

R.2461

3.5.42

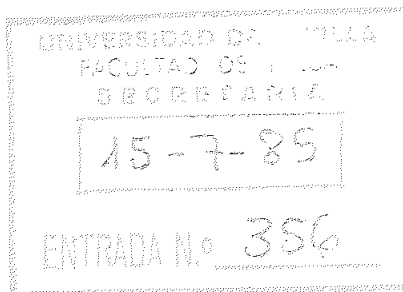
U N I V E R S I D A D   D E   S E V I L L A

FACULTAD DE FISICA   DEPARTAMENTO DE OPTICA

ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE CIERTOS ETILENOS  
SUSTITUIDOS, CON EFECTO "PUSH-PULL", Y SUSTANCIAS RELACIONADAS

Memoria presentada para  
optar al grado de Doctor  
en Ciencias Físicas por  
M<sup>a</sup>. JESUS DIANEZ MILLAN  
Licenciada en Ciencias Físicas  
Sevilla, 1985

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE FISICA - DEPARTAMENTO DE OPTICA



ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DE CIERTOS ETILENOS  
SUSTITUIDOS, CON EFECTO "PUSH-PULL", Y SUSTANCIAS RELACIONADAS.

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

Jesús Díez Millán

M<sup>a</sup>. JESUS DIANEZ MILLAN  
Lcda. en Ciencias Físicas

Los directores del Trabajo

Rafael Márquez Delgado

Amparo López-Castro

Fdo. RAFAEL MARQUEZ DELGADO y AMPARO LOPEZ-CASTRO,  
Catedrático de Física General y Profesora de Investigación  
del C.S.I.C.



A mis padres

Quiero expresar mi agradecimiento

Al Prof. Dr. D. Rafael Márquez Delgado, Catedrático-Director del Departamento de Optica y Director de esta Tesis, por su gran interés en este trabajo y sus continuas sugerencias.

A la Prof. Dra. D<sup>a</sup>. Amparo López-Castro, sin cuya eficaz dirección, constante estímulo, amistad y entusiasmo, no hubiera sido posible la realización de esta Tesis.

Al Prof. Dr. D. Alejandro Conde Amiano y a los Dres. D<sup>a</sup>. Esperanza Moreno Echevarria y D. Alberto Criado Vega, por la discusión de algunos puntos importantes del trabajo.

Al Prof. Dr. D. Antonio Gómez-Sánchez y a sus colaboradores los res. D. José Galán y D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> de Gracia García por la síntesis de los cristales estudiados en esta Memoria.

A todos aquellos compañeros del Departamento, especialmente a la Dra. D<sup>a</sup>. Rosario Vega Sánchez, que de una u otra forma me han prestado su colaboración.

A D. Sebastián Velázquez por la reproducción de las fotografías.

## INDICE

I.	INTRODUCCION.....	1
II.	DESCRIPCION DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS Y PROBLEMAS PLANTEADOS.....	5
III.	DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS.....	15
III.1.	OBTENCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES...	15
III.1.1.	Estudio cristalográfico preliminar.....	15
III.1.2.	Obtención de las amplitudes de estructuras.....	19
III.2.	RESOLUCION DE LAS ESTRUCTURAS.....	23
III.2.1.	Introducción.....	23
III.2.2.	Métodos directos.....	26
III.3.	AFINADO DE LAS ESTRUCTURAS.....	30
IV.	GEOMETRIA MOLECULAR Y EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO.....	35
IV.1.	LONGITUDES Y ANGULOS DE ENLACE.....	46
IV.2.	PLANOS MOLECULARES.....	60

IV.3.	CONFORMACION Y CONFIGURACION MOLE- CULAR.....	65
IV.4.	ENLACES DE HIDROGENO Y EMPAQUETA- MIENTO CRISTALINO.....	79
V.	CONCLUSIONES.....	84
VI.	BIBLIOGRAFIA.....	90
	ANEXO.....	94
	APENDICE.....	104

I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

El análisis estructural de un cristal mediante difracción de rayos X tiene por objeto el obtener una imagen de la materia que la produce. Como es sabido, este proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas de los átomos del cristal de manera que se puede establecer una relación entre los datos obtenidos experimentalmente, las intensidades de los haces difractados  $I_{hkl}$ , y la función densidad electrónica en cada punto  $(x,y,z)$ , que se representa por  $\rho(x,y,z)$ . Como en los cristales las nubes electrónicas aparecen distribuidas periódicamente en las tres direcciones del espacio, esa relación se puede establecer mediante una serie de Fourier que se escribe:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos\{2\pi(hx+ky+lz) - \alpha_{hkl}\}$$

y en la que la densidad electrónica en un punto de coordenada



das fraccionarias  $x, y, z$ , en la celda de volumen  $V$ , viene dada por una superposición de ondas planas, caracterizadas cada una de ellas por:

a) una amplitud, módulo del factor de estructura,  $|F_{hkl}|$ , que es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad difractada.

$$|F_{hkl}| = (I_{hkl})^{1/2}$$

b) una dirección espacial y una longitud de onda que son función de  $hkl$ , y

c) una magnitud  $\alpha_{hkl}$ , o fase, que da la posición del máximo de la onda respecto al origen de la celda.

Si pudiésemos conocer  $|F_{hkl}|$  y  $\alpha_{hkl}$  para cada reflexión, podríamos calcular  $\rho$  para todos los valores de  $x, y, z$  y obtener de esa forma el mapa tridimensional de la densidad electrónica. Suponiendo, entonces, que los átomos están situados en los centros de los máximos sobre dicho mapa, conoceríamos completamente la estructura. Sin embargo, de forma directa, no podemos conocer experimentalmente más que las amplitudes de los factores de estructura, pero no los ángulos de fase, que pueden tomar cualquier valor entre 0 y  $2\pi$ , y en esto radica la dificultad más importante - hoy día, prácticamente la única - que se presenta en la determinación de la estructura cristalina de un compuesto. Esto se conoce con el nombre de "problema de las fases", para cuya resolución se han ideado métodos ingeniosos en los que se hace uso de alguna peculiaridad del compuesto estudiado (existencia de un átomo pesado en el método de Patterson), de procedimientos experimentales (difusión anómala) o, lo que constituye hoy día el procedimiento más utilizado, de métodos estadísticos o directos, basados estos últimos en relaciones entre las amplitudes de los factores de estructura y las fases más probables, que se deducen de una serie de hipótesis de las que la

más importante y conocida es, sin duda, la positividad de la densidad electrónica. Son estos métodos probabilísticos o directos, los que, dada la naturaleza de los compuestos estudiados, hemos aplicado en la determinación de sus estructuras.

En función de lo que acabamos de indicar, la determinación de una estructura cristalina mediante difracción de rayos X puede resumirse en los tres estadios siguientes:

1. Obtención, mediante difracción de rayos X, de los datos experimentales. Estos datos son:
  - las direcciones de los haces difractados -medidos por la desviación angular a partir del haz directo no desviado-, que se utilizan para determinar el tamaño y la forma de la celda unidad, así como la simetría del cristal; lo que constituye el denominado "estudio cristalográfico preliminar";
  - las intensidades de los haces difractados - que dependen sólo de la naturaleza de los átomos presentes en la celda unidad y de sus posiciones relativas en la misma-, de cuyo análisis se deducirán las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad.
2. La deducción, por algún método apropiado -no existe ninguno definitivo, como hemos indicado anteriormente-, de una estructura aproximada, cuyo grado de fiabilidad se determina calculando las intensidades de los máximos de difracción correspondientes a esta estructura y comparándolos con los valores de las intensidades observadas.
3. Afinado de la estructura. Modificación, generalmente por métodos iterativos, de la estructura provisional hasta que el acuerdo entre las intensidades calculadas y observadas caiga dentro de los límites de error de los datos

experimentales.

Y este será el esquema que seguiremos en la exposición de la primera parte de nuestro estudio (Capítulo III).

En la segunda parte (Capítulo IV), y una vez que conocemos con precisión las posiciones de los átomos individuales, calculamos las distancias interatómicas, ángulos de enlace, ángulos de torsión alrededor de los enlaces, planaridad de ciertos grupos atómicos, ángulos entre planos, y otros detalles de la geometría molecular, que discutimos ampliamente, y que resultan hoy día de un interés primordial para el químico y el bioquímico que tratan de relacionar los detalles estructurales de las sustancias con sus propiedades químicas.

Pero, además de la determinación precisa de las posiciones atómicas, el análisis estructural mediante difracción de rayos X nos facilita información acerca del empaquetamiento molecular y hasta, en ocasiones, del movimiento molecular en el cristal; resultados que son de gran interés para el teórico que estudia la estructura electrónica y las interacciones entre las moléculas. En nuestro Departamento se han realizado estudios de este tipo (1,2,3,4) que, en nuestro caso, hemos querido aplicar a uno de los compuestos resueltos, que se presta particularmente bien a ello ( ver Anexo I ).

Previamente a la resolución de las estructuras, en el capítulo II, hacemos una descripción de los compuestos estudiados, poniendo el énfasis en los problemas planteados, cuya resolución es el objetivo principal de nuestro trabajo.

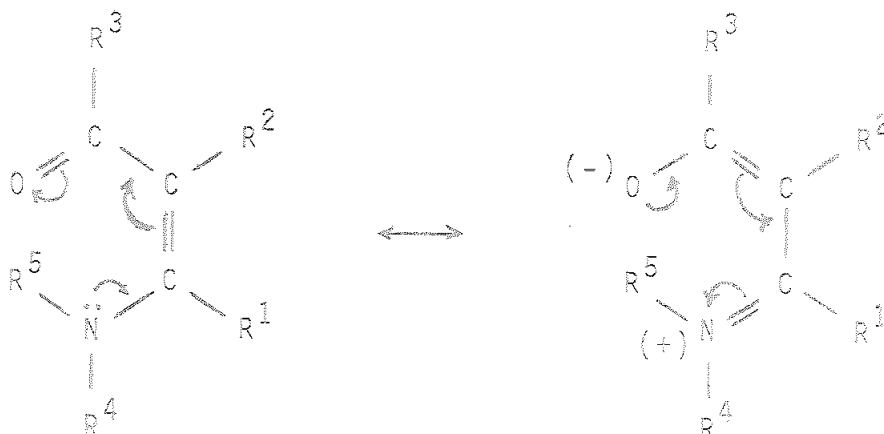
Finalmente, en el capítulo de conclusiones, resumimos los resultados más importantes, obtenidos en el estudio.

II. DESCRIPCION DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS  
Y PROBLEMAS PLANTEADOS

## II. DESCRIPCION DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS Y PROBLEMAS PLANTEADOS

En este capítulo vamos a hacer una breve descripción de los compuestos estudiados, así como de los problemas que su estudio puramente químico dejan planteados.

Dichos compuestos han sido sintetizados en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, (14, 15, 16, 17) dentro de la línea de Investigación que dirige el Prof. Dr. Antonio Gómez-Sánchez, sobre "Síntesis de hidratos de carbono de interés biológico". Los compuestos responden a la fórmula y sistema mesómero conjugado:



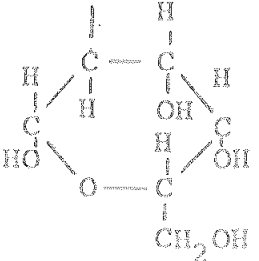
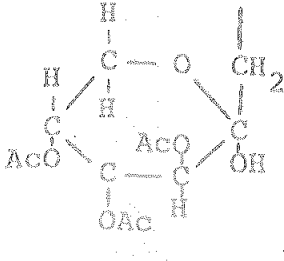
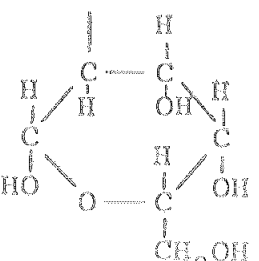
donde los sus sustituyentes,  $R^1$ , para cada compuesto, figuran en la Tabla II.1. En ella vemos como el sustituyente  $R^5$  es H en todos los compuestos, excepto en el I para el que  $R^5 = CH_3$ .

Los compuestos son etilenos sustituidos, con efecto "push-pull" en grado variable, con uno o dos grupos aceptores de electrones (grupo carbonilo) y un grupo donador de electrones (grupo amino). De este esquema general hay que exceptuar dos compuestos, IX y X, en los que el grupo amino ha sido sustituido por oxígeno. Sin embargo, si los estudiamos conjuntamente, es porque están estrechamente relacionados entre sí desde el punto de vista estructural.

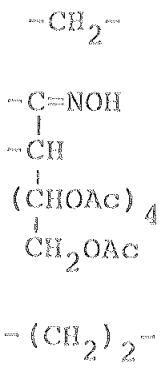
Todos los compuestos, excepto los IX y X, responden a la denominación  $\beta$ -amino-cetonas o ésteres- $\alpha,\beta$ -insaturados, y se conocen con el nombre de "enaminonas" o "enaminodionas", según que en uno de los carbonos extremos del doble enlace se encuentren sustituidos uno o dos grupos carbonílicos.

Las enaminonas son sustancias particularmente idóneas para estudios de espectros de vibración (IR, Raman) y han sido ampliamente investigadas a este respecto (18).

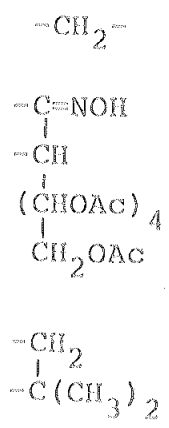
Tabla II.1. Radicales sustituyentes en el sistema conjugado.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R <sub>1</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -
R <sub>2</sub>	-H	-CO·CH <sub>3</sub>	-CO·CH <sub>3</sub>	-COO·CH <sub>3</sub>	-CO·CH <sub>2</sub> -	-CO·CH <sub>2</sub> -	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\   \\ (\text{CHOAc})_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{OAc} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\   \\ -\text{CH} \\   \\ (\text{CHOAc})_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{OAc} \end{array}$
R <sub>3</sub>	=O	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> ·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> ·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
R <sub>4</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		-H	-H

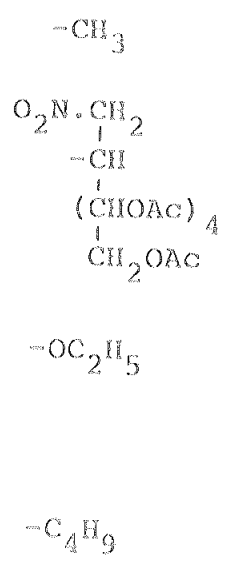
IX



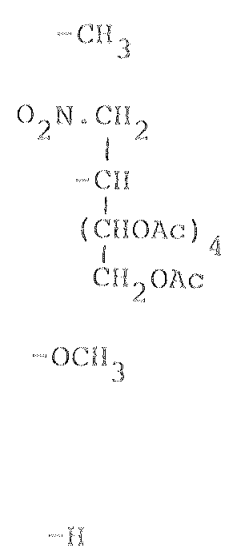
X



XI

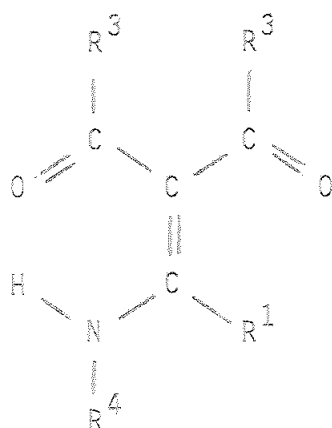


XII





Las enamínodionas estudiadas por nosotros, responden a la fórmula:



El estudio de estos compuestos presenta gran interés desde el punto de vista teórico, por constituir un sistema mesómero sencillo. Debido a la posible deslocalización electrónica, se puede esperar que los órdenes de enlace formalmente simples y dobles tiendan a igualarse, lo que puede tener como consecuencia el que la isomerización tenga una energía libre de activación relativamente pequeña, y que, además, se originen restricciones a los giros alrededor de los enlaces simples N-C y C-C por la existencia de barreras de rotación.

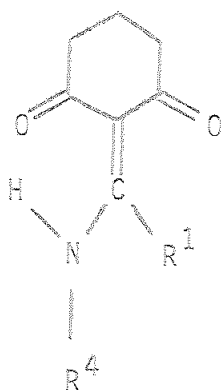
En el estudio espectroscópico vibracional de enamínodionas o enamínodionas, quedan abiertos ciertos interrogantes cuyas respuestas se pueden dar mediante su estudio por difracción de rayos X.

El primer problema, de tipo estructural, concierne a las diferentes formas isoméricas y tautoméricas en que pueden presentarse estos compuestos.

Las enamínodionas que tienen un sólo grupo amino, podrían existir en una sola configuración alrededor del do-

ble enlace, pero debido a la presencia de rotaciones restringidas alrededor de los enlaces sencillos N-C y C-C, a los que hemos aludido anteriormente, es posible, al menos teóricamente, la existencia de ocho isómeros de rotación que se reducirán a cuatro cuando el sustituyente  $R^4 = R^5$ . Problema que, como señalamos anteriormente, se puede resolver por difracción de rayos X.

Un segundo problema, asociado al estudio de estos compuestos, es la planaridad. La deslocalización electrónica, propia de estos sistemas mesómeros, requiere planaridad, aunque en muchos casos la coplanaridad de los distintos grupos no es posible, debido a razones estéricas, originadas bién por los sustituyentes en el grupo carbonilo, bién por el tamaño del grupo amino ( $NHR^4$ ), o bién porque el sistema  $\beta$ -dicarbonílico forme parte de un ciclo, como ocurre en las enamínodionas de fórmula:



En estos casos debe de haber una disminución del efecto de resonancia, con la consecuente incidencia en la forma de la molécula (longitud y ángulos de enlace, planos, etc.) y en sus propiedades físicas y químicas. Problema que también encontrará solución dentro de nuestro estudio por difracción de rayos X.

A este problema va asociado otro que concierne al tipo de enlaces (órdenes de enlace) entre los distintos átomos que constituyen el sistema resonante, y que podemos deducir a partir de los parámetros de la estructura.

Otro problema, que se puede resolver, asimismo, a partir de los datos estructurales, es el referente a la carga atómica neta de los distintos átomos que forman el sistema resonante.

Un último problema, de tipo conformacional y configuracional, concerniente a los grupos de azúcar con estructuras de cadena abierta o cíclicas de diferentes tipos y que sólo puede resolverse si se conoce la estructura fina de los compuestos, es la configuración del nuevo centro quiral que se origina en la síntesis de alguno de ellos.

Finalmente, queda el problema del empaquetamiento molecular en el cristal, junto con el de los enlaces intermoleculares, cuya solución podemos encontrar, asimismo, mediante difracción de rayos X.

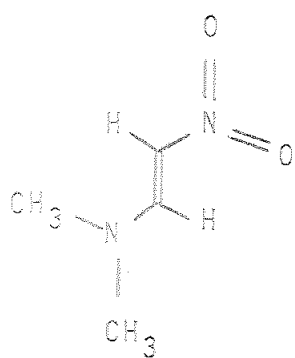
Los compuestos estudiados, que esquematizamos en la figura II.(1a,1b,1c), son:

- I. - N,N-dimetil-2-nitrovinilamina.
- II. - N-butilaminometilen acetilacetona.
- III. - 2-((2,2-diacetilvinil)amino)-2-deoxi- $\alpha$ -D-glucopiranososa.
- IV. - 3,4,5 tri-O-acetil-1-deoxi-1-((2,2-dimetoxicarbonilvinil)amino)- $\beta$ -D-fructopiranososa.
- V. - 5-dimetil-2-p-nitroanilinometilen 1,3-ciclohexanodiona.
- VI. - 2-deoxi-2-((4,4-dimetil-2,6-dioxociclohexiliden-1-metil)amino)- $\alpha$ -D-glucopiranososa.

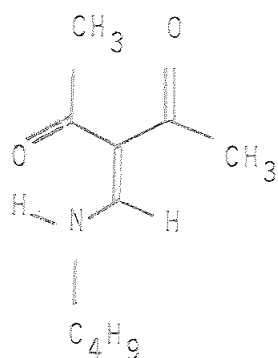
- VII. - Etil 5,6,7,8,9-pentaacetoxi-2-amino-4-nitrometil-D-glicero-D-ido-2-nonene-3-carboxilato.
- VIII. - (3S)-3-(D-galacto-pentaacetoxipentil)-2,3,6,7-tetrahidro-4(5H)-indolona.
- IX. - (3R)-3-(D-galacto-pentaacetoxipentil)-6,7-dihidro-2-hidroxiimino-4(5H)-benzofuranona.
- X. - (3R)-3-(D-galacto-pentaacetoxopentil)-6,7-dihidro-2-hidroxiimino-6,6-dimetil-4(5H)-benzofurana.
- XI. - Etil 5,6,7,8,9-pentaacetoxi-2-amino-4-nitrometil-D-glicero-3-carboxilato.
- XII. - Metil 5,6,7,8,9-pentaacetoxi-2-amino-4-nitrometil-D-glicero-L-gluco-2-nonene-3-carboxilato.

que en lo sucesivo designaremos por el número romano correspondiente.

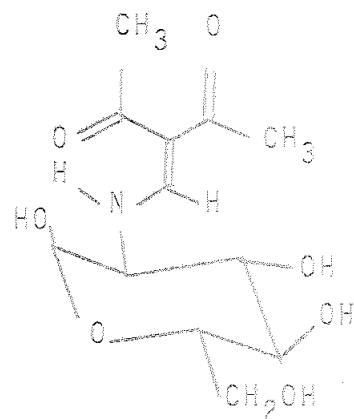
Hemos determinado la estructura cristalina de todos ellos, con la excepción de los denominados XI y XII, cuyas estructuras habían sido ya resueltas en nuestro Departamento (10,11), y cuyos datos estructurales, que se resumen en el apéndice I, los hemos utilizado tanto en la correlación de los parámetros estructurales como en la discusión de la geometría molecular y el empaquetamiento cristalino (capítulo IV).



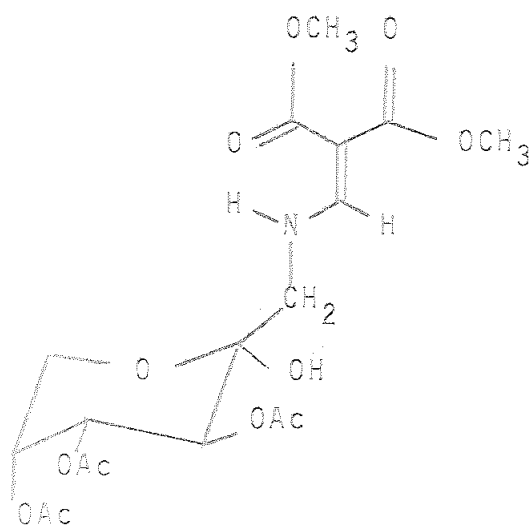
(I)



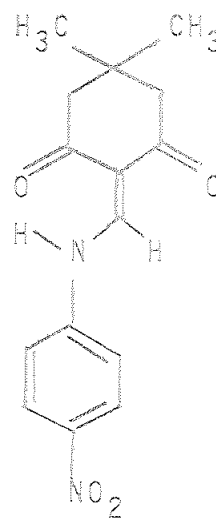
(II)



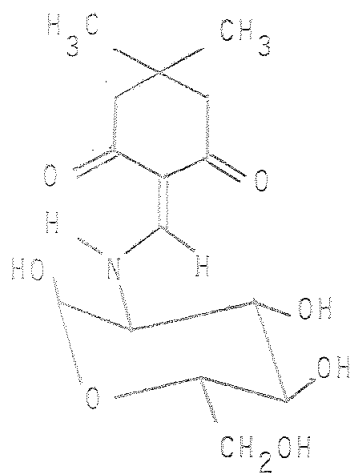
(III)



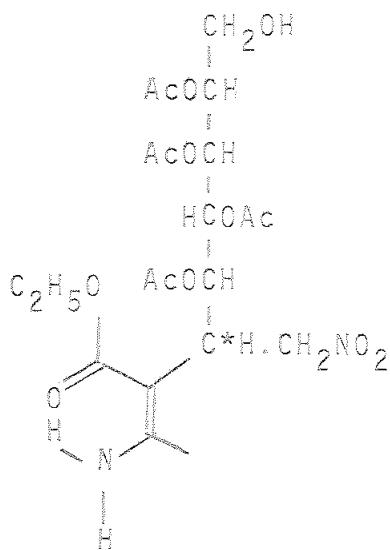
(IV)



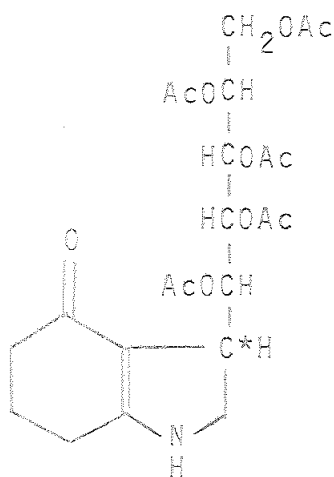
(V)



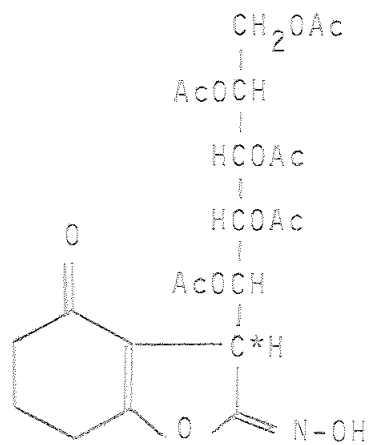
(VI)



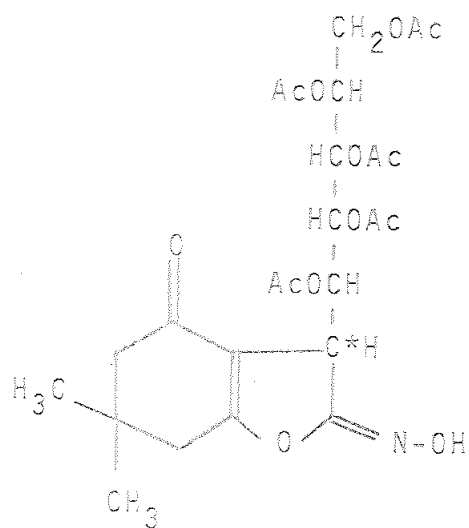
(VII)



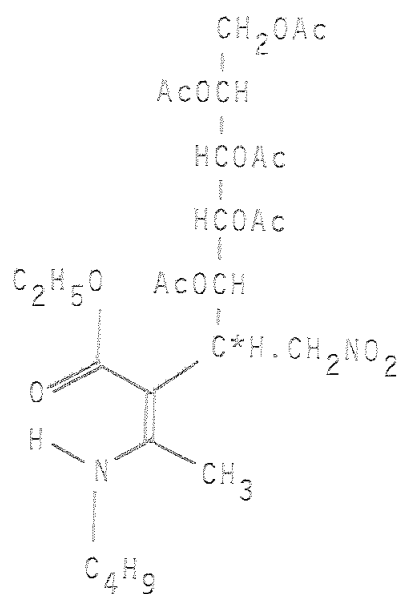
(VIII)



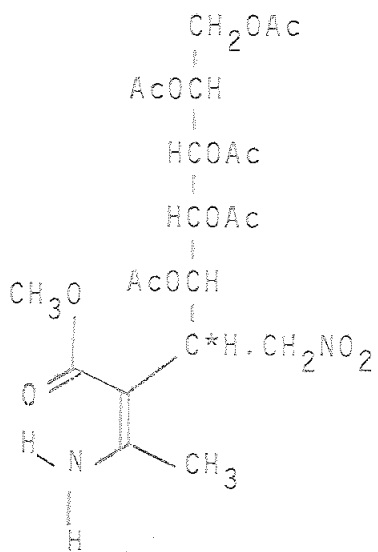
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

### III. DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS



### III. DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS

El desarrollo de este capítulo lo vamos a realizar de acuerdo con el esquema expuesto en la Introducción (capítulo I), dividiéndolo en tres apartados principales:

- obtención de los datos experimentales (estudio cristalográfico preliminar y obtención de las amplitudes de estructura),
- resolución de las estructuras, y
- afinado de las mismas.

#### III.1. OBTENCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

##### III.1.1. Estudio cristalográfico preliminar

Previamente a la recogida de datos de difracción, que han de conducir a la determinación de las estructuras cristalinas de cada uno de los compuestos, es conveniente realizar lo que se denomina un estudio cristalográfico prelimi-

nar de los mismos, esto es, la determinación del sistema cristalino, grupo espacial de simetría, parámetros reticulares, número de moléculas por celda unidad, etc. ; estudio que puede llevarse a cabo por método fotográfico en una cámara Weissenberg y que será confirmado posteriormente a partir de los datos obtenidos en el difractómetro de monocristal.

En nuestro caso, llevamos a cabo este estudio en una cámara Weissenberg Nonius, mediante diagramas oscilantes y Weissenberg con equiinclinación, de dos orientaciones, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

La selección previa de cristales se realizó con ayuda de un microscopio de polarización, atendiendo tanto al tamaño como a la forma de los mismos con objeto de minimizar en lo posible los efectos de absorción. Las dimensiones de los cristales seleccionados figuran en la tabla III/I.

Del análisis de la simetría de los máximos de difracción que aparecen en los diagramas obtenidos, deducimos:

- que los correspondientes a los compuestos I, II, III, IV y VI, presentan: un eje binario en las direcciones (010) y un plano de simetría perpendicular a él, simetría de Laue  $2/m$ , de lo que se deduce que dichos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico;
- los máximos de difracción de los compuestos V y VIII, sólo presentan centro de simetría, de donde se deduce que estos compuestos cristalizan en el sistema triclinico, simetría Laue  $\bar{1}$  (Friedel);
- y que en los compuestos VII, IX y X, aparecen tres ejes binarios en las direcciones axiales y tres planos de simetría perpendiculares a cada uno de los ejes cristalográficos, de lo que deducimos que estos compuestos cristalizan en el sistema rómbico, simetría Laue  $mmm$ .

Como es sabido, la especificación completa de la simetría de un cristal requiere que, además de los elementos de simetría de puntos, se consideren las traslaciones. Esta especificación se consigue mediante la determinación del llamado grupo espacial, cuyos elementos incluyen tanto los elementos de simetría de puntos como las traslaciones del cristal.

La asignación del grupo espacial correspondiente a cada cristal la hemos hecho a partir de las extinciones (ausencias sistemáticas de máximos de difracción) observadas en los diagramas obtenidos. Se han obtenido los siguientes resultados:

- en los diagramas correspondientes a los compuestos I y II se observa la ausencia sistemática de las reflexiones  $0k0$  con  $k=2n+1$  y las  $h0l$  con  $h+l=2n+1$ , lo que nos lleva al grupo espacial  $P2_1/n$ , centrosimétrico, cuyas posiciones equivalentes son:

$$\begin{array}{c} + \begin{pmatrix} x & y & z \\ 1/2-x & 1/2+y & 1/2-z \end{pmatrix} \\ - \end{array}$$

- en los diagramas correspondientes a los compuestos V y VIII, no se observa ausencia sistemática de reflexiones, lo que conduce a los grupos espaciales  $P\bar{1}$  y  $P1$  igualmente probables. El análisis del número de moléculas en la célula unidad y de los correspondientes "test de simetría" nos llevó a establecer el grupo  $P\bar{1}$ , centrosimétrico para el compuesto V y  $P1$ , no centrosimétrico, para el compuesto VIII, cuyas posiciones equivalentes son:

$$\begin{array}{c} + (x \ y \ z) \\ - \end{array}$$

para el grupo espacial  $P\bar{1}$ , y

$$x \ y \ z$$

para el grupo  $P1$ ,

- en los diagramas correspondientes a los compuestos VII, IX y X, se observa la ausencia sistemática de las reflexiones

$h00$  con  $h=2n+1$ ,  $0k0$  con  $k=2n+1$  y  $00l$  con  $l=2n+1$ , que conduce al grupo espacial  $P2_12_12_1$ , no centrosimétrico, siendo sus posiciones equivalentes :

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

Las dimensiones de la célula unidad (constantes reticulares:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) pueden determinarse a partir de las desviaciones angulares,  $2\theta$ , de los haces difractados por el cristal respecto al haz directo no desviado, ya que esta desviación es función solamente de las dimensiones de la célula unidad y de la longitud de onda de la radiación u tilizada. En nuestro caso, obtuvimos de esta forma los valores aproximados de dichas constantes reticulares, de las que, posteriormente, calculamos valores más precisos a partir de los datos obtenidos en el difractómetro Enraf-Nonius.

