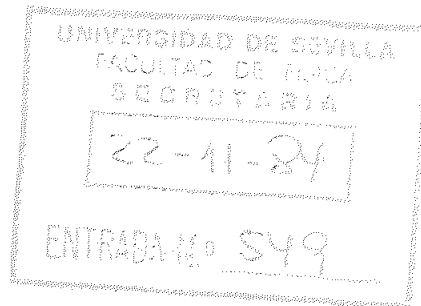


R. 1426

T.S. 34

U N I V E R S I D A D D E S E V I L L A

FACULTAD DE FISICA - DEPARTAMENTO DE OPTICA



ESTRUCTURA CRISTALINA, CONFIGURACION TEORICA DE
EQUILIBRIO Y MOVIMIENTO TERMICO MOLECULAR DE
GLICOFURANCIMIDAZOLIDINA-2-TIONAS.

EL DIRECTOR

ALEJANDRO CONDE AMIANO

Catedratico de Física

del Estado Sólido.

Memoria presentada para
aspirar al grado de Doc-
tor en Ciencias Físicas.

M.ª DOLORES ESTRADA DE OYA

Licenciada en Ciencias

Físicas.

Sevilla, 1984

INDICE.

I.	INTRODUCCION.....	6
II.	ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR.....	12
II.1.	Identidad de los compuestos.....	12
II.2.	Estructura cristalina.....	16
II.2.i	Estudio cristalográfico preliminar.....	19
II.2.ii.	Solución estructural.....	24
II.2.iii.	Geometría molecular y empaquetamiento cristalino.....	47
II.3.	Estructura y empaquetamiento cristalino en glicofuranoimidazolidinas.....	63
II.3.i.	Geometría molecular.....	63
II.3.ii.	Cohesión cristalina.....	70
III.	ENERGIA RETICULAR Y CONFIGURACION DE EQUILIBRIO.	74
III.1.	Modelo átomo-átomo.....	74
III.2.	Parámetros de potencial.....	81
III.3.	Minimización de la energía reticular.....	86
III.4.	Resultados.....	91
IV.	ANALISIS DEL MOVIMIENTO TERMICO MOLECULAR.....	95
IV.1.	Tensoros moleculares de vibración.....	96

IV.2.	Modos internos; estimación de la constante de fuerza.....	103
IV.3.	Resultados.....	108
V.	CONCLUSIONES.....	114
VI.	BIBLIOGRAFIA.....	119
	APENDICES	
	1.....	124
	2.....	149
	3.....	165

I. INTRODUCCION

El descubrimiento por Laue, en 1912, de la difracción de rayos X por los cristales suele considerarse, en opinión generalizada, como el inicio de la moderna física de los sólidos, al permitir el estudio de la estructura atómica tridimensional de la materia cristalina. Desde entonces los progresos y perfeccionamientos han sido muy notables tanto desde el punto de vista teórico - del método de ensayo y error, pasando por la función de Patterson, hasta el gran desarrollo alcanzado por los métodos estadísticos - como desde el experimental - del goniómetro de Bragg a los modernos difractómetros automáticos, y de los primitivos equipos de difracción de tubo abierto a la radiación sincrotrón - y todo ello, junto al extraordinario avance en la capacidad de memoria y velocidad de cálculo de los ordenadores, ha hecho posible un especta-

cular desarrollo del análisis estructural. En menos de cincuenta años se ha pasado del estudio de cristales tan simples como el ClNa (Bragg, 1913) al de proteínas y macromoléculas, con bases estructurales de varios miles de átomos.

Junto a esta posibilidad, no siempre exenta de dificultades, de determinar la estructura atómica de, prácticamente, cualquier cristal, surge la idea de justificar desde el punto de vista físico los modelos encontrados o, la más ambiciosa aún, de predecir la estructura de un compuesto en estado cristalino.

La interpretación del estado cristalino de la materia, desde el punto de vista físico, en términos de las fuerzas interatómicas intra e intermoleculares ha sido siempre de gran interés, si bien el progreso en este terreno no ha sido, en absoluto, tan espectacular como en el del estudio estructural, ya que no se han conseguido mejoras sustanciales respecto de la expresión de la energía utilizada por Born y Mayer (1932) y no existe, aún hoy, un tratamiento general aplicable a cualquier tipo de sólido.

En el caso de los sólidos moleculares, categoría a la que pertenecen los cristales orgánicos, la disimetría de intensidad de las interacciones intramoleculares (covalentes) e intermoleculares (de van der Waals o, a lo sumo, enlaces de hidrógeno) hace posible, en primera aproximación, una separación de ambos términos: el primero fija la conformación molecular, y el segundo determina el empaquetamiento de las moléculas en el cristal.

La estructura de equilibrio debe corresponder al mínimo de la energía reticular, que habrá que evaluar a partir de alguna ex

presión empírica, ya que la solución rigurosa, a partir del hamiltoniano cristalino, es, evidentemente invariable. El modelo átomo-átomo (1), propuesto por Kitaigorodsky (1961), que postula la aditividad de las interacciones interatómicas y la transferibilidad de los potenciales interatómicos, hace posible un tratamiento teórico de los cristales orgánicos y es objeto de gran interés en la actualidad.

En nuestro Departamento, en el que existe una larga tradición en el estudio estructural de sólidos mediante difracción de rayos X, se ha aplicado con éxito el modelo átomo-átomo a la determinación de estructuras aún no conocidas (2) y a la justificación y predicción de posibles formas polimórficas (3).

Hoy día, sin embargo, el análisis estructural de un sólido no debe limitarse a los aspectos estáticos - distribución de los átomos en las moléculas - sino que debe extenderse a los aspectos dinámicos, considerando el movimiento relativo de los átomos debido a vibraciones térmicas o a transformaciones y, aunque se trata de un campo mucho menos conocido y desarrollado, los datos de difracción suministran información importante acerca de aspectos dinámicos de la estructura molecular. Por supuesto, una experiencia de difracción - con un tiempo característico de 10^5 - 10^6 s - no permite la observación del movimiento real de los átomos - con una escala de tiempo de 10^{-12} s o menor; sin embargo, los datos de difracción suministran una información promedio, en términos de las amplitudes cuadráticas de vibración de los átomos individuales, que pueden calcularse a partir de los correspondientes tensores de vibración.

Otro procedimiento general, aunque indirecto, de extraer información dinámica a partir de los datos cristalográficos es el conocido como método de correlación estructural (4), basado en el hecho de que la estructura de la molécula en un entorno cristalino no es idéntica, necesariamente, a la estructura de equilibrio de la molécula aislada, ya que las interacciones del entorno cristalino pueden deformar, en mayor o menor grado, la molécula.

En el método de correlación estructural el tema de interés no son las fuerzas de interacción en sí, sino las deformaciones, y para su aplicación hay que conocer con detalle el mayor número posible de estructuras que contengan la molécula o el fragmento molecular de interés. La hipótesis básica del método consiste en admitir que la distribución de valores de un parámetro estructural en las diferentes estructuras observadas tiende a concentrarse en el correspondiente al mínimo de la hipersuperficie de energía potencial molecular, lo que equivale a admitir que las interacciones del campo cristalino suponen sólo una débil perturbación de la energía potencial molecular.

La utilización del potencial átomo-átomo en la justificación de la estructura observada y el método de correlación estructural son aplicables a sólidos moleculares en base a sus características de cohesión, y suponen admitir la hipótesis de sólido cuasi-rígido para las moléculas del cristal. De una forma análoga, la dinámica vibracional de un cristal molecular debe venir influida por esas características de la cohesión. Así, los modos de vibración pueden separarse, en primera aproximación, en modos reticulares, en los que la molécula se comporta como un sólido rígido, y modos internos, que producen deformaciones; los primeros deben ser predo-

minantes si la hipótesis de sólido cuasi-rígido es válida desde el punto de vista dinámico.

En el marco de esa hipótesis dinámica, es posible un análisis del movimiento térmico molecular (5) contemplando la posibilidad de cierta flexibilidad, en términos de libraciones de subgrupos moleculares alrededor de ciertos enlaces. De este estudio es posible una estimación de las barreras de rotación asociadas a dichas libraciones y comprobar en qué grado dependen del campo cristalino.

La presente Memoria describe el análisis estructural llevado a cabo en cristales orgánicos del tipo glicofurancimidazolidina-2-tiona, sintetizados en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura y suministrados por el Prof. J. Galbis.

El análisis estructural, en línea con lo anteriormente expuesto, comprende tres grandes apartados:

- determinación de la estructura cristalina, a partir de datos de difracción de rayos X, y correlación de los resultados estructurales con los de cristales análogos estudiados previamente.
- justificación teórica de la estructura experimental como configuración de equilibrio del cristal.
- análisis del movimiento térmico en la aproximación de sólido cuasi-rígido para las moléculas.

En el capítulo II, tras una breve referencia a los métodos utilizados en la solución del problema de la fase, clave de todo estudio estructural, se detallan los resultados obtenidos. Las estructuras moleculares y esquemas de empaquetamiento obtenidos se compa-

ran con los correspondientes a cristales análogos, cuya estructura ha sido determinada en nuestro Departamento, en un primer intento de correlación estructural que, naturalmente, necesitará de un mayor volumen de información para una formulación más definitiva.

En el capítulo III se detalla el método de minimización de la energía reticular utilizado para determinar la estructura teórica de equilibrio de los cristales estudiados. El método está basado en el modelo átomo-átomo de las interacciones moleculares y la hipótesis de sólido cuasi-rígido para las moléculas. El acuerdo entre estructura experimental y configuración de equilibrio deducida, que puede evaluarse por la magnitud de la traslación del centro de masas y de la rotación molecular, pone de manifiesto, además, la validez de las funciones potenciales utilizadas.

Por último, en el capítulo IV, nos ocupamos de análisis del movimiento térmico molecular, justificando la validez de la hipótesis dinámica de sólido cuasi-rígido y calculando los tensores característicos del movimiento molecular. La introducción de grados de libertad, en forma de libraciones submoleculares, permiten una estimación primaria de las barreras de rotación correspondientes.

II. ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR

Este capítulo, tras una breve referencia a la identidad de los cristales objeto de nuestro estudio, consta de dos grandes apartados: el primero se refiere a la determinación de la estructura cristalina y en el segundo se describen y discuten los resultados estructurales obtenidos, correlacionándolos con los de otros cristales análogos previamente estudiados en nuestro Departamento.

II.1. Identidad de los compuestos.

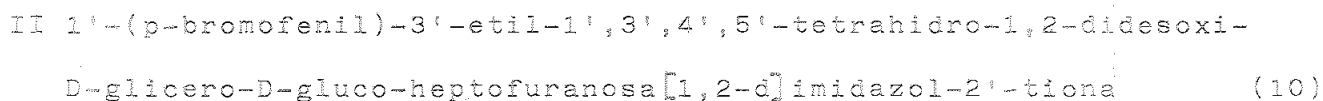
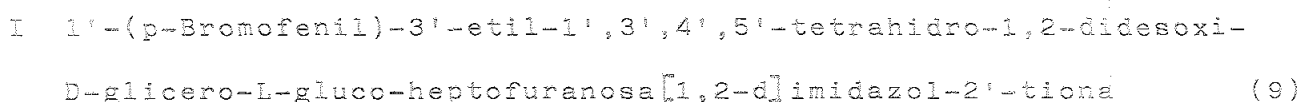
Los cristales utilizados en el estudio estructural mediante difracción de rayos X, fueron sintetizados en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura y suministrados por el Prof. J. Galbis. Se trata de compuestos de tipo glicofurancimidazolidina-2-tiona, obtenidos (6,7)

por reacción de aminoazúcares con arilisotiocianatos y, aparte de sus propiedades específicas, se trata de compuestos intermedios en la síntesis de derivados del imidazol que presentan interesantes actividades biológicas (8).

La síntesis y estudio de estos C-glicósidos cíclicos y de sus análogos acíclicos constituye una fructífera línea de investigación del citado Departamento y, originalmente, del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de esta Universidad, con los que nuestro Departamento viene colaborando, desde hace tiempo, en la elucidación y confirmación de las características configuracionales y conformacionales de dichos compuestos, caracterizados inicialmente a partir de datos espectroscópicos (infrarrojo y resonancia magnética nuclear), poder rotatorio, etc.

Hay que señalar, a este respecto, que los únicos datos estructurales, mediante difracción de rayos X, sobre este tipo de compuestos son los obtenidos en nuestro Departamento y en base a ellos pudo establecerse, por ejemplo, su carácter furánico, en lugar de la forma piránica que se había propuesto inicialmente. Es por ello de gran interés aumentar el volumen de información estructural sobre estos compuestos a fin de poder establecer, por correlación, conclusiones estructurales significativas.

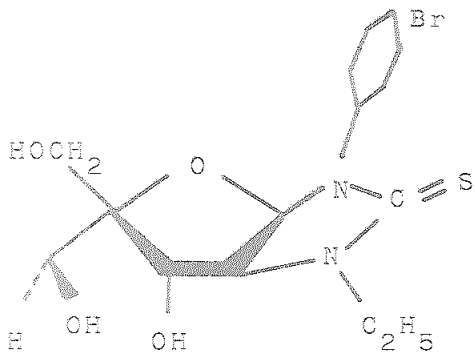
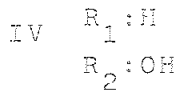
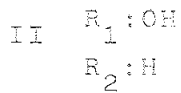
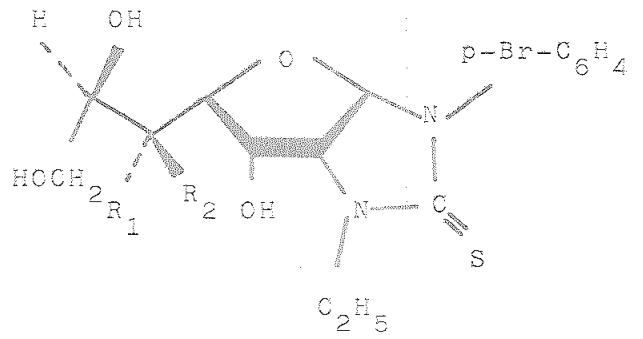
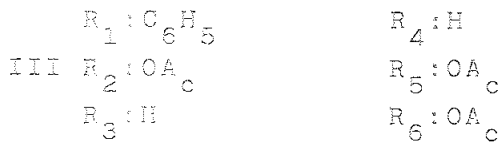
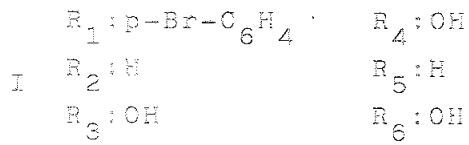
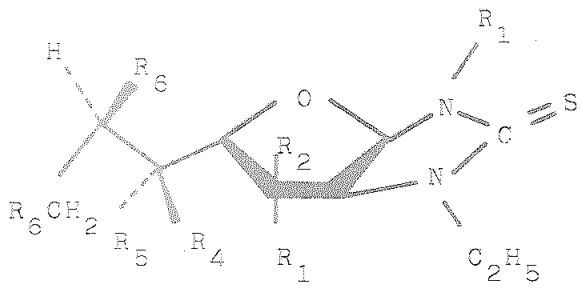
Los compuestos estudiados, esquematizados en la Fig.1, son:



- III 3-etil-1-fenil-(3,5,6,7,-tetra-O-acetil-1,2-didesoxi-D-glicero-
 β -D-talo-heptofuranosa) [2,1-D]imidazolidina-2-tiona (11)
- IV 1'-(p-Bromofenil)-3-etil-(1,2-didesoxi-D-glicero- α -D-galacto-
 heptofuranosa) [2,1-d]imidazolidina-2-tiona. Monohidratada (12)
- V 1'-(p-Bromofenil)-3'-etil-(1,2-didesoxi- α -L-glucofurano) [2,1-d]
 imidazolidina-2-tiona. Monohidratada (13)
- VI 1-p-Bromofenil-4,5-(1,2-cis-D-glucofurano)imidazolidina-2-
 tina (14)
- VII 1-Fenil-4,5,(1,2-D-glucofurano)imidazolidina-2-ona (15)

que, en adelante, designaremos por el número romano correspondiente.

De ellos, hemos determinado la estructura cristalina de I, II y III mientras que los restantes, cuyas estructuras habían sido ya resueltas en el Departamento y cuyos datos estructurales se resumen en el Apéndice 1, los hemos utilizado en la correlación de parámetros estructurales y se han incluido en el estudio de la configuración teórica de equilibrio (capítulo III) y en el análisis del movimiento térmico molecular (capítulo IV).



V

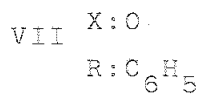
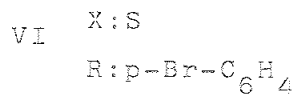
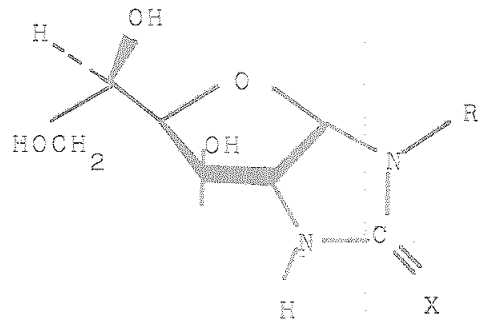


Fig. 1

II.2. Estructura cristalina.

Los diferentes métodos capaces de suministrar información acerca de la estructura de la materia a escala atómica están basados, en general, en una interacción de la materia con radiaciones de diferentes tipos; la condición necesaria es que el poder de resolución de cualquiera de estos métodos ha de ser suficiente para permitir la localización de átomos individuales y esta condición restringe las radiaciones utilizables a aquellas de longitud de onda del orden de 1\AA o menor.

El valor de la longitud de onda de la radiación limita el poder de resolución teórico alcanzable pero, al propio tiempo, las propiedades físicas de la radiación utilizada no siempre hacen posible la formación de una imagen, interpretable en términos estructurales. En el caso de los electrones, la reciente posibilidad de imágenes estructurales de alta resolución abre nuevas perspectivas en el estudio estructural de los sólidos - la denominada cristalografía en el espacio real - pero la interpretación de estas imágenes, no siempre unívoca, queda limitada a casos favorables.

La formación de imágenes no es, sin embargo, el único método de obtener información estructural, sino que existe una segunda opción, mucho más general y aplicable a todo tipo de radiaciones : es el fenómeno de la difracción.

Cuando una onda plana coherente incide sobre un agregado material, los diferentes átomos alcanzados por la radiación primaria se comportan como centros dispersores, y de la interferencia de estos campos de radiación dispersada surge la distribución de intensi

dad difractada que observamos; el problema estructural consiste en relacionar el espectro de difracción - imagen en el espacio recíproco - con el objeto material que lo produce.

Con independencia de las características específicas de un espectro de difracción, provenientes de la radiación utilizada y del dispositivo experimental empleado, pueden señalarse ciertos rasgos generales que permiten obtener información estructural;

- la geometría de distribución de los máximos de intensidad difractada es una consecuencia de la distribución espacial de los átomos dispersores; en el caso de un sólido cristalino, caracterizado por su simetría de traslación, el espectro de difracción es discreto y de la distribución de sus máximos pueden determinarse las características de la geometría respectiva - celda unidad - de la base estructural.
- la simetría de la distribución de máximos de difracción está relacionada con las operaciones de simetría de la base estructural y permite, por tanto, determinar la clase Laue del cristal; la indeterminación inherente a la simetría de inversión característica del espectro de difracción (ley de Friedel) impide, en general, la asignación unívoca del grupo puntual, que requiere un análisis estadístico de la distribución de intensidades. Las condiciones de anulación de máximos para determinados tipos de reflexiones (extinciones sistemáticas) hacen posible la determinación de las operaciones de simetría no puntuales que, junto a la clase Laue, permiten clasificar el cristal en uno de los grupos de rayos X.
- las intensidades relativas de los máximos de difracción permiten

el cálculo de las coordenadas de los átomos integrantes de la unidad asimétrica del cristal, verdadero objeto del estudio estructural. Sin embargo, dichas intensidades son proporcionales al cuadrado de los denominados factores de estructura, coeficientes de Fourier del desarrollo en serie de la función dispersión (densidad electrónica en el caso de los rayos X), por lo que sólo pueden determinarse, directamente, las amplitudes de estas magnitudes complejas y no sus fases.

El desconocimiento de las fases de los factores de estructura, impide una reconstrucción inmediata de la función dispersión y, por tanto, una solución directa del problema estructural. Los diferentes métodos para abordar este "problema de la fase" no son otra cosa que diferentes vías de aproximación a la distribución de fases correspondiente a la estructura real.

En lo que sigue, vamos a considerar, a grandes rasgos, las etapas del estudio estructural llevado a cabo.

II.2.1 Estudio cristalográfico preliminar.

Antes de abordar la determinación de la estructura de un cristal es conveniente realizar un estudio cristalográfico del mismo, con el fin de conocer su grupo espacial de simetría, constantes reticulares, número de moléculas por celda unidad, etc.

La selección de los monocristales a utilizar se hizo con ayuda de un microscopio de polarización, teniendo en cuenta tanto la forma como el tamaño, con el objeto de minimizar los efectos de absorción para la radiación utilizada.

Los cristales estudiados son todos incoloros y de forma prismática, con hábito de crecimiento según la dirección $[001]$. Teniendo en cuenta el valor del coeficiente lineal de absorción (16) para la radiación utilizada en la colección de intensidades (MoK α):

	I	II	III	
μ	2.42	2.42	0.16	(mm ⁻¹)

se eligieron cristales de tamaño adecuado para evitar las correcciones de absorción que, como es bien sabido, presentan el problema de la evaluación de trayectorias de los diferentes haces en el interior del cristal. Los monocristales utilizados en nuestro estudio tenían, respectivamente, las dimensiones siguientes:

I	0.07 x 0.09 x 0.12	mm ³
II	0.06 x 0.08 x 0.13	mm ³
III	0.07 x 0.08 x 0.25	mm ³

a) Grupo espacial de simetría.

Para determinar la simetría de los monocristales estudiados se obtuvieron diagramas de difracción de rayos X oscilantes y Weissenberg con equinclinación, de los niveles cero y uno, de dos orientaciones, utilizando en todos los casos radiación filtrada de CuK_α .

Los máximos de difracción que aparecen en los diagramas de los compuestos I y III, presentan el mismo tipo de simetría: tres ejes binarios en las direcciones axiales, y tres planos de simetría, perpendiculares a cada uno de los ejes cristalográficos. De ello deducimos que ambos compuestos cristalizan en el sistema rómbico, simetría de Laue mmm .

Los diagramas de difracción del compuesto II presentan una simetría más baja que los anteriores: un eje binario y un plano de reflexión perpendicular a él, simetría de Laue $2/m$ propia de sistema monoclinico.

La asignación de los correspondientes grupos espaciales la hicimos a partir de la observación de las ausencias sistemáticas de máximos. Así, para los compuestos I y III se observa la ausencia sistemática de reflexiones de índice impar en los tres ejes recíprocos, no existiendo ninguna otra condición de extinción, por lo que se trata de una red primitiva con tres ejes helicoidales binarios según las direcciones axiales. Este resultado, junto a la simetría observada conducen unívocamente al grupo espacial $P2_12_12_1$.

Para el compuesto II, existe sólo ausencia sistemática de las reflexiones $(0k0)$ de índice impar, lo que conduce a la asignación del grupo espacial $P2_1$.

b) Constantes reticulares.

A partir de los diagramas de difracción se obtuvieron los valores aproximados de las constantes reticulares de las que más tarde, se calcularon valores más precisos utilizando las medidas realizadas en el difractómetro de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD4, obteniéndose los siguientes valores para cada uno de los compuestos:

cristal I

$$\begin{aligned} a &= 8.466(2) \text{ \AA} \\ b &= 27.136(5) \\ c &= 7.776(5) \\ V &= 1786.4(35) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

cristal II

$$\begin{aligned} a &= 6.924(3) \text{ \AA} \\ b &= 8.661(1) \\ c &= 15.039(3) \\ \beta &= 96.92 (3) (^\circ) \\ V &= 895.3(4) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

cristal III

$$\begin{aligned} a &= 15.347(5) \text{ \AA} \\ b &= 22.598(3) \\ c &= 7.683(1) \\ V &= 2664.6(11) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

c) Número de moléculas por celda.

La densidad de los cristales la obtuvimos por el método de flotación, utilizando una disolución de yoduro potásico en agua

destilada, y determinándose la densidad de la disolución equilibrada por un método picnométrico. Los valores encontrados para las densidades respectivas son:

	I	II	III	
ρ	1.60(1)	1.598(5)	1.285(5)	Mgm^{-3}

El número de moléculas contenidas en la celda unidad está relacionado con la densidad del compuesto según la expresión:

$$Z = \frac{V \rho}{M/N_A}$$

donde:

Z = número de moléculas por celda,

V = volumen de la celda unidad,

ρ = densidad,

M = masa molecular y

N_A = número de Avogadro.

A partir del valor del volumen de la celda de cada compuesto se obtiene

	Z_{cal}
I	4.02
II	1.99
III	3.95

de lo que deducimos que en los cristales I y III existen 4 moléculas por celda, mientras que para el compuesto II dicho número es dos. El número de moléculas coincide, en cada caso, con el de posiciones simétricamente equivalentes del grupo espacial asig

nado por lo que la unidad asimétrica se reduce, en los tres cristales estudiados, a una sola molécula.

Los valores calculados de la densidad, para el número de moléculas respectivo, resultan ser:

I	1.609(2)	Mgm ⁻³
II	1.607(2)	
III	1.300(2)	

que coinciden, dentro del error experimental, con los valores observados.

II.2.ii. Solución estructural.

En este apartado consideraremos el problema de la determinación de la estructura cristalina de los compuestos estudiados distinguiendo tres apartados: la obtención de las amplitudes de estructura, la solución del problema de la fase y el afinado de los parámetros estructurales; de ellos, el primero y el tercero tratan problemas con una solución bien establecida que, únicamente presenta la dificultad del volumen del cálculo necesario. El segundo, por el contrario, es la verdadera fase crucial y, al menos hoy, no existe una solución directa y única para la asignación de una distribución de fases a los factores de estructura.

a) Obtención de amplitudes de estructura.

Para la obtención de los espectros de difracción de los cristales estudiados se ha utilizado un difractómetro automático de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD-4 realizándose la medida a temperatura ambiente (290 K).

Las intensidades de las reflexiones se midieron mediante el método de barrido $\omega - 2\theta$, en el intervalo angular de $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$, utilizando radiación M_oK_α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito ($2\theta_M = 12.1^\circ$)

Se tomaron como referencia tres reflexiones, medidas de forma periódica, a fin de controlar posibles inestabilidades en la muestra o en el equipo de medida, no observándose en ninguno de los casos variaciones significativas.

La intensidad neta para cada reflexión se obtuvo mediante la expresión:

Tabla 1. Características de los datos experimentales.

	I	II	III
radiación		$M_o K_{\alpha} (\lambda = 0.7107 \text{ \AA})$	
tipo de barrido		ω -2 θ	
amplitud barrido		2-30°	
h	0-11	-9-9	0-21
k	0-38	0-12	0-31
l	0-10	0-21	0-10
nº reflexiones	2961	2855	3906
observadas:	1196	2038	1104
I > 2 σ (I)			

$$I_{\text{neto}} = 60 \times v \times f \left| (I_p - (I_{f_1} + I_{f_2})) \right|$$

donde

v = velocidad de barrido en ω , grados s^{-1}

I_p = intensidad del máximo

I_{f_1}, I_{f_2} = intensidades de fondo, obtenidas a ambos lados del
pico

f = factor de filtro de atenuación para las intensidades grandes

En la tabla 1 se detallan las condiciones experimentales de obtención de las intensidades de difracción de los distintos compuestos, para los que se exploró únicamente la parte asimétrica del espacio recíproco.

Como ya se ha indicado, el punto de partida de toda determinación estructural son los denominados factores de estructura, F_{hkl} , cuyos módulos al cuadrado son, sólo aproximadamente, proporcionales a las intensidades experimentales

$$I(hkl) = |F_{hkl}|^2$$

ya que éstas vienen afectadas por ciertos factores dependientes del método experimental utilizado o inherentes al fenómeno de difracción, pudiendo escribirse (17):

$$|F_{hkl}|^2 = \frac{I_{hkl}}{Lp}$$

donde L es el denominado factor de Lorentz y p , el factor de polarización.

El factor de Lorentz tiene en cuenta el tiempo en que un "punto" del retículo recíproco intercepta con la esfera de Ewald y su forma, dependiente del método utilizado, es para nuestro caso:

$$L = 1/2 \operatorname{sen} \theta$$

El factor de polarización, p , recoge los efectos de polarización parcial del haz difractado y depende sólo del ángulo de difracción. Para nuestro caso (18), la expresión utilizada es:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M}$$

No se han aplicado otras correcciones tales como las de absorción o extinción por cuanto estos efectos se han tratado de minimizar con una elección adecuada de los monocristales utilizados.

b) Solución del problema de la fase.

En la actualidad, los métodos encaminados a determinar el conjunto de fases a asignar a las amplitudes de estructura observadas se clasifican en dos grandes grupos:

- a) métodos vectoriales
- b) métodos probabilísticos,

y ambos han sido utilizados en nuestras determinaciones estructurales.

Los denominados métodos vectoriales están basados en la función de Patterson (19), definida como:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V^2} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos^2 2\pi(hu + kv + lw)$$

La dificultad existente al acometer directamente el análisis de Fourier de la densidad electrónica, se salva utilizando como coeficientes del desarrollo en serie los cuadrados de los módulos de los factores de estructura observados - magnitudes accesibles experimentalmente - en lugar de los propios factores de estructura cuyas fa-

ses no son conocidas.

Con la serie de Patterson obtenemos una imagen del diagrama vectorial interatómico del cristal real, consiguiendo así una información precisa de las distancias interatómicas, si bien, la situación concreta de cada átomo en la celda no es evidente.

La interpretación de la función de Patterson de un cristal es más fácil, en general, si en la unidad asimétrica del cristal existe algún átomo "pesado" (de alto poder dispersor relativo a los demás) ya que los máximos más intensos de la función de Patterson deben corresponder a vectores interatómicos que impliquen a dicho átomo "pesado".

Una vez conocida la posición del átomo "pesado" (átomo o fragmento molecular significativo) se puede calcular a partir de él una primera distribución de fases que, asignadas a las amplitudes de estructura observadas, permitan un primer desarrollo en serie de Fourier y, por un método iterativo, llegar a la solución estructural: es el denominado método del "átomo pesado".

Los métodos directos o probabilísticos abordan el problema de la fase a partir de las amplitudes observadas, sin necesidad de recurrir a hipótesis estructurales previas. Estos métodos están basados en relaciones entre las amplitudes de los factores de estructura y las fases más probables (20,21).

Para obtener una mayor resolución de las relaciones de probabilidad utilizadas en los métodos directos, se utilizan los factores de estructura normalizados, E , definidos por:

$$|E_{hkl}|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\sum_j f_j^2}$$

siendo los f_j los factores atómicos de difusión y α un entero que depende de las extinciones sistemáticas del grupo espacial (22).

Si bien existen muchos procedimientos que aplican las teorías de los métodos directos a la resolución de estructuras, los más útiles son los denominados métodos de multisolución que estiman iterativamente las fases en base a la denominada fórmula de la tangente (23).

La idea básica es fijar el origen - arbitrario - y la enantiomorfa de la estructura mediante la asignación de fases a determinadas amplitudes de estructura normalizadas, convenientemente elegidas. A partir de ellas y de otras elegidas, a las que se asignan un conjunto discreto de fases por algún procedimiento (enteros mágicos, números aleatorios, etc.); es posible, por aplicación de las relaciones de probabilidad, encontrar diferentes distribuciones de fases que corresponden a posibles soluciones estructurales. La elección de la solución más probable entre las multisoluciones encontradas debe hacerse en base a las diferentes "figuras de mérito" (24).

De la interpretación de la solución más probable podremos resolver el problema estructural o, al menos, resolver un fragmento significativo de la unidad asimétrica con el que iniciar el proceso iterativo de series de Fourier al que antes hemos aludido.

A lo largo de este proceso iterativo la densidad electrónica del cristal se expresa por:

$$\rho(xyz) = \sum_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{obs}} e^{i\alpha_{hkl}} \exp[-2\pi i(hx+hy-lz)]$$

donde $|F_{hkl}|_{\text{obs}}$ son las amplitudes de estructura experimentales, condicionadas por las posiciones atómicas reales, y α son las fases

calculadas a partir de las posiciones de los átomos de nuestra hipótesis estructural.

La interpretación de este mapa dará lugar, por un lado, a la corrección de las posiciones atómicas ya conocidas, y por otro, a la obtención de nuevas posiciones atómicas.

En cada etapa de este proceso se vá estimando el acuerdo existente entre los módulos de los factores de estructura observados y calculados a través del llamado factor residual o de acuerdo, definido por:

$$R = \frac{\sum (|F_{obs}| - |F_{cal}|)}{\sum (|F_{obs}|)}$$

y que es, en realidad, un índice de la concordancia entre el modelo estructural utilizado y la estructura real.

En nuestro caso, hemos aplicado la función de Patterson y el método del átomo pesado en la resolución estructural de los compuestos I y II y los métodos estadísticos al II.

En el primer caso, a la vista de los máximos de la función de Patterson, correspondientes a vectores interatómicos de posiciones relacionadas por las operaciones de simetría del grupo espacial, se dedujo la posición del átomo de Bromo. Los máximos más prominentes de cada una de las tres secciones Harker $u=\frac{1}{2}$, $v=\frac{1}{2}$ y $w=\frac{1}{2}$ eran compatibles con una misma terna de coordenadas, por lo que no hubo ambigüedad en atribuirlo a vectores Br-Br. En el caso del compuesto II el máximo más importante de la sección $v=\frac{1}{2}$ de la función de Patterson lo atribuimos al vector Br-Br, asignándole al átomo de bromo la coordenada $y=0$, de forma arbitraria, al tratarse de un grupo

polar y fijando, de esta manera, el origen.

En ambos casos, determinada la posición del átomo de bromo y dado el valor de la relación $Z_{Br} / Z_{resto} \approx 0.20$, utilizamos el método del átomo pesado hasta completar el modelo estructural.

Para el compuesto III, al no contener ningún átomo de elevado poder dispersor relativo, optamos por la utilización de los métodos de multiresolución. La normalización de las amplitudes de estructura se hizo utilizando factores de dispersión moleculares (25) calculados a partir de la geometría molecular de un compuesto análogo y en la aplicación del método MULTAN (26) hubo que prescindir de dos fases consideradas como "conocidas" a partir de las relaciones δ_1 .

La interpretación del mapa de E correspondiente a la solución con un valor más alto de la figura de mérito combinada, sólo permitió la determinación de un fragmento molecular que, utilizado como átomo pesado, nos permitió completar la unidad asimétrica.

En los cálculos de factores previos a las sucesivas síntesis de Fourier, utilizamos un factor térmico isotrópico de igual valor al determinado por el método de Wilson (27).

c) Afinado estructural.

Una vez conocidas las posiciones de todos los átomos que integran la unidad asimétrica, y una vez alcanzado un valor aceptable del factor de acuerdo, se inicia un proceso de afinado de los parámetros estructurales (coordenadas atómicas, factores térmicos individuales, factor de escala) para eliminar los errores implícitos en el método anterior, de entre los que cabe destacar los errores de terminación de serie.

Entre los métodos de afinado el más generalizado es el de mínimos cuadrados, que trata de minimizar, mediante correcciones de los parámetros estructurales, la función:

$$D = \sum_{hkl} w (k |F_{obs}| - |F_{cal}|)^2$$

donde w es el peso asignado a cada factor de estructura, F_{hkl} , y k es el factor de escala que optimiza el ajuste de las amplitudes observadas $|F_{obs}|$ y calculadas $|F_{cal}|$ de los factores de estructura. Los parámetros estructurales se incrementan en las correcciones encontradas resolviendo el sistema de ecuaciones normales y el proceso se repite iterativamente hasta que la diferencia entre los parámetros calculados en dos ciclos consecutivos sea menor que una fracción de las respectivas desviaciones standards.

En una primera fase del afinado por mínimos cuadrados se toman como parámetros variables, las coordenadas de todos los átomos, el factor de escala entre los $|F_{obs}|$ y los $|F_{cal}|$ y el factor térmico isotrópico de todos los átomos ya que en esta primera aproximación se considera que todos los átomos vibran esféricamente.

En una fase posterior del afinado se considera la anisotropía de la vibración térmica de los átomos, asociándole a cada uno de ellos un elipsoide triaxial se semiejes y orientación variables, de modo que el factor térmico viene dado por la expresión:

$$\exp \left(-2\pi^2 \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* h_i h_j \right)$$

donde U_{ij} son las componentes del tensor de vibración y a_i^* los parámetros de la red recíproca.

Una vez que los parámetros posicionales de todos los átomos, no hidrógenos han sido convenientemente afinados, resta la localiza-

ción de los átomos de hidrógeno, de pequeño poder dispersor para los rayos X. Para ello se realiza una "síntesis de diferencias", serie de Fourier cuyos coeficientes son las diferencias entre los F_{obs} y los F_{cal} y que representa, por tanto, la densidad electrónica residual, una vez sustraída la contribución de los átomos que integran el modelo estructural.

