

00573



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DETERMINACION DE ESTRUCTURAS
ORGANICAS POR DIFRACCION DE POLVOS

T E S I S

Que para obtener el Grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA ORGANICA).

P r e s e n t a e l

QUIM. RUBEN ALFREDO TOSCANO



México, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

En este trabajo se presenta la aplicación de la Difracción de Rayos X por Polvos para la **determinación** de estructuras orgánicas, como una alternativa para aquellos compuestos de los que, por diversas razones, no es posible obtener monocristales.

En él se comparan los resultados obtenidos para dos productos naturales (flavonas) y tres productos de síntesis, con aquellos provenientes de datos de monocristal y se discuten las estrategias, limitaciones y perspectivas de este nuevo enfoque, de una técnica hasta ahora generalmente aplicada sólo en forma comparativa para la **identificación** de compuestos orgánicos.

Abstract

In this work, the application of X-ray Diffraction by Powders is presented as an alternative to solve organic structures, on those situations where it is not possible to obtain single crystals.

The results for two natural products (flavones) and three products of synthesis are compared with the data obtained by single crystal structure analysis. The strategies, limitations and perspectives of this new application are also discussed, for a technique until now just used for **identification** purposes in the case of organic compounds.

Índice

Introducción.....	1
Teoría.....	5
Parte Experimental.....	28
Resultados y Discusión.....	39
Conclusiones.....	66
Bibliografía.....	88

Introducción

Durante el transcurso de prácticamente cualquier proyecto de investigación, la caracterización de los compuestos obtenidos mediante reacciones de síntesis ó procesos de extracción de sus fuentes naturales, constituye una de las etapas cruciales para establecer mecanismos de reacción, relaciones estructura-actividad ó predecir productos de reacción al inferir la reactividad de los sustratos, ó simplemente conocer en detalle su estructura.

Para tal fin la utilización de técnicas espectroscópicas como el Infrarrojo, Raman, Ultravioleta-Visible, Resonancia Magnética Nuclear y la espectrometría de Masas entre las más comunes para estructuras orgánicas nos proporcionan amplia aplicabilidad e información bastante exacta. Sin embargo se sabe que la información estructural tridimensional más completa que puede ser obtenida para un compuesto, proviene de la determinación de su estructura por Difracción de Rayos-X de monocristales.

La necesidad de contar con muestras cristalinas de dimensiones mínimas (10^{-3} mm³) para la realización del experimento de difracción se convierte en la principal limitante práctica de esta técnica.

A fin de circunvalar este inconveniente, tres opciones resultan aparentes:

1. La más obvia e inmediata es la obtención del material con las dimensiones adecuadas, requeridas por los equipos de difracción convencionales, mediante la aplicación de técnicas de crecimiento de cristales (van der Sluis *et al.*, 1989) sustituyendo a los procedimientos de cristalización comunmente aplicados en la purificación de compuestos.

2. La utilización de fuentes de radiación más potentes que los tubos de rayos-X convencionales constituye la segunda alternativa cuando el tamaño de los especímenes de monocristal son de dimensiones reducidas. Fuentes de radiación basadas en la tecnología

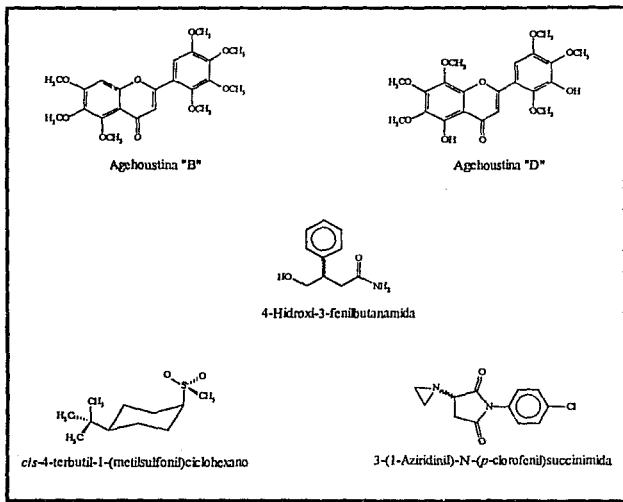
de ánodo Rotatorio permiten incrementar en 5 ó 6 veces la potencia de los tubos de rayos-X. Más impresionante resulta la aplicación de Radiación de Síncrotrón, la cual en fechas recientes ha permitido la determinación de una estructura partir de cristales tan pequeños como $2.2 \mu\text{m}^3$ (Cheetham & Wilkinson, 1992; Harding, 1990). Sin embargo los altos costos (principalmente en el caso de la Radiación de Síncrotrón) de la infraestructura necesaria no permiten su aplicación generalizada.

3. La tercera opción, que constituye el tema del presente trabajo de investigación, consiste en el uso de datos de Difracción de Rayos-X por Materiales Policristalinos (Polvos) colectados en difractómetros convencionales para la determinación de estructuras orgánicas, cuyos antecedentes los encontramos en algunos estudios de difracción de alta resolución, de neutrones y radiación de síncrotrón, por polvos (Honda *et al.*, 1990; Cernik *et al.*, 1991; Williams *et al.*, 1992).

Bajo este enfoque, a partir del difractograma obtenido experimentalmente, las intensidades integradas se deberán obtener por la desconvolución del mismo; la estructura mediante la solución del Problema de la Fase, vía alguno de los métodos comunmente aplicados en el caso de monocristales utilizando los factores de estructura derivados de las intensidades integradas y el afinamiento del modelo a través de la técnica común de cuadrados mínimos o por el método Rietveld (Rietveld, 1969).

La selección de los compuestos utilizados para este estudio (Esquema No. 1), fué hecha tomando en cuenta: la complejidad de las estructuras (número de átomos, rigidez conformacional y la presencia o ausencia de átomos "pesados" en la molécula) así como las características cristalógraficas (sistema cristalino, y tipo de red, simetría, número de unidades químicas por unidad asimétrica y anisotropía en las dimensiones de los ejes), de tal manera que en conjunto representaran una muestra de las situaciones más comunmente encontradas en la determinación de compuestos orgánicos por difracción de Rayos-X.

Puesto que toda innovación necesita de un marco de referencia para su justa evaluación crítica, en este caso hemos usado los resultados de difracción por monocristales para tal fin.



Esquema No. 1

Como todo campo relativamente inexplorado, éste ofrece una amplísima gama de interrogantes que requieren una respuesta. Este trabajo y los resultados obtenidos no proporcionan todas esas respuestas, sólo responden a los siguientes

Objetivos:

- a) Probar que a partir de datos de difracción de Polvos microcristalinos colectados en difractómetros convencionales, es posible la determinación de estructuras de compuestos orgánicos de mediana complejidad.
- b) Probar que los datos obtenidos a través de este procedimiento poseen la exactitud y precisión suficientes, requerida para el establecimiento de la conectividad atómica, libre de toda ambigüedad.
- c) Establecer la metodología inicial para llevar a cabo este procedimiento.
- d) Probar la aplicabilidad de los recursos cristalográficos de monocristales, para el manejo de datos provenientes de polvos, y
- e) Reconocer y evaluar las fuentes potenciales de errores en la determinación de las estructuras.

Teoría

Desde hace tiempo se ha utilizado el método de difracción de polvos para el estudio de estructuras cristalinas. Los primeros ejemplos fueron inevitablemente concernientes a estructuras de materiales simples tales como el fierro metálico (Hull, 1917), y aunque durante muchas décadas el método de polvos fué usado predominantemente como medio de análisis cualitativo, se han publicado algunas determinaciones de estructuras, *p. ejem.* α y β - UF_5 (Zachariassen, 1949). Tales estudios fueron basados principalmente en consideraciones geométricas y por métodos de prueba y error, aunque Zachariassen y Ellinger (1963) fueron capaces de resolver la estructura del β -plutonio mediante métodos directos. El método de polvos estuvo restringido a estudios de estructuras simples hasta que el Método Rietveld fué publicado en 1969 (Rietveld, 1969) permitiendo su aplicación al refinamiento de sistemas complejos, de baja simetría y conteniendo hasta 50 átomos en la unidad asimétrica (Cheetham & Taylor, 1977; Hewat, 1986). Este importante desarrollo condujo a un re-exámen de los métodos disponibles para la solución de estructuras desconocidas.

Algunos métodos indirectos han sido aplicados exitosamente para la determinación de estructuras a partir de datos de polvos, pero los recientes avances tanto en técnicas computacionales como instrumentales han hecho posible atacar este problema en una forma sistemática (Christensen *et al.*, 1985; Rudolf & Clearfield, 1985; Cheetham, 1986a). Estas aproximaciones son conocidas como técnicas *ab initio*. Por el lado instrumental, mejoras en resolución tanto con Radiación de Sincrotrón como de Neutrones han conducido a la reducción en la superposición de los picos (que es la fuente principal de ambigüedad en la obtención de la información de intensidades integradas).

La Difracción Rayos X por Polvos juega un papel central en el descubrimiento y caracterización de nuevos materiales. Preferentemente, un compuesto nuevo se caracteriza por Difracción de Rayos-X de monocristales, pero con materiales que sólo pueden ser

preparados en forma policristalina, o no pueden ser estudiados bajo las condiciones requeridas de temperatura o presión, el cristalógrafo es forzado a utilizar las técnicas de polvos. Este difícil trabajo raramente se emprende con las manos vacías. Una amplia gama de métodos físicos disponibles para el estudio de polvos puede proveer información preliminar útil (Cheetham, 1986b). El conocimiento de la composición química de un material puede ser obtenida por los métodos clásicos, mientras que la RMN de sólidos en ciertos casos (e.g. C, P, Al, Si y Pt) puede revelar el número de átomos de un elemento particular en la unidad asimétrica (Thomas *et al.*, 1983). Otros métodos útiles como las técnicas espectroscópicas de IR, RMN, Raman, EM, etc. proveen información relacionada con los grupos funcionales y conectividad, así como la simetría de algunos de estos grupos dentro de la estructura.

La determinación de una estructura cristalina, ya sea por monocristal o polvos, se describe convenientemente en términos de una serie de etapas discretas:

1. Asignación de índices al patrón de difracción y la determinación del sistema cristalino y los parámetros de la red.
2. Identificación del grupo espacial.
3. Solución del problema de la fase y determinación de una estructura aproximada.
4. Refinamiento de la estructura.

Con monocristal y utilizando un difractómetro automático, esta secuencia de etapas es normalmente rutinaria. La celda unidad se obtiene de una búsqueda automática de reflexiones, el grupo espacial es determinado a partir del análisis de ausencia sistemática de algunas reflexiones y el problema de la fase se resuelve aplicando la función de Patterson o los Métodos Directos. La estructura entonces puede ser refinada mediante una combinación de técnicas de cuadrados mínimos y mapas de diferencia de densidad electrónica. Con polvos existen serias dificultades, la mayoría de las cuales surge de la compresión de los datos de intensidad de tres dimensiones a una sola dimensión. Esto

origina una superposición de picos de difracción que introduce complicaciones en cada etapa de la determinación de estructura.

Determinación de la celda unidad.

El primer problema a resolver consiste en asignar índices al patrón de difracción y determinar las constantes de celda. Varios excelentes programas para realizar este proceso; *p. ejem.* ITO (Visser, 1969), TREOR (Werner *et al.*, 1985) no permiten que este problema nada trivial se transforme en el final de la determinación. Estos programas requieren de datos de espaciados interplanares exactos, los cuales normalmente pueden ser obtenidos por ajuste de perfil de reflexiones individuales. Una cuidadosa medición del error en el cero real de la posición del detector es esencial y usualmente puede ser llevada a cabo mediante barridos preliminares con un estándar bien caracterizado. En casos extremadamente difíciles la difracción de electrones sobre áreas seleccionadas mediante el enfoque de los monocristalitos que conforman el polvo puede proporcionar valiosa información sobre las dimensiones de la celda unidad y ayudar también a la identificación del grupo espacial.

Enseguida de la determinación de la celda unidad, la solución de la estructura cristalina puede aún representar grandes obstáculos. En particular, la solución del problema de la fase es comúnmente difícil, principalmente porque la superposición de reflexiones adyacentes introduce ambigüedades en la asignación de intensidades a planos hkl particulares. Este problema se presenta tanto en estructuras con baja simetría, donde la densidad de reflexiones se torna muy alta, como en estructuras de alta simetría, en las cuales puede haber una inevitable superposición de reflexiones no-equivalentes. Los datos de intensidad sin ambigüedades son necesarios en los cálculos de mapas de Patterson y especialmente de métodos directos. Por esta razón, la determinación de estructuras utilizando polvos ha permanecido hasta fechas muy recientes como una ciencia empírica

mas que una ciencia exacta. Algunas aproximaciones que han sido utilizadas se describen a continuación.

Determinación de Estructuras con datos de Polvos:

Métodos Empíricos.

Es importante tener en cuenta que el método Rietveld es un procedimiento de refinamiento y que su éxito requiere que un modelo inicial razonable debe ser conocido antes de su aplicación. El número de estrategias que han sido usadas para la obtención de los modelos iniciales, una vez que la celda unidad es conocida comprende:

1. Identificación de un material isoestructural de estructura conocida.
2. Uso de mapas de diferencia de densidad electrónica para investigar derivados de estructuras conocidas.
3. Métodos de prueba y error.
4. Técnicas de modelado por computadora.

Antes de intentar resolver la estructura por cualquier otro método, debe ser completamente explorada la posibilidad de que un material isoestructural haya sido caracterizado. Las estructuras que han sido determinadas en esta forma (método 1) comprenden sistemas en los cuales la analogía es obvia, *p. ejem.* $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ y $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Battle *et al.*, 1985).

La estrategia de uso de mapas de diferencia de densidad electrónica, también ha sido ampliamente explotada, pero adolece del problema que las magnitudes de valores individuales observados I_{hkl} son en muchos casos inciertos debido a la superposición de reflexiones. Sin embargo cuando la mayoría de las posiciones atómicas han sido

localizadas y refinadas, el procedimiento Rietveld proporciona una lista de I_{hkl} "observadas" aproximadas las cuales pueden ser usadas con las intensidades calculadas I_{hkl} en un análisis de diferencia de densidad electrónica. Esta estrategia se ha aplicado exitosamente en algunos problemas interesantes en los cuales la estructura padre se conoce completamente. Dichos ejemplos incluyen la localización de moléculas adsorbidas en poros de zeolitas (Fitch *et al.*, 1985) y las posiciones de protones en óxidos complejos (Rotella *et al.*, 1982). Estrategias basadas en derivados de estructuras conocidas son de enorme valor en el área de la Química de Estado Sólido, pero como el método(1), son obviamente inutilizables para la caracterización de estructuras nuevas.

Para estructuras nuevas, los investigadores hasta ahora han sido forzados a utilizar exhaustivamente la estrategia de prueba y error, la cual frecuentemente ha involucrado el uso combinado de datos de rayos-X y de neutrones, los primeros siendo utilizados para la localización de las posiciones de los átomos pesados a partir de funciones de distribución radial y los últimos para localizar los átomos ligeros y proveer un refinamiento más exacto de la estructura por el método Rietveld (Taylor & Wilson, 1974; Wriugh *et al.*, 1985).

La estrategia de prueba y error para resolver estructuras, aunque algunas veces inevitable, resulta extremadamente consumidora de tiempo y frecuentemente poco exitosa. A fin de agilizar este proceso y eliminar la posibilidad de que modelos viables puedan ser pasados por alto durante una inspección manual, ahora se están haciendo intentos para automatizar el procedimiento (método(4)). Puede encontrarse una ilustración en un estudio reciente de óxidos de paladio y lantano (Attfield, 1988), en el cual las posiciones de los metales fueron inicialmente encontradas mediante un novedoso procedimiento de búsqueda computarizada basado en distancias interatómicas.

Sin menoscabo de la indudable utilidad de los métodos anteriores, existe una gran cantidad de problemas estructurales (*p. ejem.* la gran mayoría de los compuestos orgánicos) para cuya solución no se prestan ninguna de las estrategias empíricas .

Determinación de Estructuras con datos de Polvos:

Métodos *Ab initio*.

La determinación de estructuras cristalinas *ab initio* a partir de datos de polvos involucra una serie de etapas que mimetizan la secuencia de eventos en el estudio de monocristales:

1. Determinación de la celda unidad.
2. Descomposición del patrón de polvos en una serie de intensidades integradas.
3. Asignación del grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas.
4. Solución del problema de la fase por Patterson o métodos directos.
5. Refinamiento de la estructura.

La determinación de la celda unidad normalmente se lleva a cabo mediante la asignación de índices al patrón de difracción como se describió anteriormente (*vide supra*). La siguiente etapa consiste en usar esta información a fin de extraer la máxima cantidad de datos de intensidades integradas (I_{hkl}) del patrón de difracción. Esta es quizá la etapa más difícil en la determinación, debido a que la superposición de picos conduce a incertidumbres en los valores de I_{hkl} de reflexiones adyacentes o completamente superpuestas. Pawley (1981) ha desarrollado una forma muy efectiva de realizar esta etapa mediante un análisis por cuadrados mínimos en la cual los valores de las dimensiones de la celda unidad, el error en el cero real de la posición del detector, los parámetros de la forma del pico y la intensidad I_{hkl} son variados. Es digno de mencionar que a diferencia del refinamiento Rietveld no se requiere de información estructural para llevar a cabo este

proceso aunque por otro lado ambos métodos hacen un manejo similar de otras variables comunes a ambos procedimientos. Las ambigüedades resultantes de la superposición parcial ó completa son tomadas en cuenta en las desviaciones estándar del error de los valores de intensidades individuales. Debe quedar claro que esta etapa crucial en la determinación puede ser llevada a cabo más efectivamente con datos de alta resolución. Adicionalmente la alternativa de descomposición del patrón de difracción mediante el ajuste individual del perfil (Jansen *et al.*, 1988; Petkov & Bakaltchev, 1990) permite llevar a cabo esta etapa sin la necesidad de contar con información alguna de las constantes de celda unidad ni requiere del conocimiento previo de modelo alguno, postergando para etapas posteriores el indexado de las intensidades obtenidas, las cuales comparativamente son considerablemente menores en número, a las obtenidas por el método de Pawley. Estos métodos son comparados en la Tabla No. 1.

Tabla No. 1. Comparación de Métodos de Ajuste de Perfiles.

	Ajuste Individual del Perfil	Método de Pawley	Método Rietveld
Meta del Análisis	Descomposición del Patrón	Descomposición del Patrón y Refinamiento de los Parámetros de la Celda Unidad	Refinamiento de la Estructura
Intervalo del Análisis	Porciones del Patrón	Patrón Completo	Patrón Completo
Área del Perfil	Parámetros Independientes	Parámetros Independientes	Función de los parámetros Estructurales
Posición de los Picos	Parámetros Independientes	Función de los Parámetros de la Celda Unidad	Función de los Parámetros de la Celda Unidad
Forma del Perfil	Independiente del ángulo en pequeños intervalos de 2 θ	Dependiente del ángulo	Dependiente del ángulo
Información requerida para iniciar el análisis	Ninguna	Parámetros aproximados de la Celda Unidad	Parámetros de Celda y Estructurales

Los primeros dos métodos son clasificados como métodos de descomposición de patrones. Con ellos se realiza la descomposición del patrón de polvos en los componentes

de Bragg individuales sin referencia a un modelo estructural. La diferencia entre esos dos procedimientos es que las posiciones de los picos no están constreñidas y varían independientemente como un parámetro ajustable en el método de Ajuste Individual del Perfil, mientras que en el método de Pawley quedan determinadas por los parámetros de la celda unidad. Más aún, en el ajuste individual la descomposición del patrón es llevada a cabo en pequeños intervalos de 2θ , cambiando el intervalo de análisis sucesivamente, mientras que el patrón de difracción completo es descompuesto en una sola etapa en el método de Pawley. Esos dos métodos no requieren de datos estructurales (parámetros de posición, térmicos o de ocupación) para iniciar el ajuste por cuadrados mínimos. El conocimiento requerido inicialmente es (i) el número de picos en el intervalo analizado en el Ajuste Individual, y (ii) los parámetros aproximados de la celda unidad en el método de Pawley.

Un patrón de difracción de un material policristalino puede ser visualizado como una colección de perfiles de las reflexiones individuales, cada uno de los cuales tiene una altura de pico, una posición, una anchura, cierta contribución de fondo, colas que decaen gradualmente con la distancia a la posición del pico, y un área integrada la cual es proporcional a la intensidad de Bragg I_{hkl} , de tal manera que la descomposición o también llamada desconvolución del patrón intenta, mediante el ajuste de una función analítica o experimental, reproducir las características del patrón observado.

Obviamente, los datos de polvos deben ser digitalizados a fin de poder ser utilizados por las computadoras. De ahí que el patrón de difracción se registra como un valor numérico de intensidad y_i , a cada una de las varias miles de etapas, i , en el patrón. Dependiendo del método, los incrementos pueden ser en ángulo 2θ , o algún parámetro de energía (tiempo de vuelo para datos de neutrones) o longitud de onda (para datos de rayos-X colectados con detector de dispersión de energía y un haz incidente de radiación "blanca" de rayos-X). Para datos obtenidos con longitud de onda fija, las etapas son usualmente de 0.01 a 0.05° en 2θ medidas directamente por el detector en un

difractómetro o indirectamente con un microdensitómetro digital a partir de datos fotográficos (p. ejem. Cámara de Guinier).