Los valores definitivos de las constantes reticulares de cada compuesto figuran en la Tabla III.1.

La densidad de los cristales se obtuvo por el método de flotación midiendo la densidad de la disolución en equilibrio por método picnométrico. Los valores de las densidades aparecen en la Tabla III.1.

El valor de la densidad medida  $\underline{D_x}$ , combinado con el volumen  $\underline{V}$  de la célula unidad -calculado a partir de las dimensiones de la misma- y con la masa molecular del compuesto  $\underline{M}$  permite determinar el número de moléculas contenidas en la célula  $\underline{Z}$  :

$$Z = \frac{V \times D}{M/N_A}$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro. Los valores de  $Z$ , así

calculados, figuran en la Tabla III.1, donde aparecen también los valores de la densidad  $D_c$  calculados a partir de los de  $Z$  correspondientes y que, como podemos comprobar, se encuentran en buen acuerdo con los valores observados.

### III.1.2. Obtención de las amplitudes de estructuras

#### - Medida de las intensidades de difracción

La medida se realizó mediante un difractómetro automático de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD-4, a temperatura ambiente ( $\sim 290\text{K}$ ). El haz difractado es recogido en un detector y la intensidad es recogida electrónicamente para las distintas orientaciones angulares cristal-detector; estando el conjunto gobernado por un computador. Un monocromador de grafito nos asegura la monocromaticidad del haz de rayos X empleado.

En nuestro caso, 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  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.7107\text{\AA}$ ) y monocromador de grafito ( $2\theta_m = 12.1^\circ$ ), trabajando a  $50\text{Kv}$  y  $26\text{mA}$ , tomando medidas de los fondos a ambos lados del pico de difracción.

Al ser la medida de intensidades en un difractómetro un proceso seriado -esto es, las intensidades de los haces difractados son medidas en secuencia, una detrás de otra-, si el cristal se deteriora en el transcurso del tiempo, o cambia la intensidad del haz de rayos X, las intensidades medidas no serán, en general, comparables. Para controlar estos posibles efectos, se midió la posición e intensidad de dos reflexiones estandars cada 100 reflexiones recogidas, sin que en ningún caso se observase variaciones significativas de este tipo.

Table III.1. Datos cristalográficos.

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Fórmula	$C_4H_8N_2O_2$	$C_{10}H_{17}NO_2$	$C_{12}H_{19}NO_7$	$C_{18}H_{25}NO_{12}$	$C_{15}H_{16}N_2O_4$	$C_{15}H_{27}NO_9$	$C_{23}H_{34}N_2O_{14}$	$C_{23}H_{33}NO_{12}$	$C_{23}H_{29}NO_{13}$	$C_{25}H_{33}NO_{13}$
Peso molecular	116.11	366.50	289.29	447.39	288.30	329.34	562.50	515.51	527.48	555.53
Tamaño (mm)	0.08x0.11x0.18	0.19x0.47x0.24	0.18x0.40x0.23	0.30x0.31x0.43	0.25x0.33x0.43	0.23x0.50x0.28	0.22x0.20x0.25	0.68x0.60x0.56	0.40x0.31x0.42	0.48x0.25x0.40
Sistema	monoclinico	monoclinico	monoclinico	monoclinico	triclinico	monoclinico	ortorrómbico	triclinico	ortorrómbico	ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1$	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P2_1$	$P2_1^2_1^2_1$	$P\bar{1}$	$P2_1^2_1^2_1$	$P2_1^2_1^2_1$
a (Å)	10.053 (1)	22.037 (1)	12.495 (2)	8.879 (1)	12.719 (2)	12.974 (2)	17.367 (1)	8.254 (2)	10.669 (1)	11.105 (1)
b (Å)	7.547 (1)	4.831 (1)	4.632 (1)	7.375 (1)	7.485 (2)	5.751 (1)	18.176 (1)	9.153 (2)	28.112 (2)	30.316 (2)
c (Å)	7.995 (1)	20.787 (2)	12.391 (2)	16.990 (2)	7.728 (2)	12.639 (2)	9.446 (1)	10.160 (2)	8.432 (1)	8.436 (1)
$\alpha$ (°)	-	-	-	-	93.18 (2)	-	-	92.46 (2)	-	-
$\beta$ (°)	105.20 (1)	95.05 (1)	93.90 (1)	93.15 (2)	100.40 (2)	109.65 (1)	-	74.94 (1)	-	-
$\gamma$ (°)	-	-	-	-	99.24 (2)	-	-	71.25 (1)	-	-
$V$ (Å) <sup>3</sup>	585.3 (1)	2204.4 (3)	715.5 (2)	1110.8 (2)	711.5 (3)	888.1 (2)	2981.7 (3)	695.2 (1)	2528.9 (2)	2840.1 (2)
z	4	4x2	2	2	2	2	4	1	4	4
F(000)	248	800	308	472	304	352	1192	274	1112	1176
Dc (gr. cm <sup>-3</sup> )	1.31	1.10	1.34	1.33	1.34	1.23	1.25	1.23	1.30	1.29
Dx (gr. cm <sup>-3</sup> )	1.30	1.09	1.33	1.32	1.33	1.23	1.24	1.23	1.37	1.28

El intervalo angular de barrido, así como el número de reflexiones recogidas y el de observadas -con el correspondiente criterio de elección de éstas últimas (12)-, para cada uno de los compuestos, se recogen en la Tabla III.2.

La intensidad neta de cada reflexión viene dada por la expresión:

$$I_{\text{neta}} = K \{ I_{\text{pico}} - (I_{f_1} + I_{f_2}) \}$$

donde K, es una constante que engloba el factor de filtro del atenuador del contador usado en intensidades altas (17.85) y la velocidad de barrido en  $\omega$ ;

$I_{\text{pico}}$ , la intensidad del pico, y

$I_{f_1} I_{f_2}$ , la intensidad de los fondos.

#### - Obtención de los módulos de los factores de estructura

Como ya indicamos, la determinación de la estructura de un cristal parte del conocimiento de los factores de estructura de cada reflexión,  $F_{hkl}$ , cuyos módulos  $|F_{hkl}|$ , se pueden calcular a partir de las intensidades observadas,  $I_{hkl}$ , de acuerdo con la relación (13):

$$|F_{hkl}| = K \frac{I_{hkl} A}{L_p}$$

donde L es el denominado factor de Lorentz; p, el factor de polarización; K, el factor de escala, y A es el factor de corrección por efectos de absorción, extinción, etc.

El factor de Lorentz, o de velocidad, es un término geométrico que depende del tiempo durante el cual una determinada familia de planos refleja los rayos X, o dicho en términos de red recíproca, es función del tiempo que un punto del retículo recíproco "está" sobre la superficie de la es-

Tabla.III.2. Condiciones experimentales.

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$\theta_{\text{máx}}(^{\circ})$	60	56	60	60	60	60	60	60	60	60
N°de ref. totales	1722	4037	1588	3430	4097	2787	2899	3951	4120	4635
N°de ref. $I > 2\sigma(I)$	1202	2930	1317	2026	1602	1332	2303	2227	2525	1934
N°de ref./ n°de var.	12	12	7	7	8	6	7	7	7	7
R	0.07	0.12	0.05	0.07	0.12	0.09	0.05	0.09	0.07	0.09



fera de reflexión. Dicho factor dependerá, evidentemente, del método utilizado, y en nuestro caso vale:

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

El factor de polarización,  $p$ , teniendo en cuenta que, en nuestra experiencia, el haz de rayos X que incide sobre la muestra no es el haz primario, no polarizado, sino el haz reflejado en el cristal monocromador, viene dado por:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

donde  $\theta_m$  es el ángulo de reflexión sobre el cristal monocromador.

En nuestro caso, aplicamos ambas correcciones a los valores de las intensidades medidas. No consideramos necesario, sin embargo, el corregir dichos valores de los efectos de absorción y extinción que con anterioridad habíamos tratado de minimizar mediante una elección conveniente de los monocristales utilizados.

A partir de los valores de las intensidades medidas y una vez efectuadas las correcciones anteriores, se obtienen los factores de estructura observados,  $|F_{hkl}|$ .

## III.2. RESOLUCION DE LAS ESTRUCTURAS

### III.2.1. Introducción

En los apartados anteriores hemos visto cómo la difracción de rayos X nos ha permitido determinar el tamaño y la forma de la celda unidad, el grupo de Laue -obtenido de la simetría de los diagramas de difracción- y el grupo espa-



cial -deducido a partir de las extinciones sistemáticas que presentan las distintas reflexiones-. Aparte de esto, y a partir de la medida de las intensidades de los máximos de difracción, hemos obtenido también las amplitudes de estructura (módulos de los factores de estructura), pero para proseguir nuestro estudio y conseguir determinar las posiciones atómicas es preciso que determinemos las fases de dichos factores de estructura, es decir, que nos enfrentemos -tal como indicamos en I- con el llamado "problema de las fases".

Si no existiese tal problema, o si dispusiésemos de un método único y óptimo para su resolución, la determinación de la estructura de un cristal sería hoy -con la utilización de los modernos ordenadores- un mero problema rutinario, cuyo interés radicaría más bien en la descripción, justificación y discusión de dicha estructura y en su relación con las propiedades físicas, químicas o bioquímicas que posea. Sin embargo, la determinación de la estructura cristalina de un compuesto continúa siendo un tema actual de investigación no sólo por el conocimiento estructural que da lugar sino por el propio método de resolución, y la búsqueda de nuevos y mejores métodos ocupa hoy día a muchos de los más destacados cristalógrafos de rayos X. Pero incluso para quien, como nosotros, se propone sólo determinar las estructuras cristalinas de una serie de compuestos relacionados y discutir los datos conformacionales obtenidos, el propio método de resolución continúa siendo un problema de interés ya que cada estructura presenta sus problemas particulares y exige su propio método de resolución. Afortunadamente, las características de estos métodos y la experiencia adquirida por la cristalografía de rayos X durante largos años, nos puede orientar, antes de iniciar el estudio, acerca del método que, en principio, parezca más idóneo teniendo en cuenta el tipo del compuesto problema; lo

cual no quiere decir que, a veces, no haya que ensayar otros métodos o se termine finalmente abandonando el problema, cosa que, aún hoy día, como suele decirse, viene ocurriendo incluso entre las "mejores familias" de cristalografos.

Lo que hace posible que el problema de las fases, que en principio parece insuperable, sea accesible, es que se trata de un problema sobredimensionado, esto es, en el que el número de datos disponible excede en mucho al número de parámetros a determinar. Estos parámetros son las tres coordenadas de cada átomo en la celda elemental y, en general, un factor de temperatura por cada átomo en el caso de vibración isotrópica; factor que, en el caso de vibración anisotrópica está constituido por las seis componentes del tensor de vibración. Sin embargo, el número de reflexiones medidas suele ser, en general, para el tipo de estructuras objeto de nuestro estudio, varias veces superior al número de parámetros a determinar.

Los métodos de resolución de estructuras se suelen clasificar hoy día en dos grandes apartados:

a) Métodos basados en la función de Patterson (métodos vectoriales), entre los que figuran el método de superposición, el método del átomo pesado (cuando en la molécula está presente uno o muy pocos átomos con número atómico considerablemente superior a los restantes), y el método de sustitución isomorfa de gran aplicación en la resolución de estructuras complejas, como las de proteínas. En todos ellos se intenta determinar las fases de los factores de estructura a partir de la deducción, en primer lugar, de un conjunto de posiciones atómicas;

b) Métodos directos, o estadísticos, que intentan determinar las fases de los factores de estructura sin deducir primero ese conjunto de posiciones atómicas, sino a partir de

relaciones probabilistas entre las fases de diferentes reflexiones y las amplitudes de los correspondientes factores de estructura.

En nuestro caso, debido a la naturaleza de los cristales en estudio -compuestos orgánicos constituidos por átomos de poder difusor muy parecido-, se han elegido los métodos directos para la resolución de las estructuras.

### III.2.2. Métodos directos

En 1952, D. Sayre (14) descubrió una relación fundamental entre factores de estructura para cristales compuestos de átomos iguales:

$$F_H = \frac{\theta_H}{V} \sum F_{H'} F_{H-H'} \quad (1)$$

donde  $H = (h, k, l)$ ,  $H'$  es un valor particular de  $H$ , y  $\theta_H$  depende de la forma del factor de difusión de los átomos.

Es evidente que, si en el sumatorio del segundo miembro aparece un término muy grande, debido a un producto de factores particulares,  $F_{H'}$  y  $F_{H-H'}$ , ambos grandes, este producto dominará el sumatorio y, por tanto, el signo de  $F_H$ .

Si consideramos un cristal centrosimétrico y llamamos  $S_H$  al signo de  $F_H$ , la relación anterior conduce a:

$$\begin{aligned} S_H &\approx S_{H'} S_{H-H'} \\ \text{o} & \\ S_{H-H'} &\approx S_H S_{H'} \end{aligned} \quad (2)$$

Hemos de tener en cuenta que éstas no son ecuaciones exactas sino sólo estadísticamente probables y suponen que los tres factores de estructura implicados tienen amplitudes grandes. El interés de la relación (2) es evidente ya

que, si por algún procedimiento podemos determinar los signos de unos cuantos factores de estructura, dicha ecuación puede utilizarse para engendrar más signos, los cuales a su vez pueden combinarse para engendrar más y así sucesivamente. En tanto se consideren factores de estructura de amplitudes grandes, estos signos serán probablemente correctos.

En 1955, Cochran (15) generalizó la fórmula (2) al caso de estructuras no centrosimétricas para deducir valores aproximados del ángulo de fase:

$$\phi_H \approx \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \quad (3)$$

de manera que si se conocen las fases de dos reflexiones,  $H'$  y  $H-H'$ , es posible tener una estimación de la fase de reflexión  $H$ . Cuando se dispone de varios pares de fases conocidas, que contribuyen a una misma fase desconocida, es posible combinarlas escribiendo:

$$\phi_H \approx \langle \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \rangle_{H'} \quad (4)$$

donde el corchete se refiere al promedio sobre todos los valores de  $H'$  para los que se satisface dicha ecuación.

Sobre la base de estos razonamientos, en 1956, Karle y Hauptman proponen la célebre fórmula de la tangente

$$\tan \phi_H \approx \frac{\langle |E_{H'}| |E_{H-H'}| \sin(\phi_{H'} + \phi_{H-H'}) \rangle_{H'}}{\langle |E_{H'}| |E_{H-H'}| \cos(\phi_{H'} + \phi_{H-H'}) \rangle_{H'}} \quad (5)$$

donde  $E_H$  son los denominados factores de estructura normalizados, definidos por

$$|E_H|^2 = \frac{|F_H|^2}{e \sum_j f_j}$$

siendo  $f_j$  los factores atómicos de difusión, y  $e$  un entero que depende de las extinciones sistemáticas del grupo espacial (16). Los valores de  $|E|$  se deducen, pues, de los de  $F$ , eliminando los efectos de vibración térmica y tratando cada átomo como si todos sus electrones estuviesen concentrados en un punto. Los valores de  $E$  se utilizan, en lugar de los de  $F$ , para deducir las relaciones de fase, porque sus magnitudes dependen sólo de las posiciones de los átomos y de sus números atómicos relativos.

En nuestro caso, los factores de estructura normalizados los obtuvimos a partir de los  $F_{hkl}$  puestos a escala absoluta. Este factor de escala se determinó mediante el método de Wilson (17), que nos da además información sobre el factor térmico promedio.

Es evidente que para poder aplicar las relaciones (3) y (4), hace falta disponer de algunas fases conocidas, lo que es factible puesto que  $|F|$  es independiente del origen elegido, pero no lo son las fases  $\phi$ .

En todos los grupos espaciales a que pertenecen las estructuras estudiadas (sistemas triclinico, monoclinico y rómbico) es preciso asignar fases al azar a tres reflexiones para definir el origen. Estas reflexiones han de elegirse de acuerdo con las normas siguientes:

- Ninguna de las tres reflexiones, cuyas fases vamos a asignar de forma arbitraria, puede ser del tipo  $h=\text{par}$ ,  $k=\text{par}$ ,  $l=\text{par}$ .
- La paridad de la segunda reflexión ha de ser diferente de la primera, es decir, que no pueden elegirse dos reflexiones de forma que  $h$ ,  $k$  y  $l$  tengan la misma paridad en las dos.
- La paridad de la tercera reflexión ha de ser diferente

de la de la primera, de la de la segunda y de cualquier combinación de ambas.

Las relaciones (4) y (5) constituyen en la actualidad los útiles matemáticos más empleados en la resolución de estructuras cristalinas por métodos directos. Entre los varios procedimientos que existen, están los denominados métodos de multisolución -así llamados porque generan una multiplicidad de soluciones posibles-, de los que hemos utilizado el conocido con el nombre de MULTAN, en el que se van estimando iterativamente las fases por aplicación únicamente de la fórmula de la tangente. La denominación de MULTAN (MULTiple TANGent-formula method) viene del nombre con el que se conoce un programa complejo de ordenador basado en dicho proceso. Nosotros hemos utilizado la versión del año 80, conocida por MULTAN80.(18).

Este método de multisolución necesita un número de fases de arranque asignadas a determinadas amplitudes de estructura. Además de las tres que definen el origen, y una más, posible para eliminar la enantiomorfa, hay que asignar como punto de partida, convenientemente elegida

A estas reflexiones tomadas como punto de arranque se les asignan consecutivamente las fases posibles, lo que da lugar a una multisolución del problema. La elección de la solución más probable debe hacerse en base a las distintas "figuras de mérito" (19).

Los pasos necesarios para aplicar lo descrito anteriormente son:

1. Obtención de las amplitudes de estructura F y E para todas las reflexiones posibles.
2. Selección de los E mayores a un valor determinado.

3. Asignación de las fases a estos E.
4. Aplicación iterativa de la fórmula de la tangente.
5. Elección de la solución más probable de entre las multisoluciones (figuras de mérito).
6. Interpretación de la solución más probable, lo que nos conduce en el caso más favorable a una solución aproximada del problema estructural y en general a un fragmento de la unidad asimétrica con el que iniciar el proceso iterativo de series de Fourier.

En la Tabla III.3 aparece la información correspondiente a los distintos compuestos estudiados.

Una vez resuelta la estructura aproximada, se procedió al afinamiento de los parámetros estructurales y a la localización de los átomos de hidrógeno.

### III.3. AFINADO DE LAS ESTRUCTURAS

Una vez determinadas las posiciones aproximadas de los átomos en el cristal, es preciso proceder al afinado de la estructura. Es éste un proceso en el que, variando de forma sistemática los parámetros atómicos, se trata de encontrar el mejor acuerdo posible entre las amplitudes de los factores de estructura observados con las de los calculados a partir de la estructura propuesta; proceso que se realiza mediante ciclos y se continúa hasta que la estructura converja a un estado en el que las desviaciones de los parámetros atómicos de un ciclo a otro sean despreciables respecto a los errores experimentales. Entre los métodos de afinado posibles, hay dos que son los más comúnmente utilizados, uno que implica la realización de síntesis de Fourier, y otro que es un proceso de mínimos cuadrados. Nosotros hemos usado este último.



Tabla III.3. Información obtenida del mejor conjunto de fases.

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
N° ref. con $ E  >  E_{min} $	232	358	230	286	374	242	300	340	298	256
$E_{min}$ .	1.469	1.688	1.408	1.562	1.598	1.702	1.506	1.716	1.654	1.745
Átomos no H encontrados	6	26	20	21	18	21	32	26	36	33
Porcentaje	75	100	100	68	86	84	82	72	97	85

Una característica esencial del método de mínimos cuadrados es que podemos asignar "pesos" diferentes a las medidas, según el grado de fiabilidad de las mismas. (El peso asignado a cada medida varía inversamente con su precisión; es inversamente proporcional al cuadrado de la desviación estandar).

El método consiste en minimizar la función D, dada por (19):

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

donde

$F_{obs}$ , son las amplitudes de los factores de estructura observados;

$F_{cal}$ , las de los correspondientes calculados, que se van obteniendo en cada ciclo;

$w$ , es el peso asignado a cada reflexión;

$K$ , el correspondiente factor de escala,

y la suma se extiende a todas las reflexiones independientes.

Para hacer mínima la función D, se hacen cero las derivadas parciales de D respecto de cada uno de los parámetros variables, que son:

1. las coordenadas  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ , de cada átomo  $i$ ;
2. los parámetros térmicos. En una primera fase del afinado, se consideran sólo los factores de temperatura isotrópicos -se supone que todos los átomos vibran esféricamente-; y en una segunda fase, se consideran los factores de temperatura anisotrópicos -se supone que cada átomo vibra elipsoidalmente-, viniendo dado en este caso el factor de temperatura por:

$$f_T = f_0 \exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)\}$$

Así, para una estructura de  $N$  átomos independientes, el número de parámetros a afinar será, en el caso más general,  $3N+6N+1 = 9N+1$ .

El índice de discrepancia  $R$ , o factor de acuerdo, indica el grado de fiabilidad para el modelo de estructura propuesto, y se define (19)

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

Mientras más bajo sea el valor de  $R$ , mayor será la confianza en el modelo de estructura calculado. Sin embargo, como es sabido, el valor de  $R$  es solamente un índice de la precisión de la estructura deducida, pero no necesariamente de su fiabilidad; esto es, indica de qué manera el modelo calculado se ajusta a los datos observados, pero no tiene en cuenta errores que se hayan podido producir en las medidas o en los cálculos, de tal forma que con un buen factor de acuerdo se puede llegar a un modelo de estructura poco fiable a pesar de su aparente alta precisión. Por esta razón, deberemos siempre ser críticos en la discusión de los parámetros estructurales obtenidos.

El proceso de afinado se ha realizado, en general, de la siguiente manera:

- afinado de las coordenadas de los átomos no hidrógenos, junto con los factores de temperatura isotrópicos;
- afinado de las coordenadas de los átomos no hidrógenos, junto con los factores de temperatura anisotrópicos.

Una vez realizado el afinado de los átomos no hidrógenos, se procedió a la búsqueda de las coordenadas de los

átomos de hidrógeno. Las posiciones teóricas esperadas para algunos átomos fueron comprobadas en mapas de Fourier diferencia, el resto de los hidrógenos se localizó directamente en el mapa.

Los átomos de hidrógeno con sus factores de temperatura isotrópicos se incluyen en el afinado como contribuyentes fijos. A cada hidrógeno se le asignó un factor de temperatura isotrópico igual al factor equivalente del átomo al que está unido (20).

Conocidas todas las posiciones de los átomos, se realizaron varios ciclos de afinado, anisotrópico para los átomos no hidrógenos y usando la contribución isotrópica de los átomos de hidrógeno.

Como indicamos anteriormente, la función de minimización lleva asignado un peso  $w_i$ , para cada observación. Los últimos ciclos de afinado anisotrópico para los átomos no hidrógenos, usando la contribución isotrópica de los hidrógenos, se hicieron aplicando el esquema de pesado unidad. Los índices de desacuerdo encontrados para cada compuesto aparecen en la Tabla III.2.

Los parámetros determinados: posiciones atómicas y factores térmicos de las estructuras resueltas, para cada compuesto se incluyen en el Apéndice I.

IV. GEOMETRIA MOLECULAR Y EMPAQUETAMIENTO  
CRISTALINO

#### IV. GEOMETRIA MOLECULAR Y EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO

En este apartado describimos conjuntamente los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos estudiados, abordando las características configuracionales y conformacionales de la molécula.

Para poder comparar la geometría molecular de dichos compuestos, hemos agrupado las longitudes y ángulos de enlace y planos por grupos y anillos característicos, obteniendo para cada magnitud químicamente independiente valores promedios con sus correspondientes desviaciones estándares.

Las figuras IV.1 a IV.10 muestran imágenes de la geometría de la molécula de cada uno de los compuestos estudiados, con la identificación de los átomos que la constituyen, excluyendo los átomos de hidrógeno. En las mismas, se detallan las longitudes y ángulos de enlace para cada molécula.

En las tablas que figuran en este capítulo, se ha cambiado la denominación de los átomos de las figuras IV.1 a IV.10, con el fin de poder comparar los resultados. Los valores promedios y las desviaciones estándares se han obtenido mediante las siguientes expresiones (21)

$$\langle x \rangle = (\sum x_i / \sigma_i^2) / \sum 1 / \sigma_i^2 \quad \sigma = 1 / (\sum 1 / \sigma_i^2)^{1/2}$$