Una vez determinadas las posiciones de los átomos de hidrógeno se lleva a cabo la última fase del afinado estructural, por mínimos cuadrados, que conduce a los valores finales de los parámetros estructurales.

En la determinación de la estructura cristalina a partir de datos de difracción de rayos X se presenta, en general, el problema de la enantiomorfía - ambigüedad derivada de la centrosimetría intrínseca de los espectros de difracción -. Sin embargo, si en la unidad asimétrica del cristal existe algún átomo para el que la dispersión anómala presenta contribuciones significativas al factor atómico de dispersión, para la radiación utilizada, es posible, dilucidar este problema utilizando dicha ruptura de la ley de Friedel y determinar la configuración absoluta.

En nuestro caso, partiendo del modelo estructural ya descrito se procedió, en los tres casos, a una primera fase de afinado, consistente en cuatro ciclos isotrópicos y otros cuatro anisotrópicos. Los valores finales, en cada etapa, del factor de acuerdo fueron:

	I	II	III
R_{iso}	.131	.152	.156
R_{aniso}	.080	.063	.107

En este punto, se procedió al cálculo de una síntesis de diferencias para la localización de los átomos de hidrógeno y, posteriormente, se completó el afinado por mínimos cuadrados incluyendo como parámetros variables las posiciones de los átomos de hidrógeno, pero manteniendo fijos sus parámetros térmicos isotrópicos, iguales al factor equivalente del átomo al que estaba enlazado, para cada uno de ellos.

Por último, al objeto de dilucidar la configuración absoluta se procedió, en el caso de los compuestos I y II, a considerar las dos enantiomorfias, incluyendo las correcciones de dispersión anómala (28) a los factores atómicos de dispersión de los átomos de bromo y azufre. Los valores finales de los factores de acuerdo fueron, respectivamente:

	I	II
R_1	0.053	0.049
R_2	0.044	0.039

La aplicación del test de significancia de Hamilton (29), a los valores del cociente R_1/R_2 permitió en ambos casos, la determinación de la configuración absoluta a un nivel de significación mucho más bajo que 0.005:

I	$R_1/R_2 = 1.204$
	$R_{1,907,0.005} = 1.005$
II	$R_1/R_2 = 1.256$
	$R_{1,1749,0.005} = 1.002$

Dicha enantiomorfa coincidía, además, con la prevista a partir del azúcar utilizado en la síntesis de dichos compuesto.

En el caso del cristal III no pudo aplicarse el procedimiento anterior para dilucidar la configuración absoluta, dada la escasa contribución del único dispersor anómalo - átomo de azufre - por lo que, la configuración absoluta se atribuyó en base al azúcar utilizado en la síntesis del compuesto. El valor final del factor de acuerdo fué 0.078.

A todo lo largo del proceso de afinado se ha utilizado un esquema de pesado basado en criterios estadísticos, asignando a cada factor de estructura un factor de peso $w = 1/\sigma^2$. En la tabla 2 se detallan las magnitudes representativas de la etapa final del proceso de afinado.

Tabla 2

	I	II	III
$\Delta/\sigma_{\text{máx.}}$	0.01	0.08	0.10
S	1.88	2.17	1.78
$N_{\text{netos}}/N_{\text{parám.}}$	4.1	6.8	3.4

Las coordenadas atómicas finales y factores térmicos individuales para los tres compuestos estudiados figuran en las tablas 3 a 8.

Como comprobación final se realizó una síntesis de diferencias, a fin de determinar la densidad electrónica residual que, en todos los casos, se mantuvo acotada entre los límites:

$$-0.25 < \Delta\rho < 0.35 \quad \text{eÅ}^{-3}$$

Tabla 3. Compuesto I

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factor isotrópico equivalente ($\times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (Å^2)
Br	1950(2)	7530(0)	9420(2)	74(1)
S	9034(3)	6561(1)	6712(4)	43(1)
O(1)	4969(7)	5846(2)	3244(10)	39(2)
O(2)	6459(8)	5537(2)	126(9)	44(2)
O(3)	6162(8)	4576(2)	2779(9)	41(2)
O(4)	4222(9)	4921(2)	5709(10)	49(3)
O(5)	2449(9)	4318(2)	2079(10)	50(3)
N(1)	6451(10)	6462(3)	4666(12)	37(3)
N(2)	8635(9)	6152(3)	3612(11)	34(3)
C(1)	8055(13)	6383(3)	4970(14)	39(4)
C(2)	5943(12)	6267(3)	3048(14)	35(3)
C(3)	7510(12)	6097(3)	2224(14)	38(4)
C(4)	7172(12)	5559(3)	1770(13)	34(3)
C(5)	5987(12)	5420(3)	3160(13)	34(3)
C(6)	4980(13)	4968(3)	2717(15)	34(3)
C(7)	3667(12)	4897(3)	4048(15)	41(4)
C(8)	2884(14)	4386(4)	3800(14)	47(4)
C(9)	5407(12)	6706(3)	5822(14)	33(3)
C(10)	5156(13)	6537(4)	7461(15)	39(4)
C(11)	4111(14)	6776(4)	8528(14)	39(3)
C(12)	3290(14)	7186(4)	9723(14)	41(4)
C(13)	3521(13)	7352(3)	6293(15)	46(4)
C(14)	4573(13)	7111(3)	5219(14)	40(4)
C(15)	10335(13)	6065(4)	3349(16)	48(4)
C(16)	11151(15)	6492(5)	2513(19)	69(5)

Tabla 3. (cont.)

Coordenadas atómicas ($\times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c
H(2)	523(15)	650(4)	.213(17)
H(3)	779(14)	628(4)	121(15)
H(4)	809(16)	538(4)	199(16)
H(5)	649(13)	540(4)	449(16)
H(6)	459(15)	496(4)	145(16)
H(7)	287(15)	514(4)	385(15)
H(81)	177(15)	427(4)	447(16)
H(82)	367(15)	409(4)	401(16)
H(10)	572(15)	631(4)	805(16)
H(11)	395(14)	663(4)	996(16)
H(13)	298(14)	759(4)	569(16)
H(14)	451(15)	726(4)	420(17)
H(151)	1077(15)	594(4)	462(16)
H(152)	1047(15)	586(4)	255(16)
H(161)	1221(15)	639(4)	161(17)
H(162)	1064(15)	665(4)	135(17)
H(163)	1114(15)	676(4)	304(17)
H(02)	718(14)	542(4)	-63(16)
H(03)	593(15)	451(4)	361(15)
H(04)	412(16)	512(4)	635(16)
H(05)	253(14)	411(4)	164(16)

Tabla 4. Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^3$) \AA^2 . Compuesto I

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br	882(10)	542(7)	789(9)	209(8)	351(9)	-30(9)
S	422(16)	324(12)	537(18)	-31(13)	-114(16)	-49(14)
O(1)	253(38)	289(34)	624(51)	23(30)	67(41)	-80(37)
O(2)	373(43)	512(43)	423(44)	-57(37)	-14(36)	-68(36)
O(3)	435(44)	301(35)	488(44)	55(33)	-77(40)	-71(33)
O(4)	552(50)	552(44)	370(41)	17(39)	-48(46)	-30(41)
O(5)	599(56)	342(37)	569(50)	-145(35)	-28(46)	-62(37)
N(1)	344(52)	263(41)	513(59)	73(35)	6(47)	-38(42)
N(2)	270(47)	322(45)	432(54)	-41(37)	15(42)	-5(40)
C(1)	386(65)	248(45)	539(72)	-75(51)	76(61)	41(46)
C(2)	374(59)	277(49)	411(61)	23(48)	-76(58)	-46(49)
C(3)	398(67)	329(56)	411(65)	12(45)	-16(55)	16(50)
C(4)	352(57)	353(51)	323(57)	34(49)	40(51)	-32(47)
C(5)	289(54)	321(50)	403(58)	-40(45)	-37(54)	-34(50)
C(6)	314(56)	257(45)	450(69)	8(41)	-14(52)	-42(44)
C(7)	303(60)	290(52)	635(78)	-81(44)	63(60)	28(52)
C(8)	453(67)	449(59)	506(72)	-105(58)	90(61)	105(53)
C(9)	342(59)	255(45)	398(63)	-65(44)	-44(52)	-10(49)
C(10)	324(61)	284(48)	563(76)	5(49)	-46(60)	25(54)
C(11)	460(69)	373(53)	350(60)	-88(55)	-16(62)	-29(49)
C(12)	508(74)	366(56)	370(63)	-103(54)	39(60)	-124(52)
C(13)	509(73)	211(50)	649(81)	82(47)	62(63)	56(48)
C(14)	464(67)	338(52)	406(67)	100(50)	2(56)	32(50)
C(15)	284(57)	579(70)	592(81)	95(53)	12(61)	-182(65)
C(16)	409(75)	661(82)	990(118)	-187(66)	250(84)	-84(81)

Tabla 5. Compuesto II

 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factor isotrópico equivalente ($\times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Br	8953(1)	0	57(0)	54(0)
S	4655(2)	-6296(2)	-2391(1)	36(0)
O(1)	263(5)	-1949(5)	-2955(3)	32(1)
O(2)	-707(6)	-4450(5)	-4227(3)	35(1)
O(3)	-2427(6)	272(5)	-3888(3)	42(1)
O(4)	-4409(6)	-72(6)	-5485(3)	43(1)
O(5)	-7587(6)	-2267(6)	-4841(3)	42(1)
N(1)	2612(6)	-3648(6)	-2161(3)	27(0)
N(2)	821(7)	-5679(6)	-2619(3)	32(1)
C(1)	2658(7)	-5187(7)	-2380(3)	27(1)
C(2)	599(7)	-3065(7)	-2257(4)	27(2)
C(3)	-594(7)	-4494(7)	-2568(4)	27(1)
C(4)	-1683(7)	-4000(7)	-3492(4)	27(2)
C(5)	-1722(7)	-2263(7)	-3357(4)	28(2)
C(6)	-2224(8)	-1280(8)	-4182(4)	29(2)
C(7)	-4093(8)	-1798(7)	-4764(4)	30(2)
C(8)	-5874(8)	-1820(9)	-4257(4)	37(2)
C(9)	4114(7)	-2808(7)	-1645(4)	27(2)
C(10)	4286(8)	-1242(8)	-1791(4)	33(2)
C(11)	5708(9)	-389(7)	-1284(4)	36(2)
C(12)	6922(8)	-1119(8)	-622(4)	35(2)
C(13)	6742(9)	-2673(8)	-449(4)	36(2)
C(14)	5315(8)	-3529(7)	-955(4)	33(2)
C(15)	253(9)	-7267(8)	-2855(4)	36(2)
C(16)	-3(11)	-8214(9)	-2044(5)	49(2)

Tabla 5. (cont.)
Coordenadas atómicas ($\times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c
H(2)	-53(14)	-265(11)	-168(6)
H(3)	-145(11)	-481(12)	-205(5)
H(4)	-295(11)	-448(11)	-355(5)
H(5)	-263(12)	-188(11)	-292(6)
H(6)	-117(12)	-136(11)	-455(6)
H(7)	-370(13)	-292(12)	-508(6)
H(81)	-624(13)	-63(11)	-398(6)
H(82)	-600(14)	-237(12)	-372(6)
H(10)	384(13)	-89(12)	-228(6)
H(11)	563(14)	65(13)	-124(7)
H(13)	758(12)	-309(11)	14(5)
H(14)	519(11)	-469(12)	-87(5)
H(151)	-99(13)	-728(11)	-338(6)
H(152)	112(13)	-783(11)	-326(6)
H(161)	122(13)	-823(12)	-153(6)
H(162)	-81(15)	-774(13)	-151(7)
H(163)	-58(12)	-933(11)	-219(6)
H(O2)	10(12)	-377(11)	-437(5)
H(O3)	-192(15)	37(13)	-336(6)
H(O4)	-474(13)	-119(11)	-612(6)
H(O5)	-795(13)	-142(12)	-524(6)

Tabla 6. Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$) \AA^2 . Compuesto II

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br	410(3)	740(6)	440(3)	-270(4)	-70(3)	-110(4)
S	290(7)	360(8)	440(9)	60(7)	30(6)	20(8)
O(1)	210(17)	320(23)	380(22)	-40(16)	-120(16)	70(19)
O(2)	330(20)	370(26)	330(21)	-10(18)	10(16)	0(18)
O(3)	470(23)	340(27)	410(22)	-10(22)	-170(18)	-10(22)
O(4)	450(26)	490(29)	330(23)	100(22)	-100(20)	60(21)
O(5)	220(19)	480(29)	520(27)	10(19)	-70(18)	-70(23)
N(1)	170(19)	280(26)	340(25)	-10(18)	-70(17)	-10(21)
N(2)	200(22)	280(25)	440(29)	-60(19)	-80(20)	20(22)
C(1)	230(22)	300(32)	270(24)	-40(23)	-40(18)	40(25)
C(2)	170(22)	360(33)	260(26)	10(22)	-20(19)	50(23)
C(3)	210(21)	290(30)	300(25)	-30(21)	-40(19)	30(23)
C(4)	190(23)	320(32)	280(26)	-40(21)	-30(20)	10(23)
C(5)	170(22)	360(33)	290(27)	-50(22)	-40(20)	10(24)
C(6)	240(24)	340(31)	280(26)	0(24)	-30(21)	20(27)
C(7)	250(24)	350(32)	270(26)	30(23)	-50(21)	-20(24)
C(8)	210(24)	520(42)	370(31)	-20(26)	-50(22)	-90(30)
C(9)	180(22)	350(31)	260(26)	-60(22)	-40(19)	30(24)
C(10)	290(26)	330(31)	330(29)	-50(26)	-80(22)	20(27)
C(11)	340(29)	330(36)	390(31)	-100(24)	-30(24)	-10(25)
C(12)	210(24)	500(42)	320(29)	-90(26)	-10(21)	-100(29)
C(13)	250(27)	450(39)	360(31)	-10(26)	-100(")/	0(29)
C(14)	260(26)	310(32)	400(32)	-30(24)	-100(23)	20(28)
C(15)	410(34)	270(30)	390(33)	-90(27)	-60(26)	0(26)
C(16)	600(44)	380(40)	470(39)	-100(35)	0(34)	120(33)

Tabla 7. Compuesto III

Coordenadas atómica ($\times 10^4$) y factor isotrópico equivalente ($\times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
S	3068(3)	7605(2)	8509(6)	
O(1)	3912(6)	8412(4)	14107(14)	
O(2)	5198(6)	7129(4)	13384(13)	
O(3)	5391(7)	8329(5)	16516(15)	
O(4)	5525(7)	9171(4)	12590(14)	
O(5)	7055(7)	9104(5)	14797(14)	
O(6)	5168(7)	6510(5)	15629(19)	
O(7)	6473(7)	7662(5)	16495(17)	
O(8)	5035(10)	10088(6)	12815(22)	
O(9)	7338(8)	9815(5)	12794(19)	
N(1)	3033(7)	8107(5)	11645(17)	
N(2)	3609(7)	7225(5)	11609(19)	
C(1)	3252(10)	7655(7)	10609(23)	
C(2)	3247(8)	8022(7)	13460(21)	
C(3)	3633(9)	7390(7)	13458(23)	
C(4)	4558(8)	7481(6)	14202(17)	
C(5)	4721(10)	8133(6)	13722(21)	
C(6)	5482(9)	8422(6)	14647(17)	
C(7)	5468(10)	9095(8)	14420(19)	
C(8)	6252(13)	9384(8)	15282(22)	
C(9)	2686(10)	8673(8)	11030(21)	
C(10)	3143(14)	9055(8)	10024(31)	
C(11)	2782(17)	9589(9)	9537(4)	
C(12)	1932(20)	9735(9)	9964(37)	
C(13)	1507(15)	9345(10)	10998(27)	
C(14)	1855(13)	8810(8)	11560(26)	

Tabla 7. Compuesto III

Coordenadas atómica ($\times 10^4$) y factor isotrópico equivalente ($\times 10^3$)

	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (Å^2)
S	3068(3)	7605(2)	8509(6)	65(2)
O(1)	3912(6)	8412(4)	14107(14)	46(4)
O(2)	5198(6)	7129(4)	13384(13)	48(4)
O(3)	5391(7)	8329(5)	16516(15)	47(4)
O(4)	5525(7)	9171(4)	12590(14)	50(4)
O(5)	7055(7)	9104(5)	14797(14)	50(4)
O(6)	5168(7)	6510(5)	15629(19)	81(6)
O(7)	6473(7)	7662(5)	16495(17)	66(4)
O(8)	5035(10)	10088(6)	12815(22)	98(7)
O(9)	7338(8)	9815(5)	12794(19)	79(6)
N(1)	3033(7)	8107(5)	11645(17)	50(5)
N(2)	3609(7)	7225(5)	11609(19)	47(4)
C(1)	3252(10)	7655(7)	10609(23)	56(6)
C(2)	3247(8)	8022(7)	13460(21)	44(6)
C(3)	3633(9)	7390(7)	13458(23)	45(5)
C(4)	4558(8)	7481(6)	14202(17)	30(5)
C(5)	4721(10)	8133(6)	13722(21)	39(5)
C(6)	5482(9)	8422(6)	14647(17)	29(5)
C(7)	5468(10)	9095(8)	14420(19)	49(6)
C(8)	6252(13)	9384(8)	15282(22)	67(4)
C(9)	2686(10)	8673(8)	11030(21)	53(6)
C(10)	3143(14)	9055(8)	10024(31)	94(9)
C(11)	2782(17)	9589(9)	99537(4)	106(12)
C(12)	1932(20)	9735(9)	9964(37)	104(13)
C(13)	1507(15)	9345(10)	10998(27)	80(9)
C(14)	1855(13)	8810(8)	11560(26)	69(7)

Tabla 7. (cont.)

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq} (\text{Å}^2)$
C(15)	3724(11)	6607(8)	11061(22)	58(7)
C(16)	2891(17)	6269(10)	11094(31)	95(10)
C(17)	5472(9)	6657(7)	14249(23)	54(6)
C(18)	6227(12)	6343(8)	13302(29)	74(8)
C(19)	5938(11)	7915(7)	17282(26)	61(7)
C(20)	5691(12)	7844(9)	19152(23)	70(8)
C(21)	5291(12)	9713(8)	11928(3)	70(8)
C(22)	5420(15)	9745(10)	10018(26)	94(10)
C(23)	7546(12)	9368(7)	13594(26)	58(7)
C(24)	8377(12)	9034(7)	13262(30)	71(8)

				($\times 10^3$)
H(2)	273	810	1426	
H(3)	335	706	1413	
H(4)	458	737	1550	
H(5)	489	820	1243	
H(6)	605	824	1414	
H(7)	491	926	1501	
H(81)	629	983	1500	
H(82)	621	943	1659	
H(10)	377	897	960	
H(11)	313	993	885	
H(12)	167	1012	96	
H(13)	85	945	1135	
H(14)	147	851	1228	

Tabla 8. Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$) \AA^2 . Compuesto III

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	679(29)	848(32)	425(23)	41(24)	-26(29)	-21(26)
O(1)	456(62)	430(64)	489(72)	123(54)	-89(57)	-17(58)
O(2)	579(63)	488(64)	382(57)	-44(53)	27(62)	14(59)
O(3)	439(65)	644(79)	327(60)	-28(60)	96(66)	22(66)
O(4)	611(76)	295(53)	585(69)	57(57)	127(66)	-87(57)
O(5)	459(72)	598(71)	450(68)	-78(66)	-125(68)	-28(63)
O(6)	595(56)	719(89)	1119(120)	197(69)	207(86)	447(91)
O(7)	549(69)	695(75)	729(77)	170(63)	120(78)	145(78)
O(8)	1046(122)	686(95)	1212(145)	278(90)	141(117)	205(96)
O(9)	653(93)	666(94)	1063(115)	-106(76)	165(87)	68(89)
C(1)	515(112)	592(97)	583(116)	62(92)	130(101)	81(103)
C(2)	136(76)	688(17)	488(90)	95(75)	-86(89)	-259(101)
C(3)	399(89)	417(90)	532(90)	104(79)	184(99)	139(96)
C(4)	177(77)	486(89)	238(67)	141(73)	-66(65)	32(75)
C(5)	426(93)	335(79)	408(95)	25(74)	52(87)	144(79)
C(6)	460(98)	169(73)	254(87)	27(735)	131(76)	-60(64)
C(7)	434(108)	803(129)	241(79)	-91(102)	113(89)	-97(93)
C(8)	784(139)	822(132)	415(104)	89(123)	132(107)	-264(104)
C(9)	549(111)	650(119)	402(107)	90(93)	-208(88)	-101(93)
C(10)	748(156)	722(129)	1339(198)	-351(129)	261(160)	341(142)
C(11)	1147(215)	398(127)	1636(250)	-203(139)	-26(209)	310(161)
C(12)	1460(278)	476(140)	1186(231)	411(170)	-148(229)	159(153)
C(13)	1053(178)	693(153)	665(154)	469(137)	-568(137)	-191(124)

Tabla 8. (cont.)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(14)	889(149)	616(119)	574(106)	-1(121)	263(137)	201(109)
C(15)	570(116)	644(115)	512(122)	-174(102)	-99(99)	-109(97)
C(16)	1137(195)	891(169)	832(171)	-189(170)	193(160)	-256(140)
C(17)	360(95)	615(110)	649(117)	-196(95)	197(99)	-22(101)
C(18)	729(130)	551(134)	951(161)	204(104)	-163(135)	-494(129)
C(19)	443(106)	597(114)	788(136)	-34(96)	-124(103)	133(111)
C(20)	684(132)	1104(165)	314(99)	-75(129)	204(102)	79(113)
C(21)	632(126)	460(105)	1016(167)	-13(98)	-39(127)	219(121)
C(22)	1214(197)	1068(165)	544(129)	-42(158)	179(141)	526(132)
C(23)	593(124)	548(108)	609(123)	-95(97)	-195(124)	-171(108)
C(24)	718(139)	596(124)	825(156)	-51(103)	142(138)	19(130)

II.2.iii. Geometría molecular y empaquetamiento cristalino.

En esta sección describimos los resultados correspondientes a los tres compuestos estudiados, limitándonos a reseñar las características conformacionales y configuracionales de la molécula y los detalles de la cohesión cristalina. La discusión de los resultados obtenidos es el objeto del apartado II.3., en el que se aborda la correlación estructural con los otros compuestos análogos cuya estructura ha sido resuelta previamente.

a) compuesto I

La Fig. 2 muestra una imagen de la geometría molecular con la identificación de los átomos que la constituyen, en la que se detallan las longitudes y ángulos de enlace para átomos no hidrógenos.

Los valores de las distancias C-H se encuentran en el rango 0.82(10)-1.17(10) Å, con un valor promedio de 1.01(10) Å, mientras que para los enlaces O-H dicho valor es 0.79(11) Å.

En la tabla 9 figuran los coeficientes de las ecuaciones de los planos cuadráticos medios correspondientes a diferentes grupos moleculares, junto con las desviaciones de los átomos respecto de dichos planos; las distancias al plano de los átomos no incluidos en el cálculo, figuran con un (*).

En dicha tabla puede observarse cómo el anillo fenilo es plano: el valor de $\Sigma(\Delta/\sigma)^2$ es 1.4 mientras que χ^2 al 95% es 7.81. Por el contrario, el anillo imidazolidina se aparta significativamente de la planaridad ($\Sigma(\Delta/\sigma)^2 = 80.9$).

En cuanto al anillo furanosilo, no plano como cabía pensar,

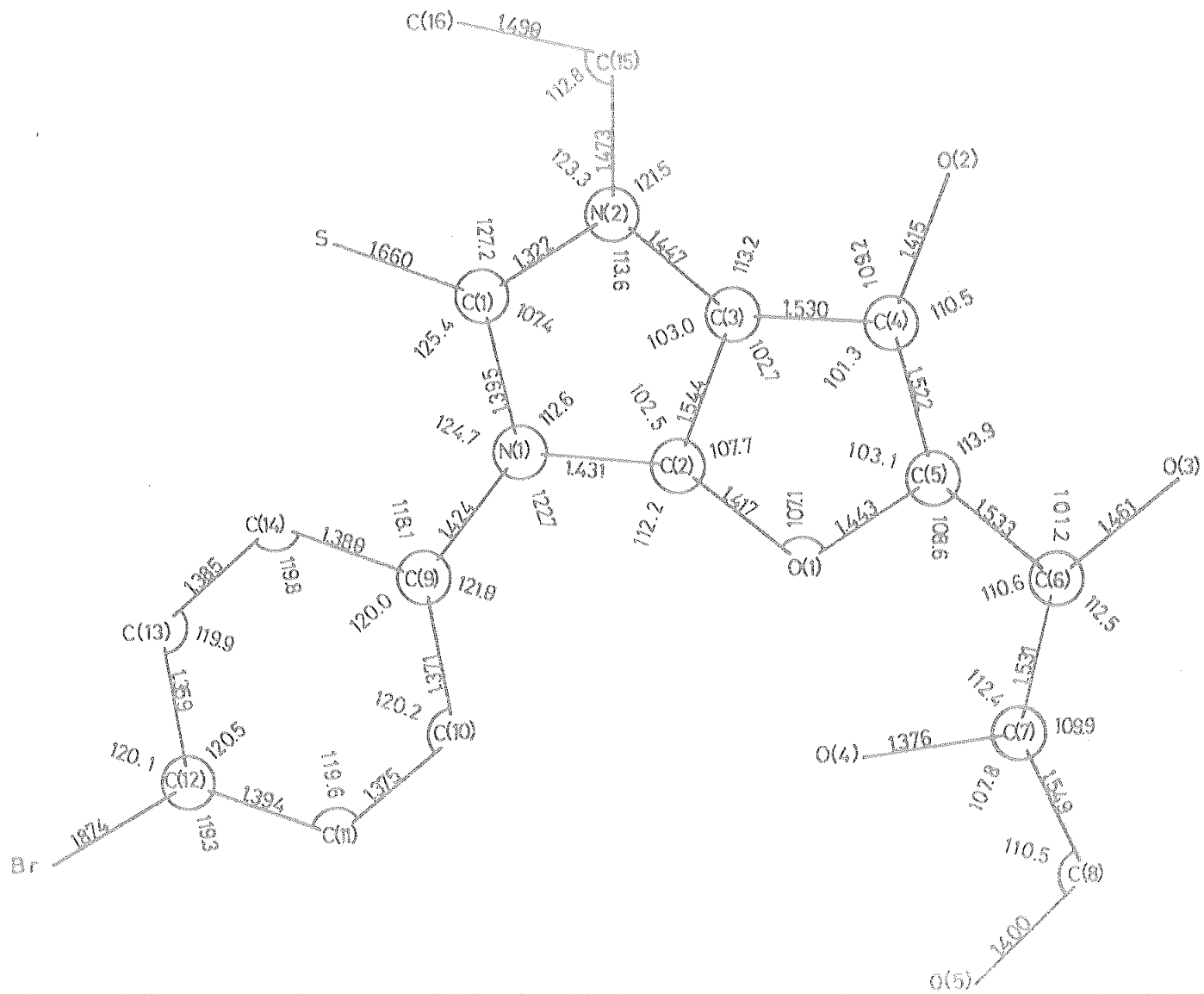


Fig.2 Distancias y ángulos. (compuesto I)

Tabla 9. Planos moleculares, en el compuesto I.

Plano I : fenil

Plano II : imidazolidina

Plano III : furanosil

a) Coeficientes de las ecuaciones de los planos

	A	B	C	D
I	-.734	-.596	-.325	-16.874
II	.205	.897	-.392	15.402
III	-.461	.063	-.885	-3.291

b) Desviaciones de los planos en Å^o

Atomo	I	II	III
C(1)		.0138	
C(2)		-.049	-.049
C(3)		.059	-.123
C(4)			.229
C(5)			-.290
C(6)			.331
C(9)	-.008	.079(*)	
C(10)	.007		
C(11)	.001		
C(12)	-.002		
C(13)	-.001		
C(14)	.006		
C(15)		.128(*)	
N(1)	.028(*)	.021	
N(2)		-.034	
O(1)			.124
O(2)			1.635
S			
Br			

Tabla 10. Angulos de torsión (grados), para el compuesto I.

C(2)-N(1)-C(1)-S	179.9(8)
C(1)-N(1)-C(9)-C(10)	-59.0(15)
C(2)-N(1)-C(9)-C(14)	-56.5(14)
C(15)-N(2)-C(1)-N(1)	171.4(8)
C(3)-N(2)-C(15)-C(16)	79.6(12)
O(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-110.0(9)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	86.8(9)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	44.0(11)
O(1)-C(5)-C(6)-O(3)	-177.1(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-171.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)-O(4)	-48.5(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-168.5(8)
O(4)-C(7)-C(8)-O(5)	-173.5(8)
C(6)-C(7)-C(8)-O(5)	-50.7(11)
C(10)-C(11)-C(12)-Br	-176.8(9)

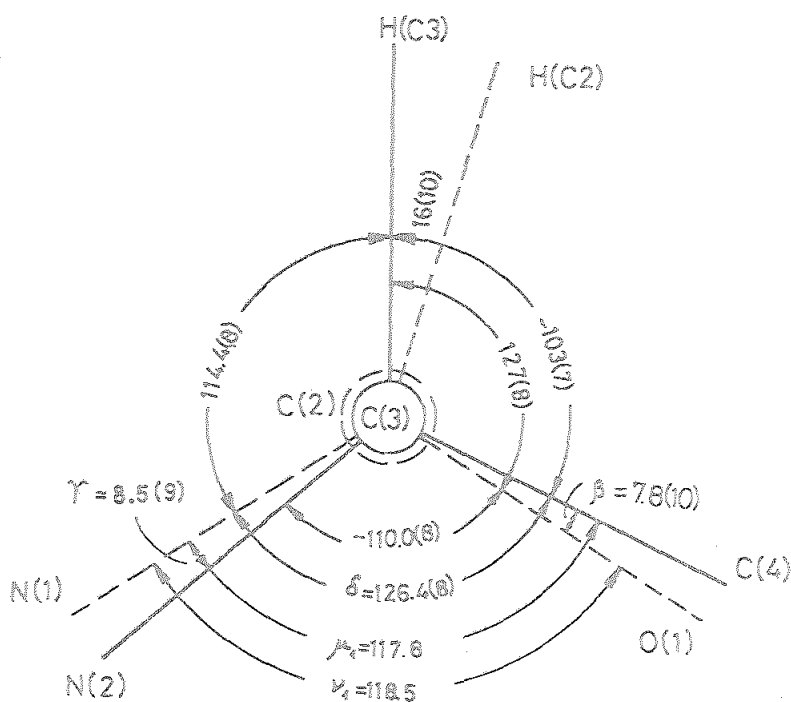


Fig. 3

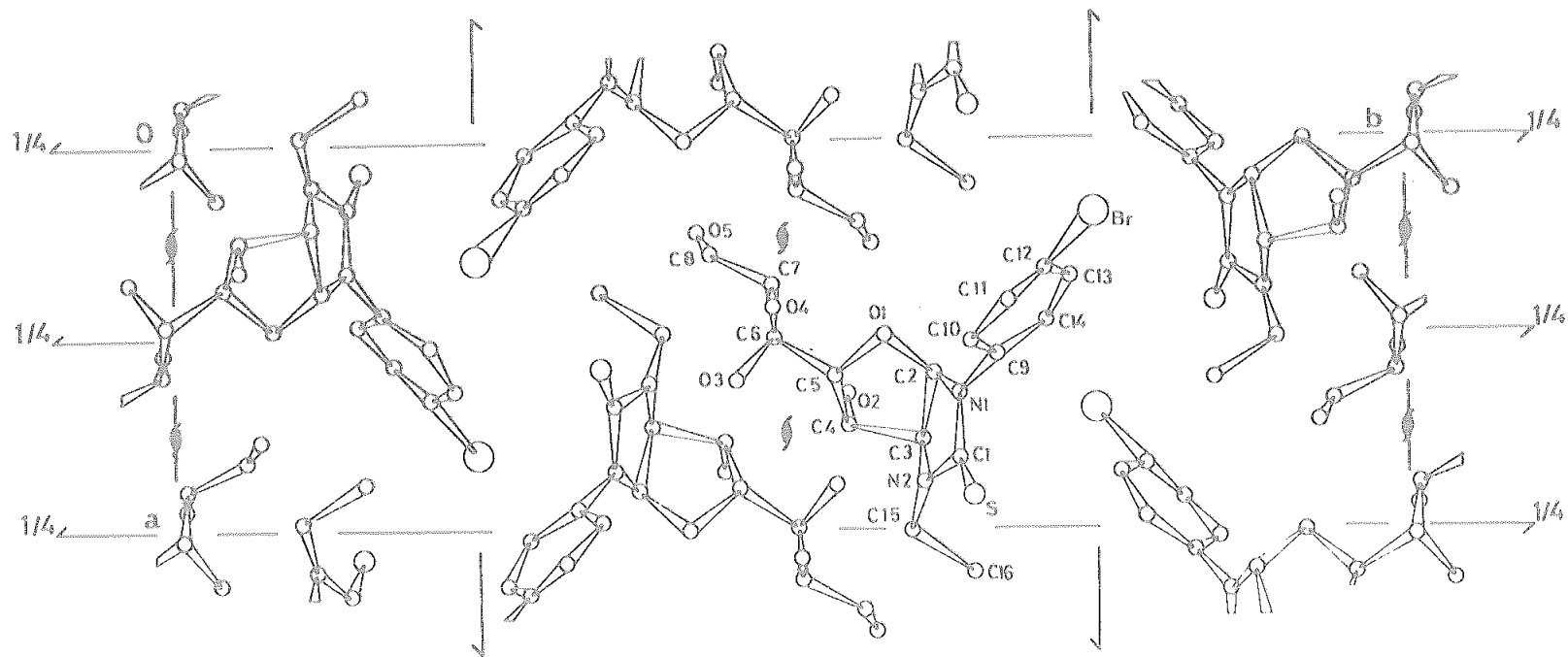


Fig.4 Contenido de la celda unidad según la dirección $[001]$. (compuesto I)

Tabla 11. Geometría de los posibles puentes de hidrógeno para el compuesto I.

X-H...Y	X...Y (Å)	X-H	H...Y (Å)	X-H...Y (°)
O(2)-H(O2)...O(3) i	2.732(10)	0.91(12)	1.87(12)	159(10)
O(4)-H(O4)...O(5) ii	2.717(10)	0.74(12)	2.10(12)	142(13)

i) $3/2-x, 1-y, 1/2+z$

ii) $1/2-x, 1-y, 1/2+z$

adopta una conformación 4T_3 , caracterizada por los parámetros de su rotación de Cremer y Pople (30) $Q=0.40(1) \text{ \AA}$ y $\theta = 131.9(9)^\circ$.

El biciclo imidazolidina-furanosilo se caracteriza por una unión cis, tal como se ilustra en la Fig. 3 que representa la proyección de Newman a lo largo de la línea de unión entre los átomos C(2) y C(3). En ella, los ángulos que figuran son: $\beta = \mu_1 - \delta$ y $\lambda = \mu_1 - \delta$ siendo ν_1 y μ_1 los correspondientes ángulos de valencia proyectados, y β y δ los ángulos de torsión respectivos. El ángulo diedro entre ambos anillos es $72.2(4)^\circ$.

En la tabla 10 se detallan algunos de los ángulos de torsión más significativos. El anillo fenilo forma un ángulo diedro de $56.2(4)^\circ$ con el anillo imidazolidina y las torsiones de la cadena terminal muestran el carácter D-glicero L-glucó del azúcar.

La Fig. 4 muestra el contenido de la celda unidad vista desde el eje c. La estructura consiste en cadenas helicoidales paralelas a la dirección [001], en las que cada molécula está unida por enlaces de hidrógeno O(2)...O(3) y O(4)...O(5) a las dos contiguas, relacionadas con ella por el eje helicoidal. Los detalles de la geometría de estos enlaces figuran en la tabla 11.

Aparte de estos enlaces de hidrógeno, no se detectan otros contactos intermoleculares significativamente menores que la suma de los respectivos radios de van der Waals.

b) compuesto II.

Los valores de las longitudes y ángulos de enlace, para átomos no hidrógenos, junto a sus respectivas desviaciones estandar se detallan en la Fig. 5. Para los enlaces C-H las longitudes se encuen

tran en el intervalo 0.83(9) a 1.15(9) Å, con un valor promedio de 1.03(9) Å, mientras que para los enlaces O-H dicho valor es 0.92(9) Å.

En la tabla 12 figuran los coeficientes de las ecuaciones de los planos cuadráticos a través de diferentes grupos moleculares y las respectivas desviaciones atómicas respecto de dichos planos. Para el anillo fenilo las desviaciones son estadísticamente significativas: $\Sigma(\Delta/\sigma)^2 = 19.30$ (χ^2 al 95%, 7.81), aunque esta distorsión probablemente, debe ser un artefacto del afinado por mínimos cuadrados. El anillo imidazolidina, por el contrario, presenta un buen ajuste a la planaridad, con un valor de $\Sigma(\Delta/\sigma)^2 = 0.94$ (χ^2 al 95%, 5.99).

