En el origen. b, c) En distintas posiciones de la celdilla unidad.

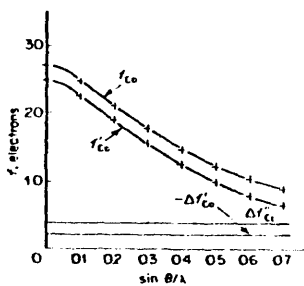


Fig. 8. Variación de $\Delta f'$ y $\Delta f''$ en función de $\sin \theta / \lambda$.

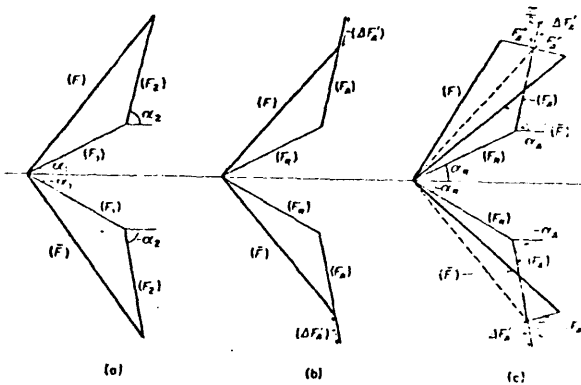


Fig. 9. Difracción normal y anómala. a) $\Delta f' = 0$, $\Delta f'' = 0$; b) $\Delta f' \neq 0$, $\Delta f'' = 0$; c) $\Delta f' \neq 0$, $\Delta f'' \neq 0$. La ley de Friedel deja de cumplirse únicamente en el caso c).

Los efectos de la dispersión anómala sobre F_c pueden ilustrarse por una serie de diagramas vectoriales (fig. 9). La figura 10 muestra el caso de una estructura centrosimétrica que contiene cierto número de átomos dispersores normales y una pareja de dispersores anómalos. F_w es la resultante de la dispersión de los átomos normales y $\Delta f'$ y $\Delta f''$ son las partes real e imaginaria de cada átomo con dispersión anómala. Puede verse que las fases de las reflexiones hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, aunque iguales, difieren ahora en 0 ó π y por lo tanto el factor de estructura es complejo; sin embargo $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$, y se mantiene la ley de Friedel.

En la figura 11 se muestra el caso de una estructura no centrosimétrica. Como antes, F_w es la resultante de los átomos sin dispersión anómala, pero f' y $\Delta f''$ son ahora las resultantes de la dispersión anómala de uno o más átomos idénticos. La figura 11a) muestra el caso de F_{hkl} , y la figura 11b) el de $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$. La figura 11c) repite la a) y refleja la b) sobre el eje de abscisas de modo que se comprueba fácilmente que $\alpha_{hkl} \neq \alpha_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ y que la ley de Friedel deja de cumplirse $|F_{hkl}| \neq |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$: esto proporciona el medio para determinar la configuración absoluta.

En 1951, Bijvoet (19) demostró que los efectos de la dispersión anómala pueden ser utilizados para determinar la configuración absoluta de una molécula ópticamente activa al cristalizar en un grupo espacial no-centrosimétrico.

Parecería, en principio, que mediante los rayos X sería imposible determinar la configuración absoluta, puesto que miden las distancias interatómicas, que son iguales en los dos enantiómeros. Esto está indicado de un modo esquemático en la figura 12; comparado con (a), el objeto de difracción ha sido invertido en (b). Las diferencias de camino (fase) para cada

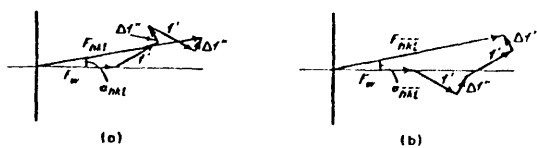


Fig. 10. Representación vectorial de la dispersión anómala de un par de Friedel en una estructura centrosimétrica. $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

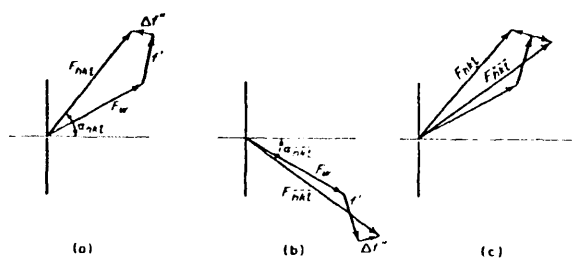


Fig. 11. Representación vectorial de la dispersión anómala de un par de Friedel en una estructura no-centrosimétrica. $F_{hkl} \neq F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

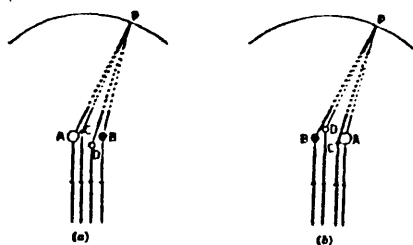


Fig. 12. Diferencias de fase análogas (excepto por el signo) para el modelo y su imagen en la misma dirección de difracción.

par de átomos implicados en la misma dirección de difracción (p), permanecen iguales, exceptuando el signo; de aquí que el efecto resultante de interferencia será el mismo en ambas condiciones. La eliminación de esta equivalencia es el punto esencial para la determinación de la configuración absoluta por medio de rayos X. Si se observa la figura 12 se ve que se puede introducir un retraso de fase en el proceso de difracción por uno de los átomos, por ejemplo el A. Esto se consigue usando rayos X de una longitud de onda que excita sólo el átomo A. Si se considera la diferencia de fase entre las ondas difractadas por los átomos A y B, en (a) el retraso de fase característico en la difracción del átomo A está ligado con el recorrido más largo de la luz; en el caso (b), con el más corto. Por tanto, la diferencia de fase total que opera en la interferencia de las ondas dispersadas por A y B ya no será opuesta, y las intensidades de difracción serán diferentes para estas dos condiciones. Dos reflexiones que son de la misma intensidad en difracción normal y de intensidad diferente cuando se produce dispersión anómala reciben el nombre de "par de Bijvoet".

Al dejar de cumplirse la ley de Friedel se observa que los valores medidos de F_{hkl} y $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ son ligeramente diferentes; cuando se comparan estos valores con los respectivos valores calculados las relaciones $F_{hkl}/F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ y $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}/F_{hkl}$ deben ser ambas mayor que la unidad, o ambas menores, si se ha escogido el modelo enantiomorfo adecuado. Si, por el contrario, el modelo es erróneo, una de las relaciones será mayor de la unidad y la otra menor. Si los efectos de la dispersión anómala son pronunciados es suficiente comparar algunas parejas de reflexiones F_{hkl} y $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, pero, en ocasiones, es necesario hacer la comparación con un número elevado de observaciones.

El medio de establecer la configuración absoluta por difracción de rayos X, implica experimentalmente la recogida de intensidades de las reflexiones $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ y posteriormente el cálculo de sus factores de estructura así como los consiguientes cálculos necesarios para la decisión de la molécula - enantiómera correspondiente. La configuración correcta debe dar lugar al factor de discrepancia más bajo, y su significancia debe comprobarse mediante el test estadístico de Hamilton (21).

4. 2. Determinación

En el presente trabajo, una de las partes de mayor interés es la determinación de la configuración absoluta de los COMPUESTOS I y II; ambos poseen un átomo de carbono asimétrico, el C(15), presentando actividad óptica, y se puede determinar su configuración absoluta por cristallizar en grupos espaciales no centrosimétricos.

Esta determinación se ha llevado a cabo, en los dos compuestos, según el método propuesto por Martínez-Ripoll y Fayos (1980) (22). El método está basado en la teoría de Bijvoet. Mientras que otros métodos exigen un cuidado especial en el ajuste del difractómetro, orientación del cristal, medida de las intensidades, etc., con el aumento de trabajo y tiempo que ello supone, con el método de Martínez-Ripoll y Fayos el único cuidado adicional que se requiere es la selección de una radiación adecuada. Este método es aplicable incluso en aquellas moléculas en que el mayor dispersor anómalo es el átomo de oxígeno, como en el presente caso, en el que se ha seleccionado la radiación K_{α} del Cu por producir mayor dispersión que la radiación K_{α} del Mo.

En las tablas 8 y 9 se relacionan los pares de Bijvoet seleccionados, de acuerdo con el siguiente criterio :

- se rechazan las reflexiones más débiles, según un valor establecido (en este caso $I > 10\sigma(I)$).
- se seleccionan, entre las de mayor intensidad, los pares hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ en los que es más acusado el efecto de la dispersión anómala, es decir, aquellos cuyos ΔF_c sea mayor que $\Delta \text{mín} F_c$. El valor $\Delta \text{mín} F_c$ se

Tabla 8. Pares de Bijvoet seleccionados para el COMPUESTO I, así como las principales diferencias en F_o y F_c .

H	K	L	DFOBS ⁺	DFCAL	ROBS	RCAL	DELTA(+x)	DELTA(-x)	FBOBS(+H)	FCAL(+H)	1/LP
3	1	1	.19	.10	-.0063	-.0034	.09	.30	60.84	61.94	.357
5	1	1	.08	.10	-.0041	-.0063	.03	.16	31.12	31.07	.521
9	1	1	.08	.05	.0010	.0053	.03	.13	19.92	20.04	.620
5	2	1	.10	.06	-.0127	-.0068	.16	.05	16.43	17.35	.730
11	2	1	.07	.07	-.0024	-.0035	.02	.12	40.09	39.40	.612
12	3	1	.10	.06	.0071	.0059	.02	.13	20.22	19.85	1.367
4	3	1	.10	.06	.0049	.0050	.01	.20	39.94	40.99	.574
9	4	1	.18	.06	.0231	.0078	.11	.24	17.17	16.64	.678
2	1	2	.23	.09	.0247	.0090	.12	.25	14.70	14.20	1.364
3	1	2	.12	.07	.0052	-.0023	.31	.34	69.84	71.96	.438
9	1	2	.26	.08	.0436	.0124	.18	.24	10.57	10.38	.726
9	1	2	.11	.07	.0099	.0164	.04	.24	10.57	10.28	.726
9	2	2	.04	.08	-.0140	-.0083	.04	.18	15.79	16.36	.950
18	2	2	.35	.05	-.0054	-.0104	.04	.12	15.33	14.73	.551
18	2	2	.35	.06	-.0431	-.0122	.14	.25	9.02	8.64	1.619
1	3	2	.09	.08	.1328	.0199	.30	.41	5.46	5.64	1.972
1	3	2	.33	.08	.0105	.0080	.02	.17	17.50	17.53	.657
7	4	2	.18	.07	.0439	-.0042	.28	.25	26.84	26.87	.453
7	4	2	.10	.05	.0167	.0176	.11	.25	8.42	8.04	1.042
4	5	2	.20	.06	-.0084	-.0084	.16	.05	12.50	12.89	1.222
4	5	2	.22	.09	-.0457	-.0153	.14	.27	8.69	8.39	1.569
14	1	3	.15	.09	-.0441	-.0195	.13	.31	9.09	8.01	.733
14	2	3	.29	.05	.0465	-.0155	.20	.36	6.61	6.51	1.968
9	2	3	.32	.07	.0453	-.0108	.22	.36	12.56	12.59	.815
8	2	3	.13	.08	-.0159	-.0042	.24	.41	41.03	38.79	.873
12	1	4	.34	.03	-.0311	.0202	.21	.05	8.31	8.03	1.889
1	1	4	.09	.06	-.1640	.0249	.39	.28	31.42	41.40	1.481
1	1	4	.05	.06	-.0094	.0103	.11	.00	11.26	11.03	.827
9	3	4	.25	.05	-.0058	-.0037	.03	.15	31.94	32.09	1.038
3	3	4	.12	.05	.1157	-.0299	.30	.19	4.38	3.52	1.644
3	5	5	.34	.05	.0122	.0052	.07	.28	20.43	19.70	1.202
5	5	5	.36	.05	.0320	-.0047	.39	.29	21.21	21.55	1.724
7	2	6	.22	.05	-.1514	-.0202	.31	.41	4.45	5.18	1.455
7	2	6	.12	.05	-.0060	-.0227	.16	.27	4.34	4.71	1.453

$$DFOBS = \Delta F_o = F_o(h) - F_o(\bar{h}) \quad DF_{CAL} = \Delta F_c^{+x}(h) - F_c^{+x}(\bar{h}) \quad ROBS = \frac{\Delta F_o}{\langle F_o \rangle} \quad RCAL = \frac{\Delta F_c^{+x}}{\langle F_c^{+x} \rangle}$$

$$\Delta(+x) = |\Delta F_o - \Delta F_c^{+x}| \quad \Delta(-x) = |\Delta F_o - \Delta F_c^{-x}|$$

Tabla 9. COMPUESTO 11. Pares de Bijvoet seleccionados y sus respectivas diferencias en Fo y Fc.