Función de Ajuste

El perfil de intensidad en la i -ésima etapa de un patrón de polvos digitalizado, $y(2\theta_i)_{obs}$, se utiliza como datos observados. La correspondiente intensidad teórica $y(2\theta_i)_{calc}$ se da con

$$y(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + \sum_j I_j \Phi(2\theta_i - 2\theta_j), \quad (1)$$

en la que $b(2\theta_i)$ es la intensidad de fondo, I_j es la intensidad integrada de la j -ésima reflexión, $2\theta_j$ es la posición del máximo del pico, $\Phi(2\theta_i)_j$ es la función del perfil para los datos experimentales y la suma \sum_j se extiende hasta las reflexiones vecinas que contribuyen en la posición $2\theta_i$.

Funcion del Perfil.

La función que representa a los datos experimentales es la convolución de la verdadera función de los datos por la función instrumental. La primera representa el ensanchamiento de las líneas de difracción por el espécimen y la última incluye tanto la distribución espectral como los factores instrumentales y geométricos. En la práctica funciones analíticas han sido utilizadas empíricamente para modelar la forma del perfil de los datos experimentales, más que usar la convolución. En el caso de radiación de neutrones con geometría de ángulo de dispersión, el perfil de difracción es esencialmente una Gaussiana. En el caso de los rayos-X generados por los tubos de laboratorio, la forma

del perfil de difracción es más compleja que en el caso de neutrones, debido al doblete $K\alpha_1-K\alpha_2$, las prolongadas colas del perfil y la asimetría del pico en regiones de valores pequeños de 2θ . Se han probado docenas de funciones para el ajuste de perfil, de datos tanto de rayos-X como de neutrones, la Tabla No. 2 presenta algunas de las funciones de perfil más comúnmente utilizadas.

La función Pearson VII y la función pseudo-Voigt son conocidas como las más adecuadas para el tratamiento por cuadrados mínimos y las que proporcionan el mejor ajuste debido a su flexibilidad en el modelado del perfil (Young and Wiles, 1982). El tipo de perfil de esas dos funciones puede ser variado de la Lorentziana pura ($m = 1$ en Pearson VII ó $\eta = 1$ en pseudo-Voigt) a Gausiana pura ($m = \infty$ ó $\eta = 0$). La función es generalmente normalizada a la unidad: $\int P(2\theta)d(2\theta)=1$.

En estas funciones de perfil, H_K es la anchura del pico a la mitad de su altura (FWHM) de la K-ésima reflexión, los parámetros refinables son aquellos en η , m y H_K .

La asimetría de los datos experimentales puede ser tratada de varias formas. La primera consiste en hacer asimétrica la función de ajuste simétrica P_s mediante un factor en la forma

$$P_{as} = [1 - s \times a(2\theta - 2\theta_j)^2 / \tan\theta_j] P_s \quad (2)$$

donde P_{as} es la función asimétrica, a es un parámetro ajustable, $s = -1$ para $2\theta < 2\theta_j$ y $s = 1$ para $2\theta > 2\theta_j$. Esta función empírica, tiene el efecto de trasladar el centro de gravedad hacia el lado con valores de 2θ menores. En el segundo método la función es dividida en dos partes con anchuras y formas diferentes pero con la misma altura en el máximo del pico. El parámetro de asimetría para la anchura del pico, A , puede ser explícitamente definido como $A = W_L / W_H$, donde W_L y W_H son las anchuras de los perfiles a valores de 2θ menores y mayores respectivamente. En el caso de la difracción de rayos-X por polvos, la asimetrización mediante la ec. (2) resulta insuficiente para cubrir el

intervalo total de 2θ , en particular cuando la región de valores menores de 2θ se incluyen en el refinamiento. La tercera opción consiste en utilizar versiones asimétricas de las funciones de ajuste simétricas.

Tabla No. 2. Funciones Analíticas para el Ajuste de Perfiles

Función	Nombre
$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2)$	Gaussiana (G)
$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} \sqrt{1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}}$	Lorenziana (L)
$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_k} \sqrt{1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}}$	Lorenziana modificada 1
$\frac{C_3^{1/2}}{2H_k} \sqrt{1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}}$	Lorenziana modificada 2
$\eta L + (1 - \eta)G$ El parámetro de mezclado η , puede ser refinado como una función lineal de 2θ donde las variables refinables son NA y NB: $\eta = NA + NB(2\theta)$	pseudo-Voigt (p-V)
$\frac{C_4}{H_k} [1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}]^{-m}$ m puede ser refinado como una función de 2θ $m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2$ donde las variables refinables son NA, NB y NC	Pearson VII (PVII)

$$C_0 = 4 \ln 2,$$

$$C_1 = 4,$$

$$C_2 = 4(2^{1/2} - 1),$$

$$C_3 = 4(2^{3/2} - 1)$$

$$C_4 = \frac{2\Gamma_m (2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\Gamma_{(m-0.5)} \pi^{1/2}}$$

Dependencia Angular de la Forma del Perfil.

Los parámetros de la forma del perfil en la función del perfil, tales como H_K , A , m , y η son generalmente dependientes del ángulo 2θ . La fórmula para representar la variación del ensanchamiento instrumental de los picos ha sido derivada por Caglioti, Paoletti y Ricci (1958), para el caso de una Gaussiana y tiene la forma:

$$(H_K^2)_G = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3)$$

mientras que para el caso de una Lorenziana la forma es:

$$(H_K)_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (4)$$

donde U , V , W y/o X , Y son parámetros refinables durante el ajuste por cuadrados mínimos. El factor de asimetría depende de $(\tan \theta)^{-1}$ y la asimetría del perfil disminuye a medida que aumenta el valor de 2θ . La asimetría de los picos afecta la posición del máximo y por consiguiente los parámetros de la celda unidad, mientras que la dependencia de 2θ influye el nivel de fondo y las intensidades integradas.

Posición de los Picos.

En los métodos de Ajuste Individual del Perfil, la posición de los picos usualmente se determina por inspección visual simultánea del patrón de difracción y la representación de la derivada (1ª, 2ª ó 4ª) del mismo. Por el contrario, en métodos que utilizan la filosofía desarrollada por Pawley ó en el método de Rietveld la posición del pico, $2\theta_i$ es una función de los parámetros de la celda unidad. Para una reflexión hkl la posición se da con:

$$2\theta_i = \text{sen}^{-1}(\lambda d^*/2) \quad (5)$$

$$d^* = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2lka^*b^*\cos\gamma^*)^{1/2}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, y a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* son las constantes de celda en el espacio recíproco. Durante el ajuste por cuadrados mínimos, las posiciones son refinadas mediante la variación de las constantes de celda directas o recíprocas, junto con el parámetro de error del cero real en la posición del detector.

Intensidad del Pico.

Para el doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, las intensidades integradas de cada componente se da con:

$$I_{j1} = I_j / (1+K)$$

$$I_{j2} = KI_j / (1+K)$$

donde K es la razón de intensidades entre $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ para la radiación utilizada. Las áreas del perfil (áreas integradas) son refinadas, aunque las alturas de los picos son en realidad los parámetros refinables y las áreas del perfil son calculadas solo al final del último ciclo de refinamiento por cuadrados mínimos.

En principio, todas las intensidades integradas son parámetros independientes. En la práctica, sin embargo, suelen aplicarse cierto tipo de restricciones para evitar problemas con la matriz utilizada en el refinamiento. La ec. (5) genera las reflexiones de Bragg por cambio en los valores de los índices de Miller. Reflexiones con el mismo ángulo de Bragg (superposición intrínseca) son consideradas como la misma reflexión, y se asigna a todas

ellas un sólo parámetro de intensidad integrada. Reflexiones con posiciones muy próximas se manejan como grupo y la intensidad total es distribuida entre las reflexiones contribuyentes ó utilizada en forma grupal.

Ajuste por Cuadrados Minimos.

El modelado del perfil y por ende sus parámetros refinables, difiere dependiendo del programa usado. Por ejemplo, el fondo del perfil puede ser restado (poligonales) antes de iniciar el ajuste, manejado a un nivel constante o refinado a través de ecuaciones lineales (polinomios) que lo representen. Esos parámetros pueden ser agrupados en;

Globales: fondo y desplazamiento de los picos (cero real),

De intensidad: intensidades integradas,

De posición de los picos: constantes de celda unidad, y

De la forma del perfil: anchura, asimetría, etc.

Ellos se optimizan por ajuste vía cuadrados mínimos de la i -ésima etapa calculada, $y(2\theta_i)_{calc}$, a la i -ésima etapa observada $y(2\theta_i)_{obs}$. En la optimización la siguiente cantidad Δ es minimizada.

$$\Delta = \sum_i^N w_i [y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}]^2$$

en la que N es el número de etapas observadas y w_i es un peso estadístico asignado a la i -ésima observación.

El éxito del ajuste es inspeccionado y evaluado mediante los denominados Indices de Confiabilidad R_p y R_{wp} .

$$R_p = \frac{\sum_1^N |y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{calc}}|}{\sum_1^N y(2\theta_i)_{\text{obs}}}$$

$$R_{\text{wp}} = \left\{ \sum_1^N w_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{calc}}]^2 / \sum_1^N y(2\theta_i)_{\text{obs}}^2 \right\}^{1/2}$$

Mientras que la desviación estándar del p-ésimo parámetro refinado, σ_p se calcula con:

$$\sigma_p = \left\{ \frac{A_{pp}^{-1}}{(N-M)} \sum_1^N w_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{calc}}]^2 \right\}^{1/2}$$

en la que A_{pp}^{-1} es el elemento diagonal de la matriz inversa, y M es el número de parámetros refinados.

A partir de este punto en adelante, la determinación de estructura utilizando datos de difracción de polvos mimetiza el procedimiento seguido con monocristales. Los posibles grupos espaciales pueden ser asignados a partir de las ausencias sistemáticas, aunque en casos de incertidumbre puede ser de utilidad llevar a cabo el ajuste del perfil observado mediante la técnica de Pawley alternativamente en varios grupos espaciales, u obtener una serie de patrones de difracción de electrones. El problema de la fase se resuelve por los métodos cristalográficos convencionales. Las principales dificultades que pueden preverse provienen del tamaño del conjunto de datos que puede obtenerse, el cual será considerablemente menor que para monocristales y que algunos de los datos serán inexactos por las razones anteriormente discutidas. El que bajo estas circunstancias aún

sea posible la determinación de estructuras constituye un tributo a la potencia de las actuales técnicas de solución de estructuras, Tabla No. 3.

Tabla No. 3. Ejemplos de Determinaciones de Estructuras

Compuesto	Grupo Espacial	No. de átomos en la unidad asimétrica	Referencia
β -Pu	I2/m	7	Zachariasen & Ellinger (1963)
$(\text{NH}_4)_4[\text{MoO}_2]_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$	C2	16	Berg & Werner (1977)
$\text{ZrKH}(\text{PO}_4)_2$	P2/c	15	Rudolf & Clearfield (1984)
$\text{Nd}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	C2/m	9	Louër & Louër (1987)
$\text{KCaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	C2/m	7	Louër <i>et al.</i> , (1988)
$\text{Cd}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3)$	Pmmm	9	Plévert <i>et al.</i> , (1989)
$\text{NaPbFe}_2\text{F}_9$	C2/c	9	Le Bail (1989)
$\beta\text{-VO}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P1	18	Le Bail <i>et al.</i> , (1989)

La experiencia obtenida en estos trabajos pioneros y las perspectivas detectadas para este campo, han llamado la atención de los principales grupos de investigación dedicados al desarrollo de la teoría y la instrumentación de programas para la solución de estructuras a partir de datos de difracción. Así, renombrados contribuyentes como Giacobozzo (Casarano *et al.*, 1992), Schenk (Jansen *et al.*, 1992) y Gilmore (Gilmore *et al.*, 1991) han iniciados trabajos de investigación con miras a desarrollar estrategias explícitamente dirigidas a solucionar los problemas inherentes a la utilización de datos de difracción de polvos para la solución de estructuras cristalinas. Dichos estudios comprenden desde intentos de resolver el problema de la superposición de reflexiones en el patrón de difracción y la adaptación de las bien establecidas metodologías de métodos directos y Patterson al caso específico de los polvos (Casarano *et al.*, 1992, Jansen *et al.*,

1992) hasta la introducción de nuevas estrategias como FIPS (Fast Iterative Patterson Squaring; Eastermann *et al.*, 1992) ó la combinación de métodos de Máxima Entropía y métodos Probabilísticos (Gilmore *et al.*, 1991).

Métodos *A priori*

Desde la aparición del trabajo de Perutz *et al.*, (1960) sobre la hemoglobina, donde establece la posibilidad de identificar, a través de mapas de Patterson la presencia de fragmentos conocidos de una estructura, y el desarrollo de la metodología para determinar su orientación y posición dentro de la celda unidad por Rossmann en el campo de los virus y las proteínas (Rossmann *et al.*, 1962), un buen número de programas -DIRDIF (Beurskens *et al.*, 1982); PATSEE (Egert & Sheldrick, 1985); PATMET (Wilson & Tolin, 1986), etc.- aplicando esta filosofía han venido a incrementar el arsenal de recursos con los cuales el cristalógrafo cuenta para resolver el problema de la fase. El éxito logrado por esta estrategia, aún en casos donde los métodos directos o el de Patterson convencional han fracasado (Mata *et al.*, 1990) nos hablan de su potencial. Versiones (Reck *et al.*, 1988; Rius & Miravittles, 1988) para el caso de datos de polvos ya han dado pruebas de la aplicabilidad del método.

En el caso general, una molécula dentro de la celda unidad posee seis grados de libertad; tres de ellos determinan su orientación con respecto a los ejes de la celda y los tres restantes la posición de su centro de gravedad. Si una porción de la estructura se conoce con suficiente exactitud (por medio de la información química y/o espectroscópica), es posible calcular un mapa de Patterson a partir de un modelo cuyas posiciones atómicas (ortogonales ó fraccionarias) pueden ser obtenidas de estructuras publicadas en la literatura que contengan el mismo fragmento, ó de modelos generados por computadora (mecánica molecular). Una comparación de los mapas de Patterson, observado y calculado darán las correspondientes matrices de orientación y translación,

referidas a alguno de los orígenes permitidos para el grupo espacial al que pertenece la celda unidad. El fragmento correctamente orientado y posicionado puede ser expandido, y la estructura completada a través del refinamiento del fragmento y cálculo e interpretación de los mapas de diferencia de densidad electrónica por las técnicas convencionales ó por el método Rietveld (Bish, 1992)

Refinamiento

El refinamiento del modelo puede ser llevado a cabo por dos diferentes aproximaciones: mediante un procedimiento de ajuste del patrón completo, el método de Rietveld ó por un procedimiento de dos etapas, donde en la primera etapa las intensidades integradas son determinadas por desconvolución de los máximos de difracción, seguido propiamente por el refinamiento de la estructura cristalina.

Refinamiento Rietveld

Como se hizo mención en párrafos anteriores, la metodología para la descomposición del patrón ejemplificada con el método Pawley, y el método Rietveld son prácticamente la misma. Sin embargo, puesto que la meta de cada uno de los procedimientos es distinta, necesariamente aparecen algunas diferencias.

Típicamente, muchas (especialmente a valores mayores de 2θ) reflexiones contribuyen a la intensidad de la i -ésima etapa, $y(2\theta_i)_{obs}$, observada en cualquier punto arbitrario, i , del patrón. Las intensidades calculadas $y(2\theta_i)_{calc}$ son determinadas ($|F_k|^2$) a partir de los factores de estructura del modelo, por suma de las contribuciones (dentro de un intervalo específico) de la reflexión y sus vecinas más la intensidad de fondo. En estas circunstancias la ec. (1) se transforma en:

$$y(2\theta_i)_{\text{calc}} = b(2\theta_i) + s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A$$

en la que:

$b(2\theta_i)$ es la intensidad de fondo,

s es el factor de escala,

K representa los índices de Miller hkl para una reflexión de Bragg,

L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad,

Φ es la función del perfil,

P_K es una función de orientación preferente (si se observa),

A es un factor de absorción y

F_K es el factor de estructura para la reflexión de Bragg con índices hkl .

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j]$$

N_j = multiplicador del factor de ocupación del j -ésimo átomo,

f_j = factor de dispersión atómica y

B_j = factor de temperatura (Debye-Waller).

El factor de absorción, A , difiere con la geometría del instrumento pero usualmente es tomado como constante para la geometría $\theta:2\theta$ más comunmente utilizada en los difractómetros de rayos-X.

La orientación preferente surge cuando existe una fuerte tendencia de los cristalitas en el espécimen a ser orientados más en una forma o un conjunto de formas, que en otras. Este efecto (o defecto?) no debe ser confundido con la granulosidad, donde

existen tan pocos cristalitos siendo iluminados, que el número de ellos correctamente orientados para difractar difiere significativamente de reflexión a reflexión.

Debido a que la orientación preferente produce distorsiones sistemáticas de las intensidades de las reflexiones, estas deben ser modeladas a través de las funciones de orientación preferente P_K .

$$P_K = \exp(-G_1 \alpha_K^2)$$

ó

$$P_K = [G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2)]$$

donde G_1 y G_2 son parámetros refinables y α_K es el ángulo entre d_K^* y la dirección del eje de fibra.

En todos los casos, el "mejor ajuste" obtenido es el ajuste por cuadrados mínimos de todas las miles de etapas $y(2\theta_i)_{obs}$ simultáneamente. La cantidad minimizada en el refinamiento es el residuo Δ :

$$\Delta = \sum_i^N w_i [y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}]^2$$

El procedimiento de minimización conduce a un conjunto de ecuaciones normales que involucran las derivadas de todas las intensidades calculadas, $y(2\theta_i)_{calc}$, con respecto a cada parámetro ajustable y que son solubles por inversión de la matriz. Así el proceso constituye la creación e inversión de una matriz M por M , donde M es el número de parámetros que deben ser refinados.

Como se ha visto, el refinamiento Rietveld ajustará los parámetros en alguna forma hasta que el residuo Δ sea minimizado. Esto significa, que el "mejor ajuste" obtenido dependerá de la exactitud del modelo y de si un mínimo global y no un mínimo local

("falso") ha sido encontrado. Por ello, es necesario tener varios criterios de ajuste para hacer esos juicios. Para este fin los usuarios del método Rietveld han copiado y adaptado a sus necesidades los índices de confiabilidad usados por los cristalógrafos en la técnica de monocristal, desarrollando varios índices R que ahora son de uso común (Tabla No. 4).

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{wp} es el índice de confiabilidad más significativo ya que contiene en el numerador a la cantidad minimizada durante el proceso de ajuste por cuadrados mínimos. Por esta misma razón también es el que mejor refleja el progreso del refinamiento. Debido a que R_B y R_F no están basados en las intensidades de Bragg observadas, sino en aquellas deducidas con ayuda del modelo, ellos están diseñados para evaluar el modelo utilizado. Estos dos índices son los más cercanamente comparables con aquellos utilizados en la cristalografía de monocristales.

Los criterios numéricos de evaluación del ajuste del perfil son muy importantes, pero dado que los números son "ciegos", resulta imperativo utilizar los criterios gráficos también, *p. ejem.* gráficas de diferencia, así como gráficas de patrones observado y calculado. Burdos errores (en el factor de escala, desplazamiento del cero real, estructura incorrecta, contaminación, etc.) en muchos casos son inmediatamente obvios en las gráficas pero no en las tablas de los resultados del refinamiento.

Tabla No. 4. Índices de Confiabilidad

Expresión	Nombre
$R_p = \frac{\sum [I_k ('obs')]^{1/2} - I_k (calc)]^{1/2}}{\sum (I_k ('obs'))^{1/2}}$	Factor R-del Factor de estructura
$R_B = \frac{\sum I_k ('obs') - I_k (calc) }{\sum I_k ('obs')}$	Factor R-de Bragg
$R_p = \frac{\sum y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc} }{\sum y(2\theta_i)_{obs}}$	Factor R-del patrón
$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc})^2}{\sum w_i (y(2\theta_i)_{obs})^2} \right\}^{1/2}$	Factor R-patrón pesado
$R_s = \left\{ \frac{(N-M)}{\sum w_i y(2\theta_i)_{obs}} \right\}^{1/2}$	Factor R-esperado
$S = \left\{ \frac{\Delta}{(N-M)} \right\}^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_s}$	Factor de Bondad del Ajuste

Refinamiento en Dos Etapas

La mayor parte de los refinamientos de estructuras determinadas hasta la fecha por difracción de polvos con esta estrategia, han sido llevados a cabo mediante la aplicación de los métodos y programas de refinamiento para el caso de monocristales. En la actualidad* solo existe un programa, POWLS (Will, 1979) especialmente desarrollado para manejar las peculiaridades del caso de difracción de polvos. Dicho programa fué diseñado para refinar las posiciones atómicas, los factores de ocupación, factores de temperatura isotrópicos ó anisotrópicos y la orientación preferente. El programa puede manejar reflexiones observadas y sus restricciones por correlación, ó grupos de reflexiones superpuestas intrínsecamente irresolubles en difracción de polvos, pero también reflexiones que uno descarta tratar como grupo por su gran correlación debida a la desconvolución del perfil. Las intensidades calculadas son obtenidas mediante las fórmulas cristalográficas estándar, mientras que los índices de confiabilidad recuerdan más a los utilizados en el refinamiento Rietveld que los usados en en caso de monocristales.

* Durante la elaboración del manuscrito se tuvo conocimiento de que la versión 1993 del programa SHELXL (Sheldrick, 1993) incorpora entre sus modificaciones, la posibilidad de utilizar datos de difracción de polvos para el refinamiento de estructuras.

