Guía de Problemas N°4
Resolución y Refinamiento de Estructuras Cristalinas

1) Genere la tabla de vectores de 4 x 4 para el grupo espacial $P2_1/n$ considerando que las posiciones generales son:

i) x,y,z

ii) ½ + x, ½ - y, ½ + z

iii) ½ - x, ½ + y, ½ - z

iv) –x, -y, -z

2) El compuesto $BiBr_3(PMe_3)_2$ cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ con Z = 4, los picos independientes más grandes de Patterson se muestran en la siguiente tabla:

Intensidad Pico	**Coordenadas**			**Longitud Vector (Å)**
999	0.000	0.000	0.000	0.000
383	0.500	0.150	0.500	8.96
361	0.460	0.500	0.586	10.12
194	0.040	0.350	0.914	4.46

a) Encuentre las coordenadas para un átomo de bismuto. Obtenga las coordenadas para los otros 3 átomos de bismuto en la celda unidad.

b) Sabiendo que el siguiente pico intenso del mapa de Patterson es un vector de una longitud de 2.8 - 3.0 Å, a que distancia intermolecular puede corresponder?

c) Piense si la estructura es un monómero o un dímero, y en función de eso, prediga el número de coordinación del bismuto.

d) Intente diagramar la estructura completa de la molécula y su primera vecina.

3) El compuesto de formula $C_{21}H_{24}FeN_6O_3$ cristaliza en el grupo espacial P*bca* con Z = 8, los picos independientes más grandes de Patterson se muestran en la siguiente tabla:

Intensidad Pico	**Coordenadas**			**Longitud Vector (Å)**
999	0.000	0.000	0.000	0.000
241	0.000	0.172	0.500	12.03
240	0.500	0.000	0.088	11.42
213	0.243	0.500	0.000	6.68

107	0.243	0.327	0.500	13.38
104	0.500	0.176	0.412	14.99
103	0.257	0.500	0.088	7.24
51	0.257	0.327	0.412	11.69

a) Proponga una coordenada para un átomo de hierro.

4) El compuesto de formula $C_{14}H_{19}FeNO_3$ cristaliza en el grupo espacial P-1 con Z = 4 (2 moléculas por celda asimétrica), los picos independientes más grandes de Patterson se muestran en la siguiente tabla:

Intensidad Pico	**Coordenadas**			**Longitud Vector (Å)**
999	0.000	0.000	0.000	0.000
270	0.136	0.008	0.506	6.50
234	0.492	0.295	0.151	6.39
144	0.644	0.715	0.350	5.64
130	0.370	0.705	0.343	5.59

a) Proponga coordenadas para los 2 átomos independientes de hierro.

5) Elija la respuesta correcta

5.1) En el análisis estructural por métodos de difracción

A. Es buena práctica registrar explícitamente las coordenadas de todos los átomos pertenecientes a una celda unitaria completa.
B. Es una práctica universal, registrar las coordenadas atómicas para una sola parte asimétrica.
C. Tenemos que registrar explícitamente las coordenadas de una molécula completa.
D. Se puede guardar los átomos de una parte asimétrica o de una celda entera, según la preferencia del operario.

5.2) En general, llamamos “resolución de la estructura” a:

A. La obtención de las coordenadas de todos los átomos del modelo menos los átomos de hidrógeno.
B. La obtención y refinamiento isótropo de los átomos de la parte asimétrica.
C. El refinamiento de un modelo que da un residuo R menor a 0.1.
D. La obtención de las coordenadas e identidad elemental de los primeros átomos del modelo estructural.

5.3) Un cristal tiene un grupo espacial con las siguientes operaciones de simetría:

(x,y,z) (-x,-y,-z) (x,0.5-y,0.5+z) (-x,0.5+y,0.5-z)

Su mapa de Patterson cuenta con un pico fuerte con coordenadas (0.3984, 0.5000, 0.9445). Suponiendo que existe un átomo pesado en la parte asimétrica de la estructura con los demás átomos más ligeros, qué podemos derivar de esta información?

A. Podemos derivar la coordenada *y* del átomo pesado.
B. Podemos derivar la coordenada *x* además de la coordenada *z* del átomo pesado.
C. Sin más información no podemos derivar ninguna coordenada.
D. Podemos derivar todas las coordenadas del átomo pesado.

5.4) Los factores de estructura normalizados, $E(hk\ell)$

A. Son útiles en la indexación de la celda.
B. Son imprescindibles en los métodos directos.
C. Están corregidos por absorción y polarización y no dependen de la estequiomtría del cristal.
D. Son más útiles si hay átomos pesados en la estructura.

5.5) En la resolución estructural por métodos directos

A. El conjunto de fases que sale siempre es correcto, pero puede producir un modelo estructural incompleto.
B. No hace falta un conocimiento de la estequiometría del cristal, ya que estos métodos se basan en la teoría probabilística.
C. Los programas no suelen emplear la simetría del cristal para realizar los cálculos.
D. La práctica común es de generar un número de conjuntos de fases con la expectativa de que al menos uno es correcto.

5.6) El método de resolución estructural por inversión de carga ("charge flipping")

A. Es iterativa, ya que se basa en un cálculo de mínimos cuadrados lineal, aunque el problema es no-lineal.
B. Es iterativa, ya que parte de fases aleatorias y va convergiéndose en fases más exactas.
C. Emplea la simetría del cristal para limitar las relaciones entre las fases.
D. No necesita iteraciones, ya que la positividad de la carga electrónica no admite excepciones.