* H	K	L	OPAS	DFCAL	ROBS	RCAL	DELTA*(A)	DELTA(-A)	FOBSI(OH)	FCAL(OH)	I/LP
1	1	0	.05	.04	.0082	.0089	.01	.11	12.58	13.55	.584
1	1	0	-.23	.06	-.0231	.20	.20	.17	19.38	19.13	1.394
1	3	0	-.35	.07	-.1050	.42	.27	.41	4.41	4.87	1.804
2	1	0	-.13	-.05	-.0104	.08	.10	.10	14.02	13.58	.834
-10	1	1	.39	-.07	.0433	.84	.73	.37	37.93	36.30	1.072
-8	1	1	.14	.07	.0594	.82	.57	.18	18.86	16.87	.502
-2	1	1	.13	.05	.0025	.08	.19	.22	44.10	44.10	.272
2	1	1	-.11	-.07	-.0106	.04	.02	.22	24.82	25.82	.304
3	1	1	-.03	-.06	-.0015	.03	.07	.41	41.44	42.70	.374
5	1	1	-.02	-.06	-.0034	.04	.04	.14	14.99	15.94	.545
6	1	1	-.04	.08	-.0044	.03	.01	.03	41.30	41.77	.444
-7	2	1	.13	-.04	.0286	.11	.04	.04	9.44	9.78	.787
-3	2	1	.10	.09	.0515	.31	.44	.44	15.57	15.58	.464
0	2	1	.25	.07	.0214	.18	.32	.23	23.44	22.99	.391
2	2	1	.71	-.04	.0230	.77	.64	.64	62.08	63.74	.444
3	2	1	.16	-.13	.0074	.29	.02	.02	32.64	32.70	.501
-9	3	1	.07	-.04	.0184	.15	.02	.02	9.48	8.70	.185
-7	3	1	.03	-.07	.0061	.10	.03	.03	7.20	7.40	.951
-5	3	1	.20	.09	.0513	.11	.27	.27	9.71	9.79	.772
-3	3	1	.08	-.07	.0057	.15	.01	.01	28.97	28.44	.651
5	3	1	-.07	-.05	.0197	.13	.02	.02	7.44	7.12	.822
9	3	1	-.35	.07	-.0495	.42	.24	.24	7.44	7.33	1.370
10	3	1	-.33	.04	-.0746	.27	.17	.17	6.99	5.88	1.414
-4	4	1	-.02	-.04	-.0377	.04	.04	.07	3.52	3.95	.935
-1	4	1	.06	.06	.0247	.37	.11	.11	21.83	20.11	1.843
-12	5	1	.43	-.06	.0423	.77	.77	.77	20.03	20.11	1.772
-10	5	1	.04	-.06	.0070	.10	.02	.02	21.19	21.57	1.132
2	5	1	.04	.05	.0399	.12	.13	.13	15.65	15.68	1.259
4	5	1	.50	-.08	.0473	.52	.54	.54	21.32	21.30	1.159
6	5	1	.78	-.08	.0336	.34	.14	.14	15.65	15.68	1.259
-6	1	2	-.14	-.07	-.0084	.04	.04	.21	32.25	33.37	.630
-6	1	2	-.43	.09	-.0075	.52	.34	.34	113.30	121.35	.416
-2	1	2	.63	-.11	.0189	.75	.52	.52	67.27	70.77	.375
0	1	2	.61	.08	.0159	.54	.67	.67	77.14	80.99	.359
3	1	2	.61	-.10	.0090	.71	.51	.51	124.99	122.51	.384
4	1	2	.08	.07	.0034	.01	.01	.01	43.49	44.03	.491
4	1	2	.12	.07	.0098	.05	.05	.05	24.19	24.51	.567
6	1	2	-.05	.04	.0043	.11	.02	.02	14.95	14.95	.756
7	1	2	-.30	.04	.0034	.34	.24	.24	33.33	33.49	1.138
-15	2	2	.17	-.06	.0131	.23	.11	.11	9.74	9.43	1.448
-9	2	2	.11	.09	.0045	.03	.03	.20	37.81	37.81	.654
-4	2	2	.13	.05	.0049	.07	.18	.18	37.02	38.34	.588

M	K	L	DFMS	DFCAL	ROBS	RCAL	DELTA1(X)	DELTA1(A)	FMS1(M)	FCAL(M)	I/LP
-1	0	2	-104	-110	-0029	-0052	09	14	39.21	34.93	134
1	1	2	-136	-107	-0203	-0037	29	13	35.91	36.70	188
1	2	2	-143	-104	-0139	-0020	37	150	32.85	34.14	150
3	2	2	-174	-104	-0181	-0059	18	135	29.10	28.99	1604
4	2	2	-125	-105	-0249	-0049	20	130	20.07	20.92	1091
4	2	2	-107	-104	-0113	-0049	02	114	9.81	9.77	1229
12	2	2	-121	-107	-0260	-0085	27	114	15.70	16.23	1697
-15	2	2	-175	-105	-0215	-0030	20	152	4.87	4.87	1979
-15	3	2	-153	-104	-1043	-0122	47	157	10.46	9.83	1488
-1	3	2	-104	-107	-0092	-0172	03	111	6.23	7.85	1842
1	3	2	-111	-108	-0243	-0173	04	119	4.89	9.03	1017
1	3	2	-119	-105	-0363	-0111	13	124	10.34	9.89	1124
5	4	2	-118	-105	-0403	-0162	13	123	6.21	11.09	1149
5	4	2	-133	-104	-0330	-0103	19	107	11.33	11.05	1145
-4	5	2	-137	-105	-0237	-0035	12	142	31.13	29.74	1273
-11	5	2	-138	-105	-0581	-0077	33	143	12.89	13.44	2010
1	5	2	-115	-105	-0233	-0080	21	110	13.23	13.00	2164
-10	1	3	-178	-105	-0620	-0091	83	173	25.80	23.72	1170
-12	1	3	-122	-105	-0498	-0145	17	127	4.12	4.59	1712
6	1	3	-108	-106	-0183	-0132	02	115	9.25	9.55	1402
7	1	3	-134	-104	-1894	-0301	30	141	3.94	3.52	1243
-9	2	3	-122	-107	-0510	-0101	15	124	14.18	13.93	1135
-7	2	3	-112	-105	-0056	-0024	17	107	42.91	41.41	1919
2	2	3	-120	-106	-0513	-0149	14	124	7.71	7.74	1696
4	3	3	-131	-104	-0144	-0030	25	137	42.54	41.59	1986
5	3	3	-127	-105	-0578	-0119	33	133	9.55	8.98	1418
-10	4	3	-170	-104	-0251	-0074	26	115	16.43	15.51	1134
7	4	3	-119	-104	-0147	-0059	03	118	13.07	12.72	1137
-11	1	4	-134	-104	-0230	-0128	13	126	15.69	15.69	1425
-8	1	4	-133	-104	-0330	-0138	28	134	8.98	8.72	1457
-8	1	4	-134	-104	-0295	-0134	17	105	35.47	35.49	1741
-11	1	4	-112	-104	-0295	-0039	17	105	25.91	24.34	1849
-12	2	4	-111	-105	-0260	-0039	09	120	11.20	11.25	1417
-12	2	4	-111	-104	-0777	-0230	19	128	5.46	5.17	1451
-12	2	4	-123	-104	-0717	-0037	19	128	20.74	20.48	1814
-12	2	4	-120	-104	-1119	-0504	12	124	3.15	3.07	1814
3	2	4	-104	-107	-0037	-0059	11	102	22.24	22.24	1107
4	2	4	-104	-104	-0243	-0208	11	102	4.14	4.05	1184
-8	3	4	-104	-107	-0114	-0404	10	103	4.38	4.44	1107
-10	3	4	-110	-105	-1153	-0137	135	145	4.74	7.37	1144

M	K	L	DFONS	DFCAL	ROBS	TRCAC	DELTA(=2)	DELTA(=2)	POBS(=M)	FCAL(=M)	I/LP
2	4	4	.26	.05	.0380	.0077	.21	.131	13.75	13.88	1.517
4	4	4	-.06	-.07	-.0106	-.0122	.01	.113	10.74	11.31	1.391
7	4	4	-.24	-.04	-.1338	-.0336	.17	.130	3.39	3.96	1.670
-1	3	4	.04	-.05	.0153	-.0089	.14	.104	11.95	12.04	2.089
-1	5	4	-.23	-.26	-.1009	-.0277	.17	.129	4.48	4.97	1.461
1	5	4	.28	.05	.0824	.0176	.23	.133	6.90	5.86	1.497
5	5	4	.35	-.05	.0427	-.0064	.19	.129	16.16	16.20	1.723
4	2	5	.24	.04	.1084	.0341	.16	.132	4.55	4.51	1.043
3	2	5	-.24	-.05	-.0230	-.0051	.19	.129	20.92	20.57	1.178
2	3	5	.32	.05	.0683	-.0122	.27	.137	7.91	7.30	1.478
2	3	5	.11	.07	.0184	.0144	.04	.114	12.38	11.31	1.272
4	4	5	-.51	-.05	-.2538	-.0339	.05	.156	3.71	3.08	1.439
5	1	6	.06	.04	.0083	-.0237	.09	.112	18.12	13.84	1.254
-6	2	6	.19	-.04	.0721	-.0238	.25	.113	5.12	5.27	1.399
-7	5	6	.03	-.06	.0092	-.0205	.07	.103	5.65	5.75	1.473
-1	2	8	.06	.05	.0092	.0075	.01	.111	13.43	13.70	1.660

* El significado de los parámetros es el mismo que en la Tabla 8.

Tabla 10. Estimadores de la configuración absoluta

	COMPUESTO I		COMPUESTO II	
Nº pares de Bijvoet	34		98	
ΔF_o mín.	0.017		0.017	
ΔF_c mín.	0.050		0.050	
$R_1 = \frac{\sum \Delta F_o - \Delta F_c }{N}$	x	\bar{x}	x	\bar{x}
	0.153	0.218	0.219	0.246
$R_2 = \frac{\sum R_o - R_c }{N}$	0.035	0.042	0.034	0.043
$R_3 = \frac{\sum \Delta I_o - \Delta I_c }{\sum \Delta I_o }$	0.813	1.236	1.016	1.003



elige de modo que el número de pares de Bijvoet sea significativo. En el caso de haber un sólo átomo dispersor el máximo valor posible de ΔF_c sería $2\Delta f''$.

- se eliminan las reflexiones con ΔF_o menores de $1/3\Delta_{\min} F_c$, con objeto de evitar posibles errores experimentales.
- se definen y se calculan los estimadores de la configuración absoluta, tabla 10, siendo R_1 las diferencias de Bijvoet y R_2 las razones de Bijvoet.

RESULTADOS

La selección de los pares de Bijvoet con diferencias más significativas, así como el cálculo de los estimadores de la configuración absoluta se realizó mediante el programa CONFAB (23). El número de pares de Bijvoet seleccionados, con $\Delta_{\min} F_c \geq 0.05$ y $\Delta_{\min} F_o \geq 0.017$, fué de 34 para el COMPUESTO I (tabla 8) y 98 para el COMPUESTO II (tabla 9). A partir de ellos se calcularon los factores de discrepancia (R_i).

Del estudio de los valores obtenidos indicados en las tablas 8 y 9 se concluye que las posiciones de las moléculas en el cristal son para los dos compuestos las enantiómeras de las encontradas en la resolución de sus estructuras, lo que además indica la importancia que tiene incluso en cristalografía la determinación de la configuración absoluta de las moléculas. Las coordenadas correspondientes se encuentran en las tablas 11 y 15 y corresponden a la fig. 15.

Estos datos suponen una configuración S para el carbono asimétrico C(15) del COMPUESTO I y una configuración R para los dos carbonos asimétricos del COMPUESTO II.

5-

5. DESCRIPCION Y DISCUSION DE LAS ESTRUCTURAS

5.1. Relación de los parámetros obtenidos en la resolución de las estructuras

En los capítulos anteriores se ha descrito el trabajo realizado para la resolución de las estructuras de los tres compuestos estudiados; en este apartado se detallan todos los parámetros determinados que son: posiciones atómicas, parámetros térmicos así como los correspondientes factores de estructura calculados que con los factores de estructura observados se acompañan en el ANEXO 1.

A continuación se indica la relación de tablas referentes a parámetros atómicos, distancias y ángulos de enlace, referentes a los tres compuestos

TABLAS

COMPUESTO I	11, 12, 13, 14
COMPUESTO II	15, 16, 17, 18
COMPUESTO III	19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27

En el COMPUESTO III se indican también las tablas correspondientes a el estudio de semiprobabilidad normal de las coordenadas obtenidas con las dos radiaciones utilizadas.

Tabla 11. COMPUESTO I. Parámetros atómicos finales y sus desviaciones típicas para los átomos no hidrógenos.

	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>		<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
C(1)	-.3759(1)	-.5061(2)	-.3837(2)	C(13)	-.4353(1)	-.7628(2)	-.9468(2)
C(2)	-.3039(1)	-.5065(2)	-.4210(2)	C(14)	-.4174(1)	-.7841(2)	-.8022(2)
C(3)	-.2586(1)	-.4131(2)	-.3633(3)	C(15)	-.3494(1)	-.8375(2)	-.3611(2)
C(4)	-.2842(1)	-.3205(2)	-.2701(3)	C(16)	-.2696(1)	-.8340(2)	-.3333(2)
C(5)	-.3561(1)	-.3168(2)	-.2336(2)	C(17)	-.2219(1)	-.8917(2)	-.4282(2)
C(6)	-.4017(1)	-.4096(2)	-.2904(2)	C(18)	-.1488(1)	-.8871(3)	-.3978(3)
C(7)	-.4257(1)	-.6061(2)	-.4394(2)	C(19)	-.1244(1)	-.8293(3)	-.2738(3)
C(8)	-.3979(1)	-.7056(2)	-.5498(2)	C(20)	-.1714(1)	-.7751(3)	-.1777(3)
C(9)	-.4166(1)	-.6810(2)	-.7047(2)	C(21)	-.2439(1)	-.7762(2)	-.2078(2)
C(10)	-.4342(1)	-.5571(2)	-.7529(2)	C(22)	-.3799(1)	-.9725(3)	-.3299(3)
C(11)	-.4515(1)	-.5365(2)	-.8997(2)	O	-.4873(1)	-.6125(2)	-.4017(2)
C(12)	-.4525(1)	-.6397(2)	-.9938(2)	N	-.3639(1)	-.8079(2)	-.5155(1)

Tabla 12. COMPUESTO I. Factores anisotrópicos de temperatura ($\times 10^3$) de los átomos no hidrógenos. Desviaciones típicas entre paréntesis.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	54(1)	52(1)	43(1)	3(1)	-3(1)	0(1)
C(2)	51(1)	61(1)	58(1)	-1(1)	-5(1)	-2(1)
C(3)	61(1)	72(1)	81(1)	-10(1)	-17(1)	5(1)
C(4)	103(2)	68(1)	81(1)	-19(1)	-27(1)	-4(1)
C(5)	113(2)	61(1)	72(1)	-6(1)	3(1)	-17(1)
C(6)	73(1)	64(1)	56(1)	2(1)	5(1)	-7(1)
C(7)	43(1)	65(1)	44(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C(8)	39(1)	54(1)	44(1)	-5(1)	0(1)	-3(1)
C(9)	39(1)	59(1)	45(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(10)	62(1)	64(1)	54(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(11)	78(1)	80(1)	61(1)	11(1)	-3(1)	15(1)
C(12)	79(1)	101(2)	42(1)	12(1)	-2(1)	4(1)
C(13)	92(1)	87(1)	46(1)	9(1)	-5(1)	-8(1)
C(14)	73(1)	61(1)	50(1)	1(1)	-4(1)	-4(1)
C(15)	55(1)	64(1)	41(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(16)	54(1)	50(1)	46(1)	5(1)	2(1)	6(1)
C(17)	71(1)	76(1)	51(1)	20(1)	3(1)	3(1)
C(18)	67(1)	102(2)	69(1)	28(1)	11(1)	17(1)
C(19)	59(1)	98(2)	87(1)	6(1)	-8(1)	20(1)
C(20)	68(1)	91(1)	86(1)	1(1)	-15(1)	-7(1)
C(21)	64(1)	73(1)	60(1)	6(1)	-8(1)	-9(1)
C(22)	80(1)	91(1)	71(1)	-22(1)	-2(1)	19(1)
O	44(1)	105(1)	76(1)	-3(1)	12(1)	-23(1)
N	53(1)	58(1)	40(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)

Tabla 13. COMPUESTO I. Coordenadas atómicas y distancias de enlace (Å) para los átomos de hidrógeno con sus desviaciones típicas entre paréntesis.