Parte experimental

Las flavonas Agehoustina "B" y Agehoustina "D", de aquí en adelante mencionadas por sus acrónimos AGEB y AGED respectivamente, fueron aisladas y purificadas de las partes aéreas de una población de *Ageratum houstonianum* Mill. colectada ca 60 Km al sur de la Ciudad de México, hacia el final de la carretera a Cuernavaca, Morelos. El material (hojas y flores) fué extraído siguiendo la metodología publicada por los autores del aislamiento original: AGEB (Quijano *et al.*, 1982), AGED (Quijano *et al.*, 1985).

El resto (3) de los compuestos (que en forma análoga a las flavonas, en el futuro serán mencionados por sus acrónimos) utilizados en este trabajo fueron obtenidos en el laboratorio, siguiendo los procedimientos de síntesis publicados en la literatura por los autores originales. BUTANAMIDA (Bavin *et al.*, 1964), CICLOHEXANO (Eliel *et al.*, 1976) y SUCCINIMIDA (Joseph-Nathan *et al.*, 1974).

Todas las muestras fueron caracterizadas por las técnicas espectroscópicas usuales (IR, UV, RMN y EM) y sus constantes físicas comparadas con las publicadas en la literatura. Excepto en el caso de CICLOHEXANO donde se utilizó la técnica de difusión (Jones, 1981), monocristales adecuados para el experimento de difracción de rayos-X fueron obtenidos por evaporación lenta, de soluciones de los compuestos correspondientes. Los datos experimentales concernientes a la determinación de las estructuras por difracción de rayos-X por los monocristales de las cinco muestras se hallan resumidos en la Tabla No. 5.

Para la obtención de los difractogramas de polvos, el material cristalino resultante de la obtención de los monocristales, fue finamente pulverizado en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula adecuado (evaluado visualmente) y homogéneo, y colocado en un portamuestras plano, de vidrio, formando una cama de aproximadamente 1 mm de profundidad. Durante la preparación de la muestra se tuvo especial cuidado de

Tabla No. 5

Condiciones Experimentales para la Determinación de las Estructuras por Monocristal

	AGEB	AGED	BUTANAMIDA	CICLOHEXANO	SUCCINIMIDA
<i>Cristal</i>					
Dimensiones (mm)	0.10 x 0.26 x 0.30	0.10 x 0.26 x 0.32	0.32 x 0.34 x 0.37	0.03 x 0.34 x 0.60	0.30 x 0.40 x 0.40
Color/Forma	Incoloro/lámina	amarillo/lámina	incoloro/regular	incoloro/lámina	incoloro/regular
<i>Celda Unidad</i>					
Difractómetro	Nicolet P3F	Nicolet R3m	Nicolet P3F	Nicolet P3F	Nicolet R3m
Radiación (Monocromador)	CuK α (Filtro de Ni)	MoK α (grafito)	CuK α (Filtro de Ni)	CuK α (Filtro de Ni)	MoK α (grafito)
No. de Reflexiones usadas/intervalo 2 θ	25 10.0-28.1°	25 4.7-23.7°	25 10.9-24.3°	25 16.6-43.4°	25 4.9-18.5°
Sistema/Red	Triclinico P	Triclinico P	Monoclinico C	Ortorrombico P	Monoclinico P
<i>Colección de Datos</i>					
Tipo de Barrido	$\theta:2\theta$	ω	ω	$\theta:2\theta$	ω
Intervalo de 2 θ (°)	2 + (K α_1 -K α_2)	2	2	2 + (K α_1 -K α_2)	2
Velocidad (°/min)	4.0 - 30.0	4.0 - 30.0	4.0 - 30.0	4.0 - 30.0	4.0 - 30.0
2 θ_{max} (°)	110	45	105	110	45
Índices	<i>h</i> : 0 \rightarrow 10 <i>k</i> : -14 \rightarrow 14 <i>l</i> : -10 \rightarrow 10	<i>h</i> : 0 \rightarrow 9 <i>k</i> : -11 \rightarrow 11 <i>l</i> : -16 \rightarrow 16	<i>h</i> : 0 \rightarrow 19 <i>k</i> : 0 \rightarrow 8 <i>l</i> : -22 \rightarrow 22	<i>h</i> : 0 \rightarrow 7 <i>k</i> : 0 \rightarrow 11 <i>l</i> : 0 \rightarrow 39	<i>h</i> : 0 \rightarrow 10 <i>k</i> : 0 \rightarrow 12 <i>l</i> : -13 \rightarrow 13
Estándares/ Frecuencia	2/50	2/50	2/50	2/50	2/50
Correcciones	Lp	Lp	Lp	Lp	Lp

lograr una superficie plana y compacta, pero sin inducir orientaciones preferentes hasta donde fué posible.

Los datos de difracción de Polvos fueron colectados en un difractor Siemens D500, equipado con portamuestras giratorio (60 RPS), radiación de $\text{CuK}\alpha$ y monocromador secundario de grafito, con la muestra colocada horizontalmente y una geometría Bragg-Brentano. El intervalo angular (2θ) para la colección de datos fue de 3 a 70° , en etapas de 0.01° y un tiempo de cuenta de 2 s/etapa, en un modo de barrido $\theta:2\theta$. Puesto que al momento de la obtención de los difractogramas, las estructuras ya habían sido determinadas por difracción de monocristales, el ajuste del difractor (cero real), se llevó a cabo usando como referencia la posición de la reflexión más intensa del patrón calculado.

A fin de evaluar el efecto de procedimientos cosméticos comúnmente utilizados en difracción de polvos; como suavizado del patrón, corrección automática de fondo y eliminación de las contribuciones por la radiación $\text{K}\alpha_2$ sobre los resultados, los conjuntos de datos de BUTANAMIDA, CICLOHEXANO y SUCCINIMIDA fueron utilizados con la aplicación de estos procedimientos, mientras que en los casos de las flavonas AGE B y AGE D fueron omitidos.

Las posiciones de los picos de difracción en los difractogramas se determinaron;

- a) Por la aplicación de la rutina de búsqueda automática de picos del paquete de programas del difractor, y
- b) Por la aplicación del programa FIT (Petkov & Bakaltchev, 1990) para el ajuste individual de perfiles de difracción.

Los valores de posición (2θ) obtenidos, sirvieron de datos para asignar índices a los patrones por el método semi-exhaustivo de prueba y error utilizado en el programa TREOR (Werner *et al.*, 1985). Las intensidades integradas fueron extraídas del perfil utilizando una versión modificada localmente del programa PROFIT (Scott, 1990) y corregidas por factores de Lorentz y polarización de acuerdo con:

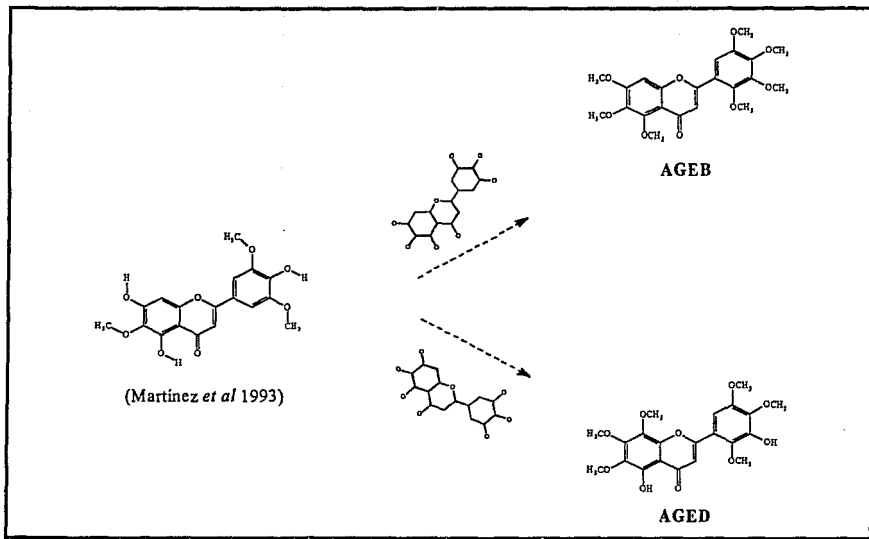
$$I_{\text{corr}} = I_{\text{int eg}} \times l/Lp \times s$$

donde s = factor de escala, y

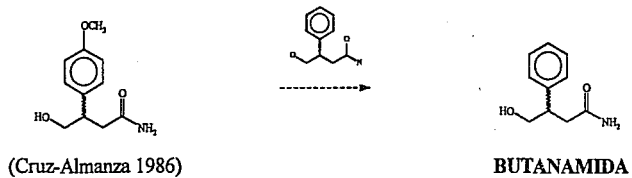
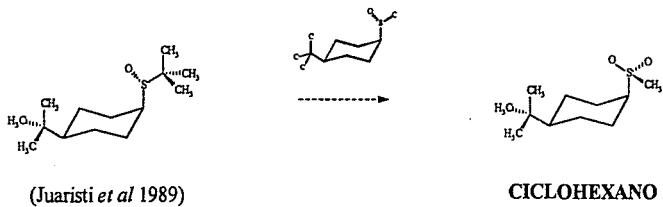
$$l/Lp = \frac{\text{sen}2\theta}{1 - (0,5 \times \text{sen}^2 2\theta)}$$

Los conjuntos de intensidades integradas corregidas, para cada uno de los compuestos fueron utilizados como datos iniciales para resolver las estructuras. En todos los casos, la aplicación de los programas de métodos directos; SHELX (Sheldrick, 1985) ó SIRPOW91 (Casarano *et al.*, 1992) fallaron en resolver las estructuras. En los casos de CICLOHEXANO y SUCCINIMIDA, la aplicación del método de átomo pesado sólo permitió la localización de los átomo de S y Cl, respectivamente, sin poder realizarse la expansión de las estructuras.

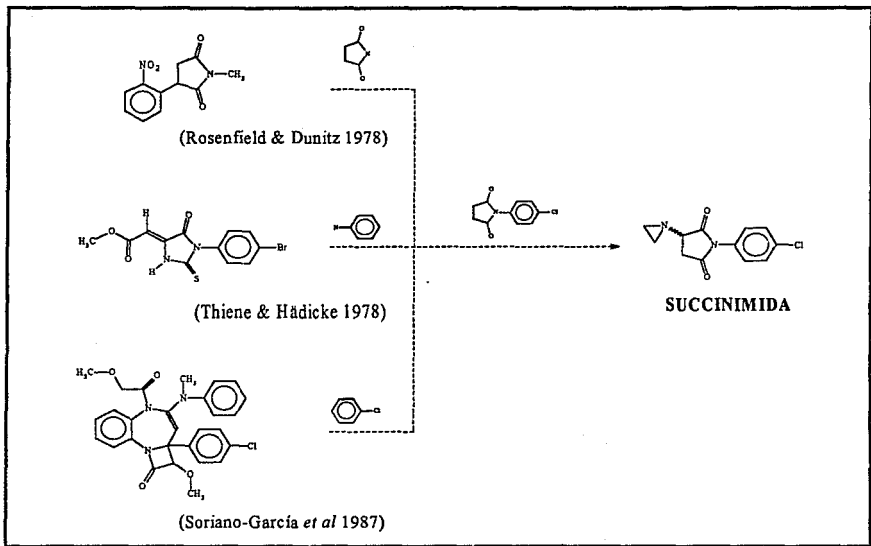
Las estructuras finalmente pudieron ser resueltas mediante la utilización *a priori* de la información estructural obtenida por métodos espectroscópicos, en el programa PATSEE (Egert & Sheldrick, 1985), para la orientación y localización de fragmentos conocidos mediante la función de Patterson. Los modelos de los fragmentos identificados espectroscópicamente en cada caso (excepto para SUCCINIMIDA) fueron obtenidos de los datos de estructuras análogas, publicadas en la literatura (Esquemas 2 y 3). En el caso de SUCCINIMIDA, no pudiendo encontrarse una estructura publicada que contuviese el fragmento *ad hoc*, éste se "construyó" a partir de la información disponible (Esquema 4).



Esquema No. 2



Esquema No. 3



Esquema No. 4

Las posiciones atómicas de los fragmentos correctamente localizados fueron refinadas y las estructuras completadas mediante un proceso iterativo de refinamiento controlado de los modelos y cálculo de los mapas de diferencia de densidad electrónica (Figura No. 1), usando el paquete de programas SHELXTL/PC (Sheldrick, 1990).

Con el conocimiento de las posiciones atómicas de todos los átomos (excepto H) se intentó el refinamiento final de la estructura por el método de Rietveld con una versión -WYRIET (Schneider, 1987)- del programa DBW2.9 de Wiles & Young (1981). Dichos refinamientos dieron distancias y ángulos completamente inaceptables para las estructuras, por lo que dichos refinamientos se llevaron a cabo por el método convencional de cuadrados mínimos, donde la cantidad minimizada fue:

$$\sum \left[\left| F_{o(hkl)}^* \right| - \left| F_{c(hkl)} \right| \right]^2 \quad \text{donde;}$$

$$F_{o(hkl)}^* = \frac{\sum_{i=m}^M y(2\theta_i)_{obs}}{\sum_{i=m}^M y(2\theta_i)_{calc}} F_{c(hkl)}$$

$y(2\theta_i)_{obs}$ y $y(2\theta_i)_{calc}$ son las intensidades observadas y calculadas para la i -ésima etapa, y el intervalo $M-m$ se supone como la anchura total de la reflexión hkl .

Todos los cálculos fueron llevados a cabo con versiones de los programas para computadoras personales IBM-compatibles, incluyendo los diagramas de las estructuras elaboradas con el programa SCHAKAL (Keller, 1989)

Figura No. 1 Expansión de la Estructura de BUTANAMIDA
1ª iteración

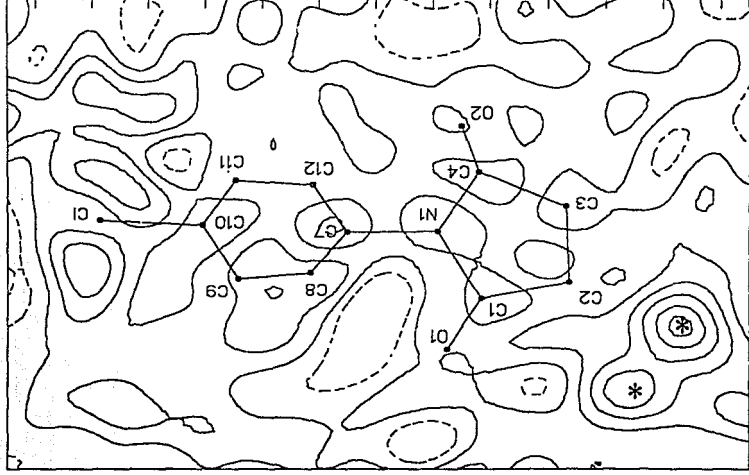


Figura No. 1 (Continuación) Expansión de la Estructura de BUTANAMIDA

2ª iteración

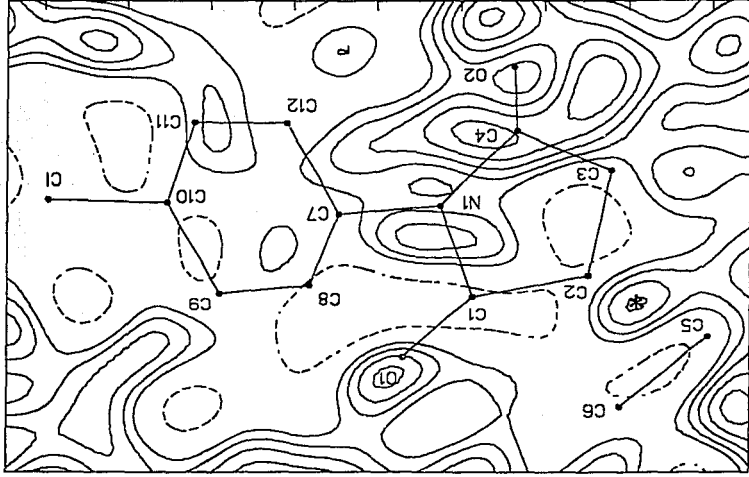
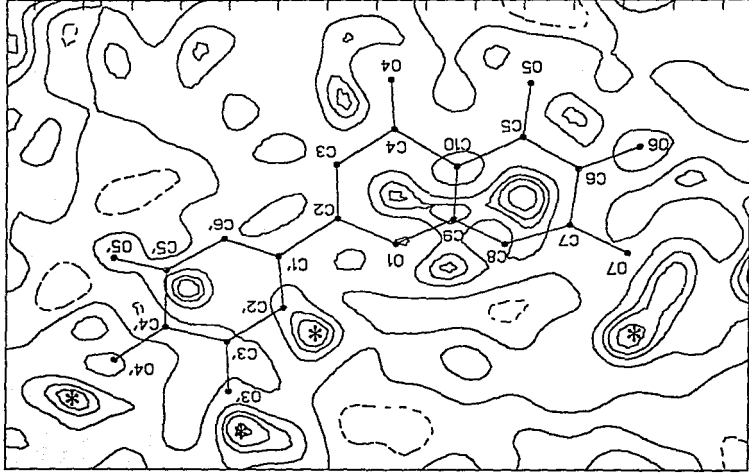


Figura No. 1 (Continuación) Expansión de la Estructura de ACEB
1ª Iteración



Resultados y Discusión

MONOCRISTAL

La solución de las estructuras de los compuestos se realizó de una forma prácticamente rutinaria y casi automática, los resultados se hallan resumidos en la Tabla No. 6. En todos los casos las estructuras fueron resueltas por métodos directos y los átomos diferentes a hidrógeno refinados anisotrópicamente. Los hidrógenos unidos a heteroátomos (N y/o O) fueron localizados en mapas de diferencia de densidad electrónica y sus coordenadas refinadas; aquéllos unidos a átomos de carbono fueron incluidos en posiciones ideales, calculadas después de cada ciclo de refinamiento. A todos los átomos de hidrógeno se les asignó un factor de temperatura isotrópico fijo $U=0.06 \text{ \AA}^3$.

Los refinamientos fueron llevados a cabo utilizando los factores de estructura (F) y la técnica de cuadrados mínimos por matriz completa, donde la cantidad minimizada fué: $\Delta = \sum [|F_o| - |F_c|]^2$, y el número de ciclos, suficiente para lograr la convergencia.

Los valores obtenidos para los indicadores de bondad de las determinaciones (Tabla No. 6) y los errores en las posiciones atómicas, distancias y ángulos (Tablas No. 13 a 22), corresponden a los estándares de una buena determinación, de tal manera que garantizan un buen marco de referencia para la comparación con los datos obtenidos por Polvos.

POLVOS

Colección de Datos

En virtud de que la cantidad de datos individuales (≈ 7000) para cada patrón de difracción resultó inmanejable por la capacidad de memoria utilizada por la mayoría de los programas y puesto que una resolución tan alta (0.01°) no representaba ninguna ventaja en relación con la desconvolución de los patrones, el número de etapas fué reducido a la mitad mediante la eliminación de las etapas del difractograma con número secuencial par

Tabla No. 6. Resultados de la Determinación por Monocristal.

	AGEB	AGED	BUTANAMIDA	CICLOHEXANO	SUCCINIMIDA
fórmula	$C_{22}H_{24}O_9$	$C_{21}H_{22}O_{10}$	$C_{10}H_{13}NO_2 \cdot H_2O$	$C_{11}H_{22}O_2S$	$C_{12}H_{11}N_2O_2Cl$
peso molecular	432.4	434.4	197.2	218.4	250.7
longitud de onda (Å)	1.54178	0.71069	1.54178	1.54178	0.71073
a (Å)	9.757(4)	8.086(2)	16.546(5)	6.036(1)	8.328(4)
b (Å)	13.202(5)	9.656(3)	6.445(2)	10.683(3)	11.017(5)
c (Å)	9.026(3)	14.106(4)	19.936(5)	37.495(5)	12.763(2)
α (°)	106.31(3)	103.01(2)	90.00	90.00	90.00
β (°)	112.07(3)	91.93(2)	100.77(2)	90.00	93.99(4)
γ (°)	94.21(3)	110.30(2)	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	1012.9(7)	999.0(5)	2089(1)	2417.8(8)	1168(1)
sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Monoclinico	Ortorrombico	Monoclinico
grupo espacial	P-1	P-1	C2/c	Pcab	P2 ₁ /a
Z	2	2	8	8	4
D_{calc} (Mg m ⁻³)	1.42	1.44	1.25	1.20	1.43
F(000)	456	456	848	960	520
μ (mm ⁻¹)	0.93	0.12	0.76	2.18	0.32
No. reflex. medidas	2549	2626	1610	1678	1683
Variación de Estándares	± 2%	± 2%	± 2%	± 3%	± 3%
No. reflex. únicas	2549	2626	1392	1383	1521
R_{int}	0.016	0.028	0.016	0	0.028
No. reflex. observadas ($F > 3\sigma$)	2295	1732	1313	1099	1099
R, wR	0.044, 0.060	0.063, 0.067	0.039, 0.053	0.054, 0.061	0.045, 0.055
Esquema de Pesado	1/ [$\sigma^2(F)+0.002F^2$]	1/ [$\sigma^2(F)+0.002F^2$]	1/ [$\sigma^2(F)+0.001F^2$]	1/ [$\sigma^2(F)+0.003F^2$]	1/ [$\sigma^2(F)+0.002F^2$]
No. de Parámetros	281	287	143	128	155
S	1.430	1.188	1.947	1.177	1.242
(Δ/σ) _{max}	0.038	0.040	0.001	0.004	0.006
Residuos (e Å ⁻³)	-0.31, 0.25	-0.28, 0.32	-0.15, 0.16	-0.23, 0.31	-0.28, 0.32
Extinción Secundaria	0.0047	0.0019	0.0061	0.0011	0.0058

usando una versión modificada localmente del programa CVRAW (Siemens, 1986). Los resultados obtenidos al asignar índices a los patrones y efectuar los refinamientos Rietveld, revelaron que el desplazamiento de los picos, artificialmente inducido por este procedimiento no representó ningún inconveniente mayor.