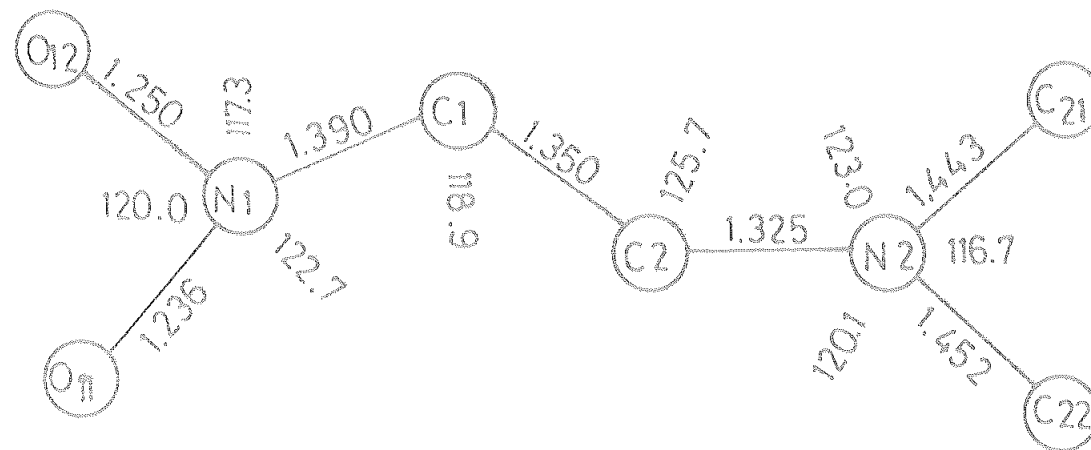


Figura IV.1. Compuesto I

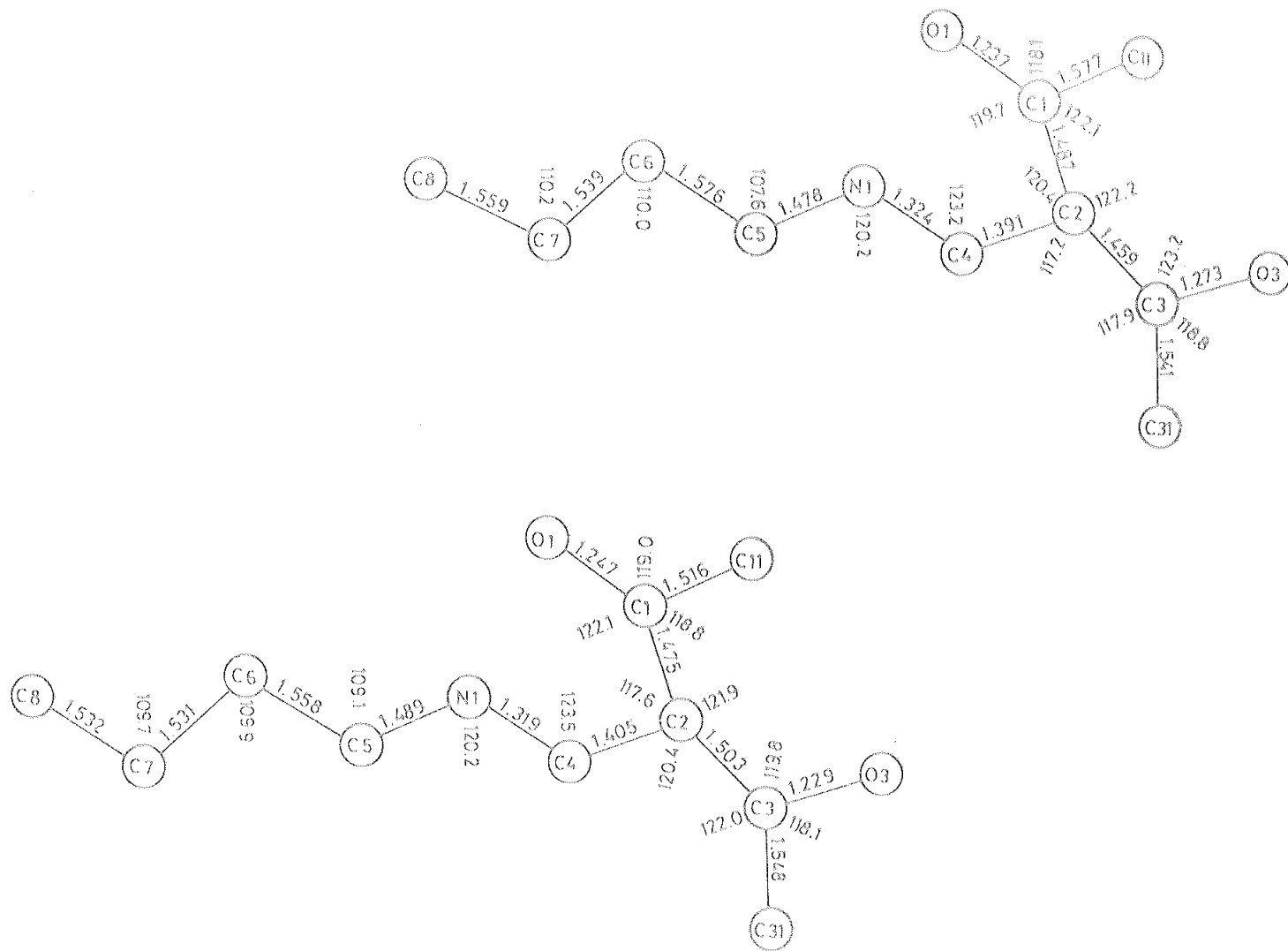


Figura IV.2. Compuesto II



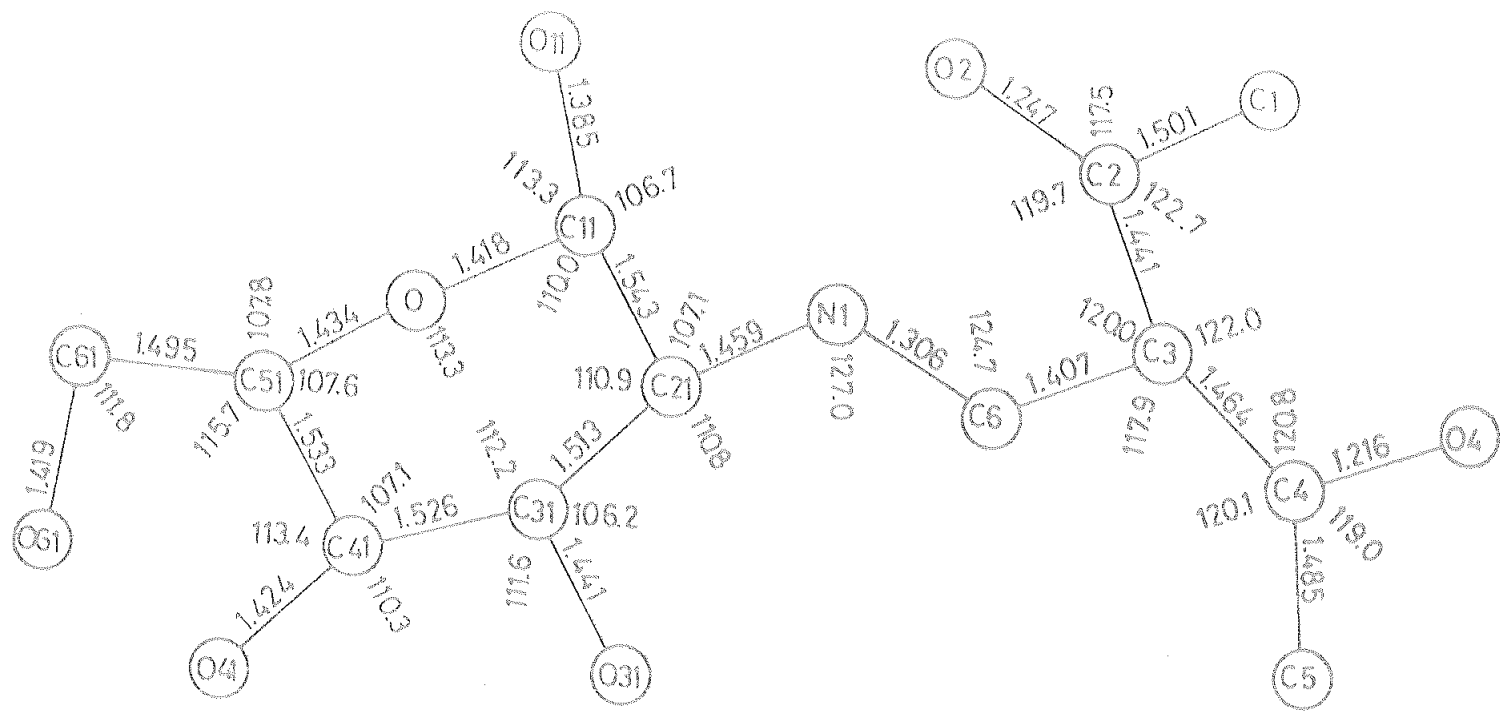
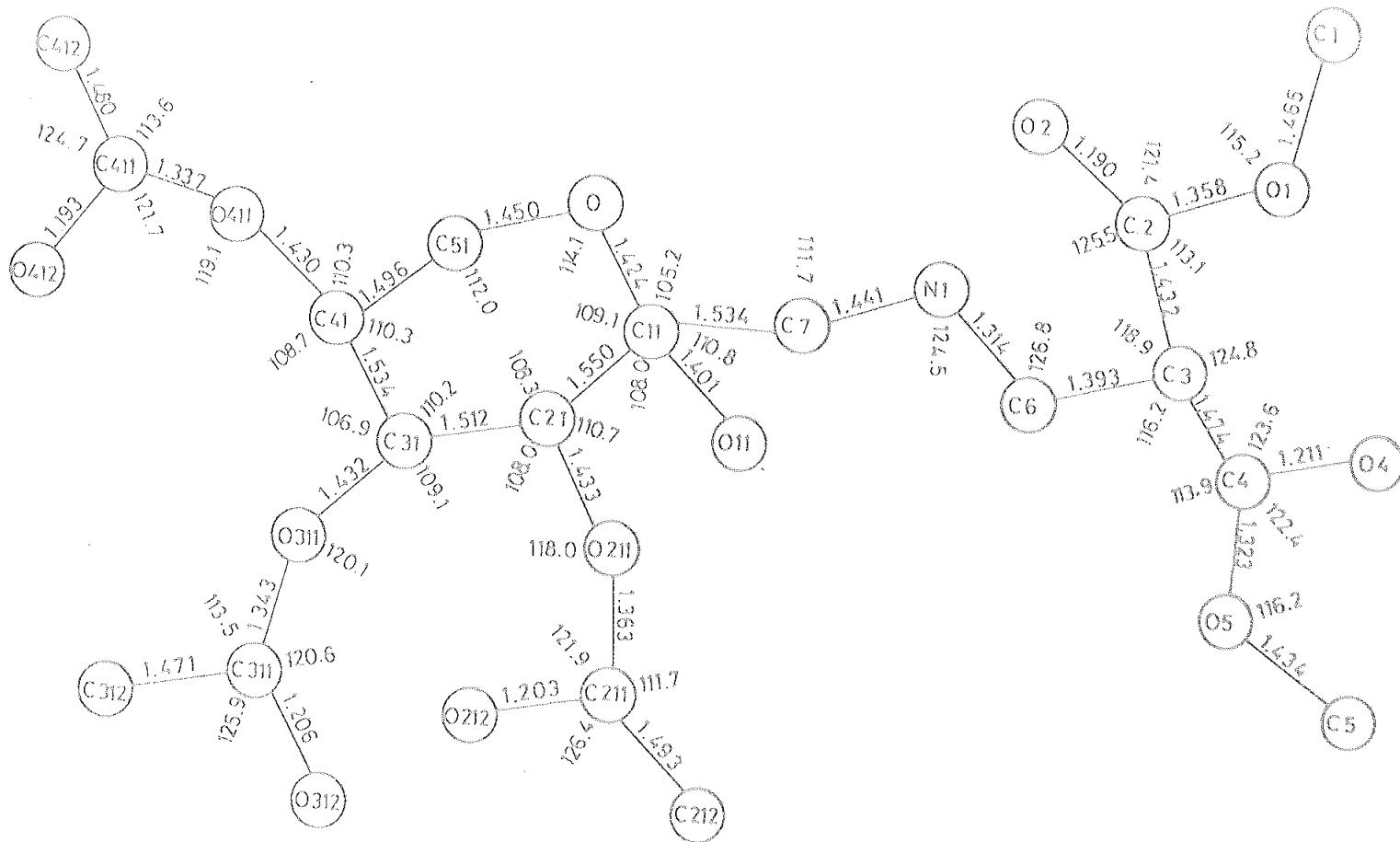
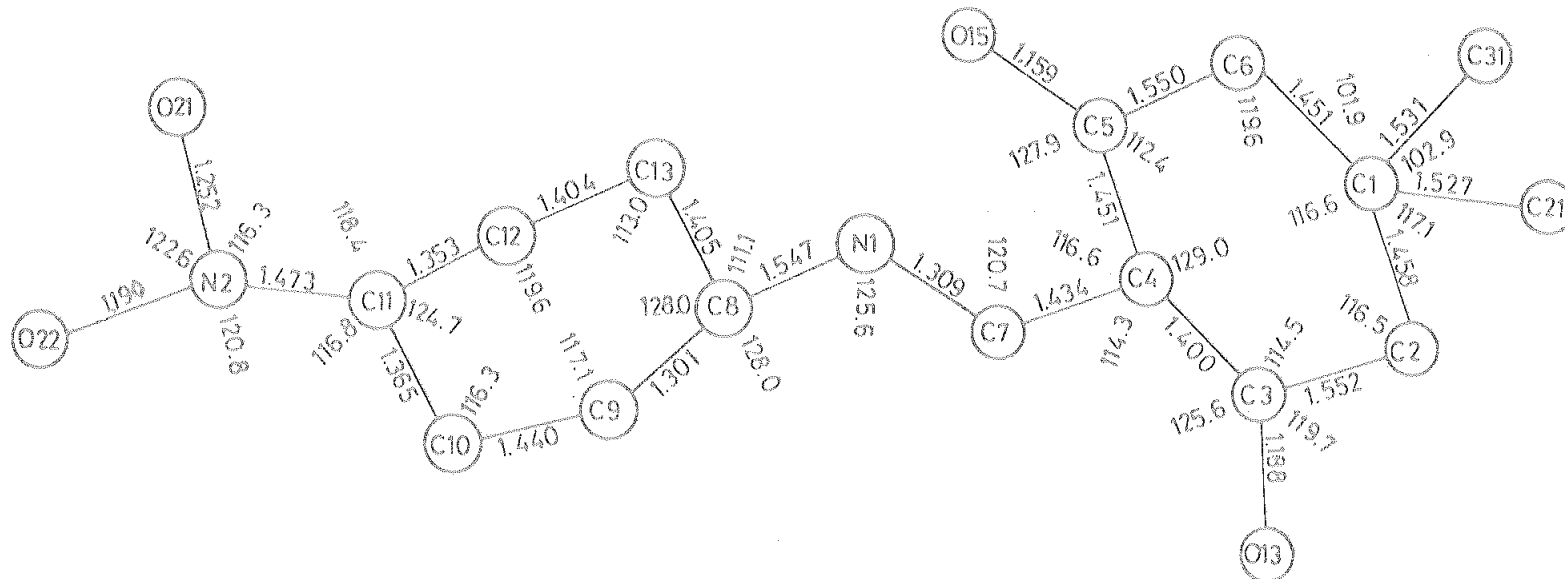


Figura IV.3. Compuesto III



C(2)-C(1)-C(7) = 112.3  
 O(1)-C(1)-O = 111.4

Figura IV.4. Compuesto IV.



C2-C1-C31=106.5  
 C21-C1-C6=112.2

Figura IV.5. Compuesto V.

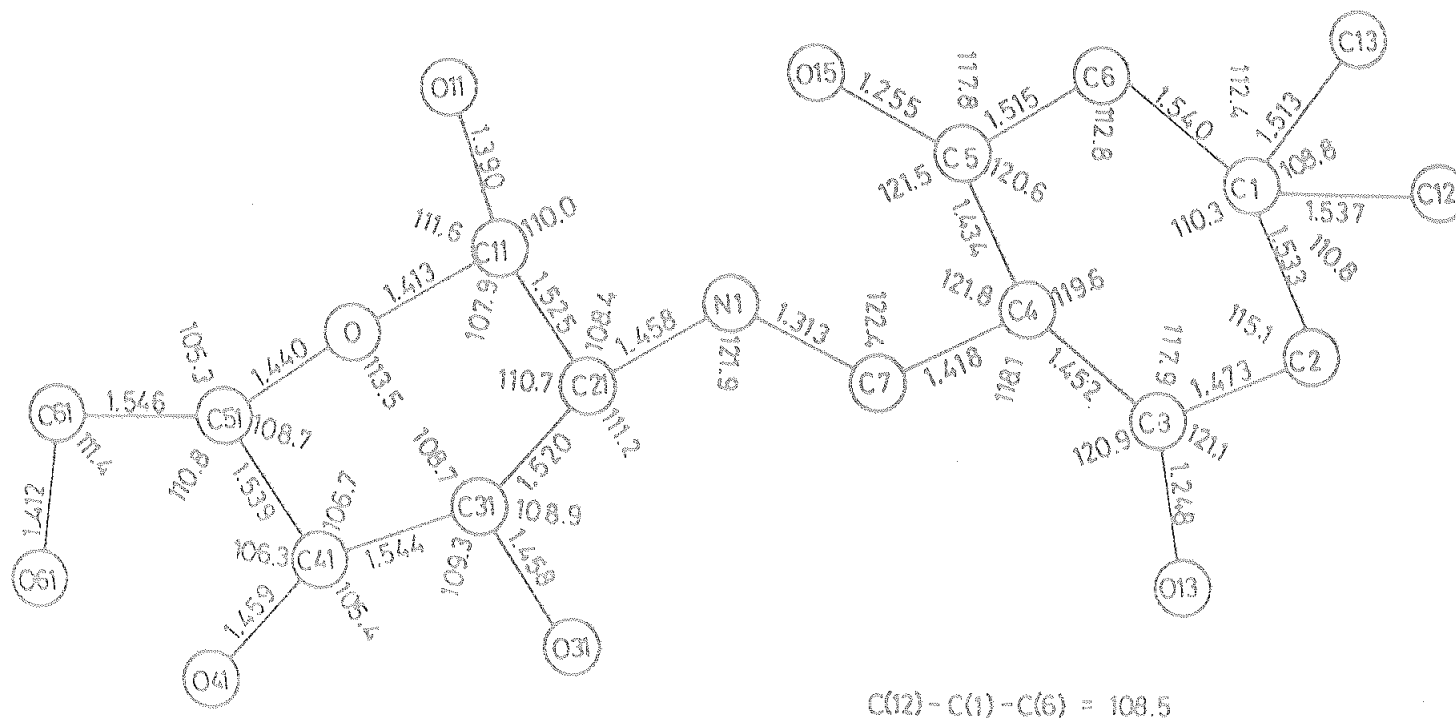


Figura IV.6. Compuesto VI.

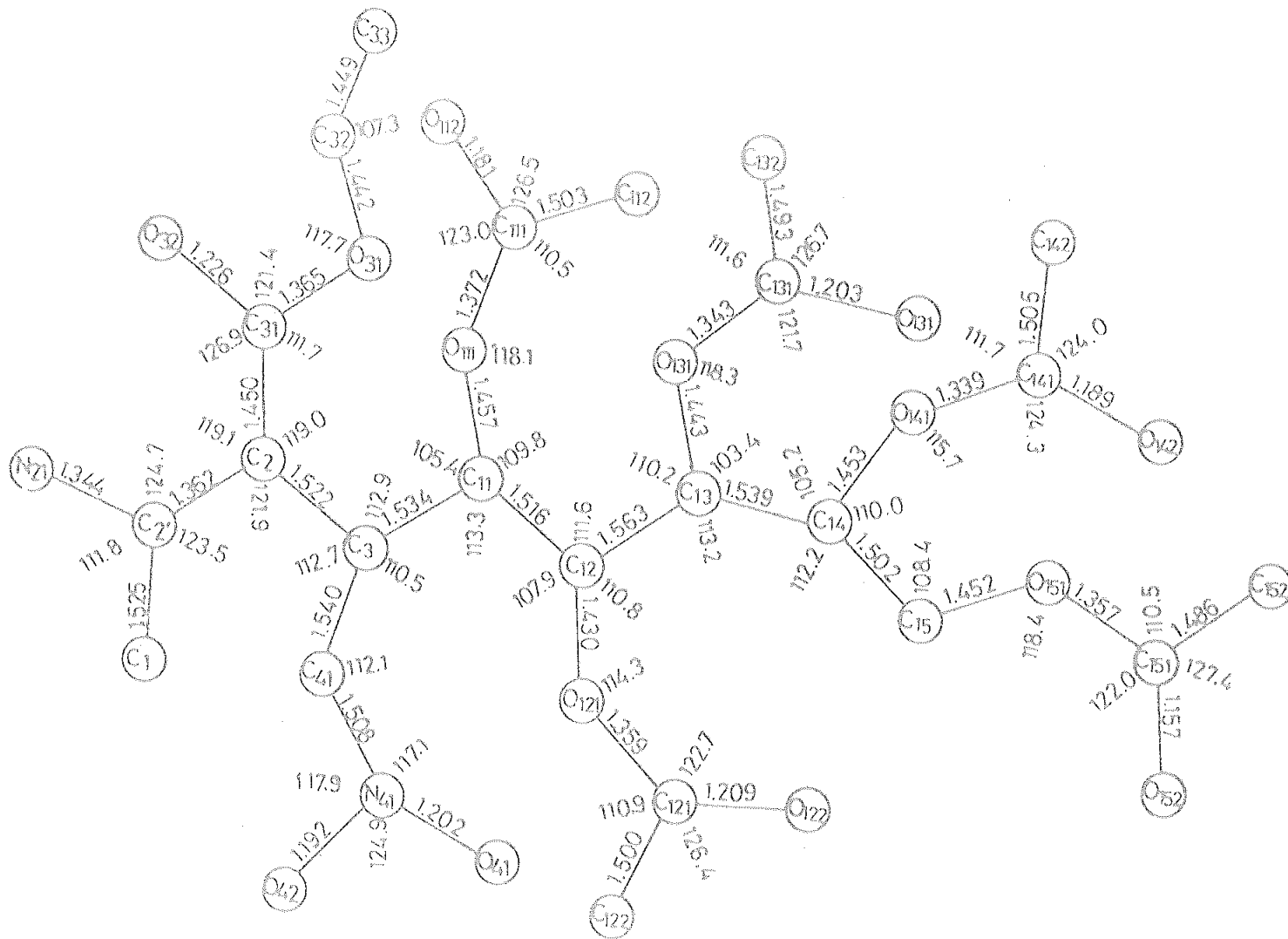


Figura IV.7. Compuesto VII

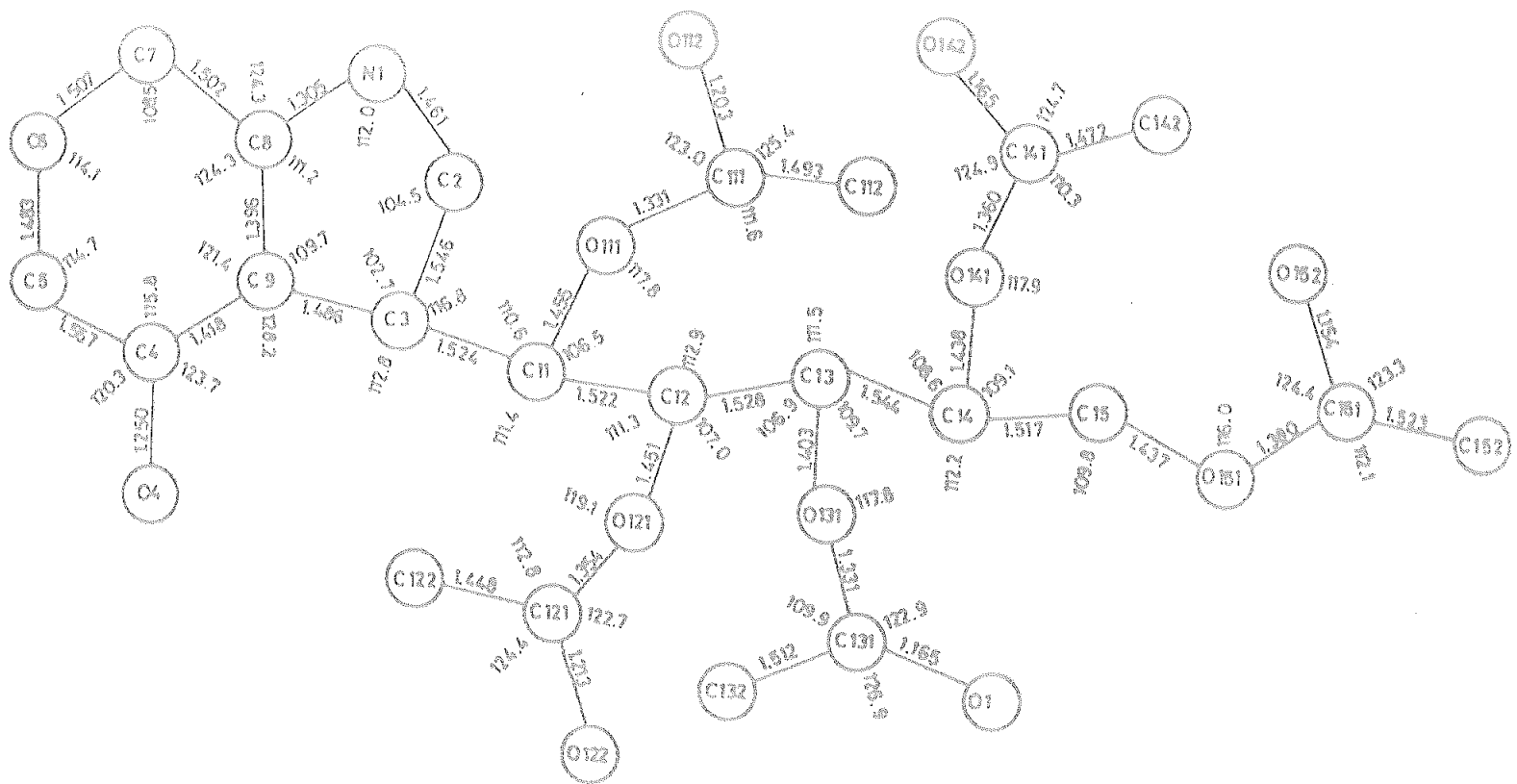


Figura IV.8. Compuesto VIII.

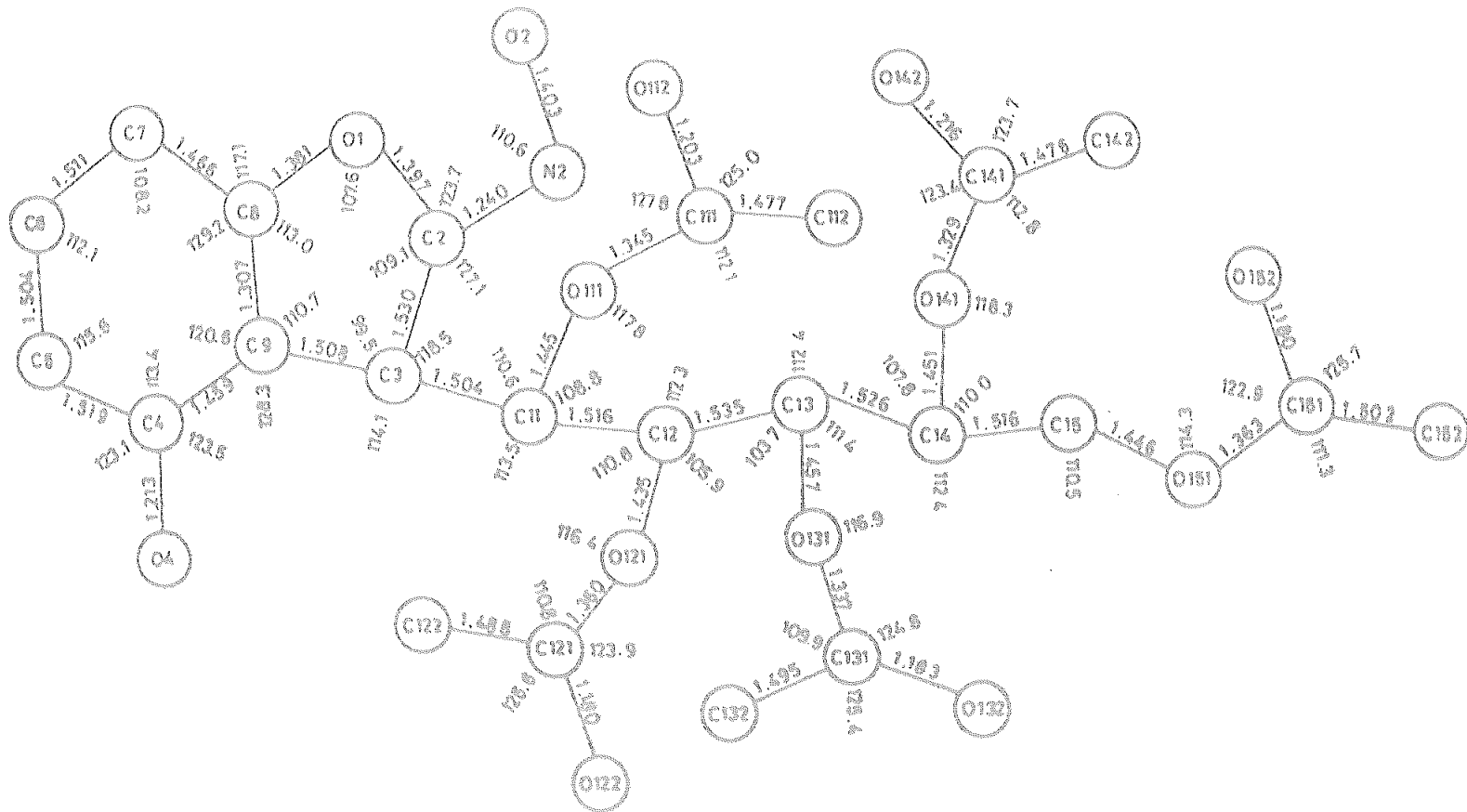


Figura IV.9. Compuesto IX.

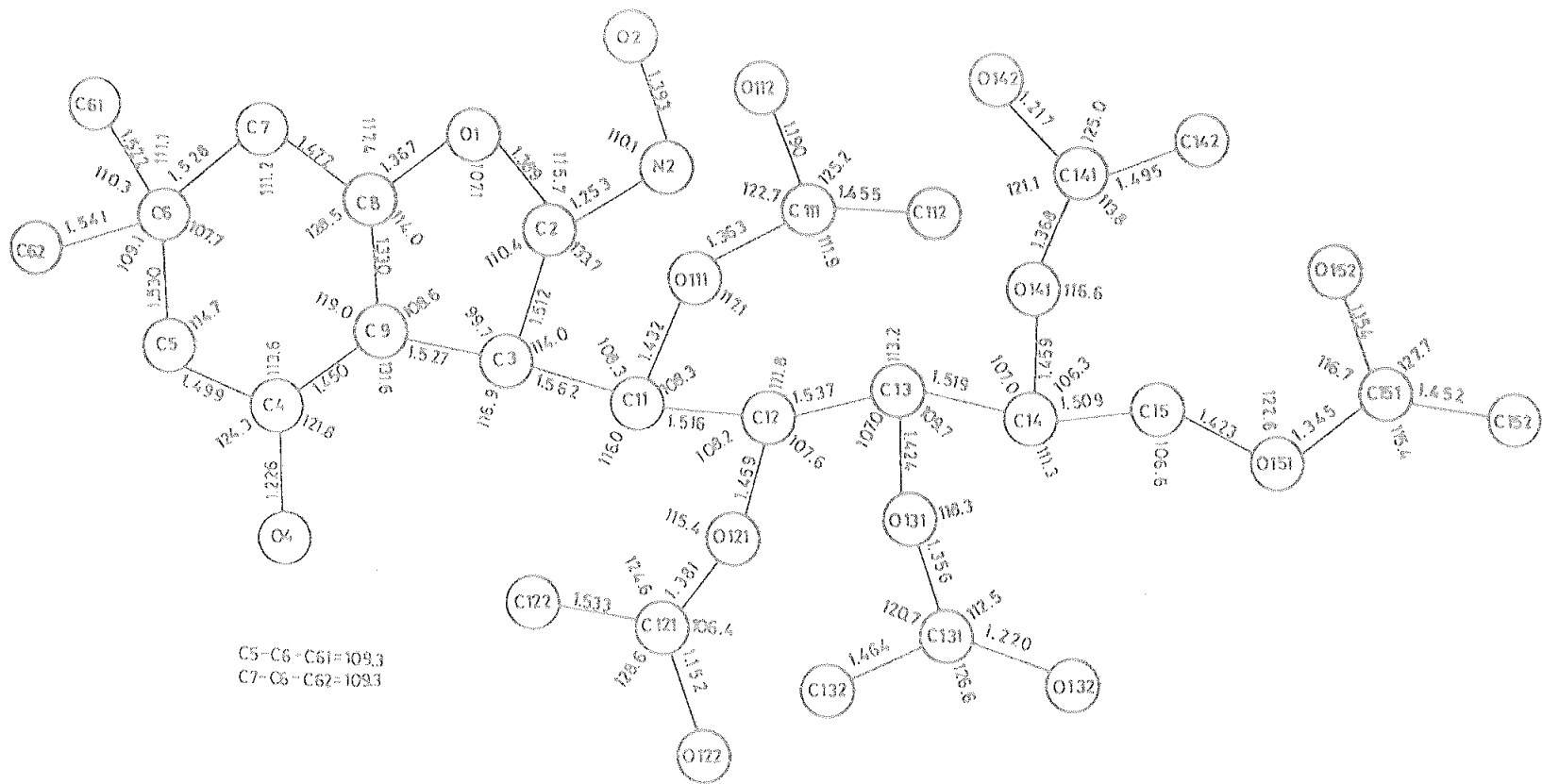


Figura IV.10. Compuesto X.



#### IV.1. LONGITUDES Y ANGULOS DE ENLACE

##### -Distancias C-H y O-H

Los valores de las distancias C-H encontrados para las doce estructuras, se hallan en el intervalo 0.88(2)-1.10(2)Å con un valor promedio de 0.99(2)Å, mientras que para las distancias O-H el valor promedio es 0.96(2)Å, dentro del intervalo 0.90(2)-1.08(2)Å.

##### -Sistema conjugado

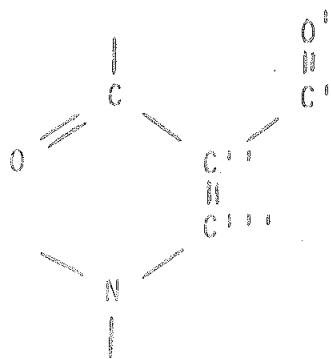
En la tabla IV.1. se detallan los valores de las longitudes y ángulos de enlace del sistema conjugado "enamínica" junto a sus respectivos valores promedios; en ella aparecen algunos huecos que corresponden a los compuestos VII, VIII, IX, X, XI y XII donde dicho sistema conjugado, contiene un sólo grupo cetónico.

En el cálculo del promedio no se han incluido los compuestos I, IX y X por tratarse de sistemas conjugados diferentes:  $N-C=C-N \cong \overset{O}{\parallel}$  para el compuesto I, y  $-O-C=C=C=O$  para los compuestos IX y X. Tampoco se ha promediado el ángulo  $N-C''-C''$  del compuesto VIII que, por pertenecer al ciclo-penteno, afecta considerablemente su valor; pero, como puede observarse, este ángulo concuerda con los valores encontrados para los compuestos IX y X, igualmente ciclados.