	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>		
H(2)	-.288(1)	-.573(2)	-.482(2)	C(2)-H(2)	.93(2)
H(3)	-.209(1)	-.415(2)	-.376(3)	C(3)-H(3)	.94(2)
H(4)	-.247(2)	-.246(3)	-.229(4)	C(4)-H(4)	1.10(3)
H(5)	-.372(2)	-.256(4)	-.175(4)	C(5)-H(5)	.88(4)
H(6)	-.450(1)	-.410(2)	-.278(2)	C(6)-H(6)	.91(2)
H(10)	-.434(1)	-.485(2)	-.673(2)	C(10)-H(10)	1.04(2)
H(11)	-.462(1)	-.448(2)	-.944(3)	C(11)-H(11)	1.01(3)
H(12)	-.470(1)	-.630(2)	-.085(2)	C(12)-H(12)	.90(2)
H(13)	-.440(1)	-.844(2)	-.018(2)	C(13)-H(13)	1.06(2)
H(14)	-.409(1)	-.869(2)	-.763(2)	C(14)-H(14)	.95(2)
H(15)	-.374(1)	-.768(2)	-.290(2)	C(15)-H(15)	1.07(2)
H(17)	-.242(1)	-.938(2)	-.513(2)	C(17)-H(17)	.99(2)
H(18)	-.112(1)	-.935(3)	-.459(3)	C(18)-H(18)	1.01(3)
H(19)	-.069(1)	-.819(3)	-.239(3)	C(19)-H(19)	1.10(3)
H(20)	-.153(1)	-.739(3)	-.070(3)	C(20)-H(20)	1.11(3)
H(21)	-.281(1)	-.729(2)	-.139(2)	C(21)-H(21)	1.06(2)
H(221)	-.366(1)	-.995(3)	-.227(3)	C(22)-H(221)	1.01(3)
H(222)	-.431(2)	-.977(3)	-.335(3)	C(22)-H(222)	.95(3)
H(223)	-.353(1)	-.037(2)	-.411(3)	C(22)-H(223)	1.12(3)

Tabla 14. COMPUESTO I. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) con sus desviaciones típicas entre paréntesis.

C 1-C 2	1.394(2)	C 2-C 1-C 6	119.3(2)
C 1-C 6	1.395(3)	C 2-C 1-C 7	121.6(1)
C 1-C 7	1.478(2)	C 6-C 1-C 7	119.1(1)
C 2-C 3	1.386(3)	C 1-C 2-C 3	119.8(2)
C 3-C 4	1.366(3)	C 2-C 3-C 4	120.4(2)
C 4-C 5	1.391(4)	C 3-C 4-C 5	120.7(2)
C 5-C 6	1.382(3)	C 4-C 5-C 6	119.4(2)
C 7-C 8	1.530(2)	C 1-C 6-C 5	120.4(2)
C 7-O	1.209(2)	C 1-C 7-C 8	118.6(1)
C 8-C 9	1.487(2)	C 1-C 7-O	122.8(2)
C 8-N	1.268(2)	C 8-C 7-O	118.6(1)
C 9-C10	1.385(3)	C 7-C 8-C 9	116.2(1)
C 9-C14	1.386(2)	C 7-C 8-N	124.0(1)
C10-C11	1.403(3)	C 9-C 8-N	119.8(1)
C11-C12	1.366(3)	C 8-C 9-C10	121.1(1)
C12-C13	1.373(3)	C 8-C 9-C14	119.4(1)
C13-C14	1.387(3)	C10-C 9-C14	119.4(2)
C15-C16	1.518(2)	C 9-C10-C11	120.0(2)
C15-C22	1.525(3)	C10-C11-C12	119.6(2)
C15-N	1.476(2)	C11-C12-C13	120.7(2)
C16-C17	1.382(3)	C12-C13-C14	120.2(2)
C16-C21	1.383(3)	C 9-C14-C13	120.0(2)
C17-C18	1.399(3)	C16-C15-C22	111.0(2)
C18-C19	1.363(3)	C16-C15-N	109.8(1)
C19-C20	1.366(3)	C22-C15-N	107.3(1)
C21-C20	1.387(3)	C15-C16-C17	121.5(2)
		C15-C16-C21	119.6(1)
		C17-C16-C21	118.8(2)
		C16-C17-C18	119.6(2)
		C17-C18-C19	120.7(2)
		C18-C19-C20	120.0(2)
		C19-C20-C21	120.0(2)
		C20-C21-C16	120.8(2)
		C 8-N -C15	120.1(1)

Tabla 15. COMPUESTO II. Parámetros atómicos finales ($\times 10^4$), de los átomos no hidrógenos. Desviaciones típicas entre paréntesis.

ATOM	x/A	y/B	z/C	U/E σ
C 1A	-1176(1)	-042(2)	-5944(1)	46(0)
C 2A	-496(1)	-1342(2)	-5391(2)	54(1)
C 3A	-191(1)	-756(3)	-4227(2)	67(1)
C 4A	-456(1)	22(3)	-3638(2)	74(1)
C 5A	-1234(1)	608(3)	-4176(2)	79(1)
C 6A	-1451(1)	20(2)	-5325(2)	62(1)
C 7A	-1417(1)	-152(2)	-7104(1)	45(0)
C 8A	-1110(1)	-2602(2)	-7051(1)	43(0)
C 9A	-1326(1)	-4141(2)	-7702(2)	46(0)
C 10A	-1496(1)	-4055(2)	-6749(2)	60(1)
C 11A	-1794(1)	-6095(3)	-6707(1)	74(1)
C 12A	-1737(1)	-7000(3)	-7649(1)	78(1)
C 13A	-1471(1)	-6507(2)	-8717(2)	74(1)
C 14A	-1261(1)	-5073(2)	-0765(2)	61(1)
C 15A	-456(1)	-726(2)	-0635(2)	52(1)
C 16A	303(1)	-414(2)	-0059(2)	50(1)
C 17A	848(1)	-1172(2)	-0160(2)	60(1)
C 18A	1443(1)	-1000(3)	-7706(2)	70(1)
C 19A	1711(1)	207(3)	-7120(2)	77(1)
C 20A	1180(1)	1240(3)	-7000(1)	86(1)
C 21A	482(1)	885(2)	-7461(2)	73(1)
C 22A	-498(1)	-408(3)	-10050(2)	67(1)
C 23A	-173(1)	-527(4)	-10644(1)	86(1)
N A	-430(1)	-225(2)	-8473(1)	49(0)
O A	-2109(1)	-1173(2)	-7690(1)	60(0)
C 1B	-3796(1)	-0124(2)	-111(2)	51(1)
C 2B	-4407(1)	-7080(2)	-115(2)	61(1)
C 3B	-4450(1)	-0247(3)	781(2)	74(1)
C 4B	-4447(1)	-0236(3)	1647(2)	77(1)
C 5B	-3459(1)	-400(3)	1602(2)	74(1)
C 6B	-3404(1)	-0110(2)	702(2)	62(1)
C 7B	-3704(1)	-7593(2)	-1008(2)	51(1)
C 8B	-3725(1)	-0483(2)	-2029(2)	44(1)
C 9B	-3434(1)	-4943(2)	-1708(2)	50(1)
C 10B	-3183(1)	-4495(3)	-595(2)	66(1)
C 11B	-3005(1)	-3044(3)	-383(1)	03(1)
C 12B	-3171(1)	-2067(3)	-1342(1)	81(1)
C 13B	-3414(1)	-2496(3)	-2500(1)	73(1)
C 14B	-3097(1)	-3928(2)	-2724(2)	60(1)
C 15B	-4404(1)	-0322(2)	-3305(2)	62(1)
C 16B	-0775(1)	-0603(2)	-3373(2)	60(1)
C 17B	-5405(1)	-7640(3)	-3905(1)	79(1)
C 18B	-0293(2)	-7497(4)	-3084(1)	103(1)
C 19B	-0083(2)	-9153(5)	-3315(4)	120(2)
C 20B	-5080(2)	-10106(5)	-2796(4)	125(2)
C 21B	-5201(2)	-9030(3)	-2025(1)	94(1)
C 22B	-4114(2)	-0560(4)	-4701(1)	06(1)
C 23B	-3333(2)	-0400(6)	-4721(4)	118(2)
N B	-4130(1)	-0400(2)	-3056(1)	56(0)
O B	-2401(1)	-0030(2)	-1122(2)	74(1)

Tabla 16. COMPUESTO II. Factores de temperatura anisotrópicos ($\times 10^3$) de los átomos no hidrógenos. Desviaciones típicas entre paréntesis.

ATOM	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C 1A	49(1)	44(1)	47(1)	-2(1)	12(1)	0(1)
C 2A	48(1)	59(1)	55(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C 3A	59(1)	78(1)	61(1)	-13(1)	0(1)	0(1)
C 4A	90(1)	75(1)	54(1)	-19(1)	8(1)	-11(1)
C 5A	105(2)	73(1)	63(1)	7(1)	21(1)	-17(1)
C 6A	69(1)	61(1)	58(1)	10(1)	12(1)	-6(1)
C 7A	41(1)	44(1)	49(1)	4(1)	7(1)	1(1)
C 8A	44(1)	41(1)	42(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C 9A	40(1)	43(1)	55(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C 10A	59(1)	52(1)	74(1)	0(1)	22(1)	3(1)
C 11A	72(1)	62(1)	100(2)	-2(1)	32(1)	16(1)
C 12A	77(1)	47(1)	100(2)	-7(1)	11(1)	4(1)
C 13A	95(1)	47(1)	78(1)	-7(1)	8(1)	-8(1)
C 14A	73(1)	48(1)	61(1)	0(1)	9(1)	-4(1)
C 15A	57(1)	39(1)	61(1)	4(1)	18(1)	5(1)
C 16A	59(1)	43(1)	53(1)	2(1)	19(1)	5(1)
C 17A	66(1)	49(1)	67(1)	3(1)	22(1)	0(1)
C 18A	57(1)	76(1)	82(1)	8(1)	24(1)	9(1)
C 19A	62(1)	85(2)	84(1)	-11(1)	14(1)	0(1)
C 20A	74(1)	73(1)	111(2)	-16(1)	19(1)	-27(1)
C 21A	71(1)	53(1)	98(2)	1(1)	24(1)	-18(1)
C 22A	69(1)	66(1)	67(1)	0(1)	15(1)	16(1)
C 23A	77(1)	105(2)	74(1)	3(1)	2(1)	22(1)
N A	57(1)	43(1)	50(1)	0(1)	14(1)	0(1)
O A	40(1)	77(1)	71(1)	10(1)	-4(1)	-12(1)
C 1B	52(1)	44(1)	54(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C 2B	56(1)	62(1)	66(1)	0(1)	13(1)	4(1)
C 3B	63(1)	88(2)	73(1)	-6(1)	22(1)	-5(1)
C 4B	88(2)	64(2)	61(1)	-19(1)	19(1)	6(1)
C 5B	93(2)	76(1)	62(1)	-3(1)	4(1)	16(1)
C 6B	62(1)	57(1)	63(1)	0(1)	3(1)	8(1)
C 7B	44(1)	43(1)	64(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C 8B	50(1)	41(1)	56(1)	0(1)	12(1)	1(1)
C 9B	48(1)	44(1)	60(1)	-1(1)	9(1)	-4(1)
C 10B	70(1)	54(1)	69(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
C 11B	76(1)	71(2)	92(2)	-5(1)	-7(1)	-23(1)
C 12B	74(1)	45(1)	120(2)	-5(1)	7(1)	-10(1)
C 13B	78(1)	44(1)	96(2)	-2(1)	13(1)	5(1)
C 14B	61(1)	47(1)	71(1)	-1(1)	11(1)	2(1)
C 15B	69(1)	43(1)	69(1)	-1(1)	3(1)	-5(1)
C 16B	71(1)	46(1)	58(1)	-3(1)	3(1)	-8(1)
C 17B	76(1)	61(1)	93(2)	-2(1)	-3(1)	-5(1)
C 18B	76(2)	98(2)	124(2)	12(2)	-7(2)	-24(2)
C 19B	75(2)	127(3)	159(3)	-15(2)	26(2)	-24(3)
C 20B	87(2)	116(3)	173(4)	-22(2)	36(2)	26(3)
C 21B	84(2)	72(2)	121(2)	-16(1)	12(1)	22(2)
C 22B	95(2)	75(2)	69(2)	-12(2)	21(1)	-27(1)
C 23B	100(2)	143(4)	121(3)	0(2)	49(2)	-33(3)
N B	64(1)	42(1)	59(1)	-5(1)	7(1)	0(1)
O B	50(1)	73(1)	101(1)	12(1)	19(1)	21(1)

Tabla 18. COMPUESTO II. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para los átomos no hidrógenos. Desviaciones típicas entre paréntesis.

Enlace	Moléculas		Enlace	Moléculas	
	a	b		a	b
C(1)-C(2)	1.385(2)	1.388(3)	C(11)-C(12)	1.366(4)	1.365(4)
C(1)-C(6)	1.392(3)	1.384(3)	C(12)-C(13)	1.372(4)	1.359(4)
C(1)-C(7)	1.477(2)	1.483(3)	C(13)-C(14)	1.391(3)	1.381(3)
C(2)-C(3)	1.392(3)	1.397(3)	C(15)-C(16)	1.508(2)	1.505(3)
C(3)-C(4)	1.367(3)	1.365(3)	C(15)-C(22)	1.534(3)	1.538(4)
C(4)-C(5)	1.374(3)	1.374(4)	C(15)-N	1.473(2)	1.467(3)
C(5)-C(6)	1.382(3)	1.379(3)	C(16)-C(17)	1.391(3)	1.373(3)
C(7)-C(8)	1.524(2)	1.517(3)	C(16)-C(21)	1.378(3)	1.372(4)
C(7)-O	1.212(2)	1.210(2)	C(17)-C(18)	1.379(3)	1.383(4)
C(8)-C(9)	1.490(2)	1.486(3)	C(18)-C(19)	1.376(3)	1.392(6)
C(8)-N	1.270(2)	1.275(2)	C(19)-C(20)	1.364(4)	1.353(6)
C(9)-C(10)	1.389(3)	1.383(3)	C(20)-C(21)	1.384(3)	1.370(5)
C(9)-C(14)	1.386(3)	1.386(3)	C(22)-C(23)	1.511(3)	1.510(5)
C(10)-C(11)	1.389(3)	1.395(3)			
Angulo			Angulo		
C(6)-C(1)-C(7)	118.8(2)	119.0(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(2)	119.8(2)
C(2)-C(1)-C(7)	121.5(2)	121.3(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.6(2)	120.5(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.7(2)	119.7(2)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(2)	120.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(2)	119.2(2)	C(9)-C(14)-C(13)	120.0(2)	120.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(2)	120.5(2)	C(22)-C(15)-N	107.3(2)	106.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.1(2)	120.1(2)	C(16)-C(15)-N	111.1(2)	109.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(2)	120.4(2)	C(16)-C(15)-C(22)	111.2(2)	112.0(2)
C(1)-C(6)-C(5)	119.5(2)	120.1(2)	C(15)-C(16)-C(21)	120.0(2)	120.4(2)
C(1)-C(7)-O	122.5(2)	122.0(2)	C(15)-C(16)-C(17)	122.0(2)	120.8(2)
C(1)-C(7)-C(8)	118.7(1)	118.9(2)	C(17)-C(16)-C(21)	117.8(2)	118.7(2)
C(8)-C(7)-O	118.7(2)	119.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(2)	120.7(3)
C(7)-C(8)-N	124.1(2)	123.6(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.8(2)	119.0(3)
C(7)-C(8)-C(9)	115.7(1)	117.4(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.1(2)	120.2(4)
C(9)-C(8)-N	120.1(2)	119.0(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.4(2)	120.1(4)
C(8)-C(9)-C(14)	119.6(2)	119.6(2)	C(16)-C(21)-C(20)	121.2(2)	121.2(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(2)	121.6(2)	C(15)-C(22)-C(23)	112.9(2)	113.3(3)
C(10)-C(9)-C(14)	119.5(2)	118.8(2)	C(8)-N-C(15)	120.4(2)	120.7(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(2)	120.2(2)			

Tabla 19. COMPUESTO III. Coordenadas atómicas obtenidas a partir de los datos recogidos con radiación de Mo K_{α} . (Desviaciones típicas entre paréntesis).

