



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Cristalografía



Trabajo Especial de Grado



**Estudio de la estructura cristalina y
molecular del N-bencilideno-N-butilamino-
4- β -piridil-N-óxido**

Escrito por: Br. Jesús Manuel Rojas Molina

Prof. Gerzon E. Delgado

Tutor

Profa. Lusbely Belandria.

Co-tutora

Mérida, Julio de 2018

Agradecimientos

Primeramente quiero darle gracias a Dios, por iluminar mis pensamientos y guiarme durante toda la carrera universitaria.

A mis padres Graciela Antonia y Carlos Eduardo, por apoyarme y darme el consejo adecuado en todo momento, tomé en cuenta cada uno de ellos para lograr ser la persona que hoy soy.

A mis abuelos paternos Edgardo Enrique, María Griselda y maternos Danilo José, Adelina Antonia, por ser mi inspiración y admiración cada uno de ellos ejemplo de vida.

A mis hermanos Jennifer Carolina y Carlos Javier, por ser mis compañeros de alma y vida.

A Diana Galetta, por ser mi apoyo incondicional durante mi carrera, apoyándome en cada noche de traspasado cuando no podía más, estaré eternamente agradecido.

A mis amigos Yordy, Urbina, Yeison, Heiter y Yemi, por estar conmigo durante tantos años y enseñarme el valor de la amistad.

A mis tíos, a mis primos porque de alguno u otra forma aportaron su granito de arena para hoy celebrar este logro.

Muchas gracias a todos por su apoyo sin ustedes todo hubiera sido más difícil.



Resumen

Se recristalizó el compuesto N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido en acetato de metilo por medio de la técnica de evaporación lenta de solvente, y se caracterizó por difracción de rayos-X de cristal único arrojando que el nitrón cristaliza en un sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pca2_1$ con los siguiente parámetros de celda $a=9.9121$ (12)Å, $b=9.0346$ (11)Å $c=15.681$ (2)Å y $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$, mencionada difracción permitió la caracterización estructural y molecular del N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido utilizando los métodos directos implementados por el programa sir2014. El refinamiento estructural basado en el método de mínimos cuadrados se realizó usando el programa SHELXL. Obtenido los siguientes valores de confiabilidad $R_1= 0.0380$, $wR_2=0.1063$ y $S= 1.08$. El empaquetamiento cristalino del N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido está conformado por las interacciones intermoleculares del tipo enlace de hidrogeno del tipo C—H \cdots O, un enlace de hidrogeno intramolecular conformado por los átomos C₁₆—H₁₆ \cdots O₁ y otro intermolecular conformado por los átomos el C₁₀—H₁₀ \cdots O₁ estos enlaces se encargan del empaquetamiento cristalino de la estructura supramolecular del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido.



Índice General

	CAPITULO I. ASPECTOS GENERALES	9
I.1	Introducción	10
I.2	Química Supramolecular e Ingeniería Cristalina	12
I.3	Interacciones intermoleculares	15
I.3.1	interacciones electroestáticas: se dividen en tres categorías 1) interacción ion-ion, 2) interacción ion-dipolo y 3) interacción ion-dipolo inducido; estas se basan en la atracción entre cargas opuestas expresadas por la ley de Coulomb	15
I.3.2	Interacciones de van der Waals	16
I.3.3	Interacciones π - π	17
I.3.4	Interacciones Hidrofóbicas	18
I.3.5	Enlace de hidrogeno	19
I.4	Generalidades y características de los nitrones	23
I.5	Estructura cristalina de nitrones	27
I.6	Planteamiento del Problema	30
I.7	Hipótesis	30
I.8	Objetivos	30
I.8.1	Objetivo General	30
I.8.2	Objetivos Específicos	30
I.9	Metodología Experimental	31
I.9.1	Recristalización	31
I.9.2	Caracterización por Difracción de rayos-X en monocristales (cristal-único)	31
	Referencias Bibliográficas	32
	CAPITULO II. Fundamentos Cristalográficos	36
II.1	Fundamentos cristalográficos	37
II.1.1	Estado Cristalino y Red Cristalina	37
II.1.2	Operaciones de simetría en cristales	39
II.2	Fenómeno de difracción de rayos-X	44
II.3	Ley de Bragg, Red recíproca y esfera de Ewald	46
II.4	Técnica de difracción de rayos-X	49
II.4.1	Difracción de rayos-X en muestra policristalina	50
II.4.2	Técnica de difracción de cristal único	52
II.5	Proceso de determinación y Refinamiento estructural	55
	CAPITULO III. Caracterización por difracción de rayos-X de cristal único del N-bencilideno-N-butilamino-4-β-piridil-N-óxido.	60
III.1	Determinación y refinamiento de la estructura cristalina del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido.	61
III.2	Recristalización del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -	61



	piridil-N-óxido.	
III.3	Selección, montaje y toma de datos del monocristal intensidad del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido	62
III.4	Análisis de la estructura cristalina del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido	68
III.5	Análisis de los enlaces de hidrógeno en el empaquetamiento cristalino del N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido	77
	Referencias Bibliográficas	82
	CAPITULO IV. CONCLUSIONES.	85
IV.1	Conclusiones	86

www.bdigital.ula.ve



Índice de Figuras

CAPITULO I. Aspectos Generales

I.1.	Relación receptor-sustrato para formar una supermolécula	13
I.2.	Ejemplo de ensamble molecular. Molécula de ADN	13
I.3.	Ejemplo de sintones supramoleculares	14
I.4.	Ejemplo de interacciones electrostáticas: (a) Ion-ion; (b) Ion-dipolo; (c) Ion-dipolo inducido	16
I.5.	Ejemplo de las interacciones de Van der Waals: (a) dipolo-dipolo; (b) dipolo-dipolo inducido; (c) dipolo instantáneo- dipolo inducido	17
I.6.	Interacciones (a) ordenamiento cara-cara; (b) ordenamiento borde-cara	18
I.7.	Representación de la interacción enlace de hidrógeno	18
I.8.	Representación de la interacción enlace de hidrógeno	20
I.9.	Definición de los parámetros geométricos que describen al enlace de hidrógeno	20
I.10.	Geometría de los puentes de hidrógeno	21
I.11.	Situaciones extremas y escala de energía del enlace de hidrógeno	22
I.12.	Estructura General de los nitrones	23
I.13.	Tipos de nitrones	24
I.14.	Estructura general de los nitrones	24
I.15.	Esquema general preparación de nitrones	25
I.16.	Síntesis del N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido	26
I.17.	Estructura del nitron N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido reportado por Kouznetsov y colaboradores	27

CAPITULO II. Fundamentos Cristalográficos.

II.1.	Representación de una red cristalina y su celda unidad	38
II.2.	Representación de una celda unidad y los parámetros que la definen	39
II.3.	Eje de rotación de orden 2-3-4 y 6	39
II.4.	Eje de rotación-inversión orden 4	40
II.5.	Planos de reflexión	40
II.6.	Ejes helicoidales o de tornillo	41
II.7.	Planos de desplazamiento a y b	41
II.8.	Planos de deslizamiento n	42
II.9.	Centro de inversión	42
II.10.	Redes de Bravais	44
II.11.	Expansión de un frete de ondas cuando un haz de Rayos-X incide sobre átomos dispersos	46
II.12.	Representación gráfica de la Ley de Bragg	47



II.13.	Definición del vector recíproco	48
II.14.	Representación de la esfera de Ewald	49
II.15.	Conos de difracción producidos por una muestra policristalina plan	51
II.16.	Ejemplo de patrón de polvo	52
II.17.	Diagrama esquemático de un difractómetro convencional de cuatro círculos	53

CAPITULO III. Caracterización de Difracción de Rayos-X de cristal único del N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido

III.1.	Evaporación lenta de solvente. Proceso de recristalización	61
III.2.	Microscopio óptico de luz polarizada NIKON, del Laboratorio de Cristalografía-ULA	62
III.3.	Proceso de resolución y refinamiento estructural	63
III.4.	Unidad asimétrica del N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido	68
III.5.	Ángulos de torsión formados entre el anillo aromático y el β -piridil	74
III.6.	Ángulo de torsión formado entre los grupos pertenecientes al nitron	75
III.7.	Enlace de hidrógeno intramolecular presente en la molécula N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido	78
III.8.	Grafo C(5) de la estructura cristalina N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido, visto del eje b y el eje c	79
III.9.	Enlaces de hidrógeno presentes en el nitron	80
III.10.	Enrejado cristalino del N-bencilidno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido a lo largo del eje b	81



Índice de Tablas

CAPITULO I. Aspectos Generales

I.1.	Interacciones intermoleculares.	15
I.2.	Parámetros de celda, estructura y empaquetamiento cristalino del (1Z)-N-bencilideno-1-fenilpropeno-2-amina-N-óxido.	28
I.3.	Parámetros de celda, estructura y empaquetamiento cristalino del 1Z)-N-bencilideno-2-metoxicarbonil-2-amina-N-óxido.	29
I.4.	4 Parámetros de celda, estructura y empaquetamiento cristalino del (R,Z)-N-bencilideno-1-((S)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)but-3-en-1-amina-N-óxido.	29

CAPITULO II. Fundamentos Cristalográficos.

II.1.	Sistemas Cristalinos.	43
II.2.	Línea de comandos en el programa SHELXL.	58

CAPITULO III. Caracterización de Difracción de Rayos-X de cristal único del N-bencilidno-N-butilamino-4-β-piridil-N-óxido

III.1.	Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos-X de monocristal del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.	64
III.2.	Factores de confiabilidad obtenidos al finalizar el refinamiento estructural para el nitrón.	64
III.3.	Posiciones atómica y factores de desplazamiento isotrópico de los átomos no hidrógenos del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.	66
III.4.	Factores de desplazamientos anisotrópicos de los átomos no hidrogeno del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.	67
III.5.	Posiciones atómicas y factores de temperaturas isotrópicos de los átomos de hidrógeno del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.	69
III.6.	Estructura molecular de los nitrones reportados.	70
III.7.	Distancias de enlace para el N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.	71
III.8.	Ángulos de enlace entre los átomos no hidrogeno en el N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.	72
III.9.	Distancias de enlace reportadas para los nitrones en estudio.	72
III.10.	Ángulos de torsión del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-oxido	73
III.11.	Ángulos y vistas de las orientaciones de los grupos funcionales principales en los nitrones.	76





CAPITULO I
Aspectos Generales



I.1 Introducción

Los recientes avances en biotecnología y ciencia de los materiales están ayudando a definir las fronteras de la investigación química (Pacual, 2006). Por ende los científicos han comprendido que el estudio de las diferentes formas de empaquetamiento de las moléculas en el estado sólido, brindan una valiosa información acerca de las interacciones intermoleculares que se presentan entre diversos conjuntos atómicos; ya que la química es una disciplina científica que se ocupa del diseño, síntesis, identificación, evaluación e interpretación a nivel molecular del modo de acción de nuevos compuestos biológicamente activos como es el caso de los nitrones que son nuestro compuesto en estudio. Así, el objeto de estudio de esta química “Química Supramolecular” es la obtención de información de sistemas químicos programados, con la finalidad de obtener progresivo control de la organización de la materia, sobre su estructura espacial (Estructural) y temporal (Dinámica) explorando el diseño de los sistemas sometidos a la auto-organización, sistemas capaces de generar espontáneamente, de manera definida arquitecturas supramoleculares por auto-ensamblaje de sus componentes, permitiendo su auto-organización por medio de las interacciones involucradas.

Desde hace más de un siglo se ha estudiado la química de los nitrones, no solamente por su importancia como intermediario en la construcción de síntesis con diversos compuestos naturales y biológicamente activos, sino además por ser utilizados como agentes terapéuticos en el tratamiento de enfermedades relacionadas con el estrés oxidativo, como neurodegeneración, enfermedad cardiovascular, cáncer entre otros. Los nitrones son N-óxido de imina y su nombre es una contracción de los términos cetona-nitrógeno que indica una relación química entre nitrones y compuestos de carbonilo; aunque los nitrones pueden sufrir un ataque nucleofílico, la principal utilidad de los nitrones es su aplicación en la síntesis basada en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, las cuales son una ruta importante para la síntesis regio- y estereoselectiva de heterociclos de cinco miembros y sus derivados acíclicos de anillo abierto.

Los nitrones son utilizados de dos formas como aldonitrones y cetonitrones, los aldonitrones contienen un protón en el átomo de carbono; mientras que los cetonitrones el



carbono está completamente sustituido con grupos alquilo o arilo. El desarrollo de este trabajo de investigación tiene como finalidad determinar la estructura cristalina y molecular de un nuevo compuesto llamado nitrón, utilizando la técnica de difracción de rayos-X de cristal único. Se trata específicamente del N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido sintetizado y caracterizado espectroscópicamente en estudios realizados en la Universidad Industrial de Santander, Colombia (Kouznetsov *et al.* 2010).

www.bdigital.ula.ve



I.2 Química Supramolecular e Ingeniería Cristalina

La química supramolecular actualmente es uno de los campos más interdisciplinarios de la ciencia, la cual involucra principalmente las características químicas, físicas y biológicas de especies químicas de mayor complejidad, que se mantienen unidas y organizadas por medio de interacciones intermoleculares (no covalente) (Lehn, 1995).

El estudio y desarrollo de la química supramolecular conllevó a que los norteamericanos Donal J. Cram y Charles J. Pedersen y el francés Jean Marie Lehn obtuvieran el premio Nobel de química en 1987. En su momento, Cram, Pedersen y Lehn establecieron las bases experimentales para la preparación de supramoléculas, y gracias a sus estrategias se han podido sintetizar muchos compuestos de estructuras elaboradas con diferentes aplicaciones, como el almacenamiento de energía, la óptica, o supramoléculas para el transporte de fármacos entre otras (Salcedo, 2016).

Jean Marie Lehn define la química supramolecular como la química de los enlaces intermoleculares o en su forma más condensada como “la química más allá de la molécula” (Lehn, 1995); es decir que la química supramolecular se encarga del estudio de las interacciones no covalentes que se encuentran presentes entre moléculas del mismo tipo o diferentes, que pueden estar ya sea en estado sólido (empaquetamiento cristalino). Las interacciones involucradas ocurren entre los sitios de reconocimiento molecular (grupo funcionales) los cuales son los responsables de adoptar diferentes arreglos supramoleculares.

La química supramolecular se encuentra dividida en dos categorías que están estrechamente relacionadas como lo es el reconocimiento molecular y el auto-ensamblaje, el reconocimiento molecular es la base, ya que la construcción de cualquier sistema supramolecular involucra combinaciones moleculares selectivas. Las moléculas que hacen el reconocimiento se llaman receptores (hosts) y aquellas que son reconocidas son conocidas como sustratos (guest), por lo tanto, a la química supramolecular a veces se le conoce como química de receptor-sustrato (host-guestchemistry) como se observa en la **Figura I.1** (Steed & Atwood, 2009).



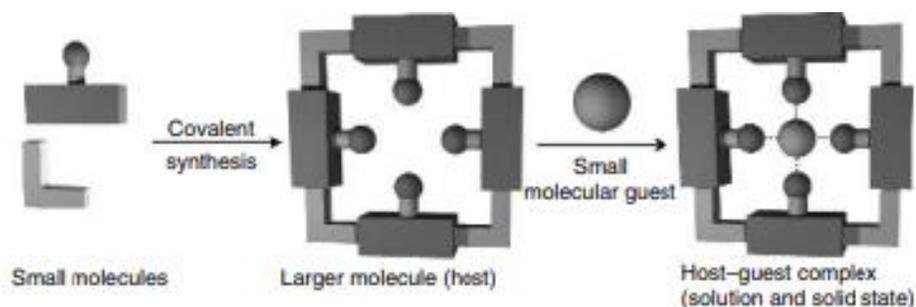


Figura 1.1.Relación receptor-sustrato para formar una supermolécula. (Steed & Turnee, Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry, 2007)

A través del reconocimiento molecular ocurre el auto-ensamblaje, el cual es un equilibrio entre dos o más componentes complementarios de enlaces de hidrógeno para la construcción de agregados supramoleculares bien definidos, con una estructura que depende solo de la información contenida en sus bloques de construcción, la disposición de estos bloques o sitios donadores y aceptores de enlace de hidrógeno son fundamentales para el correcto diseño de estos agregados; por ejemplo la naturaleza misma está llena de agregados supramoleculares como es el caso del (ADN) ácido desoxirribonucleico que se compone de dos cadenas que se auto-ensamblan a través de enlace de hidrogeno y apilamientos aromáticos para formar la famosa estructura de la doble hélice (Steed & Turnee, 2007).

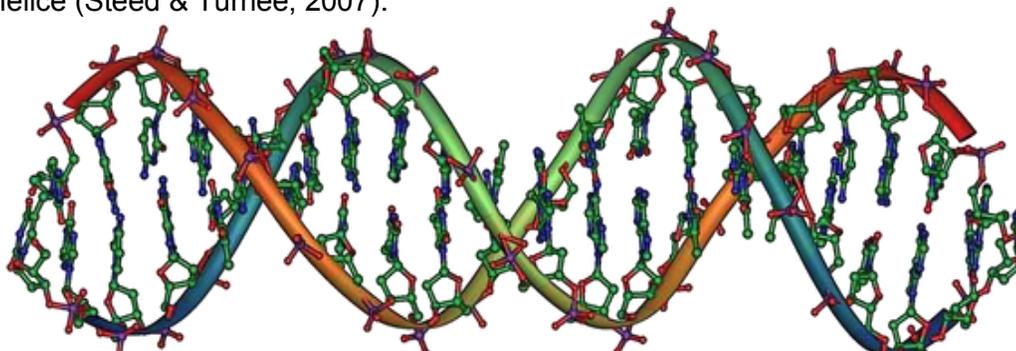


Figura 1.2.Ejemplo de ensamble molecular. Molécula de ADN.



La interacción más importante en el proceso de auto-ensamblaje es el enlace de hidrógeno que representa y es la interacción direccional más confiable, por lo tanto, es considerada la llave maestra en el reconocimiento molecular y en la llamada ingeniería de cristales.