Los resultados indican que la estereoquímica del enlace  $-C=C-$  en el compuesto I es trans (E), y los valores encontrados para las distancias C-N, de 1.390(3) y 1.325(3)Å, y para N-O, de 1.250(3) y 1.236(3)Å, ponen de manifiesto el carácter de doble enlace parcial. El hecho de que la suma de los tres ángulos en los nitrógenos, sea aproximadamente 360° para cada uno de ellos, nos indica que dichos nitrógenos son coplanares con los tres átomos a los que están unidos,

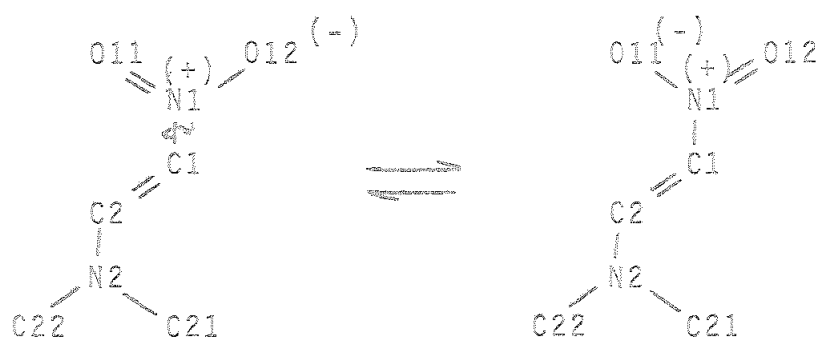
Tabla IV.1. Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) del sistema conjugado.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
N -C <sup>''''</sup>	1.325(3)	1.321(8)	1.306(5)	1.314(13)	1.310(10)	1.314(11)	1.355(8)
O -C	---	1.242(9)	1.247(6)	1.190(14)	1.170(11)	1.255(11)	1.261(8)
C -C <sup>''</sup>	---	1.481(10)	1.441(9)	1.432(15)	1.400(11)	1.434(16)	1.449(9)
C <sup>''</sup> -C <sup>''''</sup>	1.350(3)	1.398(9)	1.407(9)	1.393(15)	1.434(11)	1.418(14)	1.399(9)
C <sup>''</sup> -C <sup>'</sup>	---	1.481(10)	1.464(6)	1.474(14)	1.415(10)	1.453(12)	---
C <sup>'</sup> -O <sup>'</sup>	---	1.251(11)	1.216(9)	1.211(14)	1.188(10)	1.248(16)	---
N -C <sup>''''</sup> -C <sup>''</sup>	125.7(2)	123.4(6)	124.7(4)	126.8(8)	120.7(8)	122.4(9)	122.1(6)
C <sup>''''</sup> -C <sup>''</sup> -C	118.9(2)	119.0(6)	120.0(5)	118.9(9)	116.6(9)	121.8(9)	118.8(6)
C <sup>''</sup> -C -O	---	120.9(7)	119.7(5)	125.5(10)	127.9(9)	121.5(9)	124.6(7)
C <sup>''''</sup> -C <sup>''</sup> -C <sup>'</sup>	---	118.8(6)	117.9(4)	116.1(9)	114.3(8)	118.1(10)	---
C <sup>''</sup> -C <sup>'</sup> -O <sup>'</sup>	---	121.5(7)	120.8(5)	123.6(10)	125.7(9)	120.9(10)	---
C -C <sup>''</sup> -C <sup>'</sup>	---	122.1(6)	122.0(5)	124.8(10)	129.0(9)	119.6(9)	---

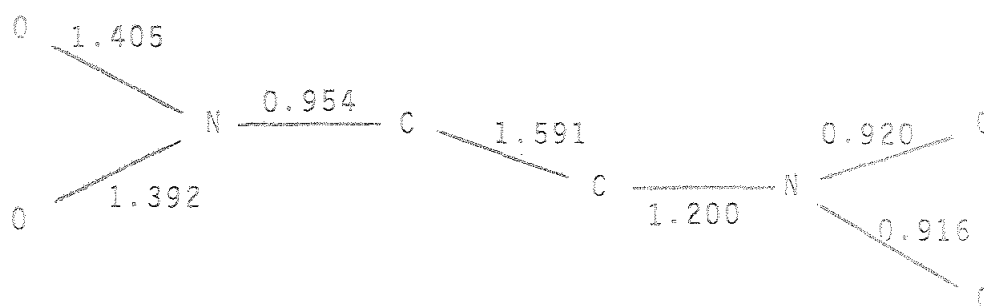




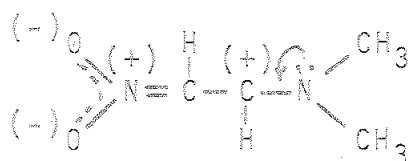
como veremos al estudiar los planos moleculares. También nos muestra que el estado de hibridación de los N es  $sp^2$ . El ángulo de torsión alrededor del enlace C=C es  $-179.1(2)^\circ$ . Dadas las diferencias significativas de los valores encontrados con los que figuran en la bibliografía para los simples y dobles enlaces, hemos de concluir que la molécula no puede expresarse satisfactoriamente por una sola fórmula canónica, sino que su estructura se halla entre las dos posibles formas mesoméricas siguientes:



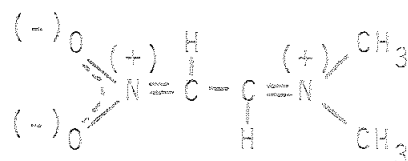
Por otra parte, los valores de los órdenes de enlace calculados ponen de manifiesto una deslocalización electrónica de la que el grupo nitro, principal aceptor de electrones, es el responsable más directo.



Teniendo en cuenta que esto afecta a la configuración electrónica de la molécula, y especialmente al enlace C=C, las dos formas (1) y (2), que indicamos a continuación, deben contribuir al estado electrónico de la misma.



(1)

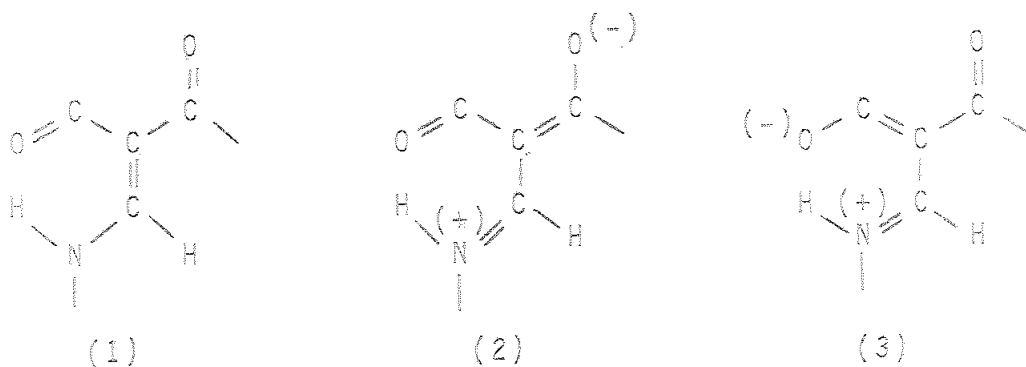


(2)

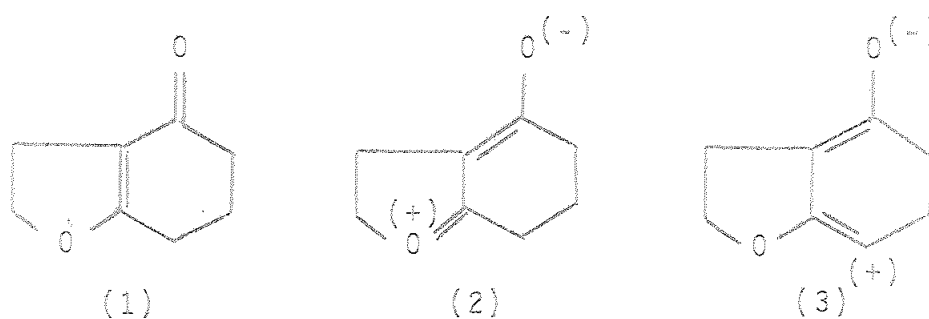
La forma (1) se explica por el acortamiento de la distancia C-N y el alargamiento de las N-O, con la localización de una carga positiva en el N del grupo nitro. La forma (2) es consistente con el acortamiento de la distancia C-N (amino), lo que deja al N correspondiente con una deficiencia de carga y origina un ligero acortamiento de distancias en los enlaces N-CH<sub>3</sub>.

Las dimensiones moleculares encontradas para los compuestos II, III, IV, V, VI y VII, por una parte, y para los compuestos XI y XII, por otra, (Tabla IV.1.), nos inducen a pensar en la existencia de una deslocalización electrónica en la que interviene como donador el N del grupo amino y como aceptores los grupos carbonilos. El promedio de las distancias de los enlaces C=C, encontradas en estos compuestos, de 1.401(4)Å (rango 1.362 a 1.434Å), es mucho mayor que el valor 1.336(2)Å encontrado para el etileno.(22). Existe un acortamiento de la distancia N-C'', cuyo valor medio es de 1.322(3)Å (rango 1.306 a 1.355Å), bastante apreciable comparado con 1.452(2)Å, que es el valor para el enlace N-Csp<sup>2</sup>. (23). Asimismo, los valores medios de las distancias C-C' y C'-C'', de 1.438(4)Å (rango 1.400 a 1.481Å) y 1.458(4) de (rango 1.415 a 1.481Å), respectivamente, son más cortos que el de 1.487(5)Å, encontrado para el simple enlace Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup>. (24). Análogamente a lo indicado en el compuesto I, resulta imposible expresar el grupo conjugado enaminona por una sola

fórmula que muestre la deslocalización electrónica, pero si podemos considerarlo como un híbrido resonante de (1), (2) y (3)

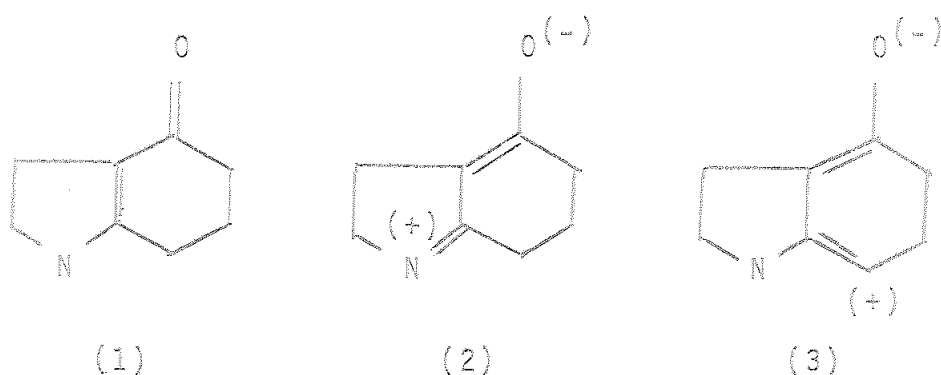


En los compuestos IX y X, el sistema resonante es de la forma  $-O-C=C-C=O$ , que difiere de los anteriores sólo en que el grupo NH ha sido sustituido en él por oxígeno. Los valores de las distancias C=C, C-C, C=O y C-O, que se detallan en la tabla IV.1, muestran diferencias significativas con los hallados en la bibliografía (25), lo que nos hace pensar en una marcada deslocalización electrónica. En dichos compuestos, el grupo molecular afectado por dicha deslocalización puede considerarse como un híbrido de las formas resonantes (1), (2) y (3)



Como puede observarse, el carbono en posición "para" con el grupo carbonilo también se encuentra afectado por dicha deslocalización.

En el compuesto VIII también aparece, como en todos los compuestos que poseen un grupo enamino, una marcada deslocalización electrónica. Los valores de las longitudes de enlace que figuran en la tabla IV.1. muestran variaciones significativas con los que aparecen en la bibliografía para estos tipos de enlaces. Por tanto, aquí también se pone de manifiesto la deslocalización electrónica, con la contribución de las tres formas resonantes siguientes:



Al igual que en los compuestos IX y X, el carbono en posición "para" con el grupo carbonilo también está afectado por dicha deslocalización.

Hay que hacer notar que el ángulo de torsión promedio alrededor del enlace C=C es  $178.5(9)^\circ$  (rango  $175.5$  a  $179.4^\circ$ ).

#### -Azúcares de cadena abierta y cerrada

Con el fin de comparar las longitudes y ángulos de enlace de las cadenas de azúcares de los compuestos VII, VIII, IX, X, XI y XII, se muestran juntos en la tabla IV.2. así como los valores promedios y sus correspondientes valores estándares. Como se observa en dicha tabla, las longitudes y ángulos de enlace de las cadenas de azúcares no presentan ninguna anomalía, y los valores promedios hallados concuerdan con los encontrados en compuestos análogos (26).

Tabla IV.2. Longitudes ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) de las cadenas abiertas de azúcares.

	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Promedio
C 3-C11	1.534( 8)	1.558(14)	1.540(8)	1.562(11)	1.536(8)	1.549(9)	1.543(4)
C11-C12	1.516( 9)	1.495(11)	1.516(9)	1.516(11)	1.529(9)	1.518(8)	1.516(4)
C12-C13	1.563( 9)	1.550(14)	1.536(8)	1.537(10)	1.522(8)	1.581(8)	1.548(4)
C13-C14	1.539( 8)	1.572(12)	1.526(9)	1.519(11)	1.533(9)	1.515(9)	1.532(4)
C14-C15	1.502(10)	1.475(14)	1.516(9)	1.509(13)	1.495(9)	1.531(8)	1.513(4)
C 2-C 3-C11	---	116.0(9)	118.5(5)	114.0(6)	---	---	116.5(4)
C 9-C 3-C11	---	111.5(8)	114.1(5)	116.9(8)	---	---	114.1(4)
C 3-C11-C12	113.3(5)	111.5(9)	113.5(5)	116.0(6)	114.0(4)	112.7(5)	113.6(3)
C11-C12-C13	111.6(5)	110.7(8)	112.3(5)	111.8(6)	111.3(5)	111.1(5)	111.5(3)
C12-C13-C14	113.2(4)	112.7(8)	112.4(5)	113.2(6)	116.5(5)	112.7(5)	113.5(3)
C13-C14-C15	112.2(5)	113.7(9)	112.4(5)	111.3(7)	109.2(5)	111.7(4)	111.5(3)



En la tabla IV.3. figuran, asimismo, los correspondientes valores para los ciclos de azúcar de los compuestos III, IV y VI, observándose una buena concordancia en las longitudes y ángulos de enlace de los tres compuestos que contienen este anillo, así como con las halladas en la bibliografía (27). La distancia C(51)-O, de  $1.441(11)\text{Å}$ , es  $0.038\text{Å}$  mayor que la del enlace C(11)-O; esta significativa asimetría es debida al efecto anomérico, característico del grupo piranósico, (28,29).

#### -Radicales acetoxilos

Las longitudes y ángulos de enlace de los radicales acetoxilos, así como los valores promedios y sus desviaciones estandarizadas aparecen en la tabla IV.4. para los compuestos IV, VII, VIII, IX, X, XI y XII. Dichos valores promedios son semejantes a los observados por Schweizer y Dunitz (30). En la tabla se aprecia una ligera variación de los ángulos de enlace para el compuesto IV, lo que indica que estos acetoxilos, al estar unidos a un anillo piranósico, están influenciados por las fuerzas de empaquetamiento o impedimentos estéricos, como veremos más adelante.

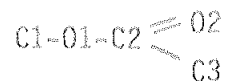
#### -Anillos de ciclohexeno, hidrofureno-oxima e hidropirrol

Los anillos de ciclohexeno presentan la geometría característica de los mismos. Las longitudes y ángulos de enlace, así como los valores promedios y sus desviaciones estandarizadas para los compuestos VIII, IX y X, que contienen estos anillos, se muestran en la tabla IV.5. En ella observamos algunas discrepancias que son debidas, como ya hemos apuntado, a la influencia que el sistema conjugado tiene sobre las mismas. Otro factor que también influye en dichas longitudes y ángulos es el hecho de que el heteroátomo del anillo de cinco miembros unido al ciclohexeno sea N en lu-

Tabla IV.3. Longitudes ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) de los anillos piranósicos.

	III	IV	VI	Promedio
O11 - C11	1.418(7)	1.401(13)	1.390(15)	1.410(6)
C11 - C21	1.543(7)	1.550(14)	1.525(11)	1.539(6)
C21 - C31	1.513(9)	1.512(16)	1.520(13)	1.514(7)
C31 - C41	1.526(7)	1.534(15)	1.544(15)	1.529(6)
C41 - C51	1.533(6)	1.496(15)	1.539(15)	1.529(6)
C51 - O	1.434(10)	1.450(15)	1.440(12)	1.439(7)
C11 - O - C51	113.3(5)	114.1(8)	113.5(8)	113.5(4)
O - C11 - C21	110.0(3)	109.1(8)	107.9(9)	109.7(3)
C11 - C21 - C31	110.9(3)	108.3(9)	110.7(7)	110.6(3)
C21 - C31 - C41	112.2(4)	110.2(9)	108.7(8)	111.3(4)
C31 - C41 - C51	107.1(3)	110.3(9)	106.7(8)	107.3(3)
C41 - C51 - O	107.6(4)	112.0(10)	108.7(7)	108.3(4)

Tabla IV.4. Longitudes ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) de los radicales acetoxilos.



	IV	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Promedio
C1-O1	1.431(11)	1.445( 9)	1.436(12)	1.446( 7)	1.439(10)	1.456( 8)	1.452(10)	1.444(4)
O1-C2	1.348(12)	1.354( 9)	1.350(14)	1.346( 8)	1.366(12)	1.363( 9)	1.365( 9)	1.355(4)
C2-O2	1.201(13)	1.187(10)	1.180(16)	1.192( 9)	1.187(15)	1.191(10)	1.190( 9)	1.190(4)
C3-C3	1.481(14)	1.497(10)	1.490(16)	1.487(12)	1.479(16)	1.498(11)	1.511( 9)	1.495(5)
C1-O1-C2	119.1(8)	116.9(5)	117.6( 9)	116.7(5)	118.0( 8)	116.5(5)	116.9(9)	117.1(3)
O1-C2-O2	121.4(9)	122.3(6)	123.8( 9)	124.5(6)	119.6( 9)	123.4(7)	121.6(8)	122.6(4)
O1-C2-C3	112.9(9)	111.0(5)	111.3(10)	111.3(6)	113.6( 9)	110.6(6)	111.1(9)	111.7(3)
O2-C2-C3	125.7(9)	126.2(8)	124.9(10)	125.0(7)	126.6(10)	125.8(7)	127.1(8)	125.8(3)

Estos datos corresponden a la media de los valores de éstos radicales en cada compuesto.

Tabla IV.5. Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) de los grupos ciclohexenos.

	VIII	IX	X	Promedio
04-C4	1.250(14)	1.213( 9)	1.226(10)	1.224(6)
C4-C5	1.557(13)	1.519(11)	1.499(13)	1.524(7)
C5-C6	1.483(14)	1.504(13)	1.530(14)	1.505(8)
C6-C7	1.507(15)	1.511(12)	1.528(15)	1.514(8)
C7-C8	1.507(13)	1.466(11)	1.472(14)	1.480(8)
C8-C9	1.396(15)	1.307(10)	1.330(12)	1.332(7)
C9-C4	1.418(16)	1.459(10)	1.450(12)	1.448(7)
04-C4-C5	120.3(10)	123.1(6)	124.3(8)	122.9(5)
04-C4-C9	123.7(10)	123.5(7)	121.8(7)	122.8(5)
C5-C4-C9	115.8(10)	113.4(6)	113.6(7)	113.8(4)
C4-C5-C6	114.7(11)	115.5(7)	114.7(8)	115.0(5)
C5-C6-C7	114.1(11)	112.1(8)	107.7(8)	---
C6-C7-C8	108.5(11)	108.2(7)	111.2(8)	108.3(5)
C7-C8-C9	124.3(10)	129.2(6)	128.5(8)	128.0(5)
C8-C9-C4	121.4(10)	120.6(6)	119.0(7)	120.1(5)

gar de 0.

En la tabla IV.6. se muestran los valores de las longitudes y ángulos de enlace con sus promedios y desviaciones estandar para el hidrofureno-oxima y el hidropirrol. En esta tabla, puede apreciarse que no se presentan distorsiones significativas respecto a los compuestos IX y X si bien, como cabía esperar en el compuesto VIII, se observa una variación en las longitudes y ángulos que implican al heteroátomo, lo que repercute considerablemente en las restantes.

Los valores correspondientes para C2-N2 y N2-O2 están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía (31,32) Estos valores, junto con el pequeño valor del factor térmico de los átomos N2 y O2, muestran que sólo uno de los isómeros (Z) está presente en el cristal.

#### -Radicales nitrometilos, metoxi- y etoxi- carbonilos

Las longitudes y ángulos de enlace de estos radicales se muestran en la tabla IV.7. En ella se observa que los valores encontrados para el compuesto I difieren considerablemente de los hallados para los VII, XI y XII, lo que nos indica la presencia del sistema resonante con la consiguiente deslocalización electrónica y su enorme influencia en dichos valores. No obstante, las distancias y ángulos de este grupo nitro se muestran de acuerdo con los análogos encontrados en la nitromalonamida (33,34).

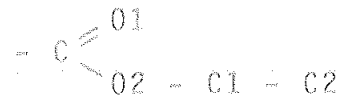
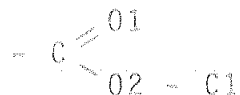
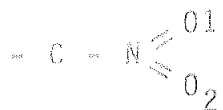
Respecto a los grupos metoxi- y etoxi-carbonilos, también se observan ligeras diferencias, debidas probablemente a impedimentos estéricos al ser dichos grupos sustituyentes de azúcares de cadenas abiertas y cerradas.

Tabla IV.6. Longitudes ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace del hidrofurano oxima e hidropirrol.

	VIII	IX	X	Promedio
O2-N2	---	1.403( 8)	1.393(11)	1.399(7)
N2-C2	---	1.240( 9)	1.253(11)	1.245(7)
N1-C2	1.461(12)	---	---	---
O1-C2	---	1.397( 8)	1.389(10)	1.393(7)
C2-C3	1.546(15)	1.530( 9)	1.512(11)	1.526(7)
C3-C9	1.486(12)	1.508( 9)	1.527(11)	1.508(6)
C9-C8	1.396(14)	1.307(10)	1.330(12)	1.334(7)
C8-O1	---	1.381(10)	1.367(10)	1.374(7)
C8-N1	1.305(15)	---	---	---
C2-O1-C8	---	107.6(5)	107.1(6)	107.3(4)
C2-N1-C8	112.0(10)	---	---	---
O1-C8-C9	---	113.0(6)	114.0(8)	113.3(5)
N1-C8-C9	111.2( 9)	---	---	---
C8-C9-C3	109.7( 9)	110.7(6)	108.6(7)	109.7(4)
C9-C3-C2	102.2( 9)	99.5(5)	99.7(9)	100.0(4)
C3-C2-O1	---	109.1(5)	110.4(6)	109.6(4)
C3-C2-N1	104.5( 8)	---	---	---
O1-C2-N2	---	123.7(6)	115.7(7)	
C3-C2-N2	---	127.1(6)	133.7(8)	
C2-N2-O2	---	110.6(6)	110.1(7)	110.3(5)

Tabla IV.7. Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) de los radicales nitrometilo, metoxi- y etoxi-carbonilos.

	I	VII	XI	XII	IV	Promedio
C - N	1.390(3)	1.508(8)	1.512(10)	1.551(9)	----	1.423(3)
N - O1	1.236(3)	1.202(9)	1.225(12)	1.220(10)	----	1.231(3)
N - O2	1.250(3)	1.192(9)	1.185(11)	1.217(9)	----	1.238(3)
C - N - O1	122.7(2)	117.1(7)	116.5(8)	117.7(7)	----	121.6(2)
C - N - O2	117.3(2)	117.9(6)	117.6(8)	118.1(7)	----	117.4(2)
O1 - N - O2	120.0(2)	124.9(8)	125.9(9)	124.3(8)	----	120.7(2)
C - O1	----	1.226(8)	1.228(9)	1.262(8)	1.201(7)	1.227(4)
C - O2	----	1.365(7)	1.370(8)	1.358(7)	1.341(7)	1.357(4)
O2 - C1	----	1.442(7)	1.455(8)	1.492(7)	1.450(7)	1.460(4)
C1 - C2	-----	1.449(11)	1.413(14)	----	----	1.435(9)
O1 - C - O2		121.4(6)	118.8(7)	120.2(6)	121.9(6)	120.4(2)
C - O2 - C1		117.7(5)	117.5(6)	118.3(6)	115.7(6)	117.3(3)
O2 - C1 - C2	----	107.3(7)	108.6(8)	----	----	107.8(6)



## IV.2. PLANOS MOLECULARES

En el compuesto I la molécula como un todo es aproximadamente plana, con una desviación máxima del plano cuadrático medio, de los átomos no H, de 0.035Å (coeficientes: A=-0.609, B=-0.781, C=-0.135, D=-0.238.

En los compuestos II y III, el grupo diacetilvinilamino  $N-C=C-(COCH_3)_2$  es plano, si se exceptúa el acetilo en posición Z ("cis") con el grupo NH, girados 1.9(9) y 9.4(4)°, respectivamente (figuras IV.2 y IV.3). Esta distorsión se debe a la formación, como veremos más adelante, de dos puentes de hidrógeno intramoleculares, uno de ellos entre los grupos NH y CO en Z, con la consiguiente formación del anillo de quelato, y el otro entre los grupos  $CH_3$  y CO en Z, por tanto, los dobles enlaces adoptan la conformación Z,E (cis,trans). Sin embargo, en los compuestos V y VI, al estar ciclados, los grupos carbonilos adoptan la única posición posible Z,Z.


Como el compuesto IV es un aminoéster, la planaridad del grupo  $N-C=C-(COOCH_3)_2$  es distinta de la de los compuestos II y III, ya que sólo el grupo carbonilvinilamino en disposición Z con el doble enlace es plano y los radicales metoxi y etoxicarbonilo están girados 5.4(10) y 23.4(10)°, respectivamente (Figura IV.4). Esta distorsión se debe a la formación, como veremos más adelante, de un puente de hidrógeno intermolecular entre un grupo OH del azúcar y el CO en E, y de un enlace de hidrógeno intramolecular entre los grupos NH y CO en Z, con la consiguiente formación del anillo de quelato.

En los compuestos V y VI, como ya hemos apuntado, el sistema resonante forma parte de la ciclohexanodiona y los dos grupos carbonilos están en Z con el enlace C=C. La información sobre las ecuaciones de los planos del grupo enamínona está en la Tabla 8.



Tabla IV. 8. Planos moleculares del grupo enaminona. Coeficientes de las ecuaciones de los planos y desviaciones máximas en Å.

Compuesto	A	B	C	D	máx. desv.
II	-0.567	0.707	-0.420	-10.140	0.088
III	0.339	0.799	-0.494	3.836	0.014
IV	-0.043	0.950	-0.308	-1.812	0.025
V	0.298	-0.381	-0.874	-0.094	0.020
VI	0.431	0.519	-0.737	-5.122	0.071

El grupo  $-N - C = C$   es aproximadamente plano -máxima desviación respecto al plano cuadrático medio 0.020 y 0.071Å, respectivamente. Los átomos de C del ciclo unidos al sistema resonante están próximos a dicho plano -máxima desviación 0.032 y 0.104Å para los compuestos V y VI respectivamente. Ello está de acuerdo con la conformación de "medio barco" que adoptan los anillos de ciclohexanodiona, como veremos más adelante al estudiar la conformación.

La cadena de azúcar en los compuestos VIII, IX, X, XI y XII es plana en contraste con el compuesto VII en que no lo es, debido principalmente a impedimentos estéricos, como veremos al estudiar su conformación. En la tabla IV.9. figuran los coeficientes de las ecuaciones de los planos cuadráticos medios y la desviación del átomo más alejado de dicho plano en Å.

Se ha encontrado que los dos átomos de carbono C4 y C7 del ciclohexeno, que están unidos al anillo de cinco miembros, se hallan en el plano de dicho anillo (máxima desviación respecto al plano cuadrático medio 0.061Å), lo cual viene condicionado por la conformación adoptada por el grupo ciclohexeno.

Los radicales acetoxilos, nitrometilos, metoxicarbonilos y butilo son planos en todos los compuestos, como cabía esperar (máxima desviación del plano cuadrático medio es 0.011(7)Å), mientras que el grupo etoxicarbonilo no es plano.

Los anillos de hidrofureno e hidropirrol son también planos. Los coeficientes de la ecuación del plano cuadrático medio y su máxima desviación estandar figuran en la tabla IV.10

Tabla IV.9. Planos moleculares de la cadena de azúcar. Coeficientes de las ecuaciones de los planos y desviaciones máximas en Å.

Compuesto	A	B	C	D	máx. desv.
VII	0.438	-0.285	-0.852	-5.680	0.550
VIII	-0.656	-0.735	-0.170	-13.028	0.051
IX	-0.396	0.889	-0.226	17.291	0.054
X	0.118	0.547	-0.828	-1.246	0.020
XI	0.595	-0.108	-0.796	-9.712	0.053
XII	-0.976	-0.035	0.182	1.360	0.051

Tabla IV.10. Planos moleculares de los anillos de cinco átomos. Coeficientes de las ecuaciones de los planos y desviaciones máximas en Å.

Compuesto	A	B	C	D	máx. desv.
VIII	0.068	0.857	-0.509	4.028	0.023
IX	-0.527	0.247	-0.812	-1.985	0.012
X	0.439	-0.873	-0.212	-5.425	0.014

Como el anillo de ciclohexeno adopta la conformación de "media silla", el ángulo diedro formado por la parte plana de la misma con el plano del anillo de cinco átomos para los compuestos VIII, IX y X vale, respectivamente,  $8.1(10)^\circ$ ,  $5.8(6)^\circ$  y  $7.1(5)^\circ$ .

Por último, hay que hacer notar la aproximada planaridad del grupo atómico C1, C2, C3 y C4, en los compuestos VII, XI y XII (máxima desviación  $0.048\text{\AA}$ ).

#### IV.3. CONFORMACION Y CONFIGURACION MOLECULAR

En este apartado se describen las conformaciones y configuraciones que presentan las distintas agrupaciones atómicas características que componen las moléculas, en términos de sus ángulos de torsión -método de Klyne y Prelog- (35) y de sus parámetros conformacionales (36,37), considerando además la influencia que ejercen las interacciones de los sustituyentes en la conformación.

El estudio conformacional se ha llevado a cabo considerando los doce compuestos que aparecen en la figura II.1. y los parámetros conformacionales se han calculado a partir de las coordenadas atómicas obtenidas en el afinado de estructura cristalina.

La configuración absoluta de los compuestos III, IV, VI, VII, VIII, IX y X se ha determinado teniendo en cuenta la del azúcar de partida en la síntesis de los correspondientes compuestos.

##### -Cadena de azúcar

Las proyecciones de Newman correspondientes a los enlaces C-C de la cadena de azúcar de los compuestos VII, VIII, IX,

X, XI y XII, se muestran en las figuras IV.11 al IV.14; de éstas proyecciones, hemos deducido la configuración alrededor de los centros quirales C14, C13, C12, C11 y C3, lo que conduce a las siguientes conformaciones:

VII	RRRSS	(D-glicero-D-ido)
VIII	RSRS	(D-galacto) y S para el C3
IX	RSRS	(D-galacto) y R para el C3
X	RSRS	(D-galacto) y R para el C3
XI	RSSRS	(D-glicero-L-gluco)
XII	RSRSS	(D-glicero-L-gluco)

Es importante hacer notar que la quiralidad del nuevo centro C3 constituye uno de los problemas fundamentales en nuestro trabajo, imposible de resolver por métodos distintos de la difracción de rayos X.

#### -Ángulos de torsión de los acetoxilos de las cadenas de azúcares

En la tabla IV.11. figuran los ángulos de torsión de los grupos acetoxilos respecto de la cadena de azúcar de los compuestos VII, VIII, IX y X. Como puede observarse, dichos ángulos son análogos para los compuestos cuya azúcar tiene la misma configuración, y distintos para los de diferente conformación

#### -Conformación de los anillos de seis átomos

La conformación de los anillos de seis miembros se describen en términos de los parámetros de pseudorrotación  $\theta$ ,  $\phi$  y  $Q$ , de Cremer y Pople (37), y de los parámetros de asimetría  $\Delta C_1$  y  $\Delta C_2$ , de Nardelli (38).