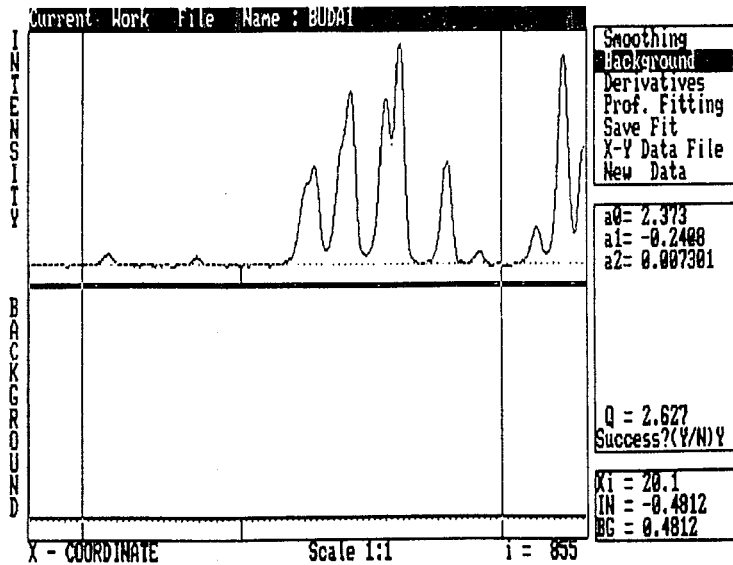
Localización de los Máximos

Se probó que la detección de los picos en forma automática utilizando el paquete de programas del difractómetro fué inadecuada, a juzgar por los problemas o fracaso total al utilizar sus resultados como datos iniciales para asignar índices al patrón. Por el contrario, cuando dichas posiciones fueron obtenidas mediante el ajuste individual del perfil, donde la evaluación de los resultados (Índice de ajuste, anchuras de los picos, inspección visual de las curvas experimental, fondo, diferencia, etc.) permite un mejor control de la detección y confirmación de las líneas de difracción, el éxito al asignar índices fué casi total.

En este proceso la contribución del fondo del difractograma se modeló mediante la aplicación de un polinomio de orden $n < 8$ para el cual la cantidad Q fuese mínima, omitiéndose el "suavizado" del perfil (Figura No. 2a). La detección de los picos se realizó visualmente evaluando; la curva original, 1ª y 2ª derivadas (Figura No. 2b y c). Un pico solo fué aceptado como probable cuando el máximo en el difractograma correspondía a un punto de inflexión en la 1ª derivada y a un mínimo en la 2ª derivada simultáneamente. Como posición final (20) de un pico, se tomó aquella obtenida después del ajuste individual. Omisiones u errores en la inclusión de picos fueron generalmente evidentes en las gráficas de ajuste (Figura No. 2d) y en los valores obtenidos para los parámetros ajustados, los cuales fueron corregidos en la siguiente iteración.

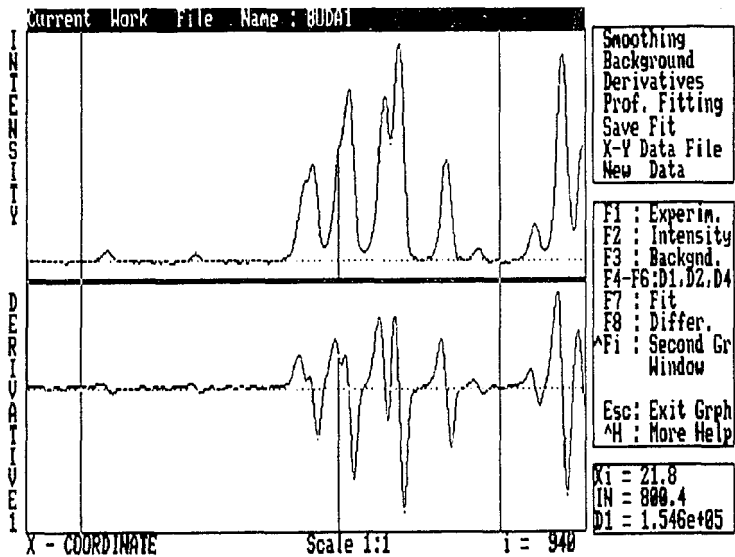
De esta forma fueron obtenidas entre 40 y 50 posiciones refinadas de los máximos para cada patrón.

Figura No. 2. Determinación de las Posiciones de los Máximos de Difracción.



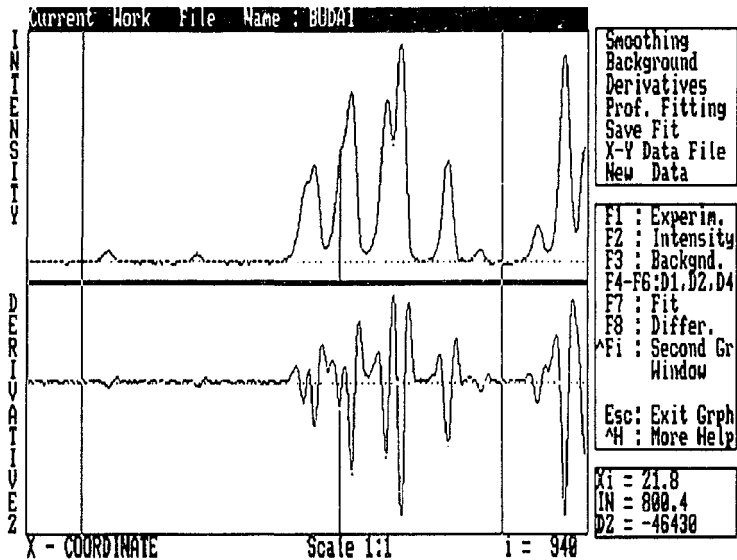
(a) Ajuste del Fondo

Figura No. 2. (Continuación)



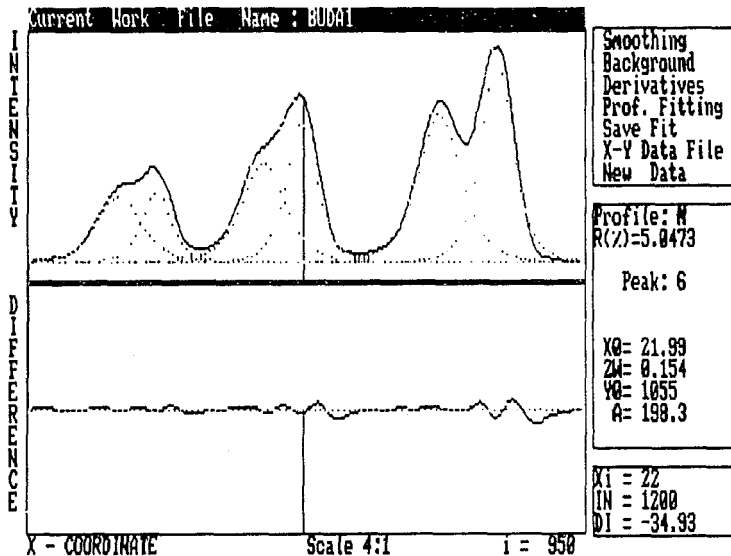
(b) 1ª Derivada

Figura No. 2. (Continuación)



(c) 2ª Derivada

Figura No. 2. (Continuación)



(d) Ajuste Individual del Perfil

Asignación de índices

La Tabla No. 7 presenta los resultados obtenidos al asignar índices a los patrones de difracción. En general podemos observar una buena correlación de los parámetros de celda unidad con aquellos obtenidos por monocristal (Tabla No. 6).

Aunque ambas filosofías para asignar índices, contenidas en los programas ITO y TREOR fueron aplicadas, sólo este último fué capaz de asignar índices correctamente y proporcionar las constantes de celda unidad para las cinco estructuras. Los casos de AGEB, AGED, BUTANAMIDA y SUCCINIMIDA procedieron de forma casi automática. Por el contrario en el caso de CICLOHEXANO (inmanejable por el programa ITO debido a las dimensiones de los ejes) presentó formidables problemas, debido en parte a que algunas de las reflexiones a valores de 2θ pequeños (cruciales para el proceso) poseen intensidades sumamente bajas y no fueron detectadas en las primeras iteraciones del ajuste individual del perfil, y a una *pseudo*-multiplicidad ($\alpha \approx 6c$) de los ejes de la celda unidad.

Los valores de las figuras de mérito (M_{20} y F_{20}) reflejan una calidad sólo nominal en la correlación de las posiciones para las primeras 20 líneas de difracción (relajadas a $M < 10$ para 18 líneas en el caso de CICLOHEXANO) pero suficiente para la obtención de los parámetros de celda unidad. Las constantes de celda obtenidas fueron afinadas mediante el programa PIRUM (Werner, 1969).

Tabla No. 7. Resultados de la Asignación de Índices a los Patrones.

	AGEB	AGED	BUTANAMIDA	CICLOHEXANO	SUCCINIMIDA
a (Å)	9.754(3)	9.665(7)	19.925(8)	37.502(8)	12.742(7)
b (Å)	13.234(10)	14.094(11)	6.446(2)	10.066(13)	11.037(3)
c (Å)	9.026(5)	8.085(4)	16.539(6)	6.176(6)	8.320(5)
α (°)	106.35(6)	91.87(10)	90.00	90.00	90.00
β (°)	112.10(3)	110.21(3)	100.81(2)	90.00	93.97(6)
γ (°)	94.20(5)	103.02(7)	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	1014.70	999.67	2086.40	2331.41	1167.21
* M_{20}	20	12	14	$M_{18} = 7$	12
⊙ F_{20}	53	27	31	$F_{18} = 9$	26
	(0.0115, 33)	(0.0186, 74)	(0.0089, 74)	(0.0121, 181)	(0.0156, 50)

* (de Wolf, 1968)

⊙ (Smith & Snyder, 1979)

Desconvolución de los Patrones

Uno de los inconvenientes comunmente encontrado durante el desarrollo de este trabajo fué que muchos de los programas utilizados han sido originalmente elaborados para manejar especímenes inorgánicos o mineralógicos, que se caracterizan por tener constantes de celda pequeñas, alta simetría y por ende un número reducido de reflexiones. En nuestro caso la primera evidencia de este problema la constituyó la inaplicabilidad del programa ITO para el cálculo de las constantes de celda de CICLOHEXANO. A pesar de las modificaciones efectuadas al programa PROFIT, en ningún caso se pudo lograr la desconvolución de los patrones en su totalidad, debido a la gran cantidad de reflexiones involucradas. La Tabla No. 8 presenta los resultados obtenidos, donde el intervalo utilizado en todos los casos fué el máximo manejable por el programa modificado.

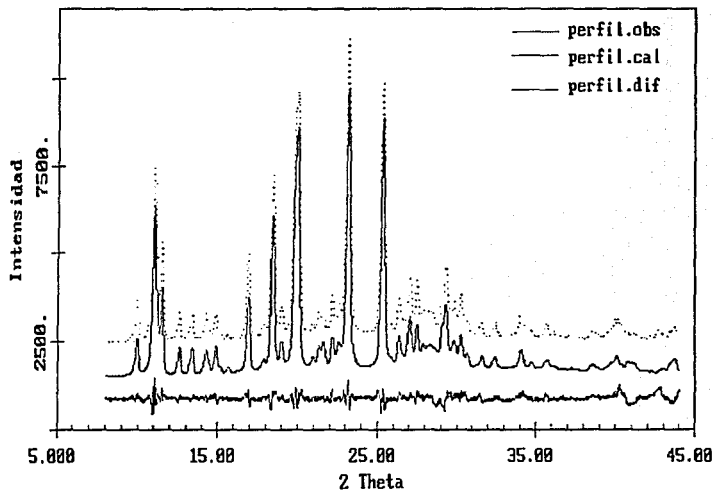
La anchura de los picos (FWMH) se correlaciona bastante bien con los valores observados para picos aislados, ajustados individualmente y en general para difractogramas de compuestos orgánicos. La relación Reflexiones Totales / Grupos Independientes nos muestra uno de los principales problemas en la extracción de las intensidades integradas; la gran superposición de los máximos de difracción, que aumenta rápidamente a valores de 2θ grandes. Los índices de ajuste R_p logrados resultaron ser más bien pobres y en los tres últimos casos reflejan la inoperancia del tratamiento cosimétrico de los patrones previo a su desconvolución. La inspección visual de los resultados (Figura No. 3) a primera vista luce satisfactoria, sin embargo un análisis *post mortem* reveló errores "insignificantes" en las curvas de diferencia entre los perfiles observados y calculados a valores de 2θ grandes originan errores significativos en las intensidades integradas obtenidas, toda vez que las reflexiones en esta parte del perfil son generalmente de baja intensidad.

Tabla No. 8. Resultados de la Desconvolución de los Patrones

	AGEB	AGED	BUTANAMIDA	CICLOHEXANO	SUCCINIMIDA
Intervalo (2 θ)	8.00-43.98	4.00-54.68	3.00-46.07	3.00-41.88	3.00-53.66
Desplazamiento del cero real	-0.119	-0.030	0.071	-0.109	-0.160
FWMH _{max}	0.2228	0.2074	0.1658	0.1900	0.1982
No. Datos / No. Parámetros	1800 / 161	2535 / 235	2154 / 131	1945 / 117	2534 / 168
Reflexiones Totales / Gpos. Independientes	254 / 149	441 / 223	149 / 119	127 / 105	248 / 156
R_p	0.096	0.122	0.261	0.285	0.288

Figura No. 3. Resultados de la Deconvolución de los Patrones

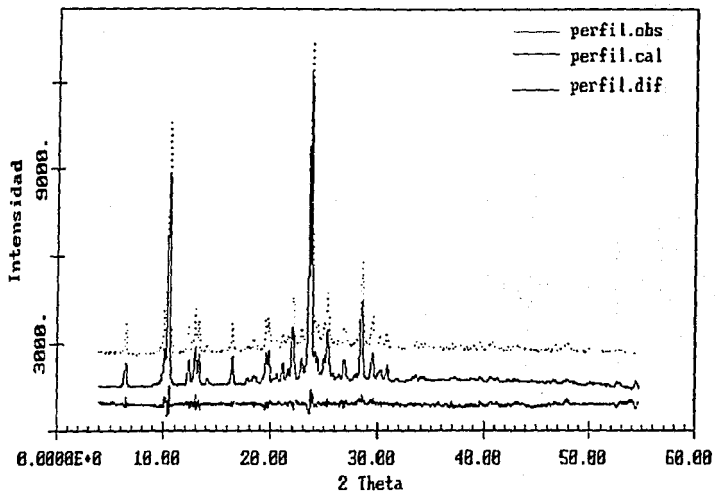
***** Ajuste del Perfil de Agehoustina B *****



(a)

Figura No. 3. (Continuación)

***** Ajuste del Perfil de Agehoustina D *****



(b)

Figura No. 3. (Continuación)

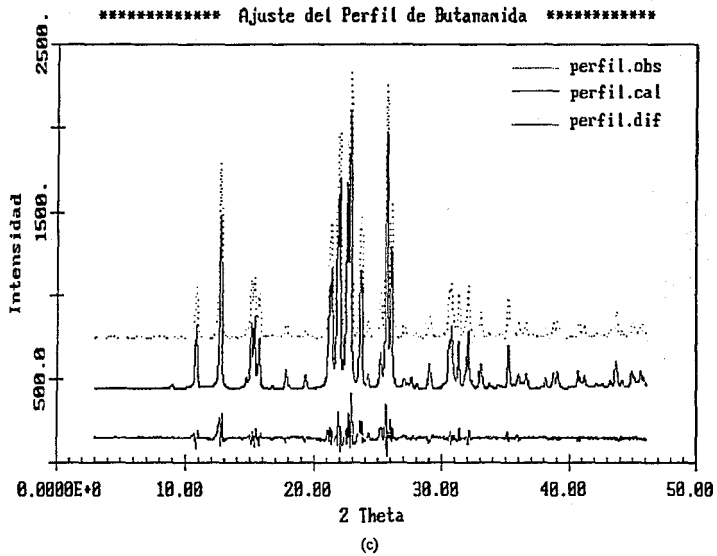
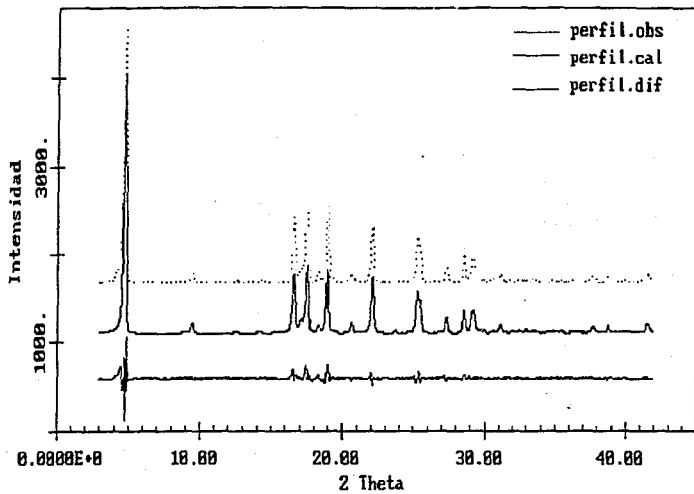


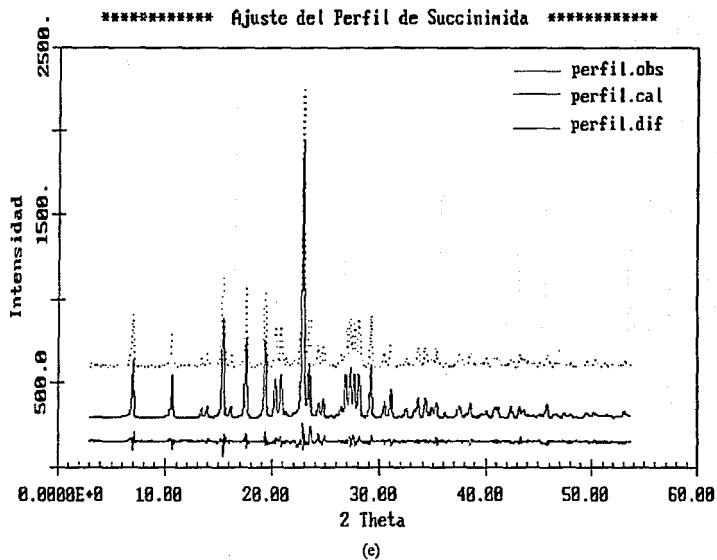
Figura No. 3. (Continuación)

***** Ajuste del Perfil de Ciclohexano *****



(d)

Figura No. 3. (Continuación)



Solución de la Estructura

Métodos *Ab initio*

a) Métodos Directos.

Como se mencionó en la parte experimental, en ninguno de los casos fué posible obtener las estructuras por la aplicación de esta técnica. Aunque en principio los métodos directos utilizan activamente en el proceso de asignación de fase sólo las reflexiones con factores de estructura normalizados de mayor valor, por el contrario para la evaluación de la bondad del proceso y la diferenciación entre una solución correcta y una falsa, a través de las figuras de mérito, utilizan reflexiones débiles las cuales debido al problema de superposición son difíciles de evaluar correctamente durante la desconvolución.

El número reducido de reflexiones independientes con factores de estructura normalizados grandes, así como los factores de escala y de temperatura globales, calculados a través de la curva de Wilson, mostraron una gran correlación con el truncado del patrón ($70^\circ < 2\theta$) y el manejo de la radiación de fondo, y parecen ser la causa del fracaso de los métodos directos en este caso.

b) Método del Atomo pesado.