El término de ingeniería de cristales fue acuñado por primera vez por Pepinsky en el año 1955; pero no fue implementado hasta el año 1971 por Schmidt en sus estudios relacionados con reacciones en estado sólido. En la actualidad los principios de la ingeniería cristalina se basan en proporcionar información sobre la naturaleza de las interacciones intermoleculares, analizar los modos de empaquetamiento en el entorno de dichas interacciones, con la finalidad de diseñar una táctica para la construcción de cristales y posteriormente el estudio de sus propiedades (Gautan, 1996).

Análogamente en el diseño de la síntesis de cristales, existen varios “Sintones supramoleculares” que al combinarse forman agregados con ciertas características de estabilidad y geometría debido al reconocimiento molecular entre los reactivos complementarios (Amabilino, 2018). Los sintones supramoleculares son patrones fijos de asociaciones por interacciones débiles entre grupos funcionales (Pasán, 2011). Los grupos funcionales que son autocomplementarios forman sintones llamados homosintones supramoleculares; mientras que la unión de grupos funcionales diferentes forman los heterosintones, en la **Figura 1.3** se observa la formación de sintones supramoleculares entre ácidos y amidas: (a) Homosintones supramoleculares ácido-ácido y dímeros amida-amida; (b) Heterosintones supramoleculares ácido-amida (Almarsson & Zaworotko, 2004).

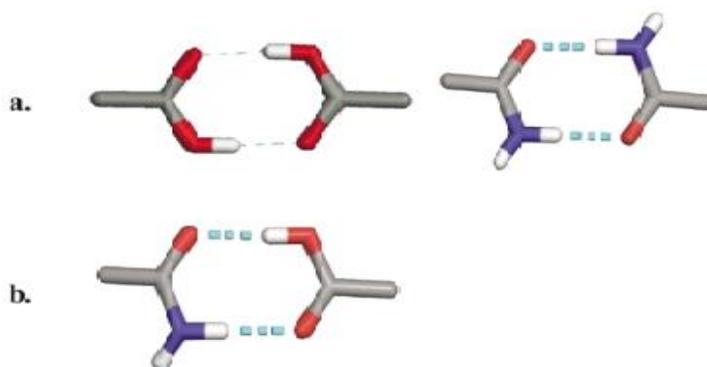


Figura 1.3. Ejemplo de sintones supramoleculares.



Los sintones supramoleculares están asociados a los grupos funcionales de las moléculas basados en las distancias intermoleculares y cualidades direccionales entre estos grupos, que se repiten de estructura en estructura dentro de una familia de moléculas; por lo tanto un sinton es el resultado de eventos de reconocimiento temprano entre moléculas y para poder entender que estos pueden o no formar parte de la construcción de nuevos materiales, se necesita entender las propiedades de las interacciones intermoleculares que son las principales responsables del reconocimiento específico.

I.3 Interacciones intermoleculares

Las interacciones no covalentes representan la energía que mantiene unidas a las especies supramoleculares, son considerablemente más débiles que los enlaces covalentes, cuya energía se ubica entre (150-450) KJ mol⁻¹ para enlaces sencillos. El término no covalente incluye un amplio rango de atracciones y repulsiones que se resumen en la **Tabla I.1**.

Interacción	Fuerza (kJ mol ⁻¹)	Ejemplo
ión-ión	200-300	Cloruro de tetrabutilamonio.
Ion-dipolo	50-200	Sal en agua
Dipolo-dipolo	5-50	Acetona
Enlace de hidrógeno	4-120	Agua, etanol.
π - π	0-50	Benceno y grafito
van der Waals	<5 (varía dependiendo del área)	Interacción de argón con HCl
Hidrofóbico	No existe un valor	Inclusión de compuestos en ciclodextrinas.

Tabla I.1 Interacciones intermoleculares.

I.3.1 Interacciones electroestáticas: se dividen en tres categorías 1) interacción ion-ion, 2) interacción ion-dipolo y 3) interacción ion-dipolo inducido; estas se basan en la atracción entre cargas opuestas expresadas por la ley de Coulomb.

- 1) Interacción ion-ion:** Este tipo de interacción ocurre al nivel catión-anión, entre distintas moléculas cargadas, y que por tanto tenderán a formar una unión electroestática entre los extremos de las cargas opuestas (Pasán, 2011).



- 2) **Interacción ion-dipolo:** Ocurren debido a la atracción entre un ion y el extremo de una molécula polar y depende del tamaño del ion y la magnitud del dipolo.
- 3) **Interacción ion-dipolo inducido:** Tiene lugar entre un ion y una molécula apolar; la proximidad del ion provoca una distorsión en la nube electrónica de la molécula apolar, convirtiéndola de modo transitorio en una molécula polarizada (se produce una atracción entre el ion y la molécula polarizada).

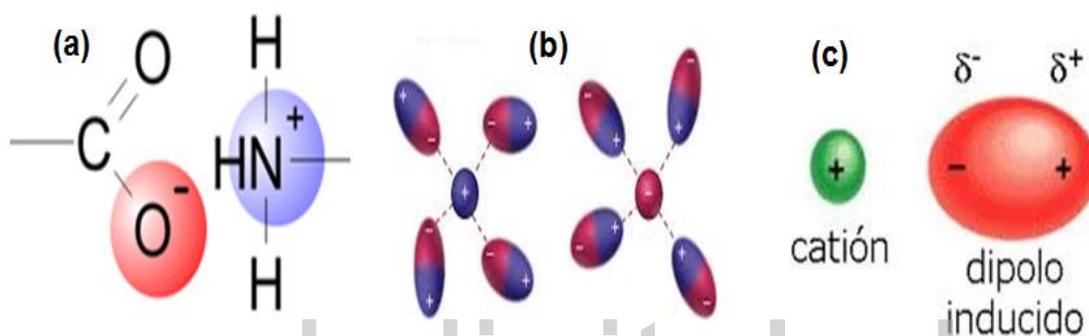


Figura 1.4. Ejemplo de las interacciones electrostáticas: (a) Ion-ion, (b) Ion-dipolo, (c) ion-dipolo inducido.

I.3.2 Interacciones de van der Waals: Este tipo de interacción ocurre a distancia muy cortas, todas las moléculas presentan este tipo de interacción debido a la atracción débil de las moléculas, permitiendo que se cree repulsión y atracción entre ellas (Armstrong & Bennett, 1982) estas pueden ser 1) dipolo-dipolo (Keeson), 2) dipolo-dipolo inducido (Debye) y 3) dipolo instantáneo- dipolo inducido (dispersión de London).

- 1) **Interacción dipolo-dipolo (Keeson):** Suceden cuando dos moléculas polares (dipolos) se aproximan; es decir se produce una atracción entre el polo positivo de una de ellas y el negativo de la otra, este tipo de atracción es más intensa cuanto mayor es la polarización de dichas moléculas polares.
- 2) **Interacción dipolo-dipolo inducido (Debye):** Tiene lugar entre una molécula polar y una molécula apolar, en este caso, la carga de la molécula



polar provoca una distorsión en la nube electrónica de la molécula electrónica apolar convirtiéndola de modo transitorio en un dipolo.

- 3) **Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido (dispersión de London):** Ocurren por la generación de pequeñas cargas instantáneas positivas y negativas q que se atraen entre sí, se deben a las irregularidades que se producen en la nube electrónica de los átomos de las moléculas por efecto de la proximidad mutua.

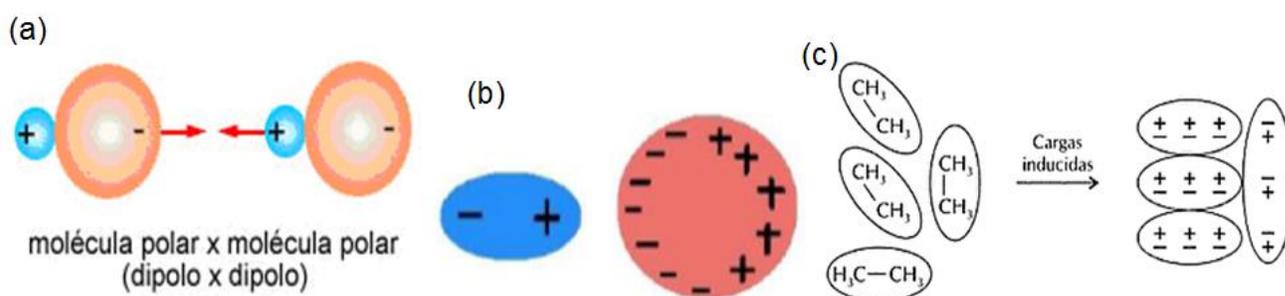


Figura 1.5. Ejemplo de las interacciones de van der Waals: (a) dipolo-dipolo. (b) dipolo-dipolo inducido, (c) dipolo instantáneo-dipolo inducido.

I.3.3 Interacciones π - π : Las interacciones π - π son del tipo no covalente y ocurren por el solapamiento intermolecular de los orbitales p en los sistemas conjugados π , así que se hacen más fuertes conforme el número de electrones π se incrementa (Cragg, 2010). Este tipo de interacciones se presenta generalmente de dos formas, del tipo cara-cara y del tipo borde cara.

- 1) **Interacción cara-cara:** En donde dos sistemas de anillos aromáticos paralelos, separados por una distancia de 3.5 Å, se encuentran desplazadas uno del otro de tal manera que la interacción se da entre el centro de un anillo y la esquina del otro.
- 2) **Interacción borde-cara:** En donde un átomo de hidrogeno de uno de los anillos interactúa en la orientación perpendicular con respecto al centro del otro anillo.



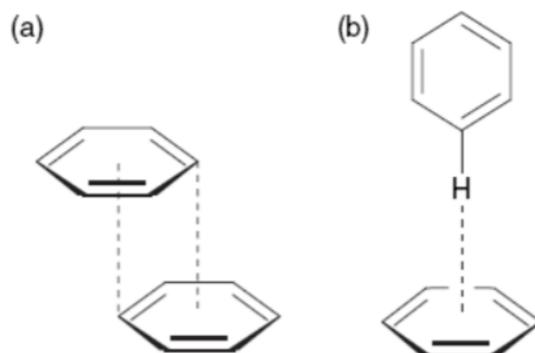


Figura I.6. Interacciones (a) Ordenamiento cara-cara. (b) Ordenamiento borde-cara.

I.3.4 Interacciones Hidrofóbicas: Las fuerzas hidrofóbicas permiten explicar el comportamiento de las moléculas de agua frente a moléculas no polares (moléculas con muy baja solubilidad en agua) (Pilar *et al.* 2012). Este efecto se debe a la exclusión de los grupos o moléculas no polares de una solución no acuosa siendo esta situación energéticamente más estable por que las moléculas de agua interactúan más fuertes entre ellas o con otras moléculas polares que con las no polares.

Este efecto juega un papel importante en algunos sistemas supramoleculares, como por ejemplo en el reconocimiento molecular de moléculas orgánicas por ciclofanos o ciclodextrinas en agua. En la **Figura I.7** puede apreciarse el efecto hidrofóbico, donde se observa el desplazamiento de las moléculas de agua (área punteada) de la superficie hidrofóbica (área gris) durante este efecto.

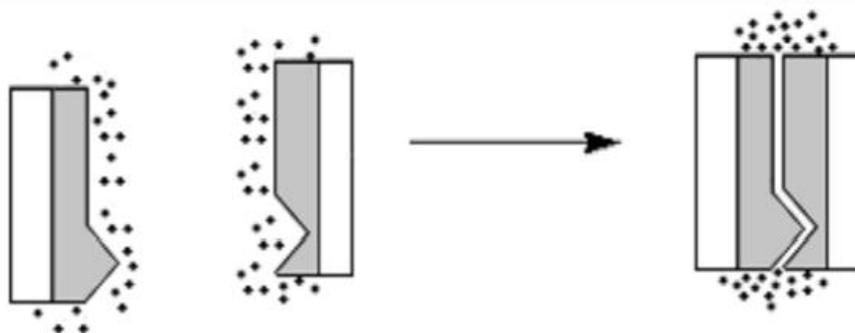


Figura I.7. Representación del efecto hidrofóbico.



I.3.5 Enlace de hidrogeno: El enlace de hidrogeno es la interacción no covalente más importante en la química supramolecular para el diseño de nuevos materiales, debido a su fortaleza y alto grado de direccionalidad.

En 1938 Pauling y Corey mencionan este tipo de enlace en sus trabajos relacionados con dicitopiperazinas y glicina (Core, 1938). Hacen una definición formal sobre el enlace de hidrogeno la cual establece que:

“Bajo ciertas condiciones un átomo de hidrogeno es atraído por la fuerza de dos átomos en vez de uno solo, así que puede considerarse que actúa como un puente entre ellos. Esto es llamado un puente de hidrogeno” (Jeffrey, 1997).

No obstante, para el año 1960 Pimentel y McClellan hacen una definición más amplia del enlace de hidrogeno (Mora & Davila, 2005) la cual indica que: “Un enlace de hidrogeno existe entre un grupo funcional **X-H** y un átomo o grupos de átomos **A** que se encuentran en la misma molécula o en moléculas diferentes cuando: 1) Se tenga evidencia de la formación del enlace de hidrogeno (asociación o coordinación) y 2) este nuevo enlace acopla específicamente el grupo **X-H** y el grupo **A** involucrando al átomo de hidrogeno enlazado directamente a **X**, es decir, este enlace existe si un átomo de hidrogeno esta enlazado a dos o más átomos”

En el año 2002 Steiner realizó un aporte respecto a la definición de Pimentel y McClellan, haciendo la siguiente definición:

“Una interacción **X—H...A** es llamada enlace de hidrogeno si: 1) si está constituida por un enlace local, y 2) **X-H** actúa como un donador de protón a **A**”. (Gilli & Gilli, 2009).

En el año 2011 la división de Químico-Física y Biofísica de la IUPAC define el enlace de hidrogeno de la siguiente manera: “el enlace de hidrogeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrogeno de una molécula o fragmento molecular X-H, en el cual X es más electronegativo que H, y un átomo o grupo de átomos en la misma o en diferentes moléculas, en el cual existe evidencia de formación de enlace (Arunan *et al.* 2012).



El enlace de hidrogeno es un tipo especial de interacción entre moléculas: se forma cada vez que un átomo de hidrogeno, unido a un átomo fuertemente electronegativo capaz de atraer electrones, interactúa al mismo tiempo con otro átomo fuertemente electronegativo que posee un par de electrones solitarios, como oxigeno nitrógeno y flúor (Avitabile *et al.* 2018). El enlace de hidrogeno representa un tipo de interacción especial dipolo-dipolo entre un protón unido a un grupo donador (**D**) y grupo aceptor (**A**) como se observa en la **Figura 1.8**; los donadores de enlace de hidrógenos son grupos con un átomo de hidrogeno unido a un átomo electronegativo, formando así un dipolo, en donde el átomo de hidrogeno tendrá carga parcial positiva (Steed & Turnee, 2007).

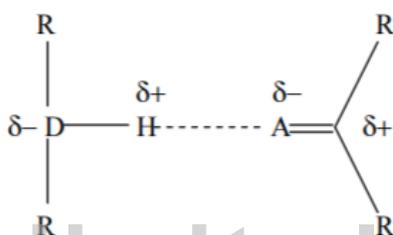


Figura 1.8. Representación de la interacción enlace de hidrogeno. El átomo aceptor es representado con la letra A y el donador por la letra D.

El enlace de hidrogeno se puede definir en términos geométricos a partir de interacciones de estructuras cristalinas, de este modo puede ser descrito con los parámetros d , r , Φ y θ como se aprecia en la **Figura 1.9**, los términos d , r , y θ son parámetros independientes, donde θ corresponde al ángulo entre el grupo donador $X-H$ y el aceptor A ($X-H \cdots A$). D es considerado como un parámetro auxiliar. (Mora & Davila, 2005)

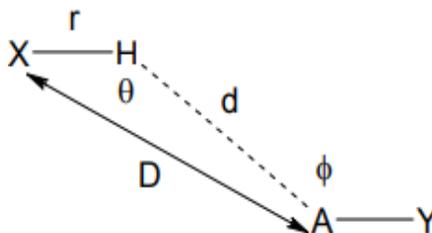


Figura 1.9. Definición de los parámetros geométricos que describen al enlace de hidrogeno.



La fuerza de la interacción depende principalmente del tipo de átomo electronegativo unido al átomo de hidrógeno y a la geometría que pueda adoptar el enlace de hidrógeno en la estructura; las diferentes geometrías de los enlaces de hidrógeno se muestra a continuación:

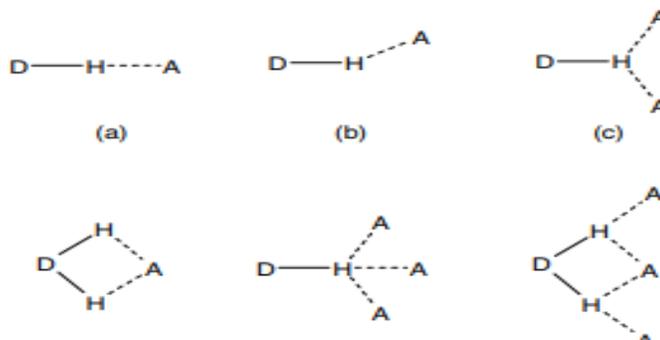


Figura 1.10. Geometrías de los puentes de hidrógeno: a) lineal; b) inclinado; c) donador difurcado; d) aceptor bifurcado; e) trifurcado; f) tres centros bifurcados.

En la **Figura 1.11** se muestra el enlace de hidrógeno como una interacción que se encuentra entre los extremos de un enlace covalente, una interacción electrostática y unas interacciones de van der Waals. Dicha figura muestra los enlaces de hidrógeno como elevado carácter electrostático, después están los que poseen carácter covalente como los más fuerte; finalmente, se representan los más débiles cercanos a las interacciones del tipo van der Waals. El enlace de hidrógeno clásico se ubica en la región central del diagrama.