ATOM		X/A	Y/P	Z/C
C	1	.3526(4)	.3688(6)	.3782(3)
C	2	.2945(4)	.4186(8)	.3027(4)
C	3	.3038(4)	.3584(8)	.2194(4)
C	4	.3681(5)	.2609(11)	.2126(5)
C	5	.4251(6)	.2135(11)	.2877(6)
C	6	.4188(5)	.2719(9)	.3713(4)
C	7	.3433(4)	.4265(6)	.4695(3)
C	8	.2699(4)	.5283(7)	.4784(3)
C	9	.2941(4)	.6863(7)	.4933(3)
C	10	.3679(5)	.7423(8)	.4635(5)
C	11	.3894(7)	.8899(10)	.4742(6)
C	12	.3390(8)	.9814(11)	.5165(6)
C	13	.2687(8)	.9279(9)	.5470(6)
C	14	.2434(6)	.7802(8)	.5333(4)
C	15	.1657(4)	.3341(6)	.4658(3)
C	16	.1451(4)	.2686(7)	.5539(3)
C	17	.2040(5)	.2993(8)	.6331(4)
C	18	.1912(7)	.2290(11)	.7126(5)
C	19	.1214(7)	.1388(13)	.7131(6)
C	20	.0615(7)	.1119(11)	.6356(6)
C	21	.0739(6)	.1831(9)	.5547(5)
C	22	.0900(4)	.3223(6)	.3872(3)
C	23	.0917(5)	.2197(8)	.3210(5)
C	24	.0240(5)	.2021(10)	.2489(4)
C	25	-.0476(6)	.2934(11)	.2407(4)
C	26	-.0522(6)	.3970(11)	.3048(6)
C	27	.0164(4)	.4121(9)	.3783(4)
O	1	.3955(3)	.3855(5)	.5357(2)
N	1	.1906(3)	.4889(5)	.4804(3)

Tabla 20. COMPUESTO III. Coordenadas atómicas obtenidas a partir de los datos recogidos con radiación de Cu K_{α} . (Desviaciones típicas entre paréntesis).

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	UCO
C 1	35270(10)	37073(17)	37893(10)	532(5)
C 2	29441(12)	41636(20)	33216(11)	602(5)
C 3	30351(14)	36021(24)	21991(13)	744(7)
C 4	36767(15)	25982(27)	21289(14)	851(8)
C 5	42519(16)	21521(29)	28771(17)	933(9)
C 6	41869(12)	27017(24)	37052(13)	744(7)
C 7	34468(10)	42377(17)	46853(10)	546(5)
C 8	26983(10)	52896(17)	47868(10)	528(5)
C 9	29476(11)	68633(18)	49315(10)	582(5)
C 10	36888(12)	74177(21)	46399(14)	737(6)
C 11	39020(15)	88976(24)	47441(17)	880(8)
C 12	33978(19)	98109(23)	51651(17)	951(9)
C 13	26746(21)	92641(24)	54647(16)	948(10)
C 14	24335(15)	77978(21)	53403(13)	702(7)
C 15	16601(10)	33340(17)	46661(11)	549(5)
C 16	14554(11)	27065(19)	55364(11)	606(5)
C 17	20409(14)	29652(23)	63313(12)	742(7)
C 18	19178(18)	23001(31)	71193(14)	935(9)
C 19	12147(20)	13808(34)	71254(16)	1027(11)
C 20	6207(19)	11444(34)	63462(18)	1048(11)
C 21	7396(15)	18014(27)	55537(14)	834(8)
C 22	9003(10)	32222(17)	38720(10)	556(5)
C 23	9300(12)	21812(22)	32186(12)	703(6)
C 24	2443(16)	20362(27)	24944(13)	847(8)
C 25	-4792(16)	29377(29)	24116(14)	874(8)
C 26	-5185(14)	39784(28)	30530(16)	887(8)
C 27	1686(13)	41317(22)	37812(13)	720(6)
O 1	39519(9)	38571(16)	53599(8)	774(5)
N 1	19083(9)	48907(14)	48010(8)	500(4)

En cuanto al COMPUESTO III hay que señalar que, como se ha expuesto detalladamente en el apartado 3.3, al haberse recogido los datos experimentales una vez con radiación de Cu y otra con radiación de Mo, se ha hecho un estudio comparativo de los parámetros posicionales obtenidos a partir de ambas medidas. En una primera observación se aprecia que los datos obtenidos a partir de Cu están estimados con mayor precisión que los obtenidos con Mo, en los que las desviaciones típicas son muy elevadas, lo que impide un buen refinamiento de la estructura (valor muy alto del factor de discrepancia, R).

En la figura 13 se muestran los gráficos de semiprobabilidad normal (15) en los que se comparan las coordenadas atómicas de todos los átomos (fig. 13a) y las de los átomos no H (fig. 13b) obtenidos del refinamiento con los datos de Mo y Cu. Como se observa, ambos gráficos son prácticamente lineales, las desviaciones típicas están subestimadas en un factor aproximado de 1.4 y las mayores diferencias se encuentran en las coordenadas x e y del átomo C(7). A la vista de estos resultados se dedujo la conveniencia de trabajar con coordenadas y desviaciones típicas ponderadas, que se obtuvieron a partir de la fórmula dada en la tabla 23 (24). El factor de corrección de las desviaciones típicas en la fórmula, es la pendiente del gráfico de semiprobabilidad normal de los átomos no H (fig. 13b). Aunque las pendientes de los dos gráficos no son significativamente diferentes se ha elegido el valor correspondiente a la comparación de los átomos pesados por estar los átomos de H, en todo

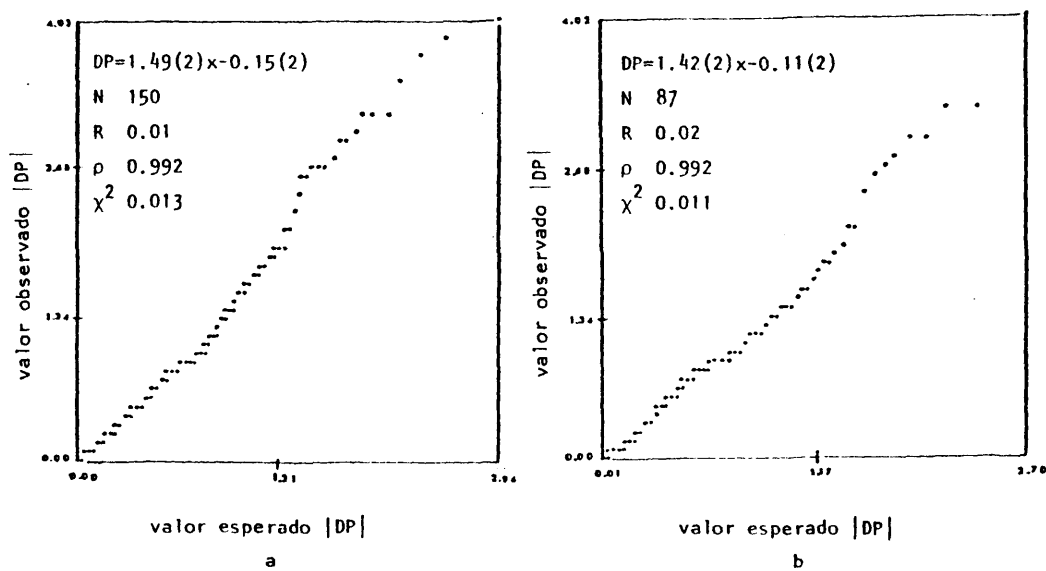


Fig. 13. COMPUESTO III. Gráfico Cu vs. Mo. $DP = |r_1 - r_2| / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$.
 a) Coordenadas todos los átomos; b) Coordenadas átomos no hidrógenos.

Tabla 21. COMPUESTO III. Distancias de enlace (Å) entre átomos no H (desviaciones típicas entre paréntesis), con coordenadas obtenidas a partir de datos de Mo.

C(1)-C(2)	1.389(8)	C(13)-C(14)	1.402(12)
C(1)-C(6)	1.363(11)	C(15)-C(16)	1.553(9)
C(1)-C(7)	1.516(9)	C(15)-C(22)	1.506(8)
C(2)-C(3)	1.410(10)	C(15)-N	1.464(8)
C(3)-C(4)	1.346(12)	C(16)-C(17)	1.391(9)
C(4)-C(5)	1.371(12)	C(16)-C(21)	1.342(12)
C(5)-C(6)	1.397(13)	C(17)-C(18)	1.414(12)
C(7)-C(8)	1.484(9)	C(18)-C(19)	1.349(16)
C(7)-O	1.221(7)	C(19)-C(20)	1.374(14)
C(8)-C(9)	1.490(9)	C(20)-C(21)	1.434(14)
C(8)-N	1.274(9)	C(22)-C(23)	1.376(10)
C(9)-C(10)	1.393(11)	C(22)-C(27)	1.379(10)
C(9)-C(14)	1.372(11)	C(23)-C(24)	1.370(10)
C(10)-C(11)	1.384(12)	C(24)-C(25)	1.364(13)
C(11)-C(12)	1.375(16)	C(25)-C(26)	1.366(13)
C(12)-C(13)	1.342(18)	C(26)-C(27)	1.390(11)

Tabla 22. COMPUESTO III. Distancias de enlace (Å) entre átomos no H (desviaciones típicas entre paréntesis), con coordenadas obtenidas a partir de datos de Cu.

C(1)-C(2)	1.393(2)	C(13)-C(14)	1.386(3)
C(1)-C(6)	1.388(3)	C(15)-C(16)	1.527(2)
C(1)-C(7)	1.472(2)	C(15)-C(22)	1.516(2)
C(2)-C(3)	1.382(3)	C(15)-N	1.469(2)
C(3)-C(4)	1.361(3)	C(16)-C(17)	1.384(2)
C(4)-C(5)	1.364(3)	C(16)-C(21)	1.377(3)
C(5)-C(6)	1.375(3)	C(17)-C(18)	1.386(3)
C(7)-C(8)	1.524(2)	C(18)-C(19)	1.366(4)
C(7)-O	1.214(2)	C(19)-C(20)	1.369(4)
C(8)-C(9)	1.486(2)	C(20)-C(21)	1.387(4)
C(8)-N	1.269(2)	C(22)-C(23)	1.379(2)
C(9)-C(10)	1.391(3)	C(22)-C(27)	1.380(2)
C(9)-C(14)	1.384(3)	C(23)-C(24)	1.379(3)
C(10)-C(11)	1.386(3)	C(24)-C(25)	1.367(3)
C(11)-C(12)	1.372(4)	C(25)-C(26)	1.368(3)
C(12)-C(13)	1.370(4)	C(26)-C(27)	1.385(3)

Tabla 23. Coordenadas atómicas ponderadas ($\times 10^5$) Cu-Mo con las desviaciones típicas multiplicadas por 1.4157.

$$r = \left(\frac{1}{\sigma_{\text{Cu}}^2} r_{\text{Cu}} + \frac{1}{\sigma_{\text{Mo}}^2} r_{\text{Mo}} \right) / \left(\frac{1}{\sigma_{\text{Cu}}^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{Mo}}^2} \right)$$

$$\sigma(r) = 1.4157 / \left(\frac{1}{\sigma_{\text{Cu}}^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{Mo}}^2} \right)^{1/2}$$

	x	y	z
C(1)	35269(14)	37061(23)	37888(14)
C(2)	29442(16)	41649(27)	30220(15)
C(3)	30353(19)	36009(32)	21987(17)
C(4)	36770(21)	25988(37)	21287(19)
C(5)	42519(21)	21512(40)	28771(22)
C(6)	41869(16)	27028(32)	37056(17)
C(7)	34461(14)	42394(22)	46859(14)
C(8)	26983(14)	52892(22)	47866(14)
C(9)	29473(14)	68633(25)	49316(14)
C(10)	36883(16)	74180(28)	46396(19)
C(11)	39016(21)	88977(32)	47440(22)
C(12)	33974(26)	98110(31)	51651(22)
C(13)	26753(28)	92650(32)	54651(21)
C(14)	24335(21)	77981(28)	53398(17)
C(15)	16600(14)	33344(22)	46655(14)
C(16)	14551(14)	27051(26)	55366(14)
C(17)	20409(19)	29671(30)	63312(15)
C(18)	19175(25)	22994(42)	71197(19)
C(19)	12147(27)	13813(46)	71258(22)
C(20)	06204(26)	11425(45)	63468(25)
C(21)	07396(21)	18035(37)	55533(19)
C(22)	09003(14)	32223(22)	38720(14)
C(23)	09294(16)	21821(29)	32182(16)
C(24)	02440(21)	20353(37)	24940(17)
C(25)	-04791(21)	29375(40)	24113(19)
C(26)	-05188(19)	39780(39)	30526(22)
C(27)	01683(17)	41311(29)	37813(17)
O	39521(11)	38569(21)	53597(10)
N	19082(11)	48906(19)	48012(11)

Tabla 24. COMPUESTO III. Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^3$),
desviaciones típicas entre paréntesis, con datos obteni-
dos usando radiación de Mo.