La aplicación de este método por razones obvias se circunscribió a los casos de CICLOHEXANO y SUCCINIMIDA. Los mapas de Patterson (Tabla No. 9) calculados con las intensidades integradas obtenidas por la desconvolución de los patrones correspondientes, permitieron obtener las posiciones de los átomos pesados (S; 0.25, 0, 0.4456 y Cl; 0.0834, 0.2974, -0.5817, respectivamente) de manera casi directa, aunque en el caso del átomo de azufre de CICLOHEXANO por sus coordenadas ($\approx 0.25, 0, 0.5$) y la baja resolución intrínseca del mapa de Patterson, las secciones de Harker se vieron oscurecidas. Mapas de densidad electrónica calculados con base en estas posiciones sólo

Tabla No. 9
Mapa de Patterson de CICLOHEXANO

#	U	V	W	Mult	Altura	Dist	
1	0.0000	0.0000	0.0000	8.	999.	0.00	O
2	0.5000	0.0000	0.5000	8.	282.	18.99	
3	0.0000	0.0000	0.5000	8.	268.	18.75	H1
4	0.5000	0.5000	0.0000	8.	238.	6.14	H2
5	0.0000	0.5000	0.2479	4.	204.	10.72	
6	0.0000	0.5000	0.3911	4.	196.	15.61	H3
7	0.5000	0.1068	0.0000	4.	172.	3.23	
8	0.3053	0.5000	0.5000	4.	139.	19.58	H4
9	0.2835	0.5000	0.1080	2.	135.	6.92	
10	0.0000	0.0000	0.4073	4.	110.	15.27	
11	0.0000	0.5000	0.1868	4.	110.	8.81	
12	0.3214	0.0000	0.0957	2.	104.	4.08	
13	0.0000	0.2516	0.5000	4.	102.	18.94	
14	0.2569	0.3711	0.4461	1.	102.	17.26	
15	0.5000	0.2831	0.5000	4.	99.	19.23	
16	0.5000	0.0000	0.4101	4.	94.	15.67	H5
17	0.0000	0.1209	0.4410	2.	86.	16.59	
18	0.5000	0.3723	0.3532	2.	84.	14.15	
19	0.5000	0.5000	0.3010	4.	82.	12.84	
20	0.0000	0.3679	0.0639	2.	82.	4.60	
21	0.5000	0.1337	0.2497	2.	79.	9.94	
22	0.0000	0.1438	0.3399	2.	77.	12.84	
23	0.5000	0.3943	0.1605	2.	73.	7.94	
24	0.2938	0.0000	0.2900	2.	72.	11.02	
25	0.0000	0.2665	0.0000	4.	67.	2.85	
26	0.5000	0.1480	0.1637	2.	62.	7.02	
27	0.2251	0.1283	0.0622	1.	58.	3.03	
28	0.2175	0.0967	0.0674	1.	56.	3.03	
29	0.5000	0.2470	0.0911	2.	54.	5.27	
30	0.0000	0.5000	0.0000	8.	37.	5.34	H6
31	0.2371	0.2562	0.3909	1.	27.	14.98	

Vectores de Patterson para el Grupo espacial $P6h$

O: Origen; H: Sección de Harker

#	U	V	W	Multiplicidad	Tipo de Vector
1	0	0	0	8	O
2	$1/2+2X$	0	$1/2$	4	H1
3	$1/2$	$1/2+2Y$	0	4	H2
4	0	$1/2$	$1/2+2Z$	4	H3
5	$2X$	$1/2+2Y$	$1/2$	2	H4
6	$1/2$	$2Y$	$1/2+2Z$	2	H5
7	$1/2+2X$	$1/2$	$2Z$	2	H6
8	$2X$	$2Y$	$2Z$	1	

Tabla No. 9 (Continuación)
 Mapa de Patterson de SUCCINIMIDA

#	U	V	W	Mult	Altura	Dist	
1	0.0000	0.0000	0.0000	4.	999.	0.00	O
2	0.9729	0.0000	0.1814	2.	152.	2.34	
3	0.3332	0.5000	0.1633	2.	141.	6.45	H1
4	0.5000	0.0948	0.0000	2.	141.	4.29	H2
5	0.3484	0.3135	0.4130	1.	126.	6.78	
6	0.4231	0.0000	0.1653	2.	111.	3.98	
7	0.1489	0.5000	0.8614	2.	108.	5.94	
8	0.5000	0.5000	0.0000	4.	107.	6.91	
9	0.1946	0.5000	0.3125	2.	94.	6.93	
10	0.2297	0.3339	0.0595	1.	94.	4.19	
11	0.5000	0.0654	0.5000	2.	92.	7.41	
12	0.5115	0.1405	0.2874	1.	90.	5.87	
13	0.2223	0.5000	0.6715	2.	85.	7.24	
14	0.3176	0.3661	0.2253	1.	83.	5.52	
15	0.1586	0.5000	0.4907	2.	73.	8.38	
16	0.1744	0.5000	0.9979	2.	64.	5.70	
17	0.0171	0.0000	0.3408	2.	61.	4.34	
18	0.0751	0.2350	0.2561	1.	60.	4.18	
19	0.0884	0.1865	0.0957	1.	59.	2.48	
20	0.3445	0.2159	0.9160	1.	55.	3.93	
21	0.1497	0.2685	0.2439	1.	54.	4.41	
22	0.1540	0.1630	0.5785	1.	51.	5.90	
23	0.0742	0.1361	0.5477	1.	51.	6.04	
24	0.2322	0.2154	0.7606	1.	50.	4.42	
25	0.0000	0.1422	0.5000	2.	49.	6.57	
26	0.1071	0.1921	0.9124	1.	44.	2.58	
27	0.2660	0.3182	0.8776	1.	37.	4.48	

Vectores de Patterson para el Grupo espacial P2₁/a
 O: Origen; H: Sección de Harker

#	U	V	W	Multiplicidad	Tipo de Vector
1	0	0	0	4	O
2	1/2+2X	1/2	2Z	2	H1
3	1/2	1/2+2Y	0	2	H2
4	2X	2Y	2Z	1	

podieron revelar algunos de los átomos directamente unidos a los correspondientes átomos pesados, sin lograr expandir totalmente las estructuras.

Métodos A priori

Búsqueda por Patterson (Patterson Search).

El conocimiento de porciones de las estructuras de los compuestos a través de estudios espectroscópicos, proporcionó los fragmentos cuyas coordenadas extraídas de la literatura (Esquemas No. 2 \rightarrow 4) y transformadas a coordenadas ortogonales permitió colocar el centro de masa del fragmento en el origen de las respectivas celdas unidad de las estructuras problema. En general la correcta localización del fragmento requiere del conocimiento de seis grados de libertad [tres orientaciones (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) con respecto a los ejes y tres translaciones (x_1, y_1, z_1) respecto a un origen permitido]. Sin embargo, puesto que algunos grupos de átomos (anillo B en las flavonas; *p*-Clorofenilo en SUCCINIMIDA y el Metilsulfonilo en CICLOHEXANO) dentro del fragmento pueden tener orientaciones diferentes a la de los modelos encontrados en la literatura, un séptimo grado de libertad (libre giro) debe ser especificado en estos casos.

En una primera corrida del programa PATSEE (Egert & Sheldrick, 1985), con las coordenadas del modelo y el mapa de Patterson calculado a partir de las intensidades integradas obtenidas por desconvolución como datos iniciales, se exploró (de 0 \rightarrow 180° en incrementos de 10°) el valor del ángulo de libre giro, donde la orientación original se tomó como el cero. La mejor orientación, evaluada por su figura de mérito rotacional RFOM, fué refinada limitando en esta ocasión el intervalo de libre giro a $\pm 20^\circ$ del valor obtenido y disminuyendo los incrementos a 5 y 2.5°. Refinado el libre giro, éste se mantuvo constante durante la localización del fragmento en la celda unidad. La Tabla No. 10 muestra los resultados obtenidos para las cinco estructuras.

Tabla No. 10. Resultados de la Búsqueda por Patterson

	AGEB	AGED	BUTANAMIDA	CICLOHEXANO	SUCCINIMIDA
Libre giro (°)					
Angulo de Torsión	45	10	-----	70	120
Orientación (radianes)					
ϕ_1	0.094	4.776	6.321	3.045	5.356
ϕ_2	3.693	2.499	5.926	0.140	5.244
ϕ_3	0.420	2.718	2.189	1.218	2.885
Posición (coord. fracc.)					
x_1	0.092	0.338	0.448	0.415	0.308
y_1	0.174	-0.018	0.298	0.003	0.020
z_1	0.084	0.249	0.189	0.100	0.417
Indices					
RFOM ^c / RFOM ^f	0.159 / 0.171	0.268 / 0.291	0.132 / 0.158	0.633 / 0.917	0.245 / 0.457
CFOM ^c / CFOM ^f	0.057 / 0.055	0.177 / 0.121	0.085 / 0.081	0.373 / 0.324	0.173 / 0.217
TFOM ^c / TFOM ^f	0.074 / 0.077	0.348 / 0.430	0.061 / 0.059	0.295 / 0.287	0.165 / 0.151
TPRSUM ^c / TPRSUM ^f	0.388 / 0.382	0.647 / 0.518	0.609 / 0.601	0.935 / 0.576	0.578 / 0.491
RE ^c / RE ^f	0.421 / 0.439	0.429 / 0.577	0.257 / 0.379	0.391 / 0.435	0.358 / 0.392

La solución ideal debería tener los valores máximos para las figuras de mérito RFOM, CFOM, TFOM, y TRPSUM y el valor mínimo para RE. En la Tabla No. 10 el supraíndice *f* se refiere a la "solución" falsa con la mejor figura de mérito, mientras el supraíndice *c* se refiere a la solución correcta. Como podemos observar en dicha Tabla las diferencias entre una solución falsa y una correcta son solo nominales. Sin embargo experiencias (Mata *et al.*, 1990; Ortega, *et al.*, 1992) con monocristales y los resultados obtenidos en el presente trabajo nos permiten señalar que; la solución para la cual la figura de mérito RE es mínima en la mayoría de los caso representa la solución correcta, independientemente de los valores para el resto de los índices.

Para CICLOHEXANO y SUCCINIMIDA, cuando la posición del átomo pesado - esencialmente correcta- se utilizó como pivote para la orientación del modelo, el proceso de localización se vió considerablemente mejorado y la solución fué claramente identificable. En el caso de las flavonas el principal problema lo constituyó la correcta determinación de las coordenadas del centroide del modelo en el plano de la benzopirano, la cual fue solventado cuando se incluyeron vectores que permitieran la diferenciación dentro de una distribución de puntos tipo red hexagonal ("alambrada de gallinero"). Con tantas posibilidades de libre giro en la estructura de BUTANAMIDA, resultó realmente un golpe de suerte que el modelo y la estructura tuvieran exactamente la misma conformación no siendo isomórficas.

Refinamiento de la Estructura

a) Método Rietveld.

Más que exitoso, el refinamiento Rietveld de las estructuras resultó altamente ilustrativo de los errores u omisiones en el desarrollo del proyecto, la Tabla No. 11 y la Figura No. 4 muestran los resultados del refinamiento Rietveld previos a la inclusión de las coordenadas atómicas como parámetros ajustables.

Tabla No. 11. Resultados del Refinamiento Rietveld.

	AGEB	AGED	BUTANAMIDA	CICLOHEXANO	SUCCINIMIDA
No. de Atomos	31	31	14	14	17
Intervalo 2 θ (°)	8-70	4-70	3-70	3-70	3-70
Tamaño de Etapa	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
No. de puntos (N)	3101	3301	3351	3351	3351
Radiación	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
Longitud de Onda	K α_1 + K α_2	K α_1 + K α_2	K α_1	K α_1	K α_1
a (Å)	9.754(2)	8.075(1)	16.535(3)	6.054(1)	8.323(1)
b (Å)	13.215(3)	9.645(3)	6.437(1)	10.708(3)	11.025(2)
c (Å)	9.035(2)	14.087(4)	19.914(4)	37.530(11)	12.753(3)
α (°)	106.41(1)	103.11(2)	90.00	90.00	90.00
β (°)	112.03(1)	91.91(2)	100.83(1)	90.00	93.95(2)
γ (°)	94.21(2)	110.21(1)	90.00	90.00	90.00
Grupo Espacial	P-1	P-1	C2/c	Pcab	P21/a
Función de Perfil	G	L	p-V	p-V	p-V
Parámetro de Mezcla (NA, NB)	-----	-----	-1.215(73)	0.237(37)	-0.509(17)
	-----	-----	0.0444(2)	0.0288(14)	0.0277(17)
FWMH (Parámetro W)	0.0345(9)	0.0388(7)	0.0496(15)	0.0367(14)	0.048(2)
Base del Pico	4*FWHM	4*FWHM	4*FWHM	4*FWHM	4*FWHM
Desplazamiento del cero real	-0.024(3)	-0.038(3)	-0.081(4)	0.030(2)	0.003(3)
B (global)	1.91(15)	3.93	0.0	-----	-----
Asimetría (Parámetro a)	1.041(53)	-----	-----	0.894(24)	-----
Orient. Preferente (Vector)	2 2 -2	2 0 -1	-----	0 0 1	-----
Orient. Preferente (Parámetro G _i)	-0.337(13)	-0.467(9)	-----	-0.253(13)	-----
No. de Parámetros Refinados (M)	12	9	9	10	9
R _p	15.99	15.12	39.69	36.40	41.75
R _{wp}	19.95	19.39	54.30	51.47	56.21
R _e	4.03	4.64	12.81	15.55	16.54
S	4.95	4.17	4.24	3.31	3.40
D-W 'd' (Hill & Flack 1987)	0.12	0.15	0.10	0.12	0.10
N-M	2917	2984	2662	2796	2900
R _B	39.95	23.65	38.29	30.39	39.84
R _F	26.63	30.93	23.83	23.55	30.92

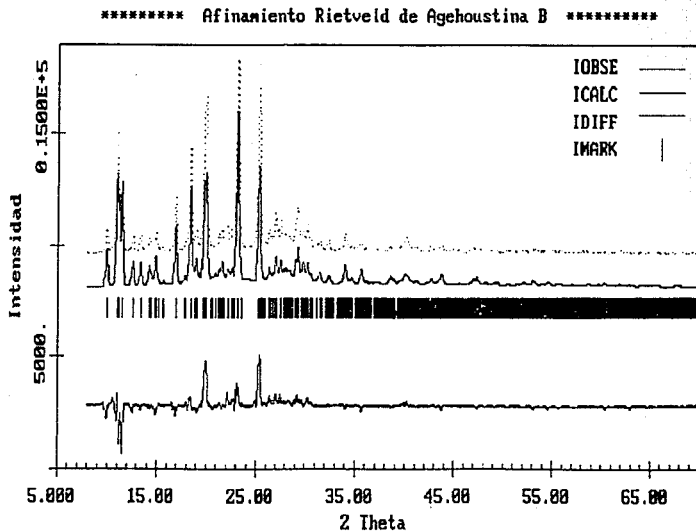
A primera vista resalta que la cosmética (eliminación de la contribución por $K\alpha_2$ y ajuste automático del fondo) afectó severamente el ajuste del perfil (valores R_p y R_{wp}).

Puesto que la anchura promedio ($W^{1/2}$) de los picos es de $\approx 0.20^\circ$ (2 θ), esto sugiere que un intervalo de etapa $\approx 0.05^\circ$ hubiera sido suficiente para definir adecuadamente las intensidades de los picos, mientras que un aumento en el tiempo de cuenta para las etapas presumiblemente hubiera mejorado la estadística (R_{wp} y 'd'). Por otro lado, picos espurios (Figura No. 4d) y una mala definición del fondo del perfil afectan sensiblemente el factor de escala y por ende el ajuste (R_p).

Otra fuente de dificultades involucra la definición del intervalo de influencia de un pico en el patrón; para una Gaussiana 99 por ciento del área está dentro de $3 \cdot \text{FWMH}$ del centroide, pero para una Lorenziana la misma porción es incluida solo si el intervalo de influencia se extiende a $63 \cdot \text{FWMH}$. El truncado obligado ($4 \cdot \text{FWMH}$) para manejar el número máximo (128) de reflexiones que contribuyen a una etapa conduce a errores en los parámetros térmicos (B global) y las coordenadas atómicas. Probablemente este factor sea el principal responsable de que al "refinar" las coordenadas atómicas de los modelos, los indicadores del ajuste de perfil R_p y R_{wp} disminuyeron pero los índices R_B y R_F asociados con la bondad del modelo aumentaron, mientras que las distancias y ángulos resultaron totalmente sin sentido.

Las discrepancias finales en los patrones fueron manejadas en términos de orientación preferente, aunque sólo en el caso de AGED probó ser ésta la causa (Figura No. 5). Aunque se considera que los datos obtenidos por difracción de polvos carecen de problemas asociados con la extinción secundaria, más o menos frecuentes en monocristal, un análisis de las reflexiones con mayor discrepancia entre los valores observados y calculados sugiere que éste podría ser el origen de las diferencias.

Figura No. 4. Resultados del Refinamiento Rietveld



(a)

Figura No. 4. (Continuación)

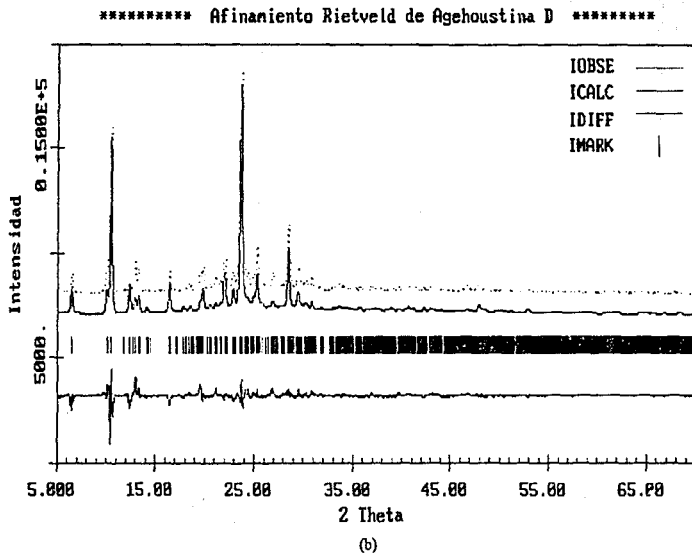


Figura No. 4. (Continuación)

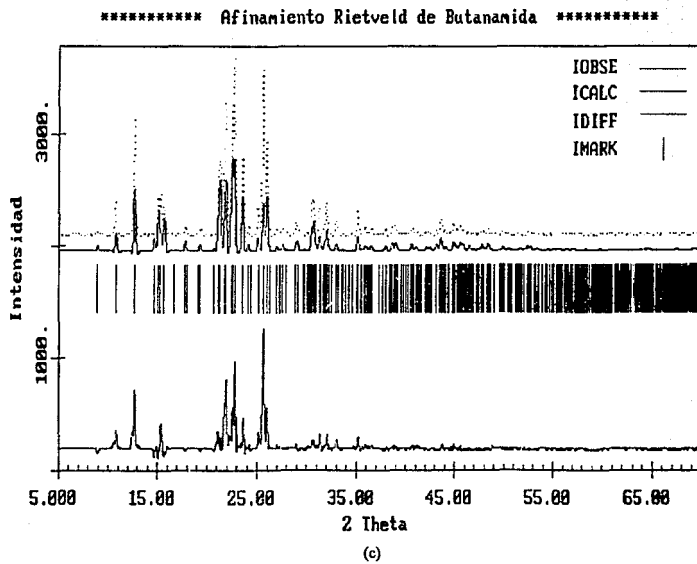


Figura No. 4. (Continuación)

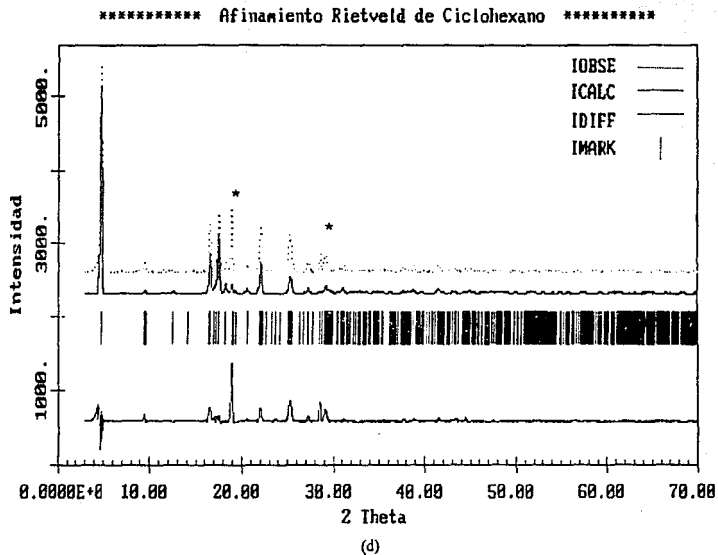
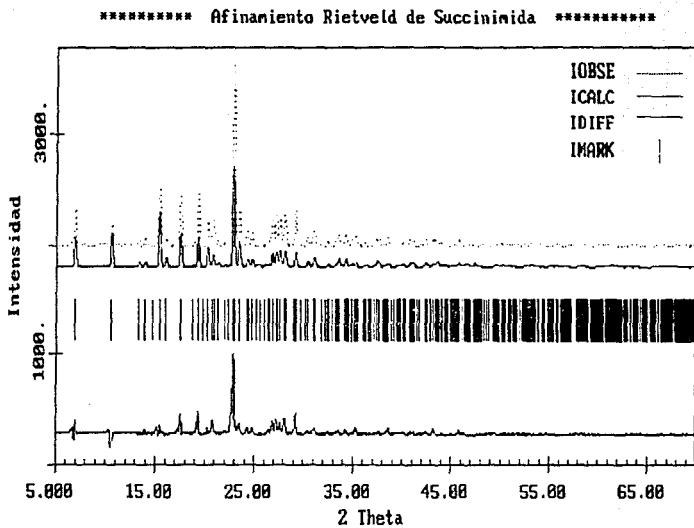
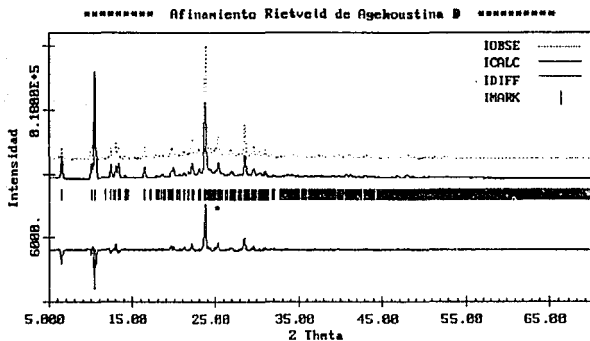


Figura No. 4. (Continuación)

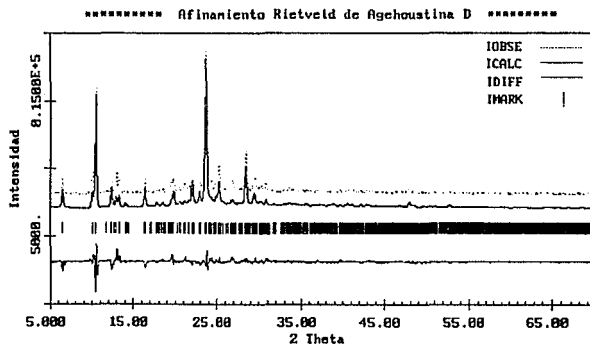


(c)

Figura No. 5. Orientación Preferente en AGED



(a)



(b)

b) Cuadrados Mínimos.