5.7) Cuando faltan átomos no-hidrogenoides en el modelo estructural, la herramienta más común para su localización es

A. El mapa Fourier de diferencias, basado en coeficientes ($|F_o|$ - $|F_c|$) y fases calculadas a partir del modelo.
B. El mapa Fourier de densidad electrónica, basado en coeficientes $|F_o|$ y fases calculadas del modelo.
C. El mapa Fourier combinado, basado en coeficientes ($2|F_o|$ - $|F_c|$) y fases calculadas a partir del modelo estructural.
D. El mapa Patterson de diferencias, basado en coeficientes F_o^2 y sin fases.

5.8) La utilidad del mapa Fourier combinado, basado en coeficientes ($2|F_o|$ - $|F_c|$) y fases calculadas a partir del modelo estructural incompleto, surge del hecho de que

A. Aumenta la visibilidad de los átomos que faltan en el modelo, sin cambiar los que ya están presentes.
B. Se puede calcular con fases aleatorias, dando los mismos resultados.
C. Como $|F_o|$ es más exacto que $|F_c|$, el factor de 2 en $|F_o|$ mejora la fidelidad del mapa.
D. La fase de $|F_o|$ es más exacta que la fase de $|F_c|$.

5.9) El criterio para la convergencia del refinamiento por mínimos cuadrados en el análisis estructural por difracción de monocristal en "moleculas pequeñas" (no estructuras macromoleculares) es

A. Que en un ciclo de refinamiento ningún átomo se desplace más de 0.005 Å y ningún parámetro de desplazamiento *U* se cambie más de 0.005 $Å^2$.
B. Que en un ciclo de refinamiento ningún parámetro se ajuste por una cantidad mayor a 0.01s, siendo s su desviación estándar, también llamado incertidumbre estándar.
C. Que en un ciclo de refinamiento ningún parámetro se ajuste por una cantidad mayor a tres veces su desviación estándar, que se llama "el criterio 3s."
D. Que después de un ciclo de refinamiento el mapa Fourier de diferencias no muestre más densidad electrónica de la que había antes del ciclo.

5.10) En la práctica común el refinamiento de una estructura por mínimos cuadrados, usando datos de difracción de monocristal, una primera aproximación al peso (w) de cada dato es

A. La varianza de la medida, $s^2(F_o^2)$.
B. El ratio del dato a su desviación estándar.
C. La discrepancia entre el dato observado y el dato calculado $(F_o^2 - F_c^2)$.
D. El inverso de la varianza de la medida del dato, es decir $1/s^2(F_o^2)$.

Respuestas:

5) 5.1 B; 5.2 D; 5.3 B; 5.4 B; 5.5 D; 5.6 B; 5.7 A; 5.8 A; 5.9 B; 5.10 A

6) En la tabla que se presenta continuación se indican los **archivos** necesarios para resolver las **estructuras 6.1-6.5**. Utilizando los **archivos** mencionados y los programas **Olex2** y **Mercury**, resuelva los **ejercicios a)-f)** para cada una de ellas.

ANTES DE COMENZAR

- Los archivos de las estructuras cristalinas vinculadas a los ejercicios se encuentran en la carpeta de dropbox:
  \Guias TP y Problemas\PR4-ESTRUCTURAS
  https://www.dropbox.com/scl/fo/utw6xfczm26vesi9o87qq/h?rlkey=022yx5h0s1qaiptmjvr4c8npb&dl=0
  - Para descargar el programa Mercury para realizar los ejercicios (ver instrucciones detalladas en el ANEXO de la Guía de Problemas N°1)
    https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/free-mercury/
  - Para descargar el programa Olex2 para realizar los ejercicios:
    https://www.olexsys.org/olex2/

ESTRUCTURA	ARCHIVOS	DATOS EXTRA
6.1	exp_1320.hkl / exp_1320.ins	Fórmula molecular: $C_{10}H_{12}N_2OS_2$
6.2	exp_4170.hkl / exp_4170.ins	Contiene un anillo piridínico y dos grupos funcionales COO^- y COOH (además de otros)
6.3	exp_MAH_096.hkl / exp_mah_096.ins	Fórmula molecular: $C_{16}H_{18}N_2O_4Zn$ Ayuda: evaluar previamente el grupo espacial involucrado
6.4	prexp2.hkl / prexp2.ins	Fórmula molecular: $C_{21}H_{21}NO_7S_3$
6.5	exp.hkl / exp.ins	Fórmula molecular: $C_{30}H_{33}N_3O_4$

Ejercicios

a) Identifique el grupo espacial, describiendo la red de Bravais y las operaciones de simetría correspondientes.
b) Resuelva la estructura de monocristal de la molécula utilizando los archivos y programas mencionados.
c) Justifique el método utilizado para resolver la estructura
d) Describa las características de la celda unidad y la unidad asimétrica. Informar Z y Z' y discuta el significado.
e) Analice críticamente las interacciones intermoleculares más relevantes que se encuentran en el sistema estudiado.
f) Describa el empaquetamiento cristalino resultante y correlaciónelo con las interacciones elegidas en el ítem anterior.