



Casa abierta al tiempo

ESTEREOQUIMICA Y PUENTES DE HIDROGENO EN
AUXINAS: DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA
CRISTALINA DEL ACIDO 4-(3-INDOLIL) BUTIRICO

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

T E S I S

para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

por:

MARY URDANETA CHAPARRO

2801/61082

Este trabajo fué realizado en el Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y en el Centro de Investigaciones en Química de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. - - Manuel Soriano García.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCION	1
2.	PARTE EXPERIMENTAL	
2.1	Obtención de Cristales	6
2.2	Selección y Montaje del Cristal	7
2.3	Alineamiento Optico del Cristal	8
2.4	Determinación de las dimensiones de la Celda Unitaria	12
2.5	Colección de Datos	19
2.6	Determinación del Grupo Espacial	21
2.7	Solución de la estructura y Afinamiento	25
3.	RESULTADOS	
3.1	Datos del Cristal	37
3.2	Configuración de la Molécula	38
3.3	Distancias Interatómicas y Angulos de Enlace	40
3.4	Ambiente de la Molécula	46
4.	DISCUSION	50
	APENDICE I	
A.	Producción de Rayos-X	53
B.	Descripción del Fenómeno de Difraccion de Rayos-X	55
	APENDICE II Fundamentos teóricos para la determinación de estructuras por Difracción de Rayos-X	62
	BIBLIOGRAFIA	68

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS.

TABLA 1.	Coordenadas Fraccionales para los átomos	32
TABLA 2.	Parámetros Térmicos Anisotrópicos e Isotrópicos	33
TABLA 3.	Factores de estructura Observados y Calculados	34
TABLA 4.	Ecuaciones de mínimos cuadrados de los planos, Desviaciones de los átomos fijados al plano y Ángulos entre planos	41
TABLA 5.	Longitudes de enlace con desviaciones estándar	42
TABLA 6.	Ángulos de enlace con desviaciones estándar	43
TABLA 7.	Puentes de Hidrógeno en la molécula de IBA	49
Figura 1.	Difractómetro Automático (Syntex R ₃)	9
Figura 2.	Geometría de un difractómetro de 4-círculos	11
Figura 3.	Representación esquemática de los 4-círculos y el sistema de coordenadas de difracción	13
Figura 4.	Fotografía de rotación para el cristal de IBA	15
Figura 5.	Fotografía de oscilación para los ejes cris- talográficos <u>a</u> , <u>b</u> y <u>c</u>	18
Figura 6.	La Cámara de Weissenberg y sus partes	22

Figura 7. Fotografia de Weissenberg (nivel cero) para el cristal de IBA	24
Figura 8. Configuración Molecular del Acido 4-(3-Indolil) Butírico (IBA)	39
Figura 9. Longitudes de enlace para átomos no-hidrógenos	44
Figura 10. Angulos de enlace para átomos no-hidrógenos	45
Figura 11. El empaçado Cristalino de las moléculas de IBA	47
Figura 12. Diagrama de un tubo de rayos-X	54
Figura 13. Formación de imagen con una lente	56
Figura 14. Representación vectorial de la difracción de rayos-X	57
Figura 15. Difracción de rayos-X por una hilera de puntos de la red cristalina	59
Figura 16. Reflexiones de Bragg por planos de la red cristalina	61
Figura 17. Dispersión de rayos-X por dos puntos	64

1.- INTRODUCCION

Históricamente, la Cristalografía ha jugado un papel muy importante en la ciencia de la Geología, especialmente en la Mineralogía y geoquímica, debido a que los geólogos estudian un número de compuestos inorgánicos que en su mayoría se encuentran en el estado sólido cristalino. Aún cuando la Cristalografía fué originada y desarrollada con el estudio de minerales, su aplicación se ha extendido al estudio de compuestos orgánicos y moléculas biológicas cristalizadas mediante técnicas apropiadas.

Con el descubrimiento de la difracción de rayos-X por M. Von Laue en 1912, se marca el comienzo de la Cristalografía de rayos-X, mediante la cual es posible usar patrones de difracción para revelar las posiciones atómicas en un cristal, además de establecer una fórmula molecular y derivar de talles geométricos de la molécula. La Cristalografía de rayos-X es una disciplina muy amplia puesto que estudia la estructura de la materia y sus implicaciones física, químicas y biológicas.

El principal objetivo del análisis de estructuras cristalinas por difracción de rayos-X, es obtener información acerca del contenido electrónico en el cristal. Actualmente, la Cristalografía de rayos-X constituye una de las técnicas físicas más útiles para determinar la estructura tridimensional de moléculas de diferente complejidad ya que no solo permite obtener la estructura global de la molécula, sino que además proporciona información detallada de la estereoquímica de la misma y su ensamble en la red cristalina. A diferencia con otros métodos espectroscópicos (IR, UV, RMN, etc) los cuales son muy útiles por su generalidad y relativa faci

lidad de aplicación, la técnica de difracción de rayos-X nos proporciona un conocimiento total, detallado y definitivo de la estructura molecular.

Como parte de nuestro estudio de hormonas vegetales, en el presente trabajo nos hemos propuesto determinar la estructura cristalina del ácido 4-(3-indolil) butírico. Este compuesto es una hormona vegetal sintética y pertenece a la clase de las auxinas. A continuación damos una breve explicación de la importancia biológica de dichas hormonas.

Las hormonas vegetales (fitohormonas) son reguladores del crecimiento de plantas⁽¹⁾, que en pequeñas concentraciones afectan los procesos fisiológicos de la mismas. Dichas hormonas constituyen una variedad de compuestos orgánicos, naturales ó sintéticos que son aplicados directamente a una planta para alterar su proceso de vida ó estructura en alguna forma benéfica; bien sea para realzar las siembras ó mejorar la calidad de las cosechas, por lo cual son ampliamente usados en horticultura y agrigultura. Las Auxinas, -- Gibberelinas, Citocininas e Inhibidores son diferentes clases de hormonas vegetales que cumplen acciones específicas. En general pueden causar alargamiento celular, estimular la división celular ó inhibir procesos fisiológicos ó bioquímicos en plantas. El sitio de acción de éstas hormonas a nivel molecular aún permanece desconocido.

El efecto clásico de las auxinas es promover el -- alargamiento celular^(1, 2), para lo cual se requiere de toda la maquinaria necesaria que incluye respiración, reemplazamiento de proteínas de corta vida, RNA, etc. Se ha sugerido⁽¹⁾ que las auxinas incrementan la plasticidad de la pared celular, permitiendo a las células retener más agua y esto -- produce alargamiento celular. Las auxinas presentan además

acciones muy diversas; estimulan el crecimiento del tallo, inducen la formación y regeneración de raíces, previenen la caída de hojas y frutos e inhiben el alargamiento de raíces y crecimiento de retoños laterales. Otro efecto importante de las auxinas es la inducción de respuestas trópicas⁽²⁾. El fototropismo (crecimiento de la planta hacia la luz) es mediado por auxinas ya que la luz unilateral causa transporte lateral de la hormona. Dicho transporte es debido a un movimiento polar de la auxina. Igualmente, las auxinas son mediadoras del geotropismo (crecimiento de la planta en la dirección de la gravedad); esto fué demostrado mediante estudios de polaridad en raíces, encontrándose que la misma sustancia (auxina) causa geotropismo positivo en raíces y geotropismo negativo en tallos.

Algunas hormonas de plantas son derivados indólicos, una de las más conocidas es la auxina natural ácido indolacético (IAA)⁽³⁾. Esta hormona fué aislada por Kogl en 1934 de orina humana, luego fué detectada en microorganismos y finalmente en plantas superiores^(2, 3). IAA existe en plantas en forma libre ó enlazada, por ejemplo esterificada a la glucosa ó en unión peptídica con ácido glutámico y ácido aspártico. Un homólogo de IAA que también posee actividad reguladora del crecimiento es el ácido 4-(3-indolil) butírico (IBA)⁽⁴⁾. IBA es una auxina sintética cuya función es iniciar y/o acelerar la formación de raíces, además es efectiva para inhibir el crecimiento de retoños laterales en muchas plantas^(1, 2, 4). Esta sustancia es descompuesta lentamente por los sistemas de enzimas destructores de auxinas presentes en plantas. Otra característica importante de IBA es su - - transporte lento en la planta, lo cual hace que su efecto sea específico en el sitio de aplicación del compuesto.

La capacidad de IBA para promover el desarrollo de raíces adventicias en profundidad es lo que permite que sea usada en proyectos de horticultura⁽⁵⁾. Se ha observado que cortes de plantas (estacas) que normalmente no producen - - raíz en forma espontánea, han formado raíces en días ó semanas después de haberse sumergido en una solución ó en polvo de la auxina y plantado en un medio apropiado. Tanto IBA como IAA han mostrado un efecto promotor de raíces en plantas de Limón y Lima⁽⁶⁾, sin embargo IBA parece ser más efectiva para éste proceso que IAA. Según Mullins (1972)⁽⁷⁾, IBA estimula mayor producción de raíces debido a que produce menor cantidad de etileno, mientras que IAA cuenta con más estímulo en la producción de etileno.

A fin de obtener la estructura molecular de IBA, un cristal apropiado del compuesto será analizado por difracción de rayos-X. Las intensidades de reflexión provenientes del cristal serán colectadas en un difractómetro automático y luego procesadas para producir el conjunto de factores de estructura (amplitudes de las ondas dispersadas) que son usados en la solución de la estructura. La solución del problema de la fase (ángulos de fase de los haces difractados), revelará las coordenadas atómicas aproximadas y éstas serán sujetas a afinamiento por mínimos cuadrados para obtener los parámetros atómicos finales que definen la estructura. Una vez establecidas las coordenadas atómicas de la molécula, se podrán calcular las distancias interatómicas, ángulos de enlace y otras características de la geometría molecular que son de interés tales como la planaridad de un grupo particular de átomos, ángulos entre planos y ángulos de torsión alrededor de los enlaces. Además de la geometría molecular, también se obtendrá información acerca del ambiente que rodea a la molécula y su forma de empaçado en la red cristalina.

En el Capítulo 2 se describe el procedimiento experimental seguido en la determinación de la estructura molecular de IBA por el método de difracción de rayos-X. Los resultados obtenidos acerca de las características del cristal y la configuración molecular son presentados en el Capítulo 3 y en el Capítulo 4 se discuten los detalles más relevantes de la estructura. Finalmente, en los Apéndices I y II se exponen los fundamentos teóricos de la técnica de difracción de rayos-X en la determinación de estructuras cristalinas.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

2-1 OBTENCION DE CRISTALES.

El material de estudio es el producto sintético ácido 4-(3-indolil) butírico (IBA), obtenido de ICN Pharmaceuticals Inc. Cleveland, Ohio.

Los cristales de IBA fueron obtenidos por disolución del compuesto en un solvente apropiado. El método de cristalización que se empleó es uno de los más simples y -- prácticos para formar cristales en la mayoría de los com-- puestos orgánicos y consiste en la preparación de una solu-- ción saturada, seguido de una evaporación lenta del solven-- te. Los mejores cristales son producidos cuando la solu--- ción se encuentra libre de vibraciones mecánicas.

IBA es soluble en alcohol, eter y acetona e insoluble en agua y cloroformo. La solución adecuada para el - crecimiento de cristales fué preparada disolviendo el com-- puesto (IBA) en alcohol metílico en una relación molar 1:1 aproximadamente, obteniéndose una solución concentrada. Se permitió la evaporación lenta del solvente sellando la par-- te superior del recipiente con PARAFILM, al cual se hicieron dos ó tres perforaciones. La solución fué mantenida a tempe-- ratura ambiente y al cabo de unos días la cristalización tuvo éxito, observándose depósito de cristales de diferentes - tamaños ha medida que el solvente se evaporaba. Finalmente se obtuvieron monocristales ligeramente rosados, transparen-- tes y en forma de láminas delgadas.

2-2 SELECCION Y MONTAJE DEL CRISTAL.

Un cristal satisfactorio para el análisis de difracción de rayos-X debe reunir ciertas condiciones: (1) - poseer estructura interna periódica (ser un cristal); (2) - que difracte los rayos-X a ángulos mayores de 130° en 2θ ; (3) ser un monocristal que no tenga subcristales microscópicos (satélite) y que presente el menor número de distorsiones físicas (fracturas, dislocaciones, etc.) ó el mejor - - arreglo mosaico y (4) presentar tamaño y forma apropiada.

El tamaño óptimo del cristal depende del tamaño del haz primario y del coeficiente de absorción lineal del compuesto. Así el tamaño del cristal no debe exceder las - dimensiones de la meseta de intensidad del haz primario -- (0.5 x 0.5 mm), de modo que todas las partes del cristal -- sean expuestas a la misma intensidad de radiación y debe -- ser consistente con el valor de $3\mu^{-1}$ para que no ocurra absorción excesiva de la radiación. La forma del cristal debe - ser lo más esférica posible.

Los cristales de IBA fueron cuidadosamente examinados en un microscopio a fin de elegir el más conveniente - para la colección de datos de difracción. Después de observar la forma y tamaño de los cristales y verificar que éstos no presentaban imperfecciones, fué seleccionado un monocristal de forma laminar y dimensiones 0.10 x 0.15 x 0.65 mm.

El cristal es montado en un dispositivo, (goniómetro) que permite su alineamiento ó centrado en el difractor de rayos-X. El procedimiento de montaje consistió en fijar el cristal en la punta de una fibra de vidrio, utilizan-

do un pegamento amorfo. La fibra de vidrio fué colocada en la cavidad de un cilindro metálico, donde es sostenida firmemente mediante sellos de cera. Dicho cilindro fué después transferido a una cabeza de goniómetro. El goniómetro está provisto de dos mecanismos traslacionales que desplazan el cristal en dos direcciones perpendiculares (traslacionales X y Y) y un tercer mecanismo que permite ajustar la altura del cristal (traslación Z). Posteriormente, el goniómetro fué colocado en el difractómetro de rayos-X y el cristal se ajustó de manera que una de sus caras principales coincidiera con el eje de rotación ϕ del instrumento, utilizando para ello un telemicroscopio que forma parte del equipo de difracción.

2-3 ALINEAMIENTO OPTICO DEL CRISTAL.

El alineamiento óptico y macroscópico del cristal se efectuó en un difractómetro automático (Syntex R3). Este instrumento consta de cuatro partes (Ver Figura 1):

- (1) Fuente de rayos-X; compuesta por un generador de alto voltaje y el tubo de rayos-X.
- (2) Difractómetro de 4-círculos.
- (3) Detector (contador de centelleo).
- (4) Computadora (Nova 3 de Data General); ésta permite controlar el difractómetro, almacenar los resultados del detector y procesar los datos para la solución de la estructura cristalina.

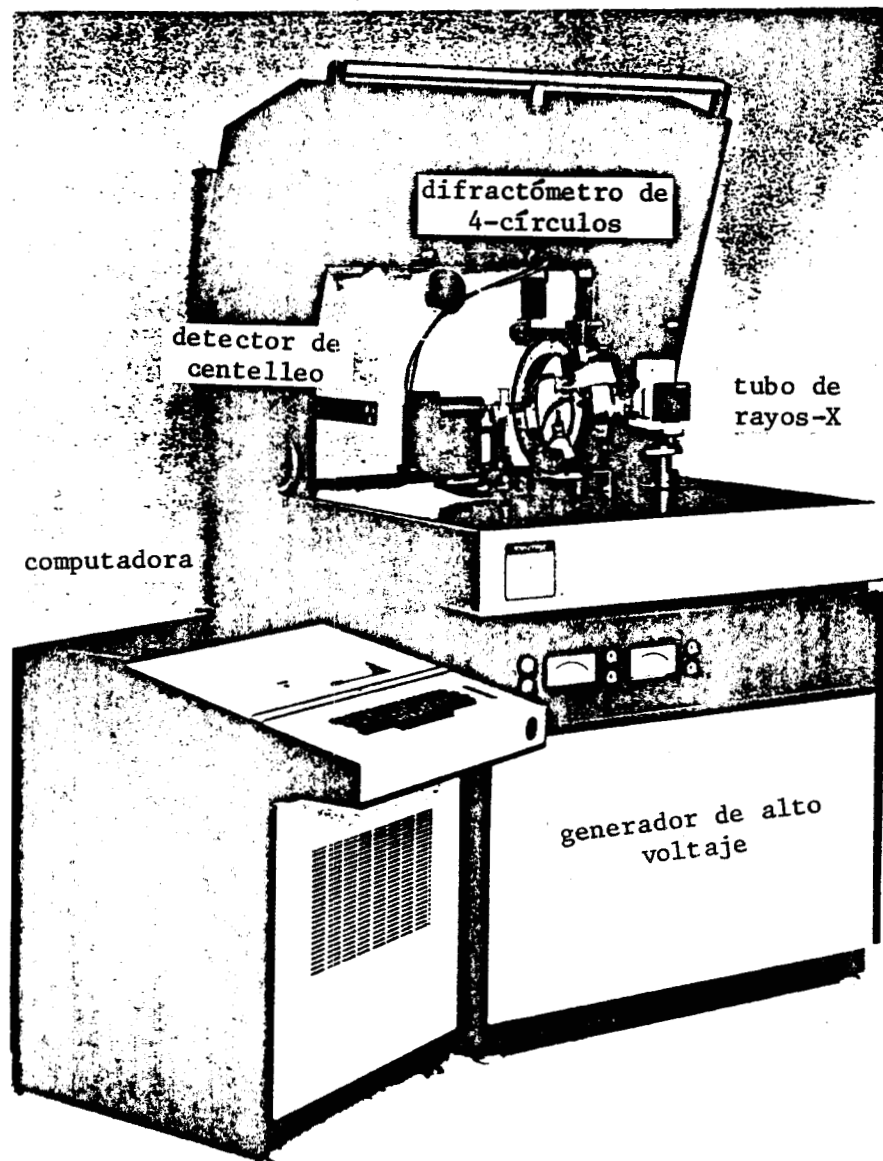


Figura 1.- Difractómetro Automático (Syntex R3).
(Syntex Analytical Instruments, Inc.)