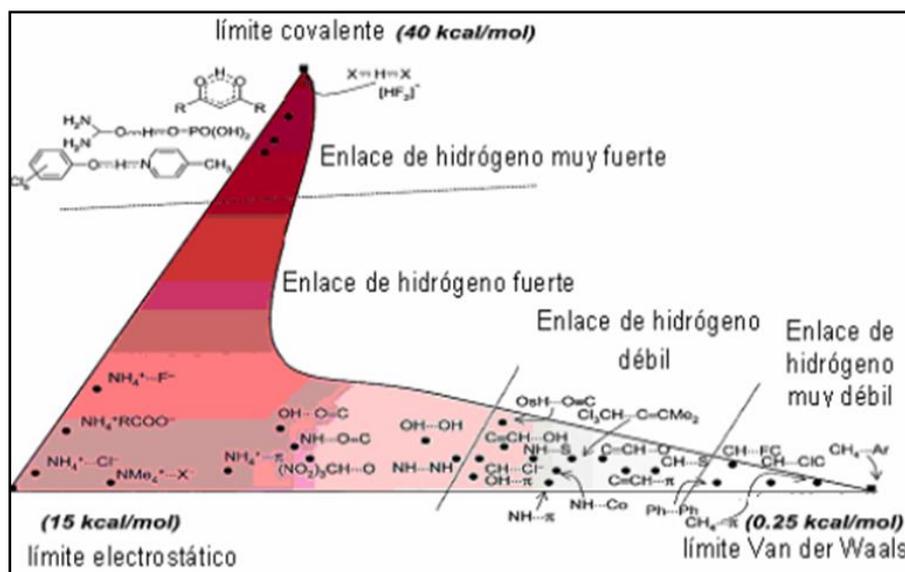


Figura I.11. Situaciones extremas y escala de energía del enlace de hidrogeno.

www.bdigital.ula.ve

La energía del enlace de hidrogeno es lo suficientemente fuerte respecto a las contribuciones energéticas asociadas a los siguientes términos:

$$\Delta E = ES + PL + EX + CT + MX$$

Donde, cada término tiene el siguiente significado físico:

ES: interacciones electroestáticas.

PL: polarización.

EX: repulsión.

CT: transferencia de carga.

MIX: acoplamiento.



I.4. Generalidades y características de los nitrones

Los nitrones son N-óxidos de imina que se describen estructuralmente de la siguiente manera:

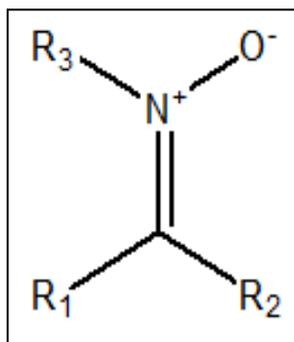


Figura I.12. Estructura general de los nitrones.

Donde R₁, R₂, R₃= cualquier grupo alquilo; R₁ o R₂ = H). Este grupo funcional tiene un amplio uso en la síntesis de moléculas orgánicas como intermediario debido a su capacidad para sufrir una reacción de ciclo adición 1.3 dipolar (Villanueva *et al.* 2012).

El nombre nitrones se contrajo de la cetona de nitrógeno para indicar una relación química entre nitrones y compuestos de carbonilo (Jan & Macaluso, 1964). Los nitrones sufren la eliminación de un protón perteneciente al carbono adyacente cuando se encuentra en condiciones básicas, de ahí su similitud con el grupo carbonilo (Jan & Macaluso, 1964).

En términos generales los nitrones son utilizados de dos formas como aldonitrones y cetonitrones. Los aldonitrones contienen un protón en el átomo de carbono; mientras que en los cetonitrones el carbono está completamente sustituido con grupos alquilo o arilo. Como se observa en **la Figura I.13** (Jan & Macaluso, 1964).



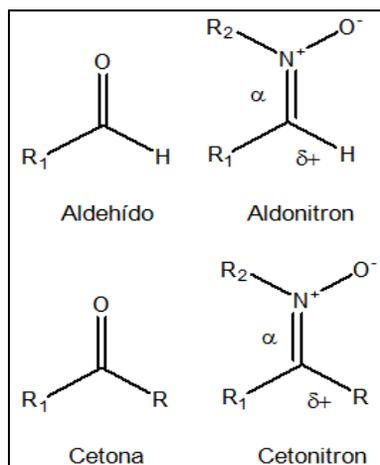


Figura I.13. Tipos de nitrones.

Debido a la presencia del doble enlace C=N, los nitrones exhiben isomería cis y trans, como por ejemplo los cetonitrones, esteres nitrónicos y aldonitrones para los cuales los dos isómeros han sido aislado y caracterizados por mediciones de su momento dipolar o análisis de RMN. El isómero trans es generalmente más estable que el isómero cis, y este último se convierte fácilmente en el isómero trans por calentamiento; los aldonitrones en la mayoría de los casos existen únicamente en la forma trans a temperatura moderadas (Zirom, 1980).

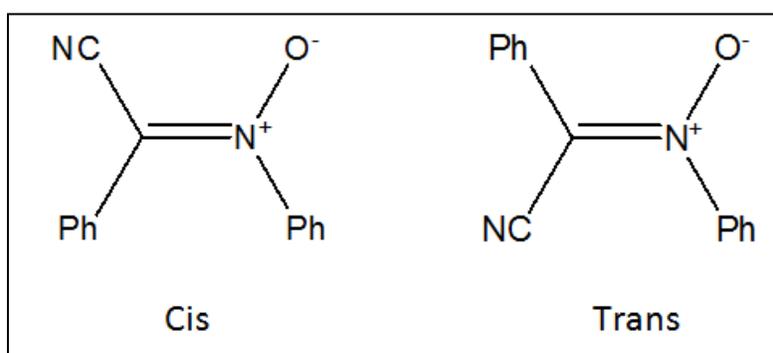


Figura I.14. Estructura general de los nitrones.



En 1889 Beckan fue el primero en informar sobre la síntesis de N-óxidos de azometina (nitrones), formándose en intentos de alquilaciones de oximas. Debido a la similitud entre las reacciones de nitrones y cetonas Pfeiffer en 1916 las denomina "nitrona" a partir de la contracción del nombre (Nitrógeno-Cetona). Los nitrones tienen grandes momentos dipolares orientados en la dirección del enlace N-O lo que indica una alta contribución de estructura en el estado fundamental de la molécula. (Zirom, 1980).

Generalmente existen dos formas para la síntesis de nitrones una es mediante la oxidación de hidróxilaminas o la condensación de hidróxilaminas mono sustituidas con compuestos de carbonilo (cetonas o aldehídos) como se observa en la **Figura 1.15** (Martínez *et al.* 2010); los nitrones también pueden ser sintetizados por las reacciones de compuestos aromáticos nitrosos con grupos metilos compuestos metilenos activados.

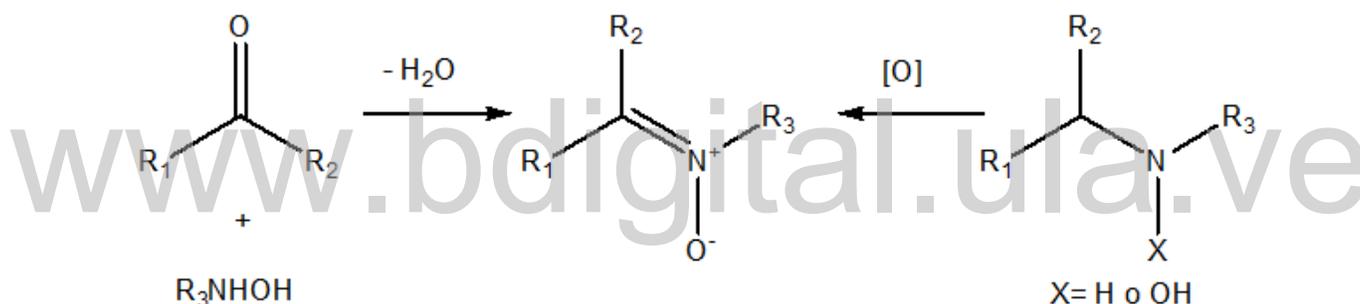


Figura 1.15. Esquema general preparación de nitrones.

Principalmente los nitrones se utilizan como intermediarios sintéticos, a través de la reacción de ciclo adición 1.3 dipolar para formar heterociclos de cinco miembros (Hamer & Macaluso, 1964). Además, en las últimas tres décadas los estudios químicos y bioquímicos referentes a nitrones han demostrado que estos compuestos poseen una potente actividad farmacológica relacionada con las enfermedades de envejecimiento, como la apoplejía y el alzhéimer. Dicha actividad farmacológica se ha demostrado experimentalmente en ratones, extendiendo su vida útil y mostrando eficacia en la prevención de la difusión de la memoria causada por la edad (Floyd *et al.* 2012).



Para el desarrollo de este trabajo especial de grado se pretende determinar la estructura cristalina y molecular de un nuevo compuesto nitrón utilizando la técnica de difracción de rayos-X de cristal único. Se trata específicamente del N-bencilideno-N-butilamino-β-piridil-N-óxido sintetizado y caracterizado espectroscópicamente en estudios realizados en la Universidad Industrial de Santander, Colombia (Kouznnetsov *et al.* 2010). El N-bencilideno-N-butilamino-β-piridil-N-óxido se sintetizó mediante la ruta sintética mostrada en la **Figura I.16**.

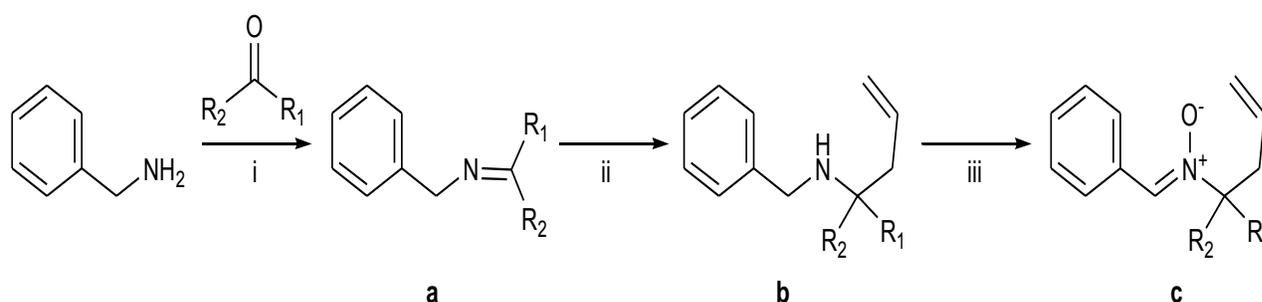
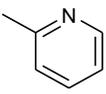


Figura I.16. Síntesis del N-bencilideno-N-butilamino-β-piridil-N-óxido.

Reactivos y condiciones: i) Benceno, reflujo 6-10 horas. ii) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}/\text{Et}_2\text{O}$, Tiempo de reacción: 2 horas. iii) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50% H_2O_2 , Acetona, agua. Tiempo de reacción: 2-4 días.

Compuestos			R ₁	R ₂
Imina	Amina	Nitrón		
A	B	c		H
			β-piridil	



En la caracterización espectroscópica del nitron, realizada a través de espectroscopia infrarroja (FT-IR) se muestran tres bandas características importantes, una correspondiente a la tensión C=C que aparece a 1639 cm^{-1} , la tensión N-O que se observa en la región comprendida entre los $1115\text{-}923\text{ cm}^{-1}$, y la tensión C=N que aparece a 1583 cm^{-1} . Tomando en cuenta el análisis espectroscópico, elucidan la siguiente estructura que corresponde al N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido (Kouznetsov *et al.* 2010).

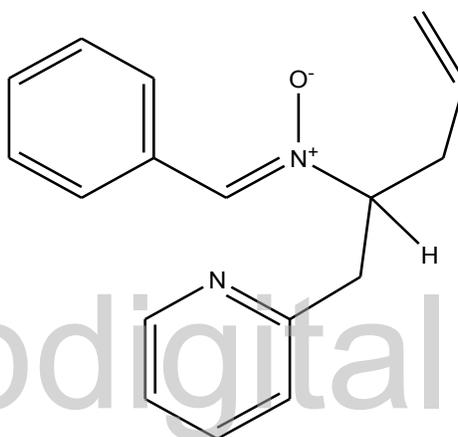


Figura I.17. Estructura del nitron N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido reportada por Kouznetsov y colaboradores.

I.5. Estructura cristalina de nitrones

Hasta la fecha en la base de datos de Cambridge Structural Database (CSD), se encuentran reportadas 18 estructuras de nitrones, de las cuales, 3 son similares estructuralmente a nuestro compuesto en estudio. Uno de ellos es el (1Z)-N-bencilideno-1-fenilpropeno-2-amina-N-óxido que aparece con el código (KEMSIF), el (1Z)-N-bencilideno-2-metoxicarbonil-2-amina-N-óxido cuyo código es (KEMSOL), y el (R,Z)-N-bencilideno-1-((S)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)but-3-en-1-amina-N-óxido que aparece con el código (VOJLUC).

El (1Z)-N-bencilideno-1-fenilpropeno-2-amina-N-óxido (KEMSIF), fue reportado en el 2006 por Denmark S.E. y Montgomery J.I (Denmark & Montgomery, 2006), este compuesto



crystaliza en una celda monoclinica con grupo espacial $P 2_1/c$ con los parámetros de tabla que se muestran en la **Tabla I.2**.

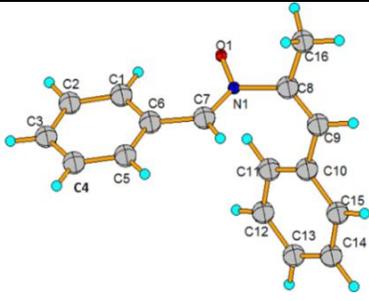
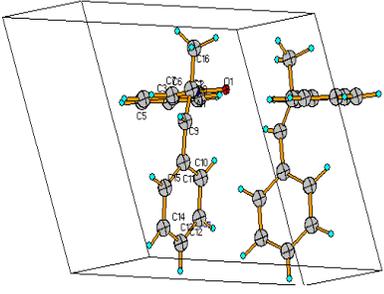
Parámetros de celda	Estructura del (1Z)-N-bencilideno-1-fenilpropeno-2-amina N-óxido	Empaquetamiento cristalino del (1Z)-N-bencilideno-1-fenilpropeno-2-amina N-óxido
<p>a=9.166 (3) Å b=15.547 (5) Å c=10,174 (4) Å $\beta=110.78^\circ$ V=1355,5 (3) Å³ Z=2</p>		

Tabla I.2 Parámetros de celda, estructura y empaquetamiento cristalino del (1Z)-N-bencilideno-1-fenilpropeno-2-amina-N-óxido (Denmark & Montgomery, 2006).

De la misma manera Denmark S.E. y Montgomery J.I en el año 2006 reportan el (1Z)-N-bencilideno-2-metoxicarbonil-2-amina-N-óxido (Denmark & Montgomery, 2006), que crystaliza en una celda monoclinica con grupo espacial $P 2_1/c$, con los parámetro de celda mostrados en la **Tabla I.3**.



Parámetros de celda	Estructura del (1Z)-N-bencilideno-2-metoxicarbonil-2-amina-N-óxido	Empaquetamiento cristalino del (1Z)-N-bencilideno-2-metoxicarbonil-2-amina-N-óxido
$a=8.406(3) \text{ \AA}$ $b=17.081(5) \text{ \AA}$ $c=10.259(3) \text{ \AA}$ $\beta=94.15^\circ$ $V=1469.2(9) \text{ \AA}^3$ $Z=2$		

Tabla I.3 Parámetros de celda, estructura y empaquetamiento cristalino del (1Z)-N-bencilideno-2-metoxicarbonil-2-amina-N-óxido.

Posteriormente en el año 2008 Merino y colaboradores (Merino *et al.* 2008) reportan la estructura del (R,Z)-N-bencilideno-1-((S)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)but-3-en-1-amina-N-óxido (VOJLUC), la cual cristaliza en una celda ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12_1$ (19) con los parámetros de celda que se muestran en la **Tabla I.4**.

Parámetros de celda	Estructura del (R,Z)-N-bencilideno-1-((S)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)but-3-en-1-amina-N-óxido	Empaquetamiento cristalino del (R,Z)-N-bencilideno-1-((S)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)but-3-en-1-amina-N-óxido
$a=9.642(6) \text{ \AA}$ $b=8.990(4) \text{ \AA}$ $c=17.598(9) \text{ \AA}$ $V=1525.4(1) \text{ \AA}^3$ $Z=2$		

Tabla I.4 Parámetros de celda, estructura y empaquetamiento cristalino del (R,Z)-N-bencilideno-1-((S)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)but-3-en-1-amina-N-óxido



I.6 Planteamiento del Problema

El nitrón N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido, sintetizado y caracterizado espectroscópicamente en estudios realizados en la Universidad Industrial de Santander Colombia, no ha sido estudiado por difracción de rayos-X y por tanto su estructura cristalina no se conoce hasta la fecha. En este trabajo se pretende realizar este estudio mediante el uso de difracción de rayos-X de cristal único.

I.7 Hipótesis

Si los nitrónes poseen grupos funcionales capaces de formar interacciones intermoleculares entre sí. Entonces, podremos estudiar su estructura cristalina mediante la caracterización por difracción de rayos-X.

I.8 Objetivos

I.8.1 Objetivo General

Caracterizar estructuralmente el nitrón N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido.

I.8.2 Objetivos Específicos

1. Recristalizar el N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido.
2. Determinar la estructura cristalina del N-bencilideno-N-butilamino- β -piridil-N-óxido utilizando datos de difracción de rayos-X de monocristal.
3. Estudiar el empaquetamiento cristalino del nitrón.



I.9 Metodología Experimental

I.9.1 Recristalización

En este trabajo de investigación se utilizó uno de los métodos más sencillos para recristalizar materiales como lo es la técnica de evaporación lenta de solvente; la cual consistió en colocar una solución saturada en condiciones en las cuales se le permita al solvente evaporarse lentamente, libre de perturbaciones, es decir, vibraciones mecánicas o fluctuaciones.