El anillo furanosilo adopta, en este caso, una conformación 4E , caracterizada por los parámetros de pseudorrotación de Cremer y Pople (30) $Q = 0.462(5)$ Å y $\theta = 145.2(6)^\circ$. En términos de los parámetros de asimetría de Nardelli: $\Delta C_g[C(5)] = 0.014(3)^\circ$, lo que indica la proximidad de una simetría de reflexión respecto de un eje a través del átomo que se desvía del plano.

El biciclo imidazolidina-furanosilo presenta una unión cis, tal como se muestra en la Fig. 6, y el ángulo diedro entre ambos anillos es $49.3(3)^\circ$.

En la tabla 13 figuran algunos de los ángulos de torsión más representativos. El anillo fenilo forma un ángulo diedro de $45.0(2)^\circ$ con el anillo imidazolidina y las torsiones de la cadena terminal son las características de la conformación D-glicero D-gulo del azúcar.

La figura 7 muestra una vista en la dirección [100] de la celda unidad del cristal en la que pueden observarse los detalles de la cohesión.

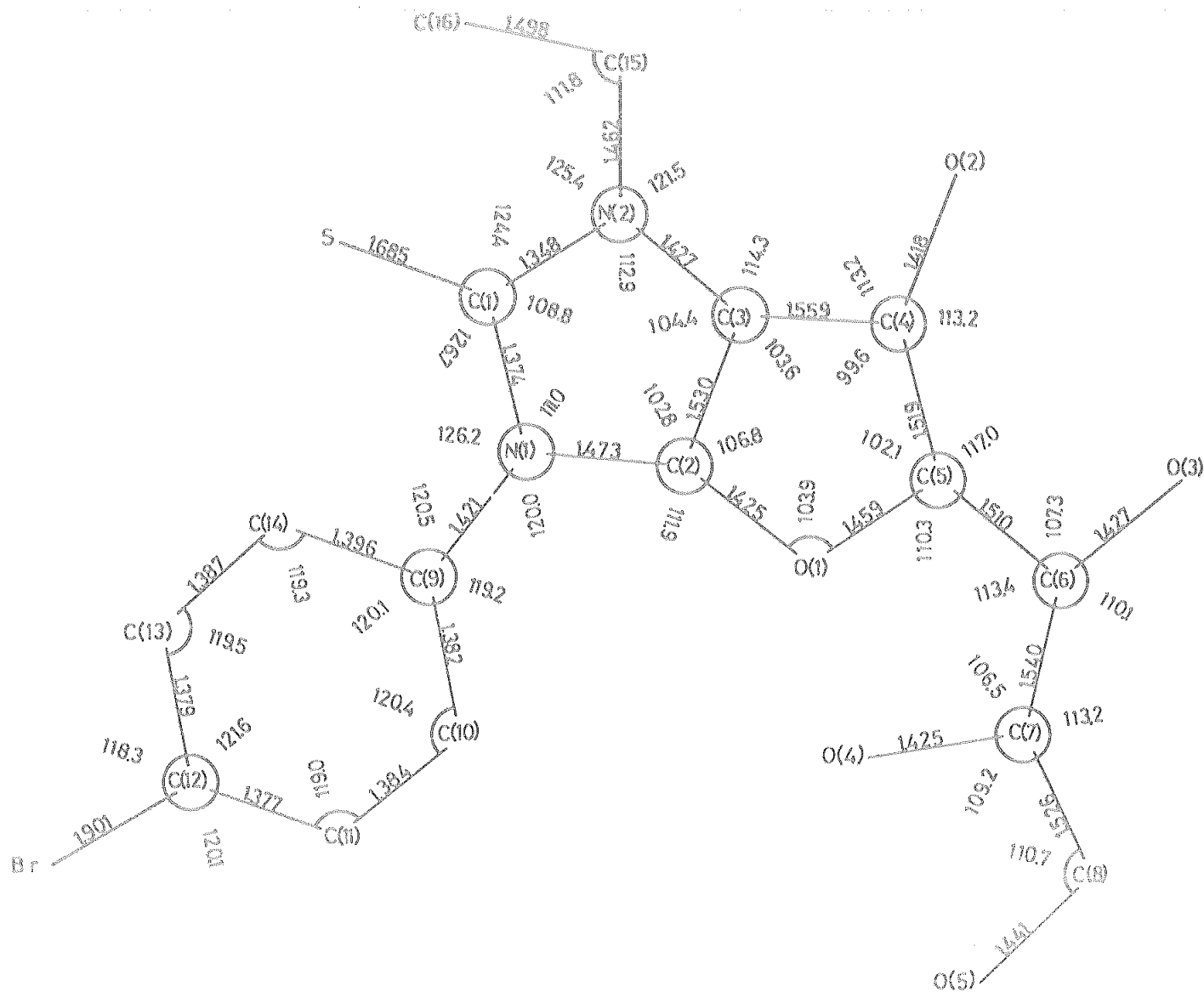


Fig.5 Distancias y ángulos. (compuesto II)

Tabla 12. Planos moleculares, en el compuesto II.

Plano I : fenil

Plano II : imidazolidina

Plano III: furanosil

a) Coeficientes de las ecuaciones de los planos

	A	B	C	D
I	.7306	-.2030	-.6519	4.3783
II	.1868	.2443	-.9515	2.7102
III	.7379	-.2827	-.6128	3.5489

b) Desviaciones de los átomos en Å^o

Atomo	I	II	III
C(1)		-.002	
C(2)		.002	-.125
C(3)		-.003	-.059
C(4)			.232
C(5)			-.355
C(6)			.013(*)
C(9)	.016	-.379(*)	
C(10)	-.011		
C(11)	-.003		
C(12)	.008		
C(13)	-.001		
C(14)	-.013		
C(15)	-.063(*)		
N(1)	.087(*)	-.000	.946(*)
N(2)		.003	1.001(*)
O(1)			.161
O(2)			1.612(*)
S		.038(*)	
Br	-.025(*)		

Tabla 13. Angulos de torsión (grados), para el compuesto II.

C(2)-N(1)-C(1)-S	178.2(4)
C(1)-N(1)-C(9)-C(10)	151.9(6)
C(2)-N(1)-C(9)-C(14)	126.5(6)
C(15)-N(2)-C(1)-N(1)	-176.8(5)
C(3)-N(2)-C(15)-C(16)	-90.5(7)
O(1)-C(2)-C(3)-N(2)	117.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	94.9(5)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	44.8(7)
O(1)-C(5)-C(6)-O(3)	-71.5(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	150.6(7)
C(5)-C(6)-C(7)-O(4)	177.4(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	57.4(7)
O(4)-C(7)-C(8)-O(5)	59.8(6)
C(6)-C(7)-C(8)-O(5)	178.3(5)
C(10)-C(11)-C(12)-Br	177.6(5)

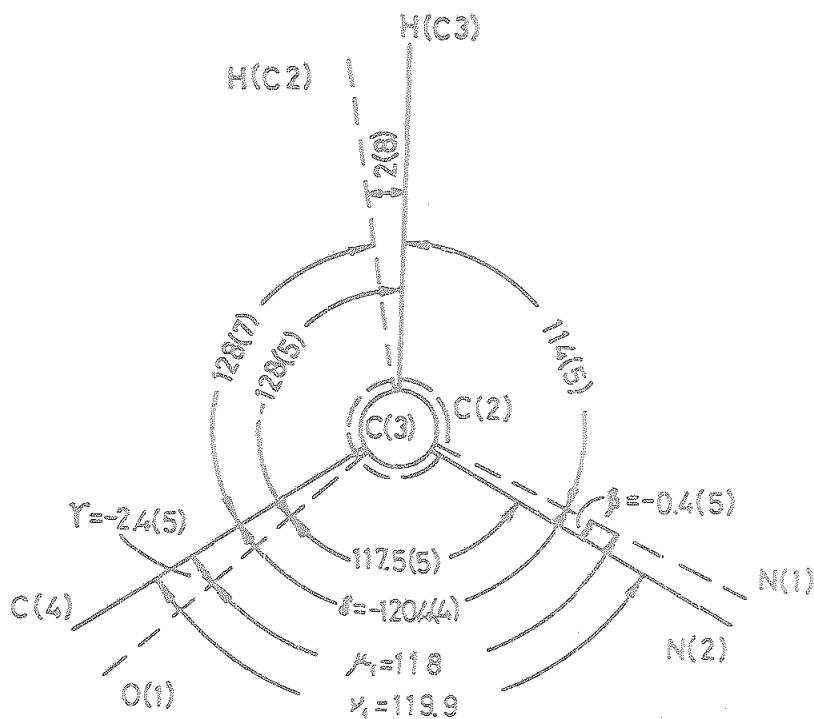


Fig. 6

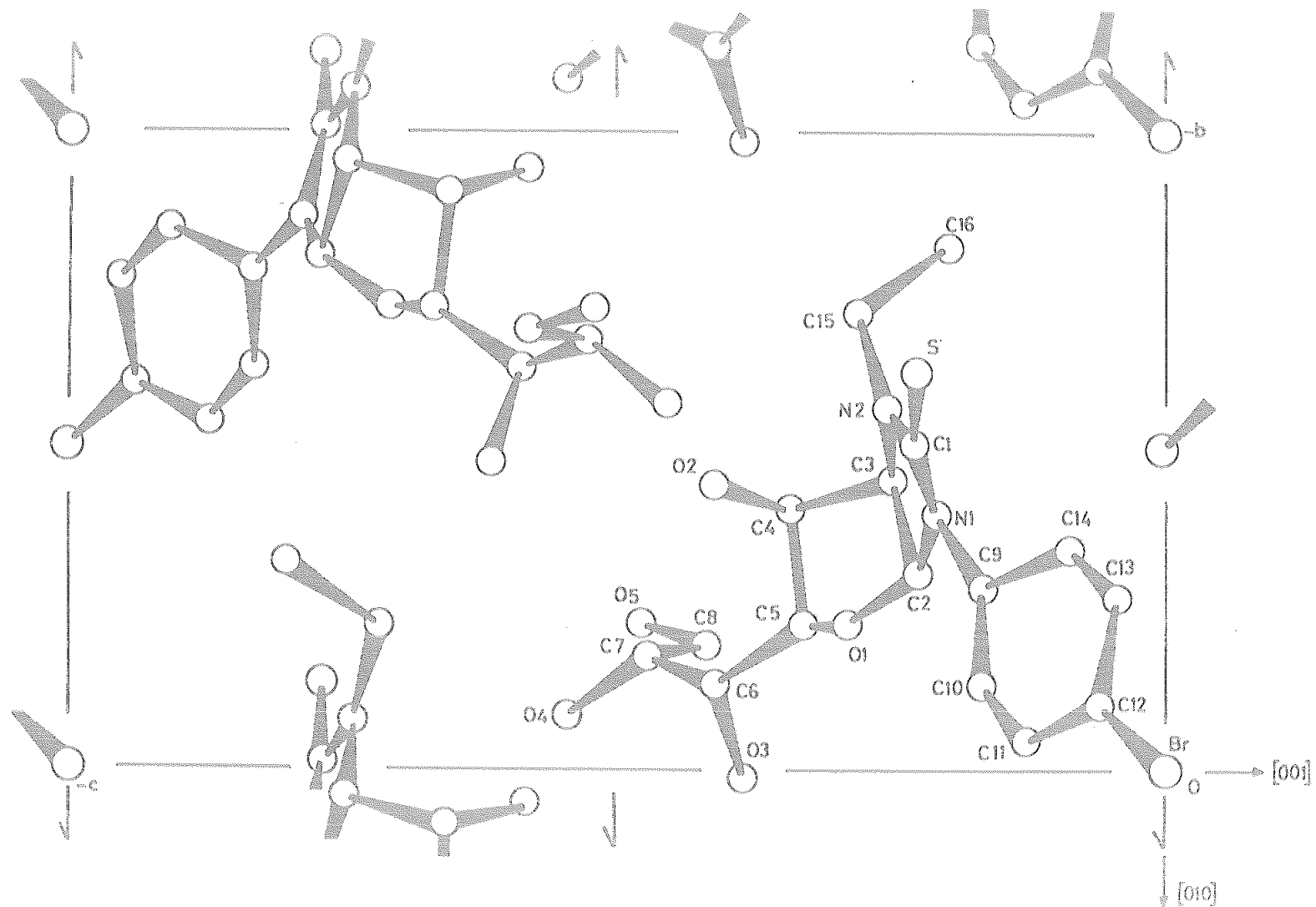


Fig.7 Contenido de la celda unidad según la dirección $[100]$. (compuesto II)

Tabla 14. Geometría de los posibles puentes de hidrógeno, para el compuesto II.

X-H...Y	X...Y (Å)	X-H (Å)	H-Y (Å)	X-H...Y (°)
O(2)-H(O2)...O(5) i	3.049(6)	0.86(9)	2.34(9)	182(8)
C(15)-H(151)...O(3) ii	3.115(8)	1.07(8)	2.43(9)	120(6)
C(5)-H(O5)...O(2) iii	2.986(7)	0.96(9)	2.06(10)	161(8)
O(4)-H(O4)...S iv	3.216(5)	1.03(9)	2.25(9)	155(7)
C(4)-H(O4)...O(4) v	3.304(7)	0.97(8)	2.44(8)	148(6)

i) $x+1, y, z$

ii) $x, y-1, z$

iii) $-x-1, y+1/2, -z-1$

iv) $-x, y+1/2, -z-1$

v) $-x-1, y-1/2, -z-1$

La estructura cristalina queda estabilizada por un extenso circuito tridimensional de enlaces de hidrógeno intermoleculares. En efecto, cada molécula forma parte de una cadena, paralela a la dirección [100], por enlaces O(2)...O(5) y una cadena, paralela a [010], por enlaces C(15)...O(3). Por otro lado, cada molécula está unida a tres vecinas, relacionadas con ella por el eje helicoidal paralelo a [010] mediante enlaces O(5)...O(2), O(4)...(S) y C(4)...O(4). En la tabla 14 se detalla la geometría de los diferentes enlaces de hidrógeno descritos.

c) compuesto III.

Los valores de las longitudes y ángulos de enlace para los átomos no hidrógenos, junto a sus respectivas desviaciones estandar, se detallan en la Fig. 8.

La tabla 15 muestra los resultados correspondientes a planos cuadráticos medios a través de diferentes grupos moleculares, incluyendo las ecuaciones de los planos y las desviaciones atómicas respecto de dichos planos cuadráticos medios.

El anillo fenilo presenta la habitual geometría planar con un valor de $\Sigma(\Delta/\sigma)^2 = 2.11$ (χ^2 al 95%, 7.81). De igual modo, el anillo imidazolidina no se desvía significativamente del plano, con un valor de $(\Sigma\Delta/\sigma)^2 = 3.01$ (χ^2 al 95%, 5.99).

El anillo furanosilo adopta una conformación 4E , caracterizada por los parámetros de pseudorrotación de Cremer y Pople (30) $Q=0.41$ (1) Å y $\theta = 141(2)^\circ$. En términos de los parámetros de asimetría de Nardelli $\Delta C_g[C(5)] = 0.013(8)^\circ$, lo que indica la proximidad a una simetría de reflexión respecto a un eje a través del átomo que se des-

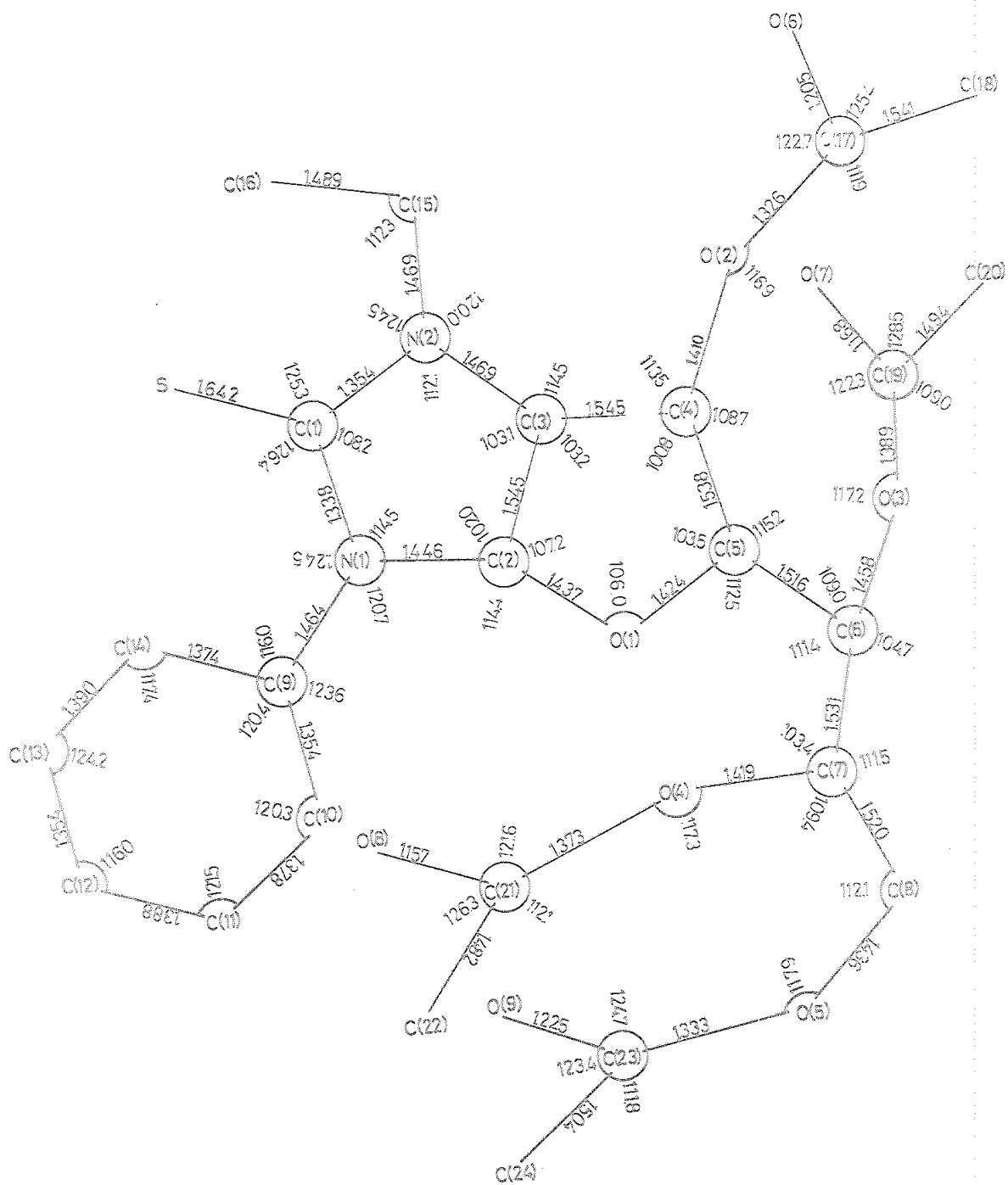


Fig.8 Distancias y ángulos. (compuesto III)

Tabla 15. Planos moleculares, en el compuesto III.

Plano I : fenil

Plano II : imidazolidina

Plano III: furanosil

a) Coeficientes de las ecuaciones de los planos

	A	B	C	D
I	-.358	-.445	-.820	-17.164
II	.907	.397	-.142	10.231
III	.192	.074	-.979	-7.927

b) Desviaciones de los planos en Å^o

Atomo	I	II	III
C(1)		.003	
C(2)		.015	.101
C(3)		-.015	.111
C(4)			-.161
C(5)			.357
C(6)			-.067(*)
C(9)	.006	-.084(*)	
C(10)	.005		
C(11)	-.027		
C(12)	.024		
C(13)	-.001		
C(14)	-.009		
C(15)		-.329(*)	
N(1)	-.003(*)	-.009	1.417(*)
N(2)		.006	
O(1)			-.124

Tabla 16. Angulos de torsión (grados), para el compuesto III.

C(2)-N(1)-C(1)-S	177.8(12)
C(1)-N(1)-C(9)-C(10)	-64.5(24)
C(2)-N(1)-C(9)-C(14)	-69.7(20)
C(15)-N(2)-C(1)-N(1)	163.4(14)
C(3)-N(2)-C(15)-C(16)	85.6(19)
O(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-118.2(12)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	-141.3(12)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-75.2(14)
O(1)-C(5)-C(6)-O(3)	66.4(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-166.9(12)
C(5)-C(6)-C(7)-O(4)	-60.2(15)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-177.6(13)
O(4)-C(7)-C(8)-O(5)	-64.1(17)
C(6)-C(7)-C(8)-O(5)	49.6(18)

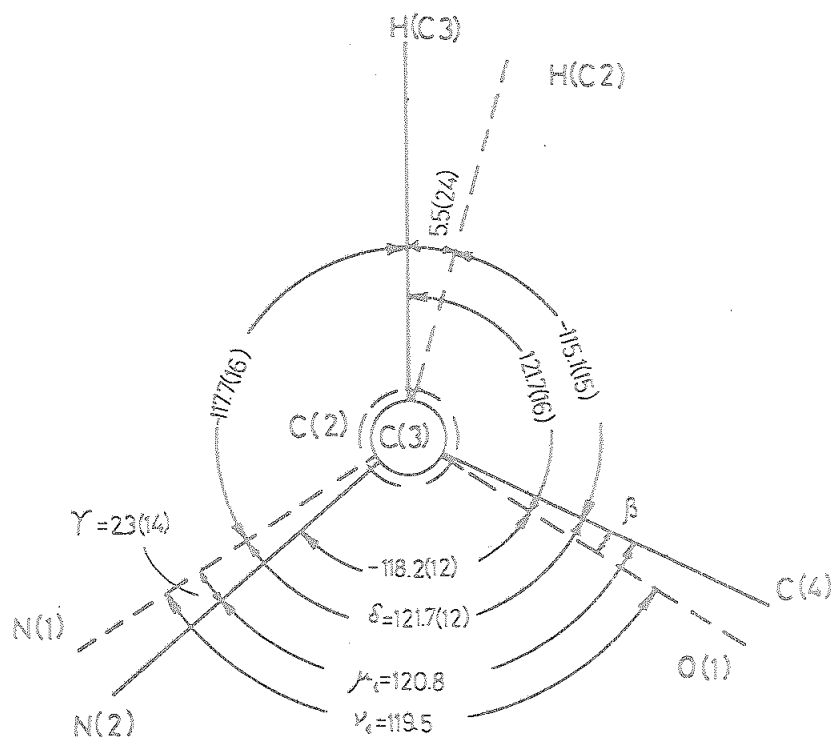


Fig. 9

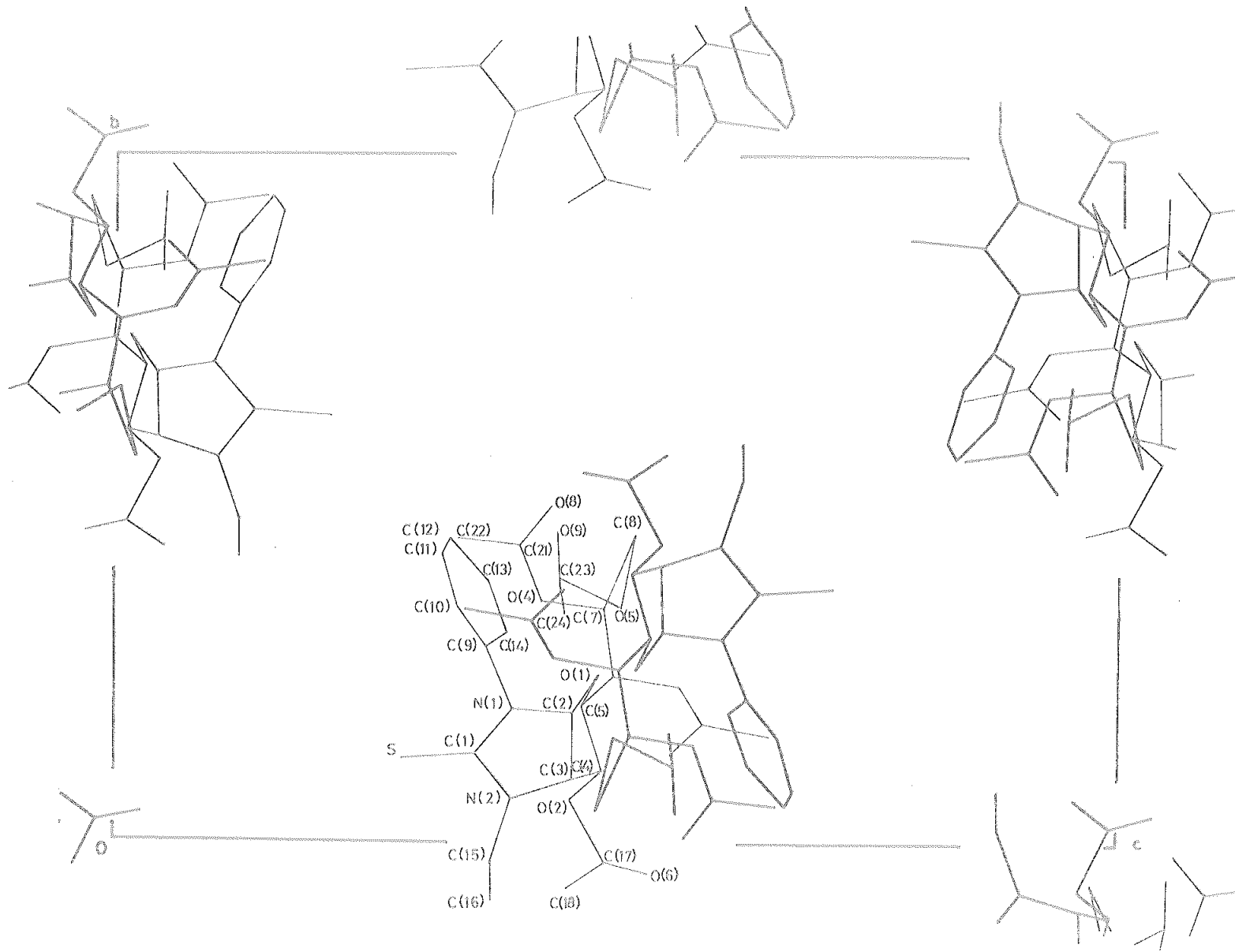


Fig.10 Contenido de la celda unidad según la dirección 100 . (compuesto III)

vía del plano.

El biciclo imidazolidina-furanosilo presenta la habitual unión cis, ilustrada en la Fig. 9, y el ángulo diedro entre los dos anillos es $70.0(7)^\circ$, estando cuasi eclipsados los enlaces correspondientes a los átomos C(2) y C(3), comunes a ambos ciclos.

En la tabla 16 se indican algunos ángulos de torsión significativos. El ángulo diedro entre los planos correspondientes a los anillos fenilo e imidazolidina es $67.4(6)^\circ$ y las torsiones respecto al eje de la cadena terminal son las características de la conformación D-glicero-D-talo del azúcar.

La Fig. 10 muestra el contenido de la celda unidad del cristal proyectado según [100] y en ella puede observarse el esquema de empaquetamiento molecular que caracteriza la cohesión.

Sólo existe una interacción, C(16)-H(163)...O(9), entre moléculas relacionadas por un eje helicoidal paralelo a la dirección [010], a la que pueda atribuirse el carácter de enlace de hidrógeno. La geometría de este enlace queda descrita por las distancias C(16)...O(9) = $3.41(2)$ y H(163)...O(9) = $2.69(1)$ Å y el ángulo C(16)-H(163)...O(9) = $128(1)^\circ$.

Aparte de esta interacción, no se observan contactos intermoleculares significativamente más cortos que la suma de los correspondientes radios de van der Waals.

II.3. Estructura y empaquetamiento cristalino en glicofurano-imidazolidinas.

En este apartado, vamos a tratar de correlacionar los resultados estructurales obtenidos, detallados en el apartado anterior, y los correspondientes a otros compuestos análogos, cuyas estructuras han sido resueltas en nuestro Departamento, que se encuentra resumidas en el Apéndice 1.

No se nos oculta que las conclusiones que podamos obtener de esta correlación distan mucho de ser definitivas ya que, para ser estadísticamente significativas, necesitarían provenir de un mayor número de estructuras conocidas; sin embargo, creemos que puede ser conveniente conocer, en primera aproximación, cuáles pueden ser las características conformacionales de este tipo de compuestos de los que, como hemos indicado, no existen otros resultados estructurales en la bibliografía.

En este estudio distinguiremos dos apartados, uno referente a la geometría molecular y el otro dedicado a la cohesión cristalina que, como hemos visto en el apartado anterior, se debe, fundamentalmente, a enlaces de hidrógeno entre las moléculas.

II.3.i. Geometría molecular.

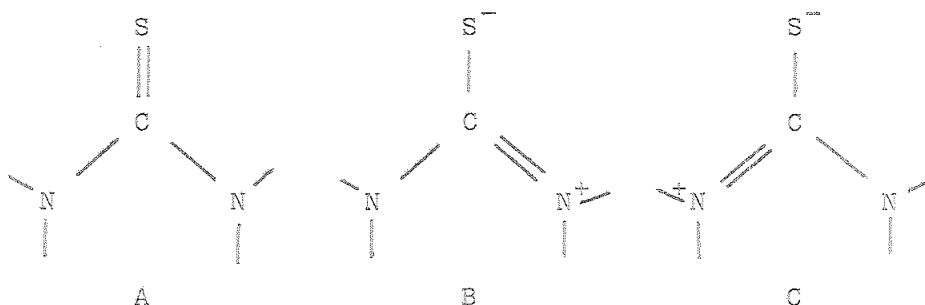
En la descripción conformacional que sigue utilizaremos la misma nomenclatura que en el apartado anterior y nos referiremos, básicamente, a tres aspectos:

- anillo imidazolidina
- anillo furanosilo
- conformación del biciclo

a) anillo imidazolidina.

En la tabla 17 se resume la geometría de enlaces del anillo imidazolidina y, como puede apreciarse, no se detectan distorsiones significativas, por lo que pueden tomarse como representativos los correspondientes valores medios.

La longitud del enlace S-C, cuyo valor medio es $1.663(11)\text{Å}$, corresponde a un 75% del carácter de doble enlace (31) lo que, junto al valor medio $1.355(12)\text{Å}$ de los enlaces N-C contiguos - estadísticamente iguales - pone de manifiesto el carácter dominante de la forma tiona, con contribución de las tres formas resonantes características del sistema tiurea:



exhibiendo una pequeña inclinación del enlace S-C del plano, característico de la tiurea.

Los otros enlaces N-C del ciclo presentan un valor medio de $1.455(13)\text{Å}$, correspondiente a un simple enlace, y los ángulos internos del anillo presentan valores medios de $112.7(8)^\circ$ para C-N-C, $108.4(8)^\circ$ para N-C-N y $102.7(7)^\circ$ para N-C-C.

El anillo imidazolidina, aproximadamente plano, presenta no obstante pequeñas distorsiones en algunos de los compuestos pero, al no observarse en todos los casos, no podemos asegurar que se trate de distorsiones reales y podrían ser artefactos del proceso de a

Tabla 17. Geometría de enlaces del anillo imidazolidina.

	I	II	II	IV	V	VI	VII	Medio
C(1)-N(1)	1.395(14)	1.374(8)	1.334(19)	1.371(10)	1.396(13)	1.355(7)	1.381(8)	1.372(12)
C(1)-N(2)	1.322(14)	1.348(7)	1.353(20)	1.332(9)	1.324(14)	1.347(6)	1.345(7)	1.339(12)
C(2)-N(1)	1.431(14)	1.473(7)	1.467(12)	1.454(10)	1.468(14)	1.463(8)	1.447(9)	1.457(13)
C(3)-N(2)	1.447(14)	1.427(7)	1.471(23)	1.445(9)	1.473(13)	1.448(8)	1.452(9)	1.452(13)
C(2)-C(3)	1.544(15)	1.530(8)	1.566(22)	1.551(10)	1.564(15)	1.570(7)	1.542(8)	1.552(13)
S-C(1)	1.660(11)	1.686(6)	1.650(19)	1.689(7)	1.693(10)	1.660(6)		1.663(11)

N(1)-C(1)-N(2)	107.4(9)	108.8(5)	109.3(14)	108.5(6)	109.8(8)	107.5(5)	108.0(5)	108.4(8)
C(1)-N(1)-C(2)	112.6(9)	111.0(5)	114.4(13)	112.1(6)	110.6(9)	113.7(4)	111.3(5)	112.2(8)
N(1)-C(2)-C(3)	102.5(8)	102.8(4)	100.8(12)	102.7(5)	102.4(9)	101.9(4)	104.7(5)	102.5(7)
C(2)-C(3)-N(2)	103.0(8)	104.4(4)	103.7(13)	102.9(5)	102.9(8)	102.3(5)	101.8(5)	103.0(7)
C(3)-N(2)-C(1)	113.6(9)	112.9(5)	111.6(12)	113.7(6)	112.6(9)	114.8(5)	114.2(5)	113.3(8)

S-C(1)-N(1)	125.4(9)	126.7(4)	125.4(13)	125.0(5)	123.6(9)	126.0(4)	125.7(6)	125.4(8)
S-C(1)-N(2)	127.2(9)	124.4(4)	125.1(13)	126.5(5)	126.4(7)	126.4(4)	126.3(16)	126.0(9)

finado por mínimos cuadrados.

El grupo fenilo, no presenta desviaciones significativas respecto de su geometría plana habitual, formando un ángulo diedro con el ciclo imidazolidina, al que está unido, en el rango 45-70°; ello pone de manifiesto un predominio del término de energía potencial intramolecular frente a contribuciones intermoleculares. Únicamente hay una excepción, la referente al compuesto VII, en el que el valor de dicho ángulo diedro es 15.1° y esta particularidad podría estar relacionada con la formación de enlaces de hidrógeno en dicho cristal, en los que interviene el oxígeno del grupo C=O y están implicados átomos de carbono del fenilo.

b) anillo furanosilo.

En la tabla 18 se detallan los valores de las longitudes y ángulos de enlace del anillo furanosilo junto a los respectivos valores medios, no encontrándose desviaciones significativas. La longitud media de los enlaces C-C intracíclicos es 1.541(13) Å, observándose una significativa asimetría de los enlaces O(1)-C(2) y O(1)-C(5), con valores medios de 1.409(12) y 1.446(11) Å, respectivamente que pone de manifiesto los efectos anoméricos.

En cuanto a los ángulos de enlaces endocíclicos, los valores medios para C-C-C, C-O-C y C-C-O son 102.7(8), 107.6(6) y 105.6(7)°, respectivamente, mientras que los ángulos C-C-O exocíclicos presentan un valor medio de 109.7(7)°.

El anillo furanosilo es no planar, como cabía esperar, y su conformación queda caracterizada por los ángulos de torsión intracíclicos (tabla 19). Como puede observarse, la torsión O(1)-C(2)-C(3)-

Tabla 18. Geometría de enlaces del anillo furanosilo.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Medio
O(1)-C(2)	1.417(14)	1.425(8)	1.418(18)	1.399(9)	1.399(14)	1.383(6)	1.426(7)	1.409(12)
C(2)-C(3)	1.544(15)	1.530(8)	1.566(22)	1.551(10)	1.564(15)	1.570(7)	1.542(8)	1.553(13)
C(3)-C(4)	1.530(13)	1.559(7)	1.526(20)	1.549(11)	1.526(15)	1.542(8)	1.566(9)	1.542(12)
C(4)-C(5)	1.522(14)	1.519(9)	1.558(20)	1.533(9)	1.523(15)	1.526(7)	1.511(9)	1.527(13)
C(5)-O(1)	1.443(11)	1.459(6)	1.446(18)	1.444(8)	1.429(13)	1.441(6)	1.460(6)	1.446(11)
C(4)-O(2)	1.415(13)	1.418(7)	1.410(16)	1.433(10)	1.434(12)	1.429(7)	1.414(8)	1.422(11)

O(1)-C(2)-C(3)	107.7(8)	106.8(4)	107.2(11)	108.2(6)	106.6(8)	107.5(4)	106.8(5)	107.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)	102.7(8)	103.6(4)	103.2(19)	104.5(5)	103.4(8)	102.8(5)	105.2(5)	103.6(9)
C(3)-C(4)-C(5)	101.3(8)	99.6(4)	101.2(11)	104.9(6)	100.7(8)	102.4(4)	102.4(5)	101.8(7)
C(4)-C(5)-O(1)	103.1(8)	102.1(4)	102.1(11)	106.4(5)	104.8(8)	104.0(4)	105.9(5)	104.0(7)
C(5)-O(1)-C(2)	107.1(8)	103.9(5)	106.3(11)	111.9(5)	109.3(8)	106.9(4)	107.7(5)	107.6(6)
C(3)-C(4)-O(2)	109.2(8)	113.2(4)	113.7(11)	110.0(6)	108.7(8)	109.8(4)	110.5(5)	110.7(7)
C(5)-C(4)-O(2)	110.5(8)	113.2(4)	107.8(11)	107.9(6)	108.9(9)	111.3(4)	102.4(5)	108.8(7)

Tabla 19. Conformación del anillo furanosilo.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C(5)-O(1)-C(2)-C(3)	19.2(10)	31.2(5)	26.1(15)	-11.4(7)	13.8(11)	29.8(6)	-24.7(6)
O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	7.8(10)	-2.4(5)	1.2(15)	-1.5(7)	11.4(10)	6.1(6)	4.4(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-29.8(10)	-25.6(5)	-25.2(14)	12.6(7)	-29.8(10)	17.9(6)	16.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	42.2(9)	44.9(5)	42.0(13)	-19.4(7)	39.0(10)	36.0(6)	-31.3(6)
C(4)-C(5)-O(1)-C(2)	-38.8(9)	-48.6(5)	-43.0(13)	19.7(7)	-33.9(9)	42.0(6)	36.1(6)

Q (Å)	0.40(1)	0.462(5)	0.415(1)	0.19(6)	0.373(11)	0.38(5)	0.33(1)
θ (°)	131.9(9)	145.2(6)	141.0(23)	137.7(7)	125.5(15)	161.2(7)	149.8(9)
conformación	4T_3	4E	4E	4E	4T_3	4T_0	4T_0
	4E 4T_3						

C(4) presenta un valor muy inferior a los restantes; este efecto no presente en los C-glicosidos acíclicos análogos (32,33) es una característica de estos compuestos y debe ser atribuida a la distorsión del anillo furanosilo en la fusión con el grupo imidazolidina (plano) para formar el biciclo.