El difractómetro de 4-círculos maneja los ejes 2θ , ω , ϕ y χ de una manera independiente, permitiendo que el cristal sea colocado en todas las orientaciones posibles. Estos ejes son ilustrados en la Figura 2. Los círculos ϕ y χ son usados para ajustar la orientación del cristal respecto al sistema de coordenadas de difracción. El círculo ω permite la orientación de los planos de la red cristalina a un ángulo ω dado para la dirección del haz primario y finalmente el círculo 2θ es usado para mover el detector a ángulos 2θ con respecto al haz primario. Los ejes ϕ y χ son operados en un rango completo de 360° , mientras que los ejes 2θ y ω cubren un rango de -110 a $+160^\circ$ y de -55 a $+80^\circ$ respectivamente.

El cristal montado en el difractómetro es centrado en la intersección de los ejes χ y ϕ , de tal manera que sea expuesto completamente al haz de rayos-X en todas sus direcciones. El procedimiento de centrado fué llevado a cabo como sigue:

- a) Antes de montar la cabeza de goniómetro en el difractómetro, los cuatro ejes del mismo fueron fijados convenientemente a: $2\theta = 0.00^\circ$, $\omega = 0.00^\circ$, $\phi = 30.0^\circ$ y $\chi = 335.0^\circ$.
- b) Colocado la cabeza de goniómetro sobre el goniostato, se procedió a ajustar la altura del cristal mediante el movimiento de la traslación Z en la cabeza de goniómetro, luego se ajustaron las traslaciones X ó Y para centrar el cristal entre la intersección de dos líneas perpendiculares dentro del ocular del telemicroscopio.
- c) El eje ϕ fué rotado por 90° y se ajustaron las traslaciones X, Y ó Z hasta centrar el cristal. Después fué rotado el eje χ por 180° y nuevamente se ajustaron los mecanismos traslacionales.

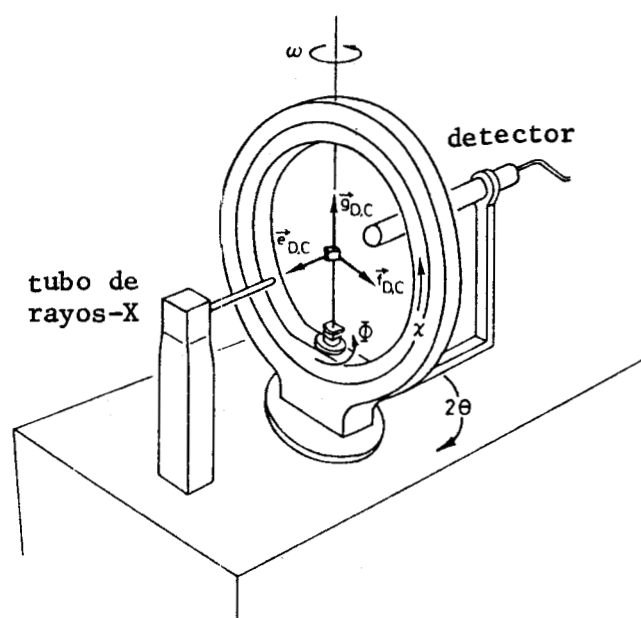


Figura 2.- Geometría de un difractómetro de 4-círculos.

El detector rota alrededor del eje 2θ en un plano y el cristal puede ser orientado en cualquier posición por medio de los ejes de rotación ϕ , χ y ω .

d) El paso anterior fué repetido varias veces hasta tener el cristal ópticamente centrado.

2-4 DETERMINACION DE LAS DIMENSIONES DE LA CELDA UNITARIA.

El difractómetro mediante el control de la computadora, automatiza casi por completo la determinación de los parámetros de la celda. El método empleado⁽⁸⁾ se describe a continuación:

a) Primeramente se debe determinar la orientación del cristal respecto a los ejes del difractómetro. La convención para el sistema de coordenadas de difracción y los diferentes ejes del difractómetro es esquematizada en la figura 3. La dirección del haz primario, el cristal y el detector son fijados en un plano horizontal (plano de reflexión). Las - - coordenadas de difracción con vectores unitarios ortonorma-- les e_D , f_D y g_D son fijadas en la dirección del eje principal del aparato (eje Z) y las coordenadas respecto a la cabe-- za de goniómetro con vectores ortonormales e_C , f_C y g_C son definidos de manera que coincidan con el sistema de coordena-- das de difracción cuando todos los ángulos del difractómetro estén a cero grados. Para el caso de una rotación alrededor de los tres ángulos ϕ , χ y ω , las coordenadas de los vecto-- res de difracción son derivados a partir de la ecuación:

$$X = \left(2 \sin \theta / \lambda \right) \begin{pmatrix} \cos \theta \sin(\omega - \theta) - \sin \theta \cos \chi \cos(\omega - \theta) \\ \cos \theta \cos \chi \cos(\omega - \theta) + \sin \theta \sin(\omega - \theta) \\ \sin \chi \cos(\omega - \theta) \end{pmatrix}$$

b) Después que el cristal ha sido centrado en el difractóme-- tro, se procedió a coleccionar reflexiones por medio de una foto-- grafía de rotación alrededor del eje ϕ . Para obtener la foto-- grafía, se colocó una placa fotográfica Polaroid sensible a -

rayos-X frente al detector a una distancia de 9.75 cm del -- cristal, de modo que todas las reflexiones con ángulo $2\theta < 24.5^\circ$ fueran expuestas al área de la placa. Los ejes χ , ω y 2θ fueron fijados a cero grados y se permitió que el eje ϕ girara a baja velocidad ($234^\circ/\text{min}$). El difractómetro fué ope-- do a 50 kv y 30 mA con radiación de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$) y 10 - minutos de exposición a la radiación.

La fotografía de rotación para el cristal de IBA - es ilustrada en la Figura 4. En la película se observan re-- flexiones equivalentes. La distancia en cm entre el par de manchas horizontales corresponde al doble de la coordenada X y la distancia entre el par de manchas verticales es el doble de la coordenada Y. Por lo general se escoge una mezcla de reflexiones entre fuertes y débiles que se encuentren cerca y lejos del centro de la película.

c) Las coordenadas X y Y de 8 reflexiones equivalentes fue-- ron medidas en la película (ver Figura 4b) y sus valores da-- dos a la computadora. A partir de la distancia conocida des-- de el cristal al centro de la película, d, y las mediciones de X y Y, se calcularon los valores de χ y 2θ , según las ecuacio-- nes:

$$\chi = \tan^{-1} \frac{Y}{X}$$

$$2\theta = \cos^{-1} \frac{2d}{(X^2 + Y^2 + 4d^2)^{1/2}}$$

d) Las reflexiones encontradas son centradas automáticamente, manteniendo el eje ϕ fijo y variando los tres ejes 2θ , ω y χ independientemente. El proceso de centrado es terminado cuan-- do en la última interacción los cambios en 2θ , ω y χ son meno-- res de 0.02° , 0.01° y 0.04° respectivamente.

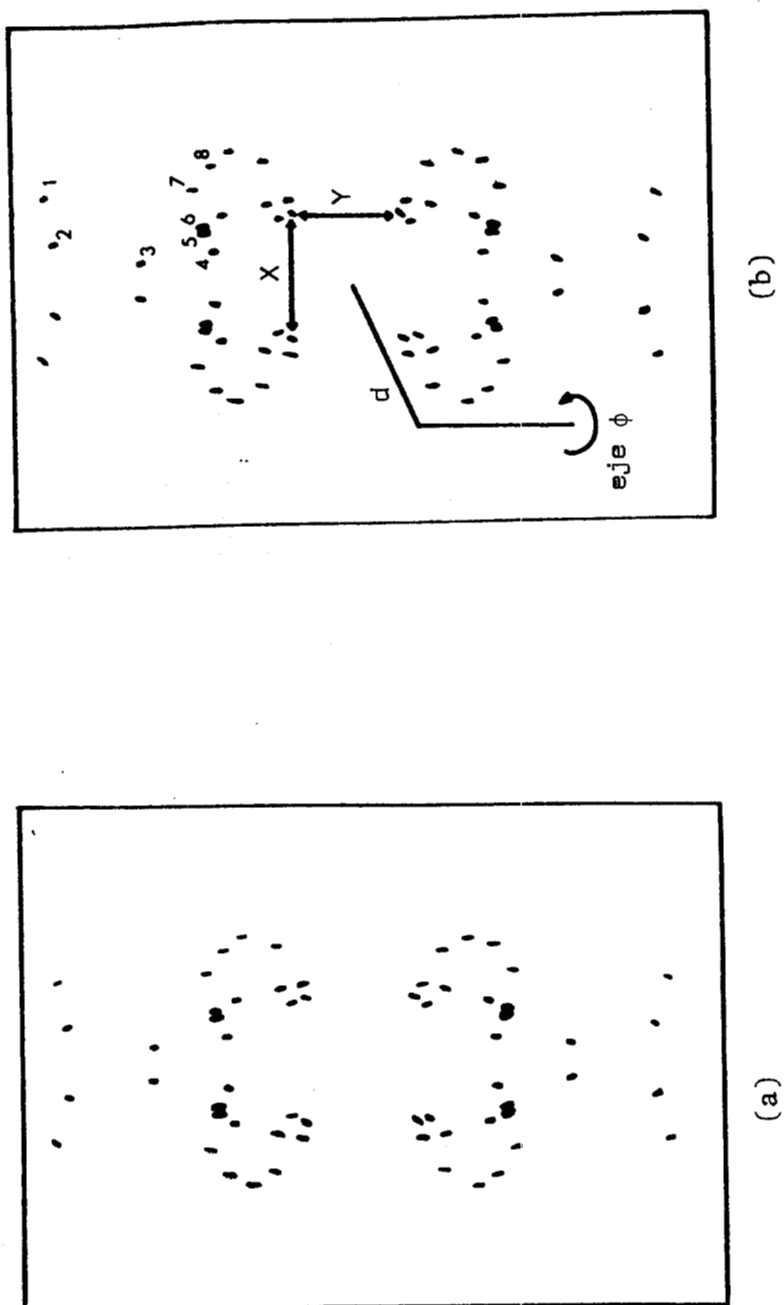


Figura 4.- (a) Fotografía de rotación para el cristal de IBA.
 (b) Reflexiones equivalentes y coordenadas X y Y medidas en la fotografía de rotación. d es la distancia desde el cristal al centro de la película.

e) Una vez determinadas las posiciones angulares afinadas de las 8 reflexiones medidas, se procedió a asignar índices a dichas reflexiones. En el programa se generan vectores sobre los puntos de la red recíproca, los cuales corresponden a las posibles soluciones de las constantes de la celda. Las soluciones son encontradas a partir del cálculo de la matriz de orientación A, en la ecuación:

$$X = A \cdot H \quad (1)$$

donde X es la matriz, (3x3) de los vectores recíprocos y H es la matriz (3x3) de los índices correspondientes a dichos vectores.

Durante el procedimiento de centrado de las reflexiones se miden n vectores recíprocos y de este conjunto se escogen tres vectores de mínima magnitud que sean no-coplanares, los cuales definen la matriz X. Puesto que X y A tienen inversos, la ecuación (1) puede escribirse:

$$A^{-1} = H \cdot X^{-1} \quad (2)$$

ó también

$$a_1 = g_1 \cdot X^{-1} \quad (3)$$

$$a_2 = g_2 \cdot X^{-1} \quad (4)$$

$$a_3 = g_3 \cdot X^{-1} \quad (5)$$

El método consiste en probar triplete de números enteros para g_1 en la ecuación (3) y resolver a_1 . Las ecuaciones (3), (4) y (5) son de forma idéntica por lo tanto se puede usar -cualquiera de ellas. Una solución válida es obtenida si se cumple que para todos los n vectores recíprocos:

$$a_1 \cdot X = p \quad (6)$$

donde p es un número entero.

El programa generó 30 vectores 6 posibles soluciones y asignó índices a dichas reflexiones. Para cada solución válida se calculó la longitud del eje y el coseno de los ángulos entre ésta solución y otras soluciones previamente obtenidas. Las soluciones apropiadas para los ejes cristalográficos son escogidas entre vectores que formen ángulos cercanos a 90° . Si se encuentra una solución que esté a 90° respecto a otras soluciones, tendremos un eje ortogonal. En nuestro caso no se encontró ninguna relación de ejes ortogonales y solo con el criterio de mínima magnitud de los ejes se procedió a escoger tres vectores. Las soluciones escogidas corresponden a reflexiones en las que los índices hkl están presentes. Esto nos sugiere que los tres ejes definen una celda primitiva.

Para verificar que la celda escogida es la correcta, se detectaron las longitudes de los ejes mediante fotografías de oscilación alrededor de cada eje cristalográfico. Estas fotografías también son útiles para determinar la simetría presente en el cristal y la calidad del mismo para coleccionar los datos de difracción. Las fotografías de los ejes a , b y c fueron obtenidas en una placa fotográfica Polaroid, usando radiación de $Mo K\alpha$. En cada fotografía se midió la distancia desde el centro de la película hasta las manchas (reflexiones). Dicha distancia corresponde a la longitud del eje respectivo (Ver Figura 5). Las longitudes de los ejes medidos en las fotografías de oscilación fueron consistentes con las tres soluciones previamente escogidas para los ejes cristalográficos. A partir de estos resultados se determinó la celda reducida del cristal. Puesto que las constantes de la celda fueron $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ y las reflexiones hkl estuvieron todas presentes, se asignó una red Triclínica P,

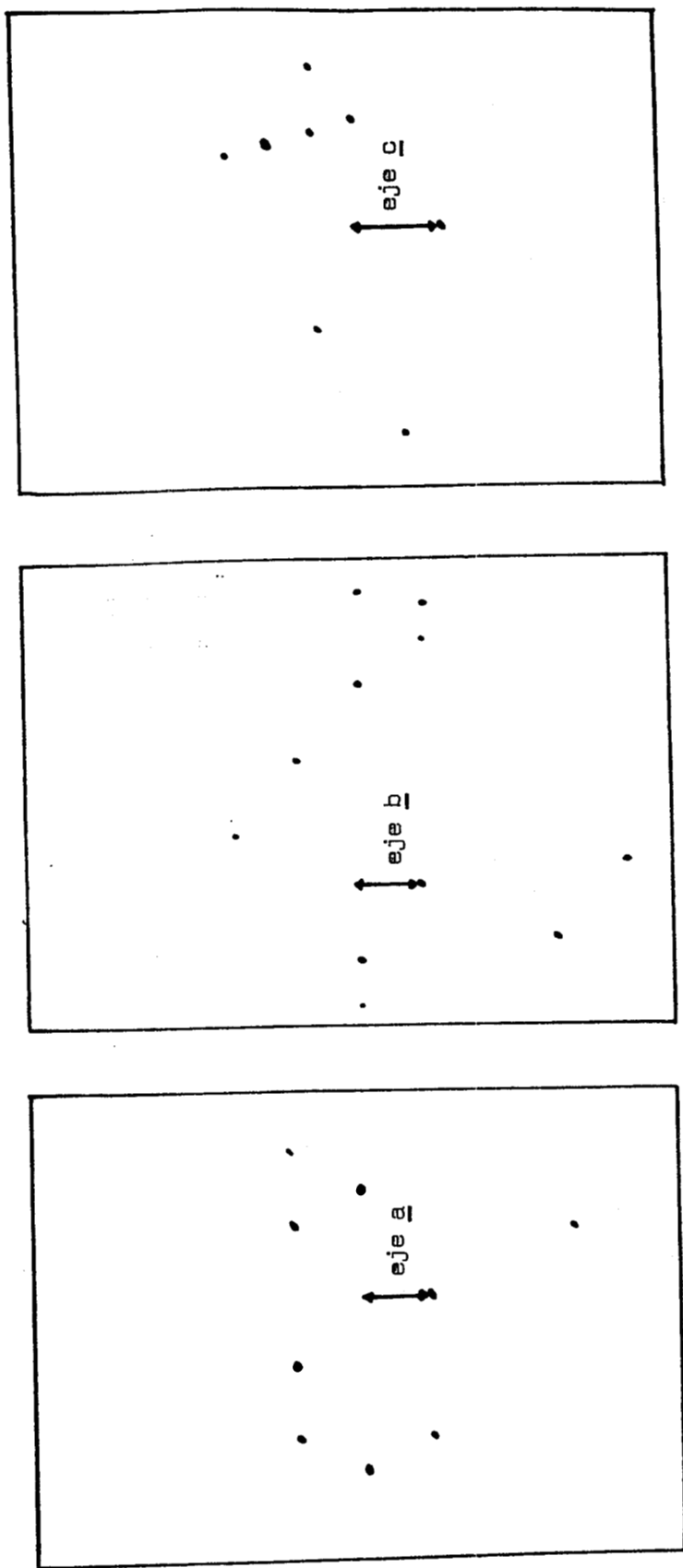


Figura 5.- Fotografías de oscilación para los ejes cristalográficos a, b y c.
La línea indica la longitud de cada eje, medida desde el centro -
de la película hasta una de las manchas (reflexiones).

con lo cual queda establecida la red de Bravais para el cristal.

f) Después de haberse asignado índices a todas las reflexiones encontradas en el proceso de centrado y establecido la red de Bravais correcta, se procedió a un cálculo de mínimos cuadrados para determinar los 9 elementos de la matriz de --orientación A [ec. (1)]. Obtenida dicha matriz, la computadora imprimió el valor de las constantes a, b, c, α , β , y γ - con sus desviaciones estándar y el volumen de la celda.

Los parámetros finales de la celda unitaria fue--ron determinados mediante afinamiento por mínimos cuadrados de los valores angulares 2θ correspondientes a 60 reflexio--nes con ángulos de reflexión altos. El proceso de afina--miento fué efectuado en una computadora Hewlett-Packard 3000 utilizando el programa UNICELL⁽⁹⁾. En el programa se procesaron los parámetros reticulares recíprocos (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^*) junto con los valores angulares 2θ de las reflexiones escogidas y se obtuvieron los parámetros reticulares afina--dos con sus respectivas desviaciones estándar.

2-5 COLECCION DE DATOS.

Con el conocimiento preciso de la matriz de orientación y las constantes de la celda, se comienzan a posicio--nar las reflexiones y medir sus intensidades.