Para la recristalización se tomó una pequeña cantidad del nitrón y se disolvió en el mínimo volumen de acetato de metilo necesario para la total disolución del compuesto. Esta solución resultante se dejó reposar en el recipiente de cristalización sellado para que la cristalización proceda lo más lentamente posible, con la finalidad de obtener buenos cristales.

www.bdigital.ula.ve

I.9.2 Caracterización por Difracción de rayos-X en monocristales (cristal-único):

La toma de datos de intensidad se realizará en el difractómetro Bruker Smart Apex II del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), Zulia, Venezuela, para ello es necesario seleccionar cristales adecuados en cuanto a tamaño y morfología con el fin de determinar correctamente la estructura en el estado sólido del nitrón.



Referencias bibliográficas

1. Almarsson, Ö., & Zaworotko, M. J. (2004). Crystal engineering of the composition of pharmaceutical phases. Do pharmaceutical co-crystals represent a new path to improved medicines? *The Royal Society of Chemistry* , 1890.
2. Amabilino, D. B. (4 de junio de 2018). *sintesis no-covalente: de la quimica supramolecular a los materiales moleculares*. Obtenido de *sintesis no-covalente: de la quimica supramolecular a los materiales moleculares*: file:///C:/Users/Usuario/Downloads/Dialnet-SintesisNocovalente-1977013.pdf
3. Armstrong, F., & Bennett, T. (1982). *Bioquimica*. Malaga: Reverte.
4. Arunan, E., Desiraju, G., & Klein, R. (2011). Defining the hydrogen bond: an account (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem* , 1619.
5. Avitabile, G., Caruso, U., & Maglio, G. (7 de junio de 2018). *hydrogen bond*. Obtenido de *hydrogen bond*: www.whatischemistry.unina.it/en//hbond.html
6. Azpeleta, S. (2013). *laboratoria de tecnicas industriales UVA*. Recuperado el 06 de 07 de 2018, de <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/difractometra-de-rayos-x-monocristal>
7. Bragg, W., & Bragg, W. (1913). the reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings . Royal society of London* , 428-438.
8. Brandenburg, K., & Berndt, M. (1999). *DIAMOND, Version 2.1 e. Crystal Impact GbR*. Germany: Bonn.
9. Copley, J. R. (2001). *fundamentals of neutron powder diffraction*. Washington, DC: NIST.
10. Core, R. B. (1938). The Crystal Structure of Diketopiperazine. *journal of the American chemical society* , 1598-1600.
11. Cortez, H., Martinez, P., & Valencia, H. (2006). *Fundamento de cristalografia*. Elizcom S.A.A.
12. Cragg, P. J. (2010). *UPRAMOLECULAR CHEMISTRY: FUNDAMENTAL SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS*.



13. Denmark, S. E., & Montgomery, J. I. (2006). A General Synthesis of N-Vinyl Nitrones. *JOC Article* , 1-10.
14. Diaz, G., & Delgado, J. (2004). Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos-X. *Laboratorio Nacional de Difracción de rayos-X. Mérida-Venezuela* .
15. Diaz, G., & Delgado, J. (1994). simetria y difraccion en cristales. laboratorio nacional de difracción de rayos-X.
16. Ewald, P. (1969). Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallography Section A: Crystal Physics, Diffraction. Theoretical and General Crystallography* , 103-108.
17. FLOYD, R. A., HENSLEY, K., & FORSTER, M. J. (2002). Nitrones as Neuroprotectants and Antiaging Drugs. *ANNALS NEW YORK ACADEMY OF SCIENCES* , 321.
18. Gautan, D. R. (1996). *The Crystal as a Supramolecular Entity*. Hyderabad: Board .
19. Giacobozzo, C., Monaco, H., Viterbo, D., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., y otros. (1992). *Fundamentals of Crystallography*”, *International Union of Crystallography*. New York: Oxford University Express.
20. Gilli, G., & Gilli, P. (2009). the nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory. *journal of the American chemical society* , 3229.
21. Hamer, J., & Macaluso, A. (1964). *Nitrones*. New Orleans, Louisiana.
22. Harper, D., & Kasper, J. (1948). Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst. 1* , 70-75.
23. Jan, H., & Macaluso, A. (1964). *Nitrones*. New Orleans, Louisiana.
24. Jeffrey, G. A. (1997). An Introduction to Hydrogen Bonding. *journal of the American chemical society* , 5604.
25. Karle, J. (1950). The phases and magnitudes of the structures factors. *Acta Cryst. 3* , 181-187.
26. Kittel, C. (2003). *introducción a la física del estado sólido*. Barceloa: Reverté, S.A.



-
27. Kouznetsov, V., Varlamov, A., Zubkov, F., & Leonor, V. Y. (2010). An Improved and Stereoselective Route to All-cis-2,6-Disubstituted. *ChemInform* , 771-773.
 28. Ladd, M., & Palmer, R. (1993). Structure Determination by X-Ray Crystallography. *Plenum press* .
 29. Lehn, J.-M. (1995). *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*. Weinheim: VCH.
 30. Martinez, M. (2 de 2 de 2010). *CBE*. Recuperado el 5 de 7 de 2018, de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_3.html
 31. Martinez, M. (30 de junio de 2018). *CSIC*. Obtenido de CSIC: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
 32. Martinez,, A., Gultekin, Z., & Merino, P. (2010). Synthesis of N-(Benzyloxyethyl)- and N-(Alkoxy carbonylmethyl)nitrones. *Thieme Stuttgart · New York* , 698.
 33. Medina, M. (2008). *Síntesis y determinación de la estructura cristalina y molecular de derivados N-carbomoilo e hidantoína de L-alanina: Química supramolecular e ingeniería de cristales. Interacciones no covalentes*. Mérida: Tesis Lic. Química. Universidad de Los Andes.
 34. Merino, P., Mannucci, V., & Tejero, T. (2008). Exploring Nitron Chemistry: Toward the Enantiodivergent synthesis of 6 substituted 4-hydroxypipercolic acid derivatives. *J. Org. Chem* , 3948.
 35. Mora, A. J. (1994). Arquitectura de las Moléculas. *La Enseñanza de la Química. Universidad de Los Andes. Ediciones CELCIEC* , 415-416.
 36. Mora, A. J., & Davila, E. E. (2005). el enlace puente hidrogeno y sus aplicaciones. *VII escuela Venezolana para la enseñanza de la química* , 10.
 37. Pacual. (2006). *Química 1*. Mexico : Umbral.
 38. Pasán, J. (2011). Ingeniería Cristalina De Complejos Polinucleares: construcción de nuevos materiales moleculares. *Real Sociedad Española De Química* , 328.
 39. Pickover, C. (2008). laws of science and the great minds behind them. *Archimides to Hawking* .
 40. Pilar, M., Pilar, C., Consuelo, E., & Angeles, F. (2012). *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental: química verde*. UNED.



-
41. Polonio, B. J. (1981). *Métodos de difracción de rayos-X*. Piramide. S.A.
 42. Rhodes, G. (2000). *Crystallography Made Crystal Clear: Aguide for users of macromolecular models*. Segunda edición: Capítulos 5,6.
 43. Rietveld, I. (2006). *El Método de Rietveld: Raigs X-difracciò*. Esteve.
 44. Rivera, B. (2016). *laboratorio nacional de investigaciones en naociencias y nanotecnologia*. Recuperado el 06 de 07 de 2018, de http://www.linan-icipyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html
 45. Rodulfo, S. (2000). Determinación del tamaño de partículas a partir del método de difracción de rayos-X Tesis de maestría en cristalografía. Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Mérida, Mérida, Venezuela.
 46. Salcedo, R. (2016). Las ventajas de ser debil: premio nobel de la química 2016. *educación química* , 60.
 47. Sands, D. (1993). *introducción a la cristalografia*. Barcelona: Revertè.
 48. Santhanam, V., & Bard , A. (1964). X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. *Journal of the American Chemical Sociefy* , 140.
 49. Snyder, E., & Jenkins, R. (1996). *Introducction to X-ray powder diffractometry*. Estdos Unidos: John Wiley & Sons.
 50. Spek, A. (2003). Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography* , 7-13.
 51. Steed, J. W., & Atwood, J. L. (2009). *Supramolecular Chemistry*. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd.
 52. Steed, J. W., & Turnee, D. R. (2007). *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. united kingdom: John Wiley & Sons.
 53. Villanueva, F. A., Das, A., & Nash, K. M. (2012). Potencial implication of the chemical properties and bioactivity of nitronespin traps for therapeuties. *Future Scince* , 1173.
 54. Zirom, A. (1980). syntheses and cycloaddirions of novel nitrones. *LSU Historical Dissertations and Theses* , 11-30.





CAPITULO II
Fundamentos
Cristalográficos

www.bdigital.ula.ve



II.1 Fundamentos cristalográficos

II.1.1 Estado Cristalino y Red Cristalina

La materia es considerada primordialmente cristalina si los iones, átomos o moléculas que la componen se distribuyen en las tres direcciones independiente del espacio de un modo regular y repetitivo, y esta forma de materia se le conoce y es denominada como “Cristal”, los cuales suelen evidenciar su orden interno por la aparición de morfologías externas regulares, es decir, caras y aristas reconocibles (Martinez, CBE, 2010)

Cuando un cristal crece en un medio ambiente constante, la forma que desarrolla es como si fuesen adicionados de forma continua bloques constructivos idénticos. Estos bloques constructivos son átomos, o grupos de átomos de modo que un cristal es una distribución periódica tridimensional de átomos (Kittel, 2003). Un cristal está formado por la repetición semejante o similar de agrupaciones atómica paralelas entre sí a distancias respectivamente determinadas y su distribución en el espacio muestra relaciones de simetría.

A esta repetitividad semejante se le denomina “red cristalina” las cuales tienen un arreglo infinito de puntos discretos con ordenamientos y orientación que se repiten en el espacio; la cual solo considera la geometría de la repetición y no las propiedades que se repiten. En la red cristalina todo los puntos, nudos, tienen exactamente los mismos contornos, siendo idéntico en posición con la relación al patrón o motivo que se repite, este motivo es una constante del cristal que constituye el contenido del material, es decir, su naturaleza atómica, de manera tal que **red x motivo = cristal** (Cortez, Martinez, & Valencia, 2006)

En dichas redes, existe una porción de espacio cristalino el cual se repite por traslación en las tres dimensiones del espacio para generar completamente la red, esta porción se conoce como celda unidad, la cual contiene todos los átomos, iones o moléculas en una unidad específica que se repite traslacionalmente para generar un cristal (Copley, 2001).



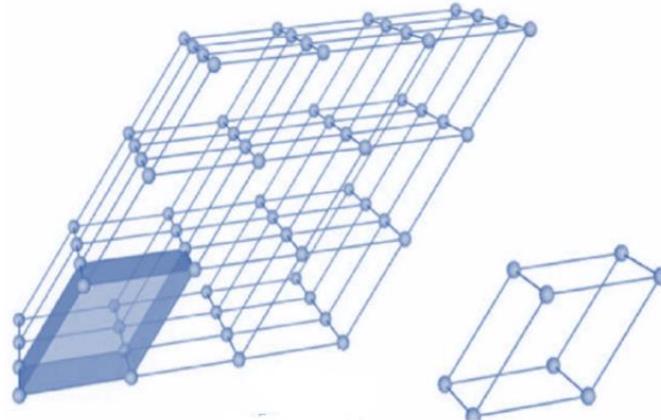


Figura II.1. Representación de una red cristalina y su celda unidad.

La celda unidad es siempre un paralelepípedo y está definida por tres vectores no co-planares **a**, **b** y **c**, y se define como una plantilla maestra para todo el cristal; si conocemos la disposición exacta de los átomos dentro de una celda unidad, entonces conocemos efectivamente la disposición atómica de todo el cristal. El proceso para determinar la estructura de un cristal, consiste en localizar los átomos dentro de una celda unidad (Sands, 1993). El tamaño y la forma de una celda unidad pueden ser especificados por medio de la longitud a , b y c , de las tres aristas independientes y de los tres ángulos α , β , y γ , entre las aristas como se observa en la Figura 2.2.



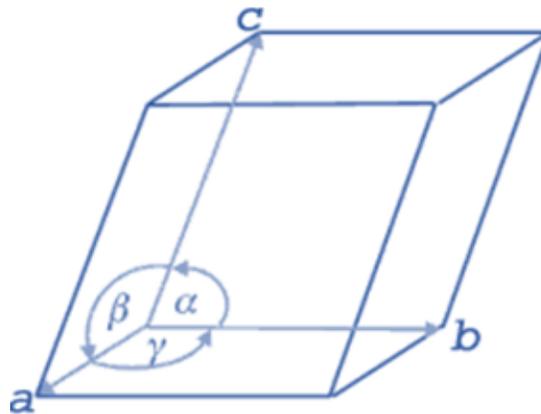


Figura II.2. Representación de una celda unidad y los parámetros que la definen.

II.1.2 Operaciones de simetría en cristales

Con la finalidad de entender la naturaleza periódica y ordenada de los cristales es necesario conocer y entender las operaciones a través de las cuales se obtiene la repetición del motivo molecular básico, y es un conjunto de movimientos geométricos llamados Operaciones de Simetría, que tienen la particularidad de dejar a un cristal en una configuración indistinguible respecto a la configuración original; cada operación de simetría se realiza alrededor de un punto, una línea o un plano, estas identidades geométricas se denominan “Elementos de Simetría”. Estos elementos de simetría pueden ser de dos tipos: puntual y con correspondencia traslacional (Díaz & Delgado, 1994), como se describen a continuación:

Eje de rotación, R: Este elemento deja el cristal coincidiendo consigo mismo luego de una rotación de $360^\circ/R$ alrededor de un eje, donde R toma valores de 1, 2, 3, 4 ó 6.

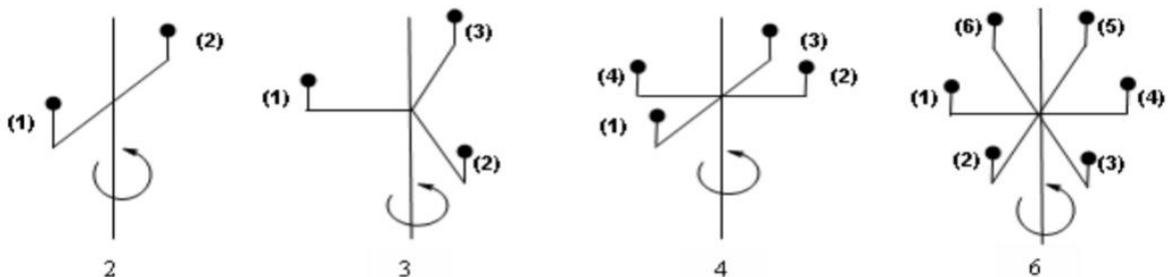


Figura II.3. Ejes de rotación orden 2, 3, 4 y 6.



Eje de rotación-inversión: Este elemento equivale a una rotación de $360^\circ/R$ en el sentido contrario a la agujas del reloj, seguido de una inversión a través del origen

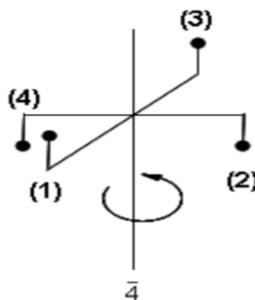


Figura II.4. Eje de rotación-inversión orden 4

Plano de reflexión, m: Este elemento corresponde a una reflexión a través de una línea o de un plano; este elemento es equivalente a un eje de rotación-inversión de orden 2

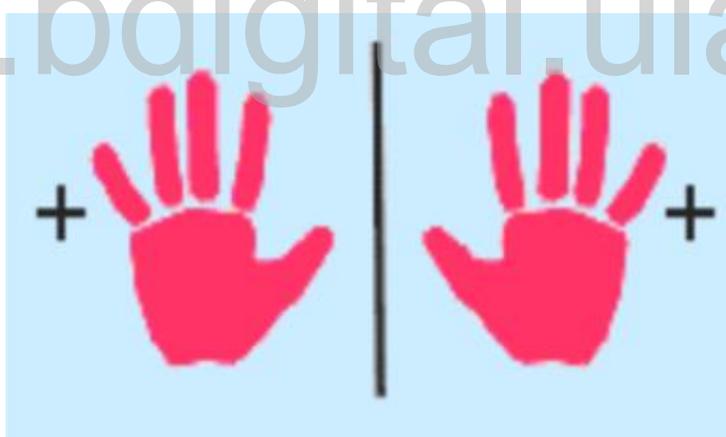


Figura II.5. Plano de reflexión.

Ejes helicoidales o de tornillo, R_n : Resulta de la combinación de una rotación de $360^\circ/R$ seguida de una traslación n/R veces de la unidad repetitiva a lo largo del eje de rotación, R toma los valores de 1, 2, 3, 4 ó 6.



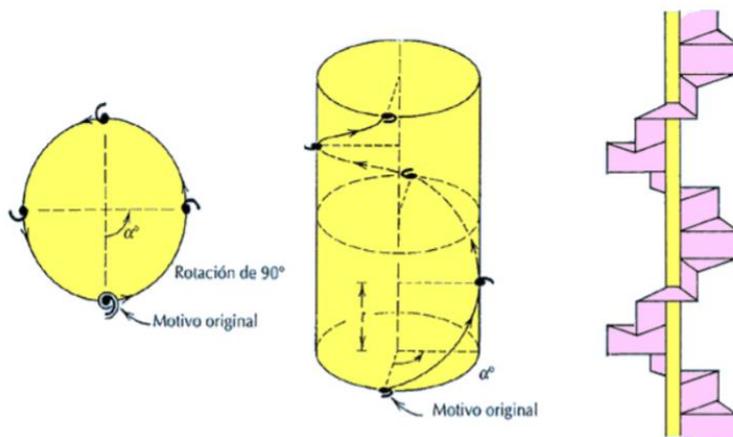


Figura II.6. Ejes helicoidales o de tornillo

Planos de deslizamiento: Estos elementos de simetría resulta de la combinación de una reflexión a través de un plano (m), seguido de una traslacion (t) paralela al plano de reflexión. A estos planos se les denomina **a**, **b** ó **c** cuando la traslación tiene lugar a lo largo del eje **a**, **b** ó **c** de la celda unidad, con una magnitud $a/2$, $b/2$ ó $c/2$, respectivamente.