El método de Cremer y Pople reduce la descripción de la

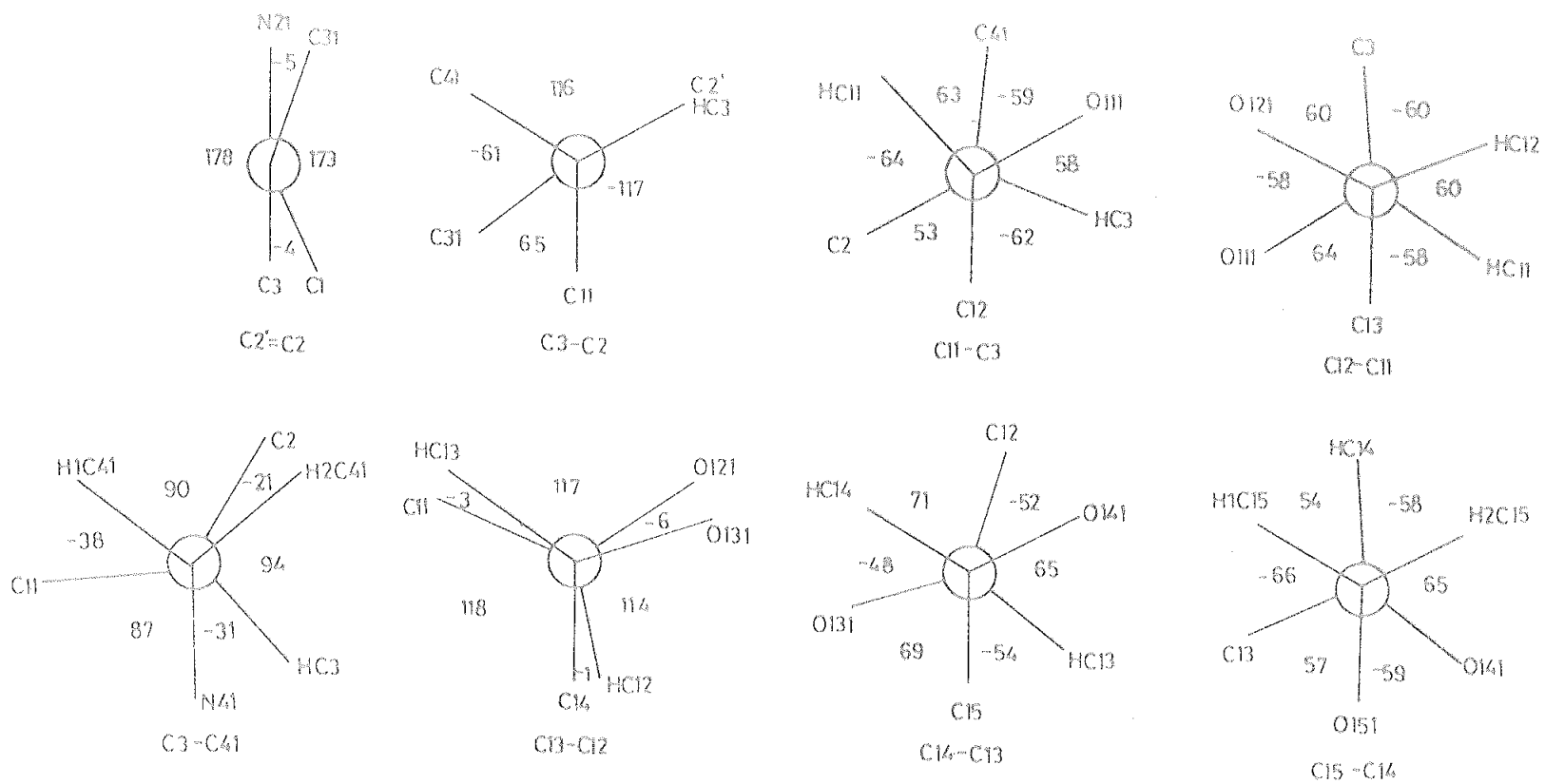
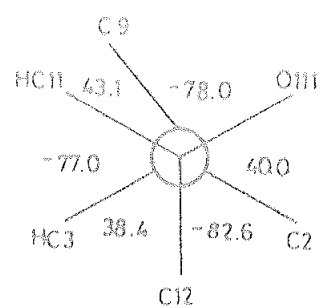
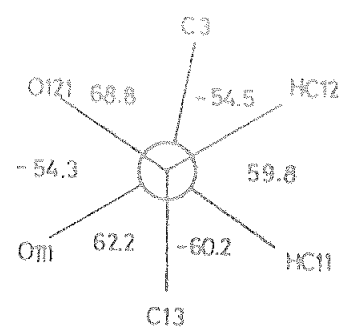


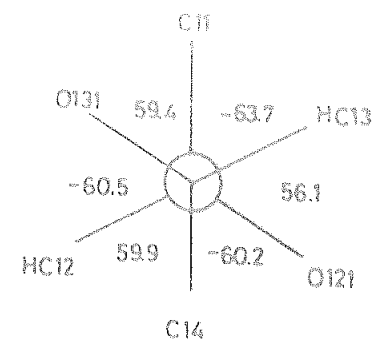
Figura IV.11. Compuesto VII.



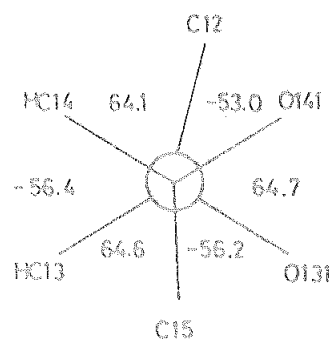
C11-C3



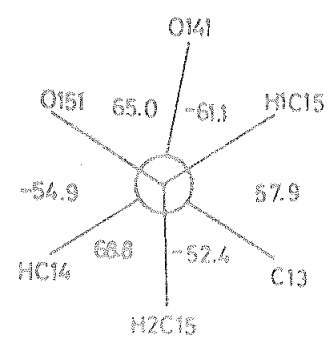
C12-C11



C13-C12



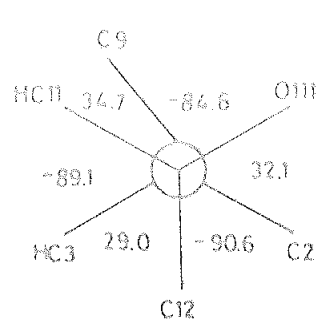
C14-C13



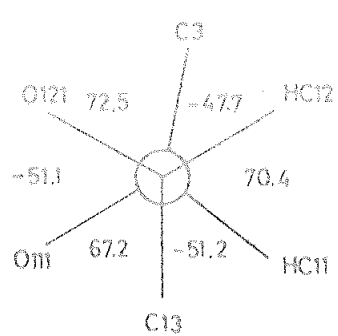
C15-C14

Figura IV.12. Compuesto VIII.

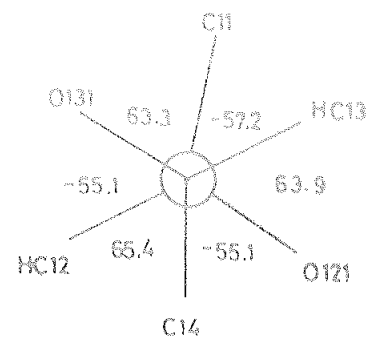




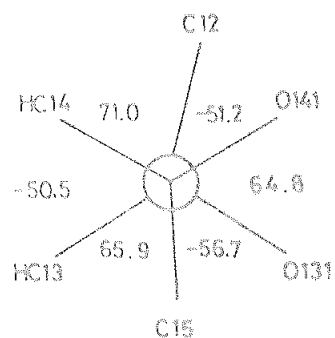
C11-C3



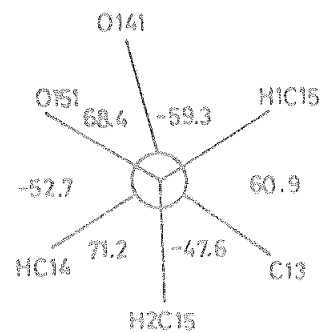
C12-C11



C13-C12



C14-C13



C15-C14

Figura IV.13. Compuesto IX.

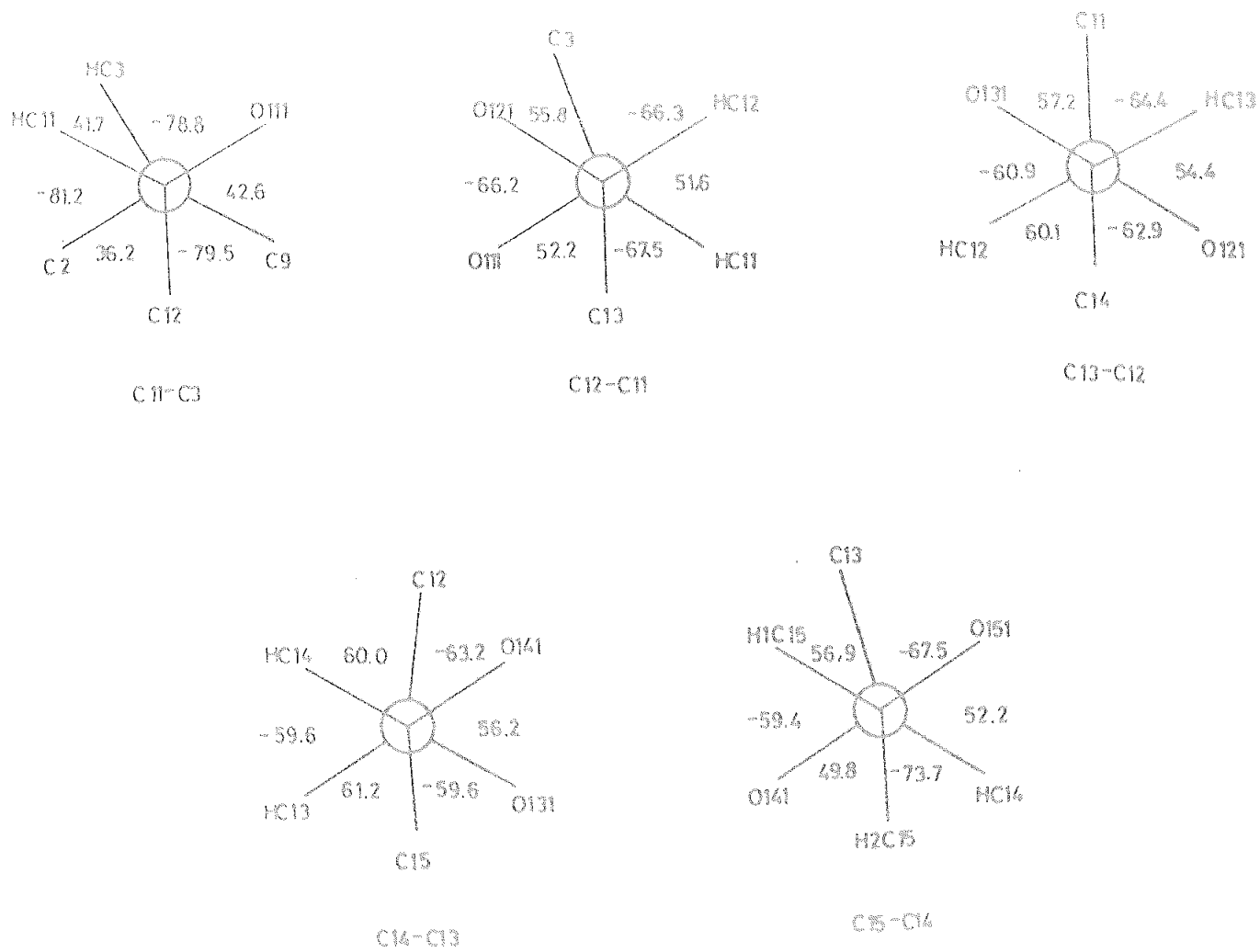


Figura IV.14. Compuesto X.

Tabla IV.11. Angulos de torsión (°) de los acetoxilos de las cadenas de azúcares.

	VII	VIII	IX	X
C15-C14-0141-C141	-80.0(6)	-108.5(10)	-104.8(6)	-85.4(9)
C14-C13-0131-C131	-134.0(5)	107.9(11)	106.5(6)	115.1(8)
C13-C12-0121-C121	81.1(5)	129.2( 9)	128.8(6)	128.8(6)
C12-C11-0111-C111	-112.0(5)	-124.8(10)	-117.7(6)	-143.9(7)
C14-C15-0151-C151	99.5(7)	86.4(12)	76.7(7)	-163.5(9)

conformación de anillos de seis miembros a tres parámetros de plegamiento, en forma de coordenadas polares (37). Estas coordenadas polares ( $\theta, \psi, Q$ ) se obtienen a partir de las coordenadas cristalográficas del anillo, mediante un proceso matemático, y definen la conformación de cada anillo; su representación es sobre una esfera de radio  $Q$ , con los polos para  $\theta=0^\circ, 180^\circ$  (Figura IV.15)

El parámetro  $Q$  es la amplitud del plegamiento total, y las dos variables angulares,  $\theta$  y  $\psi$ , especifican el tipo de conformación del anillo. Las posiciones polares,  $\theta=0$ , ó  $180^\circ$ , definen la conformación de "silla"; y variando el valor de  $\theta$  entre sus dos límites, se puede apreciar el proceso de inversión de la forma "silla" pasando por la de "sofá" y "media silla" para  $\theta = 45$  ó  $135^\circ$ , y por la de "bote" y "twist" para  $\theta=90^\circ$ .

Por otra parte, para describir la conformación en términos de los parámetros de asimetría de Nardelli, tendremos en cuenta, en general, que los anillos de  $n$  átomos pueden adoptar muchas conformaciones, que van desde el polígono regular correspondiente, hasta las formas más distorsionadas que dicho polígono pueda presentar. En nuestro caso, nos limitaremos a los anillos de seis miembros, ya que los anillos de cinco que existen en este trabajo, son prácticamente planos.

Es evidente que, en el caso extremo de agrupación planar perfecta y distancias interatómicas prácticamente iguales, estamos muy próximos al polígono regular, y presenta por tanto todos los elementos de simetría que corresponden al mismo ( $n$  planos de simetría perpendiculares al plano del polígono y  $n$  ejes binarios contenidos en dicho plano, sin contar los ejes perpendiculares al mismo de orden superior a dos).

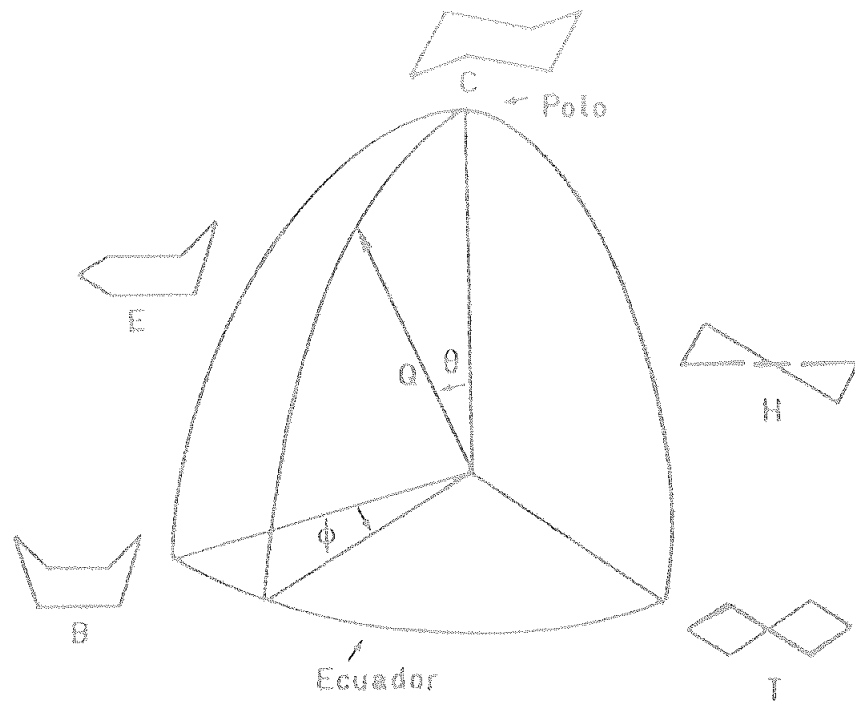
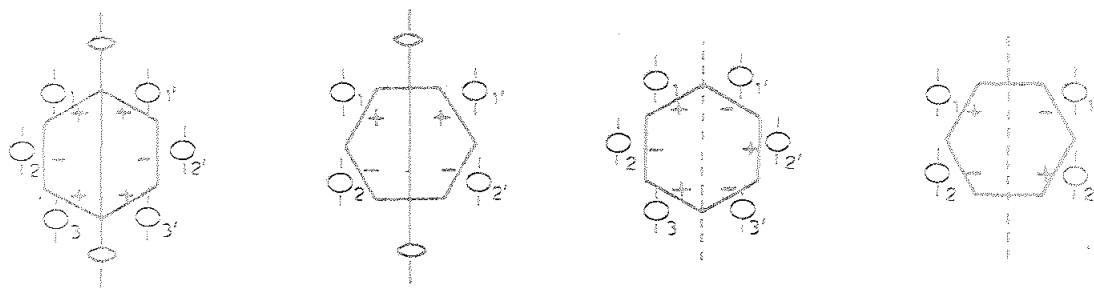


Fig. IV.15. Representación de los parámetros  $\theta$ ,  $\phi$  y  $Q$ .

Si llamamos  $\phi_i$  y  $\phi'_i$  a los ángulos de torsión de átomos consecutivos relacionados por simetría,



Los ángulos de torsión de átomos consecutivos relacionados por simetría de reflexión (plano) tienen signos opuestos ( $\phi_i = -\phi'_i$ ), mientras que los ángulos de torsión de una secuencia atómica relacionada por una simetría de rotación (eje) tienen el mismo signo ( $\phi_i = \phi'_i$ ). Cuando se ha comprobado que el anillo no es plano, tenemos que investigar su conformación. Una valiosa información para ello es ver qué elementos de simetría se conservan, ya que las distintas conformaciones ideales llevan aparejadas la existencia de determinados elementos de simetría.

En los anillos de seis átomos, la simetría para las diferentes conformaciones, sería:

- "silla" con tres planos de simetría y tres ejes binarios de simetría;
- "barco" con dos planos perpendiculares de simetría;
- "twist" con dos ejes binarios perpendiculares;
- "medio barco" con un plano de simetría;
- "media silla" con un sólo eje de simetría.

Nardelli define dos parámetros de asimetría  $\Delta C_s$  y  $\Delta C_2$

(plano y eje respectivamente) mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta C_s = \left( \sum_{i=1}^n (\bar{\phi}_i + \bar{\phi}'_i)^2 / n \right)^{1/2}$$

$$\Delta C_2 = \left( \sum_{i=1}^n (\bar{\phi}_i - \bar{\phi}'_i)^2 / n \right)^{1/2}$$

donde  $\bar{\phi}_i$  y  $\bar{\phi}'_i$ , son los ángulos de torsión relacionados por la simetría correspondiente y n es el número de comparaciones individuales.

Es evidente que ambos parámetros en sistemas no ideales miden la diferencia con la simetría del modelo ideal y serán cero o se aproximarán tanto más a cero cuanto que la conformación se aproxime más a la ideal. Estos parámetros de asimetría son útiles para detectar la naturaleza de las distorsiones, debidas a causas externas, como pueden ser: la sustitución de átomos del anillo, la unión con otros anillos o la interacción con otros sustituyentes.

Las tablas IV.12 a IV.14 muestran los ángulos de torsión, parámetros de empaquetamiento y parámetros de asimetría para los compuestos III, IV, V, VI, VIII, IX y X.

En la tabla IV.12 puede observarse la cuasi-simetría de los ángulos de torsión de los anillos piranósicos. En términos de los parámetros de Cremer y Pople (37), vemos que la amplitud de la torsión, Q, se halla en el intervalo 0.57 a 0.60 Å, y los ángulos de pseudorrotación,  $\phi$  y  $\theta$ , en el intervalo -63 a -73 y 171 a 175°, respectivamente; lo que conduce a una conformación en "silla", si bien ésta no es ideal, aproximándose a una simetría de reflexión, respecto del plano a través del átomo C21, y a una simetría de ro

Tabla IV. 12 Conformación de los anillos piranósicos.

	III	IV	VI	Promedio
C51 - O - C11 - C21	-60.7(1)	-59.8(12)	-59.6(11)	-60.6(10)
O - C11 - C21 - C31	50.1(1)	59.7(11)	55.1(11)	50.2(10)
C11 - C21 - C31 - C41	-50.1(1)	-57.7(11)	-56.3(11)	-50.2(10)
C21 - C31 - C41 - C51	55.7(1)	54.6(12)	58.9(10)	55.7(10)
C31 - C41 - C51 - O	-61.9(1)	-52.2(12)	-61.5(10)	-61.8(10)
C41 - C51 - O - C11	67.6(1)	57.0(12)	63.9(11)	67.4(10)
$\theta(^{\circ})$	171(1)	174( 1)	175( 1)	173(6)
$\phi(^{\circ})$	-63(5)	-69(10)	-73(10)	-66(4)
$Q(\text{Å})$	0.58(1)	0.57( 1)	0.60( 1)	0.58(1)
$\Delta C_5(C21)(^{\circ})$	0.006(4)	0.011(5)	0.022(6)	0.010(3)
$\Delta C_2(C21-C11)$	0.030(3)	0.007(4)	0.004(5)	0.017(2)



Tabla IV.13 Conformación de los ciclohexenos.

	VIII	IX	X
O4 - C4 - C9 - C8	169.7(13)	-177.1( 7)	158.9( 8)
O4 - C4 - C5 - C6	168.8(13)	150.6( 8)	-130.9( 8)
C4 - C5 - C6 - C7	49.1(15)	52.3(10)	-57.6(11)
C5 - C6 - C7 - C8	-49.5(14)	-44.1(10)	42.4(11)
C6 - C7 - C8 - C9	23.0(16)	20.3(11)	-19.3(13)
C7 - C8 - C9 - C4	6.1(17)	0.3(12)	4.7(14)
C8 - C9 - C4 - C5	-8.9(17)	4.1(10)	-16.3(11)
C6 - C5 - C4 - C9	-18.4(17)	-30.6(10)	44.4(11)
$\theta(^{\circ})$	61(1)	52(1)	47(1)
$\phi(^{\circ})$	125(2)	110(1)	94(1)
$Q(\text{\AA})$	0.44(1)	0.41(1)	0.42(1)
$\Delta C_5(C6)(^{\circ})$	0.021(7)	0.041(4)	0.103(5)
$\Delta C_2(C6-C5)$	0.122(6)	0.062(3)	0.011(4)

Tabla IV.14. Conformación de la ciclohexanodiona.

	V	VI
C 1-C2-C3-C4	-17.4	-34.2(15)
C 2-C3-C4-C5	-3.3	2.6(15)
C 3-C4-C5-C6	1.1	0.7(15)
C 4-C5-C6-C1	22.0	26.7(14)
C 5-C6-C1-C2	-43.6	-53.2(12)
C 6-C1-C2-C3	41.0	58.5(13)
O15-C5-C6-C1	-157.8	-155.8(10)
O13-C3-C2-C1	161.0	147.8(11)
C12-C1-C6-C5	177.2	-172.3( 9)
C13-C1-C6-C5	72.0	67.2(13)
C 7-C4-C5-C6	178.6	-172.2(10)
$\theta(^{\circ})$	124(1)	126(1)
$\phi(^{\circ})$	-174(1)	-175(1)
$Q(\text{Å})$	0.34(1)	0.50(1)
$\Delta C_5(C1)^{\circ}$	0.018(6)	0.026(5)
$\Delta C_2(C1-C6)$	0.065(5)	0.130(4)

tación, respecto del eje que bisecta el enlace C11-C21, como se deduce de los valores  $\Delta C_5$  y  $\Delta C_2$ .

En el compuesto III, los sustituyentes del anillo N1, O31, O41 y C61, están en posición ecuatorial respecto del ciclo y el O11 se halla en posición axial.

Como se aprecia en la tabla IV.13, la conformación encontrada para el ciclohexeno es de "media silla", deducida de los parámetros de torsión del anillo. La amplitud de torsión,  $Q$ , se encuentra en el intervalo 0.41 a 0.44Å, y los ángulos de pseudorrotación,  $\phi$  y  $\theta$ , en el intervalo 94 a 125° y 47 a 61°, respectivamente. Los parámetros de asimetría calculados indican que la conformación de "media silla" se aproxima a una simetría de reflexión respecto del plano a través del átomo C6, y a una simetría de rotación, respecto del eje que bisecta el enlace C5-C6. Esta conformación de "media silla" se encuentra favorecida con la formación del biciclo y la coplanaridad del ciclopenteno y de los átomos C4, C9, C8 y C7.

La conformación del anillo ciclohexano, normalmente en "silla", se deforma por exigencia de la planaridad, en la conjugación, adoptando la conformación aproximada de "medio barco", como se deduce de los parámetros de pseudorrotación y asimetría detallados en la tabla IV.14.

#### IV.4. ENLACES DE HIDROGENO Y EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO

El empaquetamiento, o cohesión cristalina, se debe en gran parte a la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares, además de las atracciones entre moléculas debidas a fuerzas de van der Waals.

El empaquetamiento cristalino de las estructuras de los compuestos I, II, V, VI, VII, IX, XI y XII, se debe exclusivamente a fuerzas de van der Waals. En los compuestos III, IV, VIII y X, el empaquetamiento es debido fundamentalmente a puentes de hidrógeno. La geometría de los mismos se muestra en las tablas IV.15 y IV.16, respectivamente.

El compuesto VIII cristaliza con una molécula de agua, cuyo oxígeno está unido por dos puentes de hidrógeno con las "macromoléculas" que componen el cristal, formando así la red tridimensional correspondiente.

El compuesto VI cristaliza también con dos moléculas de agua, una de las cuales forma un puente de hidrógeno

Sin considerar las características propias de los esquemas de empaquetamiento, variables, como se observa, de un compuesto a otro y que depende además del grupo espacial de simetría, nos referiremos a las características generales deducidas en los distintos enlaces de hidrógeno que aparecen en nuestros resultados. La selección de los enlaces de hidrógeno se ha hecho principalmente atendiendo a las distancias entre los átomos no-hidrógenos.

#### -Enlace O-H...O

Los enlaces de hidrógeno O-H...O intermoleculares e intramoleculares encontrados en los compuestos estudiados, presentan valores de las distancias O...O, comprendidas entre 2.683 y 2.962Å, y ángulos O-H...O en el intervalo 137-170°, con distancias H...O entre 1.70 y 2.12Å.

En nuestro caso, los enlaces de hidrógeno O-H...O hallados se forman en su mayoría, a partir de los grupos hidroxilos del azúcar o de la molécula de agua de hidratación.

Tabla IV.15. Geometria de los puentes de hidrógeno intermoleculares.

Compuesto	X-H...Y	X...Y(Å)	X-H(Å)	H...Y(Å)	X-H...Y(°)
III	011-H...02(-x+1,y+1/2)	2.697( 6)	1.00( 3)	1.70( 3)	170(2)
	031-H...031(-x+1,y-1/2,-z+1)	2.739(12)	0.96( 8)	1.83( 8)	158(2)
	041-H...061(x,y+1,z)	2.735(10)	1.00( 8)	1.77( 6)	161(4)
	061-H...04(x-1,y+1,z)	2.683( 6)	0.95( 4)	1.75( 3)	168(5)
IV	011-H...04(-x,y+1/2,z+1)	2.845(10)	1.06(12)	1.82(10)	160(4)
VI	061-H...0112(x,y,z)	2.962(13)	1.01( 8)	2.12(10)	139(4)
VIII	N1-H...0350(x,y,z)	2.890(14)	1.02( 8)	1.95( 8)	151(4)
	0350-H...04(x+1,y,z)	2.720(14)	0.95( 8)	1.80( 8)	157(5)
X	02 -H...04(x,y,z+1)	2.748( 9)	1.00( 3)	1.93( 3)	137(4)

Tabla IV.16. Geometría de los puentes de hidrógeno intramoleculares.

Compuesto	X-H...Y	X...Y(Å)	X-H(Å)	H...Y(Å)	X-H...Y(°)
II	N1 -H...01	2.577( 7)	0.83(8)	1.99(8)	127(4)
	C11-H...03	2.791(10)	0.96(8)	2.17(8)	121(4)
III	N1 -H...02	2.575(10)	0.89(7)	1.87(7)	135(3)
	C1 -H...04	2.708( 8)	1.02(6)	2.00(6)	124(1)
IV	N1 -H...02	2.690(12)	1.01(9)	1.96(9)	127(1)
V	N1 -H...015	2.574( 9)	0.90(7)	1.86(8)	135(1)
VI	O31-H...041	2.889( 9)	1.10(6)	1.91(7)	145(3)
	N1 -H...015	2.640(10)	1.07(7)	1.93(7)	130(3)
VII	N21-H...032	2.664( 7)	1.02(6)	1.78(7)	135(3)
XI	N21-H...032	2.607( 7)	1.09(6)	1.77(7)	131(3)
XII	N21-H...032	2.600( 8)	1.09(6)	1.77(7)	131(3)

Hay que destacar la formación de enlaces de hidrógeno a partir de los grupos NH del ciclo hidropirrol, y del OH de la oxima.

El átomo de oxígeno del ciclo de azúcar queda excluido, en todos los casos, de la formación de enlaces de hidrógeno.

#### -Enlaces C-H...O

Los enlaces de hidrógeno C-H...O observados en los compuestos estudiados, son poco numerosos y son en su totalidad intramoleculares, dichos enlaces se forman entre el CH metílico, y el oxígeno carbonílico en Z. El valor medio de las distancias C...O es 2.750Å, el de los ángulos C-H...O 123° con un valor medio de la distancia H...O igual a 2.09Å.

#### -Enlaces N-H...O

Una característica peculiar de éstos compuestos es la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares N-H...O con la formación de un anillo de quelato. Estos enlaces se forman a partir de los grupos NH y el oxígeno carbonílico en posición Z. Las distancias N...O están comprendidas entre los 2.574 y 2.664Å, y los ángulos N-H...O en el intervalo 127-135° con las distancias H...O entre 1.77 y 1.99Å.

Sólo en uno de los compuestos estudiados hay un enlace intermolecular N-H...O formado entre el grupo N-H del hidropirrol y el oxígeno de una molécula de agua de hidratación.

V. CONCLUSIONES



## V. CONCLUSIONES

Las investigaciones, objeto de esta tesis, han consistido en el análisis estructural de etilenos sustituidos con efecto "push-pull", y sustancias relacionadas, que presentan un grupo básico común con una variedad de sustituyentes que las diferencian, lo que nos ha llevado a realizar un estudio comparativo entre sus estructuras cristalinas y moleculares.

Los resultados de estas investigaciones, pueden resumirse en las siguientes conclusiones generales:

- 1.- Se ha determinado, por difracción de rayos X, la estructura cristalina de diez etilenos sustituidos, de los cuales ocho son enamionas y las dos restantes oximas de estructuras estrechamente relacionadas con las anteriores. Para la solución del "problema de la fase" se han utilizado métodos estadísticos de multi solución y el afinado estructural se ha llevado a cabo por métodos de mínimos cuadrados de matriz completa.

2.- Se ha investigado, la geometría, conformación y configuración moleculares de cada uno de los compuestos estudiados.

3.- El análisis de la geometría molecular se ha realizado, comparando los resultados estructurales obtenidos en este trabajo y los de dos compuestos análogos, estudiados previamente en nuestro Departamento. En dicho análisis se han investigado las analogías y diferencias existentes entre los mismos, considerando por separado agrupaciones semejantes. Dado el número de compuestos comparados, creemos que las consecuencias deducidas pueden ser suficientemente significativas. Entre ellas podemos destacar las siguientes:

3.1 Estereoquímica correspondiente a los dobles enlaces

- en el compuesto I, el doble enlace adopta la posición E (trans);
- en los compuestos II, III y IV, enaminodionas con el sistema aminocarbonílico abierto, los dobles enlaces adoptan la posición Z,E;
- en los compuestos V y VI, enaminodionas cíclicas con los grupos carbonílicos formando parte del ciclohexano, la posición de los dobles enlaces corresponde a Z,Z;
- en los compuestos VII, XI y XII los dobles enlaces adoptan la posición Z;
- el ángulo de torsión promedio alrededor del enlace etilénico es  $178.5(9)^\circ$ .

3.2 La existencia de una marcada deslocalización electrónica a la que contribuyen las diferentes formas resonantes, en las que interviene como donador el N del grupo amino y como aceptor, o aceptores, los grupos nitro (compuesto I) y carbonílicos (compuestos II, III, IV, V, VI, VII, XI y XII). Existe un alargamiento del

enlace etilénico y un acortamiento considerable de las distancias N(amina)-Csp<sup>2</sup> y Csp<sup>2</sup>-Csp<sup>2</sup> como consecuencia de la mencionada deslocalización.

En los compuestos IX y X también se observan estas anomalías.

Ello ha sido corroborado mediante el cálculo de los órdenes de enlace en el compuesto I, cuyos valores figuran en esta Memoria.

3.3) La presencia del efecto anómero estadísticamente significativa, en los enlaces C-O endocíclicos del anillo piranósico.

3.4) La influencia que, en la geometría de los anillos de ciclohexeno, tiene el sistema conjugado.

Otro factor influyente es el hecho de que el heteroátomo del anillo de cinco miembros unido al ciclohexeno sea oxígeno o nitrógeno.

3.5) La variación de las longitudes y ángulos de enlace que implican al heteroátomo en los anillos de hidrofureno e hidropirrol.

3.6) Las longitudes y ángulos de enlace en las cadenas de azúcar y en los acetoxilos no presentan ningún tipo de anomalía.