Durante la colección de datos, el cristal es rotado por un incremento angular $\Delta\omega$ y el detector es forzado a --moverse en el plano de reflexión (plano horizontal). Para --medir las intensidades, cada vector recíproco es rotado pri--mero por un ángulo χ hasta llegar a un plano basal y después

a través de un ángulo ϕ para fijar dicho vector sobre la esfera de reflexión. El detector es entonces posicionado a un valor apropiado 2θ de modo que la reflexión pueda ser medida. Al final son determinadas las posiciones angulares χ , ϕ , 2θ y ω y asignados los índices hkl para cada una de las reflexiones medidas.

Los datos de intensidades fueron colectadas en el difractómetro automático empleando el método de registro- ω , el cual mantiene fijo el detector a un ángulo 2θ y permite el movimiento del eje ω a través de la reflexión. Se escogió una velocidad de registro mínima de $4^\circ/\text{min}$. El conjunto de reflexiones equivalentes fué obtenido para la mitad de la esfera de reflexión debido a que el cristal es triclinico. Las intensidades fueron medidas sólo para las reflexiones -- con índices:

0	a	h
-k	a	+k
-l	a	+l

Los valores numéricos de h , k y l fueron generados dentro de un límite para h de 0 a 8, k de -9 a +9 y l de -12 a +12. La unidad asimétrica de reflexiones fué medida a ángulos 2θ donde no existen relaciones por simetría, siendo el límite escogido $3.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$. Las condiciones experimentales (orientación del cristal, estabilidad del cristal a la radiación, etc.) fueron verificadas durante la colección de datos, mediante la medición de la intensidad de una reflexión de referencia. Con estas condiciones fueron obtenidas un total de 1506 reflexiones independientes.

2-6 DETERMINACION DEL GRUPO ESPACIAL.

Después de colectarse los datos de difracción, se procedió a determinar el probable grupo espacial del cristal. En las reflexiones observadas, todos los índices hkl estuvieron presentes por lo cual se estableció una celda Primitiva (P). El contenido de la celda, obtenido a partir de la densidad del cristal fué de dos moléculas por celda unitaria. Puesto que el cristal es triclinico, las posibles soluciones para el grupo espacial son:

- $P1$, con dos moléculas no relacionadas por simetría
- ó $P\bar{1}$, con dos moléculas relacionadas por un centro de simetría.

El grupo espacial del cristal fué confirmado por fotografías de Weissenberg. El instrumento usado es una cámara de Weissenberg, con la cual se pueden tomar fotografías de oscilación y rotación en una película sensible a rayos-X. El ennegrecimiento de la película es una medida de la intensidad de los haces difractados y de la misma se obtiene información acerca de las dimensiones de la celda y la simetría del cristal. La cámara de Weissenberg (Figura 6) consiste de: (A) -- una base fija, la cual descansa sobre tres soportes que permiten ajustar la altura del cristal; (B) una base móvil que puede ser trasladada de un lado a otro por medio de un manubrio; (C) el motor, tren de engranaje y el dispositivo para montar el cristal que puede rotarse alrededor de un eje casi perpendicular a la base y (D) el soporte de la placa fotográfica, la cual descansa sobre carriles que pueden ser deslizados en forma paralela al eje de rotación del cristal.

Un cristal de IBA fué montado a lo largo del eje b en una cabeza de goniómetro y ésta fué transferida a la cámara

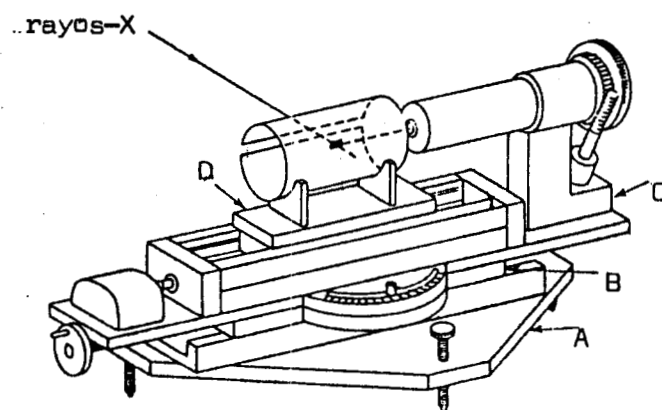


Figura 6.- La Cámara de Weissenberg y sus partes.

ra de Weissenberg. El cristal fué alineado en el interior de la cámara y luego ajustado para su rotación en un intervalo - de $135 \pm 10^\circ$. Las fotografías de oscilación fueron obtenidas - después de 2 horas de exposición a la radiación de Cu K α - - ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Por mediciones entre las capas de puntos en la película, se obtuvo la longitud del eje en que se orientó el -- cristal (eje b) a partir de la ecuación:

$$r = \frac{n\lambda}{\text{sen } \tan^{-1}(Y_n/R)}$$

donde R es el radio de la película y Y_n es la distancia promedio entre capas de puntos a ambos lados del centro de la película.

Posteriormente se tomaron fotografías de Weissenberg a nivel cero. El procedimiento consiste en seleccionar una - línea de puntos (capa cero) por medio de una pantalla que detiene los haces difractados. La película se mueve a medida - que el cristal es rotado y las reflexiones son grabadas en -- puntos diferentes. En esta fotografía se encontraron dos - - ejes paralelos entre sí y separados a una distancia de 43.0mm (86.28°) correspondientes a los parámetros recíprocos a^* y c^* . La longitud de los ejes recíprocos fué calculada mediante la ecuación:

$$\xi_1 = \xi_n/n$$

donde ξ_1 es la dimensión de los ejes repetitivos a^* , b^* y c^* y $\xi_n = 2 \text{ sen } Y_n$.

A partir de la distribución de puntos de la red recíproca en la fotografía de Weissenberg (Figura 7), se deter-

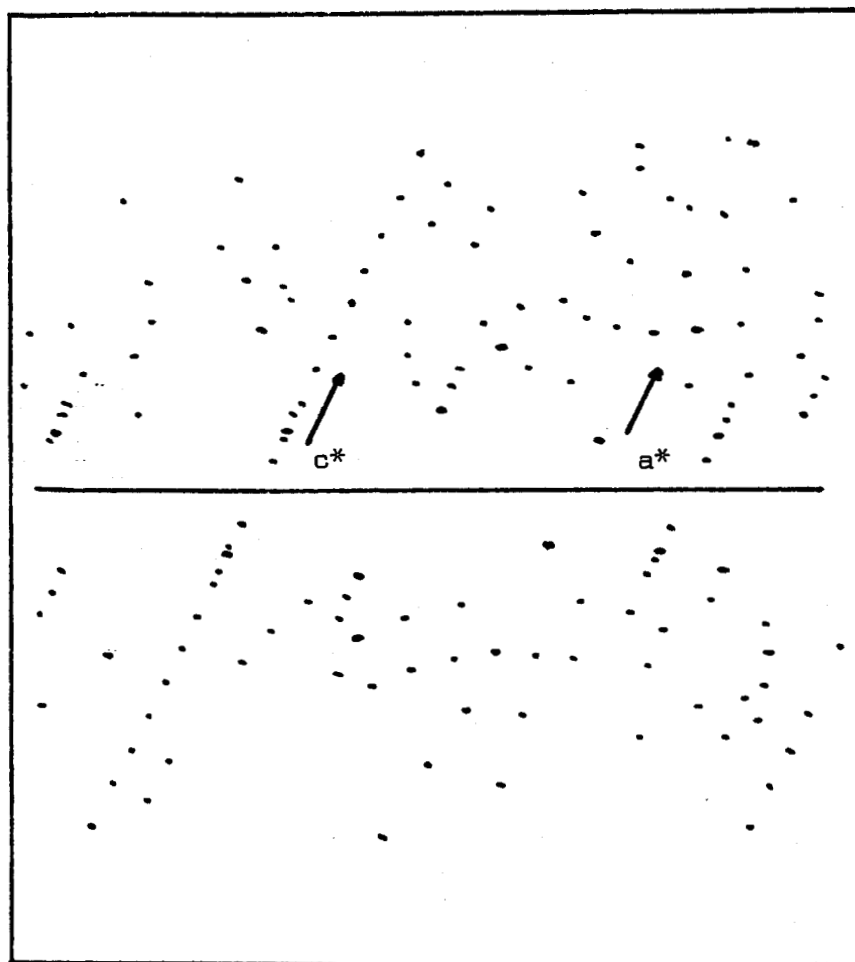


Figura 7.- Fotografía de Weissenberg (nivel cero) para el cristal de IBA.

Se ilustran los ejes recíprocos a^* y c^* separados a una distancia de 43.0 mm (86.28°) y no se observa simetría alrededor de los mismos.

minó que el cristal no presenta simetría alrededor de los -- ejes. Este resultado junto con los datos de las reflexiones hkl todas presentes (red P), nos permitieron asignar el grupo espacial $P\bar{1}$ al cristal.

2-7 SOLUCION DE LA ESTRUCTURA Y AFINAMIENTO.

La estructura molecular de IBA fué resuelta utilizando el sistema SHELXTL⁽¹⁰⁾. Este es un paquete cristalográfico completo que consta de programas para la reducción de - datos, solución de la estructura por métodos directos, ensam - ble y graficado de las moléculas y afinamiento de la estruc - tura por mínimos cuadrados. La ejecución de dichos programas fué llevada a cabo en una computadora Nova 3.

El programa de reducción de datos convierte las - intensidades medidas en factores de estructura ($|F_{hkl}|$). El procedimiento requiere de una corrección para el tiempo -- que tarda cada punto de la red recíproca en interceptar la es - fera de reflexión ó colocarse en la condición de difracción - (factor de Lorentz, L) y una corrección geométrica debido a la polarización del haz de rayos-X por el cristal (factor de Po - larización, P). La expresión usada es:

$$|F_{hkl}| = \sqrt{I_{hkl}/LP}$$

En la colección de datos mediante el método de re - gistro- ω , el factor de Lorentz es dado por:

$$L = 1/\sin 2\theta$$

El factor de Polarización depende de la presencia ó no de un monocromador. En el modo ecuatorial ó paralelo (el

eje de rotación del monocromador es paralelo a los ejes ω y 2θ) usado en el difractómetro R3, la expresión es:

$$P = \left[f \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos^2 2\theta_m} + (1-f) \frac{1 + \cos 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta_c}{1 + \cos 2\theta_m} \right]$$

donde m y c se refieren al cristal monocromador y de ensayo - respectivamente y f considera el cristal de grafito (monocromador) como un mosaico perfecto.

El programa para resolver la estructura por métodos directos ejecuta primeramente, la normalización de los factores de estructura, utilizando el método de la curva K modificada⁽¹¹⁾. Los factores de estructura normalizados (E) corresponden a un modelo ideal de átomos que tienen la densidad electrónica condensada en un punto y no presentan vibraciones térmicas. La expresión para E es:

$$|E|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\left(\sum_{j=1}^n f_j^2\right)}$$

donde f_j es el factor de dispersión de los átomos.

El procedimiento de normalización es seguido por la estimación de Tripletes y Cuartetos negativos. Los Tripletes (relación de productos triples) corresponden a 3-fases invariantes:

$$\phi_h + \phi_k + \phi_{-h-k} \approx 0$$

(ϕ representa un ángulo de fase) y los Cuartetos negativos son 4-fases invariantes de la forma:

$$\phi_h + \phi_k + \phi_l + \phi_{-h-k-l} \approx \Phi_4 \quad ; \quad \text{para } \Phi_4 = \pi$$

Las estructuras invariantes son usadas para definir el conjunto de fases iniciales, a partir de las cuales se generan nuevas fases. El método para resolver el problema de la fase y encontrar la estructura consiste de las siguientes etapas:

- 1.- Selección de Tripletes $|E_h|$, $|E_k|$, $|E_{h-k}|$ del tal modo que cada $|E|$ sea mayor que un valor mínimo (digamos 1.2).
- 2.- Escoger las reflexiones cuyos ángulos de fase están restringidos dentro de ciertos límites, para definir el origen y la posible orientación de la estructura con respecto al sistema de coordenadas.
- 3.- Asignación de fases simbólicas a las reflexiones con valores altos de $|E|$ que están involucradas en la mayoría de los Tripletes ó la Permutación de ángulos de fase - - (por ejemplo $+45^\circ$, $+135^\circ$) asignados a tales reflexiones.
- 4.- Asignación de ángulos de fase a otras reflexiones, usando primeramente Tripletes de estructuras invariantes y - después la fórmula de tangente (para estructuras no centrosimétricas) en cada Permutación de ángulo de fase. La fórmula de tangente usada es:

$$\tan(\phi_h) = \frac{\sum_k W_h W_{h-k} |E_k E_{h-k}| \sin(\phi_k + \phi_{h-k})}{\sum_k W_k W_{h-k} |E_k E_{h-k}| \cos(\phi_k + \phi_{h-k})}$$

donde W_h es el peso asociado con la fase ϕ_h .

- 5.- Usar la fórmula de tangente con las fases derivadas para producir " mejores " fases, repitiendo varias veces para cada una de las Permutaciones.
- 6.- Cálculo de mapas de Fourier (mapas E) para encontrar las soluciones de acuerdo con un criterio establecido y seleccionar

Volumen de la celda; $V = 522.27 \text{ \AA}^3$

Factor de estructura para el origen; $F(000)=215.97$

Coefficiente de absorción; $\mu=0.82\text{cm}^{-1}$

Una vez leídas las intensidades de reflexión almacenadas en un disco, junto con los valores de $\sigma(I)$ y hkl , la computadora procedió a ejecutar las instrucciones (6), (7), (8), (9) y (10).

Las intensidades observadas experimentalmente fueron corregidas por los factores de Lorentz y Polarización y luego convertidas en factores de estructura observados. Después de aplicar el criterio de aceptación de $3\sigma(F)$ se seleccionaron 953 únicas reflexiones observadas. Los factores de estructura fueron normalizados por la curva K modificada y se derivaron 200 valores de $E > 1.2$. El origen fue definido con tres reflexiones linealmente independientes:

			E	ϕ
h_1	k_1	ℓ_1	3.717	180°
h_2	k_2	ℓ_2	3.266	180°
h_3	k_3	ℓ_3	3.017	180°

siendo empleados 99 Cuartetos negativos⁽¹²⁾.

Un conjunto de 200 fases fueron afinadas usando 1459 Triplettes y 32 Permutaciones y se generaron 11 soluciones para la estructura con valores de Cuartetos negativos entre -0.070 y -0.483. Dichos valores se emplearon en las figuras de merit (medida de la consistencia interna del conjunto de fases) para determinar la consistencia de Triplettes y Cuartetos negativos. El programa generó 4 mapas de Fourier para las soluciones con Cuartetos negativos de -0.483, -0.423, -0.378 y -0.370. Una vez interpretadas las posiciones del conjunto de picos o las posiciones de los átomos en el mapa E, se encontró la es-

estructura en la solución con valor de Cuarteto negativo de -0.423.

Sobre la base de un arreglo de átomos, los factores de estructura fueron calculados teóricamente ($|F_c|$) y luego comparados en los factores de estructura observados ($|F_o|$) a fin de encontrar la mejor solución de la estructura. La estructura fué afinada por mínimos cuadrados utilizando el procedimiento de matriz de cascada (sólo parte de la estructura es afinada en cada ciclo). La cantidad que se minimiza corresponde a la mejor concordancia entre los factores de estructura observados y calculados, dada por el factor de discrepancia R. Dicho factor es definido por⁽¹³⁾:

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|}$$

El proceso de afinamiento comenzó con la variación de un factor de escala, tres parámetros posicionales y un parámetro térmico isotrópico para los átomos no hidrógenos considerados como esferas. Después se efectuó el afinamiento anisotrópico considerando los átomos como elipsoides de revolución. Al final de cada afinamiento se computó un mapa de diferencia de Fourier (diferencia de densidad electrónica) en el cual se encontraron los átomos de hidrógeno. Por último, los átomos no hidrógenos fueron sometidos a afinamiento térmico anisotrópico con seis parámetros térmicos (U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23}) y los átomos de hidrógeno se afinaron isotrópicamente. La estructura de ensayo presentó un valor de R inicial de 0.38 y después de 5 ciclos de afinamiento se obtuvo el conjunto de parámetros X, Y y Z mejor fijados a los datos experimentales, con la reducción del factor de discrepancia a un valor de $R = 0.052$.

Las coordenadas fraccionales de los 28 átomos computados en el mapa de densidades y sus respectivas desviaciones estándar son listados en la Tabla 1. Los parámetros -- térmicos anisotrópicos para átomos no hidrógeno e isotrópicos para átomos de hidrógeno son dados en la Tabla 2 y en la Tabla 3 se listan los factores de estructura observados y -- calculados que fueron usados en la fase de afinamiento.

La geometría de la molécula fué derivada mediante la ejecución de los programas DYST y MASTER⁽⁹⁾, escritos en lenguaje Fortran y procesados en una computadora Hewlett-Packard 3000. El programa DYST calcula distancias interatómicas y ángulos de enlace a partir de los parámetros directos de la celda (a, b, c, $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$), las posiciones equivalentes relacionadas por simetría y las coordenadas fraccionales de los átomos. En el programa MASTER se introducen los datos de las dimensiones de la celda (a, b, c, α , β y γ), -- las coordenadas fraccionales y el conjunto de átomos definiendo planos en la molécula y calcula los ángulos de torsión alrededor de los enlaces, las ecuaciones de mínimos cuadrados -- para los diferentes planos, desviaciones de los átomos fijados al plano y los ángulos entre planos.