U	0 ^R	U11	U22	U33	U12	U13	U23				
47	(3)	32	(3)	32	(3)	1	(3)	2	(2)	1	(2)
48	(3)	46	(3)	33	(3)	0	(3)	3	(2)	-5	(2)
66	(3)	65	(4)	33	(3)	-10	(3)	12	(3)	-15	(3)
77	(5)	87	(6)	51	(4)	-15	(5)	27	(4)	-24	(4)
85	(6)	86	(6)	72	(6)	27	(5)	32	(5)	-26	(5)
64	(4)	64	(4)	44	(4)	15	(4)	10	(3)	1	(3)
49	(3)	32	(3)	28	(3)	3	(2)	-3	(2)	0	(2)
52	(3)	40	(3)	23	(2)	3	(3)	1	(2)	1	(2)
56	(4)	42	(3)	23	(2)	-2	(3)	-15	(2)	0	(2)
55	(4)	48	(4)	57	(4)	-5	(3)	-5	(3)	-4	(3)
75	(6)	58	(5)	74	(5)	-8	(5)	-17	(4)	1	(4)
113	(8)	56	(5)	60	(5)	-17	(6)	-27	(5)	-6	(4)
131	(8)	38	(4)	61	(5)	12	(5)	16	(5)	-10	(4)
91	(5)	47	(4)	35	(3)	2	(4)	13	(3)	-4	(3)
51	(3)	31	(3)	34	(3)	1	(2)	10	(2)	-2	(2)
51	(3)	36	(3)	35	(3)	-1	(3)	14	(2)	2	(2)
70	(4)	56	(4)	42	(3)	1	(4)	10	(3)	2	(3)
113	(7)	83	(6)	39	(4)	18	(6)	16	(4)	7	(4)
102	(7)	105	(7)	54	(5)	6	(6)	33	(5)	25	(5)
105	(7)	96	(7)	76	(6)	-24	(6)	41	(5)	27	(5)
85	(6)	77	(5)	50	(4)	-12	(4)	30	(4)	12	(4)
52	(3)	32	(3)	35	(3)	-2	(2)	16	(2)	0	(2)
64	(4)	51	(4)	50	(4)	-3	(3)	15	(4)	-9	(3)
69	(4)	82	(5)	44	(4)	-13	(4)	20	(3)	-13	(3)
82	(6)	92	(6)	35	(3)	-23	(5)	0	(3)	4	(4)
75	(5)	78	(6)	61	(5)	14	(5)	-5	(4)	7	(4)
64	(4)	59	(4)	42	(3)	3	(3)	7	(3)	-9	(3)
67	(2)	78	(3)	35	(2)	18	(2)	-9	(2)	6	(2)
58	(3)	44	(3)	29	(2)	5	(2)	12	(2)	-2	(2)

Tabla 25. COMPUESTO III. Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$), desviaciones típicas entre paréntesis, con datos obtenidos usando radiación de Cu.

C	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C 1	525(8)	498(8)	562(8)	-41(6)	79(6)	24(6)
C 2	621(9)	595(9)	563(9)	-24(8)	43(7)	4(7)
C 3	810(12)	821(12)	567(10)	-159(10)	44(9)	-57(9)
C 4	924(13)	931(15)	739(12)	-129(12)	264(11)	-214(11)
C 5	910(14)	942(16)	954(15)	167(12)	318(12)	-185(13)
C 6	686(10)	704(12)	757(11)	153(9)	118(6)	3(10)
C 7	560(8)	497(8)	542(8)	-7(7)	2(6)	56(6)
C 8	603(8)	488(8)	457(7)	4(7)	6(6)	-6(6)
C 9	683(9)	491(8)	510(8)	9(7)	-66(7)	-9(6)
C 10	640(10)	592(10)	896(12)	-62(8)	-65(9)	-14(9)
C 11	797(12)	631(12)	1082(15)	-165(10)	-155(11)	37(11)
C 12	1251(19)	500(10)	948(15)	-112(12)	-188(14)	-18(10)
C 13	1470(22)	543(11)	844(14)	119(14)	174(14)	-82(10)
C 14	1057(14)	541(10)	679(14)	47(10)	145(10)	-39(8)
C 15	585(8)	478(8)	630(9)	12(7)	153(7)	-25(7)
C 16	646(9)	548(9)	639(9)	63(7)	162(7)	-7(7)
C 17	850(12)	746(12)	624(10)	47(10)	123(9)	-5(9)
C 18	1122(17)	1027(17)	648(11)	151(15)	143(11)	36(11)
C 19	1198(19)	1193(20)	771(14)	133(16)	395(14)	247(13)
C 20	1081(17)	1200(21)	932(16)	-155(15)	365(14)	249(14)
C 21	837(12)	936(14)	754(12)	-133(11)	216(10)	92(11)
C 22	614(9)	505(8)	575(8)	-60(7)	176(7)	-2(7)
C 23	750(11)	676(11)	717(10)	-35(9)	223(9)	-130(8)
C 24	985(15)	926(15)	646(11)	-275(13)	195(10)	-196(10)
C 25	888(14)	1012(16)	665(11)	-232(13)	1(10)	46(11)
C 26	753(12)	909(15)	932(14)	82(11)	-10(11)	85(12)
C 27	718(11)	702(11)	726(11)	79(9)	99(8)	-65(9)
C 1	791(8)	881(9)	577(6)	194(7)	-53(5)	71(6)
C 2	645(7)	501(7)	587(7)	10(6)	96(6)	-53(6)

Tabla 26. COMPUESTO III. Coordenadas atómicas ($\times 10^3$) y distancias de enlace (\AA) para los átomos de hidrógeno. Desviaciones típicas entre paréntesis.

H(2)	248(1)	489(2)	310(1)	C(2)-H(2)	.991(21)
H(3)	263(2)	389(3)	168(2)	C(3)-H(3)	.939(26)
H(4)	373(2)	217(3)	154(2)	C(4)-H(4)	.989(27)
H(5)	473(2)	147(3)	281(2)	C(5)-H(5)	.985(30)
H(6)	459(1)	241(3)	426(1)	C(6)-H(6)	.989(21)
H(10)	408(2)	674(3)	435(2)	C(10)-H(10)	1.013(27)
H(11)	444(2)	929(3)	453(2)	C(11)-H(11)	1.001(31)
H(12)	355(2)	1087(3)	526(2)	C(12)-H(12)	.992(27)
H(13)	228(2)	984(3)	574(2)	C(13)-H(13)	.948(29)
H(14)	190(1)	740(2)	553(1)	C(14)-H(14)	.986(22)
H(15)	217(1)	274(2)	452(1)	C(15)-H(15)	1.014(17)
H(17)	256(2)	361(3)	633(2)	C(17)-H(17)	.986(24)
H(18)	235(2)	259(3)	766(2)	C(18)-H(18)	.987(26)
H(19)	113(2)	92(3)	766(2)	C(19)-H(19)	.945(30)
H(20)	6(2)	51(4)	634(2)	C(20)-H(20)	1.032(33)
H(21)	28(1)	169(3)	498(1)	C(21)-H(21)	1.014(20)
H(23)	145(2)	156(3)	329(2)	C(23)-H(23)	.963(23)
H(24)	24(2)	128(3)	201(2)	C(24)-H(24)	1.003(27)
H(25)	-96(2)	280(3)	189(2)	C(25)-H(25)	.994(22)
H(26)	-99(2)	464(3)	301(2)	C(26)-H(26)	.942(27)
H(27)	16(1)	488(2)	424(1)	C(27)-H(27)	.974(21)

Tabla 27. COMPUESTO III. Átomos no hidrógenos. Distancias (Å)
y ángulos de enlace (°) con sus desviaciones típicas
entre paréntesis. Cálculo con coord. ponderadas.

C(1)-C(2)	1.393(3)	C(13)-C(14)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.386(4)	C(15)-C(16)	1.529(3)
C(1)-C(7)	1.475(3)	C(15)-C(22)	1.515(3)
C(2)-C(3)	1.384(4)	C(15)-N	1.469(3)
C(3)-C(4)	1.360(5)	C(16)-C(17)	1.384(3)
C(4)-C(5)	1.364(4)	C(16)-C(21)	1.374(4)
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(17)-C(18)	1.388(4)
C(7)-C(8)	1.522(3)	C(18)-C(19)	1.365(6)
C(7)-O	1.214(3)	C(19)-C(20)	1.369(5)
C(8)-C(9)	1.486(3)	C(20)-C(21)	1.390(5)
C(8)-N	1.270(3)	C(22)-C(23)	1.379(3)
C(9)-C(10)	1.391(4)	C(22)-C(27)	1.380(4)
C(9)-C(14)	1.383(4)	C(23)-C(24)	1.379(4)
C(10)-C(11)	1.386(4)	C(24)-C(25)	1.366(5)
C(11)-C(12)	1.373(5)	C(25)-C(26)	1.368(5)
C(12)-C(13)	1.368(6)	C(26)-C(27)	1.385(4)

C(6)-C(1)-C(7)	119.4(2)	C(9)-C(14)-C(13)	119.4(3)
C(2)-C(1)-C(7)	121.6(2)	C(22)-C(15)-N	108.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.0(2)	C(16)-C(15)-N	109.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.2(2)	C(16)-C(15)-C(22)	114.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.1(3)	C(15)-C(16)-C(21)	122.3(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(3)	C(15)-C(16)-C(17)	119.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(3)	C(17)-C(16)-C(21)	118.4(3)
C(1)-C(6)-C(5)	120.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(3)
C(1)-C(7)-O	122.3(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.6(3)
C(1)-C(7)-C(8)	119.7(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.3(4)
C(8)-C(7)-O	118.0(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.5(4)
C(7)-C(8)-N	124.3(2)	C(16)-C(21)-C(20)	120.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)	116.1(2)	C(15)-C(22)-C(27)	121.9(2)
C(9)-C(8)-N	119.4(2)	C(15)-C(22)-C(23)	119.7(2)
C(8)-C(9)-C(14)	120.3(2)	C(23)-C(22)-C(27)	118.3(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.3(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121.3(2)
C(10)-C(9)-C(14)	119.3(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.7(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(3)	C(22)-C(27)-C(26)	120.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.0(3)	C(8)-N-C(15)	119.7(2)

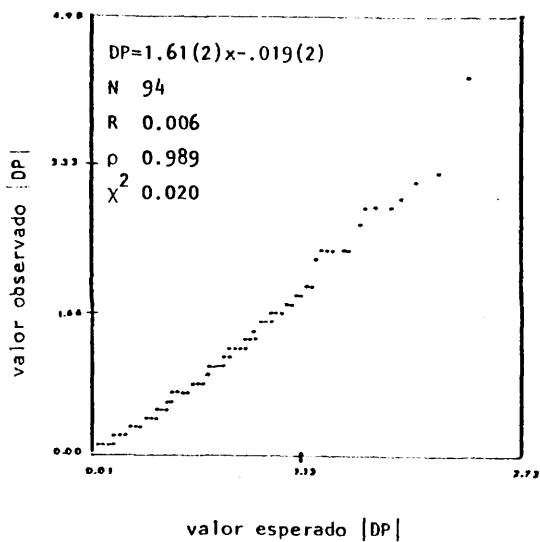


Fig. 14. COMPUESTO III, Gráfico Cu vs. No
 $DP = |d_1 - d_2| / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$.

experimento de difracción de rayos X, determinados con menor precisión. Todos los cálculos posteriores de distancias de enlace, ángulos de enlace, planos y ángulos de torsión, así como la comparación con los otros dos compuestos se han realizado a partir de estas coordenadas ponderadas. Se ha creído, sin embargo, conveniente realizar un gráfico de semiprobabilidad normal (fig. 14) para comparar las distancias obtenidas a partir de datos de Mo (tabla 21) y las obtenidas a partir de datos de Cu (tabla 22). Este estudio ha confirmado los resultados del gráfico de coordenadas, ya que las mayores diferencias en distancias se dan en aquellas en que está implicado el átomo C(7).

5.2. Estudio comparativo de la geometría de las moléculas de los tres compuestos.

Todos los compuestos están constituidos por un esqueleto imino común C(7)-C(8)=N-C(15) (fig. 15), al que van unidos tres grupos fenilo, un oxígeno cetónico y un radical, distinto para cada compuesto (COMPUESTO I : -CH₃; COMPUESTO II : -C₂H₅; COMPUESTO III : -C₆H₅).

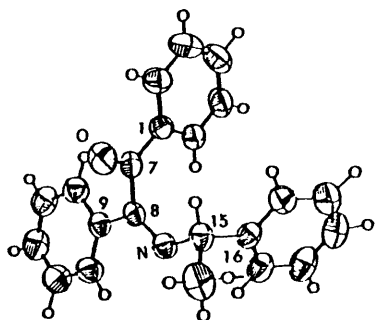
El estudio de la geometría se ha realizado mediante análisis de semiprobabilidad normal (17) comparando las distancias intramoleculares comunes hasta un valor de 3.0 Å(25).

A continuación se detallan las comparaciones efectuadas que son las siguientes:

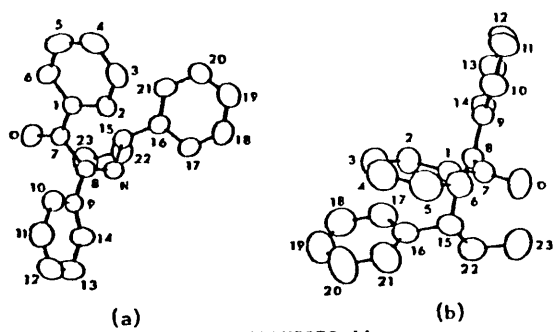
- Distancias: COMPUESTO II: molécula a con molécula b.
- Distancias: La molécula del COMPUESTO I con la molécula a del COMPUESTO II.
- Distancias: La molécula del COMPUESTO I con la molécula b del COMPUESTO II.
- Distancias: La molécula del COMPUESTO I con la molécula del COMPUESTO III.
- Distancias: La molécula a del COMPUESTO II con la molécula del COMPUESTO III.
- Distancias: La molécula b del COMPUESTO II con la molécula del COMPUESTO III.

Las figs. 16, 17 y 18 muestran la representación gráfica de los análisis de semiprobabilidad normal realizados.

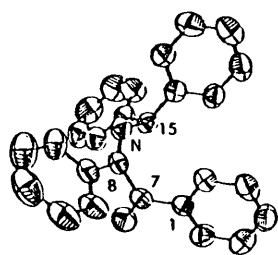
El valor de DP normalizado, se define como:



COMPUESTO I



COMPUESTO II



COMPUESTO III

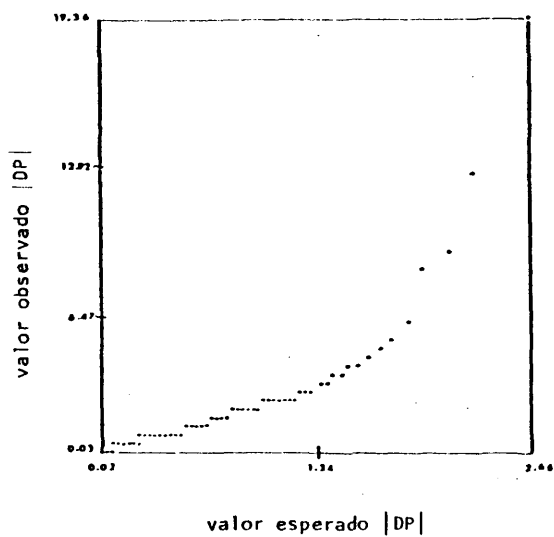


Fig. 16. COMPUESTO 11. Gráfico de semi-probabilidad normal comparando distancias interatómicas $< 3.0 \text{ \AA}$ para los 25 átomos no H en las moléculas.