3.7) En las longitudes y ángulos de enlace de los nitrometilos, se observa que los encontrados para el compuesto I difieren considerablemente de los hallados en los otros compuestos, lo que nos indica la presencia del sistema resonante con la consiguiente deslocalización electrónica y su enorme influencia en dichos valores. Respecto a los grupos metoxi y etoxicarbonilos, las diferencias observadas son debidas, probablemente, a impedimentos estéricos.

3.8) La planaridad del grupo diacetilvinilamino varía significativamente de unos compuestos a otros. En los compuestos II y III (enaminodionas "abiertas") el grupo diacetilvinilamino es plano, si se exceptúa

el acetilo en posición Z con el NH, y en el compuesto IV (enaminodiéster "abierto") solo el grupo carbonilvinilamino en posición Z es plano, quedando fuera de dicho plano el radical metoxilo  $OCH_3$ . Ello tiene su explicación en las diversas tensiones que aparecen en las moléculas debido a la formación de enlaces de H intra e intermoleculares.

En los compuestos V y VI (enaminodionas cíclicas) se observa la planaridad del grupo diacetilvinilamino, lo que concuerda con la conformación de "medio barco" que adopta el anillo de ciclohexanodiona. Se confirma, pues, que dicha configuración exige la planaridad, y que la desviación de dicha planaridad de algunos constituyentes, sólo puede tener lugar a costa de la pérdida de conjugación.

3.9) La cadena de azúcar es aproximadamente plana en todos los compuestos, excepto en el VII. Ello es debido principalmente a impedimentos estéricos, como puede deducirse de la constitución adoptada por dicho compuesto: D-glicero-D-ido.

3.10) Los anillos de hidrofureno e hidropirrol son prácticamente planos.

- 4.- La conformación de los anillos de seis miembros es :
- 4.1) en forma de "silla" en los anillos piranósicos, con simetrías de reflexión y de rotación aproximadas;
  - 4.2) en forma de "media silla" en los anillos de ciclohexeno, con simetrías de reflexión y de rotación aproximadas, favorecida por la formación del biciclo y la coplanaridad del ciclopenteno;
  - 4.3) en forma de "medio barco", con simetrías de rotación y reflexión aproximadas. Forma que, como es sabido, no es habitual en esta clase de anillos, cuya deformación en nuestro caso atribuimos a exigencias de

La planaridad en la conjugación.

5.- Las configuraciones de los azúcares de cadena abierta, así como las del nuevo centro quiral, determinadas, conducen a las siguientes denominaciones:

- Compuesto VII                                   D-glicero-D-ido
- Compuesto VIII                               (3S)-3-D-galacto
- Compuesto IX                                 (3R)-3-D-galacto
- Compuesto X                                 (3R)-3-D-galacto
- Compuesto XI                                 D-glicero-L-gluco
- Compuesto XII                                D-glicero-L-gluco

6.- Se prueba la formación de un anillo de quelato, que incluye los carbonos etilénicos y los grupos amino y carbonilos en Z, lo que se traduce en una fuerte conjugación de estos grupos. El grupo carbonilo en E participa en menor cuantía en la conjugación.

7.- El empaquetamiento cristalino de los compuestos se debe principalmente a fuerzas de van der Waals, aunque en algunos de ellos se presentan puentes de H, de cuyo análisis podemos concluir:

7.1) La formación de enlaces de H intermoleculares O-H...O, entre dos grupos hidroxilos del azúcar; entre un grupo hidroxilo del azúcar y un oxígeno carbonílico; entre un grupo hidroxilo y el oxígeno de una molécula de agua; entre el grupo hidroxilo de una molécula de agua y el oxígeno de la ciclohexenona, y entre el grupo OH de la oxíma y oxígeno de la ciclohexenona. /

7.2) La formación de un solo enlace intermolecular N-H...O, entre el grupo NH y el oxígeno de una molécula de agua.

7.3) La inexistencia de enlaces intermoleculares C-H...O.

8.- Mediante la aplicación de un método de cálculo desarrollado en nuestro Departamento, se ha llevado a cabo un estudio energético para el compuesto I.

8.1) Se ha obtenido la estructura teórica de equilibrio, a temperatura ambiente, por minimización de la energía cristalina. El cálculo se ha llevado a cabo en el marco de la aproximación átomo-átomo y en la hipótesis de sólido rígido.

8.2) A partir de los tensores característicos del movimiento térmico molecular en la aproximación de sólido rígido, se han evaluado los parámetros térmicos anisotrópicos individuales, que definen el movimiento térmico de los átomos y que hemos comparado con los obtenidos del ajuste experimental en un análisis estructural a partir de los datos de difracción.

8.3) Se ha comprobado que el modelo dinámico de sólido rígido resulta una aproximación muy buena para el compuesto I, con un factor de acuerdo 0.07. Mientras que los parámetros de vibración que se obtienen de los tensores calculados a partir de los resultados de la dinámica reticular presentan un acuerdo de 0.18 con los experimentales, lo que representa una aproximación aceptable de la función potencial utilizada, en relación con estudios similares.

VI. BIBLIOGRAFIA

## VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) VILLARES, P., JIMENEZ-GARAY, R., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1976) Acta. Cryst. B32, 2293.
- (2) ESTRADA, M.D., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1983) Acta. Cryst. B39, 739.
- (3) CRIADO, A., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1984) Acta. Cryst. A40, 696.
- (4) CRIADO, A., CONDE, A. y MARQUEZ, R. (1985) Acta. Cryst. A41, 158.
- (5) BORRACHERO, P. (1983) Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- (6) GALAN, J. (1985) Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- (7) GARCIA, M.G. (1985) Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- (8) CHIARA, J.L. (1985) Tesina de Licenciatura. Universidad de Sevilla.



- (9) GOMEZ-SANCHEZ, A., SEMPERE, E. y BELLANATO, J. (1981) J.Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, 561.
- (10) VEGA, R. LOPEZ-CASTRO, A. y MARQUEZ, R. (1981) B37, Acta. Cryst. 1902.
- (11) VEGA, R., LOPEZ-CASTRO, A. y MARQUEZ, R. (1983) Acta. Cryst. C39, 464.
- (12) STEWART, J.M., KUNDELL, F.A. y BALDWIN, J.C. "The XRAY 70 System" Computer Science Center, (1970), Univ. of Maryland, College Park, MD. USA.
- (13) STOUT, G.H. y JENSEN, L.H. (1968), "X-Ray Structure Determination. A practical Guide", Macmillan, London.
- (14) SAYRE, D. (1952), Acta Cryst. 5, 60.
- (15) COCHRAN, W. (1953) Acta. Cryst. 6, 810.
- (16) MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M.M., GERMAIN, G. y DECLERCQ, J.P. MULTAN, (1977), University of York, England.
- (17) WILSON, A.J.C. (1949), Acta Cryst. 2, 318.
- (18) MAIN, P., FISKE, S.J., HULL, S.E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.P. y WOOLFSON, M. M. MULTAN (1980), University of York, England.
- (19) LIPSON, H. y COCHRAN, W. "The determination of Crystal Structures", (1968), G. Bell y Sons LTD. London.
- (20) HAMILTON, W.C. (1959) Acta. Cryst. 12, 609.
- (21) TOPPING, J. (1960), Errors of Observations and Their Treatment, London, Chapman and Hall LTD., p87.
- (22) BARTELL, L.C., ROTH, E.A., HOLLOWELL, C.D., KUCHITSU, K. y YOUNG, J.E. (1965), J. Chem. Phys. 42, 2683.
- (23) AMMON, H.L., MAZZOCHI, P.H., REGAN, M.C. y COLICELLI, E. (1979). Acta. Cryst. B35, 1722.

- (24) SHMUELI, U., SHANAN-ATIDI, H., HORWITZ, H. y SHVO, Y. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, pp.657.
- (25) International Tables for X-ray Crystallography (1962) Birmingham: Kynoch Press.
- (26) VLOOM, W. J., HOTTENTOT, D., DVERBEEK, A.R. y STAM, C.H. (1979), Acta Cryst. B34, 119.
- (27) NEUMAN, A. y GILLIER, H. (1983), Acta. Cryst, C39, 1382.
- (28) JEFFREY, G.A., POPLE, J.A. y RADOM, L. (1974), Crabo hydr. Res. 38, 81.
- (29) JEFFREY, G.A., McMULLAN, R.K. y TAKAGI, S. (1977), Acta. Cryst. 33, 728.
- (30) SCHWEIZER, W.B. y DUNITZ, J.D. (1981). Twelfth International Congress of Crystallography. Ottawa, Canadá Collected Abstract C-81.
- (31) ANSELL, G.B., MOORE, D.W. y NIELSEN, A.T. (1971), J. Chem. Soc. B, p.2373.
- (32) JONES, N.D. y CHANEY, M.O. (1972), Acta. Cryst. B28, 3190.
- (33) SIMONSEN, O. y THORUP, N. (1979), Acta. Cryst. B35, 432.
- (34) SIMONSEN, O. (1981), Acta Cryst. B37, 344.
- (35) KLYNE, W. y PRELOG, V. (1960), Experientia, 16, 521.
- (36) ALTONA, C., GEISE, H.J. y ROMERS, C. (1968), Tetrahe dron, 24, 13.
- (37) CREMER, D. y POPLE, J.A. (1975), J. Am. Chem. Soc. 97(6), 1354.
- (38) NARDELLI, M. (1983) Acta Cryst. C39, 1141.
- (39) CRIADO, A. (1983) Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- (40) KITAIGORDSKII, A.J., (1973), Molecular Crystals and Mo lecules. (Ac. Press).

- (41) KITAIGORDSKII, A.I., (1966), J. Chim. Phys. 63, 6.
- (42) WILLIAMS, D.E. (1966) J. Chem. Phys. 45, 3770.
- (43) WILLIAMS, D.E. y STARR, T.L., (1977) Comp. Chem. 1, 173.
- (44) WILLIAMS, D.E., (1967), J. Chem. Phys., 47, 4680.
- (45) MIRSKAYA, K.V. KOZLIVA, I.E., BEREZNTSKAYA, V.F., (1974) Phys. Stat. Sol. (b) 62, 291.
- (46) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFRITTI, G.B., (1974), Chem. Phys. Lett. 26, 301.
- (47) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFRITTI, G.B., (1975), Chem. Phys. Lett. 35, 17.
- (48) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., (1981), Acta Cryst. A37, 335.
- (49) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFRITTI, G.B., (1975), J. Chem. Phys., 59, 9 5088.
- (50) MIRSKAYA, K.V. NAUCHITEL, V. V., (1972), Sov. Phys. Cryst. 17, 56.
- (51) KITAIGORDSKII, A.I., (1969), Sov. Phys. Cryst. 14, 769.
- (52) HIRSHFELD, F.L., F.L., MIRSKY, K.V. (1979) Acta Cryst. A35, 366.
- (53) Programa WMIN, BUSING, W.R., (1972) Acta Cryst. A28, 5252.
- (54) GRAMACCIOLI, M., SOMONETTA, M., SUFRITTI, G., (1973) Chem. Phys. Lett. 20, 23.
- (55) KROON, P.A., VOS, A., (1979), Acta Cryst. A35, 675.
- (56) Programa RIBO, FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., Consiglio Nazionale della Ricerche, Roma.

A N E X O

## ENERGIA RETICULAR Y CONFIGURACION DE EQUILIBRIO DEL COM- PUESTO N,N-DIMETIL-2-NITROVINILAMINA

Tal y como indicamos en la Introducción (Capítulo I), en este anexo recogemos la aplicación de un método de cálculo desarrollado en nuestro Departamento (39) mediante el que, haciendo uso del modelo de potenciales átomo-átomo, hallaremos los tensores característicos del movimiento térmico molecular, siendo el punto de partida la estructura teórica de equilibrio a temperatura ambiente, obtenida por minimización de la energía reticular. A partir de los tensores calculados, se evalúan los parámetros térmicos anisotrópicos, y se comparan con los obtenidos experimentalmente en el análisis estructural a partir de los datos de difracción.

### -Función potencial

La energía potencial interna para la molécula, se ha calculado según el método de potenciales átomo-átomo, y utilizando la expresión analítica más usual, que es la forma de Buckingham.

$$V_{ij}(r) = -A_{ij}/r^6 + B_{ij} \exp(-C_{ij}r)$$

donde, el primer término es la componente atractiva del po

tencial, y el segundo término su parte repulsiva.

Para el cálculo de la energía potencial reticular del cristal, según el modelo átomo-átomo propuesto por Kitaigorodskii(40), se ha asumido lo siguiente:

- La energía de interacción entre dos moléculas es igual a la suma de las interacciones entre todos los átomos que las componen.
- La interacción entre dos pares de átomos puede representarse por un campo de fuerza central, lo que significa que la energía potencial depende sólo de la distancia interatómica y del tipo de átomos sin distinguir el estado que presentan éstos en la molécula.

Los coeficientes A, B, C son constantes características del par atómico, ajustables empíricamente a partir de datos experimentales. De la gran variedad de parámetros potenciales existentes en la bibliografía (41,42,43,44,45) especialmente para los hidrocarburos, hemos elegido para las interacciones C...C y H...H los parámetros de Williams (44), que han demostrado ser los de mayor aceptación (45,46,47,48), especialmente en el cálculo de los factores térmicos cristalográficos (49). Para las interacciones N...N hemos utilizado los ajustados por Mirskaya (50), y para las interacciones O...O hemos elegido los propuestos por Kitaigorodskii (51), que ya han sido utilizados en alguna ocasión (52).

Los parámetros de potencial para las interacciones mixtas se han determinado a partir de los parámetros correspondientes a las interacciones entre dos átomos del mismo tipo, quedando determinado el parámetro A mediante la media geométrica, el C con la media aritmética, y el B se ajusta de manera que el mínimo de la función potencial mixta coincida con la media aritmética de las distancias correspon-

dientes al mínimo de las funciones potenciales de los dos átomos de que se trate. En la Tabla 1, se muestran los parámetros de potencial utilizados junto con la distancia de equilibrio, ó mínima energía ( $r_0$ ).

#### - Estructura de equilibrio

Una vez elegidos los parámetros de potencial -dado que éstos se eligen empíricamente y que la estructura experimental no corresponderá exactamente al mínimo de energía-, es necesario un proceso previo de minimización de la energía potencial mediante rotaciones y traslaciones de las moléculas dentro de la celda unidad hasta obtener la configuración teórica de equilibrio, cuya proximidad con la estructura experimental representa una primera prueba de que la función potencial utilizada es la adecuada.

A partir de las coordenadas fraccionarias de los átomos de la celda, obtenidas mediante estudios de difracción, se minimiza la energía en función de los grados de libertad de la celda unidad, compatibles con la simetría espacial, por un procedimiento de Newton-Raphson (53), mediante el cálculo de las derivadas segundas de la energía con respecto a los parámetros estructurales.

Las posiciones de los átomos de hidrógeno se han ajustado a la longitud de enlace  $1.09\text{\AA}$ , manteniendo los ángulos de enlace experimentales. Esta modificación de los átomos de hidrógeno ha sido utilizada por diversos autores (54,55) con objeto de corregir los efectos de polarización de la distribución electrónica detectada por los rayos X, y proporciona un mejor ajuste de los factores térmicos cristalográficos.

Para la minimización de la energía, hemos utilizado un

Tabla 1. Parámetros de potencial.

$$V(r) = -A/r^6 + B\exp(-Cr)$$

	A (KJ/molÅ <sup>6</sup> )	B (KJ/mol)	C (Å <sup>-1</sup> )	r <sub>0</sub> (Å)
C - C	568.0	83630.0	3.60	3.88
C - H	124.5	8766.0	3.67	3.30
H - H	27.3	2654.0	3.74	3.37
N - N	259.0	42000.0	3.78	3.59
C - N	383.5	59479.5	3.69	3.73
H - N	84.1	6512.2	3.76	3.19
O - O	259.4	77700.0	4.18	3.25
O - C	383.8	84419.0	3.89	3.56
O - H	84.2	8700.3	3.96	3.02
O - N	259.2	58232.2	3.98	3.42



radio de corte de  $6\text{\AA}$  para las interacciones atómicas, pues se ha podido comprobar que un aumento de dicha distancia no altera significativamente la estructura cristalina de equilibrio calculada.

En la Tabla 2, figuran las coordenadas corregidas de los átomos de hidrógeno.

#### - Cálculo de los factores térmicos de vibración

Para comprobar la idoneidad de la función potencial utilizada en el compuesto en estudio, se han calculado los factores térmicos teóricos -mediante un programa desarrollado recientemente en nuestro departamento (39)- en la aproximación dinámica de sólido rígido.

La descripción del movimiento térmico se hará siempre que la aproximación de sólido rígido sea válida; la ventaja de utilizar dicha aproximación reside, aparte de poder describir los movimientos en términos de traslaciones y rotaciones globales, en el hecho de que en el análisis cristalográfico los factores de movimiento térmico son parámetros ajustables en el proceso de afinado de la estructura cristalina, por lo que la descripción molecular reduce el número de grados de libertad del sistema y, por tanto, el número de parámetros a ajustar.

En dicho proceso se obtienen, por un ajuste de mínimos cuadrados, los factores térmicos anisotrópicos individuales de los átomos y, a partir de ellos, si la molécula se comporta como un sólido rígido, pueden obtenerse los tensores de movimiento de sólido rígido T, L y S mediante un ajuste por mínimos cuadrados (56), cuyos valores se muestran en la Tabla 3. Una vez obtenidos dichos tensores pueden volver a calcularse los parámetros térmicos anisotrópicos in

Tabla 2. Coordenadas corregidas de los átomos de hidrógeno ( $\times 10^4$ ).

	x/a	y/b	z/c
HC(1)	10187	8099	4942
HC(2)	7533	5921	4128
H1C(21)	10185	8086	4128
H2C(21)	10882	6056	7942
H3C(21)	9839	6834	9296
H1C(22)	7647	5428	8491
H2C(22)	8472	3687	7995
H3C(22)	7014	4446	6286

Tabla 3. Tensores cristalográficos de movimiento de sólido rígido.

T =	$\begin{vmatrix} 398.2 & 13.9 & -77.7 \\ 13.9 & 469.5 & 93.7 \\ 77.7 & 93.7 & 767.1 \end{vmatrix}$	$\times 10^{-4} \text{ \AA}^2$
L =	$\begin{vmatrix} 51.7 & -1.4 & 7.6 \\ 1.5 & 45.5 & -4.8 \\ 7.7 & -4.8 & 141.1 \end{vmatrix}$	$\times 10^{-4} \text{ rad}^2$
S =	$\begin{vmatrix} 5.2 & -8.5 & -33.3 \\ 34.1 & -2.0 & -13.9 \\ 6.5 & 10.9 & -9.6 \end{vmatrix}$	$\times 10^{-4} \text{ rad \AA}$

Tabla 4. Parámetros térmicos cristalográficos ( $\times 10^4$ ).

		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
N1	a)	674	652	548	173	190	82
	b)	680	650	730	130	100	30
	c)	677	695	591	91	21	77
N2		590	519	487	27	136	9
		510	560	660	40	30	-70
		557	483	547	69	9	-15
C1		592	566	526	53	125	17
		480	480	720	80	50	-50
		591	526	578	34	-8	13
C2		560	493	527	93	133	-23
		430	500	650	50	10	-80
		544	492	541	48	-27	-23
C21		666	703	591	-34	89	-33
		660	710	680	0	-60	-110
		729	720	552	30	-70	-29
C22		717	748	685	-94	185	93
		740	880	810	-100	130	40
		734	773	674	-113	16	84
O11		735	1036	611	-21	41	-6
		820	940	670	80	-20	0
		823	1021	551	19	-56	50

Tabla 4. (Continuación)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
022	922	939	805	-2	310	242
	940	850	940	110	270	180
	866	943	742	-23	-23	88

- a) Factores térmicos experimentales.
- b) Factores térmicos obtenidos mediante dinámica reticular.
- c) Factores térmicos obtenidos mediante ajuste de sólido rígido de los experimentales.

individuales que definen el movimiento térmico de los átomos, cuya comparación con los experimentales nos da una idea de la validez de la aproximación de sólido rígido.

Para ello, suele definirse un factor de acuerdo de la forma:

$$R = \frac{\sum_{i>j} \sum_{ij} \{\beta_{ij}(\text{obs}) - \beta_{ij}(\text{cal})\}}{\sum_{i>j} \sum_{ij} \{\beta_{ij}(\text{obs})\}}$$

que, en nuestro caso, ha resultado ser 0.07, lo que nos induce a pensar que la aproximación de sólido rígido es válida para este compuesto.

Una vez comprobada la validez de dicha aproximación, se obtienen los parámetros térmicos  $\beta_{ij}$  teóricos a partir de los resultados de dinámica reticular para su comparación con los experimentales.

En la Tabla 4, se detallan los valores obtenidos experimentalmente junto con los obtenidos a partir de la aproximación de sólido rígido, así como los determinados por la dinámica reticular. El valor obtenido para el factor de acuerdo de los parámetros teóricos respecto de los experimentales es 0.18, superior al correspondiente al ajuste de sólido rígido de los valores experimentales, lo que nos hace pensar que la diferencia se debe más que a la desviación de sólido rígido, al modelo de la función potencial utilizada.

A P E N D I C E

PARAMETROS TERCEROS ANISOTROPICOS (10484) DEL COMPUESTO I

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
NC1 )	674(13)	652(13)	548(11)	173(11)	190(10)	82(10)
NC2 )	590(11)	519(10)	487(10)	27( 9)	136( 8)	9( 8)
CC1 )	592(13)	566(13)	526(12)	53(11)	125(10)	17(10)
CC2 )	560(12)	493(12)	527(12)	93(10)	133(10)	-23(10)
CC( 1)	666(16)	703(17)	591(14)	-34(14)	89(12)	-33(14)
CC( 2)	717(18)	748(19)	685(17)	-94(15)	185(14)	93(14)
UC1 1)	735(14)	1036(16)	611(11)	-21(12)	41( 9)	-6(11)
UC1 2)	922(13)	939(16)	805(14)	-2(12)	310(11)	242(12)



## COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO I

	X/A	Y/B	Z/C	U
H 11	1.008	.803	.487	58
H 12	.763	.547	.422	53
H1C 21	1.014	.787	.771	67
H2C 21	1.065	.623	.795	67
H3L 21	.982	.682	.915	67
H1L 22	.766	.540	.843	73
H2L 22	.837	.388	.789	73
H3L 22	.712	.449	.641	73

COEFICIENTES ATOMICOS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10<sup>4</sup>\*4)  
DEL COMPUESTO I

	K/A	Y/B	Z/C	UEQ
N(1)	.8779(2)	.7736(3)	.2497(3)	619( 8)
N(2)	.8738(2)	.6063(3)	.6722(2)	533( 6)
O(1)	.9214(3)	.7476(3)	.4279(3)	565( 8)
O(2)	.8262(2)	.6416(3)	.5042(3)	529( 8)
O(2 1)	.9736(3)	.6744(4)	.7973(4)	668(10)
O(2 2)	.7881(3)	.4825(4)	.7363(4)	717(11)
U(1 1)	.7742(2)	.7013(3)	.1572(2)	819( 8)
U(1 2)	.9495(2)	.8731(3)	.1833(3)	873( 9)

COEFICIENTES ATOMICOS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10\*\*3)  
DEL COMPUESTO 11

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
U(1)	.4984	-.1467	.4349	76
U(3)	.5716	-.3066	.2592	102
N(1)	.5859	.2040	.4569	51
U(1)	.5162	-.2042	.3817	58
U(2)	.5720	-.0696	.3610	52
U(3)	.5943	-.1229	.2981	68
U(4)	.6033	.1260	.4003	49
U(5)	.6225	.4076	.4967	56
U(6)	.6578	.2452	.5542	52
U(7)	.6950	.4485	.5990	64
U(8)	.7281	.2896	.6579	86
U(11)	.4788	-.4236	.3382	83
U(31)	.6479	.0534	.2783	82
U(702)	.3945	.3980	.1848	66
U(402)	.5888	.3703	.1023	51
U(502)	.4821	.4675	-.1155	65
U(802)	.5727	-.0313	.0030	68
U(802)	.3654	.1997	.2307	86
U(302)	.6253	.0379	.0203	55
U(312)	.6773	-.0872	-.0159	79
U(602)	.4503	.2609	.1593	60
N(102)	.5310	.3195	.0842	59
U(202)	.6374	.2415	.0746	48
U(102)	.6998	.3186	.0997	59
U(112)	.7083	.5346	.1526	72
U(102)	.7657	.2099	.0792	86

## CUENTAS ATOMICAS DEL COMPUESTO II

	X/A	Y/B	Z/C
M303	.5510	.1698	.4667
M801	.5901	.5741	.5123
M802	.6624	.5735	.4570
M901	.6946	.0019	.5343
M902	.6276	.0077	.5928
M1001	.6529	.6325	.6187
M1002	.7301	.6068	.5681
M1107	.7594	.1943	.6483
M1108	.6968	.2644	.6859
M1109	.7577	.3869	.7017
M1207	.4600	-.4183	.3335
M1208	.4638	-.6575	.3651
M1209	.4881	-.4633	.2947
M1307	.6374	.1692	.2546
M1308	.6884	.0600	.2801
M1309	.6716	.1886	.3205
M2101	.4243	-.0495	.1299
M2102	.4871	.1449	.2979
M1601	.5112	.6949	.1479
M1602	.4535	.5629	.0790
M703	.6420	.2088	.3875
M1303	.5985	.5647	.1377
M1401	.4087	.6192	.2016
M2203	.5168	.1983	.0458
M1402	.3577	.5183	.1393
M1807	.4008	.1335	.2826
M1808	.3463	-.0273	.2018
M1809	.3275	.1046	.2450
M2007	.6738	-.1064	-.0592
M2008	.6781	-.2191	-.0251
M2009	.7284	-.1932	.0056
M2307	.6990	.4431	.2016
M2308	.6828	.6672	.1387
M2309	.7471	.5375	.1690

PARÁMETROS TÉCNICOS ANISOTRÓPICOS (10443) DEL COMPUESTO 11

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1)	55	106	67	-28	8	-30
U(2)	135	100	72	-20	22	-40
U(3)	50	56	47	-8	-8	-7
U(4)	51	55	68	6	-17	-9
U(5)	54	56	45	9	-2	-2
U(6)	80	65	58	21	4	-2
U(7)	53	50	44	4	-8	0
U(8)	58	58	52	-7	-10	-8
U(9)	45	62	49	-6	-7	-8
U(10)	65	74	51	-22	-9	-8
U(11)	69	124	58	-2	-12	-1
U(12)	61	97	90	-11	-13	-44
U(13)	96	84	66	-4	25	0
U(1 U2)	44	113	102	-1	4	-33
U(2 U2)	50	83	70	0	2	-34
U(3 U2)	49	63	64	9	10	-10
U(4 U2)	56	62	58	-8	1	4
U(5 U2)	44	55	46	1	3	4
U(6 U2)	55	59	50	5	9	0
U(7 U2)	51	47	55	3	7	2
U(8 U2)	52	65	78	20	3	-8
U(9 U2)	44	67	63	19	7	1
U(10 U2)	58	72	67	22	9	4
U(11 U2)	72	55	89	9	18	-20
U(12 U2)	62	75	79	-7	7	-16
U(13 U2)	64	107	68	1	18	3

COEFICIENTES ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10\*\*3)  
DEL COMPUESTO III

	X/A	T/B	Z/L	UEQ
N(1)	.5847(3)	.2323(22)	.2307(3)	34(1)
C(1)	.8477(3)	.2793( 0)	.0896(5)	79(3)
C(2)	.7560(4)	.4201(25)	.1426(4)	42(2)
C(3)	.7704(3)	.5759(23)	.2430(4)	35(2)
C(4)	.8127(4)	.5701(24)	.3098(4)	45(2)
C(5)	.8828(4)	.7341(27)	.4126(4)	61(2)
C(6)	.6848(3)	.7376(23)	.2811(3)	35(1)
U(2)	.6650(3)	.4048(22)	.0946(3)	58(2)
U(4)	.9478(3)	.4341(23)	.2812(4)	83(2)
U	.3254(2)	1.1023(21)	.1983(3)	35(1)
U(1 1)	.4127(2)	.7431(22)	.1045(2)	41(1)
U(3 1)	.5073(2)	.6992(21)	.4420(2)	33(1)
U(4 1)	.2758(2)	.6748(22)	.4398(3)	40(1)
U(6 1)	.1532(2)	1.2758(21)	.3238(3)	45(1)
U(1 1)	.4244(3)	.9912(23)	.1670(4)	32(1)
U(2 1)	.4976(3)	.9113(22)	.2683(3)	29(1)
U(3 1)	.4577(3)	.7269(23)	.3452(3)	27(1)
U(4 1)	.3291(3)	.8565(22)	.3680(4)	30(1)
U(5 1)	.2663(3)	.9013(23)	.2585(4)	31(1)
U(6 1)	.1548(4)	1.0159(24)	.2639(4)	38(2)

## COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO III

	X/A	Y/B	Z/C	J
M N 1	.579(5)	.648(22)	-.172(3)	33
M L 1	-.838(5)	.388( 0)	.012(5)	73
M Z 1	-.829(5)	.070( 0)	-.081(5)	73
M S 1	-.919(5)	.355( 0)	-.123(5)	73
M L 5	-.948(4)	.861(27)	-.412(4)	52
M Z 5	-.907(4)	.620(27)	-.469(4)	52
M S 5	-.826(4)	.645(20)	-.437(4)	52
M 6	.694(3)	.838(23)	-.352(3)	33
M 1 1	.377(2)	.808(22)	-.034(2)	38
M 3 1	.485(2)	.523(21)	-.474(2)	32
M 4 1	.238(2)	.499(22)	-.408(30)	38
M 6 1	.083(2)	1.356(21)	-.314(3)	48
M 1 1	.458(3)	1.142(23)	-.118(4)	33
M 2 1	.523(3)	1.090(22)	-.305(3)	28
M 3 1	.424(3)	.535(21)	-.310(3)	27
M 4 1	.139(3)	1.057(22)	-.404(4)	30
M 5 1	.260(3)	.718(23)	-.219(4)	33
M L 6 1	.120(4)	1.027(24)	-.184(4)	36
M Z 6 1	.109(4)	.866(24)	-.292(4)	36

PARAMETROS TERMICOS ANISOTROPICOS (10<sup>-4</sup>°C) DEL COMPUESTO III

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
N(1)	27(2)	43(3)	34(2)	4(2)	0(1)	0(2)
L(1)	60(4)	109(7)	73(4)	29(5)	9(3)	-36(5)
L(2)	38(3)	55(4)	38(3)	9(3)	4(2)	-2(3)
L(3)	26(2)	45(3)	36(2)	7(2)	2(2)	0(3)
L(4)	27(2)	53(4)	52(3)	5(3)	2(2)	-4(3)
L(5)	34(2)	99(6)	54(3)	14(4)	-15(2)	-12(4)
L(6)	28(2)	42(3)	33(2)	-1(2)	-2(2)	-3(3)
U(2)	44(2)	84(4)	47(2)	16(2)	-5(2)	-26(2)
U(4)	35(2)	111(5)	102(3)	35(3)	-17(2)	-47(4)
U	28(1)	30(2)	46(2)	5(2)	-2(1)	11(2)
U(1 1)	40(2)	49(2)	32(2)	5(2)	-4(1)	0(2)
U(3 1)	32(1)	36(2)	33(2)	0(2)	-9(1)	1(2)
U(4 1)	36(2)	46(2)	42(2)	-5(2)	4(1)	4(2)
U(6 1)	26(2)	37(2)	72(2)	5(2)	-2(2)	-10(2)
L(1 1)	29(2)	34(3)	38(2)	7(2)	0(2)	7(2)
L(2 1)	25(2)	29(3)	33(2)	3(2)	1(2)	-5(2)
L(3 1)	24(2)	32(3)	28(2)	3(2)	-4(2)	-1(2)
L(4 1)	24(2)	30(3)	38(2)	1(2)	0(2)	3(2)
L(5 1)	26(2)	31(3)	40(2)	4(2)	0(2)	1(2)
L(6 1)	25(2)	36(3)	33(3)	3(2)	-2(2)	-6(3)