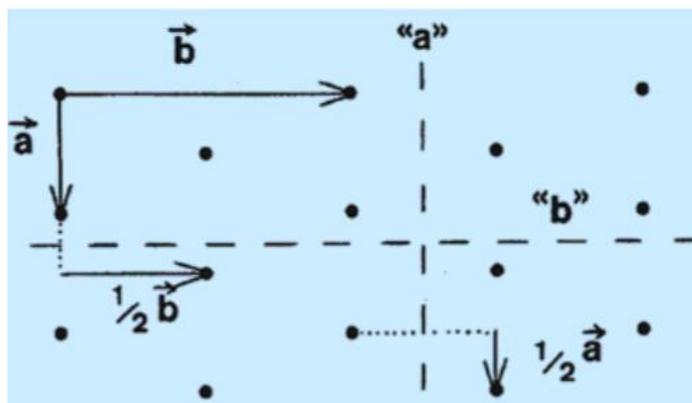


Figura II.7. Planos de deslizamiento a y b.



Cuando la traslación tiene componentes $(a+b)/2$, $(a+c)/2$ ó $(b+c)/2$ se representa con la letra **n**.

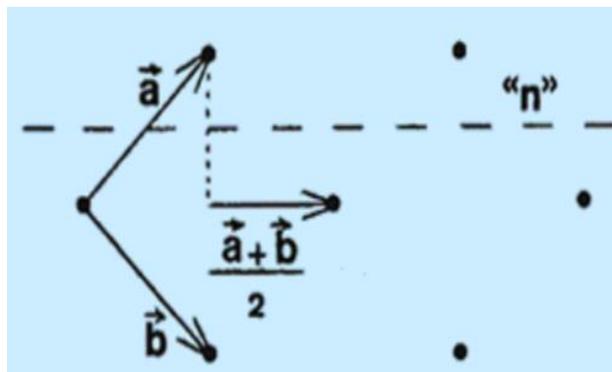


Figura II.8. Planos de deslizamiento n.

En las redes del tipo F o I, el componente traslacional puede ser del tipo $(a+b)/4$, $(a+c)/4$ ó $(b+c)/4$, en estas circunstancias el plano de deslizamiento se denota con la letra **d**.

Centro de inversión, i: Elemento de simetría que invierte al objeto a través de un punto.

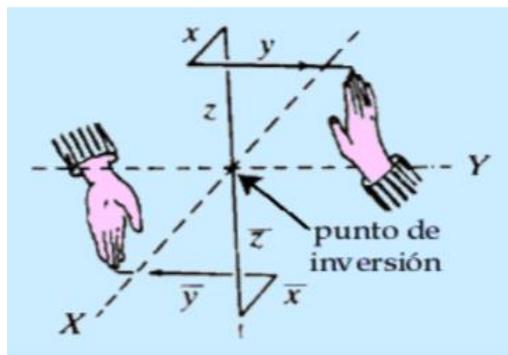


Figura II.9. Centro de inversión.

Tomando en cuenta el tipo de celda unidad, red cristalina, simetría, es posible establecer una clasificación de los sistemas cristalinos en los que puede cristalizar un material, de tal forma que un cristal que pertenezca a cada uno de estos sistemas pueda ser descrito por



celdas unitarias del mismo tipo. Una clasificación de uso frecuente en la bibliografía en el estado sólido ha sido establecida usando solo los ejes de rotación, dando lugar a 7 sistemas cristalinos clásicos, los cuales son: Triclínico, Monoclínico, Ortorrómico, Tetragonal, Trigonal, Hexagonal y Cubico.

En la siguiente tabla, se expresan las características principales de la celda unidad de los 7 sistemas cristalinos mencionados anteriormente

Sistema	Requerimiento de simetría	Relaciones entre los parámetros
Triclínico	Ninguno	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$2 \parallel b$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrómico	Tres $2 \perp$ entres si ($\parallel a a, b y c$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$4 \parallel c$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$3 \parallel v$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$6 \parallel c$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cúbico	Cuatro $3 \parallel <111>$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla II.1 Sistemas Cristalinos

De los siete sistemas cristalinos se deriva otra clasificación, donde se toma en cuenta la forma en que pueden agruparse los átomos dentro de una celda unidad, considerando los espacios dentro de la celda en los cuales se puede localizar un átomo o grupo de átomos, que reciben el nombre de puntos reticulares. Los puntos reticulares son las posiciones en la celda de los motivos que forman el sólido cristalino y son clasificados de la siguiente manera:

- ✓ Celda primitiva (**P**): Los puntos reticulares son los vértices del paralelepípedo
- ✓ Celdas centradas en las caras(**F**): Tiene punto reticulares en las caras, y también en los vértices
- ✓ Celdas centradas en el cuerpo (**I**): Tiene un punto reticular en el centro de la celda además de en lo vértices



- ✓ Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales o hexagonal (R); Doblemente centrada en el cuerpo además en los vértices

Los sistemas cristalinos están dispuestos en 14 tipos de redes, mejor conocidas como redes de Bravais. En 1848 el científico Francés A. Bravais demostró que todas las redes tridimensionales posibles pueden clasificarse en cuanto a su simetría en 14 tipos de redes de traslación tridimensional y homogéneas, compatibles con las características de cada sistema cristalino lo que implica que solo hay 14 posibilidades diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal.

La combinación de las 14 redes de Bravais con los 32 grupos puntuales cristalográficos da origen a un total de 230 grupos espaciales tridimensionales, que describen todas las posibles simetrías cristalinas.

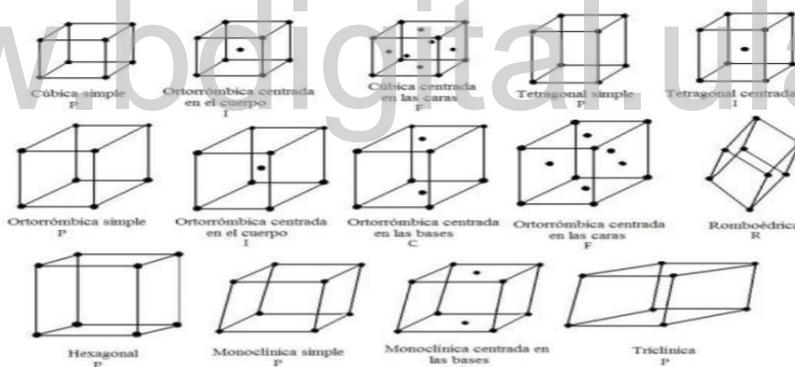


Figura II.10. Redes de Bravais

II.2 Fenómeno de difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una de las técnicas de mayor uso en la actualidad para analizar y caracterizar todo tipo de materia, desde fluidos hasta polvos y cristales; los cristales son sólidos en los que la materia se encuentra organizada periódicamente. Esta idea se desarrolló científicamente en el siglo XIX, pero su confirmación experimental se logró en un experimento decisivo que tuvo lugar en el año de 1912 que consistía en la



demostración de los rayos-X por los cristales, y fue uno de los experimentos más importantes y novedosos de la historia de la ciencia.

La física básica de la interacción de los rayos-X con sólidos, fue bastante bien entendida en 1920, donde se desarrolló y determinó estructuras cristalinas por un grupo de científicos como químicos y físicos (Santhanam & Bard , 1964). Cabe destacar que los rayos-X fueron descubiertos accidentalmente en el año 1895 por el físico alemán W. C. Röntgen mientras experimentaba la producción de rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro; descubriendo que el haz de electrones producido en el cátodo incidía en el vidrio del tubo y producía una radiación desconocida de pequeña intensidad. Röntgen en 1901 fue galardonado con el premio Nobel de física.

Tuvieron que pasar muchos años desde el descubrimiento de los rayos-X para que la aplicación de esta radiación revolucionará los campos de la Física, Química y Biología (Martinez, 2018). Su confirmación experimental se logró en un experimento crucial que tuvo lugar en el año 1912 donde el físico alemán Max von Laue y su equipo, basándose en una evidencia parcial de que los rayos-X podían tener longitud de onda comparables a la separaciones atómicas en cristales (Cortez, Martinez, & Valencia, 2006) sugieren que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia pequeña que le permite servir como elementos de una rejilla de difracción tridimensional para los rayos-X, para esto colocó cristales de sulfatos de cobre y de blenda frente a los rayos-X obteniendo la confirmación de su hipótesis y demostrando al mismo tiempo la naturaleza periódica de los cristales.

Laue considero una línea de átomos separados por una distancia d , a los cuales se les hace incidir un haz de rayos-X a un ángulo θ ; donde cada uno de estos átomos comenzaran a emitir radiación en forma de ondas esféricas, las ondas de cada uno de los



átomos se expanden hasta que ocurra un fenómeno de interferencia entre ellas como se observa en la **Figura II.11**, esta interferencia será constructiva cuando dos frentes de onda tengan una diferencia de camino recorrido igual a un número entero de longitudes de onda. Los ángulos de las ondas dispersadas dependerán solo de las diferentes relaciones periódicas entre los átomos que conforman un cristal.

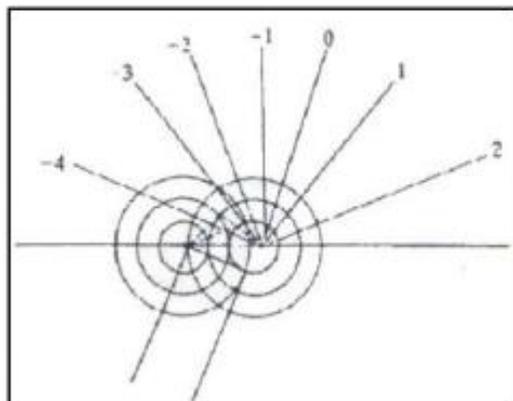


Figura II.11. Expansión de un frente de ondas cuando un haz de rayos-X incide sobre átomos dispersos.

La difracción de rayos-X se basa fundamentalmente en la dispersión coherente del haz de rayos-X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Las interferencias constructivas pueden observarse siempre y cuando se cumpla la condición de difracción de rayos-X por un cristal.

II.3 ley de Bragg, Red recíproca y esfera de Ewald

En el año 1912 los Bragg, padre e hijo introducen una visión simplificada del proceso de difracción (Pickover, 2008), al considerar que el proceso de difracción por un cristal podía entenderse como una reflexión parcial de la radiación debido a los planos atómicos del cristal. Considerando lo antes mencionado, se deriva una sencilla expresión que explica el fenómeno de difracción conocida como Ley de Bragg (Bragg & Bragg, 1913), cuya expresión matemática es la siguiente



$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde (n) es un número entero, (λ) la longitud de onda de los rayos-X, (d) la distancia entre los planos de la red cristalina con índice hkl y (θ) el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión; en la ecuación 1 se expresa de manera sencilla la condición que se cumple para producir el fenómeno de la difracción en los planos paralelos sucesivos de un cristal y puede definirse gráficamente de la siguiente manera

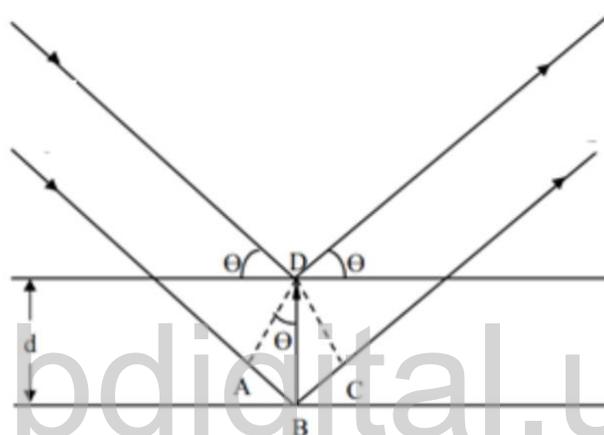


Figura II.12. Representación gráfica de la Ley de Bragg.

En la **Figura II.12** la Ley de Bragg puede verificarse en una familia de planos hkl , cuyos átomos se encuentran ordenados en forma bidimensional y separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Los electrones situados en los puntos **D** y **C** son forzados a vibrar por acción del campo eléctrico oscilante del haz incidente e irradian en todas las direcciones. Cuando el haz secundario emerge con ángulo θ , como si fuera reflejado por los planos, se obtiene un máximo de intensidad si las ondas representadas por esos rayos están en fases (Polonio, 1981).

Cuando los rayos-X difractados producen una interferencia constructiva, el haz de rayos-X se registra en el detector del difractómetro; este registro electrónico o fotográfico de los haces difractados muestran la red recíproca, cuyo concepto fue introducido por P. P.



Ewald en 1921 (Rietveld, 2006), este concepto permite reemplazar al conjunto de planos del espacio real del cristal, visualizado por Bragg, por un punto de la red recíproca. Si se considera **ABC** como el plano más cercano al origen, perteneciente a una familia hkl de espaciado d_{hkl} tal como se muestra en la **Figura II.13**, y se traza un vector normal a dicho plano hasta un punto recíproco P_{hkl} , se tiene que el vector recíproco σ_{hkl} se puede expresar como:

$$OP_{hkl} = |\sigma_{hkl}| \cdot d_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \text{ Ecuacion 2.}$$

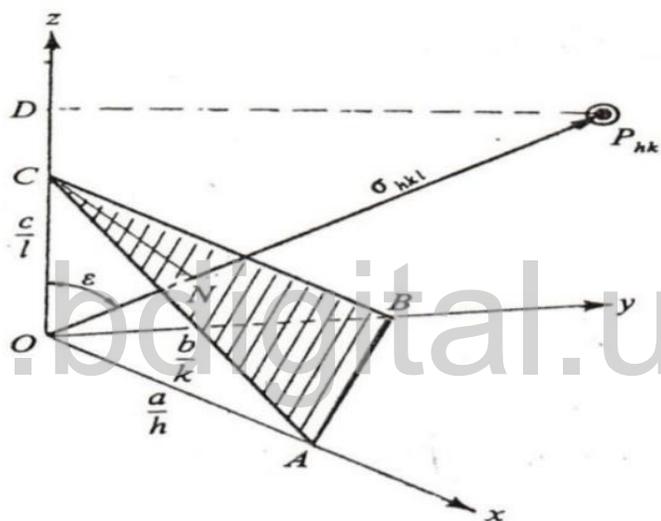


Figura II.13. Definición del vector recíproco.

Donde σ_{hkl} , es el vector recíproco que representa la característica más importante del plano hkl de la red real y los parámetros de la celda unidad recíprocos se designan como \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , y son perpendiculares a los planos que representan los ejes directos \mathbf{bc} , \mathbf{ac} , y \mathbf{ab} respectivamente.

Usualmente, los puntos de la red recíproca, al igual que el conjunto de planos relacionados y las reflexiones generadas por esos planos, se denotan con las letras h , k y l , y son los llamados índices de Miller. Estos índices permiten conocer, de acuerdo a los valores que tomen los hkl , cuales son los planos que difractan.



La ecuación de Bragg muestra que la difracción se produce cuando el vector de dispersión es igual a un vector de red recíproca, el vector de dispersión depende de la geometría del experimento mientras que la red recíproca está determinada por la orientación y los parámetros de red de la muestra cristalina. Así Ewald, combina estos dos conceptos en una forma intuitiva y construye una esfera de radio $1/\lambda$, diseñada de tal manera que la ecuación de Bragg se satisface, la difracción ocurre, cada vez que un punto de la red recíproca coincide con la superficie de la esfera (Ewald, 1969), tal y como se muestra en la **Figura II.14** para una proyección en el plano ecuatorial de la esfera; donde el "0" marca el origen del espacio recíproco, **S₀** es el vector de onda incidente, **S** vector de onda dispersada y **d*** el vector de dispersión. Cada punto en la figura representa planos hkl.

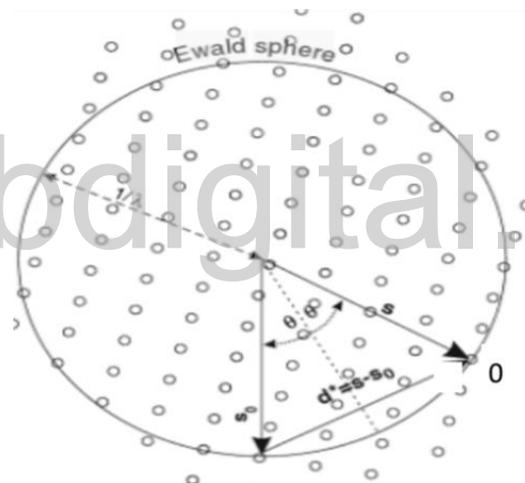


Figura II.14. Representación de la Esfera de Ewald.

II.4 Técnica de difracción de rayos-X

El principio de esta técnica se basa fundamentalmente en que los rayos-X son producidos por mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia el blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje; los electrones acelerado chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones



de rayos-X. Los rayos que son generados de esta manera, se utilizan para bombardear muestras cristalinas y así obtener su patrón de difracción de rayos-X (Rivera, 2016).

En las muestras cristalinas, como ya se ha mencionado los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que al recibir esta radiación son dispersados en todas las direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva; la mayor parte de dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentran en fase y se refuerzan dando origen al fenómeno de difracción.

Dependiendo de la muestra a ser estudiada, las diversas técnicas de difracción pueden agruparse en dos grandes bloques, uno que permite el estudio de muestras policristalinas y el otro que es una técnica para el estudio de cristal único o (monocristal); ambas técnicas se describirán a continuación:

II.4.1 Difracción de rayos-X en muestra policristalina.