$DP = |d(a)_i - d(b)_i| / (\sigma(a)_i^2 + \sigma(b)_i^2)^{1/2}$ en donde $d(a)$ y $d(b)$ indican las correspondientes distancias en las moléculas a y b, y $\sigma(a)_i$ y $\sigma(b)_i$ sus respectivas desviaciones típicas. El gráfico indica que los dos conjuntos de distancias se corresponden uno a otro dentro de una pequeña variación en las desviaciones típicas, pero hay una diferencia en la conformación molecular entre las dos moléculas. El gráfico de semiprobabilidad normal calculado para las distancias intramoleculares menores de 3.0 Å entre los 25 átomos no H en las moléculas, muestra una distribución de error normal (fig. 16). Un ajuste por mínimos cuadrados para 66 puntos (de un total de 78) con $DP < 3.0$ tiene una pendiente de 2.13(2), una ordenada en el origen de 0.02(2) y un coeficiente de correlación (ρ) de 0.997. Del valor de la pendiente se puede concluir que las desviaciones típicas están subestimadas en un factor de aproximadamente 2.0. La figura 15 muestra asimismo la gran diferencia en la conformación de las dos moléculas y puede afirmarse que las mayores discrepancias entre ellas se reflejan en los valores de DP indicados en la tabla 28. Estas diferencias corresponden a las torsiones alrededor de los enlaces C(8)-C(9) y C(15)-C(16) (tab.30) como consecuencia, probablemente, de los distintos valores de los ángulos C(7)-C(8)-C(9), C(15)-C(16)-C(17) y C(16)-C(15)-N por un lado y de las distancias de enlace C(16)-C(17) por otro (tabla 18).

Las figuras 17 y 18 muestran los gráficos de semiprobabilidad normal obtenidos al comparar las distancias intramoleculares menores de 3.0 Å. Dichos gráficos permiten la comparación de la geometría de los compuestos conjuntamente; a continuación se indican sus analogías y discrepancias

Tabla 28. Diferencias significativas en términos del análisis de semiprobabilidad normal para el COMPUESTO II.

Atomo	Atomo	DP
C(16)	C(17)	4.31
C(7)	C(9)	4.07
C(9)	N	3.77
C(10)	C(14)	3.36
C(15)	C(17)	8.03
C(16)	N	8.92
C(19)	C(21)	4.59
C(7)	C(10)	4.98
C(10)	C(13)	3.52
C(14)	N	19.36
C(16)	C(19)	5.84
C(17)	N	12.51

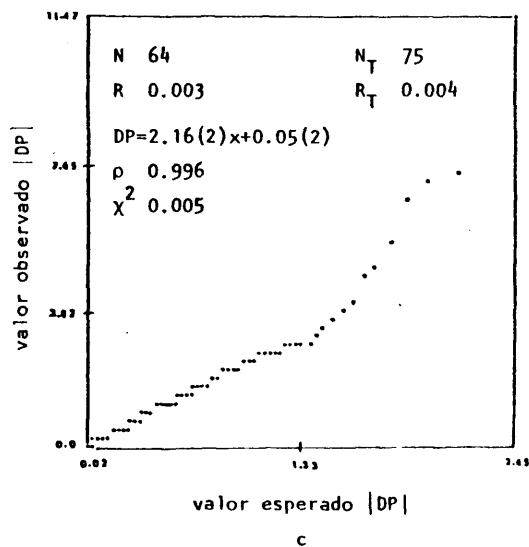
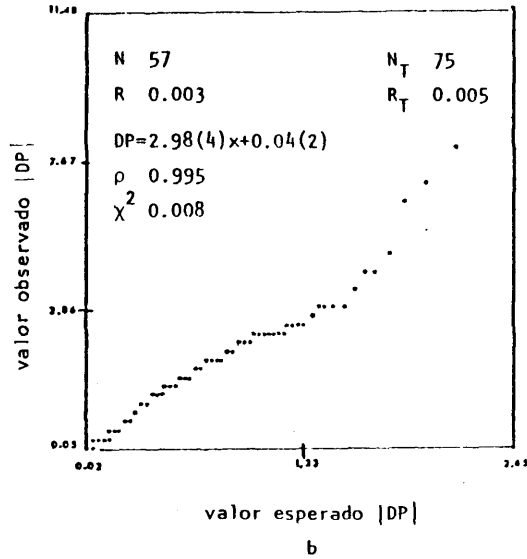
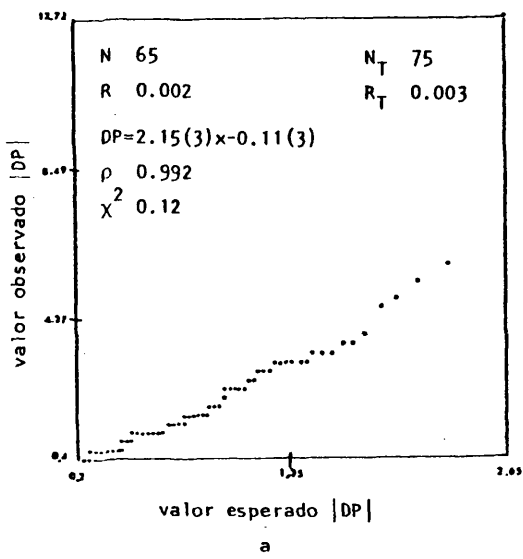


Fig. 17. Gráficos de semiprobabilidad normal $DP = |d_1 - d_2| / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$
 a) COMPUESTO I vs. COMPUESTO IIa; b) COMPUESTO I vs.
 COMPUESTO IIb; c) COMPUESTO I vs. COMPUESTO III.

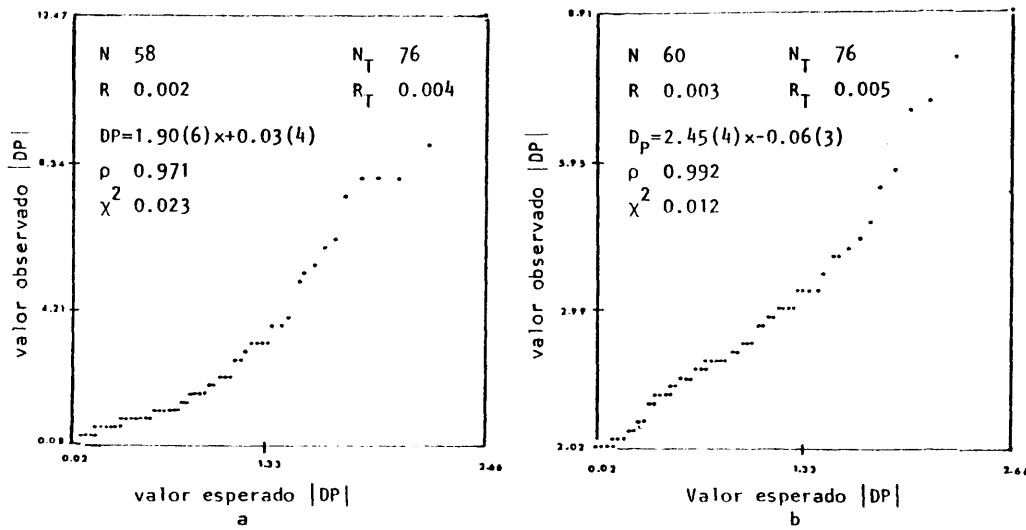


Fig. 18. Gráficos de semiprobabilidad normal $DP = |d_1 - d_2| / (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$.
 a) COMPUESTO IIa vs. COMPUESTO III; b) COMPUESTO IIb vs. COMPUESTO III.

- a) la longitud del enlace C(7)=O es muy semejante en todas las moléculas, con valores comprendidos entre 1.209(2)Å (COMPUESTO I) y 1.214(3)Å (COMPUESTO III). Estos valores están de acuerdo con los que se encuentran en la bibliografía (1.21(1)Å) (26,27,28,29) para este tipo de enlace
- b) Las longitudes del enlace C(8)=N están comprendidas entre 1.268(2)Å (COMPUESTO I) y 1.275(2)Å (COMPUESTO II, b). Estas distancias son más difíciles de comparar, no existiendo disponibles valores aceptados para el enlace C=N, aunque Burke-Laing y Laing (1976) lo estiman en 1.27 Å (30 y referencias incluidas, 31,32,33,34).
- c) El valor de la distancia C(7)-C(8) ha resultado ser en todos los casos próximo al de un enlace C(sp³)-C(sp³) (1.536(5)Å) (35) frente al esperado para un enlace C(sp²)-C(sp²) de 1.482Å (35). Estos valores son explicables por el gran volumen de los sustituyentes de ambos carbonos (36,37,38). De lo anteriormente expuesto se infiere que no existe efecto de conjugación en la secuencia O=C(7)-C(8)=N.

Las diferencias más significativas entre las moléculas vienen expuestas en la tabla 29. Como puede apreciarse, las mayores diferencias corresponden a :

- a) la torsión alrededor del enlace C(15)-C(16) (tabla 30), posible influencia de los sustituyentes
- b) la torsión alrededor del enlace C(8)-C(9)
- c) las distancias y ángulos de enlace dentro del anillo bencénico C (fig. 15) y con el sustituyente C(15), son más acusadas entre el COMPUESTO I y la molécula b del COMPUESTO II
- d) La distancia C(14)-C(15), principalmente entre los COMPUESTOS I y III

Tabla 29. Discrepancias más significativas en términos del análisis de semi-probabilidad normal entre las moléculas de los tres compuestos.

Distancia entre Atomo	Moléculas					
	I vs. IIa	I vs. IIb	I vs. III	IIa vs. III	IIb vs. III	III vs. III
C(4) C(5)	3.27	3.15	4.73	-	-	-
C(10) C(11)	3.40	-	3.50	-	-	-
C(15) C(16)	-	3.36	-	5.14	5.31	-
C(17) C(18)	5.04	3.14	-	-	-	-
C(18) C(19)	-	4.09	-	-	3.24	-
C(1) C(5)	3.11	3.69	-	-	-	-
C(2) C(7)	3.15	-	-	-	-	-
C(3) C(5)	4.28	4.57	7.10	3.15	-	-
C(7) C(9)	-	-	-	3.05	3.29	-
C(9) N	-	-	-	-	-	-
C(10) C(14)	-	-	-	-	-	-
C(12) C(14)	-	3.21	-	-	3.51	-
C(15) C(17)	-	6.92	4.66	5.78	-	-
C(15) C(21)	-	-	7.45	8.76	8.01	-
C(16) N	-	6.46	-	3.84	3.94	-
C(16) C(20)	-	3.26	-	-	-	-
C(17) C(21)	-	3.82	-	-	-	-
C(19) C(21)	-	4.58	-	5.70	-	-
C(2) C(5)	3.68	-	3.95	-	-	-
C(3) C(6)	-	-	5.42	5.18	3.20	-
C(6) O	4.52	5.01	-	-	-	-
C(7) C(10)	5.62	-	-	7.37	-	-
C(10) C(13)	-	-	-	3.17	-	-
C(11) C(14)	-	3.63	-	-	-	-
C(14) N	12.72	7.72	-	7.72	8.91	-
C(16) C(19)	-	3.63	-	-	4.04	-
C(17) N	-	11.48	6.76	7.83	3.86	-

Tabla 30. Principales ángulos de torsión de los tres compuestos alrededor de los enlaces definidos por los átomos centrales. Desviaciones típicas entre paréntesis.

COMPUESTO Ángulos de torsión	I	II		III
		a	b	
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-4.8(2)	1.1(2)	2.8(3)	1.4(3)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	175.8(1)	-179.1(2)	-178.7(2)	-177.3(2)
C(2)-C(1)-C(7)-O	175.4(2)	-179.2(2)	-175.6(2)	-179.5(2)
C(6)-C(1)-C(7)-O	-4.0(2)	.6(3)	2.9(3)	1.7(3)
C(1)-C(7)-C(8)-N	82.5(2)	-79.5(2)	-84.5(2)	81.2(3)
C(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-101.0(1)	102.9(2)	98.1(2)	-102.7(2)
O-C(7)-C(8)-N	-97.7(2)	100.8(2)	94.1(2)	-97.9(3)
O-C(7)-C(8)-C(9)	78.8(2)	-76.9(2)	-83.4(2)	78.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	22.5(2)	-30.1(2)	-12.8(3)	24.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	-156.5(2)	149.5(2)	165.9(2)	-156.8(2)
N-C(8)-C(9)-C(14)	20.1(2)	-28.2(3)	-11.7(3)	19.6(3)
N-C(8)-C(9)-C(10)	-160.9(2)	152.1(2)	169.6(2)	-159.0(2)
C(7)-C(8)-N-C(15)	0.4(2)	-2.7(3)	-1.2(3)	-3.5(3)
C(9)-C(8)-N-C(15)	-176.0(1)	174.9(2)	176.2(2)	-179.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	179.9(2)	180.0(2)	179.4(2)	177.5(2)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	179.4(2)	-179.0(2)	-179.1(2)	-179.7(3)
C(16)-C(15)-N-C(8)	-115.3(1)	118.9(2)	113.6(2)	-122.5(2)
C(22)-C(15)-N-C(8)	123.9(2)	-119.4(2)	-124.9(2)	112.3(2)
C(17)-C(16)-C(15)-C(22)	74.3(2)	-79.2(2)	-74.6(3)	74.7(3)
C(21)-C(16)-C(15)-C(22)	-103.3(2)	97.3(2)	105.5(3)	-104.9(3)
N-C(15)-C(16)-C(17)	-44.2(2)	40.2(3)	43.6(3)	-47.6(3)
N-C(15)-C(16)-C(21)	138.2(2)	-143.3(2)	-136.3(2)	136.9(2)
C(16)-C(15)-C(22)-C(23)	---	-172.8(2)	-175.4(3)	190.7(2)
N-C(15)-C(22)-C(23)	---	65.5(2)	64.6(3)	-47.6(3)

Así pues, de estas observaciones se puede deducir que son mayores las diferencias existentes entre las moléculas a y b del COMPUESTO II que entre la molécula a de este compuesto y las de los compuestos restantes.