T A B L A 1

Coordenadas Fraccionales ($\times 10^4$) para Atomos no Hidrógenos
 ($\times 10^3$) para Atomos de Hidrógeno

Atomo	X	Y	Z
O(14)	4754(3)	3591(4)	1380(2)
O(15)	2228(4)	5624(4)	115(2)
N (1)	1875(4)	-28(5)	7171(2)
C (2)	2151(5)	817(6)	5955(3)
C (3)	272(5)	1974(5)	5460(3)
C (4)	-1298(5)	1862(5)	6422(3)
C (5)	-3498(6)	2720(5)	6487(3)
C (6)	-4573(6)	2326(6)	7577(4)
C (7)	-3494(7)	1101(7)	8603(4)
C (8)	-1327(7)	195(5)	8581(3)
C (9)	-244(5)	601(5)	7474(3)
C(10)	-165(5)	3188(5)	4185(3)
C(11)	1777(5)	3062(5)	3337(3)
C(12)	1137(5)	4365(5)	2087(3)
C(13)	2889(5)	4461(5)	1183(3)
H (1)	290(5)	-89(5)	764(3)
H (2)	347(5)	52(4)	561(3)
H (5)	-423(4)	355(4)	576(2)
H (6)	-615(5)	299(5)	762(3)
H (7)	-412(6)	76(5)	939(3)
H (8)	-55(5)	-77(4)	923(3)
H(10A)	-99(4)	277(4)	387(2)
H(10B)	-155(4)	467(4)	424(2)
H(11A)	264(4)	167(3)	327(2)
H(11B)	272(4)	344(4)	372(2)
H(12A)	20(4)	572(4)	217(2)
H(12B)	29(4)	396(4)	170(2)
H (15)	322(6)	588(6)	-34(4)

T A B L A 2

Parámetros Térmicos Anisotrópicos ($\times 10^3$) para Átomos no Hidrógenos
Isotrópicos [$U \times 10^3$ ($\text{\AA}^2$)] para Átomos de Hidrógeno

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{12}	U_{23}
O(14)	49(1)	71(1)	46(1)	-24(1)	-7(1)	19(1)
O(15)	55(1)	91(1)	44(1)	-44(1)	-15(1)	27(1)
N (1)	49(1)	76(2)	54(2)	-22(1)	-19(1)	15(10)
C (2)	38(2)	72(2)	55(2)	-20(2)	-1(1)	5(2)
C (3)	39(2)	47(2)	42(2)	-16(1)	-1(1)	-4(1)
C (4)	39(2)	40(2)	36(2)	-13(1)	-1(1)	-3(1)
C (5)	48(2)	56(2)	55(2)	-16(2)	-22(1)	1(2)
C (6)	55(2)	76(3)	78(3)	-23(2)	16(2)	-5(2)
C (7)	85(3)	77(3)	52(2)	-38(2)	24(2)	-10(2)
C (8)	87(3)	53(2)	37(2)	-32(2)	-4(2)	2(1)
C (9)	54(2)	48(2)	42(2)	-22(2)	-6(1)	1(1)
C(10)	39(2)	52(2)	41(2)	-17(1)	1(1)	3(1)
C(11)	48(2)	42(2)	38(2)	-19(1)	-6(1)	5(1)
C(12)	40(2)	51(2)	44(2)	-21(1)	-5(1)	1(1)
C(13)	50(2)	50(2)	41(2)	-25(1)	-5(1)	1(1)
H (1)	99(10)					
H (2)	58(9)					
H (5)	61(8)					
H (6)	89(10)					
H (7)	99(10)					
H (8)	63(8)					
H(10A)	56(8)					
H(10B)	54(8)					
H(11A)	35(7)					
H(11B)	49(8)					
H(12A)	45(7)					
H(12B)	47(7)					
H (15)	108(11)					

U_{ij} son los coeficientes en la expresión:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}k\ell b^{*}c^{*})]$$

T A B L A 3. Factores de estructura observados y calculados.

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
1	0	0	289	296	2	3	0	108	106	-5	-7	1	20	-13	2	-3	1	104	104	6	0	1	39	36
3	0	0	94	-91	3	3	0	156	-157	-4	-7	1	20	20	3	-3	1	32	-34	-4	1	1	38	-39
4	0	0	74	76	4	3	0	39	35	0	-7	1	32	32	5	-3	1	57	-57	-3	1	1	252	244
5	0	0	41	45	5	3	0	60	60	-6	-6	1	26	-23	-6	-2	1	25	-21	-2	1	1	62	64
6	0	0	60	67	6	3	0	143	142	-5	-6	1	27	-19	-5	-2	1	84	85	-1	1	1	267	-278
-5	1	0	76	82	-4	4	0	87	-86	-4	-6	1	23	11	-4	-2	1	177	171	0	1	1	121	-128
-4	1	0	73	-67	-3	4	0	39	-41	-1	-6	1	111	-110	-3	-2	1	256	250	1	1	1	187	189
-3	1	0	52	-52	-1	4	0	71	68	0	-6	1	78	-81	-2	-2	1	173	-169	2	1	1	298	300
-2	1	0	84	81	0	4	0	46	41	1	-6	1	63	-67	-1	-2	1	31	26	3	1	1	26	-30
-1	1	0	83	83	1	4	0	36	34	-7	-5	1	22	-24	0	-2	1	80	-82	4	1	1	280	-274
0	1	0	49	51	2	4	0	97	-97	-6	-5	1	64	-66	1	-2	1	122	119	5	1	1	22	26
1	1	0	238	243	3	4	0	62	60	-5	-5	1	32	35	2	-2	1	39	-38	6	1	1	44	51
2	1	0	127	-128	4	4	0	126	122	-4	-5	1	97	-95	3	-2	1	19	13	-2	2	1	144	140
3	1	0	108	102	5	4	0	34	32	-2	-5	1	36	-38	4	-2	1	108	-111	-1	2	1	50	48
4	1	0	33	-30	7	4	0	22	26	-1	-5	1	24	26	5	-2	1	32	-30	0	2	1	784	801
5	1	0	35	33	-3	5	0	35	-37	0	-5	1	21	-22	-6	-1	1	71	69	1	2	1	443	451
6	1	0	23	24	-2	5	0	28	34	2	-5	1	85	-85	-2	-1	1	110	108	2	2	1	87	-86
7	1	0	26	-18	-1	5	0	20	20	3	-5	1	32	-31	-1	-1	1	19	-13	3	2	1	37	32
-5	2	0	21	29	0	5	0	27	28	-6	-4	1	71	-69	0	-1	1	341	-352	4	2	1	70	-69
-3	2	0	129	-127	1	5	0	46	50	-5	-4	1	37	-37	1	-1	1	206	208	6	2	1	63	65
-2	2	0	172	-163	3	5	0	66	-68	-4	-4	1	30	28	2	-1	1	118	121	7	2	1	81	81
-1	2	0	51	48	4	5	0	57	-60	-3	-4	1	96	-92	4	-1	1	68	-66	-5	3	1	31	36
0	2	0	90	96	7	5	0	55	60	-1	-4	1	70	71	5	-1	1	28	-27	-4	3	1	25	24
1	2	0	270	276	-2	6	0	22	-21	0	-4	1	71	-68	-6	0	1	99	-99	-3	3	1	21	22
2	2	0	295	-297	1	6	0	59	59	2	-4	1	21	-13	-5	0	1	80	-83	-2	3	1	32	31
3	2	0	67	69	2	6	0	86	86	3	-4	1	41	-43	-4	0	1	46	42	-1	3	1	41	-39
4	2	0	29	16	3	6	0	44	-43	-6	-3	1	44	41	-3	0	1	102	97	0	3	1	80	-85
5	2	0	47	-45	4	6	0	31	-26	-5	-3	1	142	-137	-2	0	1	123	121	1	3	1	316	325
6	2	0	138	-138	5	6	0	26	-20	-4	-3	1	96	-98	-1	0	1	36	39	2	3	1	98	93
-5	3	0	30	24	6	6	0	25	-19	-3	-3	1	148	-155	0	0	1	28	-31	3	3	1	120	-123
-3	3	0	21	-15	0	7	0	19	12	-2	-3	1	120	121	1	-	1	635	-650	4	3	1	30	-27
-1	3	0	23	22	2	7	0	25	-22	-1	-3	1	35	-37	2	0	1	78	-77	6	3	1	53	57
0	3	0	125	132	4	7	0	61	-60	0	-3	1	45	45	3	0	1	277	-261	7	3	1	38	-38
1	3	0	41	-41	3	8	0	24	-11	1	-3	1	134	-133	5	0	1	55	-52	-3	4	1	47	44
-2	4	1	70	-64	-6	-5	2	24	-3	3	-2	2	19	-18	-5	2	2	85	-85	3	5	2	69	-70
0	4	1	24	-22	-3	-5	2	110	110	5	-2	2	96	101	-4	2	2	31	-30	4	5	2	30	28
1	4	1	112	113	-	-5	2	50	53	-6	-1	2	50	43	-3	2	2	23	-22	7	5	2	62	-66
2	4	1	46	-44	2	-5	2	53	-49	-5	-1	2	173	-172	-2	2	2	88	87	0	6	2	20	-16
3	4	1	44	50	3	-5	2	63	61	-4	-1	2	144	-136	2	2	2	279	-276	3	6	2	34	31
4	4	1	49	-56	-7	-4	2	41	-38	-3	-1	2	108	-106	3	2	2	69	-65	4	6	2	10	-13
5	4	1	82	-83	-6	-4	2	61	-63	-2	-1	2	262	255	4	2	2	31	33	5	6	2	72	-71
6	4	1	93	-94	-4	-4	2	35	37	-1	-1	2	37	-37	5	2	2	67	-69	6	6	2	43	-45
-1	5	1	33	-33	-3	-4	2	55	55	0	-1	2	55	-57	6	2	2	42	-38	5	7	2	40	40
0	5	1	81	82	-2	-4	2	74	73	1	-1	2	273	-273	7	2	2	37	-32	6	7	2	31	29
2	5	1	43	39	-1	-4	2	137	-188	2	-1	2	64	63	-5	3	2	21	-22	2	8	2	20	-19
3	5	1	76	-74	0	-4	2	168	-165	3	-1	2	54	53	-4	3	2	59	-59	3	8	2	35	-39
4	5	1	24	16	1	-4	2	20	-32	5	-1	2	44	-46	-3	3	2	74	70	4	8	2	22	19
5	5	1	52	61	2	-4	2	29	-23	6	-1	2	48	-51	-2	3	2	86	86	-4	-7	3	59	65
6	5	1	107	108	-6	-3	2	98	-97	-5	0	2	109	108	-1	3	2	118	-111	-4	-6	3	89	-86
1	6	1	42	42	-5	-3	2	30	-24	-4	0	2	85	82	0	3	2	156	-163	-2	-6	3	42	43
2	6	1	24	-22	-4	-3	2	28	-35	-3	0	2	118	116	2	3	2	-40	-40	-1	-6	3	21	12
4	6	1	55	57	-3	-3	2	38	40	-2	0	2	57	-60	3	3	2	75	78	-6	-5	3	27	19
7	6	1	37	36	-2	-3	2	153	152	-1	0	2	251	251	4	3	2	126	-124	-5	-5	3	22	-17
0	7	1	21	4	-1	-3	2	25	21	0	0	2	236	-238	5	3	2	37	-39	-3	-5	3	31	-19
4	7	1	27	-26	0	-3	2	61	-55	1	0	2	202	-199	-2	4	2	79	77	-1	-5	3	67	67
5	7	1	34	29	1	-3	2	90	-86	2	0	2	119	-124	-1	4	2	129	129	1	-5	3	72	-73
2	8	1	63	64	2	-3	2	34	-35	3	0	2	87	75	0	4	2	58	63	2	-5	3	31	-28
4	8	1	22	-10	3	-3	2	66	-68	4	0	2	88	81	1	4	2	93	91	-6	-4	3	79	80

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-5	-7	2	43	-39	4	-3	2	51	54	5	0	2	49	-45	2	4	2	121	-122	-4	-4	3	46	44
-4	-7	2	25	20	-7	-2	2	-27	-31	-6	1	2	22	28	3	4	2	126	129	-2	-4	3	82	79
-3	-7	2	20	21	-6	-2	2	70	-70	-4	1	2	58	-56	4	4	2	40	-39	-1	-4	3	54	-53
-2	-7	2	21	23	-5	-2	2	41	-42	-3	1	2	69	71	5	4	2	47	-47	0	-4	3	117	119
-4	-6	2	29	33	-3	-2	2	146	-135	-1	1	2	108	105	6	4	2	25	20	1	-4	3	117	113
-3	-6	2	26	31	-2	-2	2	183	-176	0	1	2	367	-375	7	4	2	111	111	2	-4	3	129	127
-2	-6	2	51	48	-1	-2	2	169	166	1	1	2	54	-48	-2	5	2	26	22	3	-4	3	37	36
-1	-6	2	34	-38	0	-2	2	68	-69	2	1	2	92	96	0	5	2	36	-34	-5	-3	3	91	89
0	-6	2	31	38	1	-2	2	75	-70	4	1	2	50	-47	1	5	2	18	-15	-4	-3	3	98	-99
1	-6	2	59	61	2	-2	2	101	-103	6	1	2	70	-74	2	5	2	81	86	-3	-3	3	150	143
-2	-3	3	85	82	-1	0	3	204	199	5	3	3	125	123	0	-5	4	41	-41	-5	0	4	67	68
-1	-3	3	161	158	0	0	3	20	20	6	3	3	24	-18	-3	-4	4	68	-65	-4	0	4	82	80
0	-3	3	35	-35	1	0	3	29	-30	7	3	3	37	-43	-1	4	4	91	-89	-3	0	4	36	-38
2	-3	3	58	-56	2	0	3	218	-210	-3	4	3	38	-36	0	-4	4	85	84	-2	0	4	55	56
3	-3	3	109	109	4	0	3	21	20	-2	4	3	25	25	2	-4	4	48	-52	-1	0	4	190	187
4	-3	3	58	66	5	0	3	189	145	-1	4	3	28	-31	3	-4	4	136	-131	0	0	4	182	-179
-6	-2	3	37	-38	6	0	3	37	39	1	4	3	399	-397	-6	-3	4	47	43	1	0	4	37	35
-5	-2	3	60	56	-1	1	3	80	-76	2	4	3	333	-334	-5	-3	4	25	40	2	0	4	21	20
-4	-2	3	54	50	-4	1	3	74	-78	3	4	3	22	32	-4	-3	4	29	-25	3	0	4	55	46
-3	-2	3	29	-27	-3	1	3	34	-29	5	4	3	23	28	-2	-3	4	127	-127	4	0	4	23	34
-2	-2	3	140	133	-2	1	3	34	37	7	4	3	36	-39	-1	-3	4	79	79	5	0	4	46	51
-1	-2	3	76	-75	0	1	3	49	-54	-3	5	3	26	-14	0	-3	4	81	-83	6	0	4	68	-72
0	-2	3	269	-259	1	1	3	111	111	-1	5	3	24	-26	1	-3	4	61	-60	-5	1	4	68	-65
1	-2	3	48	45	2	1	3	182	-180	0	5	3	34	-37	2	-3	4	55	-56	-4	1	4	120	122
2	-2	3	37	-38	3	1	3	50	-48	2	5	3	125	-131	3	-3	4	78	77	-3	1	4	140	134
4	-2	3	54	57	5	1	3	51	45	3	5	3	57	-57	4	-3	4	37	-40	-2	1	4	152	150
5	-2	3	30	31	-5	2	3	71	74	4	5	3	40	37	-6	-2	4	38	43	-1	1	4	80	-87
-6	-1	3	23	-21	-4	2	3	88	91	7	5	3	40	-42	-5	-2	4	88	93	1	1	4	23	-16
-5	-1	3	94	-100	-2	2	3	55	-55	-2	6	3	20	-8	-4	-2	4	47	46	2	1	4	195	196
-4	-1	3	108	107	-1	2	3	100	101	-1	-6	3	49	50	-2	-2	4	56	-50	3	1	4	44	-48
-3	-1	3	87	82	0	2	3	70	71	2	6	3	53	-60	-1	-2	4	75	-77	4	1	4	61	-67
-2	-1	3	362	353	1	2	3	259	-267	7	6	3	58	64	0	-2	4	255	249	6	1	4	42	54
-1	-1	3	19	-18	2	2	3	127	115	1	7	3	32	-31	1	-2	4	306	293	-4	2	4	50	-55
0	-1	3	35	38	3	2	3	57	58	3	7	3	22	-21	2	-2	4	77	77	-3	2	4	65	-68
1	-1	3	168	-161	4	2	3	239	234	6	7	3	32	-24	3	-2	4	36	29	-2	2	4	143	-146
2	-1	3	120	117	5	2	3	22	13	5	8	3	28	-33	-5	-1	4	112	112	-1	2	4	43	41
3	-1	3	138	-134	7	2	3	40	-48	-4	-6	4	25	23	-4	-1	4	32	27	0	2	4	44	-45
4	-1	3	41	47	-3	3	3	29	23	-3	-6	4	123	122	-3	-1	4	23	22	1	2	4	41	37
5	-1	3	20	4	-2	3	3	87	-90	-2	-6	4	36	-44	-2	-1	4	63	64	2	2	4	49	46
6	-1	3	36	38	0	3	3	42	45	-6	-5	4	33	39	-1	-1	4	71	-68	3	2	4	21	20
-6	0	3	32	-29	1	3	3	31	-31	-5	-5	4	100	102	2	-1	4	108	97	4	2	4	30	-22
-4	0	3	40	-42	2	3	3	91	-96	-4	-5	4	92	94	3	-1	4	48	46	6	2	4	72	68
-3	0	3	151	-143	3	3	3	117	-121	-3	-5	4	27	-19	4	-1	4	107	108	-4	3	4	28	-32
-2	0	3	365	-353	4	3	3	39	-42	-2	-5	4	41	-39	5	-1	4	52	-48	-2	3	4	47	-45
-1	3	4	36	-37	0	7	4	19	-15	0	-2	5	92	92	-2	2	4	34	30	-2	-5	6	95	94
0	3	4	48	-54	3	7	4	53	-51	2	-2	5	86	-79	-1	2	5	187	187	-1	-5	6	110	109
1	3	4	206	213	4	7	4	33	21	3	-2	5	173	-172	0	2	5	109	-112	0	-5	6	21	23
3	3	4	34	-85	2	8	4	22	-8	4	-2	5	56	-63	2	2	5	37	37	1	-5	6	23	-21
4	3	4	35	-38	-2	-6	5	86	-85	-5	-1	5	25	28	3	2	5	118	116	-5	-4	6	21	-14
5	3	4	64	62	-1	-6	5	32	-35	-4	-1	5	77	-75	6	2	5	98	-103	-4	-4	6	38	-39
7	3	4	32	43	-5	-5	5	43	-44	-3	-1	5	111	104	7	2	5	45	-47	-3	-4	6	24	24
-3	4	4	27	26	-4	-5	5	47	-52	-2	-1	5	141	-132	-4	3	5	53	49	-2	-4	6	167	-164
-1	4	4	42	-42	-3	-5	5	107	-108	-1	-1	5	113	-106	-3	3	5	107	107	-1	-4	6	23	11
0	4	4	34	32	-2	-5	5	83	-78	0	-1	5	225	-215	-2	3	5	45	48	-5	-3	6	47	-42
1	4	4	79	-84	-1	-5	5	27	-29	1	-1	5	39	-36	0	3	5	20	-19	-4	-3	6	136	-145
2	4	4	293	298	0	-5	5	23	-19	3	-1	5	79	77	1	3	5	29	28	-3	-3	6	143	150
3	4	4	129	124	1	-5	5	40	-45	4	-1	5	79	-82	3	3	5	106	104	-2	-3	6	33	-23
4	4	4	88	91	-6	-4	5	39	-39	5	-1	5	79	-84	7	3	5	32	36	-1	-3	6	35	29
5	4	4	25	25	-3	-4	5	175	173	-5	0	5	67	75	-3	4	5	58	-60	0	-3	6	21	-16
6	4	4	32	25	-1	-4	5	128	-131	-3	0	5	41	-34	-2	4	5	28	-29	1	-3	6	89	-92
-3	5	4	28	28	0	-4	5	23	-25	-1	0	5	135	-132	0	4	5	23	-25	3	-3	6	43	50
-2	5	4	36	-31	1	-4	5	23	24	0	0	5	85	84	1	4	5	49	-52	-5	-2	6	28	-15
-1	5	4	60	-60	2	-4	5	29	35	1	0	5	353	346	2	4	5	126	131	-3	-2	6	50	46
0	5	4	50	42	3	-4	5	23	7	2	0	5	36	32	4	4	5	19	-27	-2	-2	6	120	118
1	5	4	66	67	-4	-3	5	57	61	3	0	5	41	39	5	4	4	111	-110	-1	-2	6	75	-77
2	5	4	19	-13	-3	-3	5	29	27	6	0	5	42	-37	1	5	5	24	19	0	-2	6	59	58
3	5	4	33	-25	-1	-3	5	47	-46	-4	1	5	109	114	2	5	5	35	40	1	-2	6	74	-75