En virtud de la falta de éxito en el refinamiento de las coordenadas atómicas de los modelos por el método Rietveld, pero siendo esencialmente correcto el ajuste de los perfiles, se decidió utilizar los factores de estructura aparentes F_o^{ap} :

$$F_o^{ap} = \frac{\sum_{l=m}^M y(2\theta_l)_{obs}}{\sum_{l=m}^M y(2\theta_l)_{calc}} F_{e(hkl)}$$

obtenidos de los refinamientos Rietveld como datos "observados" en el proceso normal de refinamiento por cuadrados mínimos (full-matrix least-squares) de monocristales, donde la cantidad minimizada fue:

$$\sum \left[\left| F_o^{ap} - F_{e(hkl)} \right| \right]^2$$

Después del ajuste inicial del factor de escala, los ciclos de refinamiento isotrópico procedieron de una forma totalmente estable, convergiendo a los valores indicados en la Tabla No. 12. Resulta notable -aunque no del todo sorprendente- que los índices de confiabilidad para esta etapa son prácticamente los mismos que los obtenidos en el refinamiento de los monocristales. Como era de esperarse (por el número reducido de observaciones) los intentos de refinamiento anisotrópico rápidamente derivaron en advertencias por parte del programa acerca de la no definición positiva del modelo anisotrópico de la densidad electrónica para la mayoría de los átomos. En este punto se dió por terminado el refinamiento.

Las Tablas No. 13 → 22 muestran los resultados finales del refinamiento en términos de las posiciones atómicas, y de las distancias y ángulos derivados de ellas, que nos permiten observar la excelente correlación entre los resultados de monocristal y polvos, donde la principal diferencia estriba en su exactitud, siendo para el caso de polvos un orden de magnitud menor.

Tabla No. 12. Comparación de los Refinamientos Isotrópicos.

1^{er} Renglón: Monocristal (Conjunto de Datos Completo)
 2^o Renglón: Monocristal (sembr / $\lambda \leq 0.37202$)
 3^{er} Renglón: Polvos

	R	S	Parámetros		Δ/σ_{\max}	min. y max.	$\Delta\rho$ (e Å ³)	No. Refl. observadas
AGEB	0.12	1.76	125	0.062	0.015	-0.66, 0.71	-0.41, 0.47	2295
	0.10	2.40	2.55	0.029	0.029	-0.62, 0.80	-0.35, 0.54	835
	0.19	2.71	4.53	0.216	0.570	-0.68, 0.63	-0.39, 0.44	873
AGED	0.11	2.14	125	0.048	0.023	-0.38, 0.72	-0.22, 0.40	1732
	0.16	3.13	7.59	0.004	0.004	-0.39, 0.44	-0.22, 0.40	704
	0.11	4.29	4.53	0.048	0.023	-0.38, 0.72	-0.22, 0.40	704
BUTANAMIDA	0.13	4.46	57	0.014	0.020	-0.97, 0.66	-0.45, 0.45	1313
	0.13	6.44	9.01	0.014	0.020	-0.97, 0.66	-0.45, 0.45	439
	0.21	9.01	57	0.014	0.020	-0.97, 0.66	-0.45, 0.45	439
CICLOHEXANO	0.17	3.13	69	0.634	0.209	-1.96, 2.18	-0.92, 0.94	1099
	0.14	4.11	3.86	0.634	0.209	-1.96, 2.18	-0.92, 0.94	445
	0.17	9.01	57	0.634	0.209	-1.96, 2.18	-0.92, 0.94	445
SUCCINIMIDA	0.17	3.13	69	0.634	0.209	-1.96, 2.18	-0.92, 0.94	1267
	0.14	4.11	3.86	0.634	0.209	-1.96, 2.18	-0.92, 0.94	461
	0.17	9.01	57	0.634	0.209	-1.96, 2.18	-0.92, 0.94	503

Tabla No. 13. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura ($\text{\AA} \times 10^2$) de AGEB.

1^{er} Renglón: Monocristal (Estructura Completa)

2^o Renglón: Monocristal ($\text{sen}\theta / \lambda \leq 0.37202$, isotrópico, sin hidrógenos)

3^{er} Renglón: Polvos

Átomo	x	y	z	U _{iso}	Átomo	x	y	z	U _{iso}
O(1)	3825(2)	2977(1)	10281(2)	42(1)*	C(13)	7846(3)	5376(2)	15705(4)	59(1)*
	3822(11)	2975(8)	10283(12)	38(3)		7881(18)	5364(13)	15733(20)	51(5)
	3831(16)	2993(12)	10294(18)	96(5)		7879(24)	5372(17)	15767(27)	98(8)
C(2)	2581(7)	2486(2)	8312(3)	38(1)*	C(17)	2386(3)	1303(2)	8244(3)	37(1)*
	2565(18)	2482(13)	8306(20)	37(5)		2379(15)	1305(12)	8245(19)	27(5)
	2580(26)	2483(19)	8792(29)	92(7)		2383(24)	1295(19)	8218(30)	96(8)
C(3)	1663(3)	3051(2)	7997(1)	42(1)*	C(21)	2478(3)	720(2)	9339(3)	37(1)*
	1615(16)	3023(12)	7939(18)	35(5)		2459(15)	710(12)	9303(19)	31(5)
	1671(23)	3052(18)	7995(25)	80(7)		2460(24)	720(20)	9368(32)	101(8)
C(4)	1923(3)	4214(2)	8620(3)	42(1)*	C(37)	2321(3)	-401(2)	8737(3)	37(1)*
	1940(19)	4194(14)	8632(21)	48(5)		2338(16)	-392(12)	8733(19)	33(5)
	1897(23)	4226(19)	8602(29)	91(8)		2332(24)	-391(20)	8770(30)	95(8)
C(5)	3601(3)	5839(2)	11245(3)	38(1)*	C(47)	2067(3)	-936(2)	7070(3)	40(1)*
	3629(17)	5832(12)	11276(20)	35(5)		2059(16)	-921(13)	7069(20)	38(5)
	3585(26)	5840(19)	11221(29)	94(8)		2066(25)	-992(21)	7049(31)	102(8)
C(6)	4861(3)	6256(2)	12769(3)	40(1)*	C(57)	1957(3)	-348(2)	5970(3)	40(1)*
	4854(18)	6249(13)	12766(20)	38(5)		1955(16)	-342(13)	5993(20)	36(5)
	4846(23)	6270(19)	12796(28)	87(7)		1975(25)	-349(21)	5932(32)	106(8)
C(7)	5754(3)	5566(2)	13432(3)	40(1)*	C(67)	2120(3)	763(2)	6572(3)	39(1)*
	5739(18)	5551(13)	13422(21)	44(5)		2125(16)	776(12)	6535(19)	35(5)
	5749(23)	5534(19)	13434(29)	94(8)		2138(24)	787(19)	6545(30)	96(8)
C(8)	5370(3)	4474(2)	12534(3)	43(1)*	C(77)	2778(2)	1199(1)	11025(2)	46(1)*
	5393(17)	4446(12)	12573(19)	36(5)		2782(11)	1200(8)	11020(13)	43(3)
	5374(24)	4437(18)	12570(28)	87(7)		2761(16)	1188(11)	11023(19)	102(5)
C(9)	4102(3)	4079(2)	11037(3)	36(1)*	C(87)	1603(3)	1643(2)	11354(4)	59(1)*
	4110(17)	4089(13)	11054(19)	36(5)		1573(18)	1660(13)	11273(20)	53(5)
	4143(26)	4091(19)	11085(20)	92(8)		1582(25)	1645(17)	11362(27)	98(8)
C(10)	3185(3)	4720(2)	10295(3)	38(1)*	C(97)	2424(2)	-975(1)	9827(2)	43(1)*
	3169(16)	4723(12)	10283(19)	31(5)		2422(10)	-969(7)	9832(12)	40(3)
	3174(23)	4703(18)	10305(28)	88(7)		2464(16)	-969(11)	9837(18)	98(5)
O(4)	1119(2)	4712(1)	7792(2)	57(1)*	C(8)	3931(3)	-1051(3)	10759(4)	63(2)*
	1121(12)	4709(8)	7790(13)	55(3)		3986(19)	-1037(13)	10793(20)	57(6)
	1105(16)	4726(11)	7775(18)	99(5)		3942(25)	-1016(17)	10789(27)	96(8)
O(5)	2796(2)	6558(1)	10656(2)	52(1)*	O(47)	2008(2)	-2015(1)	6436(3)	59(1)*
	2789(11)	6556(8)	10655(12)	50(3)		2008(11)	-2018(9)	6445(13)	56(4)
	2769(17)	6554(11)	10644(17)	100(5)		2001(16)	-2060(13)	6419(17)	99(5)
C(11)	1381(3)	6548(2)	10776(4)	62(1)*	C(97)	1005(4)	-2743(2)	6618(4)	64(1)*
	1344(18)	6543(13)	10785(20)	53(5)		998(19)	-2757(14)	6634(21)	62(6)
	1358(23)	6566(17)	10775(26)	96(8)		998(26)	-2753(18)	6609(27)	103(8)
O(6)	5276(2)	7346(1)	13637(2)	52(1)*	O(57)	1713(2)	-936(1)	4358(2)	51(1)*
	5274(11)	7352(8)	13641(13)	48(3)		1717(11)	-938(8)	4364(13)	47(3)
	5267(15)	7363(12)	13682(18)	100(5)		1726(15)	-942(12)	4323(20)	103(5)
C(12)	4685(4)	7707(2)	14865(4)	64(1)*	C(107)	1667(4)	-356(2)	3328(3)	59(1)*
	4666(18)	7710(13)	14885(20)	54(5)		1676(18)	-340(13)	3326(21)	55(5)
	4693(24)	7720(17)	14894(27)	95(7)		1643(23)	-355(17)	3352(27)	94(7)
O(7)	6950(2)	6047(1)	14946(2)	52(1)*					
	6945(12)	6048(8)	14950(13)	50(3)					
	6960(17)	6040(11)	15001(19)	103(5)					

* $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabla No. 14. Distancias (Å) y Angulos (°) de AGEB

Distancias

O(1)-C(2)	1.358(2) 1.37(2) 1.38(2)	O(1)-C(9)	1.380(3) 1.39(2) 1.38(3)	O(7)-C(13)	1.422(4) 1.47(2) 1.43(3)	C(1)-C(2)	1.395(4) 1.38(3) 1.43(4)
C(2)-C(3)	1.345(4) 1.36(2) 1.33(4)	C(2)-C(17)	1.475(3) 1.47(2) 1.49(3)	C(17)-C(6)	1.388(4) 1.42(2) 1.39(4)	C(7)-C(3)	1.401(3) 1.38(2) 1.39(4)
C(3)-C(4)	1.446(3) 1.45(2) 1.46(3)	C(4)-C(10)	1.470(3) 1.43(2) 1.49(3)	C(7)-O(7)	1.378(3) 1.40(2) 1.35(3)	C(3)-C(4)	1.386(4) 1.38(2) 1.44(4)
C(4)-O(4)	1.231(3) 1.26(2) 1.23(3)	C(5)-C(6)	1.382(3) 1.35(2) 1.41(3)	C(3)-O(3)	1.381(4) 1.39(2) 1.36(4)	C(4)-C(5)	1.401(4) 1.37(3) 1.47(5)
C(5)-C(10)	1.421(3) 1.42(2) 1.44(3)	C(5)-O(5)	1.371(3) 1.40(2) 1.37(3)	C(4)-O(4)	1.367(3) 1.39(2) 1.35(3)	C(5)-C(6)	1.387(3) 1.39(2) 1.42(4)
C(6)-C(7)	1.407(4) 1.41(3) 1.45(4)	C(6)-O(6)	1.375(3) 1.39(2) 1.38(3)	C(5)-O(5)	1.367(3) 1.38(2) 1.36(3)	O(7)-C(7)	1.415(4) 1.46(2) 1.43(3)
C(7)-C(8)	1.379(3) 1.39(2) 1.38(3)	C(7)-O(7)	1.356(2) 1.37(2) 1.39(2)	O(3)-C(8)	1.419(3) 1.47(2) 1.39(3)	O(4)-C(9)	1.407(4) 1.44(2) 1.38(3)
C(8)-C(9)	1.381(3) 1.39(2) 1.23(3)	C(9)-C(10)	1.394(4) 1.41(2) 1.40(4)	O(5)-C(10)	1.420(4) 1.46(2) 1.38(3)		
O(5)-C(11)	1.425(4) 1.46(2) 1.43(3)	O(6)-C(12)	1.419(5) 1.44(2) 1.39(3)				

Angulos

C(7)-O(1)-C(9)	119.4(2) 119.7(12) 121.6(18)	O(1)-C(2)-C(3)	122.0(2) 123.8(13) 121.2(20)	C(6)-C(7)-O(7)	119.7(2) 121.9(12) 121.9(17)	C(6)-C(7)-O(7)	115.7(2) 114.6(13) 113.3(18)
O(1)-C(2)-C(17)	112.6(2) 112.3(13) 113.1(20)	C(3)-C(2)-C(17)	125.4(2) 123.9(11) 125.7(17)	C(8)-C(7)-O(7)	124.6(2) 123.4(15) 124.7(22)	C(7)-C(8)-C(9)	119.0(2) 115.0(15) 116.3(23)
C(2)-C(3)-C(4)	122.6(2) 118.2(12) 124.2(17)	C(3)-C(4)-C(10)	114.3(2) 118.7(15) 111.4(21)	O(1)-C(9)-C(8)	113.8(2) 112.0(14) 113.3(22)	O(1)-C(9)-C(10)	122.1(2) 120.9(11) 118.5(16)
C(3)-C(4)-O(4)	121.2(2) 118.9(12) 122.5(16)	C(10)-C(4)-O(4)	124.5(2) 122.4(14) 126.0(20)	C(8)-C(9)-C(10)	124.1(2) 127.2(14) 128.2(21)	C(4)-C(10)-C(5)	125.5(2) 129.3(15) 122.5(22)
C(6)-C(5)-C(10)	121.7(2) 124.4(16) 120.9(23)	C(6)-C(5)-O(5)	117.0(2) 117.3(13) 116.7(19)	C(4)-C(10)-C(9)	119.1(2) 118.2(13) 122.7(20)	C(5)-C(10)-C(9)	115.4(2) 112.4(12) 114.6(17)
C(10)-C(5)-O(5)	121.2(2) 118.3(11) 122.4(17)	C(5)-C(6)-C(7)	120.0(2) 119.0(14) 118.0(20)	C(5)-O(5)-C(11)	115.3(3) 115.4(14) 116.9(20)	C(6)-O(6)-C(12)	114.7(2) 114.2(14) 115.2(20)
C(5)-C(6)-O(6)	120.8(2) 121.3(15) 121.6(22)	C(7)-C(6)-O(6)	119.2(2) 119.6(11) 120.3(16)	C(7)-O(7)-C(13)	117.8(2) 117.4(11) 117.4(16)	C(2)-C(17)-C(2)	121.9(2) 123.1(14) 120.5(22)

Tabla No. 14. (Continuación)

C(2)-C(1)-C(6)	118.4(3) 117.1(16) 116.8(26)	C(2)-C(1)-C(6)	119.6(2) 119.8(14) 122.8(22)	C(5)-C(4)-C(4)	116.6(2) 117.4(15) 117.9(23)	C(4)-C(5)-C(6)	119.4(2) 122.0(15) 120.9(24)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(2) 120.9(15) 117.6(24)	C(1)-C(2)-O(2)	123.1(2) 121.9(13) 124.6(21)	C(4)-C(5)-O(5)	115.8(2) 115.5(14) 114.0(22)	C(6)-C(5)-O(5)	124.8(3) 122.5(17) 125.1(27)
C(3)-C(2)-O(2)	117.5(2) 117.1(16) 117.6(26)	C(2)-C(3)-C(4)	120.8(3) 120.1(18) 123.6(27)	C(1)-C(6)-C(5)	121.1(3) 117.5(17) 119.4(27)	C(2)-O(2)-C(7)	115.7(2) 115.6(10) 115.7(16)
C(2)-C(3)-O(3)	119.2(2) 119.5(14) 119.8(22)	C(4)-C(3)-O(3)	119.9(2) 120.3(14) 116.6(22)	C(3)-O(3)-C(8)	112.7(2) 111.7(13) 114.2(19)	C(4)-O(4)-C(7)	118.9(3) 118.6(14) 117.7(20)
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(2) 119.7(15) 115.7(22)	C(3)-C(4)-O(4)	122.7(3) 122.7(17) 126.2(26)	C(5)-O(5)-C(10)	116.9(2) 116.7(12) 115.1(19)		

Tabla No. 15. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura ($\text{\AA} \times 10^2$) de AGED
 1^{er} Renglón: Monocristal (Estructura Completa)
 2^o Renglón: Monocristal ($\text{sen}\beta / \lambda \leq 0.37202$, isotrópico, sin hidrógenos)
 3^{er} Renglón: Polvos

Atomo	x	y	z	U _{iso}	Atomo	x	y	z	U _{iso}
O(1)	7761(4)	5152(4)	5079(2)	3(2)*	O(8)	8191(5)	2474(4)	4376(3)	44(2)*
	7771(14)	3137(13)	5079(8)	33(4)		8202(16)	2465(13)	4388(9)	41(4)
	7759(15)	5156(14)	5081(9)	0(4)		8193(16)	2453(13)	4372(9)	0(4)
C(2)	7554(7)	6502(6)	5472(4)	34(2)*	C(13)	6876(9)	1402(8)	4762(5)	68(3)*
	7528(23)	6533(22)	5464(13)	33(6)		6834(77)	1364(23)	4762(14)	56(7)
	7505(26)	6507(23)	5455(13)	4(6)		6886(25)	1395(22)	4786(14)	0(6)
C(3)	6969(7)	7224(6)	4911(4)	40(2)*	C(17)	7960(7)	6937(6)	6547(4)	34(2)*
	6934(23)	7250(20)	4910(13)	30(6)		7973(22)	6940(21)	6565(13)	25(6)
	6935(25)	7241(22)	4894(13)	0(6)		7971(26)	6928(23)	6543(15)	4(7)
C(4)	6530(7)	6647(6)	3868(4)	38(2)*	C(2)	8199(6)	8404(6)	7115(4)	36(2)*
	6525(24)	6642(22)	3872(15)	36(6)		8190(21)	8416(20)	7116(13)	23(6)
	6525(25)	6644(22)	3869(15)	0(6)		8202(26)	8093(24)	7128(16)	8(7)
C(5)	6335(7)	4479(6)	2445(4)	38(2)*	C(3)	8479(7)	8712(6)	8135(4)	39(2)*
	6336(24)	4475(22)	2435(14)	33(6)		8456(23)	8661(21)	8138(13)	28(6)
	6316(27)	4491(25)	2472(16)	14(7)		8490(25)	8708(23)	8146(15)	0(6)
C(6)	6461(7)	3071(6)	2102(4)	42(2)*	C(4)	8558(7)	7608(6)	8591(4)	43(2)*
	6476(23)	3098(22)	2108(14)	34(6)		8524(23)	7580(22)	8590(14)	35(6)
	6497(26)	3128(24)	2122(15)	5(6)		8491(25)	7565(22)	8561(14)	0(6)
C(7)	7031(7)	2372(6)	2749(4)	42(2)*	C(5)	8377(7)	6157(6)	8031(4)	39(2)*
	7028(24)	2377(22)	2733(14)	32(6)		8352(23)	6157(22)	8018(14)	31(6)
	7013(26)	2391(23)	2736(15)	5(6)		8409(25)	6127(22)	8013(15)	0(6)
C(8)	7512(7)	3107(6)	3751(4)	37(2)*	C(6)	8065(7)	5837(6)	7021(4)	39(2)*
	7515(23)	3083(21)	3749(14)	34(6)		8054(23)	5792(20)	7002(13)	30(6)
	7522(27)	3099(24)	3741(16)	14(7)		8070(25)	5851(22)	7007(15)	3(6)
C(9)	7364(7)	4507(6)	4080(4)	35(2)*	O(2)	8182(5)	9372(4)	6706(3)	44(2)*
	7357(23)	4502(21)	4078(14)	32(6)		8193(13)	9578(13)	6699(8)	36(4)
	7353(26)	4529(23)	4076(15)	3(6)		8197(16)	9576(14)	6703(9)	4(4)
C(10)	6761(7)	5224(6)	3460(4)	35(2)*	C(7)	9947(8)	10579(7)	6643(5)	60(3)*
	6762(22)	5228(20)	3468(13)	25(6)		9985(26)	10590(21)	6637(13)	43(6)
	6777(26)	5254(23)	3463(13)	5(6)		9959(26)	10589(21)	6641(14)	0(6)
O(4)	5964(5)	7309(4)	3338(3)	52(2)*	O(3)	8695(6)	10150(4)	8655(3)	54(2)*
	5958(16)	7313(14)	3344(9)	48(4)		8695(16)	10154(14)	8676(9)	46(4)
	5949(16)	7309(13)	3343(9)	0(4)		8702(15)	10142(14)	8641(9)	0(4)
O(5)	5813(5)	5159(5)	1815(3)	50(2)*	O(4)	8914(5)	8047(4)	9606(3)	50(2)*
	5799(15)	5185(13)	1823(8)	42(4)		8917(16)	8050(14)	9613(9)	46(4)
	5825(15)	5156(13)	1812(9)	0(4)		8909(16)	8052(13)	9615(9)	1(4)
O(6)	5920(5)	2308(4)	1130(3)	55(2)*	C(8)	7595(9)	7199(8)	10122(4)	74(3)*
	5939(17)	2298(14)	1129(10)	52(4)		7556(27)	7173(23)	10135(15)	57(7)
	5918(16)	2323(14)	1132(9)	6(4)		7560(27)	7194(21)	10144(14)	0(6)
C(11)	7184(10)	2685(10)	491(5)	108(5)*	O(5)	8517(5)	5148(4)	8538(3)	51(2)*
	7259(32)	2728(26)	472(17)	83(8)		8516(16)	5145(14)	8536(9)	45(4)
	7246(25)	2690(21)	493(14)	0(6)		8509(15)	5155(14)	8542(9)	0(4)
O(7)	7201(5)	987(4)	2433(3)	55(2)*	C(9)	8618(9)	3750(7)	7988(5)	61(3)*
	7202(16)	990(15)	2423(9)	50(4)		8641(26)	3720(23)	7987(14)	50(7)
	7212(16)	1012(14)	2437(9)	0(4)		8577(25)	3736(22)	7984(14)	0(6)
C(12)	5631(9)	-256(7)	1990(5)	82(4)*					
	5563(30)	-306(23)	1965(16)	69(7)					
	5641(25)	-255(22)	2010(14)	0(6)					