En términos de las coordenadas de torsión de Cremer y Pople (30) se observa una amplitud de torsión del orden de 0.04 \AA° (los valores observados se encuentran en el intervalo 0.33 a 0.46 \AA°), excepto en el compuesto IV que presentan una torsión global $Q = 0.189(7) \text{ \AA}^{\circ}$ anormalmente baja. En general, el valor de Q de estos compuestos es algo menor que el exhibido por los C-glicosidos acíclicos análogos, y este efecto podría atribuirse a la distorsión del anillo furanosilo en la formación de biciclo.

En cuanto al ángulo de pseudorotación ϕ , los valores se encuentran en el intervalo 125 - 161° que corresponde a una de las zonas de alta densidad de población en la rueda conformacional, según un estudio estadístico realizado (34) sobre un gran número de anillos de azúcares. Salvando la amplitud de dispersión de valores, que pone de manifiesto la flexibilidad del anillo furanosilo en el campo de fuerzas cristalino, se observa un predominio de la conformación 4E , en la que el átomo C(5) se desvía del plano formado por los restantes cuatro átomos del anillo. La conformación resultante se aproxima a una simetría de reflexión respecto del plano a través de C(5) y el punto medio del enlace C(2)-C(3). En algunos casos, habría una distorsión hacia la forma 4T .

c) conformación del biciclo.

Los dos anillos, imidazolidina y furanosilo, que integran el biciclo muestran en todos los casos una forma cis de acoplamiento ilus-

tra, por ejemplo, en la Fig. 3 al describir los resultados estructurales del compuesto I. La relación $\delta = \gamma$ para las torsiones, en ambos anillos, respecto del enlace común, deducida (35) para una unión cis en la que sólo intervienen carbonos cuaternarios, se cumple, aproximadamente, en estos compuestos y los enlaces de los átomos de carbono C(2) y C(3), comunes a ambos ciclos, están casi eclipsados.

El ángulo diedro entre los planos cuadráticos medios a través de los dos anillos integrantes del biciclo presenta valores en un amplio rango (107 a 131°), si bien se observa que dicho ángulo es mayor para los derivados de heptosas que para los de hexosas y que, para estas últimas, los valores (en el rango 106-109°), son más próximos. Todo ello nos hace pensar que el valor de este ángulo viene influido en forma apreciable, por las interacciones intermoleculares, responsables de la cohesión cristalina.

II.3.ii. Cohesión cristalina.

Como se observa en los resultados obtenidos en nuestro estudio estructural (apartado II.2.iii) y en los resumidos en el Apéndice 1 para los restantes compuestos, la cohesión cristalina se debe en gran parte a la presencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas.

Con independencia de las características peculiares de los esquemas de empaquetamiento, variables de uno a otro cristal, y dependiente también del grupo espacial de simetría específico, vamos a referirnos a las características generales observadas para los distintos tipos de enlaces de hidrógeno observados.

a) enlaces O-H...O

Los enlaces de hidrógeno O-H...O observados en los compuestos estudiados presentan valores de las distancias O...O comprendidas entre 2.659 y 3.094 Å, ángulos O-H...O en el intervalo 143-178° y distancias H...O entre 1.85 y 2.06 Å. El valor medio del ángulo O-H...O está de acuerdo con el valor 165.8(12)° (36) encontrado para enlaces de hidrógeno O...O con distancias H...O superiores a 1.812 Å y con el valor más probable, 163° predicho (37) por cálculos de orbitales moleculares. Se observa, igualmente, que los enlaces más cortos tienden a ser más lineales, lo que puede atribuirse a la interacción van der Waals entre átomos de oxígeno, desfavorable para enlaces cortos O-H...O no lineales.

Los cálculos teóricos (39) sugieren, por otro lado, que la longitud de un enlace O-H...O dependen del entorno y, en particular, para el caso de formación de cadenas infinitas, los enlaces suelen ser más cortos que para enlaces aislados, como resultado de un efecto cooperativo.

En nuestro caso, los enlaces de hidrógeno O-H...O observados se forman, en general, a partir de los grupos O-H de la cadena terminal del azúcar o, en caso de su existencia, a partir de la molécula de agua de hidratación. Es de destacar, sin embargo, que el átomo de oxígeno del ciclo furano queda excluido, en todos los casos, del esquema de enlaces de hidrógeno, hecho análogo al observado (40) en las estructuras con anillo piranosa.

b) enlaces C-H...O

Los esquemas de enlace de hidrógeno C-H...O observados en

moléculas de interés biológico (nucleósidos, aminoácidos, etc.) son más difíciles de interpretar aunque se reconoce (41) su significativa influencia en la conformación y empaquetamiento cristalino de aminoácidos.

El factor determinante en la formación de enlaces C-H...O parece ser la interacción electrostática, que muestran (37,38) una interacción atractiva para este tipo de enlace y repulsiva para el caso C-H...C, lo que explicaría la ausencia de este tipo de enlaces de hidrógeno en los compuestos estudiados, hecho habitual en los resultados estructurales de otros compuestos.

En nuestro caso, las distancias H...O en los enlaces C-H...O observados se encuentran en el intervalo 2.0-2.5 Å verificándose, por tanto, la regla de que dicha distancia sea al menos 0.3 Å más corta que la suma de los radios de van der Waals; por otro lado, los ángulos C-H...O observados, en el rango 120-156°, son netamente superiores al valor 90°, límite aceptado (42) para su consideración como enlaces de hidrógeno.

La frecuencia con este tipo de enlace de hidrógeno se presenta en los compuestos estudiados, sugiere la idea de que deben influir significativamente en su estructura. En este sentido, cabe citar que en el caso del compuesto VII, que presenta enlaces de hidrógeno en los que intervienen átomos de carbono del grupo fenilo, se observa una peculiar orientación de dicho anillo respecto del imidazolidina, caracterizada por un ángulo diedro anómalamente pequeño.

c) enlaces O-H...S

Una característica peculiar de estos compuestos es la presen-

cia de enlaces de hidrógeno O-H...S, encontrada también en C-glicósidos acíclicos del tipo imidazolidina-2-tiona (32,33), y que debe relacionarse al carácter negativo asociado al átomo de azufre en las formas resonantes del sistema tiurea, ya citadas.

Las distancias H...S se encuentran en el intervalo 2.25-2.55 Å y los ángulos O-H...S varían entre 122 y 155°, por lo que verifican las condiciones normalmente exigidas para la atribución del carácter de enlace de hidrógeno y, en consecuencia, a falta de establecer teóricamente el carácter atractivo de la interacción, hay que reconocer su presencia habitual en este tipo de compuestos debiendo ser un factor significativo en el esquema de empaquetamiento cristalino de estas moléculas.

III. Energía reticular y configuración de equilibrio.

En este capítulo, conocida la estructura cristalina de los compuestos, nos ocupamos del cálculo de la estructura teórica de equilibrio de dichos cristales, mediante minimización de la energía reticular.

Tras una descripción del modelo átomo-átomo, aproximación adoptada en la descripción de las interacciones moleculares, y del método utilizado en la minimización de la energía reticular, se discuten los resultados obtenidos comparando, en cada caso la configuración teórica con la estructura experimental.

III.1. Modelo átomo-átomo.

Las interacciones entre átomos y moléculas neutras en au-

sencia de un intercambio de electrones, consisten en fuerzas débiles, generalmente conocidas como fuerzas de van der Waals, que son las responsables de la cohesión en la mayor parte de los cristales orgánicos.

La interacción entre moléculas polares fué explicada parcialmente por las teorías del efecto de orientación de Keesom y el efecto de inducción de Debye, como debida a la polarizabilidad de las moléculas, pero el efecto de atracción mutua entre partículas neutras, quedaba sin explicar.

Fué London el primero en dar una explicación a las fuerzas de van der Waals reduciéndolas a interacciones eléctricas: la atracción entre átomos ó moléculas neutras, separadas entre sí por una distancia superior a la de enlace, puede describirse a partir de interacciones dipolares.

Aunque el promedio del momento multipolar eléctrico atómico es nulo, existen, momentos multipolares fluctuantes y el campo eléctrico instantáneo asociado a estos momentos da lugar a la aparición de un momento multipolar inducido en los átomos vecinos.

La interacción promedio entre los momentos eléctricos de un átomo ó molécula y los momentos inducidos en los átomos o moléculas vecinos es una fuerza atractiva entre esas partículas y, como demostró London, se trata de un efecto debido principalmente a los electrones de valencia, responsables de la dispersión óptica y, por ello, este término de interacción entre partículas neutras recibe el nombre de dispersión.

La energía de dispersión fué tratada por London en base a un

desarrollo perturbativo de segundo orden, considerando las partículas interactuantes como osciladores cuasi elásticos, expresándola como una serie multipolar. Sin embargo, la contribución a la energía reticular de términos superiores a la interacción dipolo-dipolo es despreciable (43,44) de manera que el promedio de la energía de interacción atractiva puede expresarse por:

$$E(r) = -A/r^6$$

donde r es la distancia entre los centros de las dos partículas, y A un coeficiente característico de cada par de átomos.

Este parámetro de potencial se ha expresado de muy diversas formas: en función de los estados fundamentales de las entidades en interacción, en términos de las polarizabilidades atómicas y de los potenciales de ionización, ó en función del número de electrones de valencia y de las polarizabilidades atómicas y, aunque en todos los casos se hace la hipótesis de simetría esférica para los sistemas interactuantes, el acuerdo entre las distintas formulaciones no es muy satisfactorio, dadas las aproximaciones utilizadas en cada uno de ellos.

La expresión de las fuerzas de van der Waals, en la aproximación de segundo orden, de la teoría de perturbaciones, es absolutamente satisfactoria para el caso de átomos (moléculas) lejanas, pero cuando los átomos se aproximan unos a otros, hasta una distancia menor que un valor umbral característico, el efecto cuántico del solapamiento electrónico dá lugar a una fuerte repulsión. Estas fuerzas, que no fueron tenidas en cuenta por London, pueden expresarse en la forma B'/r^n , ó bien en forma exponencial: $B \exp(-Cr)$, donde r es la distancia entre los centros de las partículas y B, B'

y C son parámetros de potencial, característicos para cada tipo de interacción.

La interacción de dispersión, en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden, posee la propiedad de aditividad: la energía de interacción de un conjunto de entidades (átomos o moléculas) en interacción es la suma de las contribuciones de cada par. Sin embargo, el principio de aditividad del potencial, unas de las mayores simplificaciones de la física molecular, no es, estrictamente válido. En efecto, para aproximaciones de orden superior al segundo de la teoría de perturbaciones, las interacciones de van der Waals dejan de cumplir la aditividad (45) si bien, diversas estimaciones realizadas (46) de los efectos de no aditividad conducen a correcciones despreciables.

Para pequeñas distancias, sin embargo, el efecto de no aditividad en la interacción repulsiva puede ser considerable (47), pero estos efectos caen rápidamente a cero con la distancia, por lo que en los sólidos (con distancias intermoleculares superiores a 3 \AA) puede suponerse válida la hipótesis de aditividad, lo que, por otro lado, constituye la única posibilidad de avanzar en el estudio de la energía de interacción molecular.

Hasta ahora nos hemos referido a la energía de interacción entre partículas neutras y, sin embargo, los átomos pueden tener una carga eléctrica residual, que crea sobre la molécula un cierto momento multipolar y, por consiguiente una energía de interacción electrostática, lo que supone un término aditivo a la energía intermolecular.

Cabe, en este punto, preguntarse, si es apreciable esta contribución electrostática en los sólidos moleculares. A partir de los datos de que se dispone, parece que la contribución electrostática es más elevada en los compuestos aromáticos (48), no pudiéndose establecer, sin embargo, a priori, un criterio general, ya que es preciso, en cada caso, un cálculo detallado a fin de evaluar la contribución coulombiana a la energía reticular. Sin embargo, es práctica usual en el tratamiento de moléculas orgánicas prescindir, en primera aproximación, de este término electrostático lo que, en general, conduce a resultados satisfactorios.

Admitiendo la aditividad del potencial de interacción intermolecular, se presenta éste como suma de potenciales molécula-molécula, lo que crea dificultades insuperables al tratar con sólidos moleculares por un doble motivo:

- efectos direccionales
- no transferibilidad.

En efecto, la teoría de London se basa en la hipótesis de interacción central, por lo que sólo es aplicable a casos muy simples como, por ejemplo, los gases nobles. En el caso de moléculas más complejas, el modelo de fuerza central pierde su significado y la energía de interacción entre moléculas es fuertemente dependiente de la mutua orientación - como ejemplo, para moléculas de hidrógeno los efectos de orientación pueden superrar el 25% de la energía media (49). Sin embargo, la dificultad mayor estriba en la no transferibilidad de las funciones potenciales, diferentes para cada molécula, por lo que el conocimiento de la función correspondiente a un par no es útil, en absoluto, para comprender la interacción de otro par de moléculas.

En vista de estas dificultades, Kitaigorodsky (1961) lanza la hipótesis de aditividad de las interacciones átomo-átomo. Dicha hipótesis, sugerida por el principio de empaquetamiento compacto en los sólidos moleculares (50), establece que, con suficiente buena aproximación, la energía de interacción molecular puede expresarse como una suma, extendida a todos los pares atómicos de moléculas diferentes, de interacciones átomo-átomo.

Para que el modelo sea realmente útil, las interacciones átomo-átomo deben ser lo más generales posible, por lo que se hace la hipótesis de que cada átomo de una especie química puede considerarse como superposición de un átomo neutro, universal, y una carga eléctrica residual. El carácter específico de un átomo en una molécula se refleja, en su caso, sólo en el valor de esa carga residual, de manera que la interacción entre dos átomos puede escribirse:

$$V_{lm} = \phi_{lm} - q_l^* q_m^* / 4\pi\epsilon_0 r_{lm}$$

donde ϕ_{lm} son potenciales universales para átomos neutros. Así, por ejemplo, todos los hidrocarburos se describen, en esta aproximación, por tres potenciales universales:

$$\phi_{C-C}, \phi_{H-H}, \phi_{C-H}$$

Esta hipótesis de universalidad de la interacción átomo-átomo parece confirmarse por una serie de hechos como la constancia de los radios intermoleculares, la aditividad aproximada de las propiedades reticulares, etc.

Es de señalar que tanto la ley $-A/r^6$ para el término atractivo como la ley exponencial para el repulsivo, son válidas cuando la simetría de las partículas interactuantes es esférica, y está claro que, si las partículas que interaccionan en el cristal son molé-

culas, la suposición de simetría esférica no se cumple para la mayoría de ellas. Esta dificultad desaparece al considerar (51) la interacción entre átomos de esas moléculas y así, todos los estudios realizados últimamente sobre el cálculo de energías reticulares (52, 53, 54, 55) en sólidos moleculares hacen uso de los potenciales átomo-átomo.

Por otro lado, la validez de esta aproximación está avalada por los siguientes argumentos:

- El valor medio del momento dipolar para el sistema electrónico de un átomo en su estado fundamental es cero (56).
- Los resultados experimentales (difracción de RX) muestran que la densidad electrónica de los átomos en los cristales moleculares puede representarse mediante funciones con simetría esférica.
- Por otro lado, la razón entre el tamaño de la partícula y la distancia de separación es siempre más favorable para átomos que para moléculas.

En resumen, el modelo átomo-átomo, propuesto por Kitaigorodsky puede esquematizarse en los siguientes puntos:

1. Aditividad: la energía de interacción entre moléculas se calcula como suma de las interacciones entre los pares de átomos que las constituyen.
2. Carácter central: la interacción entre un par atómico puede representarse, con buena aproximación, por un campo de fuerza central.
3. El potencial de interacción entre dos átomos, $V(r)$, es de la forma:

$$V(r) = \phi(r) + E(r)$$

donde el término $\phi(r)$ representa la suma de las interacciones atractivas y repulsivas, y $E(r)$, la posible contribución electros-

tática.

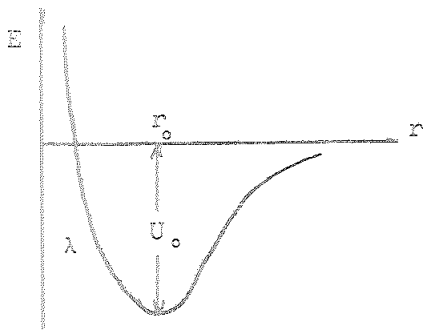
4. Transferibilidad: los potenciales $\phi(r)$ son universales, dependiendo únicamente del tipo de átomos y no de la molécula de la que dichos átomos forman parte, ni de su estado de valencia.
5. $\phi(r)$ puede adoptar distintas expresiones analíticas, aunque la forma más usual es la forma generalizada de Lennard-Jones y Buckingham:

$$\phi(r) = -Ar^{-6} + B\exp(-Cr)$$

III.2. Parámetros de potencial.

Para calcular la energía reticular, tendremos, pues, que conocer las constantes A, B, C de la función potencial correspondiente a cada uno de los pares de átomos que constituyen las moléculas del cristal y la forma más usual de obtener estos coeficientes es la empírica, a partir de las propiedades físicas ó estructurales de los sólidos, conocidas experimentalmente.

En efecto, las constantes A, B, C del potencial átomo-átomo pueden expresarse en función de tres parámetros:



r_0 : distancia interatómica de equilibrio

U_0 : profundidad del pozo de potencial

λ : pendiente de la exponencial

$$E(r) = \frac{U_0 \lambda}{\lambda - 6} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{6}{\lambda} \right) \exp \lambda (1 - r/r_0) \right]$$

La obtención de los valores de estos parámetros puede hacerse por ajuste, mediante un método de mínimos cuadrados, de propiedades experimentales y calculadas; en especial, la entalpía de sublimación y los parámetros estructurales.

Este proceso y, en particular, el cálculo de sumas reticulares es muy laborioso por lo que la práctica común consiste en optimizar los parámetros de energía minimizando el cuadrado de las fuerzas calculadas para la estructura de equilibrio experimental.

Aún cuando la hipótesis de transferibilidad de los potenciales suele ser aceptable en general, no hay que olvidar que cualquier conjunto de parámetros de potencial no es absolutamente transferible de un sistema molecular a otro con independencia del modo en que se ha obtenido. En particular, hay que tener presente si se han obtenido como parte de un campo de fuerzas y así, por ejemplo, los parámetros que se obtienen introduciendo las interacciones electrostáticas, suelen dar mejores resultados en cuanto a transferibilidad a otros sistemas moleculares.

A continuación, nos referimos brevemente a los parámetros de potencial a utilizar para representar las interacciones átomo-átomo de los diferentes tipos.

a) Interacciones C...C y H...H

Acerca de estos tipos de interacciones, encontramos amplia información en la bibliografía por ser los usuales en los hidrocarburos, compuestos sobre los que se ha centrado casi exclusivamente hasta la fecha el análisis energético del empaquetamiento molecular.

Los valores más generalmente aceptados para los coeficientes A, B, C son los obtenidos por Williams (57), y se detallan en la tabla 20. Estos parámetros se han calculado a partir de un elevado número de estructuras de hidrocarburos, conocidas experimentalmente, ajustando a la estructura real la estructura teórica obtenida por minimización de la energía, mediante optimización de los parámetros

tros implicados.

b) Interacciones N...N

Aunque en un principio, se utilizaron para las interacciones N...N los mismos parámetros de potencial que para las interacciones C...C (58), Govers (59), siguiendo un procedimiento totalmente análogo al de Williams, ha calculado los parámetros A y B del potencial N...N, (tabla 20), suponiendo aceptable para el del exponente repulsivo el valor correspondiente a la interacción C...C de Williams.

c) Interacciones S...S y O...O

En el caso de estos dos tipos de interacción entre átomos no enlazados hemos utilizado los parámetros propuestos por Mason y Kreyvoy (60) para Cl...Cl y F...F respectivamente, (tabla 20), lo que resulta justificado si se considera que en los compuestos covalentes los átomos tienen la misma configuración electrónica que el gas noble que le sigue en el sistema periódico (61).

d) Interacciones Br...Br

Para las interacciones Br...Br hemos elegido los parámetros de potencial propuestos por Burgos y Bonadeo (62), que fueron refinados teniendo en cuenta las entalpías de sublimación, parámetros estructurales de equilibrio y frecuencias de vibración de una serie de cristales de benceno bromados. Los valores correspondientes a los diferentes parámetros figuran en la tabla 20.

e) Interacciones mixtas.

Los parámetros de potencial para las interacciones mixtas (X...Y) se han determinado a partir de los parámetros correspondientes a las interacciones X...X e Y...Y.

Las diferentes formas de combinación encontradas en la bibliografía son empíricas y carecen de un fundamento teórico riguroso; así, una forma de combinación muy usada para los parámetros de potencial A, B, y C, ha sido la media geométrica, sugerida por Mason y Rice (63):

$$A_{12} = (A_{11} \cdot A_{22})^{1/2}, \quad B_{12} = (B_{11} \cdot B_{22})^{1/2}, \quad C_{12} = (C_{11} + C_{22})/2$$

Otra forma de combinación, también muy usada (64), es utilizar la media geométrica para A y la media aritmética para C

$$A_{12} = (A_{11} \cdot A_{22})^{1/2}, \quad C_{12} = (C_{11} + C_{22})/2$$

y ajustar el parámetro B_{12} de forma que la distancia correspondiente al mínimo de la función potencial sea:

$$(r_0)_{12} = (r_0)_{11} + (r_0)_{22} / 2$$

Sin embargo, los resultados experimentales y teóricos (65, 66, 67, 68) muestran que la media geométrica es válida para la energía de interacción total y no para sus términos por separado. Teniendo en cuenta estos resultados, Mirskaya (69) utiliza la media aritmética para la distancia interatómica de equilibrio:

$$(r_0)_{12} = (r_0)_{11} + (r_0)_{22} / 2$$

lo que es rigurosamente válido para el modelo de esferas duras si bien se ha sugerido (70), por conveniencia, el uso de la media geométrica para r_0 .

Para el segundo parámetro de la función potencial de Lenard-Jones, U_{012} , utiliza la media geométrica de las energías de interacción de los dos átomos a la distancia $r = r_0$:

Tabla 20. Parámetros de potencial utilizados.

	A	B	C	r_e	U_e	λ
	(KJul $\text{\AA}^6/\text{mol}$)	(KJul/mol)	(\AA^{-1})	(\AA)	(KJul)	
H - H	101.9	9074.8	3.74	3.319	-.039	12.41
C - C	2143.0	300048.8	3.60	3.854	-.371	13.87
N - N	3176.8	4405572.0	3.60	3.849	-.554	13.86
S - S	5977.4	922944.0	3.62	3.869	-1.019	13.93
O - O	336.0	779152.0	4.55	3.260	-.415	14.83
Br-Br	14149.4	622820.0	3.14	3.985	-2.487	12.51
O - N	1662.1	585040.8	4.04	3.547	-.485	14.34
O - C	1365.2	482555.1	4.04	3.548	-.397	14.35
O - S	2288.1	818904.5	4.03	3.572	-.643	14.38
O - H	289.5	83001.5	4.14	3.292	-.125	13.62
O - Br	4091.5	688958.7	3.77	3.623	-1.015	13.32
N - C	2609.6	363515.4	3.60	3.851	-.454	13.86
N - S	4368.2	616686.3	3.60	3.859	-.725	13.89
N - H	576.5	62886.3	3.66	3.593	-.146	13.13
N - Br	7783.9	521871.7	3.37	3.917	-1.174	12.86
C - S	3586.8	508629.2	3.60	3.861	-.615	13.90
C - H	473.4	51858.0	3.66	3.596	-.119	13.14
C - Br	6391.0	430408.9	3.37	3.920	-.961	12.85
S - H	793.3	87978.2	3.66	3.603	-.198	13.17
S - Br	10668.3	754816.7	3.38	3.928	-1.590	12.87
H - Br	1432.8	75188.4	3.41	3.651	-.314	12.11

$$(U_0)_{12} = \left((U_0)_{11} (U_0)_{22} \right)^{\frac{1}{2}}$$

y, para la tercera constante de la función potencial, propone la relación:

$$\lambda_{12} = (\lambda_{11} + \lambda_{22}) / 2$$

Usando los valores $(r_0)_{12}$, $(U_0)_{12}$ y λ_{12} quedan determinadas la constantes A, B, y C de la función potencial de Buckingham a partir de las relaciones:

$$A = -U_0 r_0^6 \lambda / (\lambda - 6)$$

$$B = -6e^\lambda / (\lambda - 6)$$

$$C = \lambda / r_0$$

La tabla 20 muestra los resultados obtenidos para las distintas interacciones mixtas, al considerar esta forma de combinación.

III.3. Minimización de la energía reticular.

Aceptada la validez del modelo átomo-átomo para la representación de las interacciones intermoleculares, la energía cristalina puede escribirse en la forma:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta} \exp[-c_{\alpha\beta} r_{jkm}] - \sum_{jkm} \frac{A_{\alpha\beta}}{r_{jkm}} + E_{ci}$$

donde α, β se refieren a los tipos atómicos, j, k, m al átomo j de la molécula k de la celda m y $E_{ci} = E_i^0 \cos^2 \psi$ representa la energía de conjugación correspondiente a la subrotación alrededor de un enlace molecular.

Esta expresión, al no ser cuadrática, presenta el inconveniente de no poder utilizar el método de mínimos cuadrados y, además, al incluir términos que no convergen rápidamente, obliga a eva

luar sumas reticulares de un número de términos muy elevado. Es útil, por ello, utilizar en el cálculo de las sumas reticulares técnicas de aceleración de convergencia (71), que consisten en introducir una función arbitraria $\phi(r)$, tal que $\phi(0)=1$ y $\phi(r)$ tenga una rápida caída al aumentar r .

Con ello, la función a minimizar resulta en la forma:

$$E(r) = \left[\frac{1}{2} \sum_{jkm} A_{\alpha\beta} r_{jkm}^{-6} + B \exp(-C_{\alpha\beta} r_{jkm}) \right] \phi(r) + \frac{1}{2} \sum_{jkm} A_{\alpha\beta} r_{jkm}^{-6} + B_{\alpha\beta} \exp(-C_{\alpha\beta} r_{jkm}) \left[1 - \phi(r) \right]$$

que, convirtiendo las sumas en integrales y utilizando propiedades de la transformada de Fourier y de la función de Patterson (72), es posible escribir en la forma:

$$E(r) = \frac{1}{2} \sum_{jkm} \left[B_{\alpha\beta} \exp(-C_{\alpha\beta} r_{jkm}) - A_{\alpha\beta} r_{jkm}^{-6} \left(1 + a_6^2 + \frac{1}{2} a_6^4 \right) \exp(-a_6^2) \right] - \frac{\pi^3 K_6^3}{6V} \left(\sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha}^{\frac{1}{2}} \right)^2 + \frac{\pi^3 K_{12}^6 Z}{12} \left(\sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha} \right)$$

donde Z es el número de moléculas contenidas en la celda unidad, $a_6^2 = K_6^2 r_{jkm}^2$, y K_6 es una constante que sirve para acelerar el proceso de convergencia.

La primera tarea en el proceso de minimización de la función energética es el cálculo de las derivadas primeras y segundas de la energía respecto a los diferentes parámetros estructurales, y para dicho cálculo (73) han de evaluarse las correspondientes derivadas de las distancias reticulares, $|r_{jkm}|$, entre átomos no enlazados:

$$|r_{jkm}| = \left(\sum_{i=1}^3 C_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

donde

$$\vec{C} = \vec{r}_j - S_m \vec{r}_k - \vec{T}_m$$

expresión en la que \vec{r}_j es el vector de posición del átomo j de la unidad asimétrica, y, S_m y \vec{T}_m son los operadores correspondientes a la operación de simetría $\{S_m, \vec{T}_m\}$ que transforma el átomo j en el k .

Analícemos, brevemente, el efecto de los distintos parámetros estructurales en dichas derivadas:

a) Constantes reticulares: En la expresión

$$\vec{C} = \vec{r}_j - S_m \vec{r}_k - \vec{T}_m$$

puede observarse que la variación de las constantes reticulares únicamente afecta al vector de traslación \vec{T}_m .

La evaluación de las derivadas primeras y segundas de C_i respecto de las constantes reticulares, aunque laboriosa, permite, pues, el afinado de dichos parámetros en el caso de que no se conozcan con precisión.

b) Rotaciones moleculares: supongamos que la molécula, como sólido rígido gira un ángulo θ alrededor de un eje definido por un vector unitario \vec{l} . El efecto de esta rotación vendrá dado por:

$$\vec{r}_j = R(\theta, \vec{l}) \vec{r}_j^0$$

En general, consideramos rotaciones sucesivas según las direcciones de los ejes principales de inercia.

c) Traslaciones: la ecuación $\vec{C} = \vec{r}_j - S_m \vec{r}_k - \vec{T}_m$ permite obtener para las traslaciones, tomadas como parámetros variables,

$$\frac{\partial \vec{C}}{\partial \Delta X_\nu} = \vec{l}_\nu - S \vec{l}_\nu$$

siendo nulas todas las derivadas segundas.

d) Subrotaciones: las rotaciones moleculares internas se tratan en forma análoga a las rotaciones moleculares, con la única diferencia de que sólo se ven afectados por la subrotación los átomos que pertenecen al subgrupo rotante y los ejes de subrotación coinciden con las líneas (enlaces) de unión del subgrupo con el resto de la molécula. La energía de conjugación correspondiente a la subrotación la expresaremos por

$$E_c = E_c^0 \cos^2 \psi$$

donde E_c^0 es la energía de conjugación para $\psi = 0$

Para la aplicación del método de minimización que acabamos de describir, se ha utilizado un programa de cálculo (74) que, en primer lugar, calcula una tabla de contactos intermoleculares, a fin de utilizarla en varios ciclos de afinado. Debido a que las derivadas segundas cambian muy poco y su cálculo es muy laborioso, sólo se evalúan una vez para cada tabla de contactos, mientras que las derivadas primeras, en cambio, se calculan en cada ciclo de afinado.

En general, la matriz de las derivadas segundas no es simétrica, pero puede descomponerse en dos partes, una simétrica y otra antisimétrica, y calcular los autovalores de la parte simétrica. Si todos los autovalores son no nulos y positivos, puede efectuarse un afinado según el método de Gauss-Newton:

$$F \Delta \vec{p} = \vec{G}$$

donde

$$F_{\mu\nu} = \sum_i \left(\frac{\partial^2 E}{\partial P_\mu \partial P_i} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial P_\nu \partial P_i} \right)$$

y

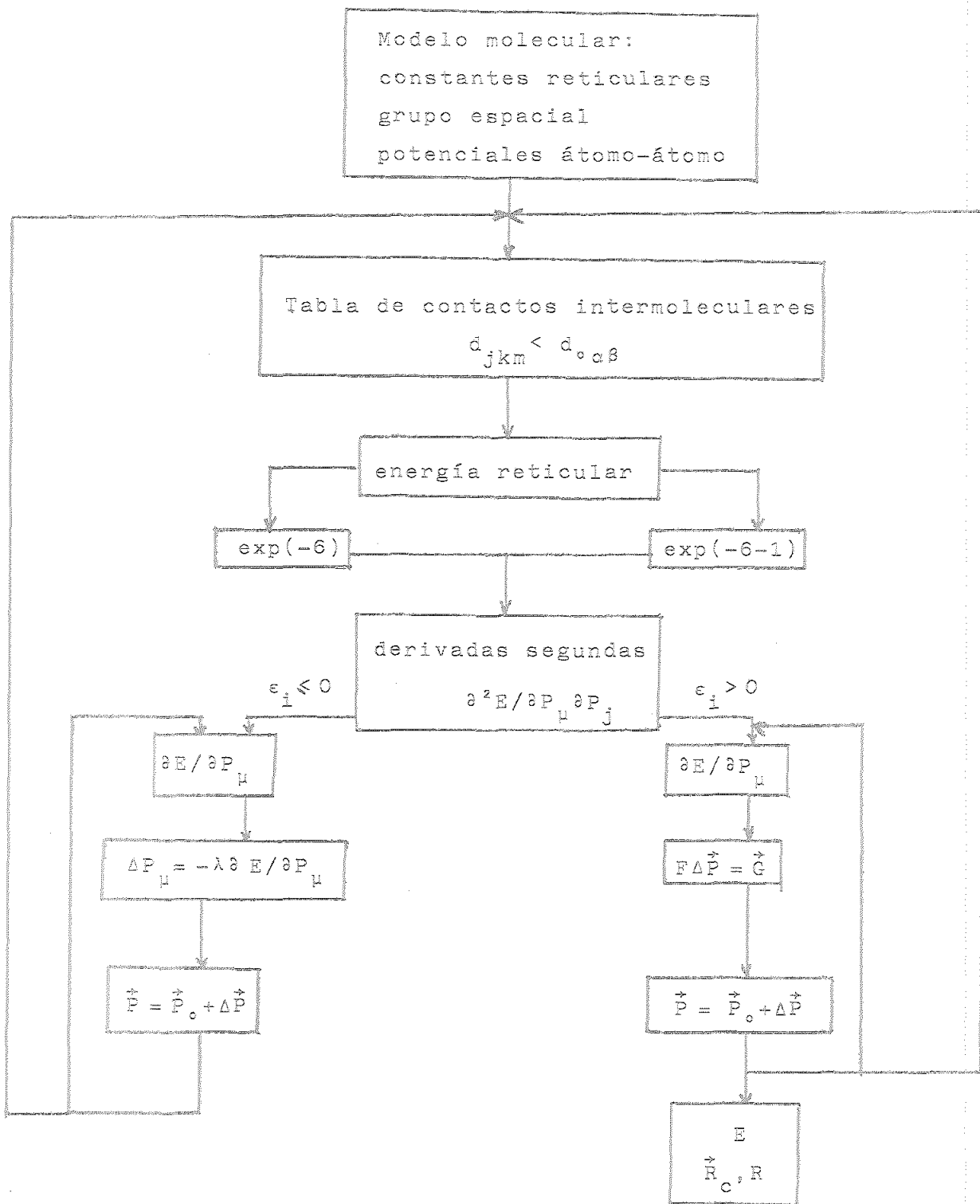


Fig. 11

$$g_{\mu} = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial p_i} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p_{\mu} \partial p_i} \right)$$

Si por el contrario, algún valor propio fuera menor ó igual a cero, lo que puede ocurrir si el modelo se encuentra muy distante del mínimo de energía, se realiza un ciclo de afinado por el método de máxima pendiente, esto es, se incrementan los parámetros según:

$$\Delta \vec{p} = -\lambda \frac{\partial E}{\partial \vec{p}}$$

donde λ es una constante elegida.

En la Fig. 11 se muestra un diagrama de flujo del programa utilizado.

III. 4. Resultados.

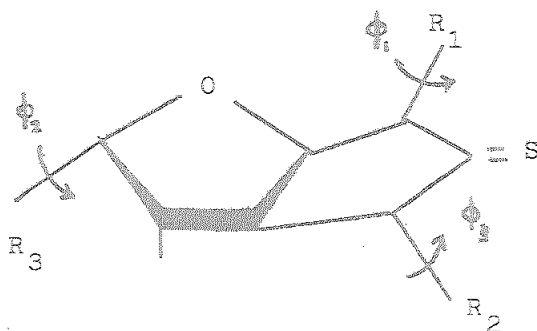
A fin de establecer la configuración de equilibrio teórica, correspondiente al mínimo de energía reticular, de los compuestos estudiados, se ha partido como modelo inicial en todos los casos, de la estructura experimental determinada por difracción de rayos X (capítulo II).

Se ha utilizado la aproximación átomo-átomo, ya descrita, del campo de fuerzas cristalino, considerando la molécula como un sólido cuasi-rígido, introduciendo cierta flexibilidad interna en forma de grados de libertad libracional respecto de ciertos enlaces. La minimización de la energía se ha llevado a cabo en términos de la traslación del centro de masas, de la rotación molecular y de las citadas subrotaciones. Los parámetros dimensionales de la celda unidad se han mantenido fijos ya que, de no hacerlo, se produce un aumento ficticio del volumen de la celda que tiene su origen en la no consideración de funciones potenciales específicas para las interacciones

del tipo enlace de hidrógeno existente entre las moléculas. Por otro lado, la no consideración de estos puentes de hidrógeno mediante funciones potenciales específicas, hace que dichos contactos, evaluados mediante funciones van der Waals, den lugar a un aumento anómalo del término repulsivo, en consecuencia, el valor que obtenemos para la energía reticular será más alto cuanto más importante sea la contribución de los enlaces de hidrógeno a la cohesión cristalina.