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
4	5	4	40	-39	0	-3	5	94	-91	-3	1	5	46	-48	4	5	5	20	25	4	-2	6	119	119
5	5	4	70	65	1	-3	5	33	40	-1	1	5	248	-243	5	5	5	34	31	-5	-1	6	34	-35
6	5	4	40	38	2	-3	5	70	70	0	1	5	34	-35	6	5	5	24	-24	-4	-1	6	41	-47
-1	6	4	28	-24	3	-3	5	73	72	1	1	5	24	-22	7	5	5	23	21	-3	-1	6	42	47
0	6	4	50	-49	4	-3	5	40	-42	2	1	5	205	197	1	6	5	21	-9	-1	-1	6	88	82
1	6	4	67	-67	-6	-2	5	26	-5	3	1	5	36	-36	2	6	5	145	144	0	-1	6	165	-161
2	6	4	124	-126	-5	-2	5	60	-67	4	1	5	94	93	3	6	5	170	170	1	-1	6	35	40
3	6	4	21	18	-4	-2	5	35	37	5	1	5	39	-37	4	6	5	26	19	2	-1	6	96	93
4	6	4	24	-20	-3	-2	5	53	-52	-5	2	5	33	30	1	7	5	34	30	3	-1	6	126	125
5	6	4	20	10	-2	-2	5	56	-49	-4	2	5	35	32	3	7	5	25	28	4	-1	6	60	-62
6	6	4	28	26	-1	-2	5	172	-171	-3	2	5	21	17	-3	-5	6	63	-68	-5	0	6	34	-36
-4	0	6	74	-76	5	3	6	26	29	-1	-2	7	53	-49	6	1	7	50	54	-2	-3	8	96	95
-3	0	6	25	-34	7	3	6	26	-24	0	-2	7	172	173	-4	2	7	68	-70	-1	-3	8	37	-42
-2	0	6	19	-11	-2	4	6	29	27	1	-2	7	40	38	-3	2	7	33	-31	0	3	8	77	-81
-1	0	6	33	-27	-1	4	6	83	80	2	-2	7	42	-38	-1	-2	7	21	18	1	-3	8	21	-19
0	0	6	32	33	0	4	6	19	-16	3	-2	7	41	-50	0	2	7	63	66	2	-3	8	45	38
1	0	6	108	-103	1	4	6	24	-22	4	-2	7	28	18	2	2	7	207	-202	-4	-2	8	28	34
2	0	6	236	-227	3	4	6	23	14	-4	-1	7	61	-74	3	2	7	73	-72	-3	-2	8	50	54
3	0	6	118	-114	6	4	6	25	-29	-3	-1	7	108	-116	4	2	7	30	-35	-2	-2	8	81	-80
4	0	6	51	-48	7	4	6	65	-62	-2	-1	7	58	-56	-3	3	7	82	-82	-1	-2	8	128	127
6	0	6	28	-27	0	5	6	25	10	-1	-1	7	42	39	-1	3	7	39	-42	0	-2	8	40	44
-5	1	6	22	5	2	5	6	57	-58	0	-1	7	31	32	0	3	7	61	61	1	-2	8	60	62
-4	1	6	75	-73	4	5	6	45	41	1	-1	7	39	39	3	3	7	92	-92	-3	-1	8	107	107
-1	1	6	132	-128	0	6	6	23	13	2	-1	7	41	-41	5	3	7	63	-62	-2	-1	8	135	134
0	1	6	54	-51	2	6	6	45	45	4	-1	7	69	-66	-3	4	7	34	-34	-1	-1	8	90	93
1	1	6	62	-56	3	6	6	52	-51	-4	0	7	34	37	0	4	7	80	-80	0	-1	8	30	33
2	1	6	47	48	4	6	6	42	-46	-3	0	7	34	-35	1	4	7	23	34	1	-1	8	35	33
3	1	6	32	-29	5	6	6	54	-50	-2	0	7	49	51	2	4	7	22	16	2	-1	8	87	91
4	1	6	25	-23	6	6	6	25	-26	-1	0	7	37	31	3	4	7	32	-24	4	-1	8	76	-76
5	1	6	116	-119	5	7	6	23	15	0	0	7	153	150	4	4	7	40	-38	-2	0	8	70	-69
-4	2	6	26	-20	-2	-5	7	63	58	1	0	7	60	-57	5	4	7	23	-16	-1	0	8	130	-128
-3	2	6	64	-67	-4	-4	7	28	44	2	0	7	65	-60	6	4	7	29	-26	0	0	8	127	129
-1	2	6	28	-25	-2	-4	7	45	-48	3	0	7	28	20	-2	5	7	73	-68	1	0	8	22	20
0	2	6	115	-114	-1	4	7	89	92	4	0	7	161	163	-1	5	7	31	-38	2	0	8	25	31
1	2	6	110	108	0	-4	7	45	49	5	0	7	73	77	0	5	7	25	-11	3	0	8	25	-31
5	2	6	27	-25	1	-4	7	82	86	-4	1	7	41	-44	4	5	7	30	-36	5	0	8	59	-60
6	2	6	63	-66	2	-4	7	53	-58	-3	1	7	36	31	5	5	7	24	6	-3	1	8	24	-7
-4	3	6	65	61	-2	-3	7	115	113	-2	1	7	48	-48	-1	6	7	27	24	-2	1	8	57	-55
-3	3	6	45	-44	-1	-3	7	160	163	-1	1	7	92	87	0	6	7	25	11	0	1	8	28	-31
-2	3	6	68	-69	0	-3	7	76	79	0	1	7	31	28	2	6	7	25	14	1	1	8	127	128
-1	3	6	89	-85	2	-3	7	43	43	1	1	7	69	70	3	6	7	40	-38	3	1	8	58	-66
0	3	6	21	-22	3	-3	7	34	-35	2	1	7	57	59	6	6	7	29	26	4	1	8	116	-116
2	3	6	68	73	-5	-2	7	31	27	3	1	7	49	43	-2	-4	8	21	5	-3	2	8	38	43
3	3	6	40	-34	-3	-2	7	22	-19	4	1	7	53	-50	-1	-4	8	23	-25	0	2	8	60	58
4	3	6	20	14	-2	-2	7	197	-199	5	1	7	20	14	-4	-3	8	24	27	1	2	8	23	22
3	2	8	85	86	0	-3	9	32	-31	5	1	9	28	26	-3	0	10	29	-22	5	3	10	51	56
4	2	8	108	106	1	-3	9	65	-62	-1	2	9	46	-45	-2	0	10	46	-51	1	4	10	20	-23
5	2	8	77	75	-2	-2	9	21	-18	1	2	9	41	-40	-1	0	10	66	69	3	4	10	27	18
0	3	8	84	83	-1	-2	9	45	50	3	2	9	42	40	0	0	10	57	-61	5	4	10	53	-58
1	3	8	31	38	0	-2	9	65	-68	5	2	9	94	-96	1	0	10	64	-64	3	5	10	31	-25
2	3	8	44	43	2	-2	9	72	-75	0	3	9	35	-39	2	0	10	80	-82	2	6	10	24	-23
4	3	8	25	-9	-2	-1	9	44	46	3	3	9	37	-38	-2	1	10	38	-35	3	6	10	30	28
6	3	8	73	76	-1	-1	9	50	-49	4	3	9	59	-58	-1	1	10	53	-56	-1	-1	11	34	-31
-2	4	8	32	31	0	-1	9	158	-164	-2	4	9	29	25	0	1	10	99	-99	0	0	11	27	-24
0	4	8	21	23	1	-1	9	91	-93	3	4	9	81	79	1	1	10	73	-77	1	0	11	40	34
1	4	8	55	58	-3	0	9	30	28	4	4	9	64	63	2	1	10	27	-24	-1	1	11	42	-40
2	4	8	63	-60	-1	0	9	108	114	5	4	0	33	40	3	1	10	37	-38	1	1	11	82	87
3	4	8	41	-38	0	0	9	82	84	0	5	9	27	25	-1	2	10	35	41	2	1	11	61	60
-1	5	8	37	28	1	0	9	94	-91	1	6	9	37	38	0	2	10	91	92	3	1	11	29	-23
0	5	8	35	35	2	0	9	26	-21	3	6	9	28	-24	1	2	10	80	-80	0	2	11	35	-38
1	5	8	29	25	4	0	9	34	28	-2	-2	10	26	-28	2	2	10	47	-44	1	2	11	65	-73
3	5	8	34	-34	-3	1	9	71	74	0	-2	10	20	18	4	2	10	29	26	0	3	11	53	-55
0	6	8	34	-38	-2	1	9	110	111	-3	-1	10	27	-27	-1	3	10	48	48	1	3	11	28	-27
4	6	8	25	-18	-1	1	9	67	68	-2	-1	10	29	22	2	3	10	56	-55	1	4	11	27	-9
-2	-3	9	39	48	3	1	9	43	38	-1	-1	10	63	-63	4	3	10	27	23	2	4	11	21	-17

3.- RESULTADOS

3-1 DATOS DEL CRISTAL.

Acido 4-(3-Indolil) Butírico, $C_{12}H_{13}NO_2$

Peso Molecular = 203.23

Sistema cristalino Triclínico

Dimensiones de la celda unitaria:

$$\underline{a} = 7.079(5) \quad , \quad \underline{b} = 7.672(2) \quad , \quad \underline{c} = 11.133(1) \text{Å}$$

$$\alpha = 75.86(1) \quad , \quad \beta = 80.43(2) \quad , \quad \gamma = 63.29(3)^\circ$$

$$\text{Volumen de la celda} = 522.7 \text{ Å}^3$$

Parámetros recíprocos:

$$a^* = 0.158 \quad , \quad b^* = 0.148 \quad , \quad c^* = 0.092 \text{Å}^{-1}$$

$$\alpha^* = 101.10 \quad , \quad \beta^* = 93.72 \quad , \quad \gamma^* = 115.31^\circ$$

Grupo espacial $P\bar{1}$

La densidad del cristal medida por flotación en una mezcla de benceno y bromoformo corresponde a:

$$D_m = 1.32 \text{ g.cm}^{-3}$$

El número de moléculas (Z) en la celda unitaria fué calculada en la ecuación:

$$Z = \frac{\rho_x \cdot V_x}{1.66 \cdot W}$$

donde ρ_x es la densidad del cristal, V_x es el volumen de la celda y W es el peso molecular.

Se obtuvieron dos moléculas por celda unitaria ($Z=2$).

La densidad calculada en la misma ecuación resultó ser:

$$D_c = 1.32 \text{ g.cm}^{-3}.$$

3-2 CONFIGURACION DE LA MOLECULA.

La molécula de IBA consiste de dos partes: El anillo indol y una cadena lateral de tres carbonos metilenos - - (grupo butírico) con un ácido carboxilo terminal. La numeración de los átomos en el anillo indol se hizo de acuerdo a - las reglas internacionales y el resto de la molécula fué numerada en la forma más conveniente. La configuración de la molécula es ilustrada en la Figura 8.

La molécula se caracteriza por tres planos a través de: (1) el anillo indol; (2) el grupo butírico y (3) el grupo ácido. El plano a través del anillo indol es expresado por la ecuación $-0.499 X - 0.856 Y - 0.289 Z = -4.648$ en espacio ortogonal de Ångström. La desviación media (rms) de los átomos fijados al plano es 0.008 Å, dicho valor se encuentra dentro de los límites de error experimental. Considerando los anillos - de 6 y 5 miembros en planos separados, se encuentra que las normales a los dos planos hacen un ángulo de 0.83° lo cual nos indica la planaridad del anillo indol.

Considerando el plano promedio para el grupo butírico el C(11) está desviado 0.030 Å fuera del plano. Esto es significativo con la desviación media de los átomos definiendo el - plano, la cual presentó el valor más alto (0.019 Å). El plano

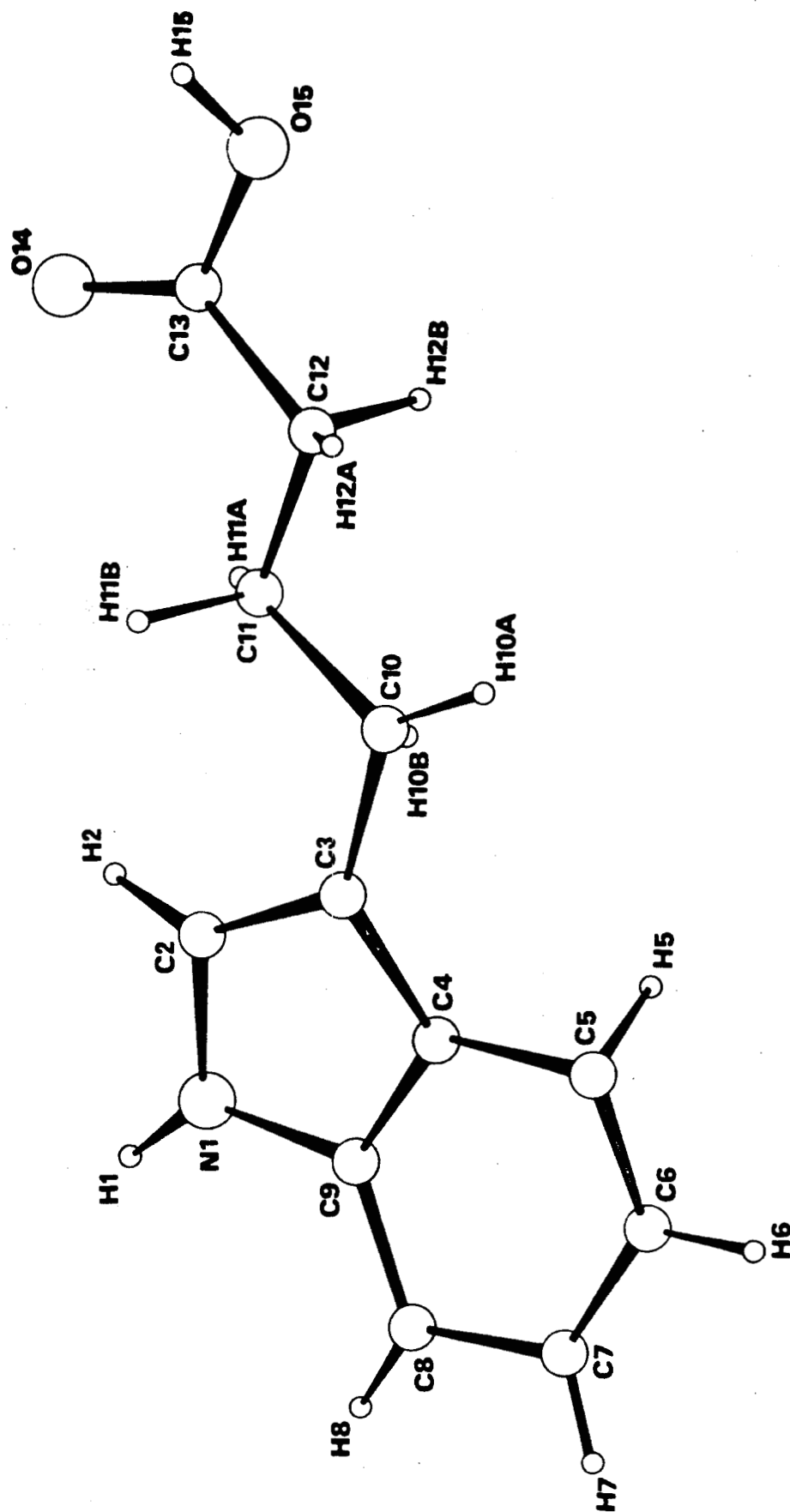


Figura 8.- Configuración molecular del Acido 4-(3-Indolil) Butírico (IBA).

formado por los átomos del grupo butírico se encuentra rotado en 2.0° con respecto al plano del anillo indol. El ángulo de torsión para el conjunto de átomos C(4)-C(3)-C(10)-C(11) es 179.6° y la posición del átomo de nitrógeno en relación al átomo de carbono α , C(12), da un ángulo de torsión C(10)-C(11)-C(12)-C(13) de 176.0° . Los dos ángulos de torsión en el grupo butírico corresponden al tipo Antiperiplanar, según la clasificación de acuerdo a la IUPAC (1970)⁽¹⁴⁾.