Para los anillos bencénicos se han calculado las distancias medias ponderadas mediante la expresión de Sutton (34)

$$\bar{d} = \frac{\sum \mu_i / \sigma_i^2}{\sum 1 / \sigma_i^2} \quad \bar{\sigma} = \left(\frac{1}{\sum 1 / \sigma_i^2} \right)^{1/2} \quad (22)$$

los valores obtenidos se detallan en la tabla 31 junto con el intervalo de valores para cada anillo. Todos ellos presentan unas distancias con valores inferiores a los dados por Sutton (35); estas distancias más cortas corresponden a los mismos enlaces en los tres compuestos, pues en ellas está siempre involucrado el átomo de carbono opuesto a aquél por el que el anillo bencénico se une al resto de la molécula. El que estas longitudes de enlace sean más cortas de lo esperado, puede explicarse por ser los carbonos que los forman los más alejados del centro de la molécula y poseer unos factores térmicos anisotrópicos elevados (39,40,41); por otra parte, se han encontrado en la bibliografía (42,43,44) distancias comparables a éstas que han sido aceptadas como buenas basándose en el hecho de que la distancia media en el ciclo es aceptable: 1.376(5), 1.384(4) y 1.380(4) Å. La tabla 32 (a, b, c) muestra los principales planos cuadráticos medios, con las desviaciones de los átomos utilizados en el cálculo y sus desviaciones típicas, así como las ecuaciones de los planos y los valores de los ángulos entre planos. Los anillos bencénicos pueden considerarse planos aunque en términos de la precisión alcanzada se aprecian ligeras

Tabla 31. Valores medios e intervalo de las distancias de enlace de los anillos bencénicos.

Anillo COMPUUESTO	A \bar{d} , intervalo	B \bar{d} , intervalo	C \bar{d} , intervalo	E \bar{d} , intervalo
I	1.387(1) 1.366-1.395	1.384(1) 1.366-1.403	1.380(1) 1.363-1.399	- -
IIa	1.383(1) 1.367-1.392	1.384(1) 1.366-1.391	1.380(1) 1.364-1.391	- -
IIb	1.382(1) 1.365-1.397	1.381(1) 1.359-1.395	1.374(2) 1.353-1.392	- -
III	1.380(2) 1.360-1.393	1.383(2) 1.368-1.391	1.380(2) 1.365-1.390	1.378(2) 1.366-1.385

Anillo A: C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)

Anillo B: C(9), C(10), C(11), C(12), C(13), C(14)

Anillo C: C(16), C(17), C(18), C(19), C(20), C(21)

Anillo E: C(22), C(23), C(24), C(25), C(26), C(27)

Tabla 32(a). Desviación de los átomos a los principales planos cuadráticos medios (* indica los átomos no incluidos en el cálculo).

	COMPUESTO I	COMPUESTO II		COMPUESTO III
		a	b	
Plano A				
C(1)	-.007(2)	.006(2)	-.003(2)	-.004(2)
C(2)	.005(2)	-.001(2)	-.003(2)	.000(2)
C(3)	.002(2)	-.008(2)	-.004(3)	-.006(3)
C(4)	-.009(2)	.010(2)	-.009(3)	-.006(3)
C(5)	.004(2)	.000(2)	-.007(3)	-.003(4)
C(6)	.005(2)	-.008(2)	-.000(2)	.007(3)
C(7)*	-.044(2)	.031(2)	.047(2)	-.046(2)
χ^2	48.5	57.5	28.7	16.0
Plano B				
C(9)	.002(2)	.001(2)	-.002(2)	-.001(2)
C(10)	-.006(2)	.003(2)	.003(2)	-.009(3)
C(11)	.007(2)	-.008(2)	-.003(3)	.014(3)
C(12)	-.004(2)	.004(3)	.001(3)	-.002(4)
C(13)	-.001(2)	.003(3)	.000(3)	-.013(4)
C(14)	.000(2)	-.006(2)	.001(2)	.009(3)
C(8)*	-.010(1)	.014(2)	.019(2)	.030(2)
χ^2	27.0	21.9	4.6	50.7
Plano C				
C(16)	.006(2)	.004(2)	-.001(2)	-.007(2)
C(17)	-.011(2)	-.004(2)	.002(3)	-.007(3)
C(18)	.008(3)	.001(2)	.000(4)	-.001(4)
C(19)	.007(3)	.002(2)	-.003(4)	.012(4)
C(20)	-.012(3)	-.000(3)	.000(5)	-.005(4)
C(21)	.001(2)	-.005(2)	.002(3)	-.008(3)
C(15)*	-.024(2)	.099(2)	-.001(2)	.140(2)
χ^2	81.6	13.9	1.5	29.9
Plano D				
C(7)	.001(2)	-.005(2)	-.002(2)	-.007(2)
C(8)	-.002(2)	.010(2)	.005(2)	.016(2)
N	.001(1)	-.010(2)	-.004(2)	-.012(2)
C(15)	-.001(2)	.007(2)	.003(2)	.008(2)
C(11)*	1.290(2)	-1.292(2)	-1.299(2)	1.240(2)
C(9)*	-.090(2)	.108(2)	.083(2)	-.015(2)
C(16)*	1.291(2)	-1.235(2)	-1.299(2)	1.338(2)
C(22)*	-1.207(3)	1.270(2)	1.204(3)	1.200(2)
O*	-1.051(1)	1.037(2)	1.051(1)	-1.071(2)
χ^2	2.4	97.3	16.0	116.4
Plano E				
C(22)	-	-	-	-.002(2)
C(23)	-	-	-	-.002(3)
C(24)	-	-	-	-.001(3)
C(25)	-	-	-	-.000(3)
C(26)	-	-	-	-.002(3)
C(27)	-	-	-	.003(3)
C(15)*	-	-	-	-.020(2)
χ^2	-	-	-	3.2

Piano

	COMPUESTO		
	I	II	III
A	-0.18761+0.5959J-0.7809K= 0.9877	0.45681+0.7535J-0.4729K= 1.7921 -0.22691-0.7467J-0.6253K= 7.3380	0.65401+0.7475J-0.1164K= 4.6931
B	0.96181+0.1695J-0.2148K=-7.3099	-0.85771+0.2430J-0.4532K= 3.7105 0.94421-0.1696J-0.2825K=-4.7811	-0.41061+0.2107J-0.8871K=-6.4965
C	0.08261+0.8698J-0.4865K=-6.3766	0.23881+0.4099J-0.8804K= 7.8434 0.07031-0.4787J-0.8752K= 6.2964	0.59151-0.7836J-0.1900K=-3.1207
D	0.86251+0.5024J-0.0604K=-9.7664	-0.56071+0.0574J-0.8260K= 7.0653 0.88451-0.0520J-0.4637K=-4.6804	-0.35481+0.1364J-0.9900K=-6.5352
E	-	-	0.55371+0.6581J-0.5103K=-0.8703

98

Tabla 32(c). Angulos diedros

	COMPUESTO I	COMPUESTO II a b	COMPUESTO III
A A B	84.9	89.7 84.9	90.4
A A C	28.0	33.5 27.3	100.2
A A E	-	-	24.0
B A C	70.7	72.9 66.7	103.8
B A E	-	-	68.6
C A E	-	-	95.2
A A D	79.3	79.8 82.6	78.8
B A D	21.9	29.6 12.9	22.8
C A D	57.5	51.9 60.5	54.9
E A D	-	-	86.5

NOTA: En el COMPUESTO II la primera ecuación se refiere a la molécula a y la segunda a la molécula b.

diferencias en la planaridad.

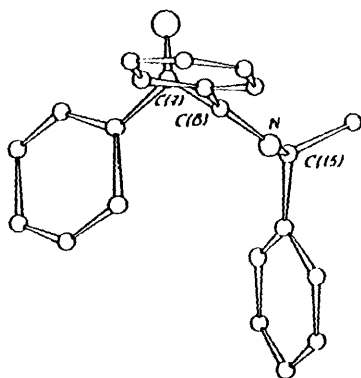
Los valores de la planaridad en el esqueleto central C(7)-C(8)=N-C(15) difieren de un compuesto a otro y varían desde el COMPUESTO I en que puede considerarse completamente plano en términos de la precisión alcanzada, hasta el COMPUESTO III que es el que más se aleja de la planaridad.

5.3. Estructura molecular

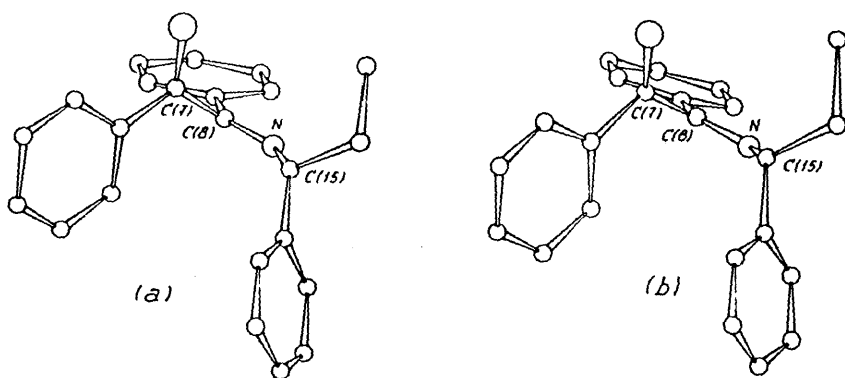
Todos los compuestos estructuran las moléculas de forma análoga en dos clases enantiómeras. Como puede verse en la figura 19 y en la tabla 30 estas estructuras enantiómeras lo son por configuración en un solo átomo, el C(15), y por conformación de toda la molécula.

La molécula presenta un esqueleto plano, caracterizado por la torsión alrededor del enlace C(8)=N (tabla 30), con referencia al cual los sustituyentes bencénicos A y C quedan conformados en posición cis, uno respecto del otro y definidos por las torsiones alrededor de los enlaces C(15)-N y C(7)-C(8). El resto de los sustituyentes sigue las características geométricas que la anterior conformación y las hibridaciones correspondientes imponen.

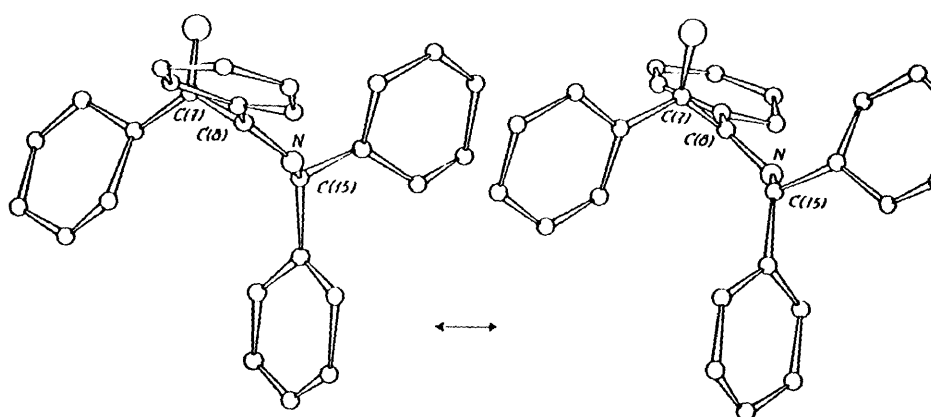
Los giros libres de los sustituyentes respecto de los enlaces C(1)-C(7), C(8)-C(9), C(15)-C(16) y C(15)-C(22) presentan rangos de valores de 4.8, 1.1, 28.2, 11.7 y 40.2, 47.6 para los anillos A, B y C y 65.5, 47.6 para los radicales etilo y fenilo en los COMPUESTOS II y III respectivamente. Estas torsiones están definidas por los valores absolutos de los ángulos :
C(2)-C(1)-C(7)-C(8), N-C(8)-C(9)-C(14), N-C(15)-C(16)-C(17),
N-C(15)-C(22)-C(23) (tabla 30).



COMPUESTO I



COMPUESTO II



5.4. Estructura cristalina

COMPUESTO I

El empaquetamiento de las moléculas en la estructura se indica en la figura 20, proyectada en la dirección (0 0 1); en ella se observa la simetría que las relaciona y del estudio de las distancias intermoleculares se deduce que están ligadas únicamente por fuerzas de van der Waals.

COMPUESTO II

La figura 21 muestra la proyección de la estructura cristalina en la dirección b. Puede observarse en el dibujo las dos moléculas independientes en la unidad asimétrica a y b mostrando su diferente conformación; al igual que los otros compuestos las moléculas están unidas únicamente por fuerzas de van der Waals.

COMPUESTO III

La estructura cristalina de este compuesto se encuentra en la figura 22 proyectada en la dirección (0 1 0).

El empaquetamiento de sus moléculas es únicamente a través de fuerzas de van der Waals no habiéndose encontrado ninguna distancia anormal entre ellas. Las moléculas se unen formando cadenas paralelas al plano (1 0 1).