CIJ KUENAUAS ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10<sup>4</sup>\*3)  
 CIMPUESTU IV

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
U(1 1)	.2416(21)	.3347(31)	.6997( 9)	106( 8)
U(1 2)	.1254(10)	.2554(16)	.6456( 5)	68( 4)
U(2 1)	.1765(14)	.1842(19)	.5783( 7)	51( 4)
U(2 2)	.3078( 9)	.1759(16)	.5679( 5)	64( 3)
U(3 1)	.0576(12)	.4266(18)	.5237( 5)	45( 4)
U(4 1)	-.1029(13)	.1156(18)	.5412( 7)	49( 4)
U(4 2)	-.1464(10)	.1000(15)	.6071( 5)	68( 4)
U(5 1)	-.3549(13)	.1162(29)	.4919(10)	84( 7)
U(5 2)	-.1967( 9)	.1263(16)	.4781( 5)	62( 3)
U(6 1)	.0929(11)	.0769(16)	.4477( 5)	42( 3)
U(7 1)	.2283(10)	.0665( 0)	.4205( 5)	49( 3)
U(7 2)	.2582(13)	.0216(18)	.3402( 5)	50( 4)
U(1 1 1)	.2839(11)	.1896(18)	.2923( 5)	43( 4)
U(1 1 2)	.1578( 8)	.3009(14)	.2876( 4)	53( 3)
U(2 1 1)	.3277(12)	.1440(17)	.2072( 5)	41( 3)
U(2 1 2)	.2029( 8)	.0609(12)	.1639( 5)	48( 3)
U(2 1 3)	.2066(15)	-.1225(19)	.1538( 8)	56( 5)
U(2 1 4)	.0760(18)	-.1869(27)	.1017(11)	99( 7)
U(2 1 5)	.3058(11)	-.2148(14)	.1831( 5)	71( 4)
U(3 1 1)	.3643(12)	.3192(18)	.1661( 7)	47( 4)
U(3 1 2)	.4165( 9)	.2787(13)	.0898( 4)	53( 3)
U(3 1 3)	.3550(17)	.3625(20)	.0256( 8)	63( 5)
U(3 1 4)	.4387(20)	.3332(24)	-.0456( 7)	82( 6)
U(3 1 5)	.2426(15)	.4531(21)	.0297( 5)	112( 6)
U(4 1 1)	.4932(15)	.4183(17)	.2120( 7)	47( 4)
U(4 1 2)	.6277( 8)	.3127(14)	.2084( 5)	56( 3)
U(4 1 3)	.7387(15)	.3726(22)	.1651( 8)	69( 5)
U(4 1 4)	.8607(15)	.2385(26)	.1564(10)	86( 7)
U(4 1 5)	.7341(14)	.3187(21)	.1350(10)	159( 8)
U(5 1 1)	.4551(14)	.4456(17)	.2959( 5)	49( 4)
U	.4103( 8)	.2778(13)	.3325( 6)	47( 3)

## COEFICIENTES ATOMICAS DEL COMPUESTO

	X/A	Y/B	Z/C	U
M 1	.317	.090	.459	51
MIL 1	.296	.436	.671	98
MZL 1	.340	.241	.715	98
M3L 1	.209	.391	.749	98
MAL 3	-.445	.224	.499	82
MZL 3	-.402	.059	.541	82
M3L 3	-.438	.058	.458	82
M C 6	.004	.047	.409	42
M C 11	.130	.400	.330	53
MIL 7	.344	-.069	.336	49
MZL 7	.175	-.055	.313	49
M 2 1	.417	.058	.209	40
M 3 1	.271	.397	.163	47
M 4 1	.509	.542	.186	46
MIL 5 1	.539	.508	.328	51
MZL 5 1	.374	.543	.301	51
MIL 2 1 2	.078	-.123	.048	91
MZL 2 1 2	-.023	-.150	.124	91
M3L 2 1 2	.076	-.319	.092	91
MIL 3 1 2	.445	.202	-.058	77
MZL 3 1 2	.547	.361	-.036	77
M3L 3 1 2	.398	.398	-.095	77
MIL 4 1 2	.957	.298	.178	90
MZL 4 1 2	.868	.214	-.100	90
M3L 4 1 2	.866	.113	-.182	90

PARAMETROS TÉCNICOS ANISOTROPICOS (10\*\*\*4) DEL COMPUESTO IV

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1)	130(15)	122(17)	64( 9)	34(14)	-23( 9)	-59(11)
U(2)	78( 6)	83( 7)	44( 4)	26( 6)	7( 4)	-15( 5)
U(3)	52( 7)	57( 8)	44( 6)	18( 7)	7( 5)	22( 6)
U(4)	54( 5)	84( 7)	54( 5)	16( 5)	0( 4)	-11( 5)
U(5)	44( 6)	44( 7)	48( 6)	6( 6)	12( 5)	13( 6)
U(6)	50( 6)	44( 7)	55( 7)	4( 6)	14( 5)	3( 6)
U(7)	66( 5)	73( 7)	67( 6)	5( 6)	27( 4)	9( 5)
U(8)	29( 6)	109(14)	116(12)	-1( 8)	21( 7)	-6(12)
U(9)	43( 4)	82( 7)	63( 5)	0( 5)	14( 4)	-3( 5)
U(10)	42( 6)	41( 5)	45( 6)	-4( 5)	12( 4)	-12( 5)
U(11)	44( 5)	56( 7)	50( 5)	-4( 5)	15( 4)	3( 5)
U(12)	60( 7)	51( 8)	41( 6)	-4( 6)	17( 5)	5( 6)
U(111)	34( 5)	47( 7)	49( 6)	5( 6)	10( 5)	-10( 6)
U(112)	47( 4)	58( 6)	55( 5)	11( 5)	3( 4)	-1( 5)
U(121)	38( 5)	40( 6)	44( 6)	2( 5)	5( 5)	-9( 5)
U(122)	42( 4)	42( 5)	60( 5)	6( 4)	-1( 4)	-11( 4)
U(1211)	60( 8)	54( 8)	55( 8)	-8( 7)	9( 6)	-16( 6)
U(1212)	79(10)	82(13)	134(14)	11(10)	-20(10)	-70(12)
U(1213)	88( 7)	39( 5)	86( 6)	9( 5)	-3( 5)	-12( 5)
U(131)	49( 6)	41( 7)	50( 6)	5( 6)	11( 5)	6( 6)
U(1311)	65( 5)	53( 5)	43( 4)	12( 5)	14( 4)	-2( 4)
U(1312)	87(10)	44( 8)	57( 8)	7( 7)	1( 7)	-2( 7)
U(1313)	142(14)	66(10)	40( 7)	-15(11)	23( 8)	-17( 7)
U(1314)	149(11)	129(12)	57( 6)	78(10)	-6( 6)	-4( 7)
U(141)	47( 6)	46( 7)	50( 6)	-2( 6)	10( 5)	18( 6)
U(1411)	47( 4)	56( 6)	65( 5)	7( 5)	10( 4)	16( 5)
U(1412)	64( 8)	67(10)	77( 9)	8( 8)	12( 7)	32( 8)
U(1413)	46( 7)	90(13)	125(13)	12( 8)	27( 8)	7(12)
U(1414)	108( 9)	107(11)	274(18)	36( 9)	122(11)	84(13)
U(151)	75( 8)	37( 6)	36( 6)	-10( 7)	4( 6)	-5( 5)
U	47( 4)	48( 5)	45( 4)	-5( 4)	1( 3)	-11( 4)

COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS TERMICOS ANISOTROPICOS (10\*\*3  
DEL COMPUESTO Y

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
Cl(1)	.4075(7)	.2303(10)	.2326(12)	52(3)
Cl(2)	.3131(7)	.2381(11)	.0844(12)	57(3)
Cl(3)	.2114(7)	.1009(11)	.0839(12)	52(3)
Cl(4)	.2261(7)	-.0658(10)	.1703(11)	45(3)
Cl(5)	.3305(7)	-.1025(10)	.2420(12)	53(3)
Cl(6)	.4309(7)	.0317(11)	.2284(15)	63(4)
Cl(7)	.1297(7)	-.1861(10)	.1747(11)	47(3)
Cl(8)	.0435(7)	-.4790(10)	.2629(11)	48(3)
Cl(9)	-.0610(7)	-.4641(11)	.1994(13)	54(3)
Cl(10)	-.1446(7)	-.6869(12)	.2161(13)	59(3)
Cl(11)	-.1137(7)	-.7590(10)	.2960(11)	51(3)
Cl(12)	-.0089(8)	-.7733(11)	.3809(14)	60(4)
Cl(13)	.0729(8)	-.6516(11)	.3430(12)	55(3)
Cl(14)	.2119(8)	.3539(12)	.1955(15)	66(4)
Cl(15)	.3868(8)	.2878(12)	.4120(12)	61(4)
N(1)	.1357(6)	-.3422( 8)	.2533(10)	53(3)
N(2)	-.2020(7)	-.9098(10)	.3140(12)	65(3)
O(15)	.1243(5)	.1273( 9)	.0092(11)	77(3)
O(16)	.3439(6)	-.2417( 8)	.3196(12)	87(3)
O(21)	-.1737(7)	-1.0538(10)	.3971(12)	95(4)
O(22)	-.2934(6)	-.9034( 9)	.2431(12)	88(4)

## COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO V

	X/A	Y/B	Z/C
HN	.2016	-.3535	.3090
H1L2	.3352	-.2098	-.0255
H2L2	.2965	.3635	.0851
H1L6	.4790	.0346	.3444
H2L6	.4605	.0016	.1221
H17	.0672	-.1690	.0980
H19	-.0725	-.4024	.1038
H110	-.2280	-.5881	.1840
H112	.0085	-.8834	.4190
H111	.1365	-.6219	.4084
H1L21	.5568	.3503	.2980
H2L21	.5164	.3192	.0835
H3L21	.4990	.4832	.1915
H1L31	.4470	.2717	.5226
H2L31	.3110	.2418	.4292
H3L31	.3731	.4162	.4110

KAYA METKUS TERNICUS ANISOTROPICUS (10443) DEL COMPUESTO V

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U11)	48(5)	29(6)	74(6)	-3(3)	3(4)	17(4)
U12)	60(5)	37(4)	69(6)	-2(4)	5(4)	17(4)
U13)	56(5)	37(4)	59(5)	5(4)	2(4)	4(4)
U14)	48(5)	32(4)	54(5)	4(3)	5(4)	6(3)
U15)	53(5)	31(4)	72(6)	4(3)	9(4)	6(4)
U16)	47(5)	32(4)	115(9)	2(3)	27(5)	9(4)
U17)	56(5)	32(4)	53(5)	4(3)	17(4)	6(3)
U18)	57(5)	31(4)	55(5)	-1(3)	14(4)	4(3)
U19)	50(5)	36(4)	71(6)	1(3)	4(4)	13(4)
U110)	56(5)	49(5)	69(6)	-2(4)	13(4)	7(4)
U111)	63(6)	36(4)	54(5)	-2(4)	20(4)	6(3)
U112)	60(6)	36(4)	87(7)	6(4)	19(5)	15(4)
U113)	67(6)	36(4)	70(6)	11(4)	26(5)	16(4)
U114)	60(6)	44(5)	96(8)	-5(4)	27(5)	12(5)
U115)	78(7)	47(5)	52(5)	-2(4)	11(5)	1(4)
U116)	63(5)	30(3)	63(5)	-1(3)	11(4)	10(3)
U117)	56(5)	44(4)	90(6)	-10(4)	21(4)	0(4)
U118)	59(4)	50(4)	115(6)	4(3)	-7(4)	34(4)
U119)	65(4)	42(4)	152(8)	8(3)	5(5)	42(4)
U120)	87(6)	57(4)	138(8)	-8(4)	25(5)	42(5)
U121)	51(4)	57(4)	148(8)	-13(3)	18(5)	9(4)

COORDENADAS ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10<sup>4</sup>\*3)  
DEL COMPUESTO VI

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
CL1)	.4951( 8)	.2523( 20)	1.2660( 8)	42( 3)
CL2)	.5196( 7)	.3575( 23)	1.1965( 8)	50( 3)
CL3)	.4973( 8)	.5067( 21)	1.1110( 7)	43( 3)
CL4)	.3412( 7)	.4689( 20)	1.0553( 7)	38( 3)
CL5)	.2900( 7)	.2730( 17)	1.0882( 7)	38( 3)
CL6)	.3542( 8)	.1152( 21)	1.1808( 8)	47( 3)
CL7)	.2809( 7)	.6374( 20)	.9791( 7)	41( 3)
N(1)	.1752( 5)	.6212( 20)	.9253( 5)	38( 2)
UL1)	-.0613( 5)	1.0012( 13)	.7919( 5)	41( 2)
UL11)	.0033( 7)	.8521( 18)	.8684( 7)	36( 3)
UL12)	-.0481( 5)	.6152( 15)	.8554( 5)	43( 2)
UL14)	.5240( 9)	.0478( 23)	1.3461( 8)	56( 4)
UL15)	.4237(11)	.4192( 23)	1.3345( 9)	63( 5)
UL15)	.5054( 5)	.6785( 15)	1.0847( 5)	51( 3)
UL15)	.1896( 5)	.2313( 15)	1.0386( 5)	45( 2)
UL21)	.1119( 7)	.8040( 18)	.8485( 7)	38( 3)
UL31)	.0939( 6)	.7354( 19)	.7270( 5)	33( 3)
UL31)	.1989( 5)	.7522( 19)	.7099( 5)	57( 3)
UL41)	.0221( 7)	.9163( 19)	.6506( 7)	42( 3)
UL41)	-.0557( 6)	.8363( 17)	.5362( 5)	58( 3)
UL51)	-.0850( 7)	.9382( 18)	.6763( 8)	40( 3)
UL61)	-.1617( 8)	1.1295( 21)	.6085( 9)	51( 4)
UL61)	-.1111( 7)	1.3516( 18)	.6337( 7)	66( 3)
UL111)	.2761( 6)	.2965( 21)	.7739( 7)	71( 4)
UL112)	-.2555( 9)	1.5684( 28)	.4242( 9)	126( 6)

## ORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO VI

	X/A	Y/B	Z/C	U
ME 02	1.555	.216	1.162	46
ME 02	1.590	.413	1.248	46
ME 06	1.307	.042	1.220	46
ME 06	1.376	-.032	1.149	46
M 07	1.322	.780	.963	46
M N1	1.120	.500	.960	46
M C 11	1.016	.896	.947	46
M U 11	.900	.540	.900	46
MAL 12	1.480	-.028	1.390	46
MAL 12	1.592	.114	1.400	46
MAL 12	1.545	-.080	1.301	46
MAL 13	1.492	.493	1.389	46
MAL 13	1.380	.351	1.378	46
MAL 13	1.380	.544	1.284	46
M C 21	1.155	.953	.864	46
M U 31	1.130	.710	.630	46
M C 41	1.061	1.076	.662	46
M U 41	1.000	.780	.430	46
M C 51	.878	.783	.656	46
MAL 61	.982	1.430	.703	46
MAL 61	.841	1.483	.591	46
M U 61	.900	1.380	.690	46
MU 111	.354	.266	.833	46
MU 111	.285	.177	.714	46
MU 112	.610	.610	.540	46
MU 112	.840	.610	.500	46



PARÁMETROS TÉRMIOS ANISOTRÓPICOS (10443) DEL COMPUESTO VI

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1)	43( 5)	37( 5)	39( 4)	-3( 4)	2( 4)	2( 4)
U(2)	31( 4)	63( 7)	49( 5)	2( 5)	4( 4)	17( 5)
U(3)	42( 5)	44( 5)	40( 4)	-3( 4)	10( 4)	-4( 4)
U(4)	31( 4)	51( 6)	33( 4)	0( 4)	10( 3)	-2( 4)
U(5)	35( 4)	39( 5)	39( 4)	-4( 4)	9( 3)	-5( 4)
U(6)	44( 5)	47( 6)	43( 5)	-2( 5)	4( 4)	6( 5)
U(7)	37( 4)	48( 5)	29( 4)	3( 4)	1( 3)	-7( 4)
U(8)	24( 3)	51( 5)	38( 3)	4( 3)	7( 3)	7( 4)
U(9)	42( 3)	38( 3)	40( 3)	8( 3)	11( 3)	3( 3)
U(11)	43( 4)	29( 4)	36( 4)	4( 4)	14( 3)	6( 4)
U(12)	43( 3)	49( 4)	38( 3)	11( 3)	14( 3)	9( 3)
U(13)	63( 6)	48( 7)	43( 5)	1( 6)	-2( 4)	2( 5)
U(14)	86( 8)	48( 7)	47( 6)	4( 7)	14( 6)	-6( 5)
U(15)	40( 3)	58( 5)	47( 4)	-10( 3)	2( 3)	11( 4)
U(16)	37( 3)	54( 4)	44( 3)	-11( 3)	13( 3)	4( 3)
U(17)	31( 4)	45( 5)	34( 4)	-2( 4)	4( 3)	7( 4)
U(18)	23( 3)	49( 5)	28( 3)	2( 4)	8( 3)	0( 4)
U(19)	39( 3)	90( 6)	45( 4)	7( 4)	18( 3)	6( 5)
U(20)	40( 4)	50( 5)	34( 4)	8( 4)	10( 3)	2( 4)
U(21)	68( 6)	82( 6)	26( 3)	13( 5)	17( 3)	-2( 4)
U(22)	34( 4)	34( 5)	41( 5)	-1( 4)	-1( 3)	8( 4)
U(23)	45( 5)	48( 5)	63( 6)	2( 5)	11( 5)	0( 5)
U(24)	70( 5)	56( 6)	63( 5)	-1( 5)	11( 4)	13( 5)
U(25)	48( 4)	88( 7)	74( 5)	14( 5)	17( 4)	-9( 5)
U(26)	100( 8)	154(12)	106( 4)	3( 9)	11( 6)	9( 9)

UNIDADES ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10<sup>4</sup>\*3)  
DEL COMPUESTO VII

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
LL1 2	.6135( 4)	.6141( 3)	.7748( 7)	67( 2)
LL2 2	.6256( 3)	.6450( 3)	.6249( 6)	51( 2)
LL3 2	.6348( 3)	.7157( 3)	.5936( 6)	46( 2)
LL4 2	.6281( 3)	.7752( 3)	.7062( 6)	46( 2)
LL5 2	.5627( 3)	.8289( 3)	.6781( 6)	43( 2)
LL6 2	.4848( 3)	.7910( 3)	.6568( 6)	45( 2)
LL7 2	.4194( 3)	.8475( 3)	.6239( 6)	44( 2)
LL8 2	.5619( 3)	.8357( 3)	.4780( 6)	51( 2)
LL9 2	.5278( 4)	.8969( 4)	.4393( 8)	73( 3)
NL2 12	.6285( 3)	.5882( 3)	.5296( 6)	65( 2)
UL3 12	.6705( 3)	.8099( 2)	.4399( 4)	64( 2)
UL3 22	.6582( 3)	.6960( 2)	.3465( 5)	75( 2)
UL3 13	.6544( 3)	.7366( 3)	.4500( 7)	55( 2)
UL3 23	.6986( 4)	.8372( 5)	.3061( 8)	82( 3)
UL3 33	.7015( 7)	.9166( 5)	.3159(11)	143( 5)
UL4 12	.7391( 4)	.9011( 3)	.9023( 7)	125( 3)
UL4 22	.7020( 4)	.7956( 4)	.9705( 6)	111( 3)
NL4 12	.7152( 4)	.8400( 4)	.8809( 7)	7( 2)
LL4 12	.7040( 3)	.8175( 4)	.7287( 7)	58( 2)
UL5 12	.5583( 2)	.8760( 2)	.8027( 4)	47( 1)
UL5 22	.5627( 4)	.9785( 2)	.6701( 6)	90( 2)
UL5 13	.5618( 4)	.9507( 3)	.7831( 8)	61( 2)
UL5 23	.5651( 3)	.9898( 3)	.9233( 8)	77( 3)
UL6 12	.7678( 2)	.7503( 2)	.7825( 4)	48( 1)
UL6 22	.5957( 3)	.6749( 2)	.6471( 5)	74( 2)
LL6 12	.4183( 3)	.6955( 3)	.7628( 8)	7( 2)
LL6 22	.5985( 4)	.6575( 3)	.9012( 8)	70( 2)
UL7 12	.5562( 2)	.8378( 2)	.7214( 4)	50( 1)
UL7 22	.5895( 3)	.9395( 2)	.8375( 6)	88( 2)
LL7 12	.5475( 3)	.8871( 3)	.8260( 6)	55( 2)
LL7 22	.2819( 4)	.8674( 4)	.9208( 7)	69( 2)
UL8 12	.4656( 2)	.8332( 2)	.3783( 4)	57( 1)
UL8 22	.5717( 3)	.7709( 3)	.2260( 5)	97( 2)
LL8 12	.4309( 4)	.8001( 4)	.2545( 7)	74( 3)
LL8 22	.4993( 4)	.8031( 5)	.1567( 7)	92( 3)
UL9 12	.5702( 3)	.9657( 3)	.4427( 2)	78( 2)
UL9 22	.5766( 6)	.9710( 4)	.2101( 6)	158( 4)
LL9 12	.5959( 6)	.9942( 4)	.3186( 9)	93( 3)
LL9 22	.4477( 6)	1.0578( 4)	.3449(10)	111( 4)

## COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO VII

	X/A	Y/B	Z/C	U
M1N 21	.622	.533	.543	58
M2N 21	.637	.608	.422	58
M1C 1	.563	.642	.814	61
M2C 1	.663	.633	.836	61
M3C 1	.607	.557	.801	61
M14	.616	.746	.883	43
M13	.572	.859	.581	49
M16	.488	.754	.567	41
M17	.448	.900	.631	41
M18	.347	.786	.478	47
M1C 9	.278	.899	.507	67
M2C 9	.300	.888	.338	67
M1C 32	.664	.819	.217	73
M2C 32	.753	.614	.277	73
M1C 33	.741	.933	.401	129
M2C 33	.646	.939	.338	129
M3C 33	.723	.938	.217	129
M1C 41	.707	.865	.659	53
M2C 42	.753	.786	.691	53
M1C 52	.615	.972	.981	70
M2C 52	.514	.976	.983	70
M3C 52	.568	1.049	.908	70
M1C 62	.372	.698	.989	65
M2C 62	.450	.637	.949	65
M3C 62	.359	.612	.885	65
M1C 72	.293	.814	.967	61
M2C 72	.230	.865	.859	61
M3C 72	.279	.907	1.005	61
M1C 82	.547	.776	.207	84
M2C 82	.514	.860	.138	84
M3C 82	.483	.777	.057	84
M1C 92	.496	1.039	.407	101
M2C 92	.416	1.099	.403	101
M3C 92	.468	1.080	.246	101

## PARAMETROS TÉCNICOS ANISOTROPÍZUS (10\*\*3) DEL COMPUESTO VII

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1)	79( 5)	57( 4)	64( 4)	1( 3)	3( 4)	20( 3)
U(2)	38( 3)	53( 3)	63( 4)	8( 3)	3( 3)	-17( 3)
U(3)	46( 3)	47( 3)	46( 3)	2( 3)	1( 3)	-3( 3)
U(4)	44( 3)	44( 3)	51( 3)	1( 2)	2( 3)	-1( 3)
U(5)	42( 3)	45( 3)	42( 3)	3( 2)	-3( 2)	-1( 2)
U(6)	50( 3)	43( 3)	40( 3)	1( 3)	4( 3)	2( 3)
U(7)	42( 3)	48( 3)	43( 3)	-2( 2)	-2( 2)	-1( 3)
U(8)	39( 3)	75( 4)	39( 3)	-6( 3)	-2( 2)	-1( 3)
U(9)	60( 4)	85( 5)	75( 4)	10( 4)	-5( 4)	13( 4)
U(10)	73( 5)	46( 3)	76( 4)	-4( 3)	6( 3)	-11( 3)
U(11)	73( 3)	66( 3)	52( 2)	-6( 2)	14( 2)	8( 2)
U(12)	103( 4)	73( 3)	49( 2)	-7( 3)	14( 3)	-15( 2)
U(13)	43( 3)	66( 4)	55( 4)	-1( 3)	-1( 3)	-4( 3)
U(14)	70( 4)	102( 6)	73( 5)	-17( 4)	17( 4)	32( 5)
U(15)	231(15)	94( 6)	103( 7)	-43( 8)	35( 9)	24( 6)
U(16)	149( 6)	78( 4)	149( 6)	-17( 4)	-53( 5)	-40( 4)
U(17)	133( 5)	135( 5)	66( 3)	15( 5)	-36( 4)	3( 4)
U(18)	64( 4)	91( 5)	71( 4)	13( 4)	-29( 3)	-11( 4)
U(19)	51( 3)	63( 4)	59( 4)	-1( 3)	-6( 3)	-11( 3)
U(20)	54( 2)	40( 2)	46( 2)	1( 2)	-1( 2)	-4( 2)
U(21)	136( 5)	52( 3)	82( 4)	-17( 3)	-5( 4)	12( 3)
U(22)	64( 4)	41( 3)	78( 5)	-8( 3)	-2( 4)	1( 3)
U(23)	51( 3)	50( 3)	89( 5)	3( 4)	-2( 5)	-22( 4)
U(24)	49( 2)	49( 2)	46( 2)	-4( 2)	0( 2)	5( 2)
U(25)	81( 3)	59( 3)	81( 3)	-15( 2)	-5( 3)	-13( 3)
U(26)	58( 4)	38( 3)	75( 4)	4( 3)	9( 4)	-2( 3)
U(27)	81( 3)	48( 3)	81( 3)	-4( 3)	13( 4)	11( 4)
U(28)	48( 2)	51( 2)	51( 2)	2( 2)	5( 2)	-4( 2)
U(29)	108( 4)	62( 3)	93( 4)	-17( 3)	34( 3)	-29( 3)
U(30)	60( 3)	48( 3)	56( 3)	11( 3)	1( 3)	0( 3)
U(31)	62( 4)	82( 4)	62( 4)	2( 4)	14( 3)	-9( 4)
U(32)	52( 2)	77( 3)	41( 2)	-9( 2)	-7( 2)	0( 2)
U(33)	86( 3)	144( 5)	61( 3)	-53( 4)	-4( 3)	-20( 3)
U(34)	76( 4)	98( 5)	47( 4)	-15( 4)	-5( 4)	2( 4)
U(35)	77( 3)	146( 7)	53( 4)	-26( 5)	11( 4)	-15( 5)
U(36)	94( 3)	76( 3)	65( 3)	21( 3)	-16( 3)	13( 3)
U(37)	277(10)	139( 6)	58( 3)	-74( 6)	-45( 5)	25( 4)
U(38)	136( 8)	73( 5)	72( 5)	-1( 5)	-18( 5)	22( 4)
U(39)	149( 8)	80( 5)	103( 7)	-18( 6)	-20( 7)	6( 5)

COEFICIENTES ATOMICOS Y PARAMETROS TERMICOS EQUIVALENTES (10\*\*3)  
COMPOSTO VIII

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
NC12	1.4056(14)	.6850(14)	.3387(12)	59(5)
LC2	1.2251(16)	.7714(18)	.4269(13)	58(6)
LC3	1.1012(17)	.7214(16)	.3579(12)	43(4)
LC4	1.2961(17)	.5270(15)	.1329(13)	52(5)
UC4	1.0449(13)	.5207(12)	.1404(11)	68(5)
LC5	1.3616(20)	.4285(17)	-.0119(15)	66(6)
LC6	1.5188(21)	.4748(18)	-.0086(16)	71(7)
LC7	1.5695(18)	.5030(16)	.1210(17)	65(6)
LC8	1.4046(16)	.6025(14)	.2310(13)	48(5)
LC9	1.2304(16)	.6179(14)	.2319(13)	45(4)
LC11	.9519(15)	.8513(13)	.3271(11)	37(4)
LC12	.7873(15)	.9263(14)	.4498(11)	38(4)
LC13	.6335(15)	1.0439(15)	.4115(11)	37(4)
LC14	.4657(16)	1.1114(15)	.5368(12)	43(4)
LC15	.3076(18)	1.2198(18)	.4986(14)	58(6)
LC111	1.0321(17)	.9458(16)	.1464(12)	54(5)
LC112	1.0880(25)	1.1371(19)	.1146(17)	83(8)
UC111	1.0145(11)	.9762(10)	.2778( 8)	46(3)
UC112	1.0101(19)	.9093(17)	.0656(11)	93(7)
LC121	.8356(18)	.9468(18)	.6737(12)	49(5)
LC122	.8683(22)	1.0449(21)	.7721(16)	69(7)
UC121	.8279(11)	1.0081(10)	.5555( 8)	42(3)
UC122	.8195(16)	.6214(13)	.6924(10)	74(6)
LC131	.5893(18)	1.0264(17)	.1936(14)	53(6)
LC132	.5747(26)	.9113(23)	.0872(16)	76(9)
UC131	.5947(11)	.9644(10)	.3093( 8)	41(3)
UC132	.6006(20)	1.1486(13)	.1786(12)	103(8)
LC141	.3972(17)	.9812(14)	.7315(12)	47(5)
LC142	.3643(22)	.8382(19)	.7716(16)	70(8)
UC141	.4191(10)	.9844(10)	.5943( 8)	44(3)
UC142	.4051(15)	1.0769(13)	.8064( 9)	70(5)
LC151	.1585(18)	1.4168(18)	.6852(15)	59(6)
UC152	.2626(18)	1.4764(16)	.6487(14)	102(7)
LC152	-.0029(20)	1.4823(22)	.8119(16)	79(8)
UC151	.1606(11)	1.2892(11)	.6205( 9)	55(4)
UC150	1.1625(14)	.5733(14)	.3680(11)	73(5)

COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO VIII

	X/A	Y/B	Z/C	U
M N 1	1.520	.683	.361	63
M L 2	1.196	.889	.438	62
M C 2	1.203	.758	.528	62
M C 3	1.069	.668	.422	46
M L 3	1.330	.426	-.078	71
M C 3	1.399	.315	.020	71
M L 6	1.477	.579	-.053	73
M C 6	1.623	.409	-.082	73
M L 7	1.667	.551	.102	69
M C 7	1.633	.402	.146	69
M L 1	.913	.800	.256	39
M L 2	.731	.836	.484	39
M L 3	.670	1.134	.378	40
M L 4	.492	1.175	.606	48
M L 13	.276	1.165	.427	58
M C 13	.342	1.301	.444	58
M L 112	1.202	1.125	.136	91
M C 112	.991	1.234	.174	91
M C 112	1.101	1.153	.016	91
M L 122	.772	1.147	.794	76
M C 122	.987	1.058	.727	76
M C 122	.877	1.000	.859	76
M L 132	.468	.883	.123	79
M C 132	.686	.814	.066	79
M C 132	.573	.957	-.000	79
M L 142	.467	.743	.719	78
M C 142	.253	.833	.751	78
M C 142	.347	.833	.673	78
M L 132	-.072	1.589	.798	84
M C 132	.046	1.490	.892	84
M C 132	-.095	1.432	.845	84
M L 330	1.833	.540	.300	76
M L 330	1.695	.540	.300	76