Esta técnica de difracción es unidimensional y permite el estudio cristalográfico de materiales que no se pueden obtener en forma de monocristal, pero que cumplen con la ley de Bragg; la difracción de rayos-X de muestras policristalinas fue puesta en evidencia en 1916 de manera independiente por P. Debye y P. Scherrer en Suiza, y por W. A. Hull en Estados Unidos (Snyder & Jenkins, 1996).

Uno de los parámetros experimentales en los que se basa la teoría de este método es la desorientación relativa existente entre los distintos tipos de cristales que componen la muestra y esta teoría se sustenta en dos condiciones experimentales básicas (Giacovazzo, y otros, 1992):

- a. Una radiación monocromática.
- b. Una muestra constituida por un polvo o agregado de microcristales orientados al azar.



Los principios que gobiernan la difracción de cristal único también se aplican para muestras policristalinas; sin embargo, debido a la orientación aleatoria que presenta cada microcristal respecto al haz de rayo-X incidente, existen centenares de planos con índices hkl que simultáneamente cumplen con la ley de Bragg (Mora, 1994). Así, se origina un cono de difracción con ángulo semivertical $2\theta_H$ construido a partir de todos los haces difractados por planos con igual espaciamiento interplanar d_H , sin importar la orientación que estos tengan dentro del cristal como se muestra en la **Figura II.15**.

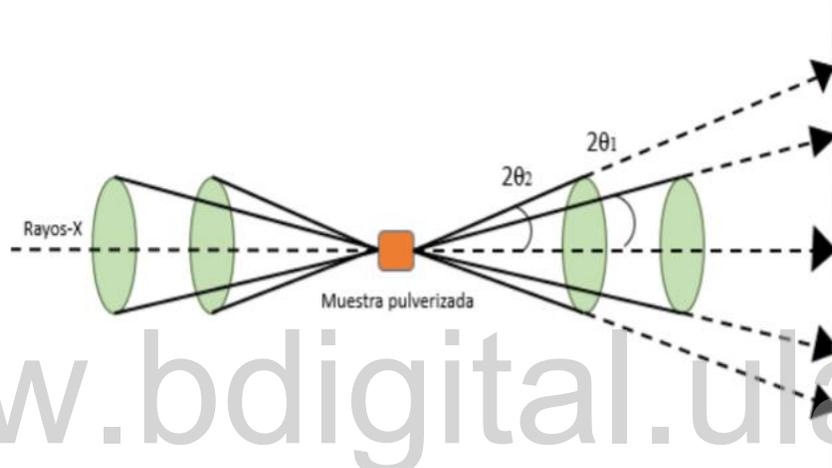


Figura II.15. Conos de difracción producidos por una muestra policristalina plana.

El registro de los haces difractados, se denominan patrón de difracción, y puede efectuarse mediante una película que intercepta una pequeña fracción de los conos de difracción o por medio de difractómetros automatizados de polvo que utiliza contadores de radiación como sistemas de detección. Cuando la composición de una muestra policristalina se desconoce, su patrón de difracción puede servir para identificar los compuestos que la constituyen. Hanawalt, Rinn y Frevel fueron los primeros en imaginar un procedimiento sencillo para la clasificación de las sustancias cristalinas mediante sus patrones de polvo, este método de análisis, se basa en el hecho de que normalmente, solo es necesario contrastar los valores de las distancias interplanares y de las



intensidades de las tres líneas más intensas del patrón de difracción para poder diferenciar las sustancias cristalinas entre sí (Rodulfo, 2000).

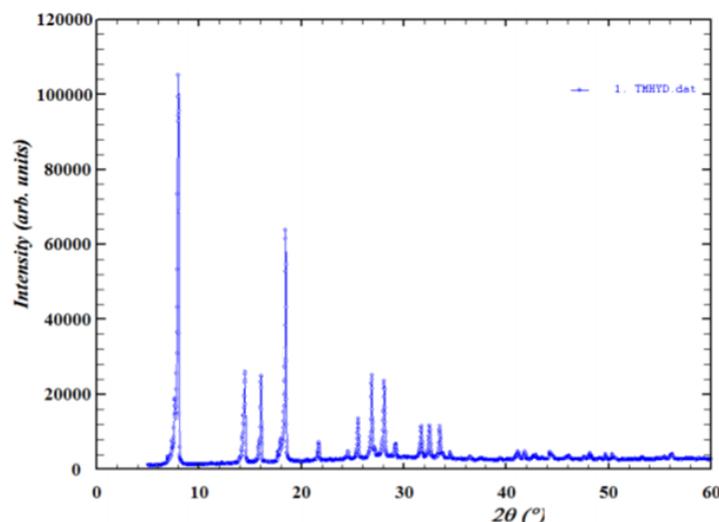


Figura II.16. Ejemplo de un patrón de polvo.

www.bdigital.ula.ve

II.4.2 Técnica de difracción de cristal único.

La técnica de difracción de rayos-X de monocristal aplica cristales que presentan tamaño y calidad apropiada, un cristal apropiado para la caracterización, es aquel que no presenta fisuras, conglomerados, incrustaciones de materiales extraños entre otros. El tamaño apropiado del cristal para realizar esta técnica debe estar entre un fragmento de 0,3-0,5 mm aproximadamente; la selección se realiza con la ayuda de un microscopio óptico provisto de un accesorio de luz polarizada, donde se escogen cristales sin ningún tipo de defecto y, a su vez extinga la luz polarizada sistemáticamente cada 90° al ser rotados en el microscopio, de esta forma se seleccionan cristales de tamaño y morfología apropiada para el análisis.

Una vez seleccionado el cristal, este es montado en una cabeza goniométrica de un difractómetro de cuatro círculos para la obtención de datos de intensidad de difracción; este dispositivo hace rotar el cristal o al detector de manera tal que el patrón de difracción



completo puede registrarse bajo el control de una computadora. La reconstrucción de la imagen del monocristal, proporciona las coordenadas de todos los átomos que constituyen la celda unidad, con lo que se obtiene información sobre distancia y ángulo de enlace, y sobre la forma y la simetría con la que se empaquetan para formar el cristal (Azpeleta, 2013).

A finales de la década de 1970 la introducción de las computadoras, permitió el diseño de los llamados difractómetros automáticos de cuatro círculos, los cuales, disponen de un sistema goniométrico, con una mecánica muy precisa, que mediante tres giros permite colocar el cristal en cualquier orientación del espacio, provocando así que se cumplan los requerimientos de la construcción de Ewald para que se produzca la difracción. El funcionamiento de un difractómetro de cuatro círculos como el que se muestra en la **Figura II.17** es el siguiente: el cristal se orienta específicamente para lograr que el haz incidente y el haz reflejado para un plano hkl en particular caiga en el plano ecuatorial de la esfera de Ewald, en ese plano se mueve el detector para interceptar el haz reflejado moviéndose alrededor del eje vertical 2θ . Para lograr llevar el haz reflejado al plano ecuatorial, el cristal se debe mover en los tres ejes eulerianos del goniómetro ϕ , χ y ω . En la computadora se registran cientos o miles de reflexiones, precisando para cada una de ellas su posición (índices hkl) y sus intensidades hkl (Diaz & Delgado, 2004).

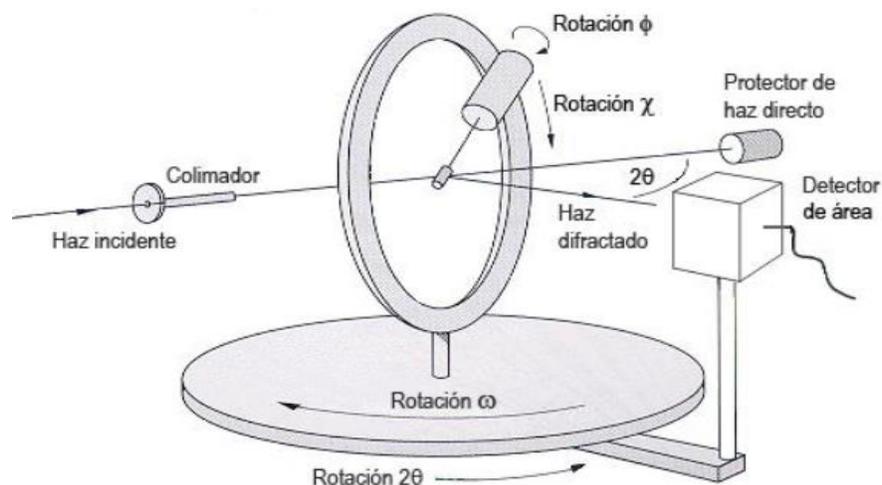


Figura II.17. Diagrama esquemático de un difractómetro convencional de cuatro círculos.



La técnica de difracción de cristal único constituye la técnica de difracción más poderosa para la determinación estructural de materiales cristalinos. Un análisis detallado de la difracción permite obtener información precisa sobre el arreglo atómico y molecular del material cristalino (Mora, 1994), tal como:

- ✓ Los parámetros que definen el tamaño y forma de la celda unitaria
- ✓ El grupo espacial cristalográfico que muestra de la red cristalina.
- ✓ Las coordenadas atómicas, referidas a la celda unidad, las cuales definen las posiciones de cada uno de los átomos que componen el material.
- ✓ La ocupación de cada sitio atómico en caso de que una posición este solo parcialmente ocupada por dos o más especies en desorden.
- ✓ Los parámetros que describen la vibración térmica de cada átomo respecto a su posición de equilibrio.

Cuando alguno de los planos hkl del cristal cumple con la condición de Bragg, se genera una reflexión hkl que llega al detector y se registra su intensidad I_{hkl} . Por otra parte, cada onda difractada se describe a través del factor de estructura F_{hkl} , definido por:

$$F_{hkl} = \sum A_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Ecuación 3.}$$

Dónde: A_j es la amplitud de las ondas difractadas por el conjunto de planos de los índices de Miller hkl , $e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ representa la fase de la onda y contiene información con respecto a las posiciones x , y y z de los átomos que componen el cristal.

El factor de estructura también puede ser considerado como la suma de las ondas difractadas por todos los elementos infinitesimales de la densidad electrónica en la celda unidad, sin hacer suposiciones acerca de la distribución de esta densidad y se expresa mediante la Ecuación 4.

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} dV \quad \text{Ecuación 4.}$$



La ecuación 4, muestra los factores de estructura en términos de densidad electrónica, si se toma la transformada de Fourier de esta ecuación, obtenemos la Ecuación 5, que muestra la densidad electrónica $\rho(x,y,z)$ en términos de los factores de estructura, siendo V el volumen de la celda unidad.

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F_{\mathbf{hkl}} e^{-2\pi i(\mathbf{h}x_j + \mathbf{k}y_j + \mathbf{l}z_j)} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Entonces, si se conoce la amplitud y la fase de los factores de estructura F_{hkl} , las posiciones de los átomos se pueden determinar con la Ecuación 5. También conociendo la distribución de las densidades electrónicas en el cristal, $\rho(r)$, se puede calcular los factores de estructura relaciona a la densidad electrónica con el factor de estructura (Ecuación 5).

II.5 Proceso de determinación y Refinamiento estructural

El problema de la fase para cristales formados por moléculas de tamaño pequeño y medio fue resuelto muy satisfactoriamente mediante los llamados métodos directos; el hecho de que la densidad electrónica deba ser cero o positiva en cualquier punto de la celda cristalina, y que la atomicidad de las moléculas genera ciertas limitaciones en la distribución de las fases asociadas a los factores de estructura, los métodos directos se basan en el establecimiento de sistemas matemáticos que usan las intensidades de los haces difractados y que describen dichas limitaciones, es decir, son todos aquellos métodos que intentan derivar las fases de los factores de estructura directamente de las amplitudes observadas.

Las primeras relaciones matemáticas capaces de aportar información referente a las fases, fueron obtenidas en forma de inequaciones, establecidas por Harpen y Kasper (Harper & Kasper, 1948), en 1948, y desarrolladas más tarde por Karle y Hauptman (Karle, 1950) quienes establecieron los conceptos básicos y los fundamentos probabilísticos de los métodos directos, por lo que se hicieron merecedores del premio Nobel de Química en 1985. Hoy día, se cuenta con programas cristalográficos automatizados que permiten la implementación de los métodos directos para obtener una solución al problema de las fases y así obtener un modelo de la estructura cristalina. Uno de estos programas es SIR



2014, el cual es el último programa de la serie SIR para la solución de estructuras cristalinas; este programa contiene herramientas para la resolución de estructuras cristalinas y para el estudio de sus mapas tridimensionales de densidad electrónica, para así, permitir explorar el conocimiento previo de la geometría molecular a través de técnicas simuladas de reconocimiento.

El método utilizado en cristalografía para el ajuste del modelo es el método de mínimos cuadrados. Si se tiene un modelo conteniendo un conjunto de parámetros a partir de los cuales se puede derivar una serie de valores (F_c), estos valores calculados, son comparados con un conjunto de observaciones experimentales (F_o) (Ladd & Palmer, 1993) (Rhodes, 2000). La cantidad que más comúnmente se minimiza para un refinamiento por mínimos cuadrados es:

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_o|^2 - |kF_c|^2)^2 \quad \text{Ecuación 6.}$$

Dónde:

F_o : factor estructura observado.

F_c : factor estructura calculado.

w_{hkl} : función del peso estadístico para una observación dada.

k : constante de escala

Como puede verse la función D debe minimizarse durante el refinamiento que mide las diferencias cuadráticas medias entre los factores de estructura observados y calculados.

El programa SHELX, es uno de los más utilizados en la determinación y refinamiento estructural, utiliza una función de peso estadístico que está dado por la Ecuación 7.



$$W_{hkl} = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP} \quad \text{Ecuación 7.}$$

W_{hkl} representa la función de peso estadístico para una observación dada, F_o^2 son los valores observados del factor estructura al cuadrado, σ es la desviación estándar, a y b son parámetros, y P se describe por la Ecuación 8.

$$P = \frac{[2F_c^2 + \max(F_o^2)]}{3} \quad \text{Ecuación 8.}$$

Cada vez que se introduce un ciclo de refinamiento en el programa se modifica un parámetro o un conjunto de parámetros, en donde la calidad del refinamiento se sigue con la evaluación de las figuras de mérito que en SHELX están definidos por las Ecuaciones 9 y 10.

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{Ecuación 9.}$$

$$wR = \left\{ \frac{\sum_i w_i (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_i w_i (F_o^2)} \right\}^{1/2} \quad \text{Ecuación 10.}$$

Se considera que los valores para $R1$ menores a 0.10 y para wR tres veces el valor de $R1$ indican que la estructura está resuelta correctamente.

Por otra parte, también se puede evaluar una medida de la bondad del ajuste ($Goof \rightarrow S$) que está dada por la siguiente ecuación:

$$S = Goof = \left\{ \frac{\sum_i w_i (F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p} \right\}^{1/2} \quad \text{Ecuación 11.}$$

Dónde:

n : es el número de reflexiones independientes

p : es el número de parámetros refinados.



Esta última ecuación se conoce también como la desviación estándar de una observación de peso unidad, esta define la medida del grado de desviación para el cual las diferencias entre la distribución observada y la calculada se igualan a los pesos empleados en el refinamiento. Si este peso es correcto, implica que los errores en los datos son estrictamente aleatorios y están estimados correctamente, si el modelo representa apropiadamente la estructura que origina a los datos, entonces el valor de Goof es igual 1.0; aunque en la práctica este valor está comprendido entre 2-3 (Medina, 2008).

Dentro de SHEXL-97, el programa SHELXL se encarga de ejecutar la rutina de refinamiento de la estructura por mínimos cuadrados, el archivo en el programa requiere de las siguientes líneas de comando:

TITL	Titulo para la identificación del material en estudio.
CELL	Parámetros de la celda unidad.
LATT	Número de unidades formula por celda unidad. Errores estimados en los parámetros de celda.
SYMM	Operación de simetría.
SFAC	Factores de dispersión de los distintos tipos de átomos contenidos en la celda unidad.
UNIT	Contenido de la celda unidad.
LS	Número de ciclos de refinamiento para la matriz completa de mínimos cuadrados.
BOND	Lista de distancias y ángulos de enlace entre los átomos a refinar.
FMAP	Cálculo de la transformada de Fourier de densidad electrónica.
PLAN	Número de picos de Fourier que se van a encontrar en el mapa de Fourier.
WGHT	Esquema de peso estadístico.
FVAR	Valores de partida para todos los factores de escala y las variables libres.
ATOM	Identificación mediante cuatro caracteres ASCIL, del átomo a refinar, su tipo, coordenadas fraccionales (x,y,z), factores de ocupación y factores de temperatura.
HKLF	Lista de reflexiones experimentales.

Tabla II.2. Línea de comandos en el programa SHELXL.



Una vez concluido el refinamiento y que se ha logrado la convergencia, es decir, los parámetros dejan de variar de ciclo en ciclo, se puede obtener información estructural fiables a partir del modelo refinado esto es: posiciones atómicas, factores de temperatura (isotrópicos y anisotrópicos), distancias, planos, ángulos de enlace y torsión, enlaces de hidrógeno, entre otros. El programa PLATON (Spek, 2003), toma el modelo y calcula los parámetros geométricos del enrejado cristalino en particular para la representación tridimensional de la estructura, el programa DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 1999); se representa la estructura molecular, el contenido de la celda unidad, el empaquetamiento cristalino y los patrones de enlace de hidrógeno.

www.bdigital.ula.ve





CAPITULO III

Caracterización por difracción de rayos-X de cristal único del N- bencilideno-N-butilamino-4- β -piridil-N-óxido



III.1 Determinación y refinamiento de la estructura cristalina del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido

III.2 Recristalización del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido. En este estudio, se utilizó uno de los métodos más sencillos para recristalizar materiales; como lo es la técnica de evaporación lenta del solvente mostrado en la **Figura III.1**, la cual consiste en colocar una solución saturada en condiciones en las cuales se le permita al solvente evaporarse lentamente, libre de vibraciones mecánicas y sin fluctuaciones. Se tomó una pequeña cantidad del compuesto en estudio y se disolvió en el mínimo volumen de acetato de metilo necesario para la total disolución del compuesto. La solución resultante se dejó en reposo en el recipiente de cristalización cerrado para que la cristalización procediera lo más lentamente posible. Al final se obtuvieron cristales con las dimensiones y características adecuadas para el análisis de difracción de rayos-X de cristal único.