El grupo ácido carboxilo adopta el motivo Synplanar⁽¹⁵⁾ y la desviación media de los átomos fijados al plano ($0.002 \text{ \AA}$) demuestra que los átomos se encuentran casi en el mismo plano. El conjunto de átomos O(14)-C(13)-O(15)-H(15) forman un ángulo de torsión Synperiplanar⁽¹⁴⁾ de -12.0° . El ángulo diedro entre las normales a los planos del grupo ácido carboxilo y el anillo indol es 3.9° mientras que el ángulo entre los planos definidos por el grupo butírico y el grupo ácido resultó de 1.5° . Las ecuaciones de mínimos cuadrados de todos los planos y las desviaciones de los átomos fijados al plano son dadas en la Tabla 4.

3-3 DISTANCIAS INTERATOMICAS Y ANGULOS DE ENLACE.

Las longitudes y ángulos de enlace con sus respectivas desviaciones estándar son listadas en las Tablas 5 y 6 e ilustradas en las Figuras 9 y 10.

En el anillo de 6 miembros, los enlaces C-C tienen una longitud promedio de $1.380(12) \text{ \AA}$. Dicho valor es significativamente mayor que la longitud de los enlaces C(6)-C(5) y C(7)-C(8) con dimensiones de $1.365(6)$ y $1.369(7) \text{ \AA}$ respectivamente.

Ecuación de los planos con formula $\ell X + m Y + n Z = d$
 X, Y y Z son las coordenadas cartesianas a lo largo de a, b y c*
 ℓ , m y n son la dirección de los cosenos

Plano	Atomos	ℓ	m	n	$d(\text{\AA})$	rms($\text{\AA}$)
1	N(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6) C(7)C(8)C(9)	-0.429	-0.856	-0.289	-4.648	0.008
2	C(3)C(10)C(11)C(12)C(13)	-0.408	-0.857	-0.316	-4.765	0.019
3	C(12)C(13)O(14)O(15)	-0.388	-0.859	-0.334	-4.746	0.002

Desviaciones ($\text{\AA}$) de los átomos fijados al plano

Atomos	Plano 1	Atomos	Plano 2	Atomos	Plano 3
N(1)	0.002	C(3)	-0.013	C(12)	-0.001
C(2)	-0.008	C(10)	-0.007	C(13)	0.003
C(3)	-0.005	C(11)	0.030	O(14)	-0.001
C(4)	0.005	C(12)	0.013	O(15)	-0.001
C(5)	0.006				
C(6)	-0.005				
C(7)	-0.015				
C(8)	0.005				
C(9)	0.010				

Angulos entre planos

Planos	Angulo ($^{\circ}$)
1 - 2	2.0
2 - 3	1.5
1 - 3	3.9

T A B L A 5

Longitudes de enlace ($\text{\AA}$) con desviaciones estándar en paréntesis

N(1) - C(2)	1.375(5)
C(2) - C(3)	1.344(6)
C(3) - C(4)	1.427(5)
C(4) - C(5)	1.389(6)
C(5) - C(6)	1.365(6)
C(6) - C(7)	1.376(7)
C(7) - C(8)	1.369(7)
C(8) - C(9)	1.385(5)
C(9) - N(1)	1.364(5)
C(9) - C(4)	1.398(5)
C(10) - C(3)	1.491(5)
C(10) - C(11)	1.512(5)
C(11) - C(12)	1.505(5)
C(12) - C(13)	1.480(5)
C(13) - O(14)	1.213(5)
C(13) - O(15)	1.312(5)
N(1) - H(1)	0.87(3)
C(2) - H(2)	0.89(3)
C(5) - H(5)	0.96(3)
C(6) - H(6)	0.99(4)
C(7) - H(7)	0.95(4)
C(10) - H(10A)	0.92(3)
C(10) - H(10B)	1.05(3)
C(11) - H(11A)	0.97(3)
C(11) - H(11B)	1.03(3)
C(12) - H(12A)	0.97(3)
C(12) - H(12B)	0.97(3)
O(15) - H(15)	0.87(4)

Angulos de enlace ($^{\circ}$) con desviaciones estándar en paréntesis

C(9) - N(1) - C(2)	108.4(3)
N(1) - C(2) - C(3)	110.7(4)
C(2) - C(3) - C(4)	106.1(3)
C(3) - C(4) - C(9)	107.6(3)
C(4) - C(5) - C(6)	119.3(4)
C(5) - C(6) - C(7)	120.5(4)
C(6) - C(7) - C(8)	122.5(5)
C(7) - C(8) - C(9)	116.8(4)
C(8) - C(9) - N(1)	130.6(4)
C(8) - C(9) - C(4)	122.0(4)
C(9) - C(4) - C(5)	118.9(3)
C(10) - C(3) - C(2)	128.6(4)
C(10) - C(3) - C(4)	125.3(3)
C(11) - C(10) - C(3)	115.1(3)
C(12) - C(11) - C(10)	110.2(3)
C(13) - C(12) - C(11)	115.9(3)
O(14) - C(13) - C(12)	125.1(3)
O(15) - C(13) - C(12)	112.9(3)
O(15) - C(13) - O(14)	121.9(3)
H(1) - N(1) - C(2)	124.9(27)
H(1) - N(1) - C(9)	126.6(27)
H(2) - C(2) - N(1)	118.6(23)
H(2) - C(2) - C(3)	130.7(23)
H(5) - C(5) - C(4)	119.6(21)
H(5) - C(5) - C(6)	121.0(21)
H(6) - C(6) - C(5)	118.6(23)
H(6) - C(6) - C(7)	120.9(23)
H(7) - C(7) - C(6)	125.7(26)
H(7) - C(7) - C(8)	111.8(26)
H(8) - C(8) - C(7)	123.9(22)
H(8) - C(8) - C(9)	119.0(22)
H(10A) - C(10) - C(3)	105.3(21)
H(10A) - C(10) - C(11)	112.2(21)
H(10B) - C(10) - C(9)	109.3(18)
H(10B) - C(10) - H(10A)	104.3(28)
H(10B) - C(20) - C(11)	110.0(18)
H(11A) - C(11) - C(10)	108.5(17)
H(11A) - C(11) - C(12)	111.5(17)
H(11B) - C(11) - C(10)	110.8(17)
H(11B) - C(11) - H(11A)	104.5(25)
H(11B) - C(11) - H(12)	111.1(18)
H(12A) - C(12) - C(11)	110.5(18)
H(12A) - C(12) - C(13)	106.4(19)
H(12B) - C(12) - C(11)	111.0(18)
H(12B) - C(12) - H(12A)	104.6(27)
H(12B) - C(12) - C(13)	107.7(18)
H(10B) - H(10A) - C(10)	40.6(19)
H(10A) - H(10B) - C(10)	35.0(17)
H(11B) - H(11A) - C(11)	39.0(16)
H(11A) - H(11B) - C(11)	36.5(16)
H(12B) - H(12A) - C(12)	37.7(17)
H(12A) - H(12B) - C(12)	37.7(17)
H(15) - O(15) - C(13)	112.3(31)

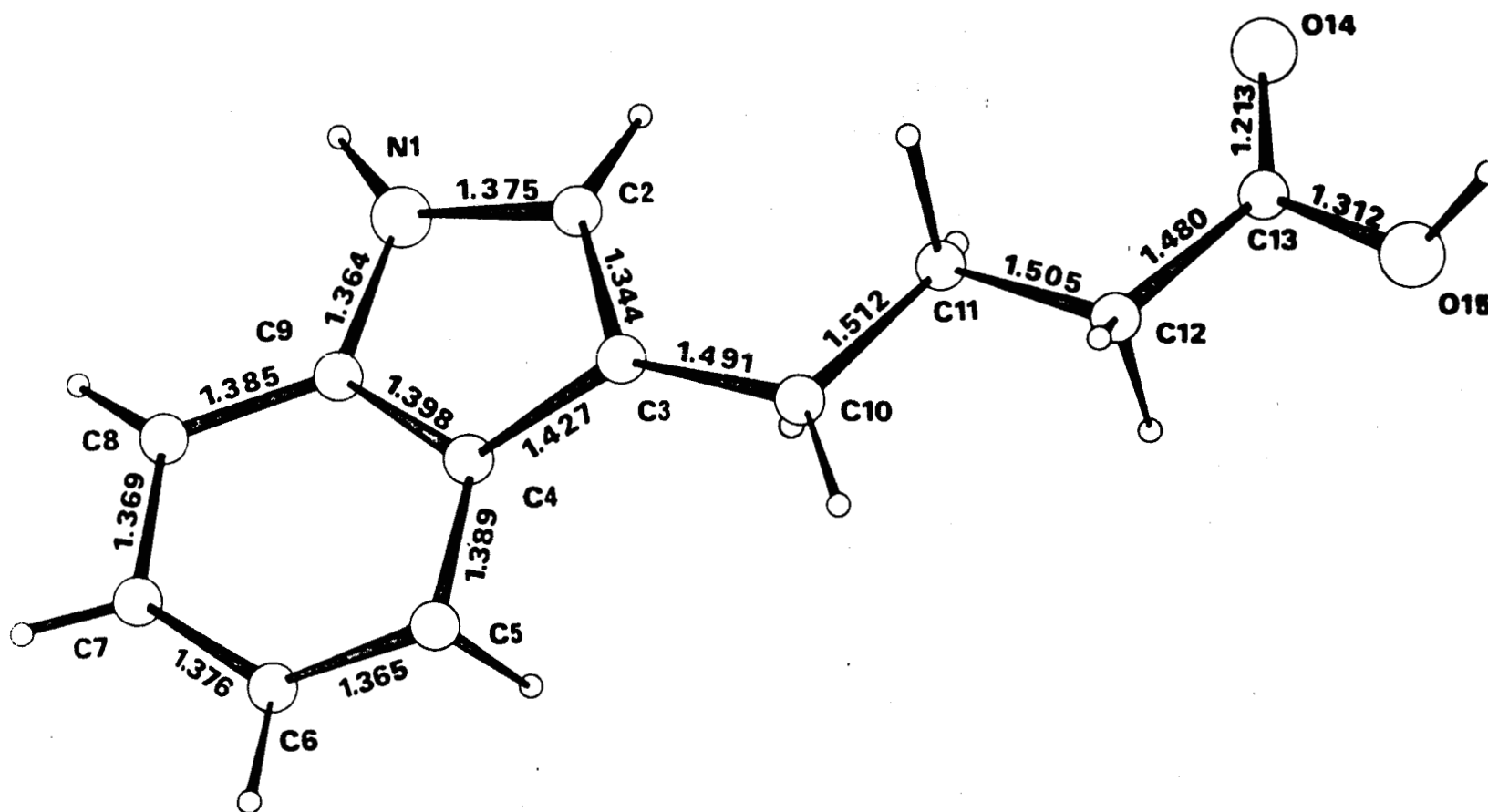


Figura 9.- Longitudes de enlace (Å) para átomos no-hidrógenos.

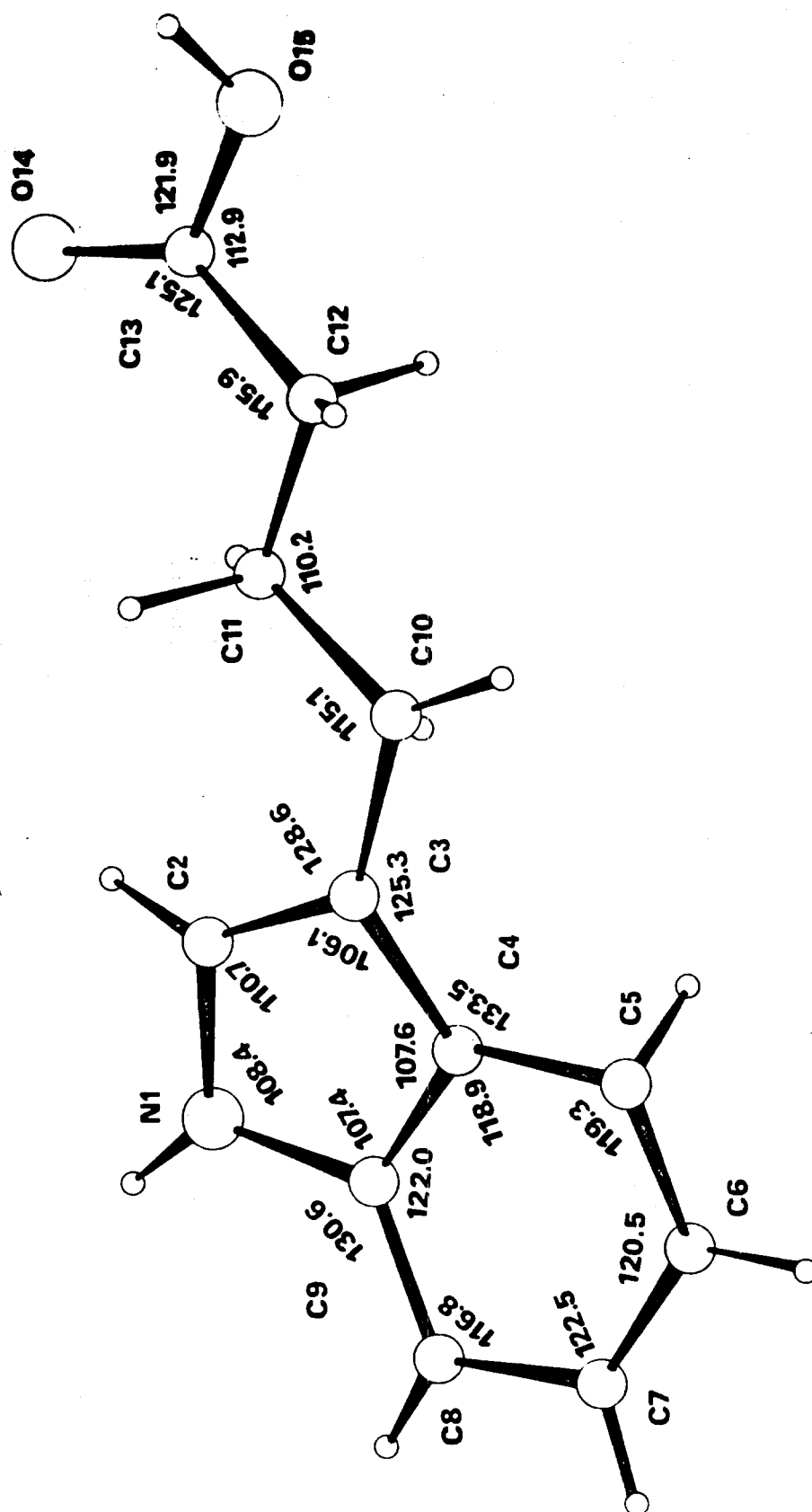


Figura 10.- Angulos de enlace (°) para átomos no-hidrógenos.

Los dos enlaces C-N en el anillo de 5 miembros son muy cercanos en longitud y dan un promedio de 1.369(7) Å, el cual es consistente con el valor reportado para un enlace simple C-N⁺⁽¹⁶⁾. En el mismo anillo, el enlace C-C tiene una longitud de 1.427(5) Å y el enlace C=C es de 1.344(6) Å.

Los enlaces C=O y C-O presentan dimensiones de 1.213(5) y 1.312(5) Å respectivamente. La longitud de los enlaces C-H se encuentra en un rango entre 0.87(4) y 1.05(3) Å y la distancia N-H es de 0.87(3) Å.

Los ángulos de enlace entre átomos de carbono en el anillo de 6 miembros están comprendidos entre 116.8(4) y 122.5(4)°, mientras que en el anillo de 5 miembros los ángulos de enlace se encuentran entre 106.1(3) y 110.7(4)°. Los átomos de carbonos metílenos [C(10), C(11), y C(12)] forman ángulos de 115.1(3), 110.2(3) y 115.9(3)°, los cuales son muy cercanos al ángulo tetrahédrico normal (109.47°).

La desviación estándar promedio para las longitudes de enlace es 0.006 Å y para los ángulos de enlace es 0.4°.

3-4 AMBIENTE DE LA MOLECULA.

Las moléculas de IBA forman dímeros alrededor de un centro de simetría localizado a $1/2 \ 1/2 \ 1/2$. Los grupos carboxilos se encuentran en planos paralelos y se enlazan por puentes de hidrógeno. El empaqueo de la molécula consiste de dímeros en bandas paralelas continuas a lo largo de la dirección del eje c. En la Figura 11 se muestra el arreglo de las moléculas en la celda unitaria.