PARAMETROS TERMICOS ANISOTROPICOS (10<sup>9</sup>°K) DEL COMPUESTO VIII

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
N(1)	40( 6)	77( 8)	65( 7)	-25( 5)	-19(5)	-1(6)
L(2)	37( 6)	83(10)	47( 7)	-18( 6)	-6(5)	-12(6)
L(3)	42( 6)	55( 7)	35( 5)	-16( 5)	-14(5)	9(5)
L(4)	47( 7)	51( 7)	51( 7)	-7( 5)	-16(5)	-3(6)
U(4)	58( 6)	71( 7)	72( 6)	-19( 5)	-20(5)	-21(5)
L(5)	69( 9)	62( 9)	58( 8)	-7( 7)	-20(7)	-11(7)
L(6)	60( 9)	61( 9)	67(10)	-9( 7)	4(7)	-3(7)
L(7)	42( 7)	51( 8)	81(10)	-9( 6)	5(7)	3(7)
L(8)	43( 6)	41( 6)	58( 7)	-14( 5)	-10(5)	10(5)
L(9)	39( 6)	46( 6)	47( 6)	-13( 5)	-10(5)	2(5)
L(11)	39( 6)	36( 6)	33( 5)	-12( 5)	-5(5)	0(4)
L(12)	34( 5)	49( 6)	28( 5)	-11( 4)	-6(4)	1(4)
L(13)	40( 6)	34( 5)	35( 5)	-11( 4)	-7(4)	8(4)
L(14)	42( 6)	49( 6)	34( 5)	-15( 5)	-5(5)	7(5)
L(15)	41( 6)	70( 9)	49( 7)	-2( 6)	-13(6)	6(7)
L(111)	46( 7)	63( 8)	39( 6)	-10( 6)	3(5)	17(6)
L(112)	90(13)	61(10)	71(11)	-26( 9)	21(9)	21(8)
U(111)	54( 5)	45( 4)	36( 4)	-24( 4)	0(4)	7(3)
U(112)	122(11)	136(11)	43( 6)	-53( 9)	-32(7)	36(7)
L(121)	50( 7)	67( 9)	26( 5)	-15( 6)	-7(5)	8(5)
L(122)	73(10)	93(12)	48( 8)	-37( 9)	-19(7)	4(8)
U(121)	43( 4)	50( 5)	32( 4)	-18( 4)	-8(3)	2(3)
U(122)	104( 9)	84( 8)	46( 5)	-38( 7)	-33(6)	24(5)
L(131)	54( 8)	58( 8)	47( 7)	-12( 6)	-23(6)	18(6)
L(132)	103(14)	93(13)	46( 6)	-38(11)	-42(9)	15(8)
U(131)	46( 4)	47( 5)	34( 4)	-16( 4)	-14(3)	9(3)
U(132)	188(13)	71( 7)	82( 7)	-56( 8)	-72(8)	43(6)
L(141)	44( 7)	49( 7)	39( 6)	-12( 6)	-3(5)	12(5)
L(142)	72(11)	77(11)	56( 9)	-26( 9)	-9(8)	26(8)
U(141)	40( 4)	52( 5)	38( 4)	-18( 4)	-7(3)	6(4)
U(142)	87( 8)	81( 7)	38( 5)	-34( 6)	-7(5)	10(5)
L(151)	42( 7)	72( 9)	59( 8)	-15( 7)	-12(6)	12(7)
U(152)	93( 9)	93(10)	104(10)	-45( 8)	9(8)	-19(8)
L(152)	51( 8)	107(14)	59( 9)	-10( 9)	-7(7)	3(9)
U(151)	34( 4)	63( 6)	56( 5)	-8( 4)	-3(4)	9(4)
U(350)	57( 6)	93( 8)	73( 7)	-33( 6)	-15(5)	13(6)

COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS TERMICOS EQUIVALENTES (10<sup>-3</sup>)  
DEL COMPUESTO IX

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
U(1)	-.1055( 5)	.1344(2)	-.7388( 6)	46(2)
U(2)	.0051( 7)	.1476(2)	.6617( 8)	39(2)
N(2)	.0533( 6)	-.1876(2)	-.6732( 8)	47(2)
U(2)	-.0180( 6)	.2167(2)	-.7737( 7)	60(2)
U(3)	.0586( 7)	-.1043(2)	.5748( 8)	36(2)
U(4)	-.0406( 8)	.0172(3)	.5822( 9)	45(2)
U(4)	.0331( 6)	-.0018(2)	.4929( 8)	58(2)
U(5)	-.1410( 9)	-.0101(3)	.6719(12)	57(3)
U(6)	-.2585(10)	.0173(3)	.7089(13)	70(4)
U(7)	-.2308( 8)	.0640(3)	.7902(10)	54(3)
U(8)	-.1253( 7)	.0867(2)	.7090( 9)	41(2)
U(9)	-.0401( 7)	.0680(2)	.6166( 8)	36(2)
U(11)	.0850( 6)	.1085(2)	.3958( 7)	32(2)
U(12)	.2167( 6)	.1253(2)	.3582( 7)	30(2)
U(13)	.2487( 6)	.1202(2)	.1815( 7)	33(2)
U(14)	.3780( 6)	.1401(2)	.1414( 7)	31(2)
U(15)	.4166( 7)	.1294(3)	-.0279( 8)	41(2)
U(111)	-.0036( 4)	.1403(2)	.3214( 5)	36(1)
U(112)	-.0862( 7)	.0803(2)	.1818(10)	85(3)
U(111)	-.0806( 7)	.1221(3)	-.2107( 9)	43(2)
U(112)	-.1527( 7)	.1594(3)	.1279(10)	51(2)
U(121)	.2309( 4)	.1749(2)	.3944( 5)	35(1)
U(122)	.3573( 6)	.1570(2)	.5985( 7)	57(2)
U(121)	.3036( 7)	.1857(3)	.5219( 9)	42(2)
U(122)	.3096( 9)	.2381(3)	.5451(11)	54(3)
U(131)	.2430( 5)	.0690(2)	.1541( 6)	38(1)
U(132)	.1434( 8)	-.0794(3)	-.0764( 8)	90(3)
U(131)	.1785( 8)	.0544(3)	.0272(10)	52(3)
U(132)	.1604(10)	.0017(4)	.0344(15)	77(4)
U(141)	.4675( 4)	.1194(2)	.2512( 6)	36(1)
U(142)	.5547( 5)	.1907(2)	.2965( 8)	60(2)
U(141)	.5484( 7)	.1482(3)	.3230( 9)	41(2)
U(142)	.6254( 9)	.1236(3)	.4430(11)	63(3)
U(151)	.5302( 5)	.1547(2)	-.0682( 6)	46(2)
U(152)	.4158( 6)	.2213(2)	-.0819( 7)	56(2)
U(151)	.5151( 8)	.2019(3)	-.0985( 9)	47(2)
U(152)	.6340(10)	.2254(4)	-.1457(14)	83(4)



COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO IX

	X/A	Y/B	Z/C	U
H2S	.120	.097	.612	29
H2L	-.068	.220	.680	47
H2L 3	-.108	-.024	.773	47
H2L 3	-.162	-.042	.615	47
H2L 6	-.308	.022	.602	61
H2L 6	-.324	-.003	.760	61
H2L 7	-.301	.086	.799	48
H2L 7	-.218	.059	.909	48
H2L 1	.076	.075	.349	29
H2L 2	.274	.105	.426	25
H2L 3	.287	.138	.114	27
H2L 4	.376	.176	.149	25
H2L 13	.422	.094	-.050	35
H2L 13	.346	.137	-.108	35
H2L 111	-.095	.184	.077	46
H2L 112	-.205	.179	.209	46
H2L 112	-.212	.148	.046	46
H2L 122	.222	.252	.564	46
H2L 122	.345	.255	.450	46
H2L 122	.362	.247	.641	46
H2L 142	.676	.097	.394	58
H2L 142	.571	.109	.529	58
H2L 142	.689	.145	.501	58
H2L 132	.117	-.009	.138	63
H2L 132	.249	-.016	.041	63
H2L 132	.117	-.012	-.056	63
H2L 152	.675	.210	-.241	70
H2L 152	.703	.221	-.055	70
H2L 152	.626	.260	-.165	70

PARAMETROS ANISOTROPICOS (10#83) DEL COMPUESTO IX

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1)	52(3)	41(2)	45(3)	-10(2)	19(3)	-2(2)
L(2)	45(4)	44(3)	28(3)	-13(3)	2(3)	-7(3)
M(2)	57(4)	42(3)	41(3)	-4(3)	10(3)	-5(3)
U(2)	77(4)	53(3)	50(3)	-2(3)	19(3)	-11(3)
L(3)	39(4)	44(3)	25(3)	-3(3)	2(3)	2(3)
L(4)	46(4)	48(4)	41(4)	1(3)	-9(4)	7(3)
U(4)	66(4)	35(2)	74(4)	4(3)	5(4)	-8(3)
L(5)	69(6)	38(4)	63(5)	-18(4)	-1(5)	3(4)
L(6)	64(6)	73(6)	73(7)	-26(5)	9(6)	0(5)
L(7)	61(5)	49(4)	53(5)	-19(4)	25(4)	-5(6)
L(8)	47(4)	38(3)	37(4)	-10(3)	3(3)	3(3)
L(9)	39(3)	44(3)	25(3)	-9(3)	-2(3)	4(3)
U(1 1)	37(3)	32(3)	28(3)	4(3)	-1(3)	0(2)
L(1 2)	37(3)	24(2)	28(3)	0(2)	-2(3)	-1(2)
U(1 3)	38(3)	36(3)	23(3)	4(3)	-1(3)	3(2)
L(1 4)	35(3)	28(3)	29(3)	1(2)	0(3)	-1(2)
U(1 5)	43(4)	45(4)	33(3)	-3(3)	7(3)	2(3)
U(1 11)	40(2)	35(2)	34(2)	4(2)	-5(2)	0(2)
U(1 12)	86(5)	50(3)	118(6)	-12(3)	-60(5)	-9(4)
L(1 11)	35(3)	51(4)	42(4)	-3(3)	-4(3)	0(3)
L(1 12)	44(4)	65(5)	43(4)	10(4)	-13(4)	1(4)
U(1 21)	40(2)	34(2)	29(2)	-3(2)	-1(2)	-2(2)
U(1 22)	70(4)	59(3)	43(3)	15(3)	-23(3)	-12(3)
L(1 21)	36(4)	54(4)	35(4)	0(3)	-1(3)	-10(3)
L(1 22)	58(5)	54(5)	51(5)	-13(4)	-4(4)	-12(4)
U(1 31)	44(3)	38(2)	32(2)	2(2)	1(2)	-5(2)
U(1 32)	126(7)	90(5)	54(4)	-35(5)	-39(5)	6(4)
L(1 31)	47(4)	65(5)	45(4)	-14(4)	-2(4)	-14(4)
L(1 32)	72(7)	66(6)	92(8)	-16(5)	-9(6)	-27(6)
U(1 41)	36(2)	38(2)	34(2)	1(2)	-4(2)	3(2)
U(1 42)	49(3)	51(3)	79(4)	0(3)	-15(3)	0(3)
L(1 41)	35(3)	45(4)	44(4)	7(3)	2(3)	-1(3)
L(1 42)	56(5)	69(5)	63(6)	14(5)	-23(5)	0(5)
U(1 51)	42(3)	53(3)	43(3)	2(2)	10(3)	9(2)
U(1 52)	63(4)	54(3)	51(3)	10(3)	4(3)	4(3)
L(1 51)	62(5)	42(4)	37(4)	-9(4)	9(4)	6(3)
L(1 52)	79(7)	78(7)	92(8)	-19(6)	21(7)	38(6)

COORDENADAS ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10<sup>4</sup>\*3)  
DEL COMPUESTO X

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
U(1)	-.1389(9)	.6634(3)	-.1559(12)	58(3)
U(2)	-.0362(12)	.6862(4)	-.2090(17)	46(3)
U(3)	.0707(9)	.7164(3)	-.3898(12)	59(3)
U(4)	.0491(10)	.6935(4)	-.0710(14)	36(2)
U(5)	-.3338(11)	.6948(4)	.3529(15)	57(3)
U(6)	-.0003(12)	.6683(4)	.2339(16)	45(3)
U(7)	.0781(9)	.6913(3)	.2962(12)	58(3)
U(8)	-.0830(13)	.6376(4)	.3203(17)	51(3)
U(9)	-.2176(14)	.6442(5)	.2684(19)	62(4)
U(10)	-.2259(15)	.6333(5)	.0900(19)	66(4)
U(11)	-.1242(13)	.6550(4)	.0076(17)	52(3)
U(12)	-.0193(12)	.6700(4)	.0616(16)	44(3)
U(13)	.1803(10)	.6758(4)	-.1048(14)	37(2)
U(14)	.1887(10)	.6333(4)	-.2027(14)	37(2)
U(15)	.3198(11)	.6156(4)	-.2151(15)	38(2)
U(16)	.3305(12)	.5746(4)	-.3140(16)	44(3)
U(17)	.4620(13)	.5604(4)	-.3289(19)	53(3)
U(18)	-.2912(18)	.6107(6)	.3608(25)	92(6)
U(19)	-.2620(16)	.6910(5)	.3023(22)	78(5)
U(20)	.2400(7)	.6683(3)	.0418(10)	40(2)
U(21)	.3088(10)	.7376(3)	.0401(14)	71(3)
U(22)	.3050(13)	.7022(4)	-.1086(18)	55(3)
U(23)	.3574(14)	.6911(5)	.2566(20)	64(4)
U(24)	.1188(7)	.5993(2)	-.1226(10)	39(2)
U(25)	.0282(11)	.5809(4)	-.3478(15)	72(3)
U(26)	.0403(13)	.5753(4)	-.2104(18)	52(3)
U(27)	-.0280(14)	.5432(5)	-.1117(20)	65(4)
U(28)	.3879(8)	.6511(3)	-.2822(11)	45(2)
U(29)	.3093(12)	.6519(4)	-.0710(16)	91(4)
U(30)	.4846(14)	.6684(5)	-.1976(19)	59(4)
U(31)	.5490(18)	.7025(6)	-.2816(26)	92(6)
U(32)	.2942(8)	.5868(3)	-.4755(11)	52(2)
U(33)	.2537(12)	.5152(4)	-.5197(15)	82(3)
U(34)	.2540(14)	.5528(5)	-.5689(18)	59(4)
U(35)	.2187(17)	.5674(5)	-.7323(23)	79(5)
U(36)	.4951(10)	.5465(3)	-.1704(14)	68(3)
U(37)	.6255(21)	.5012(7)	-.2563(30)	49(9)
U(38)	.5961(18)	.5256(6)	-.1482(25)	90(5)
U(39)	.6145(18)	.5126(6)	.0206(24)	83(5)

## COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO X

	X/A	Y/B	Z/C
ML 13	.3491	.6082	-.1070
ML 11	.2218	.6987	-.1713
M1C15	.5150	.5846	-.3706
M2C15	.4755	.5376	-.4118
M1C122	-.0565	.5874	-.3672
M2C122	.0490	.5508	-.3978
M3C122	.0736	.6017	-.4229
ML 14	.2805	.5506	-.2643
M1C5	-.0757	.6415	.4343
M2C5	-.0556	.6067	.3049
ML 12	.1572	.6403	-.3140
M1C7	-.3046	.6442	.0433
M2C7	-.2502	.6021	.0662
ML 5	.0674	.7249	-.0474
M1C142	.2887	.5813	-.7842
M2C142	.1519	.5900	-.7206
M3C142	.1871	.5431	-.0806
M1C132	.4909	.7268	-.3142
M2C132	.5778	.6894	-.3935
M3C132	.6183	.7140	-.2305
M1C112	.4162	.6660	.2349
M2C112	.2957	.6813	.3312
M3C112	.4048	.7160	.3023
M1C62	-.2083	.7125	.2385
M2C62	-.2517	.6977	.4157
M3C62	-.3456	.6951	.2672
MN 21	.0140	.7256	-.5056
M1C61	-.2837	.6165	.4764
M2C61	-.2448	.5799	.3363
M3C61	-.3784	.6143	.3278
M1C152	.6978	.5247	.0429
M2C152	.6178	.4788	.0194
M3C152	.5604	.5193	.1119

PARÁMETROS TÉRMICOS ANISOTRÓPICOS (10<sup>4</sup>°K) DEL COMPUESTO X

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1 1)	35	97	41	0	-1	-15
U(2 2)	43	88	35	12	0	1
U(2 3)	76	72	41	0	10	3
N	60	73	47	15	1	-12
U(3 3)	44	50	19	7	3	-3
U(4 4)	34	52	40	2	3	2
U(4 5)	55	81	36	-13	13	-18
U(5 5)	54	68	51	0	9	10
U(6 6)	43	91	62	5	17	2
U(7 7)	41	96	55	-12	7	-17
U(8 8)	40	76	33	11	2	-5
U(9 9)	35	51	37	8	1	-8
U(1 1 1)	37	44	28	10	3	-5
U(1 1 2)	34	44	36	-1	4	-8
U(1 1 3)	32	33	33	-3	3	2
U(1 1 4)	49	46	36	8	5	-5
U(1 1 5)	23	60	44	20	-0	-10
U(6 6 1)	66	126	101	-33	37	14
U(1 1 1 1)	34	51	34	0	-6	-7
U(1 1 1 2)	36	61	72	-24	-27	1
U(1 1 1 3)	48	57	54	-10	1	-14
U(1 1 1 4)	63	83	47	-12	-18	-7
U(1 1 2 1)	44	41	37	-2	1	0
U(1 1 2 2)	57	47	25	-25	-17	-3
U(1 1 2 3)	44	43	66	-120	0	-11
U(1 1 2 4)	116	129	152	-19	12	19
U(1 3 1 1)	40	50	49	-5	4	-9
U(1 3 2 1)	39	144	87	-20	-6	-102
U(1 3 1 2)	38	60	55	-10	13	-21
U(1 3 2 2)	74	108	112	-47	31	-6
U(1 4 1 1)	55	48	46	1	-3	-11
U(1 4 2 1)	128	55	93	-2	-27	-18
U(1 4 1 2)	63	55	62	12	-1	-17
U(1 4 2 2)	146	83	45	12	-16	-4
U(1 5 1 1)	60	79	59	34	8	5
U(1 5 2 1)	167	168	104	218	12	38
U(1 5 1 2)	40	113	77	32	6	5
U(1 5 2 2)	92	107	79	-8	-23	41

CUKRUENAUAS ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10\*\*3)  
DEL COMPUESTO XI

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ
U(1 1)	.2770( 7)	.8113(2)	.4005(11)	5.4
U(1 2)	.3835( 6)	.8124(2)	.2844( 9)	3.8
U(1 3)	.4958( 6)	.8270(2)	.3347( 9)	3.6
U(1 4)	.5121( 6)	.8416(2)	.5190( 8)	3.5
U(1 5)	.5663( 6)	.8793(2)	.5236( 8)	3.1
U(1 6)	.4963( 5)	.9069(2)	.4167( 8)	3.3
U(1 7)	.5381( 6)	.9449(2)	.4576( 9)	3.5
U(1 8)	.4689( 6)	.9753(2)	.3691( 8)	3.6
U(1 9)	.5267( 8)	1.0102(2)	.4131(10)	4.7
U(2 1)	.3687( 6)	.7988(2)	.1245( 8)	4.8
U(2 2)	.2629( 7)	.7791(2)	.0616(12)	5.3
U(2 3)	.1818( 7)	.8024(2)	-.0499(11)	5.2
U(2 4)	.0756( 9)	.7805(3)	-.1203(14)	7.6
U(2 5)	-.0086(10)	.8012(3)	-.2342(15)	8.1
U(3 1)	.7005( 4)	.8338(1)	.2936( 6)	4.5
U(3 2)	.5936( 4)	.8140(1)	.0674( 6)	5.0
U(3 3)	.5941( 6)	.8234(2)	.2201(10)	3.8
U(3 4)	.8097( 7)	.8277(3)	.1945(13)	7.1
U(3 5)	.9086( 8)	.8396(4)	.2936(16)	9.8
U(4 1)	.4393( 7)	.7779(2)	.7167(11)	8.1
U(4 2)	.5893( 8)	.7561(2)	.5776(11)	9.7
U(4 3)	.5363( 8)	.7801(2)	.6427(10)	5.9
U(4 4)	.5920( 7)	.8169(2)	.6330(10)	4.2
U(5 1)	.5667( 4)	.8912(1)	.7058( 5)	3.4
U(5 2)	.7659( 4)	.8839(2)	.7194( 7)	5.9
U(5 3)	.6756( 6)	.8934(2)	.7862(10)	4.5
U(5 4)	.6624( 8)	.9071(2)	.9669(10)	5.5
U(6 1)	.3695( 4)	.9060(1)	.4608( 6)	3.8
U(6 2)	.3225( 5)	.8962(2)	.1780( 7)	5.6
U(6 3)	.2917( 6)	.9021(2)	.3213(11)	4.9
U(6 4)	.1643( 7)	.9084(3)	.3853(15)	8.1
U(7 1)	.6627( 4)	.9465(1)	.4016( 6)	3.5
U(7 2)	.7176( 5)	.9718(2)	.6551( 8)	6.1
U(7 3)	.7443( 6)	.9589(2)	.5172(11)	4.6
U(7 4)	.8686( 7)	.9550(3)	.4456(13)	6.6
U(8 1)	.4745( 4)	.9649(1)	.1818( 5)	3.5
U(8 2)	.2761( 5)	.9811(2)	.1535( 8)	6.2
U(8 3)	.3701( 6)	.9735(2)	.0892(10)	4.1
U(8 4)	.3921( 8)	.9673(2)	-.0994(10)	5.4
U(9 1)	.4520( 5)	1.0388(1)	.3468( 6)	5.0
U(9 2)	.5284( 6)	1.0746(2)	.5485( 9)	7.3
U(9 3)	.4825( 9)	1.0740(2)	.4268(12)	5.9
U(9 4)	.3846(12)	1.0986(2)	.3516(14)	7.8

## COORDENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO VI

	X/A	Y/B	Z/C
M1C 1	.204	.828	.337
M2L 1	.243	.785	.413
M3L 1	.284	.823	.530
M C 4	.426	.841	.589
M C 5	.658	.875	.473
M C 6	.513	.899	.281
M C 7	.527	.951	.595
M C 8	.376	.974	.418
M1C 9	.690	1.012	.361
M2C 9	.550	1.013	.550
M N 21	.441	.803	.031
M1C 21	.288	.754	-.008
M2L 21	.213	.767	.166
M1C 22	.153	.826	.018
M2L 22	.232	.815	-.155
M1C 23	.028	.767	-.012
M2C 23	.106	.756	-.188
M1C 24	-.046	.825	-.155
M2L 24	.037	.813	-.342
M3C 24	-.086	.787	-.279
M1C 32	.821	.799	.149
M2C 32	.808	.840	.063
M1L 33	.901	.868	.327
M2C 33	.914	.825	.419
M3L 33	.991	.835	.223
M1C 41	.610	.828	.760
M2C 41	.684	.816	.583
M1L 52	.622	.933	.963
M2C 52	.605	.889	1.061
M3L 52	.747	.909	1.034
M1C 62	.141	.888	.486
M2L 62	.155	.935	.441
M3C 62	.100	.905	.281
M1L 72	.891	.927	.417
M2L 72	.877	.970	.322
M3L 72	.937	.965	.533
M1C 82	.459	.986	-.147
M2L 82	.428	.940	-.120
M3L 82	.312	.970	-.177
M1C 92	.403	1.102	.217
M2L 92	.289	1.089	.363

PARAMETROS TERMICOS ANISOTROPICOS (10<sup>-4</sup>\*3) DEL COMPUESTO XI

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(11)	51	92	96	-18	10	0
U(12)	53	43	40	-3	-5	-3
U(13)	44	45	62	1	2	2
U(14)	48	45	52	2	-1	-3
U(15)	43	50	26	-2	-2	-6
U(16)	34	48	35	1	1	1
U(17)	41	45	41	0	0	-4
U(18)	51	46	30	2	6	-3
U(19)	87	42	49	4	-6	-3
U(21)	60	64	50	-10	-6	-8
U(22)	66	57	73	-20	-14	-5
U(23)	59	57	72	-4	-2	0
U(24)	80	88	99	-22	-32	10
U(25)	78	119	93	-15	-25	5
U(31)	37	87	46	3	2	-20
U(32)	38	89	41	-6	1	-14
U(33)	39	51	53	1	-1	0
U(34)	40	148	78	11	11	-63
U(35)	46	238	101	-8	3	-32
U(41)	108	88	117	-25	2	15
U(42)	158	69	165	50	-18	-27
U(43)	101	59	59	12	-22	9
U(44)	58	52	49	2	-9	12
U(51)	40	65	30	8	-2	-5
U(52)	46	118	59	13	-12	-27
U(53)	53	65	46	6	-6	-11
U(54)	86	90	35	18	-15	-21
U(61)	37	62	46	-3	3	8
U(62)	65	93	50	-5	-15	-2
U(63)	50	64	69	-11	-20	12
U(64)	28	164	104	1	-3	25
U(71)	41	55	39	-6	2	-6
U(72)	67	99	67	-8	-12	-14
U(73)	42	70	63	-17	-4	-9
U(74)	44	115	82	-21	1	-19
U(81)	50	50	32	5	4	0
U(82)	60	119	59	32	4	-14
U(83)	59	49	47	5	-5	0
U(84)	79	85	39	26	-2	-2
U(91)	91	45	52	5	5	-10
U(92)	114	71	98	-16	10	-33
U(93)	108	48	64	-4	30	-10
U(94)	182	56	89	32	27	16



ORDENADAS ATOMICAS Y FACTOR ISOTROPICO EQUIVALENTE (10<sup>4</sup>\*3)  
DEL COMPUESTO XII

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
U(1)	.0700(11)	.4965(6)	.2562(14)	66
U(2)	.0210( 9)	.4554(6)	.2503(11)	48
U(3)	.0233( 7)	.3819(5)	.2708(18)	35
U(4)	-.0667( 7)	.3409(5)	.2990( 9)	30
U(5)	-.0350( 6)	.2868(5)	.4114( 8)	25
U(6)	-.0308( 7)	.3224(5)	.5393( 8)	25
U(7)	-.0199( 7)	.2653(5)	.6513( 9)	32
U(8)	-.0130( 7)	.2492(5)	.7836( 9)	35
U(9)	.0206( 7)	.2440(6)	.8861(10)	43
U(11)	.1096( 8)	.3436(6)	.2456(10)	44
U(12)	.1854( 9)	.2292(8)	.2002(16)	72
U(13)	-.0979( 7)	.3025(6)	.1716( 9)	39
U(14)	-.1323( 8)	.1799(5)	.4038(11)	44
U(15)	-.2445( 9)	.1498(6)	.4423(13)	57
U(16)	-.0821( 9)	.4404(5)	.6018(11)	53
U(17)	-.1647(12)	.4820(5)	.6453(15)	82
U(18)	.0351(10)	.1336(6)	.6046(13)	66
U(19)	.1436(12)	.1209(7)	.5413(15)	82
U(20)	.0312( 9)	.4104(6)	.8602(12)	56
U(21)	.1307(11)	.4634(7)	.8482(15)	74
U(22)	-.0486( 9)	.1404(6)	.9772(11)	52
U(23)	-.1571(10)	.955 ( 7)	.9809(15)	66
U(24)	.1002( 5)	.2719(6)	.2318( 9)	47
U(25)	.1885( 5)	.3727(5)	.2303(10)	64
U(26)	-.2324( 7)	.3491(6)	.1880(11)	81
U(27)	-.2395( 7)	.2369(6)	.1457(10)	76
U(28)	-.1461( 5)	.2313(3)	.4289( 7)	34
U(29)	-.0872( 7)	.1476(5)	.3564(10)	70
U(30)	-.1066( 5)	.3705(4)	.5783( 7)	37
U(31)	-.0034( 7)	.4623(5)	.5862(10)	72
U(32)	.0623( 5)	.2260(4)	.6111( 7)	61
U(33)	-.0108( 9)	.1248(5)	.6457(12)	92
U(34)	.0650( 5)	.3537(4)	.7810( 7)	38
U(35)	-.0187( 7)	.6163(5)	.9266(10)	75
U(36)	-.0605( 5)	.2000(4)	.9032( 7)	47
U(37)	.0232( 7)	.1271(5)	1.0291(11)	81
U(38)	.0497( 8)	.4436(5)	.2260(11)	63
U(39)	-.2026( 7)	.2454(6)	.1683( 9)	48

## CUBIENADAS ATOMICAS DEL COMPUESTO XII

	X/A	Y/B	Z/C
M1C 1	+049	+418	+352
M2C 1	-116	+473	+184
M3C 1	+072	+553	+240
M1A	-115	+383	+235
M2A	+004	+247	+387
M3A	+031	+335	+531
M1B	-078	+229	+652
M2B	-069	+328	+813
M1C 2	+044	+268	+976
M2C 2	+082	+214	+868
M1N 21	-176	+473	+219
M2N 21	+098	+550	+210
M1L 32	+236	+238	+277
M2L 32	+213	+250	+110
M3L 32	+178	+172	+189
M1L 41	-064	+251	+161
M2L 41	-072	+329	+086
M3L 42	-228	+108	+511
M2L 52	-272	+126	+355
M3L 52	-303	+179	+485
M1C 62	-172	+524	+575
M2C 62	-145	+504	+738
M3C 62	-235	+462	+660
M1L 72	+117	+090	+460
M2L 72	+171	+085	+614
M3L 72	+205	+148	+503
M1C 82	+158	+470	+946
M2L 82	+099	+512	+816
M3C 82	+194	+458	+789
M1C 92	-154	+091	1.083
M2C 92	-117	+044	+943
M3C 92	-203	+108	+934

PARAMETROS TERMICOS ANISOTROPICOS (10<sup>-9</sup>) DEL COMPLEJO XII

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
U(1 1)	91	35	72	13	-21	5
U(2 2)	70	64	31	-20	-8	2
U(3 3)	36	37	31	-1	2	3
U(4 4)	37	35	18	-5	-1	1
U(5 5)	32	26	16	2	0	1
U(6 6)	35	21	19	8	-2	-3
U(7 7)	35	34	28	6	-2	-3
U(8 8)	38	40	27	-10	0	3
U(9 9)	43	61	26	-5	5	14
U(3 1)	48	50	35	4	2	3
U(3 2)	48	82	81	19	18	-14
U(4 1)	36	53	29	-5	-6	-2
U(5 1)	61	33	38	1	-9	-2
U(5 2)	61	44	65	-21	4	5
U(6 1)	76	38	45	15	-15	-9
U(6 2)	106	58	82	37	-12	-22
U(7 1)	90	51	57	13	-10	11
U(7 2)	99	63	85	40	-4	-17
U(8 1)	70	57	42	11	-7	-3
U(8 2)	78	66	78	-8	-8	-14
U(9 1)	68	47	42	1	2	3
U(9 2)	66	55	76	-8	6	12
U(3 1)	42	42	57	10	15	0
U(3 2)	42	68	83	-9	12	-2
U(4 1)	62	89	93	20	-14	-5
U(4 2)	62	88	76	-21	-13	-13
U(5 1)	37	26	36	-2	1	-5
U(5 2)	77	48	85	-4	16	-27
U(6 1)	40	33	39	7	-3	-9
U(6 2)	92	46	79	-6	-10	-3
U(7 1)	47	34	43	5	-1	-3
U(7 2)	121	43	113	-10	23	-5
U(8 1)	44	38	31	-7	-3	-1
U(8 2)	93	66	66	-5	21	-22
U(9 1)	45	38	39	-1	5	18
U(9 2)	81	67	92	-2	-41	32
N(2 1)	83	42	64	-36	-4	8
N(4 1)	48	65	33	8	-8	-1

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D.ª María Jesús Díez Millán  
titulada: "Estructura cristalina y molecular de ciertos etil-  
lenos sustituidos, con efecto "Push-Pull", y sustancias  
relacionadas"

Acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE

Sevilla, 30 de octubre de 1985

El Vocal,  
*Rafael Montes*  
El Presidente.

El Vocal,  
*Juan Muñoz*  
El Secretario.

El Vocal,  
*A. González*  
El Doctorado.

*A. Condal*

*R. J. J. P.*

*M. Jesús Díez Millán*