* $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabla No. 16. Distancias (Å) y Angulos (°) de AGED

Distancias

O(1)-C(2)	1.366(7) 1.40(3) 1.38(3)	O(1)-C(9)	1.382(5) 1.39(2) 1.40(2)	O(7)-C(12)	1.412(6) 1.47(2) 1.42(2)	O(8)-C(13)	1.424(7) 1.45(2) 1.44(2)
C(2)-C(3)	1.338(9) 1.34(3) 1.34(4)	C(2)-C(1)	1.472(7) 1.51(3) 1.50(3)	C(1)-C(2)	1.405(7) 1.41(3) 1.41(3)	C(1)-C(6)	1.400(9) 1.40(3) 1.37(4)
C(3)-C(4)	1.435(7) 1.43(3) 1.41(3)	C(4)-C(10)	1.443(8) 1.44(3) 1.42(3)	C(2)-C(3)	1.396(7) 1.40(3) 1.39(3)	C(2)-O(2)	1.381(7) 1.38(3) 1.40(3)
C(4)-O(4)	1.254(8) 1.26(3) 1.26(3)	C(5)-C(6)	1.377(9) 1.35(3) 1.36(3)	C(3)-C(4)	1.381(9) 1.35(3) 1.36(3)	C(3)-O(3)	1.364(7) 1.41(2) 1.35(2)
C(5)-C(10)	1.421(7) 1.44(3) 1.40(3)	C(5)-O(5)	1.352(8) 1.36(3) 1.36(3)	C(4)-C(5)	1.400(8) 1.39(3) 1.41(3)	C(4)-O(4)	1.388(6) 1.40(2) 1.44(2)
C(6)-C(7)	1.402(9) 1.39(3) 1.37(4)	C(6)-O(6)	1.375(6) 1.39(2) 1.41(2)	C(5)-C(6)	1.383(7) 1.39(3) 1.38(3)	C(5)-O(5)	1.365(8) 1.38(3) 1.36(3)
C(7)-C(8)	1.404(7) 1.42(3) 1.40(3)	C(7)-O(7)	1.367(8) 1.37(3) 1.37(3)	O(2)-C(7)	1.440(7) 1.46(2) 1.44(2)	O(4)-C(8)	1.434(8) 1.47(2) 1.46(2)
C(8)-C(9)	1.376(8) 1.39(3) 1.41(3)	C(8)-O(8)	1.376(8) 1.38(3) 1.39(3)	O(3)-C(9)	1.428(8) 1.46(3) 1.42(2)		
C(9)-C(10)	1.401(9) 1.39(3) 1.38(4)	O(6)-C(11)	1.394(8) 1.45(3) 1.43(2)				

Angulos

C(2)-O(1)-C(9)	119.9(4) 118.8(16) 117.4(17)	O(1)-C(2)-C(3)	121.4(4) 123.1(16) 123.1(17)	C(5)-C(6)-O(6)	119.7(6) 120.3(20) 120.4(22)	C(7)-C(6)-O(6)	119.9(5) 117.4(18) 117.4(19)
O(1)-C(2)-C(1)	110.9(5) 107.8(18) 107.7(20)	C(3)-C(2)-C(1)	127.7(5) 129.1(19) 129.2(20)	C(6)-C(7)-C(8)	120.7(5) 120.8(19) 120.4(21)	C(6)-C(7)-O(7)	122.0(5) 123.5(16) 124.8(18)
C(2)-O(3)-C(4)	122.7(5) 120.1(19) 121.0(20)	C(3)-C(4)-C(10)	115.4(5) 117.3(20) 117.1(22)	C(8)-C(7)-O(7)	117.3(6) 115.6(19) 114.6(21)	C(7)-C(8)-C(9)	118.2(6) 116.4(20) 116.0(23)
C(3)-C(4)-O(4)	123.1(5) 120.6(19) 121.2(20)	C(10)-C(4)-O(4)	121.5(5) 121.9(17) 121.7(18)	C(7)-C(8)-O(8)	120.8(5) 123.0(19) 122.3(21)	C(9)-C(8)-O(8)	120.9(4) 120.5(16) 121.6(18)
C(6)-C(5)-C(10)	120.1(6) 119.4(21) 120.9(24)	C(6)-C(5)-O(5)	120.6(5) 122.3(17) 117.8(19)	O(1)-C(9)-C(10)	116.2(5) 116.0(19) 114.7(21)	O(1)-C(9)-C(10)	120.9(5) 120.3(17) 121.4(19)
C(10)-C(5)-O(5)	119.8(5) 118.3(18) 121.0(21)	C(5)-C(6)-C(7)	120.3(5) 122.2(18) 121.6(20)	C(8)-C(9)-C(10)	122.8(4) 123.7(17) 123.9(19)	C(4)-C(10)-C(5)	122.4(6) 122.2(20) 122.7(23)

Tabla No. 16. (Continuación)

C(4)-C(10)-C(9)	119.7(4) 120.3(17) 120.0(19)	C(5)-C(10)-C(9)	117.9(5) 117.4(18) 117.0(21)	C(2)-C(13)-O(3)	117.1(5) 114.8(18) 116.0(21)	C(4)-C(3)-O(3)	121.8(5) 121.6(16) 125.4(18)
C(6)-O(6)-C(11)	115.8(4) 114.9(13) 114.0(12)	C(7)-O(7)-C(12)	116.2(5) 116.0(16) 115.9(16)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(5) 118.6(18) 123.1(19)	C(3)-C(4)-O(4)	116.6(5) 116.1(16) 113.4(16)
C(8)-O(8)-C(13)	114.2(4) 112.9(14) 115.4(13)	C(2)-C(1)-C(2)	122.3(5) 119.3(19) 121.8(22)	C(5)-C(4)-O(4)	122.2(6) 123.0(20) 122.3(20)	C(4)-C(3)-C(6)	119.1(6) 122.1(21) 115.8(21)
C(2)-C(1)-O(6)	118.7(5) 118.1(16) 120.0(18)	C(2)-C(1)-C(6)	118.9(5) 122.5(16) 118.0(19)	C(4)-C(5)-O(5)	116.3(5) 114.9(17) 115.9(18)	C(6)-C(5)-O(5)	124.6(5) 123.0(17) 128.0(18)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(5) 115.7(19) 120.3(23)	C(1)-C(2)-O(2)	122.7(5) 123.3(16) 121.3(19)	C(1)-C(6)-C(5)	121.6(5) 117.3(17) 123.6(19)	C(2)-O(2)-C(7)	112.2(5) 112.5(15) 112.8(16)
C(3)-C(2)-O(2)	118.0(5) 120.9(16) 118.3(18)	C(2)-C(3)-C(4)	121.0(5) 123.7(18) 118.6(19)	C(4)-O(4)-C(8)	115.8(4) 114.1(12) 114.3(12)	C(5)-O(5)-C(9)	117.5(4) 118.0(14) 115.3(15)

Tabla No. 17. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura ($\text{\AA} \times 10^2$) de BUTANAMIDA.

1^{er} Renglón: Monocristal (Estructura Completa)

2^o Renglón: Monocristal ($\text{sen}\theta/\lambda \leq 0.37202$, isotrópico, sin hidrógenos)

3^{er} Renglón: Polvos

Atomo	x	y	z	U _{iso}
N(1)	1722(1)	941(3)	425(1)	51(1)*
	1743(6)	979(16)	416(3)	51(4)
	1757(14)	1000(36)	411(11)	90(8)
O(1)	1040(1)	-1828(2)	698(1)	47(1)*
	1037(5)	-1826(15)	701(4)	54(3)
	1046(11)	-1855(34)	691(9)	97(7)
O(2)	-217(1)	5676(2)	985(1)	52(1)*
	-206(5)	5700(13)	983(4)	56(3)
	-220(10)	5718(29)	998(9)	93(7)
O(3)	3318(1)	242(2)	5070(1)	53(1)*
	3335(5)	268(13)	5075(4)	53(3)
	3330(10)	260(28)	5069(8)	88(7)
C(1)	1104(1)	81(3)	653(1)	37(1)*
	1111(8)	106(24)	649(7)	52(5)
	1155(19)	35(55)	633(15)	95(11)
C(2)	472(1)	1524(3)	857(1)	40(1)*
	444(7)	1531(20)	847(6)	44(4)
	449(18)	1543(50)	863(15)	107(11)
C(3)	819(1)	3018(3)	1442(1)	37(1)*
	835(7)	3062(20)	1429(6)	41(4)
	803(17)	3053(48)	1466(15)	95(10)
C(4)	128(1)	4488(3)	1567(1)	43(1)*
	128(8)	4495(21)	1596(7)	51(4)
	127(17)	4554(47)	1588(13)	93(10)
C(5)	1193(1)	2004(3)	2114(1)	37(1)*
	1193(8)	2005(21)	2111(6)	41(4)
	1178(17)	2018(50)	2136(15)	87(10)
C(6)	963(1)	52(3)	2308(1)	48(1)*
	945(8)	32(22)	2291(7)	52(3)
	957(17)	15(50)	2306(15)	92(10)
C(7)	1266(1)	-732(4)	2954(1)	60(1)*
	1257(8)	-790(22)	2960(7)	62(3)
	1287(18)	-770(47)	2970(16)	94(10)
C(8)	1798(1)	397(4)	3413(1)	68(1)*
	1810(9)	387(25)	3423(7)	65(3)
	1815(17)	387(50)	3425(14)	89(10)
C(9)	2052(1)	2322(5)	3226(1)	68(1)*
	2056(8)	2343(24)	3246(7)	61(3)
	2043(16)	2340(47)	3253(14)	80(10)
C(10)	1749(1)	3113(3)	2583(1)	53(1)*
	1758(8)	3183(21)	2574(7)	52(3)
	1713(17)	3162(46)	2600(15)	87(10)

$$* U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabla No. 18. Distancias (Å) y Angulos (°) de BUTANAMIDA

Distancias			
N(1)-C(1)	1.315(3) 1.34(2) 1.32(4)	O(1)-C(1)	1.240(2) 1.26(2) 1.24(4)
O(2)-C(4)	1.417(2) 1.47(2) 1.42(3)	C(1)-C(2)	1.510(3) 1.54(2) 1.63(5)
C(2)-C(3)	1.538(2) 1.58(2) 1.57(4)	C(3)-C(4)	1.540(3) 1.57(2) 1.53(4)
C(3)-C(5)	1.515(2) 1.54(2) 1.52(4)	C(5)-C(6)	1.390(3) 1.40(2) 1.40(5)
C(5)-C(10)	1.381(2) 1.41(2) 1.37(4)	C(6)-C(7)	1.387(3) 1.44(2) 1.43(4)
C(7)-C(8)	1.356(3) 1.40(2) 1.36(4)	C(8)-C(9)	1.383(4) 1.39(2) 1.38(4)
C(9)-C(10)	1.384(3) 1.44(2) 1.42(4)		
Angulos			
N(1)-C(1)-O(1)	121.8(2) 122.4(13) 128.8(31)	N(1)-C(1)-C(2)	117.1(2) 118.5(12) 115.7(28)
O(1)-C(1)-C(2)	121.2(2) 119.1(12) 115.5(27)	C(1)-C(2)-C(3)	114.3(1) 110.3(10) 113.4(22)
C(2)-C(3)-C(4)	109.0(1) 107.9(9) 109.5(22)	C(2)-C(3)-C(5)	115.7(1) 114.7(10) 115.7(25)
C(4)-C(3)-C(5)	108.4(1) 104.7(10) 109.1(25)	O(2)-C(4)-C(3)	113.4(2) 108.4(10) 113.3(24)
C(3)-C(5)-C(6)	123.2(1) 123.0(10) 122.3(24)	C(3)-C(5)-C(10)	119.1(2) 116.1(12) 117.7(27)
C(6)-C(5)-C(10)	117.5(2) 120.7(11) 119.9(26)	C(5)-C(6)-C(7)	121.2(2) 120.0(11) 118.6(26)
C(6)-C(7)-C(8)	120.5(2) 119.4(13) 120.8(29)	C(7)-C(8)-C(9)	119.4(2) 120.8(13) 120.5(26)
C(8)-C(9)-C(10)	120.2(2) 120.7(12) 119.6(24)	C(5)-C(10)-C(9)	121.2(2) 118.5(12) 120.6(27)

Tabla No. 19. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura ($\text{\AA} \times 10^2$) de
CICLOHEXANO.

1^{er} Renglón: Monocristal (Estructura Completa)

2^o Renglón: Monocristal ($\text{sen} \theta / \lambda \leq 0.37202$, isotrópico, sin hidrógenos)

3^{er} Renglón: Polvos

Atomo	x	y	z	U _{eq}
S(1)	2653(1)	177(1)	4551(1)	43(1)*
	2646(12)	180(6)	4552(2)	39(3)
	2654(18)	183(10)	4550(3)	67(4)
O(1)	4548(4)	376(3)	4327(1)	58(1)*
	4560(27)	368(14)	4318(4)	52(6)
	4582(40)	364(21)	4341(6)	65(8)
O(2)	2661(4)	-909(2)	4771(1)	60(1)*
	2662(28)	-905(14)	4779(4)	48(5)
	2693(38)	-967(22)	4750(6)	68(8)
C(1)	152(6)	131(3)	4293(1)	43(1)*
	87(3(6)	115(22)	4292(6)	24(7)
	181(6(1)	107(34)	4291(9)	63(13)
C(2)	-39(7)	-1093(3)	4086(1)	52(1)*
	-43(43)	-1113(22)	4086(6)	39(8)
	-271(65)	-1177(35)	4088(10)	73(15)
C(3)	1355(6)	-1115(4)	3747(1)	51(1)*
	1410(43)	-1145(22)	3745(6)	41(8)
	1363(55)	-1131(30)	3733(8)	50(11)
C(4)	968(6)	-10(3)	3502(1)	41(1)*
	807(34)	-19(21)	3502(5)	24(7)
	794(54)	-14(32)	3512(8)	47(11)
C(5)	1214(6)	1203(3)	3711(1)	44(1)*
	1253(42)	1217(22)	3708(6)	35(8)
	1243(56)	1240(30)	3701(8)	49(11)
C(6)	-151(6)	1255(3)	4049(1)	48(1)*
	-164(43)	1271(22)	4050(6)	38(8)
	-393(63)	1286(34)	4059(10)	70(13)
C(7)	2085(7)	-49(4)	3137(1)	51(1)*
	2066(40)	-40(24)	3134(6)	41(8)
	2182(63)	-35(34)	3137(10)	66(13)
C(8)	1463(8)	-1235(5)	2934(1)	74(2)*
	1425(50)	-1266(25)	2924(7)	62(10)
	1496(61)	-1261(33)	2935(9)	62(12)
C(9)	1416(8)	1064(5)	2910(1)	74(2)*
	1410(49)	1088(25)	2905(7)	62(10)
	1422(56)	1115(31)	2922(9)	50(11)
C(10)	4617(7)	-28(4)	3187(1)	67(2)*
	4694(43)	-21(26)	3185(6)	56(9)
	4587(53)	-20(29)	3197(8)	38(10)
C(11)	2349(6)	1489(4)	4829(1)	52(1)*
	2356(44)	1522(22)	4839(6)	44(8)
	2296(61)	1526(33)	4812(9)	66(12)

$$* U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabla No. 20. Distancias (Å) y Angulos (°) de CICLOHEXANO

Distancias

S(1)-O(1)	1.436(3) 1.47(2) 1.42(3)	S(1)-O(2)	1.436(3) 1.44(2) 1.44(3)	C(4)-C(5)	1.528(5) 1.55(3) 1.54(3)	C(4)-C(7)	1.552(5) 1.58(3) 1.64(5)
S(1)-C(1)	1.793(4) 1.83(2) 1.78(4)	S(1)-C(11)	1.756(4) 1.80(3) 1.75(4)	C(5)-C(6)	1.513(5) 1.54(3) 1.67(5)	C(7)-C(8)	1.527(6) 1.58(4) 1.57(5)
C(1)-C(2)	1.525(5) 1.53(3) 1.59(5)	C(1)-C(6)	1.521(5) 1.54(3) 1.57(5)	C(7)-C(9)	1.517(6) 1.53(4) 1.54(5)	C(7)-C(10)	1.540(6) 1.60(4) 1.47(5)
C(2)-C(3)	1.528(5) 1.55(3) 1.66(5)	C(3)-C(4)	1.525(5) 1.53(3) 1.49(3)				

Angulos

O(1)-S(1)-O(2)	117.5(2) 117.4(10) 112.9(15)	O(1)-S(1)-C(1)	111.0(2) 110.6(10) 113.2(16)
O(2)-S(1)-C(1)	107.4(2) 106.9(10) 104.9(16)	O(1)-S(1)-C(11)	108.2(2) 109.0(11) 107.6(16)
O(2)-S(1)-C(11)	107.2(2) 106.8(10) 114.0(16)	C(1)-S(1)-C(11)	104.7(2) 105.4(11) 104.0(18)
S(1)-C(1)-C(2)	111.2(3) 110.3(16) 116.3(26)	S(1)-C(1)-C(6)	113.9(3) 111.6(16) 116.7(26)
C(2)-C(1)-C(6)	111.2(3) 112.6(18) 113.0(28)	C(1)-C(2)-C(3)	113.3(3) 114.1(19) 104.8(27)
C(2)-C(1)-C(4)	112.6(3) 109.3(19) 109.4(26)	C(3)-C(2)-C(5)	108.7(3) 109.0(17) 113.6(26)
C(3)-C(4)-C(7)	114.8(3) 112.9(18) 110.4(27)	C(5)-C(4)-C(7)	114.1(3) 111.4(18) 108.5(26)
C(4)-C(5)-C(6)	112.7(3) 110.5(18) 107.0(25)	C(1)-C(6)-C(5)	114.2(3) 113.9(19) 106.9(27)
C(4)-C(7)-C(8)	110.3(3) 109.3(19) 107.0(27)	C(4)-C(7)-C(9)	110.3(3) 110.8(20) 106.7(27)
C(8)-C(7)-C(9)	107.7(3) 108.1(19) 109.4(28)	C(4)-C(7)-C(10)	111.4(3) 111.9(18) 112.1(27)
C(8)-C(7)-C(10)	108.4(4) 108.3(20) 110.0(29)	C(9)-C(7)-C(10)	108.7(4) 108.3(21) 111.4(29)

Tabla No. 21. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura ($\text{\AA} \times 10^2$) de SUCCINIMIDA.