La molécula es estabilizada por puentes de hidrógeno que presentan una longitud H(15) ... O(14) de 1.81(5) Å y

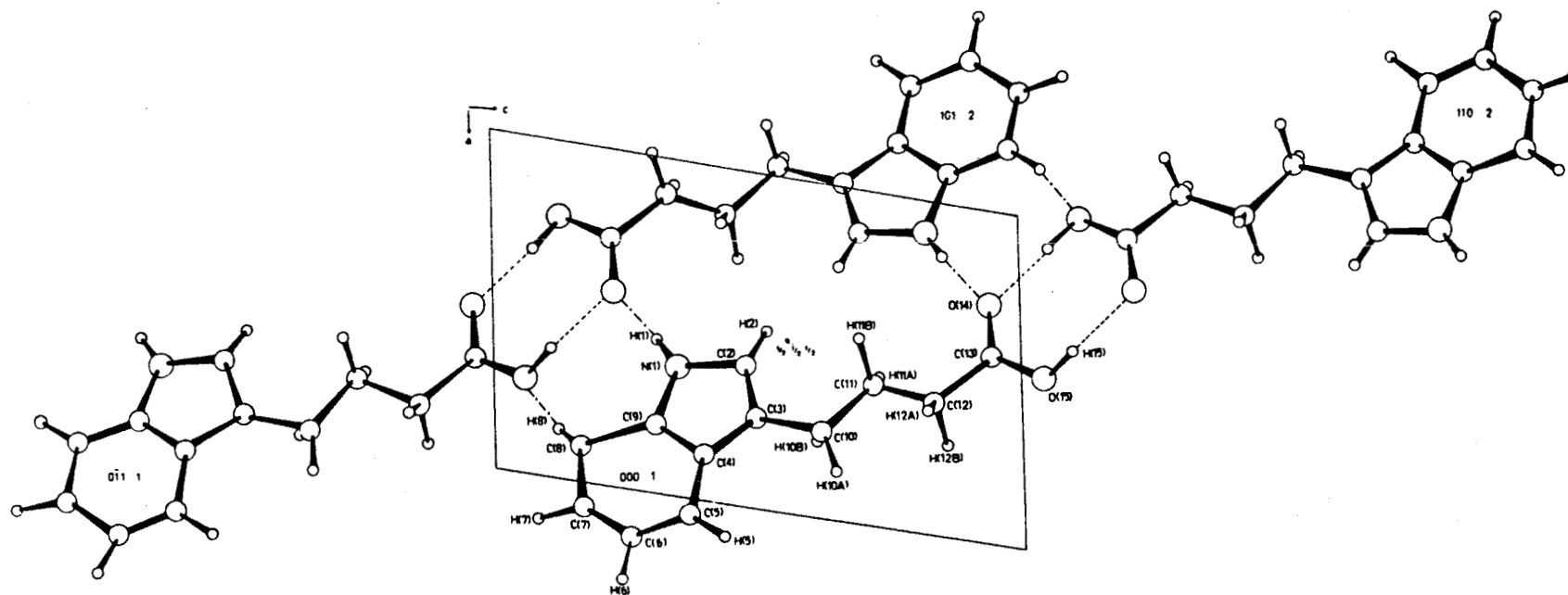


Figura 11.- El empaqueo cristalino de las moléculas de IBA, una vista a lo largo del eje *b*.

forman ángulo $O(15)-H \cdots O(14)$ de $177.3(45)^\circ$. La distancia $O(14) \cdots O(15)$ es de $2.680(4)$ Å. En un radio menor de 3.5 Å se encontraron contactos intermoleculares entre el anillo indol y átomos de oxígeno de moléculas adyacentes. El anillo indol es estabilizado por interacciones de hidrógeno débiles $H(1) \cdots O(14)$ de longitud $2.15(4)$ Å, que forman ángulo $N(1)-H \cdots O(14)$ de $164.7(39)^\circ$. Otro contacto en el anillo indol es establecido por la interacción $C(8) \cdots O(15)$ con longitud de $2.62(4)$ Å y ángulo $C(8)-H \cdots O(15)$ de $151.1(28)^\circ$. Los detalles de los puentes de hidrógeno y demás interacciones en la molécula son dados en la Tabla 7.

T A B L A 7

Puentes de Hidrógeno en IBA; distancias (Å) y ángulos (°)

D-H...A	H...A	D...A	D-H...A
O(15)-H(15)...O(14 ^I)	1.81(5)	2.680(4)	177.3(45)
N(1)-H(1)...O(14 ^{II})	2.15(4)	3.005(5)	164.7(39)
C(9)-H(8)...O(15 ^{III})	2.62(4)	3.482(5)	151.1(28)

D es el donador y A es el aceptor.

El código marcado para átomos relacionados por simetría con respecto a la referencia a X, Y y Z es:

I	1-X	1-Y	-Z
II	1-X	-Y	1-Z
III	X	1-Y	1+Z

4.- DISCUSION

Los detalles de la estructura cristalina del ácido 4-(3-Indolil) Butírico (IBA) son analizados en esta sección y los resultados son comparados con los de otras estructuras homólogas. Durante el proceso de solución de la estructura molecular de IBA, nos encontramos con una publicación de Chandrasekhar y Pattabhi⁽¹⁷⁾ en la que se reportan aspectos conformacionales de la molécula de IBA, basados en el estudio de cristales en el sistema Monoclínico, con grupo espacial $P2_1/c$ y $Z=4$. En el presente estudio comparamos las dos investigaciones y hacemos énfasis en las diferencias de los resultados.

En nuestra investigación se ha encontrado que cristales de IBA obtenidos de una solución de alcohol metílico son triclinicos, con una celda unitaria de dimensiones:

$$\begin{aligned} \underline{a} &= 7.079(5) , & \underline{b} &= 7.672.(2) , & \underline{c} &= 11.133(1) \text{ \AA} \\ \alpha &= 75.86(1) , & \beta &= 80.43(2) , & \gamma &= 63.29(3)^\circ \end{aligned}$$

El grupo espacial asignado al cristal es $P\bar{1}$, con $Z=2$. Los datos del cristal reportados en el presente estudio difieren de los obtenidos en la determinación previa⁽¹⁷⁾. Esto se debe a que las condiciones de cristalización empleadas fueron diferentes en las dos investigaciones y se obtuvo una modificación cristalina de la molécula de IBA.

En relación a la geometría molecular encontramos -- que el promedio de los enlaces C-C en el anillo de 6 miembros $[1.380(12) \text{ \AA}]$ es consistente con los valores reportados por otros autores⁽¹⁷⁾, mientras que las longitudes de enlace individuales en el mismo anillo difieren ligeramente de los valo-

res encontrados en la auxina homóloga ácido indolacético - - (IAA)⁽¹⁸⁾.

El anillo de 5 miembros no muestra variaciones significativas respecto a las longitudes de los enlaces C-N - - (1.364 y 1.375 Å), sin embargo el enlace C(3)-C(4) es más -- largo que el enlace C-C (1.395 Å) del aromático standard. Esto constituye una característica estructural comunmente encontrada en todos los derivados indólicos según datos reportados en varias estructuras⁽¹⁹⁾.

En el grupo butírico, los dos enlaces C-C correspondientes a C(10)-C(11) y C(11)-C(12) con longitudes de 1.512 (5) y 1.505 (5) Å respectivamente son comparables en longitudes a los enlaces equivalentes en el ácido butírico⁽²⁰⁾, mientras que el enlace C(12)-C(13) resulta ser más corto por 0.14Å. De igual manera los enlaces C-O y C=O en el grupo carboxilo - son del mismo orden de magnitud que los encontrados en otros ácidos carboxilos⁽²¹⁾. En IBA los ángulos de enlace asociados al anillo indol son muy cercanos a los valores reportados para IAA⁽¹⁸⁾ y los ángulos entre carbonos metilenos son aproximadamente los mismos que se obtuvieron en la estructura del ácido butírico, aún cuando la desviación standard promedio - en este último caso es mayor por 0.004°.

Analizando los resultados de la configuración molecular, vemos que los planos definidos por el anillo indol y - el ácido butírico están inclinados por 2.0°, en tanto que las normales a los planos del grupo butírico y el ácido carboxilo forman ángulo de 1.5°. Dichos ángulos son indicativos de una estructura plana. En ángulo diedro de 3.9° entre las normales a los planos del núcleo indol y el grupo ácido sugiere -- que la planaridad de la molécula se extiende hasta el grupo - ácido carboxilo. Nuestros resultados revelan que la molécula de IBA es esencialmente plana al igual que otras hormonas de-

plantas tales como ácido 2-clorofenoxiacético (2-CPA)⁽²²⁾, ácido 2-naftaloxiacético (2-NAA)⁽²³⁾, ácido 2-coumárico (2-CA)⁽²⁴⁾, ácido 4-coumárico (4-CA)⁽²⁵⁾ y ácido trans- β -2 furilacrilico (β -2FA)⁽²⁶⁾, mientras que en otras investigaciones (17, 18, 27, 28, 29) el grupo carboxilo se encuentra casi perpendicular al plano del anillo indol.

Las dos moléculas de IBA están empacadas en la celda unitaria en bandas paralelas a lo largo de la dirección -- del eje c. Dichas moléculas se encuentran enlazadas por puentes de hidrógeno alrededor de un centro de simetría. La estructura es estabilizada por un puente de hidrógeno O-H...O de longitud 2.68 Å. Esta característica estructural está presente en la mayoría de las hormonas de plantas. Otros contactos intermoleculares correspondientes a enlaces de hidrógeno débiles de tipo N-H...O (3.005 Å) y C-H...O (3.482 Å) no están presentes en la estructura cristalina de IAA⁽¹⁸⁾ y la determinación previa⁽¹⁷⁾. Es probable que la condición de planaridad observada en la molécula de IBA sea debida a las interacciones débiles de hidrógeno las cuales estabilizan el anillo indol con moléculas adyacentes.

APENDICE I

A) PRODUCCION DE RAYOS X.

Los rayos-X constituyen una porción del espectro electromagnético comprendida entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma. La longitud de onda de rayos-X del orden de $1 \text{ \AA}$ (10^{-8} cm) es apropiada para la interacción con átomos individuales en un cristal, por lo que dicha región es usada en el estudio de los detalles de estructuras cristalinas.

El proceso para producir rayos-X es mediante aceleración de una carga en movimiento. Los rayos-X son generados cuando un haz de electrones de alta energía es dirigido contra un metal que actúa como blanco. Los electrones producidos por calentamiento eléctrico de un filamento de tungsteno, son acelerados por una diferencia de potencial del orden de 10 Kv entre el filamento y el metal (blanco), en el interior de un tubo al vacío (ver Figura 12). La desaceleración rápida de los electrones al chocar contra el blanco produce la energía necesaria para desprender electrones de las capas internas de los átomos en el metal. En consecuencia los electrones que ocupan las capas de alta energía caen a los niveles vacíos emitiendo fotones de rayos-X. Las transiciones que liberan suficiente energía para producir fotones de la región de rayos-X corresponden a la caída de electrones a los lugares vacantes de las capas K ó L del átomo.

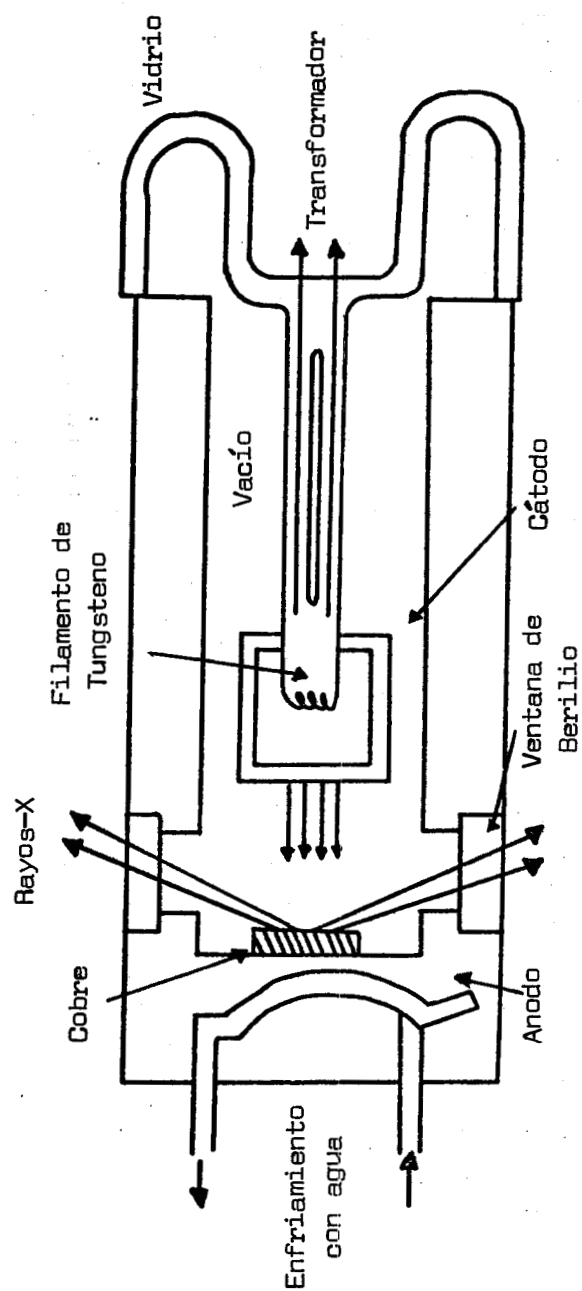


Figura 12.- Diagrama de un tubo de rayos-X.

B) DESCRIPCION DEL FENOMENO DE DIFRACCION DE RAYOS X.

El fenómeno de difracción de rayos-X puede ser interpretado de acuerdo a la teoría de Abbe³⁰ de formación de imágenes con una lente. Según esta teoría, cuando un haz de luz paralelo incide sobre un objeto, ocurre dispersión en todas direcciones y parte de la luz es colectada por la lente (Figura 13). La luz dispersada en una dirección es enfocada en un punto del plano focal de la lente (F F'). La interferencia entre varias ondas provenientes de diferentes partes del objeto produce un patrón de difracción de Fraunhofer en el plano focal. Cada punto del plano focal puede considerarse una fuente de ondas secundarias, las cuales interfieren con otras ondas para formar la imagen final y la intensidad en cualquier punto del patrón de difracción es proporcional a la amplitud de la onda.

La radiación dispersada por el objeto en una dirección particular se caracteriza por un término de amplitud y un término de fase. La distribución de amplitud y fase para todas las posibles direcciones del haz incidente corresponde a la transformada de Fourier del objeto y podría decirse que la primera etapa en la teoría de Abbe, en la que las ondas dispersadas por el objeto dan origen a un patrón de difracción es la transformada de Fourier, mientras que la segunda etapa en la que las ondas dispersadas son enfocadas por la lente para formar una imagen sería la transformada de Fourier inversa.

La transformada de Fourier del objeto es descrita en términos de espacio recíproco, definido de la siguiente manera: Si consideremos un haz paralelo de radiación monocromática que incide sobre un objeto y es dispersada a través de un ángulo 2θ (Figura 14). Los rayos incidente (s_0) y difractados

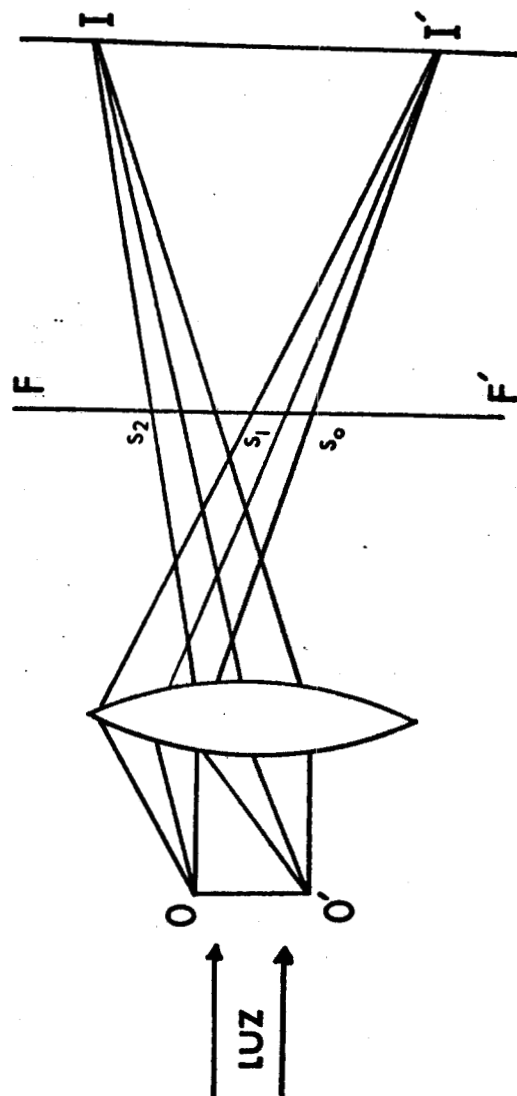


Figura 13.- Formación de imagen con una lente.
 La interferencia entre las ondas dispersadas por el objeto produce un patrón de difracción en el plano focal de la lente (FF'). Las ondas son enfocadas en II' para formar la imagen final.

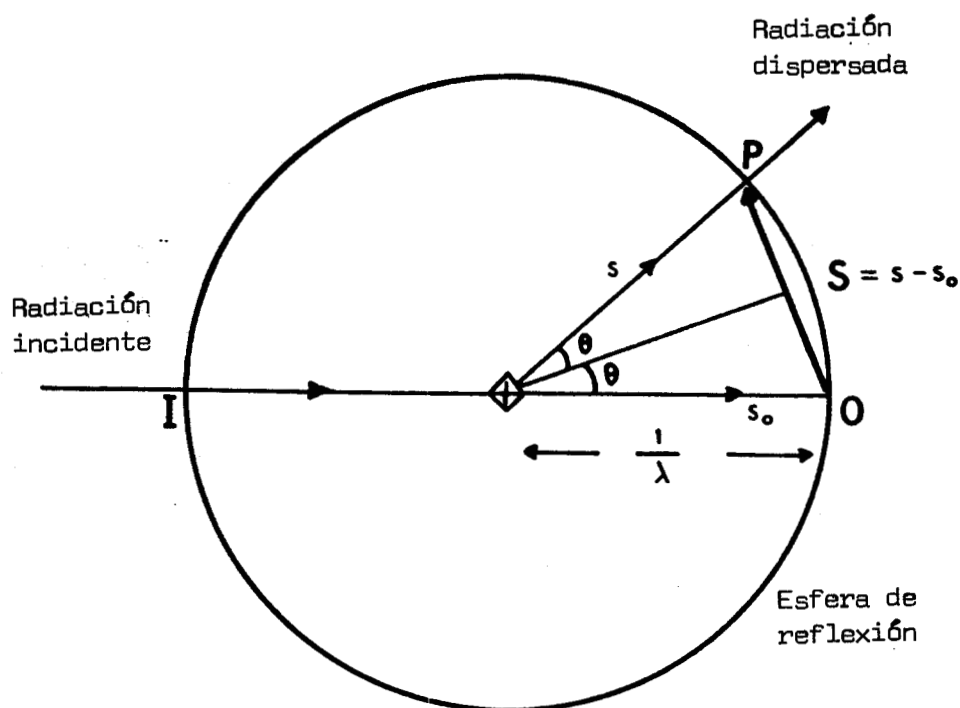


Figura 14.- Representación vectorial de la dispersión de rayos-X.

El vector de difracción (S) intercepta un punto P de la red recíproca sobre la esfera de reflexión, produciéndose así una reflexión. IO es el diámetro de la esfera de reflexión con radio $1/\lambda$.