Figura III.1. Evaporación lenta de solvente. Proceso de recristalización.



III.3 Selección, montaje y toma de datos del monocristal intensidad del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido

Los cristales obtenidos por la recristalización se examinaron bajo un microscopio de luz polarizada, lo que permitió la selección del cristal adecuado tomando en cuenta la homogeneidad del material cristalino (sin maclas e incrustaciones), uniformidad, tamaño y comportamiento con la luz polarizada. La selección del cristal adecuado para el análisis se realizó en el microscopio óptico NIKON (**Figura III.2**), perteneciente al laboratorio de cristalografía-ULA de la facultad de ciencias

El cristal seleccionado se montó con pegamento de rápido secado en el extremo de una fibra de vidrio de un grosor aproximado de 0,3 mm, la cual se encontraba colocada dentro de un cilindro de bronce perforado. Luego el cilindro de bronce junto con el cristal se colocó en una cabeza goniométrica mostrada en la **Figura III.2**, está a su vez se colocó en el centro óptico de un goniómetro de cuatro círculos del difractómetro Bruker Smart Apex II perteneciente al laboratorio de nuevos materiales del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), Zulia-Venezuela a temperatura ambiente (293 K) utilizando una radiación de Moka ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

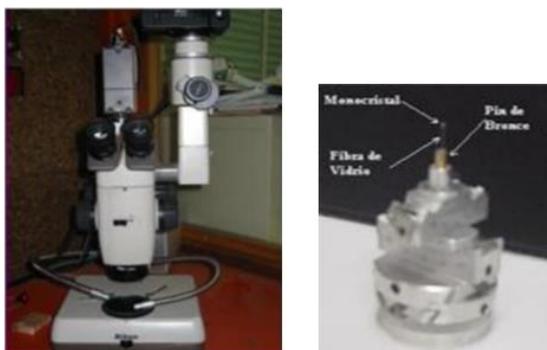


Figura III.2. Microscopio óptico de luz polarizada NIKON, del Laboratorio de Cristalografía-ULA. Montaje del cristal en la cabeza goniométrica.



Se midieron 3850 reflexiones, 315 rechazadas con índices h, k, l máximo de 9, 5, 13 con 2σ máximo igual a $41,74^\circ$. La determinación estructural, se realizó utilizando métodos directos empleando el programa Sir 2014, mientras que el refinamiento estructural por el método de mínimos cuadrados se obtuvo con el programa SHELXL, de acuerdo al procedimiento que se muestra a continuación:

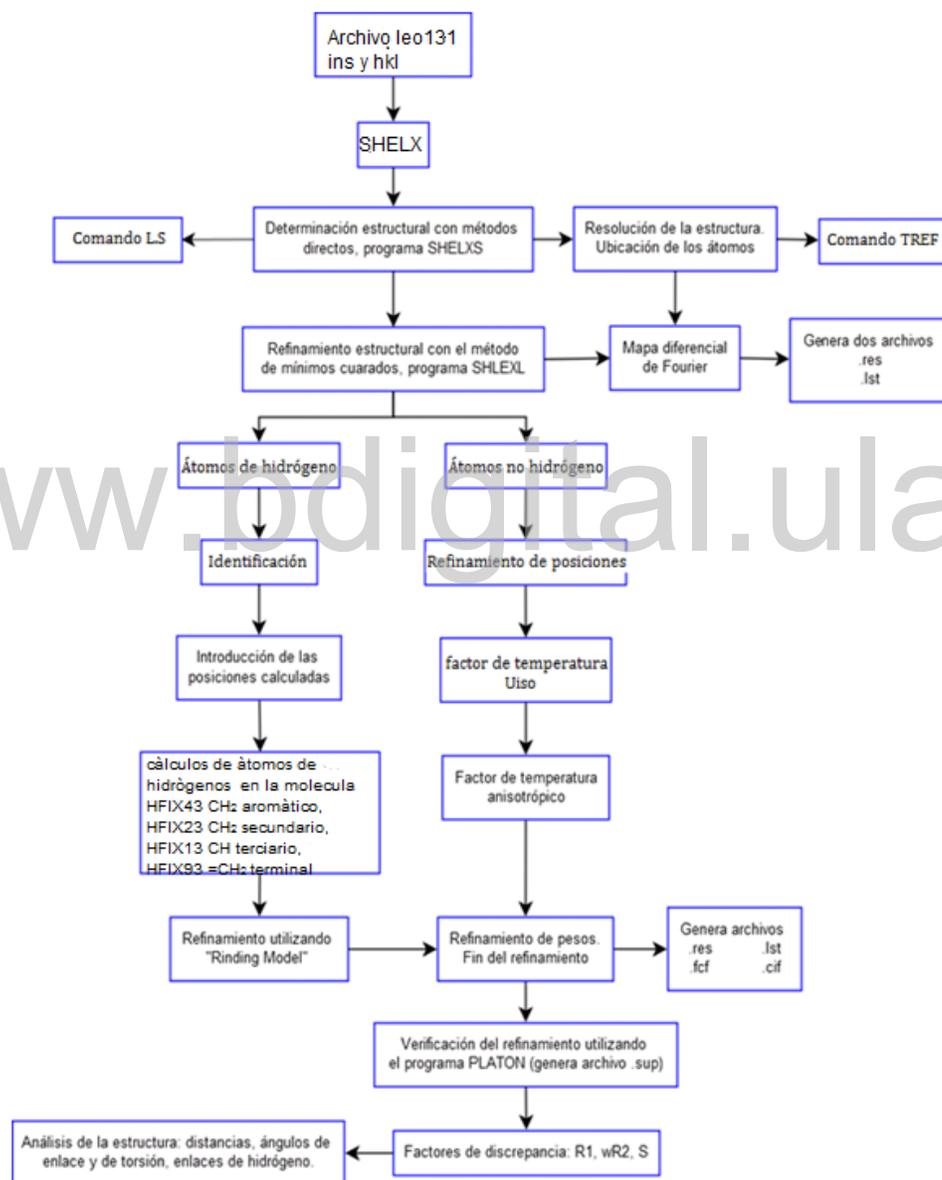


Figura III.3. Proceso de resolución y refinamiento estructural.



A partir del procedimiento mencionado anteriormente, se obtuvieron los parámetros de celda, datos cristalográficos y figuras de mérito del refinamiento estructural para el nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido como se muestra en las siguientes tablas:

Tabla III.1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos-X de monocristal del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pca2 ₁
a/Å	9.9121(12)
b/Å	9.0346(11)
c/Å	15.681(2)
V/Å³	1404.3(3)
Formula química	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O
Peso fórmula	252.31
Z	4
ρ_(calc) (g/cm³)	1.193
Difractómetro	Bruker Smart Apex II
F(000)	536
Radiación	MoKα
Longitud de onda λ(Å)	0.71073
2θ min. - 2θ max.	2.3, 20.9
Reflexiones totales	3535
Reflexiones únicas	1227
R_{int}, R_σ	0.027, 0.0380
Temperatura (°K)	293

Tabla III.2. Factores de confiabilidad obtenidos al finalizar el refinamiento estructural para el nitrón.

Determinación	SHELXS-02 Métodos Directos
Refinamiento	SHELXL-02 Mínimos Cuadrados
Nº Reflexiones/Nº de Parámetros refinados	1227/172
R (F) [I>4σ(I)]	0.0380
w R (F²)	0.1063
GOF	1.08
Δρ_{min}/e.Å⁻³	-0.22
Δρ_{max}/e.Å⁻³	0.20



$$R1 = \frac{\sum (|Fo| - |Fc|)}{\sum (|Fo|)} \quad wR = \left\{ \frac{\sum w_i (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w_i (F_o^2)^2} \right\}^{1/2} \quad Goof = \left\{ \frac{\sum W_i (F_o^2 - F_c^2)^2}{n - P} \right\}^{1/2}$$

En la tabla III.3 se muestra las posiciones de los átomos no hidrogeno y sus factores de desplazamiento isotrópico; La tabla III.4 indica los factores de desplazamiento anisotrópicos; mientras que La tabla III.5 contiene las posiciones atómicas y los parámetros de desplazamiento isotrópico para los átomos de hidrogeno.

Tabla III.3. Posiciones atómica y factores de desplazamiento isotrópico de los átomos no hidrógenos del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Átomos	X	Y	Z	U(eq) [Ang^2]
O1	0.2174(2)	0.9186(3)	0.6773(2)	0.0554(13)
N1	0.0915(3)	0.9476(3)	0.6894(2)	0.0387(13)
N2	0.0648(5)	1.4305(5)	0.6634(3)	0.084(2)
C1	0.0627(4)	1.0496(4)	0.7645(3)	0.0373(14)
C2	0.1236(4)	0.9869(4)	0.8455(3)	0.0463(16)
C3	0.0641(5)	0.8405(4)	0.8710(3)	0.0517(19)
C4	0.0037(5)	0.8144(6)	0.9422(5)	0.073(2)
C5	0.1082(4)	1.2020(4)	0.7405(3)	0.0357(14)
C6	0.0285(4)	1.2879(4)	0.6858(3)	0.0477(14)
C7	0.1827(5)	1.4909(5)	0.6956(4)	0.0553(18)
C8	0.2622(4)	1.4077(4)	0.7481(3)	0.0530(19)
C9	0.2264(4)	1.2659(4)	0.7707(3)	0.0433(17)
C10	-0.0077(4)	0.8976(4)	0.6446(3)	0.0363(14)
C11	0.0005(4)	0.8030(4)	0.5701(3)	0.0390(16)
C12	-0.1210(4)	0.7391(4)	0.5438(3)	0.0453(16)
C13	-0.1247(5)	0.6463(5)	0.4751(3)	0.0567(19)
C14	-0.0101(5)	0.6170(5)	0.4292(4)	0.059(2)
C15	0.1088(5)	0.6817(5)	0.4523(4)	0.059(2)
C16	0.1167(4)	0.7729(4)	0.5229(3)	0.0463(18)

Nota: $\langle U \rangle_{eq} = \frac{8}{3} \pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{13} hla^* c^* \cos \beta^*)$



Tabla III.4. Factores de desplazamientos anisotrópicos de los átomos no hidrogeno del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Átomos	U(1,1)	U U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0255(17)	0.0608(16)	0.080(3)	-0.0216(17)	0.0048(17)	0.0017(12)
N1	0.028(2)	0.0352(18)	0.053(3)	-0.0049(18)	0.001(2)	0.0011(14)
N2	0.085(3)	0.076(3)	0.090(5)	0.008(3)	0.011(3)	0.007(3)
C1	0.029(2)	0.040(2)	0.043(3)	-0.006(2)	0.000(2)	0.0019(17)
C2	0.052(3)	0.042(2)	0.045(3)	-0.001(2)	-0.006(2)	-0.002(2)
C3	0.060(3)	0.040(3)	0.055(4)	-0.002(3)	-0.014(3)	-0.003(2)
C4	0.093(4)	0.057(3)	0.070(5)	0.007(3)	0.004(4)	-0.009(3)
C5	0.035(2)	0.039(2)	0.033(3)	-0.0007(19)	0.0042(19)	0.005(2)
C6	0.040(2)	0.041(2)	0.062(3)	0.001(2)	-0.007(3)	0.0022(19)
C7	0.063(3)	0.042(2)	0.061(4)	0.001(3)	0.005(3)	-0.011(2)
C8	0.054(3)	0.056(3)	0.049(4)	-0.004(3)	0.001(3)	-0.020(2)
C9	0.040(3)	0.055(3)	0.035(3)	0.002(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C10	0.031(2)	0.040(2)	0.038(3)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.0055(18)
C11	0.040(3)	0.032(2)	0.045(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.0019(19)
C12	0.045(3)	0.049(2)	0.042(3)	0.003(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
C13	0.060(3)	0.059(3)	0.051(4)	0.001(3)	-0.012(3)	-0.013(2)
C14	0.077(4)	0.052(2)	0.047(4)	-0.011(3)	-0.007(3)	0.003(2)
C15	0.065(4)	0.056(3)	0.057(4)	-0.002(3)	0.008(3)	0.012(2)
C16	0.048(3)	0.041(2)	0.050(4)	0.000(2)	0.003(3)	-0.001(2)



Tabla III.5. Posiciones atómicas y factores de temperaturas isotrópicos de los átomos de hidrógeno del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Átomos	x	Y	z	Ang ²]
H1	-0.03540	105.290	0.77240	0.0450
H2A	0.22000	0.97510	0.83740	0.0560
H2B	0.11030	105.720	0.89150	0.0560
H3	0.07140	0.76270	0.83240	0.0620
H4A	-0.00560	0.88940	0.98240	0.0880
H4B	-0.03060	0.72060	0.95340	0.0880
H6	-0.05080	124.800	0.66390	0.0570
H7	0.20750	158.710	0.68160	0.0660
H8	0.34210	144.760	0.76900	0.0630
H9	0.28220	121.200	0.80690	0.0520
H10	-0.09380	0.92520	0.66200	0.0440
H12	-0.20010	0.76000	0.57340	0.0540
H13	-0.20580	0.60250	0.45930	0.0680
H14	-0.01340	0.55340	0.38260	0.0700
H15	0.18590	0.66420	0.42000	0.0710
H16	0.19890	0.81400	0.53890	0.0560



III.4 Análisis de la estructura cristalina del nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido

Luego de realizar el refinamiento estructural por el programa SHELXS se obtuvo así la unidad asimétrica del nitrón en estudio, la cual fue visualizada con el programa DIAMOND, el nitrón es estudio cristaliza en un sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pca2_1$ el cual está formado por un anillo aromático de seis miembros (benceno), el grupo β -piridil y el butenil, tal y como se muestra en la figura a continuación:

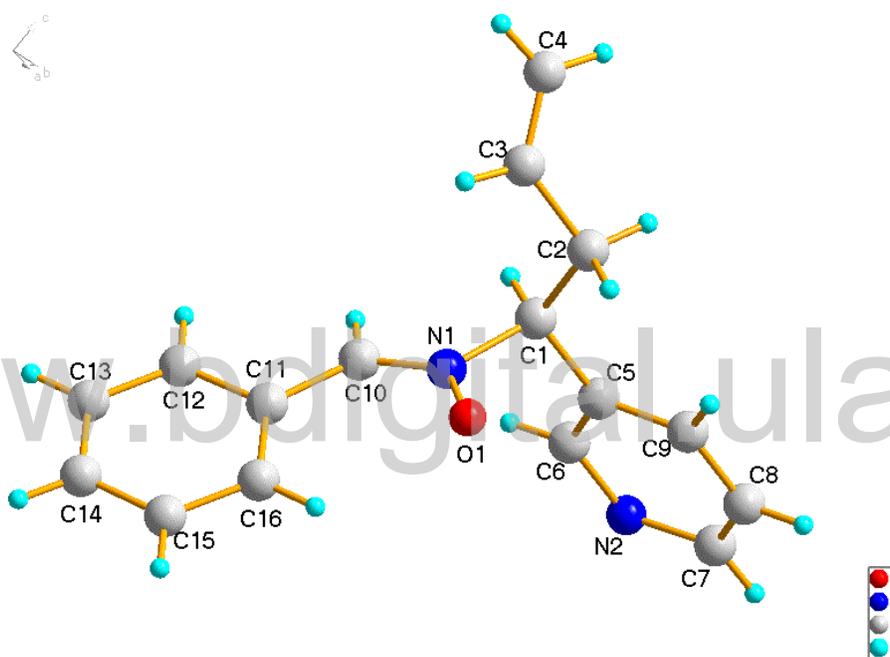


Figura III.4. Unidad asimétrica del N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido.

Para realizar una comparación estructural con el N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido que es nuestro (NITRON) en estudio, fueron seleccionados de la base de datos cristalográfica de Cambridge (CDS versión 5.39, Noviembre 2017) tres estructuras similares a la de nuestro compuesto estudiado, dos que aparecen bajo el código (KEMSIF) y (KEMSOL) las cuales tienen un anillo aromático en su estructura similar a nuestro nitrón, y otra codificada como (VOJLUC) la cual tiene un anillo aromático y a su



vez un grupo butenil al igual nuestro nitrón. La unidad asimétrica de los tres nitrones mencionados anteriormente se muestra en la siguiente tabla:

Código	Unidad Asimétrica
KENSIF	
KEMSOL	
VOJLUC	

Tabla III.6. Estructura molecular de los nitrones reportados.



Las distancias y ángulos de enlace que conforman la molécula, se encuentra de forma detallada en la **Tabla III.7** y en la **Tabla III.8**, haciendo un análisis de las mismas, se destaca que los átomos N1-C1-C2 presentan hibridización Sp^3 , mientras que los átomos O1-N2-C3-C4-C5-C6-C7-C8-C9-C10 y los C del anillo aromático presentan hibridización Sp^2 . 0,830 Å, C-H del sistema aromático 0,930 Å, C-H del grupo metilo 0,960 Å y 0,970 Å del grupo metileno.