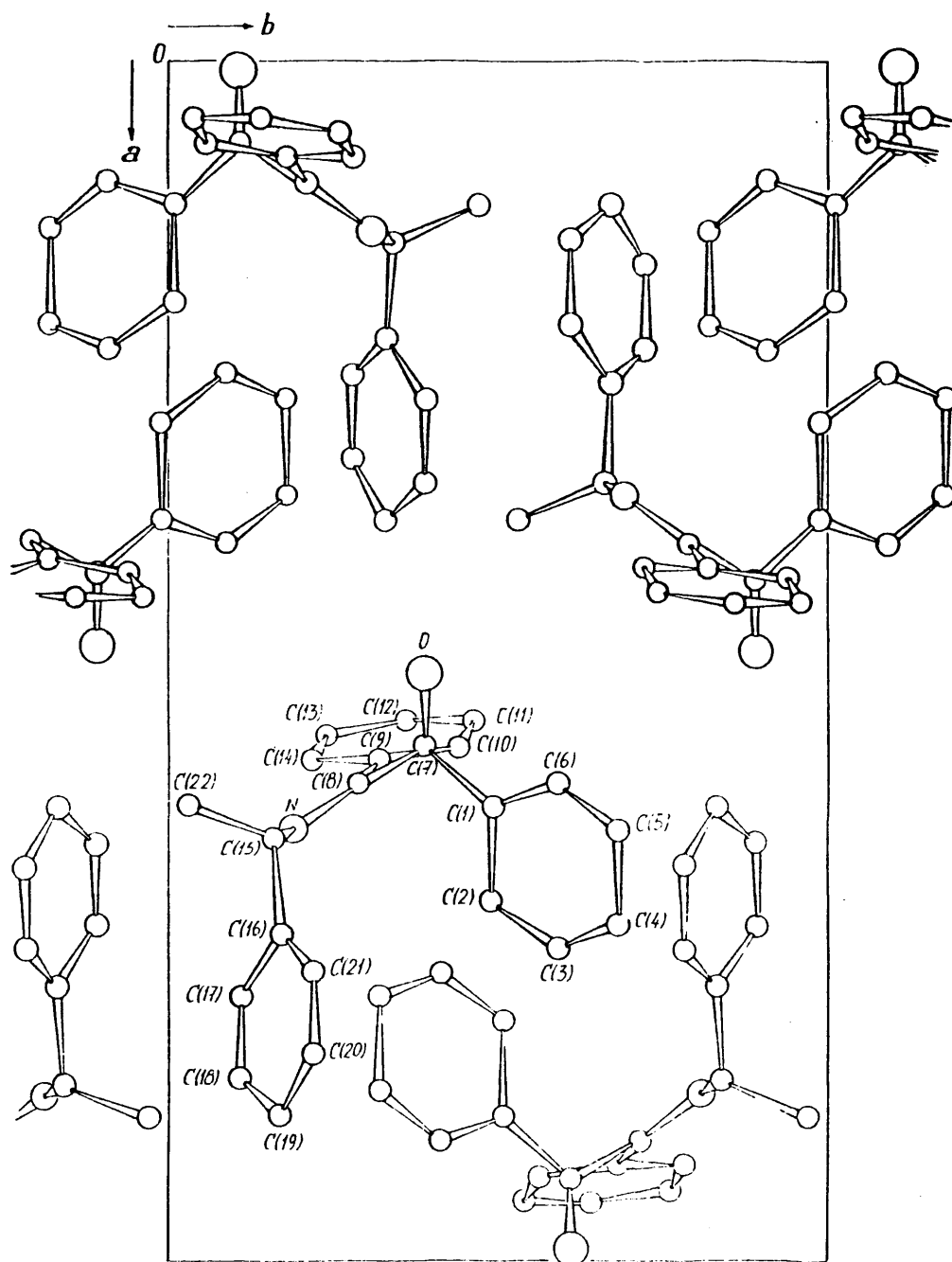


Figura 20

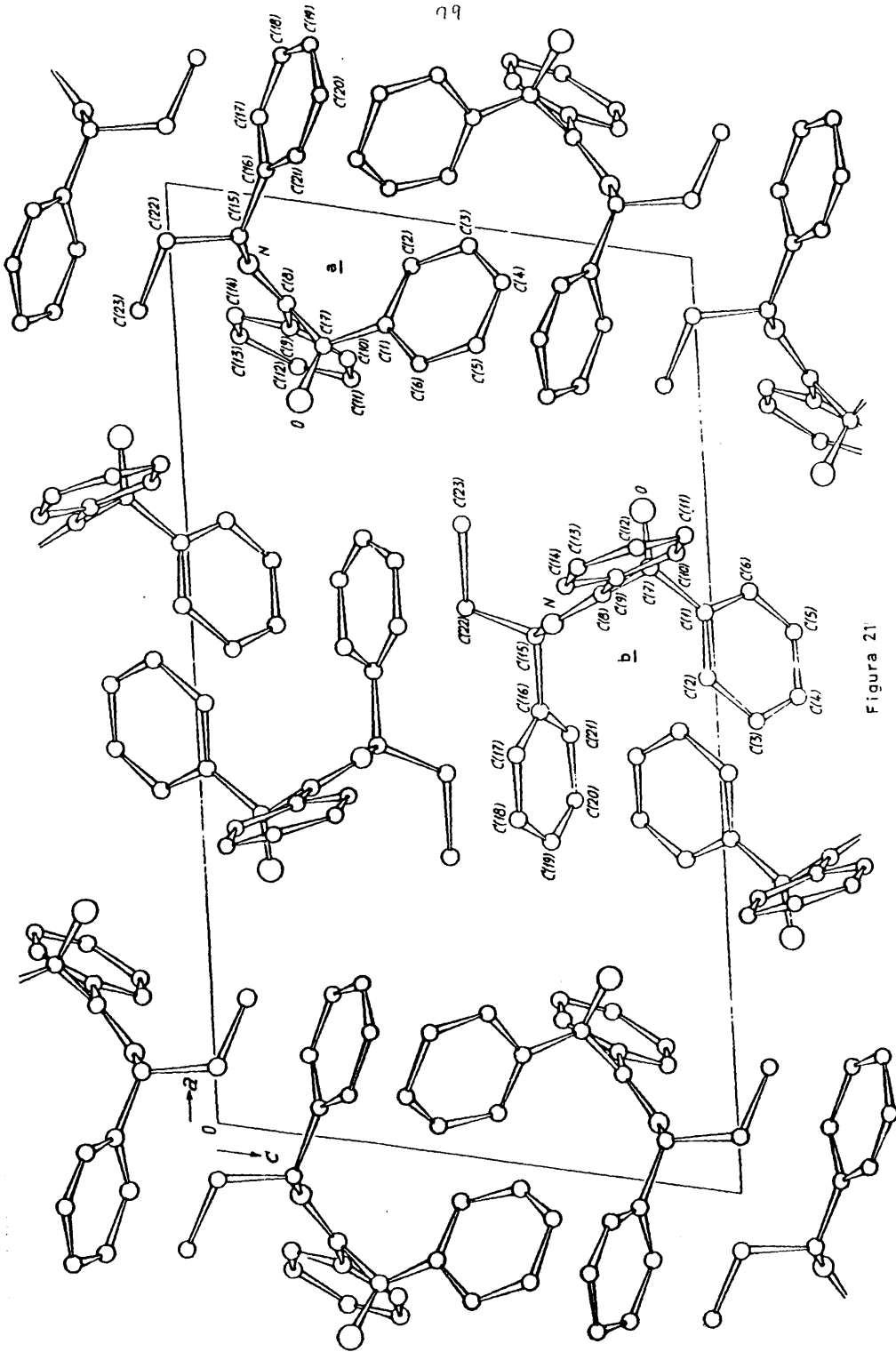


Figura 21

100

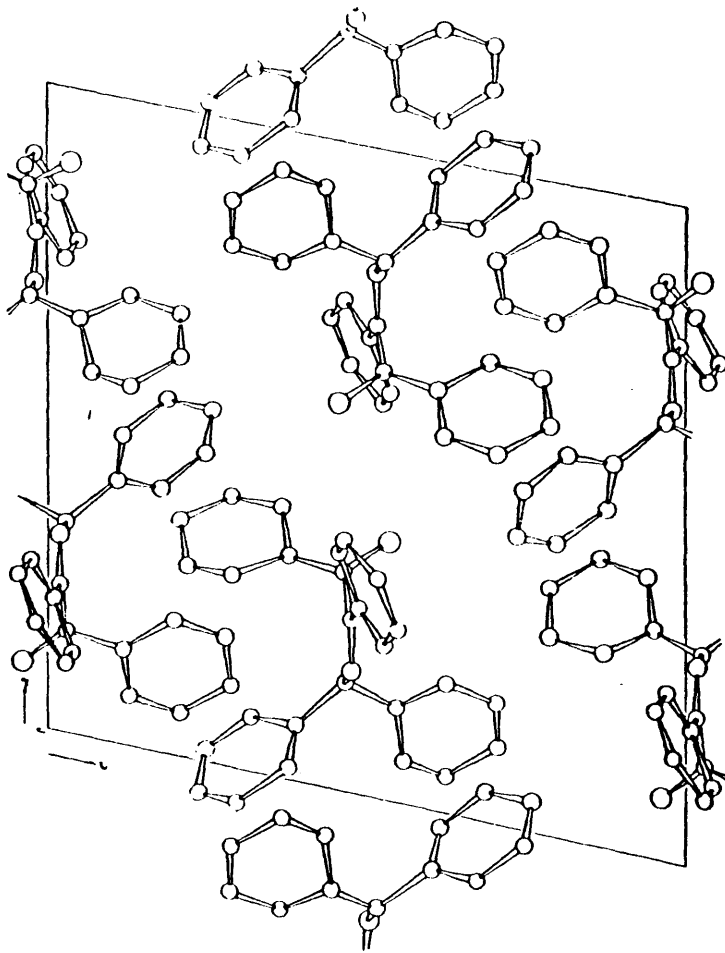


Figure 22

101

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos en esta memoria se deducen las siguientes conclusiones :

1. Los sistemas cristalinos, grupos espaciales y constantes cristalográficas, son

	COMPUESTO I	COMPUESTO II	COMPUESTO III
Sistema	Ortorrómico	Monoclínico	Monoclínico
G. espacial	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_1/n$
a	18.7542(9)Å	19.188(2)Å	15.347(2)Å
b	10.2589(4)	9.2573(5)	9.0877(5)
c	9.1836(3)	10.739(1)	15.205(1)
β	90°	100.190(8)°	100.850(6)°
Z	4	4	4

2. Los COMPUESTOS I y II poseen un átomo de carbono asimétrico y el grupo espacial al que pertenecen es no centrosimétrico.
3. De los análisis de semiprobabilidad normal se deduce que, en general, las distancias comparadas no son significativamente distintas y que las desviaciones típicas están subestimadas.

4. Las estructuras moleculares en los tres compuestos son análogas y sus sustituyentes A y C quedan en posición cís respecto al esqueleto plano C(7)-C(8)=N-C(15).
5. No existe efecto de conjugación en la secuencia - O=C(7)-C(8)=N, en ninguno de los tres compuestos.
6. Las distancias C(7)=O y C(8)=N son muy similares en los tres compuestos y son las esperadas para estos tipos de enlaces.
7. La distancia C(7)-C(8) es superior a la teórica, lo cual podría ser debido al gran volumen de los sustituyentes.
8. Las distancias y ángulos de enlace en los anillos bencénicos concuerdan perfectamente con los valores dados en la bibliografía.
9. Se ha determinado la configuración absoluta de los COMPUESTOS I y II

- a) el carbono asimétrico del COMPUESTO I tiene una configuración S
- b) los dos carbonos quirales del COMPUESTO II - tienen una configuración R

10. No existen puentes de hidrógeno ni intra ni intermoleculares. Las moléculas están unidas entre sí únicamente por fuerzas de van der Waals.

105

7. BIBLIOGRAFIA

7. BIBLIOGRAFIA

1. Pérez-Ossorio, R., García-Ruano, J.L. y Pascual, C.
Afinidad (1978), 35, 200
2. Haro, R., Pérez-Ossorio, R., Lumet, J., García-Ruano, J.L. y Pascual, C.
An. Quím. (1979), 75, 165
3. García-Ruano, J.L., Pérez-Ossorio, R. y Sieiro, C.
An. Quím. (1978), 74, 169
4. Haro, R. Tesis Doctoral (en preparación)
5. García-Ruano, J.L. y Pérez-Ossorio, R.
An. Quím. (1974), 70, 617
6. Stout, J.G. y Jensen, L.H.
X-ray Structure Determination. Mac Millan Company, London (1968)
7. Hornstra, J. y Vossero, H.
Philips Technical Review 33, nº 3 (1973)
8. Kempster, C.J.E. y Lipson, H.
Acta Cryst. (1972), B28, 3674
9. International Tables for X-ray Crystallography (1969). Vol. I,
The Kynoch Press, Birmingham, London.
10. Karle, I.L., Dragonette, K.S. y Brenner, S.A.
Acta Cryst. (1965), 19, 713.

11. Wilson, A.J.C.
Nature (1942), 150, 151.
12. International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol.IV.
The Kynoch Press, Birmingham, England.
13. van Meersche, M. y Feucan-Dupont, J.
Introduction a la Cristallographie et a la Chimie Structurale.
Ed.OYEZ. Bruxelles. (1977).
14. Stewart, J.M. y Karle, J.
Acta Cryst. (1976), A32, 1005.
15. Hamilton, W.C.
Acta Cryst. (1959), 12, 609.
16. Martínez Ripoll, M. y Cano, F.H.
PESOS. Tratamiento general de esquemas de pesado para refinamiento
de estructuras cristalinas por mínimos cuadrados. Instituto
"Rocasolano". Madrid. (1975).
17. Abrahams, S.C. y Keve, E.T.
Acta Cryst. (1971), A27, 157.
18. Klyne, W. y Prelog, V.
Experientia (1960), 16, 521.
19. Bijvoet, J.M., Peerdeman, A.F. y van Bommel, A.J.
Nature (London) (1951), 168, 271.
20. Ramachandran, G.N.
Advanced Methods of Crystallography, p.67. London. Academic Press (1964).

21. Hamilton, W.C.
Acta Cryst. (1965), 18, 502.
22. Martínez Ripoll, M. y Fayos, J.
Zeitschrift für Kristallographie (1980), 152, 189.
23. Martínez Ripoll, M. y Fayos, J.
CONFAB. Búsqueda de pares de Bijvoet para la determinación de la configuración absoluta. Instituto "Rocasolano". CSIC. Madrid. (1979).
24. International Tables for X-ray Crystallography (1972). Vol.II.
The Kynoch Press. Birmingham, London.
25. De Camp, W.H.
Acta Cryst. (1973). A29, 148.
26. Pauling, L.
The Nature of Chemical Bond. Ithaca, N.Y. Cornell University Press. (1945).
27. Kaiser, J., Richter, R., Lemke, G. y Golic, L.
Acta Cryst. (1980), B36, 193.
28. Gardner, K.H. y Blackwell, J.
Acta Cryst. (1980), B36, 1972.
29. Aubry, A., Protas, J., Cung, M.T. y Marraud, M.
Acta Cryst. (1980). B36, 1861.
30. Burke-Laing, M. y Laing, M.
Acta Cryst. (1976). B32, 3216.

31. Tucker, P.A., Hoekstra, A., Ten Cate, J.M. y Voss, A.
Acta Cryst. (1975), B31, 733.
32. Prelesnik, B. y Nowacki, W.
Z.Kristallogr. (1975), 142, 239.
33. Bar, I. y Bernstein, J.
Acta Cryst. (1977), B33, 1738.
34. Bernstein, J. y Izak, I.
J.C.S. Perkin II (1976), 429.
35. Sutton, L.A.
Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules
and Ions. London. The Chemical Society, Burlington House, W.1.
(1958).
36. Weeks, Ch. M., Pokrywiecki, S. y Duax, W.L.
Acta Cryst. (1973). B29, 1729.
37. Kobayashi, Y., Iitaka, Y., Gottlieb, R. y Pfleiderer, W.
Acta Cryst. (1979), B35, 247.
38. Stora, C., Jeannin, Y., Dana, G. y Touboul, E.
Acta Cryst. (1979), B35, 420.
39. Lipson, H. y Cochram, W.
The Determination of Crystal Structures. London, G.Bell y Sons
Ltd. III, (1968), 300.
40. Gopalakrishna, E.N. y Cartz, L.
Acta Cryst. (1972), B28, 2917.

41. Yasnoka, N., Kasai, N., Tanaka, M., Nagai, T. y Tokura, N.
Acta Cryst. (1972), B28, 3393.
42. Iwasaki, F. y Iwasaki, H.
Acta Cryst. (1972), B28, 3370.
43. Tranqui, D. y Fillion, H.
Acta Cryst. (1972), B28, 3306.
44. Griffith, E.A.H. y Robertson, B.E.
Acta Cryst. (1972), B28, 3377.