En el Apéndice 2 se detallan los resultados finales de la minimización de la energía reticular para cada uno de los compuestos, indicándose el vector de traslación del centro de masas respecto de la estructura experimental, la matriz de rotación molecular, referida al sistema de ejes principales de inercia moleculares, y las coordenadas atómicas fraccionarias resultantes del proceso de minimización.

En la tabla 21 se hace un resumen ilustrativo del ajuste de la estructura teórica de equilibrio a la experimental, para los diferentes cristales. En ellas figura el desplazamiento del centro de masas, la magnitud de la rotación molecular y las rotaciones intramoleculares, consideradas como parámetros de flexibilidad interna, que corresponden a los enlaces indicados en el esquema adjunto



No hemos incluido el valor obtenido en cada caso, para la energía reticular ya que, como hemos indicado, la no utilización de funciones potenciales específicas para la descripción de los enlaces de hidrógeno supone un aumento ficticio de dicha energía, por lo que los valores calculados son más altos que los reales y carecen de interés.

Por último, se incluye el valor de un "factor de acuerdo" definido por la expresión:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^N (\Delta_{ij})^2}{3N}$$

donde Δ_{ij} es la variación de la coordenada i del átomo j de la unidad asimétrica. El valor de R expresa, pues, el ajuste de las posiciones atómicas de la estructura teórica calculada respecto de las correspondientes a la estructura experimental.

Como puede observarse en la tabla 21, el desplazamiento del centro de masas molecular es inferior a 0.15 \AA (excepto en los compuestos V y VII) y la rotación molecular menor que 5° (excepto en el compuesto V). Igualmente, las subrotaciones alrededor de los enlaces considerados son de pequeña amplitud (del orden que 1° o menores)

excepto los valores de ϕ_2 en el compuesto VII y los de las tres subrotaciones en el compuesto V, netamente superior a las observadas en los demás casos, pero inferiores siempre a 10° . En el caso del compuesto III se han incluido, además de las tres subrotaciones indicadas, las correspondientes a los grupos sustituyentes acetilo, encontrándose para dichos grupos rotaciones inferiores a 0.5° .

El valor del factor de acuerdo, finalmente toma valores in-

Tabla 21. Comparación de las estructuras teórica y experimental.

	centro de masas	rotación molecular	subrotaciones			R
	$ \Delta r_c^+ $ (Å)	θ (°)	$\Delta\phi_1$	$\Delta\phi_2$	$\Delta\phi_3$ (°)	
I	0.12	4.44	-.03	.45	.70	.03
II	0.10	1.72	-.23	-1.26	.07	.01
III	0.09	3.10	.04	.70	.09	.04
IV	0.09	2.35	-.54	.58	-1.21	.03
V	0.28	6.86	-7.28	4.38	6.37	.01
VI	0.14	4.73	-.67	-.51	---	.04
VII	0.37	3.73	-.11	-8.49	---	.03

feriores a 0.04, lo que expresa un buen ajuste de la estructura calculada con la experimental.

La consideración de estos resultados permite hacer algunos comentarios de carácter general:

- el modelo átomo-átomo del campo de fuerzas cristalino constituye una aproximación válida para este tipo de compuestos, y ello a pesar de presentar dos características desfavorables: en primer lugar, la existencia en la molécula de átomos de bromo y azufre, no habituales en este tipo de estudios, para los que no hay funciones potenciales tan bien establecidas como para átomos de C e H. Por otro lado, la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares para los que no contamos con funciones potenciales específicas y que no son adecuadamente descritos por funciones del tipo van der Waals.
- la configuración teórica obtenida corresponde, en todos los casos, a un verdadero mínimo de la hipersuperficie energética, como cabe esperar de una situación de equilibrio; resulta así, una justificación, en dicho sentido, de las estructuras experimentales.
- el ajuste entre la configuración de equilibrio calculada y la estructura experimental es satisfactorio en todos los casos y no sólo en lo referente a la posición del centro de masas y orientación molecular, sino incluso en los valores de las subrotaciones, parámetros más sensibles en el proceso de minimización.
- No obstante lo anterior, pensamos, en el futuro, tratar de incorporar en el algoritmo de cálculo de la energía una descripción más adecuada de los enlaces de hidrógeno al objeto de realizar una estimación más satisfactoria de la energía reticular y, al mismo tiempo, poder introducir, como parámetros variables, las constantes de la celda.

IV. ANALISIS DEL MOVIMIENTO TERMICO MOLECULAR

El objetivo que nos proponemos en este capítulo de la Memoria es la descripción e interpretación del movimiento térmico molecular, a partir de los factores térmicos de vibración atómica, obtenidos en la determinación estructural.

El estudio se hace en el marco de la aproximación dinámica de sólido cuasi-rígido cuya validez se justifica, al igual que su homóloga estática, en las características de las fuerzas intra e intermoleculares de los cristales orgánicos.

Tras una breve introducción de los tensores moleculares de vibración, consideraremos la posibilidad de modos internos, de carácter libracional, para evaluar, en primera aproximación, las correspondientes constantes de fuerza y, por último, discutiremos los resul-

tados obtenidos para los compuestos estudiados.

IV.1. Tensores moleculares de vibración.

En la fase de afinado de una determinación estructural, a partir de los datos de difracción, se introducen los denominados parámetros térmicos de vibración, que describen el desplazamiento cuadrático medio de los átomos, mediante los denominados elipsoides de equiprobabilidad.

En realidad, dichos factores térmicos, ajustados en el procedimiento de mínimos cuadrados como parámetros independientes, no lo son en realidad ya que los desplazamientos atómicos - sobre todo en un sólido molecular - deben estar correlacionados.

Una forma de expresar esta fuerte correlación que debe existir en los sólidos moleculares es la aproximación dinámica de sólido rígido. La base para su introducción reside en las características de la cohesión de este tipo de sólidos, a las que ya nos hemos referido en el capítulo anterior al plantear la hipótesis estática de sólido rígido.

Dada la fuerte asimetría de intensidad entre las interacciones intra e intermoleculares es posible, en primera aproximación, una clasificación de los modos vibracionales en dos categorías:

a) modos externos o reticulares, que describen vibraciones globales de la molécula, como un sólido rígido, y que pueden consistir, básicamente, en : oscilaciones de traslación, en las que el centro de masas molecular se desplaza en torno a su posición de equilibrio, y libraciones, u oscilaciones de rotación de la molécula en torno a un determinado eje.

b) modos internos, que producen distorsiones moleculares respecto de la configuración atómica de equilibrio, siendo lógico esperar ciertas características generales: en primer lugar, debe existir una amplia separación en frecuencia de ambas categorías de modos, por lo que, la probabilidad de excitación será más alta para los modos reticulares; los modos moleculares sólo tendrán una contribución apreciable a altas temperaturas, y no cabe esperar un acoplamiento significativo entre ambos tipos de modos.

En segundo lugar, el campo de fuerzas cristalino puede considerarse como una débil perturbación del potencial molecular, por lo que no cabe esperar cambios significativos respecto de los modos correspondientes a la molécula libre: los modos internos no dependen, pues, en primera aproximación, de las interacciones intermoleculares.

En este marco aproximativo, consideramos la molécula como una entidad dinámica rígida, sujeta sólo a los modos globales de traslación, que afectan a la posición del centro de masas dejando inalterada la orientación molecular, o a modos de libración que, manteniendo fija la posición del centro de masas, producen movimientos cuasi-rotacionales de la molécula.

En la primera formulación del problema, debida a Cruickshank (75), se consideran independientes los modos traslacionales y vibracionales, con lo que se obtiene el denominado modelo TL.

La realidad es, sin embargo, que traslaciones y libraciones están correlacionadas, a menos que la molécula ocupe un lugar con simetría de inversión.

Una formulación posterior debida a Pawley (76), permitía, implícitamente, cierto grado de correlación entre traslaciones y libraciones, al considerar una libración en torno a un eje que no pasa por el centro de masas. Se introduce entonces un vector \vec{X} que representa el desplazamiento - idéntico para todos los modos - del eje de libración, respecto al centro de masas, en las tres direcciones principales; por ello, la aproximación de Pawley suele denominarse modelo TLX.

Vamos a centrarnos, sin embargo, en la formulación general, debida a Trueblood (77), que recibe el nombre de modelo TLS del movimiento térmico molecular.

El desplazamiento cuadrático medio de un átomo viene descrito, matemáticamente, por un tensor de segundo orden, $B(k)$, denominado tensor de vibración térmica, cuya componente (ij) representa el producto de los valores medios del desplazamiento del átomo k a lo largo de los ejes cartesianos i y j , es decir:

$$B(k) = \langle \overset{\text{átomo}}{u(k)} (u(k))^T \rangle$$

donde $\vec{u}(k)$ es un vector columna cuyas componentes expresan el desplazamiento instantáneo a lo largo de los tres ejes, y $\langle \dots \rangle$, indica promedio temporal.

Se puede encontrar un tensor similar para describir el movimiento molecular medio, utilizando los conceptos de dinámica reticular. En efecto, la ecuación anterior en términos de la dinámica reticular sería:

$$B(k) = \overset{\text{átomo}}{\sum_{j\vec{q}}} U(k|j\vec{q})(U^*(k|j\vec{q}))^T$$

donde la suma se extiende a los $3nN$ modos de vibración (n es el número de átomos por celda y N es el número total de celdas) y $U(k|j\vec{q})$ representa el desplazamiento del átomo k para el modo $(j\vec{q})$, e incluye un factor de fase para cada modo.

Para la molécula, el vector $U(k|j\vec{q})$ se sustituye por un vector $U^{\text{mol}}(k|j\vec{q})$, cuyas componentes son las tres traslaciones del centro de masas del sólido rígido, U_i , y las tres componentes libracionales θ_i . Así

$$U^{\text{mol}}(k|j\vec{q}) = \begin{bmatrix} U_1(k|j\vec{q}) \\ U_2(k|j\vec{q}) \\ U_3(k|j\vec{q}) \\ \theta_1(k|j\vec{q}) \\ \theta_2(k|j\vec{q}) \\ \theta_3(k|j\vec{q}) \end{bmatrix}$$

donde U_2 , por ejemplo, representa el desplazamiento de la molécula a lo largo del eje Y y θ_3 es el desplazamiento angular alrededor del eje Z . Para un cristal molecular, con grupos moleculares rígidos, el tensor B se convierte en

$$B(k) = \sum_{j\vec{q}}^{\text{molécula}} U(k|j\vec{q})(U^*(k|j\vec{q}))^T$$

donde ahora k identifica una molécula de la celda unidad primitiva, y la suma se extiende a los $6nN$ modos externos de vibración.

Para entender mejor el significado físico de $B(k)$, tensor simétrico 6×6 , puede dividirse en cuatro fragmentos 3×3 , sin más que sustituir en la ecuación anterior $U^{\text{mol}}(k|j\vec{q})$ por

$$\begin{bmatrix} U(k|j\vec{q}) \\ \theta(k|j\vec{q}) \end{bmatrix}$$

con lo que resulta:

$$B(k) = \begin{bmatrix} T & S \\ (S^*)^T & L \end{bmatrix}$$

siendo T, L y S, respectivamente:

$$T(k) = \sum_{j\vec{q}} \vec{u}(k|j\vec{q}) (\vec{u}^*(k|j\vec{q}))^T$$

$$L(k) = \sum_{j\vec{q}} \vec{\theta}(k|j\vec{q}) (\vec{\theta}^*(k|j\vec{q}))^T$$

$$S(k) = \sum_{j\vec{q}} \vec{u}(k|j\vec{q}) (\vec{\theta}^*(k|j\vec{q}))^T$$

Si $\vec{u}(k)$ representa el desplazamiento traslacional instantáneo de la molécula desde su posición de equilibrio y $\vec{\theta}(k)$ es el desplazamiento angular instantáneo alrededor de los tres ejes cartesianos que pasan por el centro de masas de la molécula, los tensores T, L y S pueden expresarse como promedios temporales:

$$T(k) = \langle \vec{u}(k) (\vec{u}(k))^T \rangle$$

$$L(k) = \langle \vec{\theta}(k) (\vec{\theta}(k))^T \rangle$$

$$S(k) = \langle \vec{u}(k) (\vec{\theta}(k))^T \rangle$$

Veamos ahora el significado de cada uno de estos tensores:

T, denominado tensor de traslación, es un tensor simétrico 3x3 y describe el movimiento de traslación de la molécula, de igual forma que el tensor B describe el movimiento de traslación del átomo: $\hat{s}^T T \hat{s}$ es el desplazamiento cuadrático medio en la dirección definida por el vector unidad \hat{s} , debido a traslación.

L, denominado tensor de libración, es también un tensor simétrico 3x3 y describe el movimiento de libración de la molécula: $\hat{s}^T L \hat{s}$ es la amplitud angular cuadrática media alrededor de un eje en la

dirección \hat{s} .

S, suele designarse como tensor de traslación - libración, ó tensor de correlación. Ni T ni L, por si solos, son suficientes para describir el desplazamiento térmico cuadrático medio de la molécula, por lo que es necesario introducir S que representa la correlación entre los movimientos de traslación y de libración.

En el caso particular de una molécula que ocupa un lugar de simetría I, el tensor S es idénticamente nulo, y, por tanto, el modelo TLS se reduce al modelo TL de Cruickshank.

En general, S es un tensor no simétrico, con hasta nueve componentes independientes, aunque a partir de los datos de difracción no pueden determinarse más de ocho. Dado el carácter simétrico de T y L, con hasta seis componentes independientes cada uno, el número de parámetros independientes será, como máximo de 21, y se modificará según sea la simetría del lugar molecular en la celda del cristal.

En nuestro caso, los lugares moleculares corresponden a simetría 1 en todos los casos, por lo que no nos referiremos a la reducción de componentes debida al grupo puntual de simetría molecular.

Tratemos ahora de expresar el tensor de vibración atómica B, en términos de los tensores moleculares T, L y S. Para ello designemos por $\vec{r}(k\alpha)$ la posición de equilibrio del átomo α en la molécula k, relativa al centro de masas molecular, de manera que el desplazamiento atómico instantáneo sea:

$$\vec{u}(k\alpha) = \vec{u}(k) + \vec{\theta}(k) \times \vec{r}(k\alpha)$$

donde $\vec{u}(k)$ y $\vec{\theta}(k)$ denotan los desplazamientos de traslación y libración respectivamente, de la molécula rígida, en la hipótesis de ampli-

tudes de libración pequeñas.

Introduciendo la matriz antisimétrica

$$R(k\alpha) = \begin{bmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{bmatrix}$$

donde r_i son las componentes cartesianas de $\vec{r}(k\alpha)$, la expresión del desplazamiento atómico instantáneo se convierte en

$$\vec{u}(k\alpha) = \vec{u}(k) + R(k\alpha)\vec{\theta}(k)$$

donde los tres vectores $\vec{u}(k\alpha)$, $\vec{u}(k)$ y $\vec{\theta}(k)$ se tratan como matrices columnas.

El tensor B para el átomo ($k\alpha$) es:

$$B(k\alpha) = \langle \vec{u}(k\alpha)(\vec{u}(k\alpha))^T \rangle$$

por lo que, sustituyendo el valor de $\vec{u}(k\alpha)$, y teniendo en cuenta la definición de los tensores moleculares T, L y S, obtenemos:

$$B(k\alpha) = T(k) + R(k\alpha)L(k)(r(k\alpha))^T + S(k)(R(k\alpha))^T + R(k\alpha)(S(k))^T \quad [1]$$

Los dos últimos términos de la ecuación anterior, $S R^T + R S^T$, vienen dados por:

$$\begin{bmatrix} 2(r_3 S_{21} - r_2 S_{31}) & r_3(S_{22} - S_{11}) + r_1 S_{31} - r_2 S_{32} & r_2(S_{11} - S_{33}) + r_3 S_{23} - r_1 S_{21} \\ r_3(S_{22} - S_{11}) + r_1 S_{31} - r_2 S_{32} & 2(r_1 S_{32} - r_3 S_{12}) & r_1(S_{33} - S_{22}) + r_2 S_{12} - r_3 S_{13} \\ r_2(S_{11} - S_{33}) + r_3 S_{23} - r_1 S_{21} & r_1(S_{33} - S_{22}) + r_2 S_{12} - r_3 S_{13} & 2(r_2 S_{13} - r_1 S_{23}) \end{bmatrix}$$

donde las componentes diagonales de S aparecen combinadas como $(S_{22}-S_{11})$, $(S_{33}-S_{23})$ y $(S_{11}-S_{33})$; por tanto, son estas y no las componentes diagonales individuales de S las que pueden deducirse de las medidas de difracción. Como las tres combinaciones están sujetas a la condición de que su suma es cero, las nueve componentes de S se reducen a ocho.

La ecuación [1] nos proporciona el tensor B que caracteriza el desplazamiento cuadrático medio de cualquier átomo de la molécula, en términos de los tensores moleculares (T,L y S) y de la matriz R que define la posición atómica de equilibrio. Las características del elipsoide térmico de cada átomo de la molécula, están pues sometidas a restricciones en el modelo TLS, ya que debe verificarse la relación encontrada.

Para el análisis del movimiento térmico molecular y el cálculo de los tensores moleculares hemos puesto a punto una versión modificada del programa denominado THMB (78)

IV.2. Modos internos; estimación de la constante de fuerza.

La hipótesis de sólido rígido, en sentido estricto, es demasiado restrictiva para el tratamiento general de moléculas orgánicas y, al igual que en el estudio estático permitimos una cierta flexibilidad intramolecular - en términos de subrotaciones según ciertos enlaces - en el tratamiento dinámico parece lógico considerar modos internos que correspondan a libraciones en torno a ciertos ejes que no pasan por el centro de masas, de ciertos fragmentos moleculares.

Dichas libraciones submoleculares se superponen, evidentemente-

te, a los modos de traslación y libración globales de la molécula y, por tanto, su importancia dependerá de las respectivas amplitudes cuadráticas.

La consideración de movimientos térmicos intramoleculares en cristales fué iniciada por Johnson (79) con la denominada aproximación de cuerpo-segmentado y por Hamilton (80) que lo aplicó al estudio de aminoácidos y otras moléculas que contenían grupos metilos, determinadas mediante difracción de neutrones. Con anterioridad sólo ocasionalmente (81) se habían estimado algunas amplitudes de torsión y sus correspondientes frecuencias.

Hamilton, continuando en su línea, ha estimado las amplitudes de libración de grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{NH}_3^+$, evaluando las correspondientes constantes de fuerza y barreras de rotación, pero muy pocos (82) han seguido su ejemplo y el estudio de los modos torsionales, más allá de la estimación de amplitudes, se ha limitado fundamentalmente a estructuras determinadas por difracción de neutrones.

Una manera de estimar, en primera aproximación, la amplitud de libración alrededor de un eje, aplicado con éxito, es el modelo de un parámetro de Dunitz y White (83), basado en los parámetros de vibración térmica obtenidos a partir de datos de difracción de rayos X y de neutrones (84).

Aunque existen otros métodos experimentales, basados principalmente en técnicas espectroscópicas - Raman, NMR, dispersión inelástica de neutrones, ... - todos ellos presentan limitaciones y ninguno puede proporcionar la resolución de los diferentes movimientos internos en una molécula complicada, lo que puede hacerse, en ocasiones, a

partir del análisis de los tensores atómicos individuales de vibración obtenidos mediante datos de difracción de monocristal.

El procedimiento que hemos seguido, en nuestro trabajo, ha sido utilizar la información obtenida a partir de la difracción de rayos X: posición atómica y parámetros anisotrópicos de vibración térmica de cada átomo para obtener la amplitud cuadrática de vibración térmica (MSVA) y el momento de inercia (I) de cada grupo rotante. Los valores de estas magnitudes junto a la temperatura del experimento, permiten una evaluación de la correspondiente constante de fuerza, en la hipótesis armónica. En efecto, la constante de fuerza, f , en el modelo clásico de oscilador armónico, viene dada por

$$f = K T / \langle \phi^2 \rangle$$

donde K es la constante de Boltzmann, y $\langle \phi^2 \rangle$ es la MSVA y, si admitimos que f es independiente de la temperatura, la MSVA resulta ser proporcional a ésta. A temperaturas suficientemente bajas, la expresión anterior no es correcta, y, eventualmente la MSVA debe evaluarse mediante la expresión cuántica

$$\langle \phi^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 I \nu} \coth (h \nu / 2KT)$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia y I el momento de inercia del grupo rotante.

La expresión que se obtiene así para la constante de fuerza es : $f=4\pi^2 I \nu^2$, que difiere en menos del 1% del resultado clásico si la frecuencia de libración, expresada en cm^{-1} , es menor que $0.2T$ (K).

Hay que señalar, sin embargo, que existen claras limitaciones en la aplicación de este análisis; la dificultad fundamental es que

los tensores de vibración atómicos, representan la suma de desplazamientos cuadráticos medios correspondientes a todos los modos de vibración, por lo que no existe una forma única de resolver el movimiento de vibración total en contribuciones de modos individuales.

En lo que concierne al movimiento molecular, la única manera de avanzar es postular la existencia de clases específicas de movimiento y estimar su magnitud, incluyendo los parámetros apropiados en el análisis del movimiento térmico. Este tipo de aproximación, justificable en base a ideas químicas, sólo permite esperar resultados significativos en el caso de que los movimientos de vibración que se postulan no estén acoplados a modos de baja frecuencia de los mismos átomos.

Aún cuando los parámetros térmicos anisotrópicos sean precisos, pueden existir inexactitudes de diverso origen - absorción, dispersión térmica difusa, o efectos de corte (valor pequeño de $\sin\theta/\lambda$ máximo en datos de difracción). Sin embargo, los errores sistemáticos de este tipo, suelen reflejarse más en el tensor T que en el L, o en la amplitud cuadrática media de libración interna de un fragmento, relativamente pequeño, de la molécula. Por otro lado, aunque la amplitud del movimiento sea grande (0.2-0.3 rad), sigue siendo válida la aproximación cuadrática implícita en el modelo T,L,S del movimiento molecular y en el modelo de Dunitz y White, y los resultados no difieren significativamente, de los de otros modelos más elaborados, o de otras aproximaciones de orden más alto.

El modelo libracional se simplifica, sin duda alguna, considerando que todos los movimientos atómicos se deben al movimiento molecular global de sólido-rígido o a libraciones de ciertos grupos al-

rededor de ciertas direcciones definidas, ignorándose otros posibles modos internos.

Digamos por último que la no armonicidad de la función potencial oscurece la interpretación de los tensores T, L y S y de las amplitudes internas de torsión, todos ellos basados en la aproximación armónica, sino que también afecta a la validez del método de cálculo indicado para la constante de fuerza; sin embargo, y como suele ser habitual aceptaremos la validez de dicha aproximación, admitiendo que los efectos anarmónicos sólo son significativos para altas temperaturas y/o grandes amplitudes.

Para calcular la barrera de torsión a partir de la constante de fuerza, es preciso introducir una forma empírica para el potencial y el procedimiento habitual consiste en admitir un potencial periódico y compatible con la simetría rotacional del grupo rotante:

$$V = B (1 - \cos n\phi) / 2$$

donde B es la barrera de potencial. Para valores pequeños de ϕ , podemos desarrollar $\cos n\phi$ en una serie de potencias y despreciar los términos superiores al cuadrático (el error que se comete es inferior al 5%), para obtener

$$V = Bn^2 \phi^2 / 4 = f \phi^2 / 2$$

de forma que, si se considera la aproximación clásica, puede relacionarse la barrera de potencial, B, con la constante de fuerza cuadrática f:

$$B \sim 2f/n^2$$

o bien

$$B \sim 2KT/n^2 \langle \phi^2 \rangle$$

La expresión de B así obtenida, utilizando la forma sinusoidal para el potencial y admitiendo la aproximación clásica, será tanto más válida cuanto mayor sea B respecto a $12KT/n^2$ o, en términos prácticos, para amplitudes cuadráticas medias de vibración menores que 0.17 rad^2 . En el límite de barreras pequeñas, o alta temperatura, la constante de fuerza y las barreras así estimadas pueden, pues, considerarse válidas en primera aproximación.

La determinación de las amplitudes cuadráticas de libración submoleculares y la estimación de constantes de fuerza, según el método arriba expuesto, se ha incorporado al programa THMB de análisis de movimiento rígido, al que nos referimos en el apartado anterior.

IV.3. Resultados.

A partir de los tensores atómicos de vibración se han evaluado, en las hipótesis descritas, los tensores moleculares de vibración y, a partir de ellos, se han calculado los tensores individuales teóricos, cuya comparación con los experimentales permite conocer el grado de ajuste del modelo dinámico utilizado.

En la tabla 22 se detallan las características de los tensores T y L correspondientes a cada uno de los compuestos, referidos al sistema de ejes principales de inercia de la molécula, incluyéndose, también, el valor de un factor de acuerdo, definido por:

$$R = \frac{\sum [U_{ij}^{obs} - U_{ij}^{cal}]^2}{\sum U_{ij}^{obs}^2} \frac{1}{2}$$

Tabla 22. Tensores moleculares de vibración.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$T_{11} \text{ (x10}^4\text{) } \text{Å}^2$	336	200	490	290	252	238	377
T_{22}	335	281	416	292	276	357	304
T_{33}	353	310	327	243	276	502	438
$L_{11} \text{ (x10}^4\text{) rad}^2$	16	15	35	14	7	37	29
L_{22}	11	5	8	11	11	10	2
L_{33}	12	11	9	13	12	11	8
R	.097	.089	.300	.134	.111	.093	.140

que expresa, por tanto, el ajuste entre los valores experimentales y teóricos de las componentes de los tensores de vibración individuales de los átomos, cuyas tablas se incluten en el Apéndice 3.

Como puede observarse, el factor de acuerdo R presenta valores satisfactorios en todos los casos, lo que indica que la hipótesis dinámica de sólido rígido se cumple bastante bien y que los modos internos de la molécula presentan una pequeña contribución relativa a la dinámica reticular a temperatura ambiente. Hay que hacer notar, como excepción, el caso del compuesto III para el que el ajuste no es bueno - el valor de R es 0.30 - lo que pondría de manifiesto la importancia, en este caso, de los modos internos de libración de las diferentes cadenas sustituidas en el esqueleto, que deben gozar de mayor flexibilidad. En efecto, un ajuste de los tensores moleculares de vibración incluyendo sólo los átomos del esqueleto y prescindiendo de los grupos de subrotación dió un factor de acuerdo $R=0.10$, si bien las componentes de los tensores T y L son del mismo orden que los que figuran en la tabla 22.

Se han calculado las amplitudes cuadráticas de vibración longitudinales, para todos los pares de átomos enlazados, a fin de comprobar la consistencia (85) del modelo: en efecto, si el modelo es correcto, dos átomos enlazados deben presentar la misma amplitud cuadrática (enlace rígido). Los resultados obtenidos verifican, satisfactoriamente, este test de consistencia ya que el promedio cuadrático de las diferencias que resultan es menor, en todos los casos, que la correspondiente desviación estandar.

Si el cálculo se amplía a todos los pares atómicos de la molécula, enlazados o no, la diferencia cuadrática media de las amplitu-

des, en la dirección de la recta de unión del par, resulta ser del orden de 0.02 \AA lo que da una idea del grado de flexibilidad dinámica interna de estas moléculas.

De la observación de la tabla 22 podemos deducir algunas características generales sobre la dinámica térmica molecular de estos compuestos.

En primer lugar, cabe destacar la uniformidad que se observa en los valores de las componentes tanto del tensor de traslación como del de libración, de igual orden de magnitud para los diferentes compuestos. Este resultado, lógico, en principio, al tratarse de entidades dinámicas análogas, y a una misma temperatura implica, sin embargo, la existencia de diferencias significativas en lo que a magnitud de las interacciones intermoleculares se refiere y que la cohesión, en líneas generales, no tiene una direccionalidad muy marcada.

En segundo lugar, es de apreciar un predominio, en todos los casos, de los modos de traslación frente a los de libración, en lo que a su amplitud cuadrática se refiere, y ello podría estar relacionado no sólo con la contribución de los enlaces de hidrógeno a la cohesión cristalina, sino con el principio de empaquetamiento compacto de los cristales orgánicos ya que un cambio de orientación molecular podría producir un fuerte aumento de la energía reticular.

Por último, digamos que las componentes del tensor S, no incluido en la tabla 22, presentan valores muy pequeños, lo que indica la no existencia de una fuerte correlación entre los modos traslacionales y libracionales de la molécula.

En lo que respecta al cálculo de amplitudes de libración interna de diferentes fragmentos moleculares los resultados obtenidos se resumen en la tabla 23, en forma de valores medios.

Tabla 23. Libraciones internas moleculares.

<u>libración</u>	<u>amplitud cuadrática</u>	<u>constante de fuerza ($\times 10^3$)</u>	<u>magnitud de la barrera</u>
	(rad^2)	($\text{J mol}^{-1} \text{rad}^2$)	(KJ mol^{-1})
ϕ_1	0.006	453	226
ϕ_2	0.004	666	333
ϕ_3	0.009	286	143

Dada la alta dispersión de valores que suelen obtenerse en estudios de este tipo (84), especialmente en el caso de datos de rayos X y alta temperatura, no son de interés los valores individuales y sólo los promedios sobre un número elevado de compuestos análogos pueden tomarse como representativos.

Los resultados ampliamente divergentes para las amplitudes cuadráticas de libración interna - a veces incluso negativas- que suelen obtenerse, pueden justificarse considerando que si las amplitudes de estas libraciones de grupos periféricos de la molécula son moderadas, la resolución de los modos internos frente a los modos globales moleculares pueden no ser satisfactoria.

La experiencia adquirida en este estudio indica que los valores medios obtenidos pueden considerarse sólo como una primera

aproximación y sería de desear, en orden a una mejor caracterización de los modos internos de estas moléculas, un estudio basado en datos de difracción a baja temperatura y que contemplara un mayor número de compuestos.

V. CONCLUSIONES

El trabajo objeto de esta Memoria ha consistido en un análisis estructural de C-glicósidos del tipo glicofuranoimidazolidina-2-tiona y comprende tres aspectos complementarios: a) determinación de las estructuras cristalinas y moleculares y correlación estructural, b) justificación teórica, como configuración de equilibrio del sistema atómico, de las estructuras experimentales, y c) análisis del movimiento térmico molecular. Los resultados del estudio, detallados en los capítulos II, III y IV de esta Memoria, pueden resumirse en las siguientes conclusiones generales:

1. Se ha determinado, mediante difracción de rayos X, la estructura cristalina de tres C-glicósidos furánicos cíclicos. Para la solución del problema de la fase se ha utilizado la función de Patterson y el método del átomo pesado y métodos estadísticos de multisolución, respectivamente y el afinado estructural se ha llevado a cabo por un método de mínimos cuadrados de matriz completa

2. Se ha analizado la geometría, conformación y configuración moleculares de cada uno de los cristales estudiados, caracterizando, para cada uno de ellos, el esquema de empaquetamiento molecular responsable de la cohesión cristalina.
3. Se ha abordado la correlación estructural para este tipo de compuestos en estado sólido, utilizando los resultados estructurales obtenidos en este trabajo y los de otros cristales análogos, estudiados previamente en el Departamento. Aunque con la limitación inherente al pequeño número de cristales considerados, pueden establecerse, en primera aproximación, ciertos rasgos característicos:
 - a) la contribución de las diferentes formas resonantes características del sistema tiurea, en la geometría del grupo imidazolidina-2-tiona
 - b) la presencia de efecto anomérico, estadísticamente significativa, en los enlaces C-O endocíclicos del anillo furano
 - c) la conformación, fundamentalmente en forma de "sobre", 4E , del anillo furano, con una simetría de reflexión aproximada aunque, dada la flexibilidad del anillo, se observa en algunos casos una tendencia hacia la simetría axial 4T
 - d) la conformación del anillo furano en la fusión al grupo imidazolidina, plano, que se traduce en una torsión anómalamente baja según el enlace común C(2)-C(3)
 - e) la forma cis de unión del biciclo imidazolidina-2-tiona, con configuración cuasi-eclipsada de los átomos de C(2) y C(3) comunes a ambos anillos
 - f) la orientación relativa de los anillos fenilo e imidazolidina definido por el ángulo diedro correspondiente, de valor medio 60° ,

que pone de manifiesto la preponderancia del efecto intramolecular. Sólo se observa un caso en que dicho ángulo diedro, de 15° , pone de manifiesto una mayor contribución de las interacciones intermoleculares y, efectivamente, es el único caso en que algunos átomos del anillo fenilo intervienen en enlaces de hidrógeno intermoleculares.

4. El análisis de las características de cohesión observadas en los diferentes cristales permite establecer:

a) la significativa contribución, en general, de los enlaces de hidrógeno a la estabilización de la estructura

b) la formación de enlaces de hidrógeno O-H...O, a partir de los grupos -OH de la cadena glicosídica

c) la no intervención del átomo O(1) del anillo furano en enlaces de hidrógeno, hecho análogo al observado en los compuestos piranósicos

d) la existencia de interacciones C-H...O con características de enlaces de hidrógeno

e) la presencia, característica de estos compuestos y observada también en los análogos acíclicos, de interacciones O-H...S, que cumplen los requisitos habitualmente exigidos a los enlaces de hidrógeno, y cuyo origen estaría relacionado con las formas resonantes del grupo tiona.

5. Se ha obtenido, mediante minimización de la energía reticular, la configuración teórica de equilibrio de los siete cristales objeto de nuestro estudio. El cálculo se ha llevado a cabo en el marco del modelo átomo-átomo del campo de fuerzas cristalino y en la aproximación estática de sólido cuasi-rígido para la molécula. Los resultados permiten concluir:

a) la utilidad del modelo átomo-átomo en la representación de las interacciones intermoleculares y la adecuada descripción de la flexibilidad interna mediante subrotaciones de fragmentos moleculares

b) el buen ajuste entre configuración teórica y estructura experimental, observado en todos los casos, y que se cifra en:

-pequeño desplazamiento del centro de masas inferior a

0.15 Å

-pequeña variación en la orientación molecular, menor que 5°

- pequeños cambios en las subrotaciones moleculares, inferiores a 10°

-bajo valor del factor de acuerdo entre coordenadas atómicas, menor que 0.04

c) la posibilidad de mejorar aún los resultados introduciendo funciones potenciales específicas para los enlaces de hidrógeno

6. Se ha realizado un análisis del movimiento térmico molecular, a partir de los factores atómicos de vibración térmica anisotrópica calculados en el proceso de afinado estructural, en el marco de la aproximación dinámica de sólido cuasi-rígido para la molécula, considerando sólo modos internos de libración de fragmentos moleculares. Los resultados obtenidos permiten establecer:

a) la utilidad del modelo utilizado en la descripción y la verificación de su consistencia, como muestra el test de rigidez de enlace basado en las amplitudes cuadráticas de vibración atómicas

b) el predominio de los modos de traslación frente a los de libración en lo que se refiere a la dinámica global de las moléculas, como muestran las correspondientes amplitudes cuadráticas de vi-

bración

c) la escasa correlación entre los modos de traslación y libración moleculares, expresada por las componentes, prácticamente nulas, del tensor S

d) la analogía de magnitudes de los tensores de traslación y libración, justificada en base a las características de la cohesión cristalina

7. Por último, utilizando un modelo sencillo basado en la aproximación armónica, se han evaluado las amplitudes de libración de modos internos y, de ellas, se han estimado las correspondientes constantes de fuerza y barreras de rotación. Los resultados obtenidos, con una dispersión notable, pueden considerarse como una primera aproximación a la caracterización de dichos modos internos.

VI. BIBLIOGRAFIA.

- (1) KITAIGORODSKY, A.I. (1961), Organic Chemical Crystallography. New York: Consultants Bureau.
- (2) VILLARES, P., JIMENEZ-GARAY, R., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1976), Acta Cryst. B32, 2293.
- (3) ESTRADA, M.D., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1983), Acta Cryst. B39, 739.
- (4) BURGI, H.B. y DUNITZ, J.D. (1983), Acc.Chem.Res. 16, 153.
- (5) TRUEBLOOD, K.N. y DUNITZ, J.D. (1983), Acta Cryst. B39, 120.
- (6) GALBIS PEREZ, J.A., PALACIOS ALBARRAN, J.C., JIMENEZ REQUEJO, J.L. y AVALOS GONZALEZ, M. (1984), Carbohydrate Research, 129, 131.
- (7) GALBIS PEREZ, J.A., PALACIOS ALBARRAN, J.C., JIMENEZ REQUEJO, J.L. y AVALOS GONZALEZ, M. (1984), Carbohydrate Research, 131, 71.
- (8) GARCIA GONZALEZ, J., FERNANDEZ BOLAÑOS, J. y LOPEZ APARICIO, F.J. (1976), Synthetic Methods for Carbohydrates, Am.Chem.Soc. Symp.Ser., 39, 207.
- (9) ESTRADA, M.D., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1983), Acta Cryst. C39, 1418.
- (10) ESTRADA, M.D., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1984), Acta Cryst. C40, 898.
- (11) ESTRADA, M.D., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1984), Acta Cryst. (enviado).