1^{er} Renglón: Monocristal (Estructura Completa)

2^o Renglón: Monocristal ($\text{sen}\theta / \lambda \leq 0.37202$, isotrópico, sin hidrógenos)

3^{er} Renglón: Polvos

Atomo	x	y	z	Uiso	Atomo	x	y	z	Uiso
Cl	783(2)	3259(1)	-5849(1)	105(1)*	C(3)	1489(4)	801(3)	2143(3)	58(1)*
	780(9)	3257(8)	-5844(6)	88(3)		1535(29)	804(22)	2154(18)	46(8)
	772(9)	3262(8)	-5849(6)	106(4)		1502(33)	838(26)	2171(22)	89(10)
O(1)	-191(3)	2318(2)	-765(2)	57(1)*	C(6)	364(5)	1757(3)	1815(3)	58(1)*
	-245(19)	2327(14)	-770(11)	45(5)		342(29)	1794(23)	1839(19)	47(8)
	-227(24)	2306(18)	-753(14)	96(7)		318(33)	1778(27)	1842(22)	92(10)
O(2)	3825(3)	-118(2)	-1816(2)	57(1)*	C(7)	1549(3)	1718(3)	-2596(2)	40(1)*
	3814(18)	-130(14)	-1824(12)	45(5)		1562(26)	1702(22)	-2586(19)	32(7)
	3836(23)	-143(17)	-1833(15)	95(7)		1549(34)	1727(30)	-2598(25)	96(10)
N(1)	1795(3)	1252(2)	-1549(2)	37(1)*	C(8)	1280(4)	2939(3)	-2743(3)	53(1)*
	1799(20)	1238(16)	-1537(13)	25(6)		1298(29)	2976(25)	-2694(20)	53(9)
	1017(28)	1228(22)	-1542(19)	93(8)		1259(34)	2987(29)	-2731(24)	97(10)
N(2)	726(3)	807(2)	1075(2)	42(1)*	C(9)	1036(5)	3406(3)	-3737(3)	66(1)*
	721(21)	793(16)	1081(14)	33(6)		972(29)	3462(24)	-3724(21)	54(9)
	751(29)	802(23)	1111(21)	111(9)		978(35)	3502(30)	-3731(27)	108(11)
C(1)	968(4)	1656(3)	-703(2)	40(1)*	C(10)	1072(5)	2648(3)	-4583(3)	62(1)*
	943(29)	1686(21)	-666(17)	30(7)		1047(29)	2611(25)	-4549(19)	48(8)
	955(40)	1705(29)	-726(25)	98(11)		1090(38)	2673(34)	-4543(26)	114(12)
C(2)	1826(4)	1156(3)	282(2)	43(1)*	C(11)	1328(5)	1432(3)	-4451(3)	66(1)*
	1874(26)	1160(21)	289(17)	34(7)		1351(30)	1387(26)	-4472(21)	57(9)
	1851(36)	1118(28)	290(24)	100(11)		1281(33)	1428(29)	-4482(23)	91(10)
C(3)	2792(4)	118(3)	-100(3)	50(1)*	C(12)	1564(4)	958(3)	-3454(2)	52(1)*
	2788(26)	72(21)	-81(17)	26(7)		1578(27)	916(22)	-3439(20)	40(8)
	2868(33)	90(28)	-69(24)	99(10)		1544(32)	921(26)	-3462(23)	85(10)
C(4)	2929(4)	366(3)	-1240(3)	43(1)*					
	2934(28)	354(21)	-1233(18)	28(7)					
	2953(38)	317(29)	-1273(25)	96(11)					

$$* U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

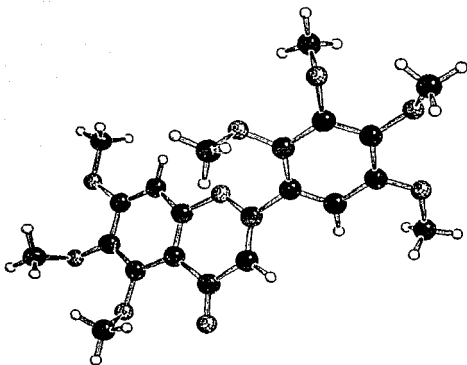
Tabla No. 22. Distancias (Å) y Angulos (°) de SUCCINIMIDA.

Distancias

C1-C(10)	1.750(4) 1.80(3) 1.79(4)	O(1)-C(1)	1.207(4) 1.22(3) 1.19(4)	C(2)-C(3)	1.499(5) 1.51(3) 1.50(4)	C(3)-C(4)	1.492(5) 1.51(3) 1.56(4)
O(2)-C(4)	1.208(4) 1.21(3) 1.17(4)	N(1)-C(1)	1.394(4) 1.43(3) 1.41(4)	C(5)-C(6)	1.451(5) 1.51(3) 1.47(4)	C(7)-C(8)	1.374(4) 1.42(4) 1.42(5)
N(1)-C(4)	1.396(4) 1.39(3) 1.41(4)	N(1)-C(7)	1.432(4) 1.43(3) 1.46(4)	C(7)-C(12)	1.380(4) 1.39(4) 1.41(4)	C(8)-C(9)	1.368(5) 1.42(4) 1.38(5)
N(2)-C(2)	1.463(4) 1.50(3) 1.48(4)	N(2)-C(5)	1.463(4) 1.49(3) 1.45(4)	C(9)-C(10)	1.367(5) 1.41(4) 1.39(5)	C(10)-C(11)	1.366(5) 1.37(4) 1.38(5)
N(2)-C(6)	1.455(4) 1.51(3) 1.48(4)	C(1)-C(2)	1.506(4) 1.51(3) 1.59(4)	C(11)-C(12)	1.376(5) 1.42(4) 1.42(4)		

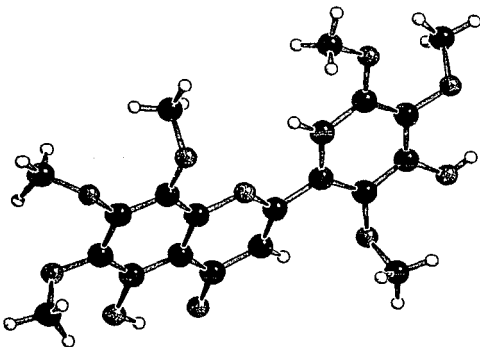
Angulos

C(1)-N(1)-C(4)	111.4(2) 112.6(17) 117.0(25)	O(1)-N(1)-C(7)	124.2(2) 123.5(18) 119.4(24)	O(2)-C(4)-C(3)	127.2(3) 127.3(21) 126.5(28)	N(1)-C(4)-C(3)	108.0(3) 108.4(19) 106.2(25)
C(4)-N(1)-C(7)	124.4(2) 123.8(18) 123.5(25)	C(2)-N(2)-C(5)	113.2(2) 110.3(17) 114.0(23)	N(2)-C(5)-C(6)	59.9(2) 60.8(15) 61.0(18)	N(2)-C(6)-C(3)	60.5(2) 58.8(14) 58.8(18)
C(2)-N(2)-C(6)	115.3(2) 113.9(17) 117.6(23)	C(5)-N(2)-C(6)	59.6(2) 60.4(15) 60.2(19)	N(1)-C(7)-C(8)	119.5(3) 116.9(21) 120.6(27)	N(1)-C(7)-C(12)	120.9(3) 120.0(21) 118.3(27)
O(1)-C(1)-N(1)	125.3(2) 123.6(19) 130.7(28)	O(1)-C(1)-C(2)	127.3(3) 132.7(21) 126.4(28)	C(8)-C(7)-C(12)	119.6(3) 114.9(24) 121.0(28)	C(7)-C(8)-C(9)	120.6(3) 118.4(23) 122.9(25)
N(1)-C(1)-C(2)	107.4(2) 103.7(18) 102.6(25)	N(2)-C(2)-C(1)	113.0(2) 109.3(18) 113.3(24)	C(8)-C(9)-C(10)	119.4(3) 114.9(24) 113.0(30)	C1-C(10)-C(9)	119.0(3) 114.4(20) 116.3(27)
N(2)-C(2)-C(3)	113.6(3) 110.9(18) 115.3(25)	C(1)-C(2)-C(3)	104.0(2) 107.0(18) 107.5(25)	C1-C(10)-C(11)	120.1(3) 117.7(20) 114.9(25)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(3) 127.9(24) 128.5(31)
C(2)-C(3)-C(4)	104.8(3) 102.5(18) 104.1(24)	O(2)-C(4)-N(1)	124.8(3) 124.2(21) 127.2(29)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(3) 116.0(24) 116.9(28)	C(7)-C(12)-C(11)	119.7(3) 119.4(23) 117.3(27)



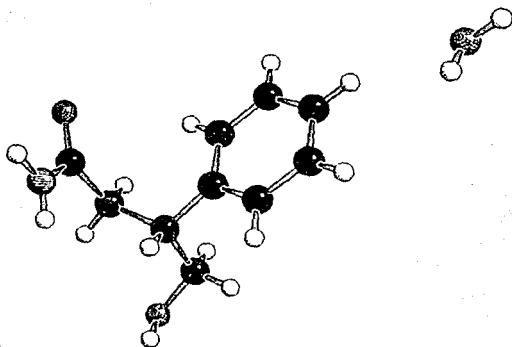
SCWRL

AGEB

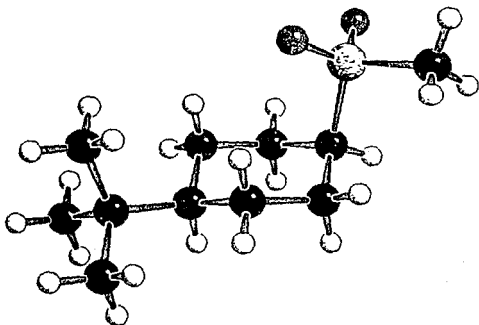


SCWRL

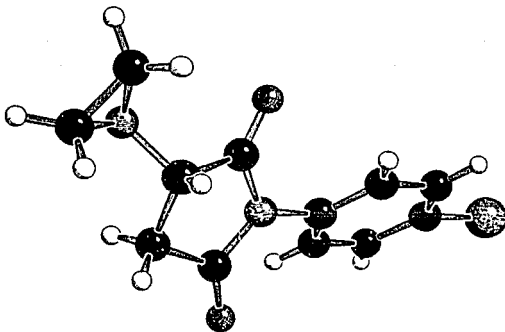
AGED



BUTANAMIDA



CICLOHEXANO



SCW014

SUCCINIMIDA

Conclusiones

A la luz de los resultados obtenidos en el presente trabajo se ha probado que es posible la determinación de estructuras orgánicas de mediana complejidad a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos-X de polvos microcristalinos en difractómetros convencionales.

Más que un sustituto, constituye un complemento al análisis por difracción de rayos-X en circunstancias en las cuales no serían posibles determinaciones por monocristal. Los resultados brindados por esta nueva alternativa de elucidación estructural poseen la exactitud suficiente para resolver muchos de los problemas de conectividad atómica, conformacionales y algunos de naturaleza estereoquímica comúnmente demandados a éste.

El hecho de haber podido resolver las cinco estructuras con datos de mediana calidad, obtenidos por procesos de colección y deconvolución no optimizados, resulta altamente halagador y motivante al tiempo que habla de la robustez del método y su potencialidad. El fracaso en la aplicación de los métodos *ab initio* más que representar una condición límite insalvable, sólo sugiere que mayores esfuerzos encaminados a la obtención de mejores datos de intensidad deben todavía ser llevados a cabo.

Esto nos lleva a reconsiderar la metodología utilizada en la toma de datos. Puesto que los objetivos son enteramente diferentes algunas acciones comúnmente utilizadas en la obtención de los difractogramas con fines de identificación, deben ser eliminadas o modificadas. Por ejemplo el uso de procedimientos cosméticos debe ser totalmente excluido y en la medida de lo posible es altamente recomendable utilizar monocromador de haz primario. Barridos preliminares que permitan establecer el tamaño óptimo de etapa,

así como el tiempo de cuenta por etapa, a través de la determinación de la anchura mínima de los picos en el patrón son igualmente deseables.

La extensión del intervalo de colección de datos a regiones con valores de 2θ mayores permitiría una mejor evaluación de la radiación de fondo y su modelado, independientemente de su utilidad para la extracción de intensidades. En este sentido la aplicación de los métodos directos para la determinación del factor de temperatura global y el factor de escala (Curva de Wilson) sería un excelente sinodal en el modelado del fondo del difractograma.

La experiencia obtenida en este trabajo permite prever algunas de las limitaciones de esta técnica. Debido al traslape perfecto de reflexiones equivalentes, la separación de pares de Friedel resulta imposible, de tal manera que determinaciones de configuración absoluta basadas en este método quedan totalmente fuera de consideración.

El límite de complejidad del problema es aún una incógnita, si tomamos una solución de métodos directos por ejemplo, una regla empírica (de difícil cumplimiento por los conjuntos de datos de polvos) sugiere que para tener éxito se debe contar con un mínimo de 10 valores de Factores de estructura normalizados, de razonable valor por cada átomo en la unidad asimétrica, sin embargo esta regla es frecuentemente violada.

Por otro lado, algunas situaciones más o menos frecuentes (contenido múltiple, desorden, cristales gemelos) intrínsecamente demandantes de mayor cantidad de datos a primera vista no parecen calificar para esta opción.

Parafraseando a Shirley (1984), "the state of the art in *ab initio* powder structure [determination] is now at about the stage that single crystal structure analysis had reached by ca 1950". Sin embargo futuras mejoras junto con alternativas como la presentada aquí hacen la solución rutinaria de estructuras a partir de datos de polvos un proyecto realista.

Bibliografía.

- Attfield, J. P., Cheetham, A. K., Cox, D. E. & Sleight, A. W. (1988). *J Appl. Crystallogr.*, **21**, 452.
- Battle, P. D., Cheetham, A. K., Harrison, W. T. A., Pollard, N. J. & Faber, J. (1985). *J. Solid State Chem.*, **58**, 221.
- Bavin, P.M.G., Hansell, D. P. & Spickett, R. G. W. (1964). *J. Chem. Soc.*, 4535.
- Bish, D. (1992). Proceedings of International Conference, "Accuracy in Powder Diffraction II". pag. 154.
- Berg, J.-E & Werner, P.-E. (1977). *Z. Kristallogr.*, **145**, 310.
- Beurskens, P. T., Bosman, W. P., Doesburgh, H. M., van der Hark, Th. E. M., Prick, P. A. J., Noordik, J. H., Beurskens, G., Gould, R. O. & Parthasarathi, V. (1982). En "Conformation in Biology", editado por R. Srinivasan & R. H. Sarma, pag. 389. New York: Adenine Press.
- Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). *Nucl. Instrum.*, **3**, 223.
- Cascarano, G., Favia, L. & Giacovazzo, C. (1992). *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 310.
- Cernik, R. J., Cheetham, A. K., Prout, C. K., Watkin, D. J., Wilkinson, A. P., & Willis, B. T. M. (1991). *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 222.
- Cheetham, A. K., (1986a). *Mater. Sci. Forum*, **9**, 103.
- Cheetham, A. K., (1986b). *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.*, **52A**, 25.
- Cheetham, A. K. & Taylor, J. C. (1977). *J. Solid State Chem.*, **21**, 253.
- Cheetham, A. K. & Wilkinson, A. P. (1992). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1557.
- Christensen, A. N., Lehmann, M. S. & Nielsen, M. (1985). *Austral. J. Phys.*, **38**, 497.
- Cruz-Almanza, R. (1986). Resultados no publicados: $a=9.878(6)$, $b=7.546(6)$, $c=15.430(11)$ Å, $\beta=106.20(5)^\circ$, grupo espacial $P2_1/a$.
- Egert, E. & Sheldrick, G. M. (1985). *Acta Crystallogr.*, **A41**, 262.
- Eliel, E. & Kandasamy, D. (1976). *J. Org. Chem.*, **41**, 3899.

- Estermann, M. A., McCusker, L. B. & Baerlocher, C. (1992). *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 539.
- Fitch, A. N., Jobic, H. & Renouprez, A. (1985). *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 284.
- Gilmore, C. J., Henderson, K. & Bricogne, G. (1991). *Acta Crystallogr.*, **A47**, 830.
- Harding, M. M. (1990). *Chemistry in Britain*, 26 956.
- Hewat, A. W. (1986). *Chem. Scripta*, **26A**, 119.
- Hill, R. J. & Flack, H. D. (1987). *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 356.
- Honda, K., Goto, M. & Kurahashi, M. (1990). *Chem. Lett.*, 13.
- Hull, A. W. (1917). *Phys. Rev.*, **9**, 84.
- Jansen, E., Schäfer, W. & Will, G. (1988). *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 228.
- Jansen, J., Peschar, R. & Schenk, H. (1992). *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 231.
- Jones, P. G. (1981). *Chemistry in Britain*, 17, 222.
- Joshep-Nathan, P., Mendoza, V. & Garcia-G, E. (1974). *Can. J. Chem.*, **52**, 129.
- Juaristi, E., Gordillo, B., Martínez, R. & Toscano, R. A. (1989). *J. Org. Chem.*, **54**, 5963.
- Keller, E., (1989). *J. Appl. Crystallogr.*, **22**, 19.
- Le Bail, A., (1989). *J. Solid State Chem.*, **83**, 267.
- Le Bail, A., Ferey, G., Amoros, P., Beltran-Porter, D. & Villeneuve, G. (1989). *J. Solid State Chem.*, **79**, 169.
- Louër, D. & Louër, M. (1987). *J. Solid State Chem.*, **68**, 292.
- Louër, D. Plévert, J. & Louër, M. (1988). *Acta Crystallogr.*, **B44**, 463.
- Martínez-Vázquez, M., Vázquez-García, H. M., Toscano, R. A. & Espinosa-Pérez, G. (1993). *J. Nat. Prod.*, **56**, 1410.
- Mata, R., Calzada, F., Díaz, E. & Toscano, R. A. (1990). *J. Nat. Prod.*, **53**, 1212.
- Ortega, A., Maldonado, E., Gaviño, R. & Toscano, R. A. (1992). *18th IUPAC Symposium on the Natural Products, Strasbourg (France)* Book of Abstracts pag. 389.
- Pawley, G. S. (1981). *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 357.

- Perutz, M. F., Rossmann, M. G. Cullis, A. F., Muirhead, H., Will, G. & North, A. C. T. (1960). *Nature, Lond.*, **185**, 416.
- Petkov, V. & Bakaltchev, N. (1990). *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 138.
- Plévert, J., Louër, D. & Louër, M. (1989). *J. Appl. Crystallogr.*, **22**, 470.
- Quijano, L., Calderón, J. S., Gómez, F. & Rios, T. (1982). *Phytochemistry*, **21**, 2965.
- Quijano, L., Calderón, J. S., Gómez-G., F., Escobar, E. & Rios, T. (1985). *Phytochemistry*, **24**, 1085.
- Reck, G., Kretschmer, R. -G., Kutschabsky, L. & Pritzkow, W. (1988). *Acta Crystallogr.*, **A44**, 417.
- Rietveld, H. M. (1969). *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65.
- Rius, J. & Miravittles, C. (1988). *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 224.
- Rosenfield, R. E. & Dunitz, J. D. (1978). *Helv. Chim. Acta.*, **61**, 2176.
- Rossmann, M. G. & Blow, D. M. (1962). *Acta Crystallogr.*, **15**, 24.
- Rotella, F. J., Jorgensen, J. D., Biefield, R. M. & Morosin, B. (1982). *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1697.
- Rudolf, P. & Clearfield, A. (1984). *Inorg. Chem.*, **23**, 4679.
- Rudolf, P. & Clearfield, A. (1985). *Acta Crystallogr.*, **B41**, 418.
- Scott, H. G. (1990). *Z. Kristallogr.*, **190**, 41
- Schneider, J. (1987). *Acta Crystallogr.*, **A43**, supp. C295.
- Sheldrick, G. M. (1985). En "Crystallographic Computing 3". Editores: G. M. Sheldrick, C. Krüger & Goddard, R., Oxford University Press, pag 175, New York.
- Sheldrick, G. M. (1990). *SHELXTL/PC User's Manual*. Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc. Madison Wisconsin USA.
- Sheldrick, G. M. (1993). En preparación para: *J. Appl. Crystallogr.*
- Shirley, R. (1984). En "Methods and Applications in Crystallographic Computing, editado por S. R. Hall & T. Ashida, pp.411, Oxford: Claredon Press.
- Siemens, A G (1986). *DIFRACT-AT D500 User's Manual*. Karlsruhe, Germany.

- Sluis van der, P., Hezamans, A. M. F. & Kroon, J. (1989). *J Appl. Crystallogr.*, **22**, 340.
- Smith, G. S. & Snyder, R. L. (1979). *J Appl. Crystallogr.*, **12**, 60.
- Soriano-García, M., Toscano, R. A., Cortés, E., Romero, M. C. & Ceballos, I. (1987).
Acta Crystallogr., **C43**, 269.
- Thiene, P. C. & Hädicke, E. (1978). *Justus Liebig*, 227
- Thomas, J. M., Klinowski, J., Ramdas, S., Hunter, B. K. & Tennakoon, D. T. B. (1983).
Chem. Phys. Lett., **102**, 158.
- Taylor, J. C. & Wilson, P. W. (1974). *Acta Crystallogr.*, **B30**, 2664.
- Visser, J. W. (1969). *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 89.
- Werner, P.-E. (1969). *Arkiv Kemi*, **31**, 513.
- Werner, P.-E., Erickson, L. & Westdahl, M. J. (1985). *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367.
- Wiles, D. B. & Young, R. A. (1981). *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 149.
- Will, G., (1979). *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 483.
- Williams, J. H., Cockcroft, J. K. & Fitch, A. N. (1992). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**,
1655.
- Wilson, C. C. & Tollin, P. (1986). *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 411.
- de Wolff, P. M. (1968). *J Appl. Crystallogr.*, **1**, 108.
- Wright, P. A., Thomas, J. M., Millward, G. R., Ramdas, S. & Barri, S. A. I. (1985). *J.*
Chem. Soc., Chem. Comm., 1117.
- Young, R. A. & Wiles, D. B. (1982). *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 430.
- Zachariasen, W. H. (1949). *Acta Crystallogr.*, **2**, 296.
- Zachariasen, W. H. & Ellinger, F. H. (1963). *Acta Crystallogr.*, **16**, 369.