(s) ambos de longitud $1/\lambda$ dan origen a un vector $S = s - s_0$, cuyas dimensiones corresponden a la longitud $2 \sin\theta/\lambda$. El extremo del vector S marca un punto sobre la red recíproca, de modo que la medida de la intensidad dispersada por el objeto a un ángulo dado es una determinación de la intensidad de un valor particular del vector S , por tanto de un punto del espacio recíproco. Para una dirección fija del haz incidente, el extremo del vector S solo puede caer sobre la superficie de una esfera barrida por dicho vector (esfera de reflexión ó Ewald), así la intensidad solamente es determinada en puntos sobre la esfera de reflexión.

La condición para obtener difracción de una red cristalina tridimensional fué inicialmente derivada por Von Laue (1912)⁽³¹⁾. Considerando un haz de rayos-X incidiendo a un ángulo α_0 sobre una hilera de puntos de la red recíproca con espaciamento a (Figura 15), la condición de interferencia constructiva para obtener un haz difractado a un ángulo α es que la diferencia en trayectoria entre ondas sucesivas sea un número entero de la longitud de onda, por ejemplo:

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda, \text{ donde } h \text{ es un entero}$$

Usando notación vectorial, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$a \cdot S = h$$

De manera similar, si se consideran los puntos de la red recíproca a lo largo de los ejes b y c , obtenemos que:

$$b \cdot S = k$$

$$c \cdot S = \ell$$

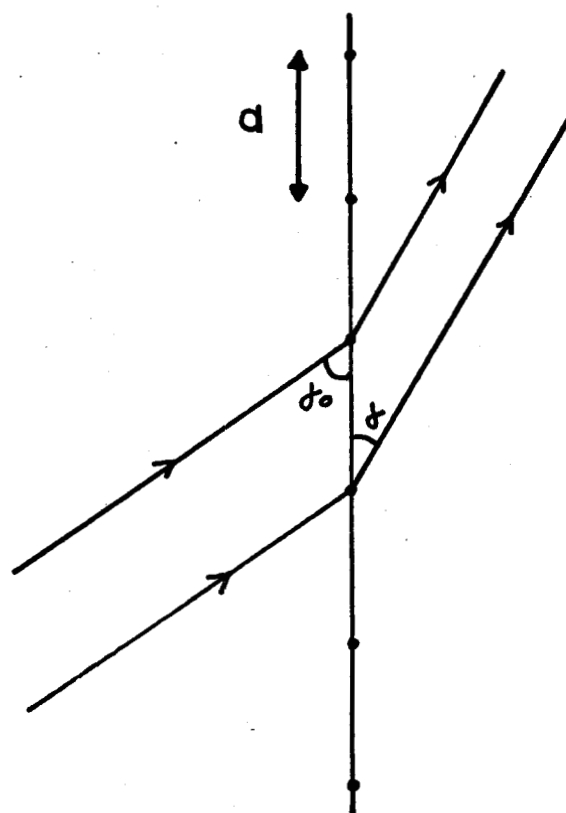


Figura 15.- Difracción de rayos-X por una hilera de puntos de la red cristalina.

Las tres ecuaciones de Laue deben ser satisfechas simultáneamente para que ocurra difracción en el cristal. Cada ecuación define planos paralelos equidistantes en espacio recíproco y la intersección de éstos planos forma la red recíproca.

Una interpretación más simple del proceso de difracción de rayos-X fué hecha por W. L. Bragg (1913)⁽³²⁾, - - - - - quien consideró los haces difractados como resultado de la reflexión de rayos-X por planos cristalinos. Si el haz de rayos-X incide sobre los planos de la red con espaciamiento d , entonces para un ángulo de incidencia θ , los rayos-X se refuerzan de manera que aparezcan como "reflejados" por los planos de la red. La diferencia en trayectoria entre los haces reflejados por planos sucesivos es $AB + BC = 2d \sin \theta$ (Figura 16). Para que ocurra interferencia constructiva, la cantidad $2d \sin \theta$ debe ser un entero de la longitud de onda, según la ecuación⁽³³⁾:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ley de Bragg})$$

Una vez satisfecha la ecuación de Bragg por un conjunto de planos, los puntos de la red recíproca caerán sobre la esfera de reflexión de modo que las intensidades difractadas a ángulos 2θ puedan ser medidas.

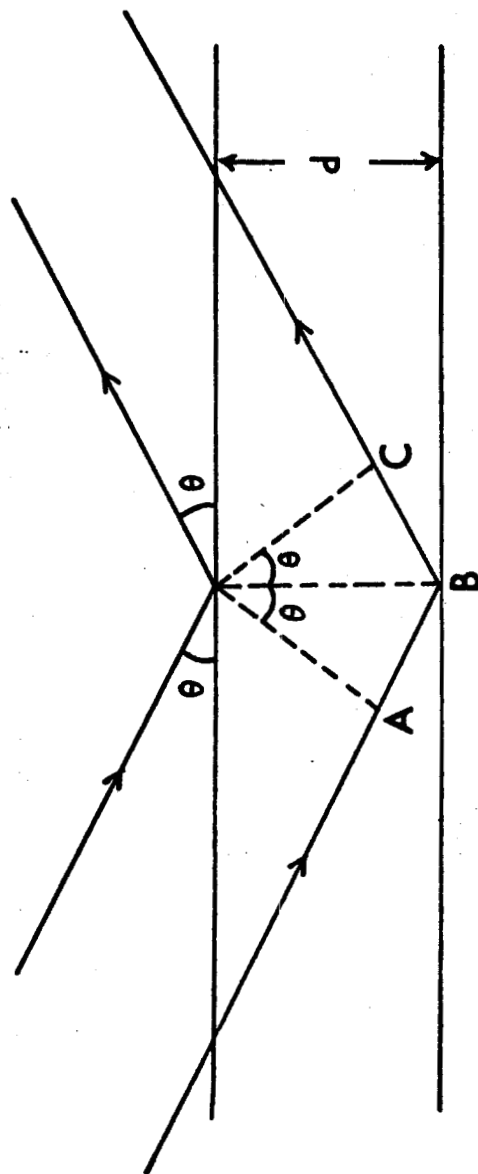


Figura 16.- Reflexiones de Bragg por planos de la red cristalina.
Los rayos paralelos reflejados desde puntos sobre los
planos de reflexión se encuentran en fase cuando es -
obedecida la ley de Bragg.

APENDICE II.

FUNDAMENTOS TEORICOS PARA LA DETERMINACION DE ESTRUCTURAS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Los rayos-X que inciden sobre un cristal son dispersados por los electrones de los átomos en el material. A partir del análisis de los rayos-X difractados es posible determinar teóricamente el arreglo de átomos en el cristal de acuerdo a los principios que se exponen a continuación.

La amplitud de las ondas dispersadas por un átomo particular dependen del número de electrones en el átomo y se caracteriza por el factor de dispersión atómica f_0 , el cual se define como la razón de la amplitud de la radiación coherente de un átomo con respecto a un simple electrón situado en el centro del átomo. El factor de dispersión atómica debe calcularse teóricamente asumiendo que los átomos se encuentran en reposo, sin embargo en la práctica ocurre movimiento térmico de los átomos y el factor se reduce a^(30, 32):

$$f = f_0 \exp (-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (A-1)$$

donde $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ y $\langle u^2 \rangle$ es la amplitud de vibración de cada átomo al cuadrado promedio.

Cuando un grupo de átomos interceptan el haz de rayos-X se producen interferencias entre las radiaciones dispersadas por los diferentes átomos. Tales interferencias van a depender de las fases relativas entre las ondas dispersadas y estas dependen a su vez de la posición relativa de los átomos dentro del grupo. Así, los rayos-X al ser dispersados por un átomo sufren un cambio de fase π que es igual para todos los -

átomos y la misma no afecta las fases relativas entre las ondas dispersadas.

La diferencia de fases entre las ondas dispersadas por un átomo en la posición A (Figura 17) con respecto al origen O, corresponde a la diferencia en trayectoria entre las ondas expresada por:

$$| r | (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (A-2)$$

por tanto la diferencia de fases será:

$$\frac{2\pi}{\lambda} | r | (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (A-3)$$

Si definimos $| s | = | s_0 | = 1/\lambda$ (A-4)

entonces, $| r | \cos \beta / \lambda$ y $| r | \cos \alpha / \lambda$ son productos escalares que pueden escribirse como $r \cdot s$ y $r \cdot s_0$ respectivamente y la diferencia de fases será:

$$2\pi r \cdot (s - s_0) = 2\pi r \cdot s \quad (A-5)$$

Para el caso en que una molécula es situada en el trayecto del haz de rayos-X monocromático, resulta un disturbio en una dirección particular dada por:

$$G(s) = \sum_{j=1}^N f_j \exp (2\pi i r_j \cdot s) \quad (A-6)$$

donde r_j es el vector que representa la posición de j-ésimo átomo y es escrito como:

$$r_j = X_j a + Y_j b + Z_j c \quad (A-7)$$

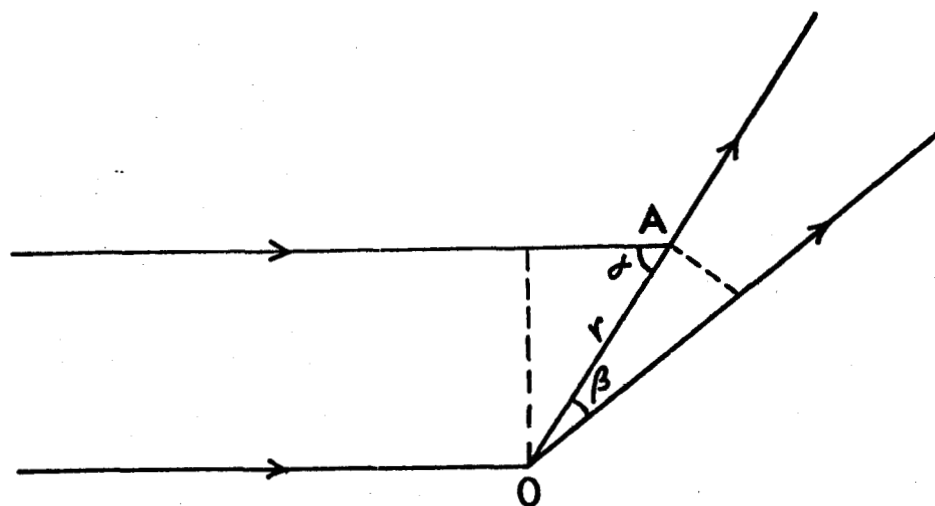


Figura 17.- Dispersión de rayos-X por dos puntos.

y X_j , Y_j , Z_j son las coordenadas fraccionales de los átomos.

La ecuación (A-6) representa la transformada de Fourier de los átomos en la celda.

Los valores de la transformada de Fourier para los puntos de la red recíproca son los factores de estructura $F(hkl)$ (30, 33, 34, 35) definidos por:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i (hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad (A-8)$$

Los factores de estructura son cantidades complejas y las partes real e imaginaria son representadas por $A(hkl)$ y $B(hkl)$ -- respectivamente, donde:

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos [2\pi (hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad (A-9)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin [2\pi (hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad (A-10)$$

Puesto que el factor de estructura es una combinación de amplitud y fase, alternativamente se puede escribir:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp i\alpha(hkl) \quad (A-11)$$

donde; la amplitud de estructura

$$|F(hkl)| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (A-12)$$

y la fase

$$\alpha(hkl) = \tan^{-1} B(hkl) / A(hkl) \quad (A-13)$$

De manera preferible a considerar átomos discretos - con factores de dispersión f_j , se puede considerar una función

$\rho(XYZ)$ que representa la densidad electrónica en un punto de la celda con coordenadas fraccionales (XYZ) . Así la ecuación (A-8) puede ser escrita como:

$$F(hkl) = v \iiint \rho(XYZ) \exp [2\pi i (hX+kY+lZ) dX dY dZ] \quad (A-14)$$

donde la integración es sobre todo el volumen (v) de la celda unitaria.

A fin de obtener una imagen de la materia dispersa en tres dimensiones, la densidad electrónica es representada por series de Fourier. La densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen) en cualquier punto XYZ es dada por la expresión:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp [-2\pi i (hX+kY+lZ)] \quad (A-15)$$

Esta ecuación no puede emplearse fácilmente para calcular la -- distribución de densidad electrónica debido a que contiene una cantidad compleja. Una sustitución apropiada es expresada⁽³⁰⁾ como:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos 2\pi [hX+kY+lZ - \alpha(hkl)] \quad (A-16)$$

Conociendo la amplitud $|F(hkl)|$ y la fase α (para cada hkl) se computa ρ para todos los valores de X , Y y Z . De los resultados se obtiene un mapa de densidad electrónica tridimensional y asumiendo que los átomos se encuentran en el centro de los picos, se determina la estructura completa.

Las amplitudes de estructura pueden ser determinadas experimentalmente ya que esta cantidad es proporcional a -

las intensidades de reflexión observadas, mientras que la fase debe ser calculada de los valores de A y B computados en estructuras de ensayo ó por métodos directos. La relación entre las intensidades de reflexión y las amplitudes dependen de un número de factores geométricos relacionados con reflexiones individuales y el aparato usado para medir la intensidad. Una expresión de la intensidad tomando en cuenta éstos factores es⁽³⁴⁾:

$$I(hkl) = K |F(hkl)|^2 L P \quad (A-17)$$

donde L es el factor de Lorentz el cual depende del tiempo -- que tarda cada punto de la red recíproca en cruzar la esfera de reflexión y P es el factor de Polarización que toma en cuenta el estado de polarización del haz difractado. Ambos factores pueden ser calculados de varios arreglos experimentales usados para medir las intensidades.

Una vez conocidas las posiciones de los átomos en la unidad asimétrica, se calculan las amplitudes y fases de los factores de estructura. Las amplitudes de estructura calculados ($|F_c|$) son comparados con las amplitudes observadas ($|F_o|$) a fin de obtener el modelo correcto de la estructura. La medida de la corrección de una estructura es el factor de discrepancia R, definido por^(34,35,36):

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum (|F_o|)}$$

La determinación de la estructura procede en etapas sucesivas y en cada uno de ellas se obtienen resultados más precisos. El proceso es indicado por la reducción de factor R, el cual en la etapa final de la solución de la estructura de moléculas orgánicas pequeñas es usualmente menor de 0.10.

BIBLIOGRAFIA

1. L. G. Nickell. Plant Growth Regulators. C & EN, Oct. 9 (1978).
2. W. P. Jacobs. Plant Hormones and Plant Development. pp. 42-102. London: Cambridge University Press (1971).
3. D. Hess. Plant Physiology. pp. 196-240. New York: Springer Verlag (1975).
4. F. C. Steward and A. D. Krikorian. Plants, Chemicals and Growth. New York: Academic Press (1971).
5. A. W. Galstom and P. J. Davies. Control Mechanism in Plant Development. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall (1970).
6. S. M. Sircar. Plant Hormone Research in India. New Delhi: ICAR Publications (1971).
7. M. G. Mullins. Plant Growth Substances. pp. 526-533, Ed. D. J. Carr. New York: Springer Verlag (1972).
8. R. A. Sparks. Crystallographic Computing Technique. pp. 452-467, Ed. F. R. Ahmed. Copenhagen: Munksgaard (1976).
9. D. R. Harries. Program UNICELL, DYST and MASTER. Biophysics Dept. Roswell Park Mem. Inst. Buffalo 3, New York (1964).
10. G. M. Sheldrick. SHELXTL. Un sistema integrado para la solución y afinamiento de datos de difracción. University

of Göttingen, Federal Republic of Germany (1979).

11. J. Karle, H. Hauptman and C. Chirist. *Acta Cryst.*, 11, 757 (1958).
12. G. T. de Titta, J. E. Edmonds, D. A. Langs and H. Hauptman. *Acta Cryst.*, A31, 472 (1975).
13. W. C. Hamilton. *Acta Cryst.*, 18, 502 (1965).
14. IUPAC, *J. Org. Chem.*, 35, 2849 (1970).
15. G. Smith and C. Kennard. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 27, Num. 4, pp. 779-787 (1979).
16. T. Hahn, *Z. Kristallogr.* 109, 438 (1957).
17. K. Chandrasekhar and V. Pattabhi. *Acta Cryst.*, B36, 1165 (1980).
18. J. L. Karle, K. Britts and P. Gum. *Acta Cryst.*, 17, 496. (1964).
19. G. Falkenberg and D. Carlstrom. *Acta Cryst.* B27, 411-418 (1971).
20. F. J. Strieter and D. H. Templeton. *Acta Cryst.* 15, 1240-1244 (1962).
21. M. Nardelli, G. Fava and G. Giralddi. *Acta Cryst.*, 15, 737-746 (1962).
22. K. Chandrasekhar and V. Pattabhi. *Acta Cryst.*, B33, 1257-1260, (1977).

23. V. Pattabhi, S. Raghunathan and K. K. Chacko. *Acta Cryst.* B34, 3118-3120 (1978).
24. S. Raghunathan and V. Pattabhi. *Acta Cryst.*, B31, 1559-1563 (1979).
25. H. Utsumi, K. Fujil, A. Furusaki and I. Nitta. *J. Chem. Soc. Jpn.*, 91, 439-443 (1970).
26. S. E. Filippakis and G. M. J. Schmidt. *J. Chem. Soc.*, B, 229-232 (1967).
27. S. S. Rajan. *Acta Cryst.*, B34, 998-1000 (1978).
28. G. Smith, C.H.L. Kennard and A. H. White. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 791-792 (1976).
29. M. Soriano-García and R. Parthasarathy. *Acta Cryst.* B33, 2674-2677 (1977).
30. H. R. Wilson. *Diffraction of X-rays by Proteins, Nucleic Acids and Viruses*. New York: St. Martin's Press (1966).
31. M. Von Laue. *Sitzber, Math. Physik. K. L. Bayer. Akad. Wiss.*, Muenchen, 303 (1912).
32. W. L. Bragg. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 17, 43 (1913).
33. M. M. Woolfson. *An Introduction to X-ray Crystallography*. London: Cambridge University Press (1970).
34. G. H. Stout and L. H. Jensen. *X-ray Structure Determination*. New York: The Macmillan Company (1968).
35. J. P. Glusker and K. N. Trueblood. *Crystal Structure Analysis*. New York: Oxford University Press (1972).
36. G. B. Carpenter. *Principles of Crystal Structure Determination*. New York: W. A. Benjamin, Inc. (1969).