- (12) CONDE, C.F., MILLAN, M., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1984), Acta Cryst.C (enviado).
- (13) CONDE, C.F., MILLAN, M., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1984), Acta Cryst.C (en prensa).
- (14) VEGA, R., HERNANDEZ-MONTIS, V. y LOPEZ-CASTRO, A. (1976), Acta Cryst. B32, 1363.
- (15) CONDE, A., VERNIER, F. y MARQUEZ, R. (1980), Acta Cryst. B36, 3048.
- (16) International Tables for X-Ray Crystallography. vol. II.
- (17) BUERGER, M.J. (1960), Crystal-structure analysis, 177.
- (18) ARNDT, U.W. y WILLIS, B.T.M. (1966), "Single Crystal Diffractometry". Cambridge University Press.
- (19) BUERGER, M.J. (1959), "Vector Space". John Wiley & Sons: New York.
- (20) SAYRE, D. (1952), Acta Cryst. 5, 60.
- (21) GERMAIN, G., MAIN, P. y WOOLFSON, M.M. (1971), Acta Cryst. A27, 1040.
- (22) STEWART, J.H. y KARLE, J. (1976), Acta Cryst. A32, 1005.
- (23) GIACOVAZZO, C. (1980), Methods in Crystallography. Academic Press.
- (24) LAAD, M.F.C. y PALMER, R.A. "Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography", 116.
- (25) MAIN, P. En Computing in Crystallography (1980), Int. Union of of Crystallography.
- (26) MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M.M., GERMAIN, G. y DECLERCQ, J.P. (1977), MULTAN. Universidades de York, Inglaterra y Lovaina, Belgica.
- (27) WILSON, A.J.C. (1949), Acta Cryst. 2, 318.
- (28) International Tables for X-Ray Crystallography (1974), vol IV. Birmingham: Kynock Press.

- (29) HAMILTON, W.C. (1965), Acta Cryst. 18, 502.
- (30) CREMER, D. y POPLE, J.A. (1975), J.Am.Chem.Soc. 97, 1354.
- (31) ABRAHAMS, S. (1956), Quart.Rev. 10, 422.
- (32) CONDE, A., LOPEZ-CASTRO, A. y MARQUEZ, R. (1978), R.Iberoam. Crist. Miner. Metalogen. 1, 1, 23.
- (33) CRIADO, A., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1983), Acta Cryst. C39, 122.
- (34) MURRAY-RUST, P. y MOTHERWELL, S. (1978), Acta Cryst. B34, 2534.
- (35) GEISE, H.J., ALTONA, C. y ROMERS, C. (1967), Tetrahedron, 23, 439.
- (36) ALLEN, H., KENNARD, O. y TAYLOR, R. (1983), Acc.Chem.Res. 16, 146.
- (37) NEWTON, M.D., JEFFREY, G. A. y TAKAGI, S. (1979), J.Am.Chem. Soc. 101, 1997.
- (38) TAYLOR, R. (1981), J.Mol.Struct. 73, 125.
- (39) DEL BEN, J. E. y POPLE, J. A. (1973), J.Chem. Phys. 58, 3605.
- (40) JEFFREY, G.A. y LEWIS, L. (1978), Carbohydr.Res. 60, 179.
- (41) JEFFREY, G.A. y MALUSZYNSKA, H. (1982), Int. J. Biol. Macromol. 4, 173.
- (42) TAYLOR, R. y KENNARD, O.J. (1982), J. Am.Soc. 104, 5063.
- (43) KITAIGORODSKY, A.I. (1965), Acta Cryst. 18, 585.
- (44) CRAIG, D.P., MASON, R., PUULING, P. y SANTRY, D.P. (1965) Proc.Royal Soc. London, A286, 98.
- (45) AXILROD, B.M. y TELLER, E. (1943), J.Chem.Phys. 11, 299.
- (46) JANGEN, L. (1962), Phys. Rev. 125, 1798.
- (47) VOJTALA, V.J. (1964), Acta Cryst. v.25, 27.
- (48) WILLIAMS, D.E. (1974), Acta Cryst. A30, 71.
- (49) SLATER, J. y KIRKWOOD, J. (1931) Phys.Rev. 37, 682.

- (50) KITAIGORODSKY, A.I. (1961), Organic Chemical Crystallography. New York:Consultants Bureau.
- (51) MULLER, A. (1963), Proc.Roy.Soc.Ser. A154, 624.
- (52) WILLIAMS, D.E. (1973), Acta Cryst. B29, 96.
- (53) HASS, B.S., WILLOGHLIBY, T.V., MORIMOTO; C.N., CULLEN, D.L. y MEYER, Jr.,E.F. (1975), Acta Cryst. B31, 1225.
- (54) GIGLIO, E., LIQUORI, A.M. y MAZARELLA, L. (1968), Il Nuovo Cimento, 56B, 57.
- (55) DINOLA, A. y GIGLIO, E. (1970), Acta Cryst. A26, 144.
- (56) LANDAU, L.D. y LIFSHITZ, E.M. (1965), "Quantum Mechanics". Pergamon.Oxford.
- (57) WILLIAMS, D.E. (1972), Acta Cryst. A28, 84.
- (58) WILLIAMS, D.E. (1973), Acta Cryst. B29, 96.
- (59) GOVERS, H.A.J. (1975), Acta Cryst. A31, 380.
- (60) MASON, E.A. y KREEVOY, M.M. (1955), Journal Am.Chem.Soc. vol 77, 5808
- (61) HENDRICKSON, J.B. (1961), J.Am.Chem.Soc. 83, 4537.
- (62) BURGOS, E. y BONADEO, H. (1977), Chem.Phys.Letters, V.49, nº 3, 475.
- (63) MASON, E.A. y RICE, W.E. (1954), J.Chem.Phys. 22, 522.
- (64) GIGLIO, E. (1948), Zeits für Krist. 131, 385.
- (65) ADMUR, I., MASON, E.A. y HARKNESS, A.L. (1954), J.Chem.Phys. 22, 1071.
- (66) ABRAHAMSON, A.A. (1964), Phys.Rev. 133, A990.
- (67) TANG, K.T. (1968), J.Chem.Phys. 49, 4727.
- (68) WEINHOLD, F. (1969), J.Phys.(Proc.Phys.Soc.) B2, 517.
- (69) HIRSKAYA, K.V. (1973), Tetrahedron, vol 29, 679.
- (70) GOOD, R.J. y HOPE, C.J. (1970), J.Chem.Phys. 53, 540.
- (71) NIJBOER, B.R.A. y DEWETTE, F.W. (1957), Physica 23.

- (72) WILLIAMS, D.E. (1971), Acta Cryst. A27, 452.
- (73) WILLIAMS, D.E. (1972), Acta Cryst. A27, 452.
- (74) WILLIAMS, D.E. (1976), PCK&: Programa Fortran de análisis del empaquetamiento molecular (comunicación privada).
- (75) CRUICKSHANK, D.W.J. (1956), Acta Cryst. 9, 754.
- (76) PAWLEY, G.S. (1963), Acta Cryst. 16, 1204.
- (77) SCHOMAKER y TRUEBBOD (1968), Acta Cryst. B24, 63.
- (78) TRUEBLOOD, K.N. (1978), Acta Cryst. A34, 950.
- (79) JOHNSON, C.K. (1970), en Crystallography Computing. Int. Union of Crystallography.
- (80) LEHMANN, M.S., COETZLE, T.F. y HAMILTON, W.C. (1972), Jour. Am. Chem. Soc. 94, 2657.
- (81) TRUEBLOOD, K.N. , GOLDISH, H.E. y DONOHUE, J. (1961), Acta Cryst. A14, 1009.
- (82) PRINCE, E., DICKENS, B. y ROUSH, J.J. (1974), Acta Cryst. B30, 1167.
- (83) DUNITZ, J.D. y WHITE, N.J. (1973), Acta Cryst. A29, 93.
- (84) DUNITZ, J. (1983), B39, 120.
- (85) HIRSHFELD, F.L. (1976), Acta Cryst. A32, 239.

Apéndice 1. Datos estructurales de los compuestos
IV, V. y VII.

1.A. Compuesto IV

1-(4-Bromofenil)-3-etil-(1,2-didesoxi-D-glicero- α -D-galacto-
heptofuranosa)[2,1-d]imidazolidina-2-tiona. Monohidratada.

Datos cristalográficos

a = 6.037(3) Å	$\rho_{\text{calc}} = 1.61(1) \text{ Mgm}^{-3}$
b = 15.977(8)	Z = 4
c = 19.213(9)	
V = 1864.2(16) Å ³	
grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
n ^o reflexiones obs.	2147
wR final	0.080

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$)

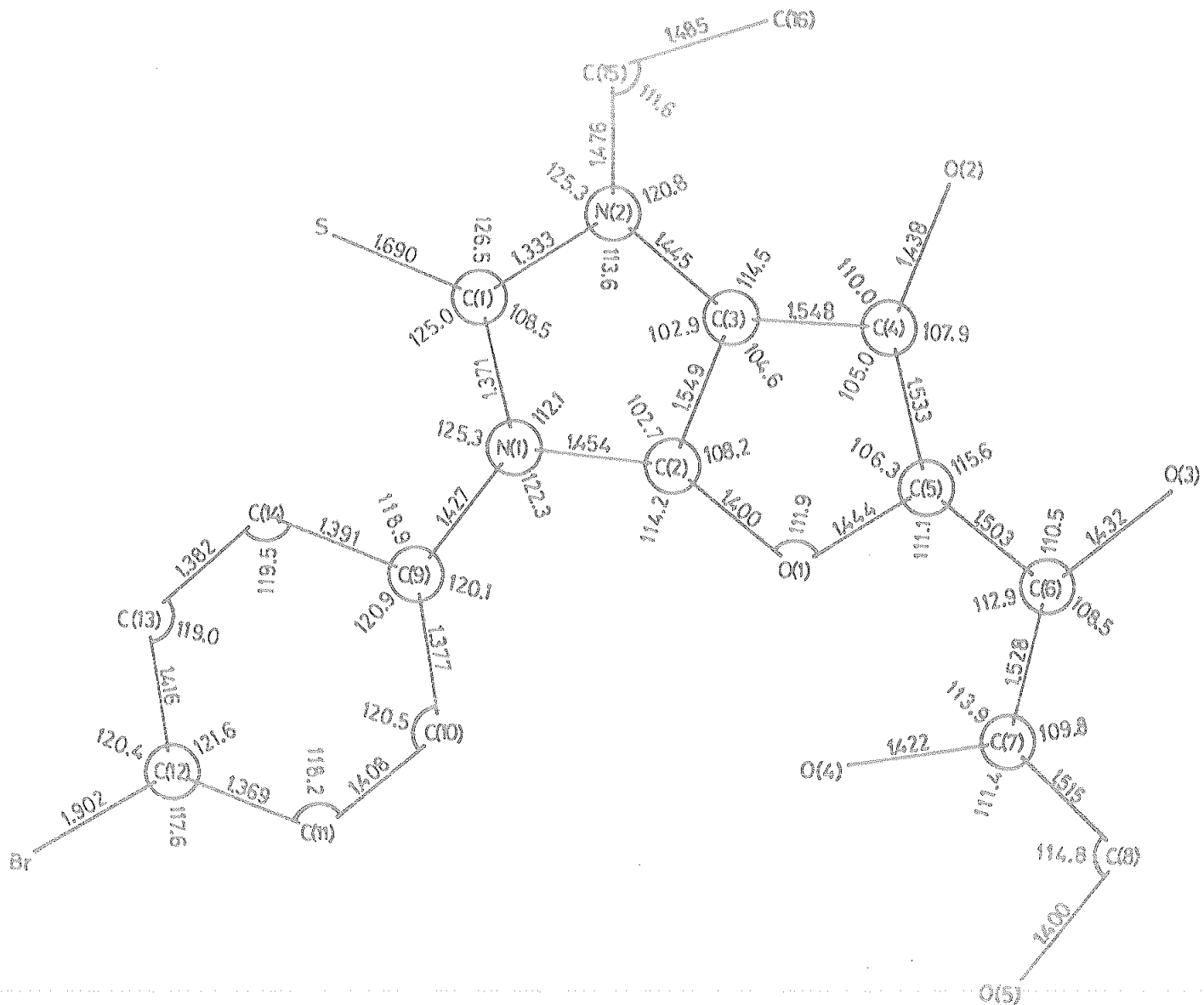
	x/a	y/b	z/c
Br	8503(2)	6169(1)	4674(0)
S	7612(3)	7297(1)	8132(1)
O(1)	12747(9)	9150(3)	6973(2)
O(2)	14766(10)	10111(4)	8260(3)
O(3)	8305(10)	9509(3)	7481(3)
O(4)	11017(10)	10615(4)	6047(3)
O(5)	6331(15)	10684(7)	5642(4)
N(1)	11076(10)	7883(4)	7380(3)
N(2)	10925(10)	8360(4)	8450(3)
C(1)	9915(11)	7865(4)	7992(4)
C(2)	12935(11)	8455(5)	7412(4)
C(3)	12864(11)	8767(5)	8176(3)
C(4)	12677(11)	9730(5)	8116(3)
C(5)	12120(11)	9895(4)	7350(3)
C(6)	9766(11)	10127(5)	7203(4)
C(7)	9287(13)	10225(4)	6427(4)
C(8)	7121(14)	10680(9)	6327(5)
C(9)	10459(14)	7464(4)	6754(3)
C(10)	8519(16)	7669(6)	6425(5)
C(11)	7917(15)	7272(7)	5799(5)
C(12)	9286(16)	6668(5)	5538(4)
C(13)	11336(18)	6482(6)	5854(5)
C(14)	11881(14)	6872(5)	6472(5)
C(15)	10334(15)	8439(6)	9193(4)
C(16)	11796(18)	7924(6)	9641(5)
O	443(17)	5290(8)	372(4)

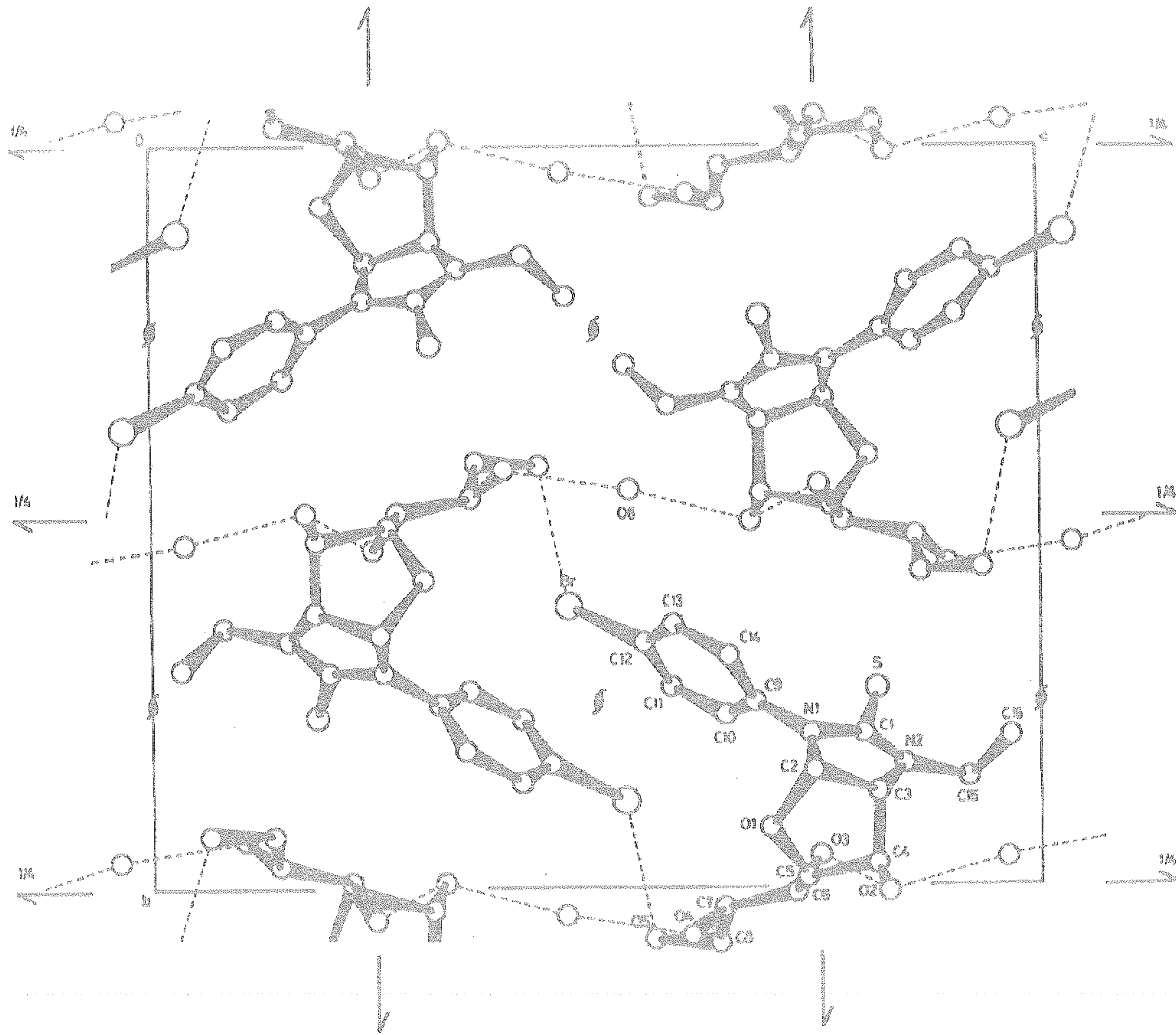
Coordenadas atómicas ($\times 10^3$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
H(2)	1437(23)	830(8)	727(7)
H(3)	1439(23)	861(8)	843(7)
H(4)	1184(25)	995(8)	841(8)
H(5)	1315(24)	1040(8)	722(7)
H(6)	967(23)	1066(8)	738(7)
H(7)	893(25)	971(9)	634(7)
H(81)	753(31)	1115(10)	653(9)
H(82)	623(30)	1037(10)	665(9)
H(10)	791(30)	805(10)	661(9)
H(11)	649(36)	728(12)	561(9)
H(13)	1200(31)	591(10)	559(9)
H(14)	1309(28)	675(10)	659(8)
H(151)	1035(27)	907(9)	941(8)
H(152)	873(26)	829(9)	919(8)
H(161)	1128(32)	744(11)	957(9)
H(162)	1336(32)	820(10)	956(9)
H(163)	1133(32)	809(10)	1006(9)
H(02)	1552(28)	1010(9)	867(8)
H(03)	723(27)	971(8)	784(8)
H(04)	1092(25)	1102(9)	613(8)
H(05)	598(42)	1020(14)	552(12)
H(001)	-33(42)	538(14)	0(13)
H(002)	-32(39)	558(14)	62(12)

Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$) $^{\circ}A^2$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br	793(8)	650(6)	467(5)	-113(6)	-118(5)	-216(4)
S	304(8)	331(7)	417(9)	4(7)	28(7)	69(7)
O(1)	308(25)	359(23)	207(20)	76(20)	71(18)	-17(18)
O(2)	302(27)	552(33)	284(24)	-132(25)	-4(20)	-68(23)
O(3)	251(24)	387(27)	466(30)	-21(21)	26(23)	159(23)
O(4)	389(31)	410(28)	922(24)	-36(24)	116(21)	-18(21)
O(5)	559(47)	947(60)	506(39)	-109(48)	-297(37)	144(41)
N(1)	231(28)	444(33)	274(25)	-30(24)	11(22)	-50(23)
N(2)	248(27)	396(31)	191(21)	3(24)	-13(21)	8(21)
C(1)	211(27)	338(32)	272(29)	62(24)	19(24)	23(24)
C(2)	192(29)	385(33)	268(29)	29(25)	31(23)	-17(26)
C(3)	202(28)	481(36)	196(24)	13(27)	-18(21)	-10(28)
C(4)	201(28)	460(36)	182(24)	27(27)	-2(22)	5(26)
C(5)	258(32)	236(27)	265(27)	2(23)	-7(23)	-48(22)
C(6)	201(28)	381(35)	289(30)	11(26)	70(23)	41(26)
C(7)	320(34)	248(29)	279(29)	-67(26)	10(26)	64(24)
C(8)	239(38)	886(72)	437(43)	113(40)	-36(32)	281(49)
C(9)	375(37)	284(31)	238(28)	69(26)	14(26)	-39(24)
C(10)	338(39)	522(45)	413(38)	113(40)	24(33)	-125(36)
C(11)	344(43)	545(48)	415(40)	38(37)	-105(33)	-22(38)
C(12)	452(44)	354(37)	340(34)	-57(33)	-9(32)	-41(29)
C(13)	586(56)	360(37)	403(39)	82(40)	42(42)	-144(32)
C(14)	334(41)	369(38)	431(41)	72(30)	-36(31)	-79(32)
C(15)	402(43)	472(41)	243(30)	70(35)	85(29)	55(29)
C(16)	531(51)	554(49)	316(34)	36(40)	39(36)	-15(35)
O	725(55)	1118(71)	357(33)	143(54)	-152(36)	18(43)





Contenido de la celda unidad según la dirección [100].

1.B. Compuesto V

1'-(p-Bromofenil)-3'-etil-(1,2-didesoxi- α -L-glucocofurano)[2,1-d]
imidazolidina-2-tiona. Monohidratada.

Datos cristalográficos

a = 7.531(1) Å	$\rho_{\text{exp}} = 1.58(5) \text{ Mgm}^{-3}$
b = 8.148(4)	$\rho_{\text{calc}} = 1.571$
c = 14.625(8)	Z = 2
$\beta = 97.14(1)^\circ$	
V = 890.5(5) Å ³	
grupo espacial	P2 ₁
nº reflexiones obs.	1672
wR final	0.065

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$)

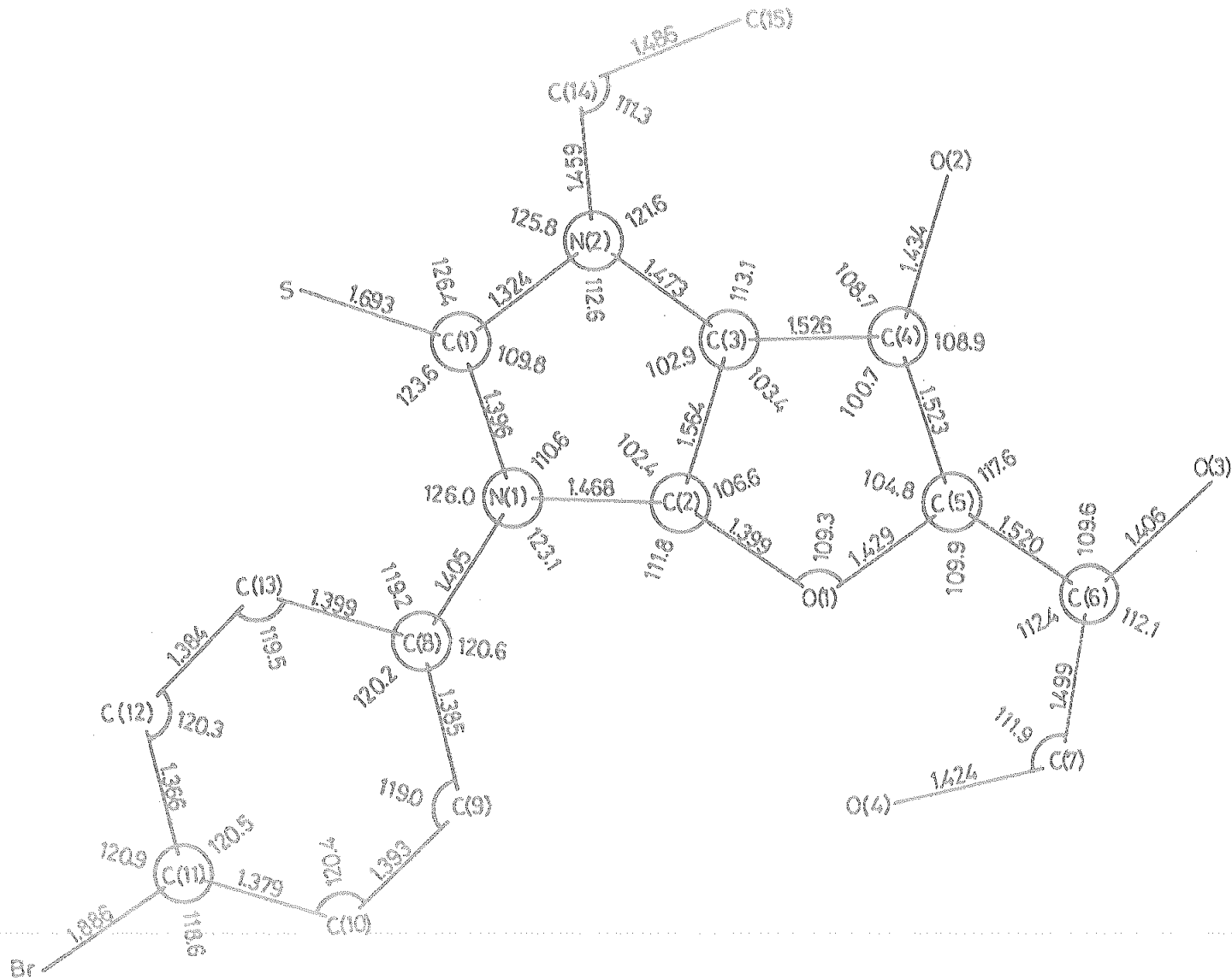
	x/a	y/b	z/c
Br	9014(2)	10000(0)	-21(1)
S	5891(4)	3728(5)	2514(2)
O(1)	2274(10)	8127(10)	3054(5)
O(2)	-1270(9)	6957(10)	3255(6)
O(3)	895(11)	7530(12)	5327(5)
O(4)	4545(9)	8597(13)	5279(5)
N(1)	3781(12)	6407(12)	2089(6)
N(2)	2399(12)	4279(12)	2644(6)
C(1)	3943(12)	4787(15)	2400(7)
C(2)	2069(14)	7112(15)	2276(7)
C(3)	1012(13)	5565(12)	2538(7)
C(4)	366(12)	6051(15)	3449(7)
C(5)	1849(13)	7221(15)	3835(6)
C(6)	1455(13)	8395(15)	4592(6)
C(7)	3007(14)	9499(15)	4901(8)
C(9)	4983(13)	7236(12)	1589(6)
C(10)	5718(15)	6453(16)	884(8)
C(11)	6911(15)	7311(18)	406(8)
C(12)	7359(15)	8912(15)	636(8)
C(13)	6594(16)	9698(16)	1313(8)
C(14)	5425(16)	8869(17)	1809(8)
C(15)	2042(16)	2651(15)	2994(9)
C(16)	585(22)	1816(17)	2390(14)
<hr/>			
O	2948(11)	4691(12)	5852(7)

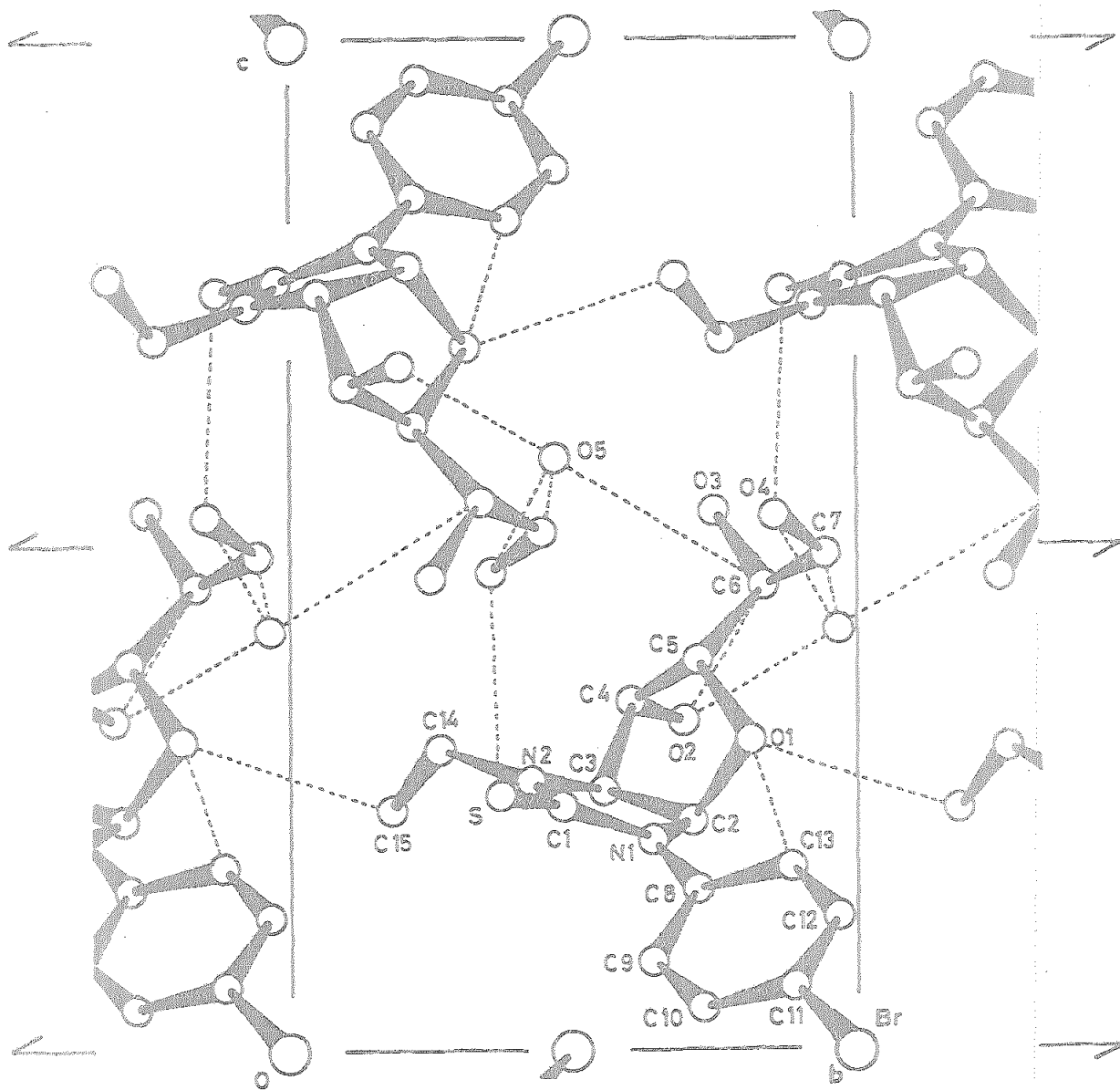
Coordenadas atómicas ($\times 10^3$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
H(2)	164(18)	755(18)	177(9)
H(3)	16(17)	521(24)	188(9)
H(4)	31(17)	472(20)	389(8)
H(5)	292(18)	678(20)	416(9)
H(6)	62(18)	873(21)	426(9)
H(71)	343(19)	974(24)	440(10)
H(72)	284(19)	976(23)	549(10)
H(10)	526(17)	513(25)	72(9)
H(11)	722(20)	714(23)	-11(10)
H(13)	688(19)	1076(29)	143(10)
H(14)	505(20)	908(20)	239(10)
H(151)	170(18)	261(18)	363(9)
H(152)	314(18)	188(19)	312(9)
H(161)	-51(27)	233(28)	232(13)
H(162)	93(25)	166(28)	172(13)
H(163)	36(24)	63(26)	261(12)
H(02)	-212(19)	669(21)	274(10)
H(03)	15(20)	728(21)	558(10)
H(04)	479(20)	868(23)	588(10)
H(001)	275(22)	339(24)	592(11)
H(002)	371(22)	474(22)	529(12)

Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$) \AA^2

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br	570(7)	762(10)	529(9)	-251(9)	224(6)	110(9)
S	310(13)	314(16)	530(18)	120(13)	79(12)	2(15)
O(1)	395(45)	237(40)	317(42)	-36(34)	145(35)	-72(35)
O(2)	236(35)	353(49)	510(48)	52(34)	32(33)	-65(40)
O(3)	437(47)	420(50)	426(46)	-15(41)	230(38)	-24(43)
O(4)	425(36)	575(58)	406(45)	-64(42)	-55(31)	-32(47)
N(1)	376(48)	217(49)	329(52)	95(40)	243(41)	76(43)
N(2)	318(47)	232(47)	346(50)	6(37)	112(40)	26(40)
C(1)	252(44)	248(58)	281(44)	72(72)	42(37)	-9(47)
C(2)	267(49)	326(64)	351(58)	74(46)	119(43)	132(52)
C(3)	331(48)	106(46)	265(47)	-22(38)	25(39)	67(38)
C(4)	180(42)	373(65)	335(53)	11(43)	59(40)	-52(51)
C(5)	265(46)	332(61)	189(44)	56(45)	40(36)	72(45)
C(6)	277(49)	411(72)	182(46)	92(48)	6(38)	91(46)
C(7)	293(54)	302(69)	453(64)	38(45)	95(48)	-70(51)
C(9)	299(47)	122(48)	202(44)	84(39)	28(37)	89(40)
C(10)	409(61)	376(70)	352(58)	-51(56)	127(49)	-109(56)
C(11)	370(61)	491(82)	444(67)	11(61)	233(52)	-17(65)
C(12)	340(55)	299(67)	376(59)	-115(50)	54(46)	41(54)
C(13)	497(65)	296(72)	408(60)	-120(53)	100(51)	-21(51)
C(14)	402(60)	397(76)	355(60)	36(58)	122(48)	33(59)
C(15)	384(63)	267(64)	433(71)	96(50)	149(54)	118(54)
C(16)	761(107)	149(62)	1366(159)	-96(67)	-225(104)	54(84)
O	464(48)	387(63)	925(69)	120(43)	302(47)	224(54)





Contenido de la celda unidad según la dirección $[100]$

1.C. Compuesto VI

1-p-Bromofenil-4,5-(1,2-cis-D-glucofurano)imidazolidina-
2-tiona.

Datos cristalográficos

a = 4.691(2) Å	$\rho_{\text{exp}} = 1.65(2) \text{ Mgm}^{-3}$
b = 9.930(7)	$\rho_{\text{calc}} = 1.68$
c = 31.800(15)	Z = 4
V = 1481.3(14) Å ³	
grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
nº reflexiones obs.	1518
wR final	0.047

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
Br	6941(3)	5780(1)	-686(0)
S	8274(5)	2207(5)	1147(0)
O(1)	3549(11)	6458(3)	1481(1)
O(2)	1789(12)	5991(4)	2370(1)
O(3)	7408(11)	7791(4)	2389(1)
O(4)	7689(18)	10033(4)	1853(1)
N(1)	4865(13)	4385(4)	1146(1)
N(2)	4866(14)	3280(4)	1738(1)
C(1)	5935(15)	3289(5)	1345(1)
C(2)	2794(16)	5139(5)	1397(1)
C(3)	2859(15)	4351(5)	1825(2)
C(4)	4062(14)	5403(5)	2134(1)
C(5)	5430(15)	6429(5)	1839(1)
C(6)	5797(16)	7856(5)	2010(1)
C(7)	7364(18)	8717(5)	1682(1)
C(9)	5322(15)	4703(5)	707(1)
C(10)	6804(18)	5830(5)	0612(2)
C(11)	7375(17)	6170(6)	191(2)
C(12)	6199(18)	5314(6)	-118(2)
C(13)	4693(19)	4195(7)	-25(2)
C(14)	4195(19)	3880(6)	402(2)

Coordenadas atómicas ($\times 10^3$) (cont.)

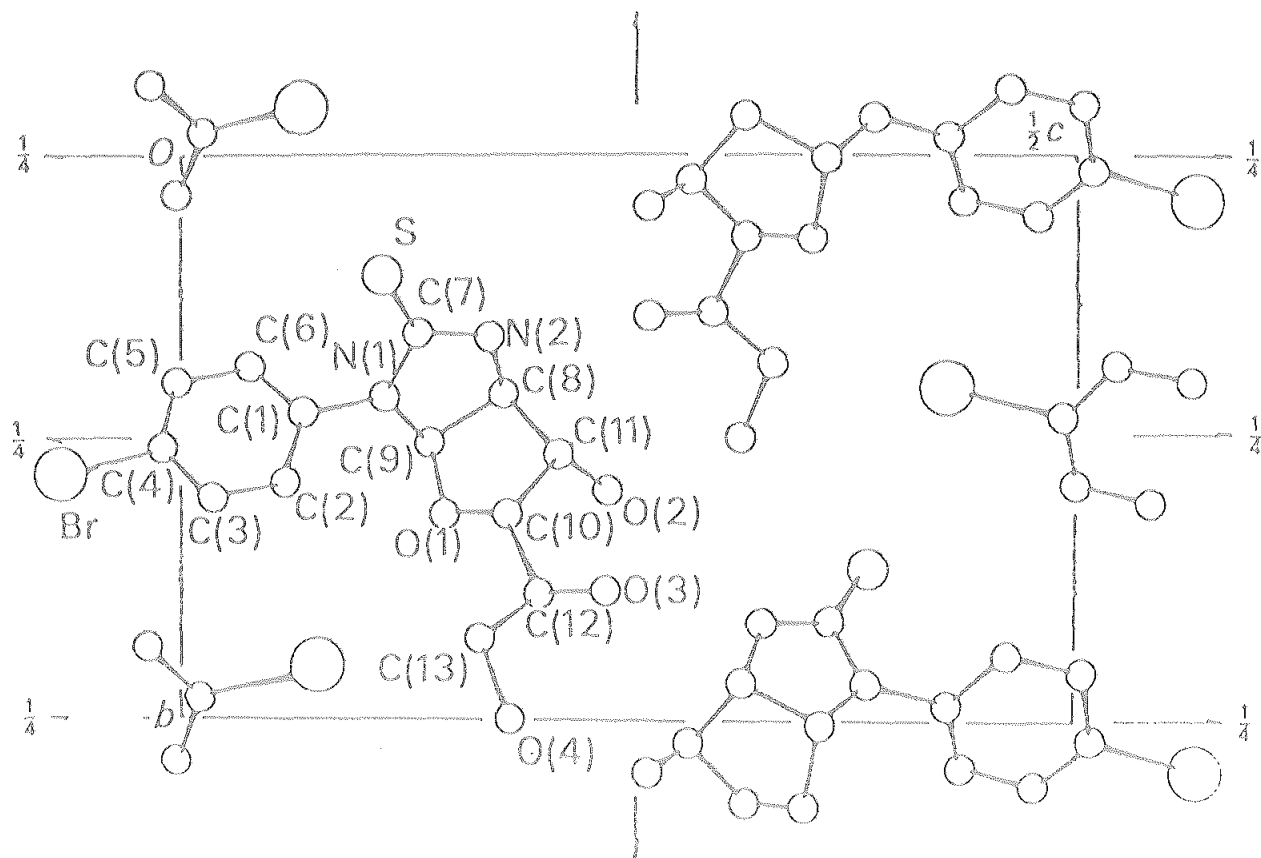
	x/a	y/b	z/c
H(2)	100	528	123
H(3)	120	401	179
H(4)	570	500	232
H(5)	730	580	175
H(6)	410	835	205
H(71)	620	891	142
H(72)	945	830	159
H(10)	830	650	78
H(11)	840	710	14
H(13)	320	361	-21
H(14)	320	295	43
H(N2)	483	258	196
H(O2)	130	568	262
H(O3)	860	720	250
H(O4)	790	1003	158

Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^4$) \AA^2

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br	1111(10)	999(5)	282(5)	-189(7)	106(8)	96(0)
S	677(11)	345(5)	353(5)	92(9)	91(8)	16(0)
O(1)	541(32)	335(15)	225(15)	85(21)	-76(23)	0(16)
O(2)	528(29)	455(20)	323(15)	172(24)	106(23)	64(16)
O(3)	602(37)	380(15)	230(15)	90(24)	-83(23)	-32(16)
O(4)	1439(63)	355(20)	287(15)	-134(28)	80(30)	-16(16)
N(1)	558(37)	330(20)	200(15)	9(26)	30(23)	16(16)
N(2)	629(43)	310(20)	282(20)	40(26)	144(30)	32(16)
C(1)	502(42)	255(20)	277(20)	-68(26)	15(30)	-16(16)
C(2)	470(42)	365(25)	282(20)	64(31)	-38(30)	16(16)
C(3)	381(36)	400(25)	297(20)	9(31)	23(30)	32(16)
C(4)	408(36)	330(25)	241(20)	68(26)	45(23)	0(16)
C(5)	468(38)	325(25)	215(20)	47(26)	-15(23)	32(16)
C(6)	501(39)	360(25)	205(20)	-71(31)	-38(30)	16(16)
C(7)	692(56)	325(25)	277(20)	0(31)	-15(30)	16(16)
C(9)	498(39)	355(25)	230(20)	26(28)	-45(30)	16(16)
C(10)	683(47)	385(30)	312(26)	-50(35)	-23(30)	32(16)
C(11)	653(56)	504(30)	312(26)	-75(33)	-15(30)	32(16)
C(12)	660(58)	509(30)	297(26)	40(35)	106(30)	32(16)
C(13)	703(53)	614(35)	282(26)	-151(42)	-45(38)	-64(32)
C(14)	676(52)	554(35)	302(26)	-123(38)	15(38)	48(16)

Br—C(4)	1.897 (6)	C(4)—C(3)	1.412 (9)
S—C(7)	1.660 (6)	C(5)—C(4)	1.350 (10)
O(1)—C(9)	1.383 (6)	C(3)—C(2)	1.406 (9)
O(1)—C(10)	1.441 (6)	C(2)—C(1)	1.352 (8)
O(2)—C(11)	1.429 (7)	C(1)—C(6)	1.374 (8)
O(3)—C(12)	1.424 (6)	C(6)—C(5)	1.413 (9)
O(4)—C(13)	1.424 (6)	C(9)—C(8)	1.570 (7)
N(1)—C(1)	1.447 (5)	C(8)—C(11)	1.542 (8)
N(1)—C(9)	1.463 (8)	C(11)—C(10)	1.526 (7)
N(1)—C(7)	1.355 (7)	C(10)—C(12)	1.527 (7)
N(2)—C(8)	1.448 (8)	C(12)—C(13)	1.536 (7)
N(2)—C(7)	1.347 (6)		
Br—C(4)—C(3)	116.4 (5)	N(2)—C(8)—C(9)	102.3 (5)
Br—C(4)—C(5)	120.4 (5)	N(2)—C(8)—C(11)	112.4 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	120.6 (6)	C(9)—C(8)—C(11)	102.8 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	116.3 (6)	N(1)—C(9)—O(1)	114.8 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	123.2 (7)	N(1)—C(9)—C(8)	101.9 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	118.7 (7)	C(8)—C(9)—O(1)	107.5 (4)
C(5)—C(6)—C(1)	118.9 (6)	C(9)—O(1)—C(10)	106.9 (4)
C(6)—C(1)—C(2)	122.2 (6)	C(8)—C(11)—O(2)	109.8 (4)
N(1)—C(1)—C(2)	118.2 (5)	C(8)—C(11)—C(10)	102.4 (4)
N(1)—C(1)—C(6)	119.6 (5)	O(2)—C(11)—C(10)	111.3 (4)
C(7)—N(1)—C(9)	113.7 (4)	O(1)—C(10)—C(11)	104.0 (4)
C(1)—N(1)—C(7)	124.8 (5)	O(1)—C(10)—C(12)	109.4 (4)
C(1)—N(1)—C(9)	120.9 (4)	C(11)—C(10)—C(12)	116.6 (4)
S—C(7)—N(1)	126.0 (4)	C(10)—C(12)—O(3)	108.6 (4)
S—C(7)—N(2)	126.4 (4)	C(10)—C(12)—C(13)	109.2 (4)
N(1)—C(7)—N(2)	107.5 (5)	O(3)—C(12)—C(13)	110.2 (4)
C(7)—N(2)—C(8)	114.8 (5)	C(12)—C(13)—O(4)	107.6 (5)

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace.



Contenido de la celda unidad según la dirección $[100]$.

1.D. Compuesto VII

1-Fenil-4,5-(1,2-D-glucosifurano)imidazolidina-2-ona.

Datos cristalográficos

a = 9.033(1) Å	$\rho_{\text{exp}} = 1.49(1) \text{ Mgm}^{-3}$
b = 10.097(1)	$\rho_{\text{calc}} = 1.48$
c = 7.155(1)	Z = 2
$\beta = 105.92(1)^\circ$	
V = 627.5(1) Å ³	
grupo espacial	P2 ₁
nº reflexiones obs.	1246
wR final	0.068

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O(1)	7003(4)	5000	1287(6)
O(2)	8876(5)	5129(6)	5579(6)
O(3)	10800(4)	3517(6)	3285(6)
O(4)	9343(5)	1398(6)	1074(7)
O	7718(5)	9145(6)	-449(6)
N(1)	6460(5)	7197(6)	-23(7)
N(2)	8166(6)	8070(6)	2493(7)
C(1)	7484(6)	8230(7)	585(8)
C(2)	6478(6)	6299(7)	1559(9)
C(3)	7672(7)	6896(7)	3330(9)
C(4)	8989(7)	5841(7)	3922(8)
C(5)	8674(6)	4972(7)	2136(8)
C(6)	9178(6)	3531(7)	2490(8)
C(7)	8677(7)	2710(8)	654(9)
C(9)	5411(6)	7052(8)	-1909(9)
C(10)	4654(7)	5831(8)	-2377(10)
C(11)	3605(7)	5663(9)	-4206(10)
C(12)	3316(7)	6661(9)	-5555(9)
C(13)	4047(7)	7874(8)	-5071(10)
C(14)	5096(7)	8068(8)	3259(9)

Coordenadas atómicas ($\times 10^3$) (cont.)

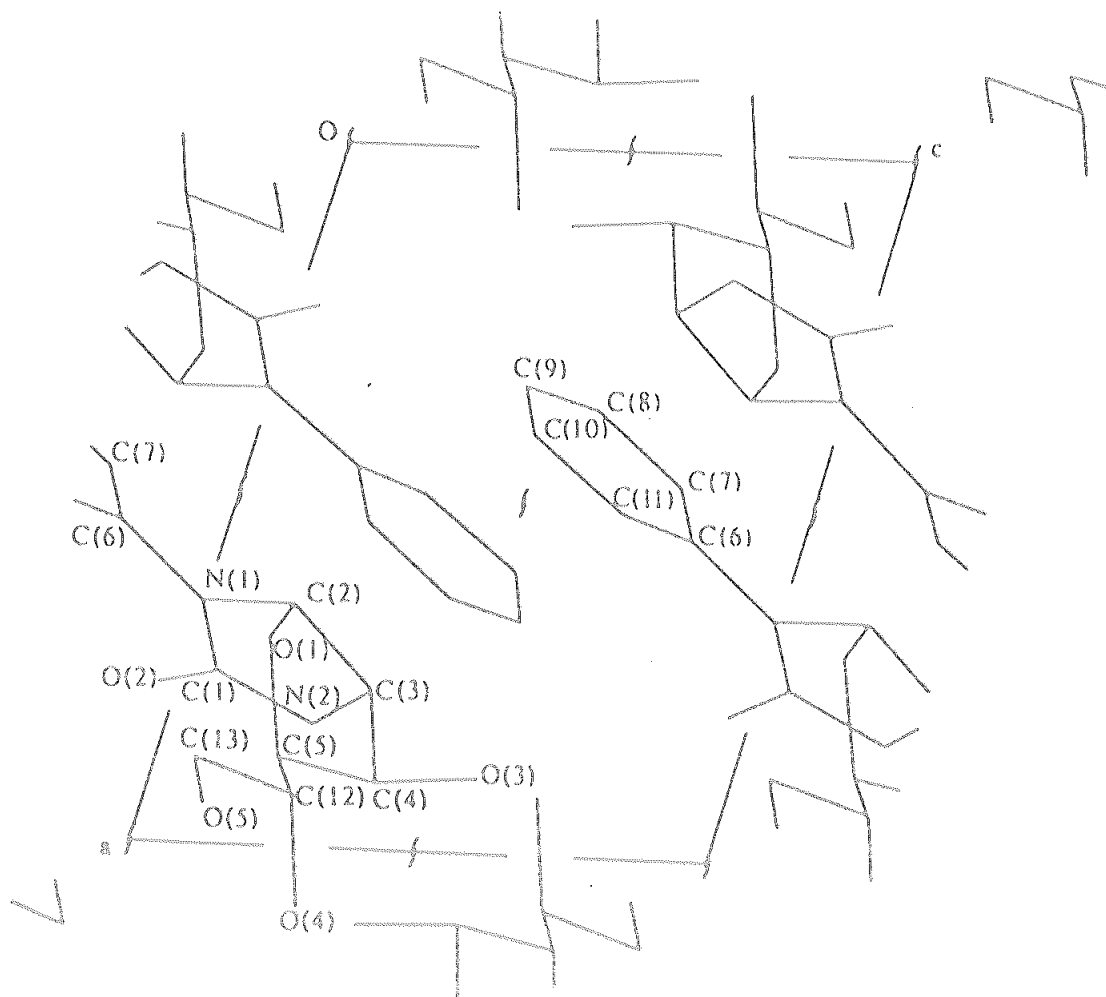
	x/a	y/b	z/c
H(2)	541(9)	619(9)	178(11)
H(3)	725(10)	714(9)	459(12)
H(4)	998(9)	626(9)	415(10)
H(5)	934(9)	555(9)	114(12)
H(0)	881(9)	311(9)	356(11)
H(71)	727(9)	262(8)	-2(11)
H(72)	908(8)	309(9)	-54(11)
H(10)	502(9)	500(9)	-131(11)
H(11)	310(9)	481(9)	-478(12)
H(12)	262(9)	653(9)	-698(11)
H(13)	357(8)	860(9)	-623(11)
H(14)	594(9)	889(9)	-284(11)
H(N2)	914(9)	872(9)	343(11)
H(02)	932(9)	489(9)	628(11)
H(03)	1122(9)	375(9)	225(11)
H(04)	877(9)	72(9)	107(11)

Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^3$) Å^2

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O(1)	33(2)	32(2)	51(2)	-1(2)	-1(2)	-1(2)
O(2)	68(3)	38(2)	41(2)	0(2)	10(2)	6(2)
O(3)	38(2)	42(2)	43(2)	-2(2)	2(2)	0(2)
O(4)	52(2)	29(2)	66(2)	0(2)	2(2)	-9(2)
O	54(2)	34(2)	49(2)	-8(2)	9(2)	4(2)
N(1)	39(2)	32(3)	40(3)	-6(2)	4(2)	-3(2)
N(2)	85(3)	29(3)	48(3)	-7(2)	5(2)	1(2)
C(1)	35(3)	40(3)	45(3)	0(3)	4(2)	-9(3)
C(2)	36(3)	35(3)	49(3)	-1(3)	7(3)	-1(3)
C(3)	50(3)	33(3)	43(3)	-1(3)	10(3)	-1(3)
C(4)	44(3)	28(3)	36(3)	-1(3)	5(2)	2(3)
C(5)	33(3)	34(3)	39(3)	-0(2)	3(2)	-0(3)
C(6)	40(3)	30(3)	37(3)	-0(2)	4(2)	0(3)
C(7)	47(3)	32(3)	48(3)	3(3)	4(3)	-1(3)
C(9)	33(3)	36(3)	42(3)	-3(2)	5(2)	-6(3)
C(10)	48(3)	35(3)	54(4)	-8(3)	2(3)	0(3)
C(11)	40(3)	50(4)	58(4)	-12(3)	-1(3)	-9(3)
C(12)	36(3)	57(4)	46(4)	-5(3)	4(3)	-2(3)
C(13)	42(3)	46(4)	54(4)	4(3)	3(3)	3(3)
C(14)	46(3)	38(4)	53(4)	1(3)	7(3)	2(3)

C(1)—N(1)	1.383 (8)	C(5)—C(12)	1.525 (10)
C(1)—N(2)	1.345 (7)	C(12)—O(4)	1.419 (6)
C(1)—O(2)	1.237 (9)	C(12)—C(13)	1.514 (9)
N(1)—C(2)	1.447 (9)	C(13)—O(5)	1.452 (10)
N(2)—C(3)	1.452 (9)	N(1)—C(6)	1.428 (7)
C(2)—C(3)	1.543 (8)	C(6)—C(7)	1.405 (10)
C(2)—O(1)	1.426 (7)	C(7)—C(8)	1.400 (9)
O(1)—C(5)	1.465 (6)	C(8)—C(9)	1.370 (11)
C(3)—C(4)	1.566 (9)	C(9)—C(10)	1.389 (11)
C(4)—C(5)	1.511 (9)	C(10)—C(11)	1.394 (8)
C(4)—O(3)	1.414 (8)	C(11)—C(6)	1.384 (10)
N(1)—C(1)—N(2)	108.0 (5)	O(1)—C(5)—C(12)	108.3 (5)
N(1)—C(1)—O(2)	125.8 (6)	C(4)—C(5)—C(12)	115.8 (5)
N(2)—C(1)—O(2)	126.2 (6)	C(5)—C(12)—O(4)	107.7 (5)
C(1)—N(1)—C(2)	111.3 (5)	O(4)—C(12)—C(13)	111.9 (5)
N(1)—C(2)—C(3)	104.7 (5)	C(5)—C(12)—C(13)	112.0 (5)
C(2)—C(3)—N(2)	101.8 (5)	C(12)—C(13)—O(5)	108.2 (5)
C(3)—N(2)—C(1)	114.2 (5)	C(1)—N(1)—C(6)	126.0 (5)
N(1)—C(2)—O(1)	113.7 (5)	C(2)—N(1)—C(6)	122.5 (5)
O(1)—C(2)—C(3)	106.7 (5)	N(1)—C(6)—C(7)	118.0 (6)
C(2)—C(3)—C(4)	105.3 (5)	C(6)—C(7)—C(8)	119.3 (7)
C(3)—C(4)—C(5)	102.3 (5)	C(7)—C(8)—C(9)	121.3 (7)
C(4)—C(5)—O(1)	105.9 (5)	C(8)—C(9)—C(10)	119.2 (7)
N(2)—C(3)—C(4)	111.7 (5)	C(9)—C(10)—C(11)	120.7 (7)
O(3)—C(4)—C(3)	110.4 (5)	C(10)—C(11)—C(6)	120.1 (6)
O(3)—C(4)—C(5)	111.9 (5)	C(11)—C(6)—N(1)	122.7 (6)

Longitudes (Å) y ángulos(°) de enlace.



Contenido de la celda unidad según la dirección [010].

Apéndice 2. Configuración teórica de equilibrio
de los compuestos estudiados.

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto I

Traslación de centro de masas (.0007, .0005, -.0004) (Å)

Matriz de rotación

	.9971	-.0022	.0765
	.0031	.9999	-.0120
	-.0765	.0123	.9970

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
Br	2230	7509	9735
S	9108	6554	6412
O(1)	4818	5847	3258
O(2)	6085	5550	18
O(3)	6001	4584	2560
O(4)	4339	4892	5738
O(5)	2241	4318	2268
N(1)	6386	6463	4584
N(2)	8493	6155	3334
C(1)	8009	6382	4742
C(2)	5767	6269	3003
C(3)	7277	6104	2044
C(4)	6906	5567	1588
C(5)	5828	5424	3078
C(6)	4798	4970	2679
C(7)	3626	4883	4151
C(8)	2841	4370	3925

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
C(9)	5435	6700	5834
C(10)	5297	6529	7479
C(11)	4334	6760	8640
C(12)	3459	7173	8122
C(13)	3573	7344	6479
C(14)	4548	7105	5317
C(15)	10158	6064	2885
C(16)	10913	6493	2016
H(2)	4982	6503	2149
H(3)	7475	6292	1016
H(4)	7842	5390	1722
H(5)	6416	5398	4356
H(6)	4288	4977	1471
H(7)	2813	5121	4066
H(81)	1805	4250	4704
H(82)	3657	4080	4017
H(10)	5909	6300	8013
H(11)	4265	6613	9776
H(13)	2984	7580	5931
H(14)	4402	7255	4315
H(151)	10681	5927	4109
H(152)	10233	5859	2063
H(161)	11911	6400	1025
H(162)	10314	6662	917
H(163)	10937	6755	2563
H(02)	6751	5439	-804
H(03)	5850	4505	3410
H(04)	4302	5084	6412
H(05)	2286	4109	1786

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto II

Traslación del centro de masas (-.0015, .0007, -.0036) (Å)

Matriz de rotación

	.9996	-.0273	.0072
	.0273	.9996	.0048
	-.0074	-.0046	.9999

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
Br	8912	137	37
S	4803	-6235	-2391
O(1)	257	-1991	-2947
O(2)	-642	-4503	-4214
O(3)	-2530	154	-3878
O(4)	-4446	-893	-5484
O(5)	-7549	-2549	-4851
N(1)	2668	-3637	-2161
N(2)	939	-5707	-2608
C(1)	2763	-5171	-2373
C(2)	631	-3092	-2250
C(3)	-515	-4549	-2552
C(4)	-1623	-4075	-3475
C(5)	-1719	-2345	-3343
C(6)	-2242	-1381	-4173
C(7)	-4075	-1962	-4760
C(8)	-5855	-2054	-4263
C(9)	4156	-2771	-1648

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
C(10)	4248	-1194	-1782
C(11)	5641	-321	-1285
C(12)	6904	-1027	-632
C(13)	6806	-2582	-463
C(14)	5399	-3478	-961
C(15)	443	-7305	-2836
C(16)	252	-8260	-2023
H(2)	559	-2679	-1673
H(3)	-1343	-4880	-2033
H(4)	-2878	-4588	-3531
H(5)	-2651	-1973	-2905
H(6)	-1190	-1420	-4545
H(7)	-3614	-3063	-5074
H(81)	-6300	-871	-3983
H(82)	-5947	-2607	-3655
H(10)	3771	-851	-2274
H(11)	6524	714	-1233
H(13)	7674	-2997	120
H(14)	5329	-4637	-885
H(151)	-810	-7354	-3325
H(152)	1327	-7848	-3244
H(161)	1481	-8257	-1520
H(162)	-561	-7808	-1481
H(163)	-283	-9393	-2166
H(02)	132	-3805	-4359
H(03)	-2045	270	-3355
H(04)	-4736	-1359	-6114
H(05)	-7940	-1715	-5246

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto III

Traslación del centro de masas (.0013, -.0000, .001) (Å)

	.9988	.0368	-.0332
Matriz de rotación	-.0335	.9991	-.0203
	.0324	.0216	.9992

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
S	3096	7675	8388
O(1)	3878	8424	14117
O(2)	5111	7112	13352
O(3)	5323	8263	16558
O(4)	5550	9151	12732
O(5)	7056	9026	15079
O(6)	5018	6480	15561
O(7)	6373	7591	16535
O(8)	5135	1007	13015
O(9)	7412	9041	13153
N(1)	3016	8154	11543
N(2)	3567	7260	11515
C(1)	3245	7700	10512
C(2)	3207	8061	13420
C(3)	3358	3417	13105
C(4)	4473	7472	14193
C(5)	4691	8140	13695

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

C(6)	5465	8382	14707
C(7)	5453	9065	14513
C(8)	6269	9348	15509
C(9)	2726	8942	10916
C(10)	3251	9135	9961
C(11)	2910	9699	9502
C(12)	2064	9834	9922
C(13)	1539	9442	10883
C(14)	1856	8882	14418
C(15)	3664	6639	10884
C(16)	2871	6331	10840
C(17)	5347	6629	14203
C(18)	6109	6302	13311
C(19)	5859	7836	17323
C(20)	5559	7760	19225
C(21)	5355	9680	12092
C(22)	5536	9525	10139
C(23)	7584	9289	13963
C(24)	8427	8932	13594

H(2)	2686	8146	14142
H(3)	3254	9092	13987
H(4)	4475	7359	15452
H(5)	4881	8200	12462
H(6)	6012	8198	14256
H(7)	4921	9244	15112

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
H(8)	6325	9071	15232
H(82)	6182	9369	1679
H(10)	3855	9021	9610
H(11)	3283	9995	8880
H(12)	1814	10219	9533
H(13)	930	9561	11197
H(14)	1489	8601	12108
H(151)	4103	6422	11605
H(152)	3958	6625	9724
H(161)	2465	6543	10033
H(162)	2659	6327	12038
H(163)	2935	5914	10429
H(181)	6622	6575	13253
H(182)	5927	6189	12109
H(183)	6287	5936	13950
H(201)	6106	7814	19916
H(202)	5372	7337	19291
H(203)	5108	7976	19919
H(221)	5169	9421	9519
H(222)	6169	9648	9933
H(223)	5389	10128	9653
H(241)	8259	8539	13104
H(242)	8744	8874	14718
H(243)	8825	9132	12254

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto IV

Traslación del centro de masas (-.0104, -.0107, .0038)

Matriz de rotación

	.9935	-.1130	-.0118
	.1125	.9929	-.0378
	.0159	.0362	.9992

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
Br	8727	6273	4608
S	7354	7201	8096
O(1)	11954	9310	7018
O(2)	13628	10291	8346
O(3)	7444	9379	7420
O(4)	9833	10888	6200
O(5)	5210	10797	5732
O	1107	5249	255
N(1)	10648	7959	7381
N(2)	10326	8381	8464
C(1)	9485	7872	7985
C(2)	12333	8613	7438
C(3)	12142	8883	8217
C(4)	11659	8830	8185
C(5)	11094	10001	7417
C(6)	8691	10116	7249
C(7)	8234	10342	6496
C(8)	5944	10701	6425

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (Cont.)

	x/a	y/b	z/c
C(9)	10216	7556	6733
C(10)	8154	7603	6451
C(11)	7701	7208	5807
C(12)	9337	6764	5495
C(13)	11508	6738	5766
C(14)	11907	7119	6401
C(15)	9670	8415	9202
C(16)	11045	7834	9626
H(2)	13805	8522	7301
H(3)	13697	8788	8497
H(4)	10759	10000	8477
H(5)	11971	10556	7318
H(6)	8379	10591	7506
H(7)	8089	9834	6332
H(81)	6151	11131	6690
H(82)	5145	10278	6684
H(10)	7359	7915	6661
H(11)	6272	7106	5636
H(13)	12446	6261	5465
H(151)	9735	9022	9463
H(152)	8057	8290	9181
H(161)	10493	7369	9522
H(162)	12645	8097	9576
H(163)	10568	7971	10053
H(02)	14358	10305	8760
H(03)	6280	9448	7784
H(001)	336	5334	-125
H(002)	267	5495	500

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto V

Traslación del centro de masas (-.0001, -.0001, -.0003) (Å)

	.9994	-.0168	-.0302
Matriz de rotación	.0165	.9998	-.0111
	.0304	.0106	.9995

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
Br	9076	10087	52
S	5896	3708	2487
O(1)	2162	8038	2994
O(2)	-1386	6809	3131
O(3)	622	7353	5218
O(4)	4285	8469	5254
N(1)	3760	6364	2046
N(2)	2376	4202	2564
C(1)	3931	4739	2349
C(2)	2019	7038	2210
C(3)	969	5469	2445
C(4)	259	5924	3344
C(5)	1705	7107	3759
C(6)	1236	8269	4506
C(7)	2765	9373	4854
C(9)	4983	7224	1575
C(10)	5779	6468	881
C(11)	6990	7355	429

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
C(12)	7395	8959	673
C(13)	6571	9718	1338
C(14)	5383	8860	1809
C(15)	2020	2556	2889
C(16)	602	1716	2262
O	2730	4547	5770
H(2)	1612	7481	1702
H(3)	160	5117	1774
H(4)	199	4582	3775
H(5)	2767	6675	4097
H(6)	421	8609	4162
H(71)	3226	9631	4367
H(72)	2550	9616	5439
H(10)	5455	5143	706
H(11)	7335	7200	-80
H(13)	6831	10782	1464
H(14)	4967	9053	2382
H(151)	1645	2494	3518
H(152)	3125	1797	3024
H(161)	-500	2217	2181
H(162)	984	1582	1598
H(163)	383	522	2470
H(02)	-2203	6541	2603
H(03)	-144	7129	5453
H(04)	4484	8536	5857
H(001)	2549	3242	5827
H(002)	3527	4621	5222

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto VI

Traslación del centro de masas (.0006, .0002, .0010) (Å)

.9967 -.0697 -.0423

Matriz de rotación .0692 .9975 -.0138

.0431 .0108 .9990

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
Br	7323	5883	-719
S	8658	2273	1107
O(1)	3225	6344	1425
O(2)	1285	5781	2300
O(3)	6643	7752	2367
O(4)	6657	10022	1841
N(1)	4939	4334	1092
N(2)	4934	3206	1680
C(1)	6110	3267	1294
C(2)	2647	5006	1332
C(3)	2750	4204	1758
C(4)	3705	5279	2077
C(5)	5002	6361	1795
C(6)	5094	7777	1982
C(7)	6575	8707	1664
C(9)	5471	4694	658
C(10)	6779	5878	576
C(11)	7429	6192	160

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
O(12)	6491	5368	-158
O(13)	5158	4191	-78
O(14)	4586	3842	344
H(2)	931	5097	1154
H(3)	1105	3804	1891
H(4)	5344	4923	2272
H(6)	3316	8201	2017
H(71)	5430	8870	1398
H(72)	8738	8370	1579
H(10)	8101	6597	756
H(11)	8292	7223	119
H(13)	3830	3558	-275
H(14)	3749	2875	362
H(N2)	4937	2496	1899
H(O2)	772	5444	2546
H(O3)	7906	7200	2481
H(O4)	6916	10040	1569

Configuración teórica de equilibrio. Compuesto VII

Traslación del centro de masas $(-.0001, .0008, .0010)$ (Å)^c

Matriz de rotación

	.9979	-.0215	-.0603
	.0207	.9997	-.0129
	.0605	.0117	.9981

Coordenadas finales ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
O(1)	6648	4966	809
O(2)	8334	5075	5170
O(3)	10389	3525	3184
O(4)	9240	1442	690
O	7376	9146	-765
N(1)	6117	7169	-481
N(2)	7706	8041	2137
C(1)	7105	8213	214
C(2)	6075	6252	1057
C(3)	7187	6848	2899
C(4)	8516	5810	3566
C(5)	8303	4958	1774
C(6)	8818	3518	2100
C(7)	8564	2747	225
C(9)	5145	7045	-2418
C(10)	4028	6039	-2778
C(11)	3047	5886	4654

Coordenadas finales ($\times 10^4$) (cont.)

	x/a	y/b	z/c
C(12)	3167	6690	-6144
C(13)	4255	7698	-5776
C(14)	5246	7873	-3920
H(2)	4982	6120	1187
H(3)	6691	7068	4105
H(4)	9502	6244	3876
H(5)	9016	5561	860
H(6)	8314	3050	3010
H(71)	7202	2638	-706
H(72)	9121	3179	-797
H(10)	4054	5326	-1568
H(11)	2303	5137	-5138
H(12)	2520	6536	-7593
H(13)	4091	8329	-7074
H(14)	6318	8472	-3528
H(N2)	8635	8697	3145
H(O2)	8754	4835	5889
H(O3)	10845	3803	2287
H(O4)	8671	748	533

Apéndice 3. Factores térmicos observados y calculados
para el modelo de sólido rígido de los
compuestos estudiados.

Compuesto I

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br	U.0852	U.0542	U.0789	U.0207	U.0371	-U.0030
	U.0830	U.0534	U.0732	U.0211	U.0348	-U.0049
	U.0002	U.0003	U.0007	-U.0002	U.0003	U.0019
S	U.0422	U.0324	U.0537	-U.0031	-U.0114	-U.0049
	U.0426	U.0333	U.0528	-U.0029	-U.0101	-U.0040
	-U.0004	-U.0011	U.0009	-U.0007	-U.0013	-U.0009
O(1)	U.0253	U.0289	U.0624	U.0023	U.0057	-U.0080
	U.0276	U.0323	U.0419	U.0011	-U.0019	U.0021
	-U.0023	-U.0034	U.0205	U.0012	U.0086	U.0101
O(2)	U.0373	U.0512	U.0423	-U.0057	-U.0014	-U.0088
	U.0419	U.0387	U.0428	-U.0039	U.0010	-U.0042
	-U.0046	U.0123	-U.0005	-U.0018	-U.0024	U.0025
O(3)	U.0433	U.0301	U.0443	U.0033	-U.0077	-U.0071
	U.0430	U.0313	U.0321	U.0008	-U.0083	-U.0052
	-U.0005	-U.0017	-U.0033	U.0047	U.0008	-U.0019
O(4)	U.0532	U.0352	U.0370	U.0017	-U.0048	-U.0030
	U.0496	U.0363	U.0475	-U.0047	-U.0011	U.0020
	U.0037	U.0187	-U.0046	U.0114	-U.0037	-U.0030
O(5)	U.0539	U.0342	U.0563	-U.0143	-U.0028	-U.0062
	U.0306	U.0436	U.0392	-U.0183	-U.0126	U.0023
	U.0073	-U.0117	-U.0023	U.0020	U.0098	-U.0083
N(1)	U.0344	U.0263	U.0313	U.0073	U.0006	-U.0038
	U.0323	U.0283	U.0408	U.0017	U.0001	U.0007
	U.0021	-U.0020	U.0103	U.0055	U.0005	-U.0043
N(2)	U.0270	U.0322	U.0432	-U.0041	U.0013	-U.0005
	U.0283	U.0372	U.0313	-U.0013	U.0000	-U.0038
	-U.0015	-U.0040	-U.0031	-U.0023	U.0015	U.0033
C(1)	U.0336	U.0243	U.0339	-U.0075	U.0076	-U.0041
	U.0322	U.0314	U.0474	-U.0003	-U.0028	-U.0028
	U.0054	-U.0075	U.0075	-U.0070	U.0104	U.0069
C(2)	U.0374	U.0277	U.0411	U.0023	-U.0076	-U.0046
	U.0301	U.0313	U.0406	U.0010	-U.0001	U.0013
	U.0073	-U.0037	U.0003	U.0013	-U.0070	-U.0033
C(3)	U.0398	U.0319	U.0411	-U.0012	-U.0016	-U.0016
	U.0310	U.0359	U.0443	-U.0020	U.0025	-U.0034
	U.0073	-U.0021	-U.0032	U.0032	-U.0042	U.0030
C(4)	U.0332	U.0333	U.0323	-U.0014	U.0040	-U.0032
	U.0317	U.0333	U.0432	-U.0004	U.0008	-U.0051
	U.0033	U.0000	-U.0129	U.0038	U.0032	U.0019
C(5)	U.0239	U.0321	U.0403	-U.0040	-U.0037	-U.0034
	U.0232	U.0311	U.0423	-U.0007	-U.0032	-U.0013
	-U.0003	U.0010	-U.0022	-U.0043	-U.0005	-U.0021
C(6)	U.0314	U.0257	U.0430	-U.0008	-U.0014	-U.0042
	U.0330	U.0331	U.0443	-U.0023	-U.0039	-U.0003
	-U.0036	-U.0077	U.0003	U.0033	U.0043	-U.0037

can 1

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto I (cont.)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(7)	0.0303	0.0270	0.0435	-0.0081	-0.0055	0.0028
	-0.0332	-0.0374	0.0495	-0.0074	-0.0031	0.0018
	-0.0074	-0.0084	0.0140	-0.0007	-0.0032	0.0010
C(8)	-0.0455	0.0447	0.0506	-0.0105	0.0090	0.0105
	-0.0305	0.0423	0.0558	-0.0133	-0.0060	0.0025
	-0.0035	0.0025	-0.0050	0.0050	0.0130	0.0080
C(9)	0.0342	0.0255	0.0348	-0.0085	-0.0044	-0.0010
	-0.0345	0.0241	-0.0421	-0.0047	0.0032	-0.0021
	-0.0031	-0.0035	-0.0025	-0.0112	-0.0077	-0.0031
C(10)	0.0324	0.0284	0.0555	0.0005	-0.0046	-0.0025
	0.0411	0.0257	0.0409	-0.0015	0.0025	-0.0008
	-0.0057	0.0027	0.0154	0.0021	-0.0071	0.0035
C(11)	0.0460	0.0375	0.0350	-0.0088	-0.0017	-0.0029
	-0.0348	0.0317	0.0458	-0.0012	0.0114	-0.0015
	-0.0068	0.0055	-0.0115	-0.0100	-0.0130	-0.0015
C(12)	0.0506	0.0355	0.0370	-0.0105	0.0039	-0.0124
	-0.0431	0.0395	0.0533	-0.0134	0.0182	-0.0002
	-0.0125	-0.0024	-0.0215	-0.0237	-0.0143	-0.0126
C(13)	0.0505	0.0211	0.0545	0.0082	0.0072	-0.0035
	0.0458	-0.0303	0.0555	0.0080	-0.0071	-0.0003
	0.0041	-0.0097	0.0084	0.0002	-0.0009	0.0034
C(14)	0.0454	0.0335	0.0406	0.0100	0.0002	0.0032
	0.0370	0.0284	0.0465	0.0024	0.0012	0.0009
	0.0044	0.0074	-0.0034	0.0075	-0.0010	0.0023
C(15)	0.0284	0.0374	0.0592	-0.0095	0.0012	-0.0182
	0.0282	0.0471	-0.0597	-0.0023	0.0013	-0.0123
	0.0002	0.0101	-0.0105	0.0118	-0.0001	-0.0034
C(16)	0.0409	0.0571	0.0540	-0.0187	0.0250	-0.0084
	0.0332	0.0514	0.0597	-0.0095	0.0146	-0.0048
	0.0057	0.0042	-0.0007	-0.0091	0.0104	-0.0035

Compuesto II

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br	U.0440 U.0433 U.0005	U.0740 U.0730 -U.0010	U.0440 U.0433 U.0001	-U.0255 -U.0243 -U.0009	-U.0124 -U.0129 U.0005	-U.0110 -U.0100 -U.0010
S	U.0293 U.0281 U.0006	U.0360 U.0348 U.0012	U.0440 U.0413 U.0023	U.0038 U.0043 U.0013	-U.0023 -U.0050 U.0021	-U.0020 -U.0007 U.0027
O(1)	U.0248 U.0252 -U.0014	U.0320 U.0238 U.0082	U.0380 U.0307 U.0073	-U.0043 -U.0030 -U.0019	-U.0147 -U.0034 -U.0113	-U.0070 -U.0002 U.0072
O(2)	U.0331 U.0282 U.0052	U.0310 U.0284 U.0026	U.0330 U.0323 U.0007	-U.0010 -U.0072 U.0082	-U.0030 -U.0063 U.0033	-U.0000 -U.0012 U.0012
O(3)	U.0323 U.0419 U.0106	U.0340 U.0330 U.0010	U.0410 U.0403 U.0001	-U.0003 -U.0032 -U.0081	-U.0221 -U.0110 -U.0111	-U.0010 -U.0030 -U.0040
O(4)	U.0486 U.0449 U.0037	U.0490 U.0472 U.0018	U.0330 U.0333 -U.0003	U.0033 U.0033 U.0058	-U.0141 -U.0148 U.0007	U.0060 -U.0069 -U.0009
O(5)	U.0248 U.0297 -U.0049	U.0480 U.0600 -U.0120	U.0320 U.0386 U.0134	U.0013 -U.0101 -U.0083	-U.0134 -U.0119 -U.0015	-U.0070 -U.0023 -U.0017
N(1)	U.0193 U.0203 -U.0014	U.0280 U.0281 -U.0001	U.0340 U.0304 U.0036	-U.0003 -U.0037 U.0028	-U.0112 -U.0041 -U.0071	-U.0010 -U.0002 -U.0008
N(2)	U.0223 U.0237 -U.0028	U.0280 U.0260 U.0020	U.0440 U.0337 U.0083	-U.0083 -U.0043 -U.0014	-U.0134 -U.0034 -U.0080	U.0020 U.0019 U.0001
O(1)	U.0247 U.0234 U.0013	U.0300 U.0277 U.0023	U.0270 U.0343 -U.0073	-U.0043 -U.0021 -U.0024	-U.0073 -U.0043 -U.0028	U.0040 U.0006 U.0034
O(2)	U.0181 U.0216 -U.0033	U.0360 U.0273 U.0083	U.0280 U.0300 -U.0040	-U.0004 -U.0023 U.0033	-U.0052 -U.0044 -U.0008	U.0030 U.0003 U.0047
O(3)	U.0227 U.0218 U.0009	U.0290 U.0288 U.0002	U.0300 U.0326 -U.0026	-U.0034 -U.0033 U.0013	-U.0077 -U.0031 -U.0025	U.0030 U.0023 U.0007
O(4)	U.0204 U.0236 -U.0031	U.0320 U.0301 U.0019	U.0280 U.0327 -U.0047	-U.0042 -U.0033 U.0017	-U.0064 -U.0066 U.0002	U.0010 U.0013 -U.0003
O(5)	U.0181 U.0239 -U.0053	U.0360 U.0304 U.0056	U.0290 U.0324 -U.0034	-U.0032 -U.0013 -U.0033	-U.0073 -U.0068 -U.0008	U.0010 U.0012 -U.0002
O(6)	U.0233 U.0341 -U.0086	U.0340 U.0323 U.0013	U.0280 U.0347 -U.0066	-U.0002 -U.0003 U.0000	-U.0044 -U.0033 U.0023	U.0020 U.0029 -U.0009

1
2
3

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto II (cont.)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(7)	U.0270 -U.0323 -U.0033	U.0330 U.0420 -U.0070	U.0270 U.0351 -U.0091	U.0053 U.0016 U.0016	-U.0083 -U.0111 U.0027	-U.0020 -U.0012 -U.0052
C(8)	U.0251 -U.0311 -U.0080	U.0320 U.0434 U.0026	U.0370 U.0383 -U.0013	-U.0009 -U.0070 -U.0079	-U.0093 -U.0118 U.0023	-U.0090 -U.0012 -U.0078
C(9)	U.0198 -U.0221 -U.0023	U.0330 U.0338 U.0012	U.0250 U.0308 -U.0048	-U.0084 -U.0052 -U.0012	-U.0072 -U.0046 -U.0026	-U.0030 -U.0013 U.0043
C(10)	U.0319 -U.0331 -U.0012	U.0330 U.0342 -U.0012	U.0330 U.0383 -U.0033	-U.0053 -U.0106 U.0053	-U.0121 -U.0093 -U.0028	-U.0020 -U.0023 U.0043
C(11)	U.0338 -U.0401 -U.0043	U.0330 U.0429 -U.0099	U.0390 U.0403 -U.0013	-U.0100 -U.0180 U.0060	-U.0078 -U.0113 U.0037	-U.0010 -U.0049 U.0039
C(12)	U.0220 -U.0318 -U.0097	U.0300 U.0337 -U.0037	U.0320 U.0353 -U.0043	-U.0077 -U.0141 U.0084	-U.0049 -U.0083 U.0036	-U.0110 -U.0059 -U.0051
C(13)	U.0283 -U.0287 -U.0004	U.0430 U.0342 -U.0092	U.0350 U.0374 -U.0014	-U.0010 -U.0084 U.0074	-U.0144 -U.0111 -U.0033	-U.0000 -U.0009 U.0009
C(14)	U.0294 U.0280 U.0034	U.0310 U.0428 -U.0118	U.0400 U.0381 U.0039	-U.0033 -U.0048 U.0013	-U.0149 -U.0098 -U.0034	U.0020 U.0012 U.0008
C(15)	U.0438 U.0388 U.0009	U.0270 U.0280 U.0010	U.0390 U.0442 -U.0052	-U.0091 -U.0074 -U.0017	-U.0108 -U.0077 -U.0031	U.0000 -U.0021 -U.0023
C(16)	U.0618 U.0612 U.0003	U.0380 U.0312 U.0088	U.0470 U.0312 -U.0042	-U.0123 -U.0131 U.0026	-U.0097 -U.0081 U.0024	U.0120 U.0088 U.0034

Compuesto III

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₂	U ₂₃
S	0.0679 0.0655 0.0014	0.0343 0.0023 0.0123	0.0425 0.0421 0.0004	-0.0041 -0.0007 0.0050	-0.0027 -0.0022 0.0045	-0.0021 -0.0053 0.0032
O(2)	0.0579 0.0407 0.012	0.0483 0.0423 0.0063	0.0312 0.0517 -0.0135	-0.0144 -0.0032 -0.0075	0.0027 -0.0032 -0.0005	-0.0014 -0.0002 0.0016
O(1)	0.0436 0.0436 0.0020	0.0430 -0.0486 -0.0055	0.0439 0.0398 0.0091	0.0123 0.0031 0.0042	-0.0080 -0.0033 -0.0122	-0.0011 -0.0021 0.0050
N(1)	0.0353 0.0431 -0.0138	0.0504 0.0534 0.0070	0.0535 0.0415 0.0120	0.0083 0.0000 0.0013	-0.0168 -0.0032 -0.0136	0.0141 0.0023 0.0115
N(2)	0.0409 0.0458 -0.0042	0.0307 -0.0499 -0.0192	0.0536 0.0422 0.0234	-0.0036 -0.0022 -0.0057	-0.0241 -0.0004 -0.023	-0.0069 -0.0032 -0.0036
C(8)	0.0794 0.0531 0.0253	0.0322 0.0491 0.0331	0.0415 0.0513 -0.0168	-0.0083 -0.0005 0.0094	0.0132 0.0035 0.006	-0.0265 -0.0114 -0.0151
O(7)	0.0542 0.0542 0.0007	0.0675 -0.0782 -0.008	0.0329 0.0479 0.0250	0.0107 -0.0127 -0.0017	0.0120 0.0058 0.0052	0.0144 0.0111 0.0033
C(21)	0.0632 0.082 -0.0195	0.0460 -0.049 -0.0019	0.1016 0.029 0.0247	-0.0013 -0.0003 -0.0021	-0.0039 -0.0002 -0.0033	0.0219 0.0129 0.0090
O(6)	0.0535 0.0633 -0.0038	0.0719 0.0623 0.0094	0.1119 0.0857 0.0262	0.0197 0.0129 0.0068	0.0207 0.0047 0.0160	0.0447 0.0291 0.0156
O(4)	0.0611 0.0585 0.0026	0.0295 -0.0444 -0.0149	0.1585 0.0505 0.0030	-0.0027 -0.0003 0.0065	0.0127 0.0049 0.008	-0.0087 -0.0343 -0.0120
O(5)	0.0459 0.0495 -0.0006	0.0543 0.0505 0.0093	0.1449 0.0536 -0.0087	-0.0078 -0.0047 -0.0031	-0.0125 -0.0029 -0.0214	-0.0028 -0.0074 0.0045
C(4)	0.017 0.0386 -0.0209	0.0486 0.0455 0.0031	0.0238 0.0400 -0.0152	0.0141 0.0025 0.0113	-0.0056 -0.0036 -0.0102	0.0032 -0.0044 -0.0012
O(5)	0.0426 0.0415 0.0011	0.0335 -0.0434 -0.0090	0.0408 0.0337 0.0069	0.0025 -0.0043 -0.0013	0.0052 -0.0059 -0.0003	0.0144 0.0003 0.0139
O(7)	0.0434 0.0503 -0.0069	0.0803 0.0443 0.0360	0.0241 0.0413 -0.0242	-0.0091 -0.0091 -0.0122	0.0113 0.0054 0.0059	-0.0097 -0.0053 -0.0044
O(17)	0.0360 0.048 -0.0118	0.0615 0.046 0.014	0.0549 0.0752 -0.0103	-0.0155 -0.0070 -0.0260	0.0196 0.0008 0.0148	-0.0022 -0.0081 -0.0103

31

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto III (cont.)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(1)	0.05513 -0.05517 -0.00002	0.05542 0.05576 0.00016	0.05553 0.04355 0.01188	0.00002 0.00020 0.00032	-0.01129 -0.00028 0.01157	-0.00002 -0.00016 0.00097
C(9)	0.05449 0.05491 -0.00042	0.05500 0.05527 0.00063	0.04332 0.05447 -0.01144	0.00090 -0.01006 -0.00016	-0.00208 -0.01000 -0.01008	-0.01001 -0.00006 -0.01777
C(23)	0.05483 0.05491 -0.00008	0.05447 0.05579 -0.00031	0.04339 0.05435 -0.00066	-0.00095 -0.00095 0.00000	-0.01195 -0.01152 -0.00344	-0.01171 -0.00012 -0.01185
C(19)	0.04443 -0.04447 -0.00004	0.05397 -0.00030 -0.01140	0.07758 0.03319 0.03339	-0.00014 -0.00033 -0.00069	-0.01124 -0.00400 -0.01164	0.00000 0.00000 0.00000
C(22)	0.12114 0.03966 0.02448	0.10000 0.06600 0.04000	0.05444 0.07443 -0.01199	-0.00042 -0.00093 0.00061	-0.01179 -0.00200 0.01199	0.05226 0.02997 0.02222
C(13)	0.10553 0.07118 0.03335	0.06004 -0.07222 -0.00223	0.04555 0.10113 -0.03334	0.04559 0.02113 0.02114	-0.00558 -0.02446 -0.00322	-0.01191 -0.00000 -0.02226
C(14)	0.08889 0.05888 0.03006	0.06226 -0.06559 -0.00443	0.05774 0.07220 -0.01146	-0.00001 -0.01172 -0.01173	-0.02222 -0.01130 0.00398	0.02001 0.00045 0.01156
C(8)	0.04338 0.03999 0.00440	0.06444 0.06003 0.00441	0.02237 0.03350 -0.01113	-0.00020 -0.00023 -0.00064	0.00066 0.00099 0.00003	-0.00022 -0.00000 0.00062
C(6)	0.04660 0.04116 0.00444	0.01170 -0.04552 -0.02222	0.02254 0.03357 -0.01103	0.00027 -0.00031 -0.00004	0.01132 0.00000 0.00062	-0.00059 -0.00000 -0.00038
C(15)	0.05770 0.05004 0.00886	0.06444 0.05226 0.01110	0.05112 0.06773 -0.01166	-0.01114 -0.00000 -0.01173	-0.00090 -0.00031 -0.00088	-0.01100 -0.01110 0.00010
C(2)	0.01130 0.04115 -0.02279	0.06008 0.05114 0.01175	0.04333 0.03333 0.10005	0.00005 0.00000 0.00020	-0.00086 -0.00014 -0.01100	-0.02259 -0.00012 -0.02271
C(3)	0.03333 0.03991 0.00000	0.06441 0.04003 -0.00066	0.05332 0.04005 0.01107	0.01004 0.00227 0.00077	0.01184 0.00014 0.01170	0.01131 0.00003 0.01101
C(10)	0.07448 0.07332 0.00116	0.07221 0.00000 0.00000	0.13330 0.06224 0.00015	-0.03331 -0.00072 -0.04423	-0.02261 -0.01228 0.03330	0.05441 0.01185 0.01156
C(18)	0.07229 0.05508 0.02221	0.05551 0.04004 0.00000	0.09551 0.10000 -0.00067	0.02004 0.01000 0.00095	-0.01163 -0.00009 0.01134	-0.04494 -0.00063 -0.04461
C(16)	0.11113 0.05335 0.06002	0.03331 0.03377 0.03114	0.08332 0.09447 -0.01133	-0.01009 -0.00440 -0.01149	-0.01193 -0.00063 0.02256	-0.02256 -0.01145 -0.01111

Compuesto III (cont)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(24)	0.0718 0.0547 0.0169	0.0590 0.0502 -0.0093	0.0026 0.0039 0.0127	-0.0051 -0.0131 0.0080	0.0142 0.0149 -0.0057	0.0010 -0.0031 0.0050
O(8)	0.1046 0.1097 -0.0053	0.0586 0.0469 0.0217	0.1211 0.0959 0.0242	0.0278 0.013 0.0141	0.0141 -0.0035 0.0176	0.0205 0.0063 0.0137
C(20)	0.0684 0.0644 0.0040	0.1104 0.0482 0.0622	0.0314 0.0332 -0.0068	-0.0075 0.0019 -0.0094	0.0204 0.0118 0.0080	0.0079 -0.0044 0.0123
O(11)	0.1147 0.0896 0.0251	0.0398 0.005 -0.0307	0.1036 0.0925 0.0711	-0.0203 0.0102 -0.0305	-0.0026 -0.0249 0.0223	0.0310 0.0297 0.0011
O(9)	0.0653 0.0801 -0.0148	0.0606 0.0572 -0.0004	0.1063 0.0978 0.0085	-0.0106 -0.0070 -0.0036	0.0165 0.0214 -0.0049	0.0063 -0.0195 -0.0127
C(12)	0.1460 0.0890 0.0570	0.0476 0.0725 -0.0250	0.1186 0.1149 0.0037	0.0411 0.0200 0.0211	-0.0148 -0.0331 0.0183	0.0159 -0.0240 -0.0081

Compuesto IV

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	
Br	0.0792	0.0649	0.0467	-0.0113	-0.0118	-0.0216	1
	0.0793	0.0643	0.0475	-0.0116	-0.0119	-0.0213	2
	-0.0001	0.0006	-0.0008	0.0003	0.0001	-0.0003	3
S	0.0304	0.0331	0.0417	-0.0004	0.0027	0.0069	
	0.0298	0.0335	0.0393	0.0002	0.0045	0.0046	
	0.0006	-0.0004	0.0024	0.0002	-0.0018	0.0023	
O(1)	0.0307	0.0359	0.0207	0.0076	0.0071	-0.0017	
	0.0206	0.0371	0.0227	0.0020	0.0026	-0.0016	
	0.0101	-0.0012	-0.0020	0.0056	0.0045	-0.0001	
O(2)	0.0302	0.0552	0.0284	-0.0132	-0.0004	-0.0068	
	0.0261	0.0541	0.0284	-0.0078	0.0046	-0.0094	
	0.0041	0.0011	0.0000	-0.0054	-0.0050	0.0026	
O(3)	0.0251	0.0387	0.0466	-0.0021	0.0025	0.0159	
	0.0200	0.0324	0.0331	0.0031	0.0035	0.0027	
	0.0051	0.0063	0.0135	-0.0052	-0.0010	0.0132	
O(4)	0.0389	0.0410	0.0292	-0.0036	0.0116	-0.0018	
	0.0417	0.0393	0.0312	0.0026	0.0061	0.0069	
	-0.0028	0.0017	-0.0020	-0.0062	0.0055	-0.0087	
O(5)	0.0559	0.0559	0.0947	0.0506	-0.0109	-0.0297	
	0.0510	0.0546	0.0543	0.0143	-0.0117	0.0184	
	0.0049	0.0013	0.0404	0.0363	0.0008	-0.0481	
N(1)	0.0231	0.0444	0.0274	-0.0030	0.0011	-0.0050	
	0.0218	0.0339	0.0261	0.0050	-0.0012	0.0010	
	0.0013	0.0105	0.0013	-0.0080	0.0023	-0.0060	
N(2)	0.0248	0.0396	0.0191	0.0003	-0.0013	0.0008	
	0.0258	0.0396	0.0242	0.0026	0.0015	0.0026	
	-0.0010	0.0000	-0.0051	-0.0023	-0.0028	-0.0018	
C(1)	0.0211	0.0338	0.0272	0.0061	0.0019	0.0023	
	0.0240	0.0341	0.0279	0.0036	0.0009	0.0033	
	-0.0029	-0.0003	-0.0007	0.0025	0.0010	-0.0010	
C(2)	0.0192	0.0385	0.0268	0.0029	-0.0031	-0.0016	
	0.0194	0.0385	0.0237	0.0045	-0.0002	-0.0009	
	-0.0002	-0.0001	0.0031	-0.0016	0.0033	-0.0007	
C(3)	0.0020	0.0481	0.0196	-0.0012	-0.0018	-0.0009	
	0.0219	0.0437	0.0229	0.0022	-0.0003	-0.0006	
	-0.0199	0.0044	-0.0033	-0.0010	-0.0015	-0.0003	
C(4)	0.0201	0.0460	0.0182	-0.0027	-0.0002	-0.0005	
	0.0230	0.0423	0.0239	-0.0027	0.0048	-0.0042	
	-0.0029	0.0037	-0.0057	0.0054	-0.0050	0.0047	
C(5)	0.0258	0.0236	0.0265	0.0002	-0.0007	-0.0048	
	0.0220	0.0360	0.0246	-0.0006	0.0058	-0.0018	
	0.0038	-0.0124	0.0019	0.0008	-0.0065	-0.0030	
C(6)	0.0200	0.0381	0.0288	0.0011	0.0070	-0.0040	
	0.0242	0.0325	0.0305	0.0024	0.0056	0.0021	
	-0.0042	0.0056	-0.0017	-0.0013	0.0014	0.0019	

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto IV (cont.)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(7)	0.0320 0.0318 0.0002	0.0247 0.0364 -0.0117	0.0279 0.0330 -0.0051	-0.0067 0.0051 -0.0118	0.0010 -0.0011 -0.0001	0.0064 0.0065 -0.0001
C(8)	0.0239 0.0379 -0.0140	0.0886 0.0414 0.0472	0.0437 0.0487 -0.0050	0.0113 0.0107 0.0006	-0.0036 -0.0016 -0.0020	0.0281 0.0124 0.0157
C(9)	0.0375 0.0268 0.0107	0.0284 0.0339 -0.0055	0.0238 0.0294 -0.0056	0.0069 0.0040 0.0029	0.0014 -0.0027 0.0041	-0.0039 -0.0014 -0.0025
C(10)	0.0338 0.0301 0.0037	0.0522 0.0410 0.0112	0.0413 0.0353 0.0060	0.0112 0.0036 0.0076	0.0024 -0.0089 0.0113	-0.0125 -0.0045 -0.0080
C(11)	0.0344 0.0421 -0.0077	0.0545 0.0495 0.0050	0.0415 0.0403 0.0012	0.0038 0.0001 0.0037	-0.0105 -0.0137 0.0032	-0.0022 -0.0087 0.0065
C(12)	0.0452 0.0511 -0.0059	0.0354 0.0461 -0.0107	0.0340 0.0392 -0.0052	-0.0057 -0.0029 -0.0028	0.0009 -0.0073 0.0082	-0.0041 -0.0111 0.0070
C(13)	0.0586 0.0494 0.0092	0.0360 0.0451 -0.0091	0.0403 0.0414 -0.0011	0.0082 0.0059 0.0023	0.0042 -0.0020 0.0052	-0.0144 -0.0134 -0.0010
C(14)	0.0334 0.0367 -0.0033	0.0369 0.0407 -0.0038	0.0431 0.0367 0.0064	0.0072 0.0093 -0.0021	-0.0036 -0.0023 -0.0013	-0.0079 -0.0077 -0.0002
C(15)	0.0402 0.0375 0.0027	0.0472 0.0468 0.0004	0.0243 0.0249 -0.0006	0.0070 -0.0002 0.0072	0.0085 0.0052 0.0033	0.0055 0.0035 0.0020
C(16)	0.0531 0.0500 0.0031	0.0553 0.0588 -0.0035	0.0316 0.0255 0.0061	0.0036 0.0014 0.0022	0.0039 -0.0012 0.0051	-0.0015 0.0080 -0.0095

Compuesto V

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br	U.0331	U.0782	U.0529	-U.0267	U.0139	U.0110
	-U.0332	U.0770	U.0527	-U.0274	U.0139	U.0096
	-U.0001	-U.0008	U.0002	-U.0013	U.0000	U.0014
S	U.0303	U.0314	U.0530	U.0121	U.0013	U.0002
	U.0300	U.0283	U.0436	U.0104	-U.0029	-U.0043
	U.0004	U.0031	U.0034	U.0017	-U.0015	-U.0041
C(1)	U.0230	U.0248	U.0281	U.0074	U.0007	-U.0009
	-U.0206	U.0213	-U.0389	U.0033	-U.0034	-U.0039
	-U.0016	U.0033	-U.0104	U.0019	-U.0027	-U.0048
C(2)	U.0247	U.0325	U.0331	U.0038	U.0076	U.0132
	-U.0232	U.0186	U.0307	U.0032	U.0009	U.0013
	-U.0006	U.0140	U.0044	U.0026	U.0067	U.0119
C(3)	U.0334	U.0100	U.0263	-U.0031	-U.0008	U.0067
	U.0230	-U.0200	-U.0343	-U.0024	-U.0024	U.0016
	U.0084	-U.0094	-U.0080	-U.0056	-U.0032	U.0051
C(4)	U.0173	U.0373	U.0333	U.0018	U.0017	-U.0052
	-U.0230	U.0270	-U.0348	U.0013	-U.0034	-U.0014
	-U.0077	U.0097	-U.0011	U.0002	-U.0017	-U.0068
C(5)	U.0262	U.0332	U.0189	U.0047	U.0017	U.0072
	U.0234	U.0276	-U.0309	U.0029	U.0016	U.0014
	U.0006	U.0058	-U.0120	U.0018	U.0000	U.0058
C(6)	U.0283	U.0411	U.0182	U.0081	-U.0017	-U.0091
	-U.0243	U.0373	-U.0318	U.0039	-U.0012	-U.0034
	-U.0010	U.0038	-U.0136	U.0042	-U.0028	U.0123
C(7)	U.0281	U.0302	U.0433	U.0047	U.0039	-U.0070
	-U.0336	-U.0411	U.0334	U.0022	-U.0013	-U.0079
	-U.0037	-U.0109	U.0099	U.0023	U.0032	U.0009
C(8)	U.0300	U.0122	U.0202	U.0074	U.0003	U.0089
	U.0280	-U.0263	-U.0339	U.0003	-U.0044	U.0031
	U.0020	-U.0147	-U.0137	U.0068	-U.0041	U.0058
C(9)	U.0389	U.0376	U.0332	-U.0038	U.0084	-U.0109
	U.0347	U.0363	-U.0413	-U.0003	-U.0120	-U.0009
	U.0042	U.0011	-U.0071	-U.0032	-U.0038	-U.0100
C(10)	U.0324	U.0431	U.0444	-U.0013	U.0179	-U.0017
	-U.0397	U.0304	U.0443	-U.0080	U.0133	-U.0000
	-U.0073	-U.0013	-U.0001	U.0073	U.0024	-U.0017
C(11)	U.0338	U.0299	U.0376	-U.0121	U.0007	U.0041
	-U.0400	-U.0307	U.0421	-U.0118	-U.0098	U.0061
	-U.0003	-U.0208	-U.0043	-U.0003	-U.0091	-U.0020
C(12)	U.0486	U.0290	U.0408	-U.0116	U.0030	-U.0021
	U.0421	-U.0387	U.0428	-U.0123	U.0072	U.0058
	U.0009	-U.0031	-U.0018	U.0003	-U.0022	-U.0077
C(13)	U.0383	U.0397	U.0333	-U.0032	U.0078	U.0033
	U.0331	U.0287	U.0376	-U.0033	U.0033	U.0033
	U.0032	U.0110	-U.0021	U.0087	U.0023	U.0000

1
2
3

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto V (cont.)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(14)	0.0332	0.0267	0.0433	0.0082	0.0096	0.0128
	0.0380	0.0212	0.0486	0.0019	0.0023	0.0081
	0.0000	0.0053	-0.0053	0.0063	0.0071	0.0037
O(15)	0.0831	0.0143	0.1376	-0.0104	-0.0398	0.0054
	0.0770	-0.0302	0.0741	-0.0204	-0.0243	-0.0183
	0.0081	-0.0153	0.0825	0.0100	-0.0153	-0.0129
O(1)	0.0370	0.0327	0.0317	-0.0027	0.0106	-0.0072
	0.0237	0.0214	0.0304	-0.0034	-0.0003	-0.0003
	0.0113	0.0113	0.0013	-0.0081	0.0112	-0.0077
O(2)	0.0240	0.0353	0.0310	0.0041	-0.0032	-0.0083
	0.0243	0.0324	0.0378	0.0033	0.0022	-0.0043
	-0.0004	0.0023	0.0132	0.0026	-0.0054	-0.0020
O(3)	0.0332	0.0420	0.0426	-0.0012	0.0178	-0.0024
	0.0386	0.0310	0.0340	0.0007	0.0077	-0.0020
	0.0007	-0.0090	0.0086	-0.0019	0.0101	-0.0004
O(4)	0.0233	0.0373	0.0406	-0.0060	-0.0106	-0.0032
	0.0343	0.0330	0.0388	0.0031	-0.0060	-0.0030
	-0.0076	0.0023	0.0018	-0.0111	-0.0046	0.0058
N(1)	0.0318	0.0217	0.0392	0.0085	0.0196	0.0076
	0.0233	0.0210	0.0328	0.0032	0.0031	0.0028
	0.0004	0.0007	0.0064	0.0054	0.0163	0.0048
N(2)	0.0300	0.0232	0.0346	0.0003	0.0070	0.0026
	0.0280	0.0193	0.0391	0.0037	0.0031	-0.0043
	0.0020	0.0036	-0.0043	-0.0033	0.0039	-0.0019

Compuesto VI

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Br	0.1111 -0.1114 -0.0003	0.0999 0.0981 0.0018	0.0282 0.0237 0.0045	-0.0184 -0.0177 -0.0007	0.0106 0.0082 0.0024	0.0096 0.0039 0.0061
S	0.0877 0.0684 -0.0007	0.0345 0.0364 -0.0019	0.0333 0.0376 -0.0043	0.0092 0.0084 0.0008	0.0091 0.0091 -0.0001	0.0016 -0.0069 0.0089
O(1)	0.0941 0.0454 0.0047	0.0335 0.0340 -0.0006	0.0225 0.0247 -0.0021	0.0085 0.0083 0.0002	-0.0076 -0.0002 -0.0073	0.0000 0.0045 -0.0045
O(2)	0.0928 0.0488 0.0043	0.0433 0.0448 0.0006	0.0323 0.0286 0.0036	0.0172 0.0143 0.0027	0.0106 0.0059 0.0051	0.0064 0.0028 0.0038
O(3)	0.0802 0.0813 -0.0011	0.0380 0.0334 0.0046	0.0231 0.0213 -0.0018	0.0090 0.0048 0.0042	-0.0083 -0.0008 -0.0091	-0.0032 -0.0026 -0.0006
O(4)	0.1439 0.1183 0.0296	0.0333 0.0296 0.0037	0.0287 0.0449 -0.0160	-0.0133 -0.0059 -0.0073	-0.0030 -0.0048 0.0076	-0.0016 -0.0011 -0.0027
N(1)	0.0339 0.0449 0.0110	0.0330 0.0340 -0.0011	0.0200 0.0230 -0.0031	0.0009 -0.0019 0.0028	0.0030 0.0041 -0.0011	0.0016 0.0003 0.0013
N(2)	0.0829 0.0940 0.0089	0.0310 0.0290 0.0020	0.0282 0.0233 -0.0051	0.0040 0.0011 0.0029	0.0144 0.0074 0.0070	0.0032 0.0027 0.0005
C(1)	0.0498 0.0307 -0.0009	0.0335 0.0421 -0.0086	0.0231 0.0241 -0.0011	0.0026 -0.0047 0.0073	0.0045 0.0036 0.0009	0.0016 -0.0006 0.0022
C(2)	0.0885 0.0970 0.0114	0.0385 0.0437 -0.0052	0.0315 0.0238 0.0077	-0.0030 -0.0080 0.0011	-0.0023 0.0049 -0.0068	0.0032 0.0031 0.0001
C(3)	0.0633 0.0740 -0.0087	0.0305 0.0376 -0.0071	0.0313 0.0243 0.0069	-0.0075 -0.0115 0.0040	-0.0017 -0.0069 -0.0082	0.0032 -0.0049 -0.0017
C(4)	0.0680 0.0787 -0.0127	0.0310 0.0597 -0.0187	0.0297 0.0234 0.0064	0.0040 -0.0115 0.0135	0.0106 0.0049 0.0058	0.0032 0.0005 0.0027
C(5)	0.0703 0.0893 0.0010	0.0614 0.0673 -0.0058	0.0282 0.0237 0.0045	-0.0151 -0.0102 -0.0049	-0.0045 -0.0023 -0.0070	-0.0064 -0.0062 -0.0002
C(6)	0.0878 0.0974 0.0102	0.0334 0.0329 0.0005	0.0302 0.0271 0.0031	-0.0123 -0.0085 -0.0038	0.0015 0.0029 -0.0014	-0.0048 -0.0056 0.0008
C(7)	0.0302 0.0321 -0.0019	0.0235 0.0303 -0.0068	0.0277 0.0293 -0.0016	-0.0088 0.0009 -0.0073	0.0019 0.0068 -0.0052	-0.0016 -0.0010 -0.0006

21
3

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto VI (cont.)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(8)	0.0381 -0.0446 -0.0009	0.0400 0.0397 0.0043	0.0297 0.0269 0.0028	0.0009 0.0011 -0.0002	0.0023 0.0062 -0.0039	0.0032 -0.0035 -0.0003
C(9)	0.0470 0.0424 0.0047	0.0369 0.0383 -0.0018	0.0282 0.0293 0.0029	0.0064 0.0024 0.0040	-0.0038 -0.0021 -0.0059	0.0016 -0.0026 -0.0010
C(10)	0.0468 -0.0476 -0.0008	0.0329 0.0282 0.0043	0.0215 -0.0238 -0.0023	0.0047 -0.0068 -0.0021	-0.0015 -0.0009 -0.0025	0.0032 0.0030 0.0002
C(11)	0.0408 -0.0443 -0.0037	0.0350 0.0319 0.0011	0.0241 0.0237 0.0004	0.0068 -0.0087 -0.0019	0.0043 0.0039 0.0007	0.0000 -0.0039 -0.0039
C(12)	0.0301 -0.0000 -0.0103	0.0360 0.0284 0.0076	0.0205 -0.0289 -0.0080	-0.0071 -0.0081 -0.0152	-0.0038 -0.0013 -0.0025	0.0016 0.0013 0.0003
C(13)	0.0692 -0.0810 -0.0117	0.0329 0.0289 0.0036	0.0277 -0.0333 -0.0050	0.0000 -0.0019 0.0019	-0.0015 -0.0036 0.0021	0.0016 -0.0037 -0.0021

Compuesto VII

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(1)	0.0404 0.0402 0.0002	0.0320 0.0303 0.0017	0.0310 0.0439 0.0041	-0.0003 0.0040 0.0032	-0.0136 0.0064 0.0002	-0.0010 -0.0013 0.0003
O(2)	0.0370 0.0377 -0.0006	0.0349 0.0325 0.0024	0.0390 0.0432 0.0008	-0.0025 0.0082 -0.0012	0.0046 0.0098 0.0052	0.0040 0.0019 0.0021
O(3)	0.0109 0.0399 0.0111	0.0380 0.0383 -0.0003	0.0410 0.0427 -0.0017	-0.0017 0.0004 -0.0021	0.0023 0.0027 0.0014	0.0060 0.0019 0.0041
O(4)	0.0434 0.0449 -0.0015	0.0420 0.0394 0.0025	0.0430 0.0432 -0.0002	-0.0021 0.0019 0.0001	-0.0102 0.0066 0.0006	0.0000 -0.0015 -0.0016
O(5)	0.0604 0.0607 -0.0002	0.0290 0.0348 -0.0057	0.0450 0.0609 0.0051	0.0023 0.0080 -0.0035	-0.0167 0.0144 0.0013	-0.0030 -0.0056 -0.0034
N(1)	0.0431 0.0429 0.0001	0.0320 0.0311 0.0009	0.0400 0.0426 -0.0026	-0.0054 0.0023 0.0031	0.0072 0.0042 0.0031	-0.0030 -0.0013 -0.0017
N(2)	0.0329 0.0655 0.0266	0.0290 0.0300 -0.0010	0.0410 0.0420 0.0051	-0.0077 0.0040 0.0030	0.0085 0.0084 0.0001	0.0010 0.0034 0.0044
C(1)	0.0331 0.0344 -0.0012	0.0400 0.0303 0.0097	0.0450 0.0433 0.0017	-0.0025 0.0031 0.0075	-0.0037 0.0070 0.0017	-0.0090 -0.0013 -0.0077
C(2)	0.0338 0.0447 -0.0009	0.0350 0.0317 0.0033	0.0490 0.0449 0.0041	-0.0008 0.0014 0.0005	-0.0057 0.0023 0.0044	-0.0010 0.0000 0.0010
C(3)	0.0316 0.0399 -0.0073	0.0350 0.0324 0.0025	0.0430 0.0417 0.0015	-0.0008 0.0003 0.0000	-0.0019 0.0031 0.0012	-0.0010 0.0019 0.0009
C(4)	0.0477 0.0349 -0.0008	0.0280 0.0300 -0.0020	0.0350 0.0402 -0.0042	-0.0017 0.0042 0.0027	-0.0031 0.0075 0.0017	0.0020 -0.0015 0.0036
C(5)	0.0371 0.0425 -0.0052	0.0349 0.0310 0.0039	0.0390 0.0417 -0.0027	-0.0000 0.0040 0.0047	-0.0080 0.0078 0.0002	0.0000 0.0020 0.0020
C(6)	0.0351 0.0307 -0.0006	0.0370 0.0350 0.0020	0.0420 0.0448 -0.0028	-0.0014 0.0011 0.0003	-0.0058 0.0035 0.0013	-0.0070 -0.0009 0.0051
C(7)	0.0351 0.0439 0.0072	0.0430 0.0404 -0.0026	0.0540 0.0539 0.0001	-0.0083 0.0074 0.0010	-0.0135 0.0158 0.0024	0.0000 -0.0002 0.0002
C(8)	0.0436 0.0531 -0.0095	0.0500 0.0475 0.0025	0.0580 0.0597 -0.0017	-0.0097 0.0072 0.0027	-0.0176 0.0227 0.0051	-0.0090 -0.0016 0.0074

1201

1: U_{obs} 2: U_{cal} 3: U_{obs} - U_{cal}

Compuesto VII (cont.)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(9)	0.0483 0.0584 0.0019	0.0279 0.0541 0.0029	0.0450 0.0527 -0.0057	-0.0045 0.0025 -0.0072	-0.0090 -0.0150 0.0060	-0.0020 -0.0023 0.0003
C(10)	0.0480 0.0452 0.0028	0.0440 0.0708 -0.0041	0.0540 0.0488 0.0054	0.0033 0.0007 0.0027	-0.0123 -0.0113 -0.0010	0.0030 0.0031 -0.0001
C(11)	0.0439 0.0434 0.0015	0.0350 0.0414 -0.0034	0.0330 0.0488 0.0034	0.0005 -0.0029 0.0034	-0.0078 -0.0091 0.0013	0.0020 0.0031 -0.0011
C(12)	0.0439 0.0438 0.0001	0.0300 0.0322 -0.0022	0.0370 0.0488 -0.0097	0.0000 -0.0028 0.0025	-0.0044 -0.0090 0.0027	0.0000 -0.0012 0.0012
C(13)	0.0524 0.0487 0.0039	0.0320 0.0328 -0.0008	0.0430 0.0523 -0.0043	0.0034 0.0011 0.0023	-0.0095 -0.0132 0.0034	-0.0010 -0.0058 0.0046

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de 19 de Noviembre, para juzgar la Tesis Doctoral de:
Ma Dolores Estrada de Oya
titulada: "Estructura cristalina, configuración térmica de
equilibrio y movimiento térmico molecular de glic-
piranoimidazolidina-2-tionas".
Acordó otorgarle la calificación de EXCELENTE
CON LAUDE

Sevilla, 19 de Noviembre de 1984

El Vocal,

R. Mañan

Presidente,

J. Yrujo

El Vocal,

Ullmann

El Secretario,

A. Gudi

El Vocal,

Laguarda

El Doctorado,

M. Estrada