Tabla III.7. Distancias de enlace para el N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido

Átomos	Å	Átomos	Å
O1 -N1	1.289(4)	C14-C15	1.365(7)
N1 -C1	1.522(5)	C15 -C16	1.382(7)
N1 -C10	1.290(5)	C1 -H1	0.9800
N2 -C6	1.383(6)	C2 -H2A	0.9700
N2 -C7	1.385(7)	C2 -H2B	0.9700
C1 -C2	1.516(6)	C3 -H3	0.9300
C1 -C5	1.497(5)	C4 -H4A	0.9300
C2 -C3	1.502(5)	C4 -H4B	0.9300
C3 -C4	1.289(9)	C6 -H6	0.9300
C5 -C6	1.401(6)	C7 -H7	0.9300
C5 -C9	1.389(6)	C8 -H8	0.9300
C7 -C8	1.365(7)	C9 -H9	0.9300
C8 -C9	1.376(5)	C10 -H10	0.9300
C10 -C11	1.450(6)	C12 -H12	0.9300
C11 -C12	1.398(6)	C13 -H13	0.9300
C11 -C16	1.396(6)	C14 -H14	0.9300
C12 -C13	1.366(6)	C15 -H15	0.9300
C13 -C14	1.371(7)	C16 -H16	0.9300



Tabla III.8. Ángulos de enlace entre los átomos no hidrogeno en el N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Átomos			Angulo	Átomos			Angulo
O1	-N1	-C1	114.7(3)	C1	-C2	-H2A	109.00
O1	-N1	-C10	125.9(3)	C1	-C2	-H2B	109.00
C1	-N1	-C10	119.4(3)	C3	-C2	-H2A	109.00
C6	-N2	-C7	119.6(4)	C3	-C2	-H2B	109.00
N1	-C1	-C2	110.3(3)	H2A	-C2	-H2B	108.00
N1	-C1	-C5	107.8(3)	C2	-C3	-H3	117.00
C2	-C1	-C5	115.7(3)	C4	-C3	-H3	117.00
C1	-C2	-C3	113.3(3)	C3	-C4	-H4A	120.00
C2	-C3	-C4	125.0(4)	C3	-C4	-H4B	120.00
C1	-C5	-C6	119.6(4)	H4A	-C4	-H4B	120.00
C1	-C5	-C9	123.4(4)	N2	-C6	-H6	119.00
C6	-C5	-C9	117.0(3)	C5	-C6	-H6	119.00
N2	-C6	-C5	121.7(4)	N2	-C7	-H7	120.00
N2	-C7	-C8	119.3(4)	C8	-C7	-H7	120.00
C7	-C8	-C9	121.3(4)	C7	-C8	-H8	119.00
C5	-C9	-C8	121.1(4)	C9	-C8	-H8	119.00
N1	-C10	-C11	127.1(4)	C5	-C9	-H9	119.00
C10	-C11	-C12	115.7(4)	C8	-C9	-H9	119.00
C10	-C11	-C16	126.0(4)	N1	-C10	-H10	116.00
C12	-C11	-C16	118.3(4)	C11	-C10	-H10	116.00
C11	-C12	-C13	120.6(4)	C11	-C12	-H12	120.00
C12	-C13	-C14	120.7(5)	C13	-C12	-H12	120.00
C13	-C14	-C15	119.6(5)	C12	-C13	-H13	120.00
C14	-C15	-C16	121.1(5)	C14	-C13	-H13	120.00
C11	-C16	-C15	119.6(4)	C13	-C14	-H14	120.00
N1	-C1	-H1	108.00	C15	-C14	-H14	120.00
C2	-C1	-H1	107.00	C14	-C15	-H15	119.00
C5	-C1	-H1	108.00	C16	-C15	-H15	119.00



Como se puede observar en las tablas el enlace N1-O1 tiene una distancia de 1.289(4) Å, el enlace N1-C10 (Sp²) tiene una distancia de 1,290(5) Å, mientras que para el sistema aromático, los átomos de C se mantienen unidos con una distancia promedio de 1.380Å, la cual es similar a las distancias correspondientes a los átomos de C presentes en el sistema aromático de las estructuras KEMSIF, KEMSOL y VOJLUC.

Por otro lado la distancia de enlace del N1-C1 es de 1.522(5) Å; la distancia correspondiente a la unión del C1 con el grupo β-piridil es de 1.497(5) y la distancia del C1 con el grupo butenil es de 1.516(6). Es importante mencionar que los valores correspondientes a la distancia de enlace del nitron indicados anteriormente son similares dentro de un error estimado a los valores promedio para estas distancias correspondientes a la de las estructuras reportadas en la CDS, como se muestra en la **Tabla III.9**. En la tabla antes mencionada también se muestra las distancias correspondientes a nuestro compuesto, estando todas estas dentro del valor promedio estudiado con respecto a las distancias de enlace de las estructuras reportadas utilizadas para la comparación con el nitron.

Tabla III.9. Distancias de enlace reportadas para los nitrones en estudio.

Enlace	KEMSIF(Å)	KEMSOL(Å)	VOJLUC(Å)	NITRON(Å)	Promedio
N1-O1	1.305(2)	1.295(2)	1.295(3)	1.289(4)	1.2963
N1-C(Sp ²)	1.305(2)	1.3002(2)	1.294(4)	1.290(5)	1.2976
N1-C(Sp ³)	1.460(2)	1.455(2)	1.496(4)	1.522(5)	1.4837
C1-C2			1.523(4)	1.516(6)	1.5198
C=C Aromático			1.222(5)	1.289(7)	1.2557



La **Tabla III.10** expresa los principales ángulos de torsión presentes en la molécula del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Tabla III.10. Ángulos de torsión del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Átomos involucrados				Valor del ángulo
O1	-N1	-C1	-C2	-55.4(4)
O1	-N1	-C1	-C5	71.8(4)
C10	-N1	-C1	-C2	124.1(4)
C10	-N1	-C1	-C5	-108.6(4)
C1	-N1	-C10	-C11	178.3(4)
C6	-N2	-C7	-C8	0.9(8)
N1	-C1	-C2	-C3	-63.0(4)
C5	-C1	-C2	-C3	174.3(4)
N1	-C1	-C5	-C6	77.2(5)
N1	-C1	-C5	-C9	-103.7(5)
C2	-C1	-C5	-C6	-158.8(4)
C2	-C1	-C5	-C9	20.3(6)
C1	-C2	-C3	-C4	-120.5(5)
C1	-C5	-C6	-N2	178.5(4)
C1	-C5	-C9	-C8	-178.6(4)
N1	-C10	-C11	-C12	167.0(4)
N1	-C10	-C11	-C16	-13.9(7)
C10	-C11	-C12	-C13	-179.0(4)
C16	-C11	-C12	-C13	1.8(6)
C10	-C11	-C16	-C15	-179.1(4)



En la **Figura III.5** se puede observar como el ángulo establecido entre los planos que están formados por los átomos C5-C6-C9-N2-C8-C7 y los átomos C10-C11-C12-C13-C14-C15-C16 forma un ángulo de 86.02° .

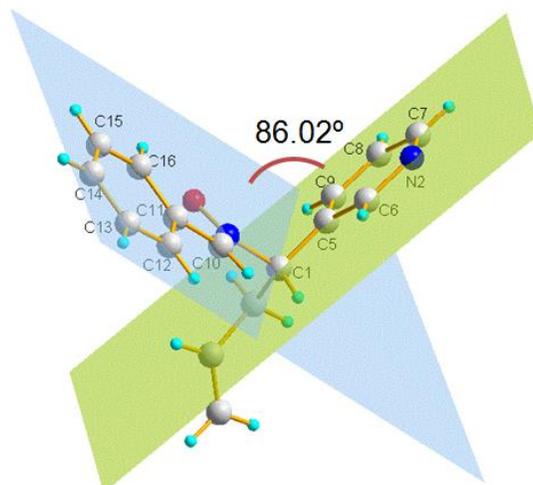


Figura III.5. Ángulo de torsión formado entre el anillo aromático y el β -piridil.

Además en el N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-òxido también se pueden observar los ángulos formados entre los átomos que conforman los grupos β -piridil y el butenil, como también el ángulo entre el anillo aromático y el butenil, que se muestran en la **Figura III.6**.



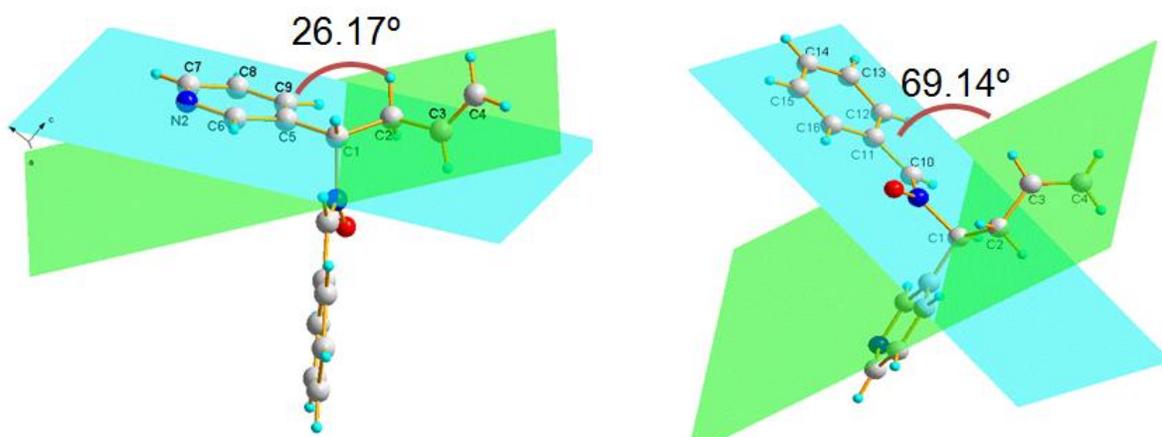
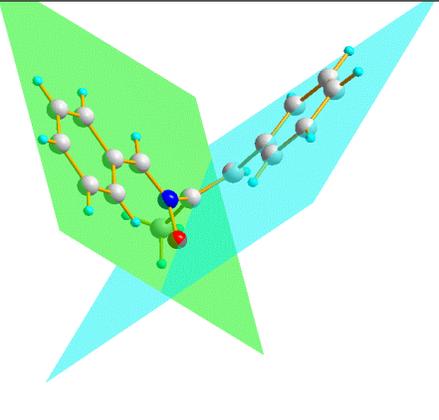
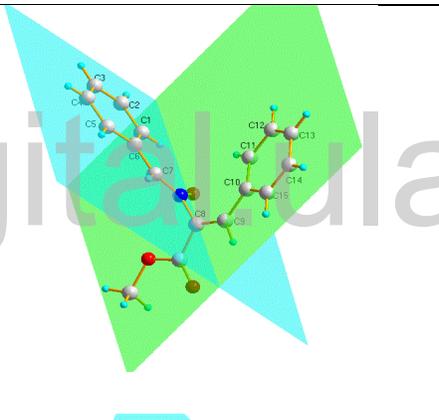
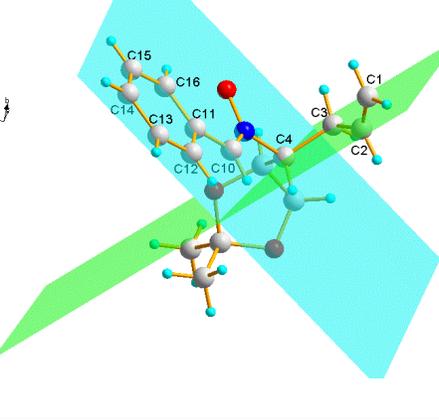


Figura III.6. Ángulos de torsión formados entre los grupos pertenecientes al nitron.

A continuación en la **tabla III.11** se muestran los ángulos y la vista de las orientaciones de los grupos funcionales principales en los Nitrones reportados.



Tabla III.11. Ángulos y vistas de las orientaciones de los grupos funcionales principales en los nitrones.

Código CSD	Angulo (°)	Disposición Espacial
KEMSIF	79.12	
KEMSOL	80.52	
VOJLUC	81.58	



III.5 Análisis de los enlaces de hidrógeno en el empaquetamiento cristalino del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido

El N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido posee en su estructura enlaces de hidrogeno del tipo C–H···O, susceptibles a formar excelentes arquitecturas supramoleculares a través de estos enlaces de hidrógeno, cuyo papel es clave en el reconocimiento molecular y ampliamente reconocido en la ingeniería cristalina, cuyos detalles geométricos se muestran a continuación:

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A(°)	Código de simetría
C10—H10···O1	0.9300	2.3600	3.232(5)	157.00	1/2+x,2-y,z
C16—H16···O1	0.9300	2.3700	2.931(5)	118.00	1/2-x,y,1/2+z

El enlace C16—H16···O1 forma un enlace de hidrogeno intramolecular respectivamente en el nitrón, tal y como se muestra en la **Figura III.11**.



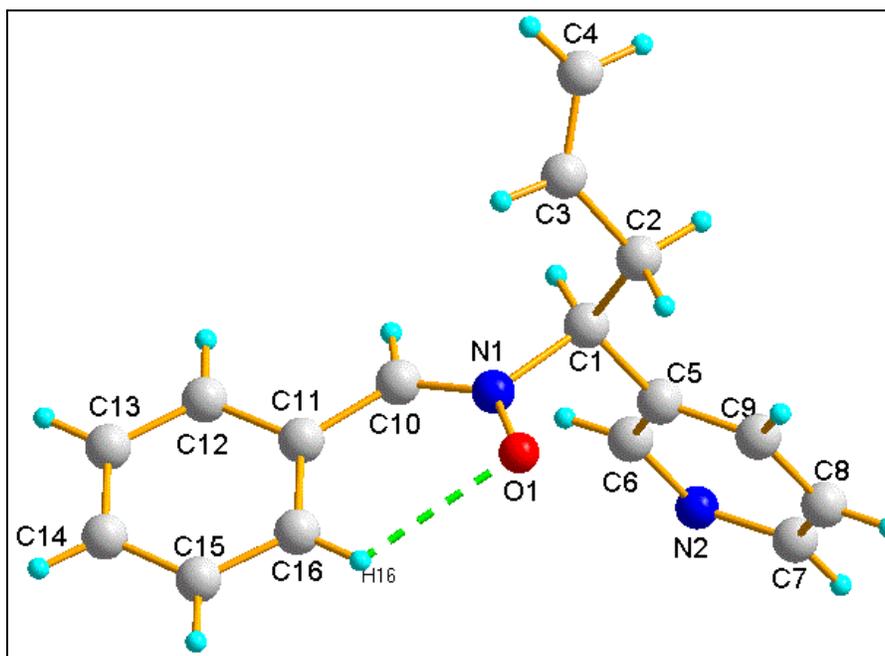


Figura III.7. Enlace de hidrogeno intramolecular presente en la molécula N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido.

Un análisis basado en la teoría de grafos en las estructuras supramoleculares formadas por el N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-óxido, muestra un patrón de enlace de hidrógeno que involucra los átomos C10—H10...O1, que según la teoría de grafos se puede escribir como C(5), este tipo de grafo muestra la formación de una cadena formada por 5 átomos, con un grupo donador y un grupo aceptor de enlace de hidrógeno, mostrado a continuación en la **Figura III.8.**



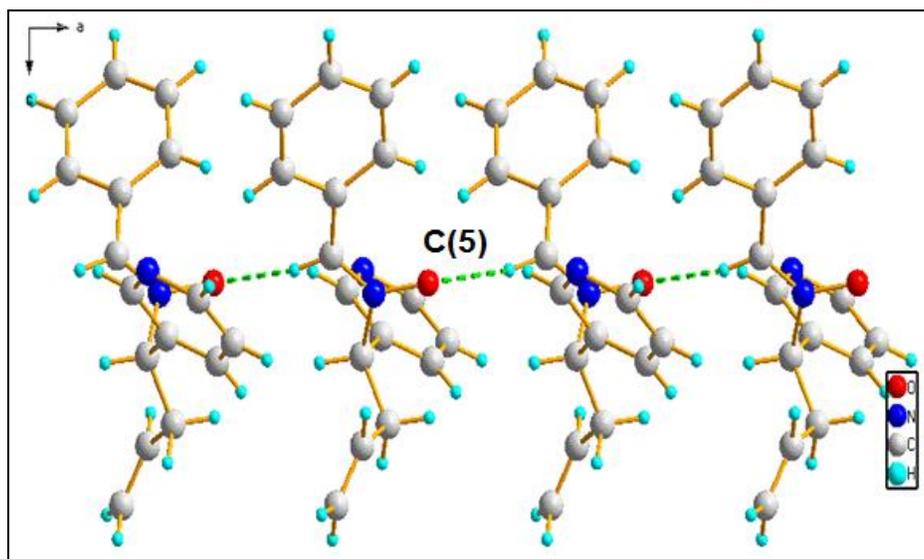


Figura III.8. Grafo C (5) de la estructura cristalina del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-oxido, visto desde el eje b y el eje c.

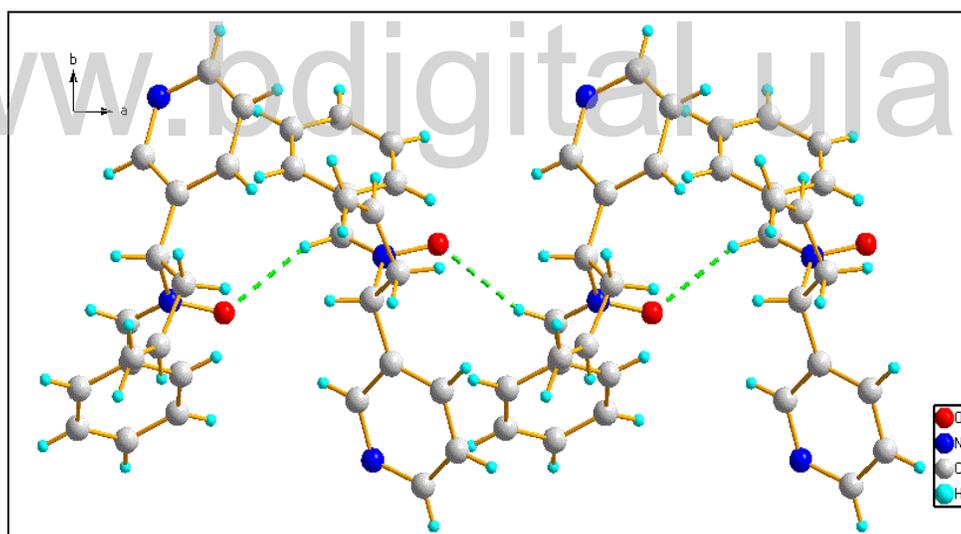


Figura III.8. Grafo C (5) de la estructura cristalina del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-oxido, visto desde el eje b y el eje c.



La **figura III.13** muestra la representación de los dos tipos de enlaces de hidrogeno presentes en el nitron, que permiten la formación de cadenas, que se repiten en todo el cristal

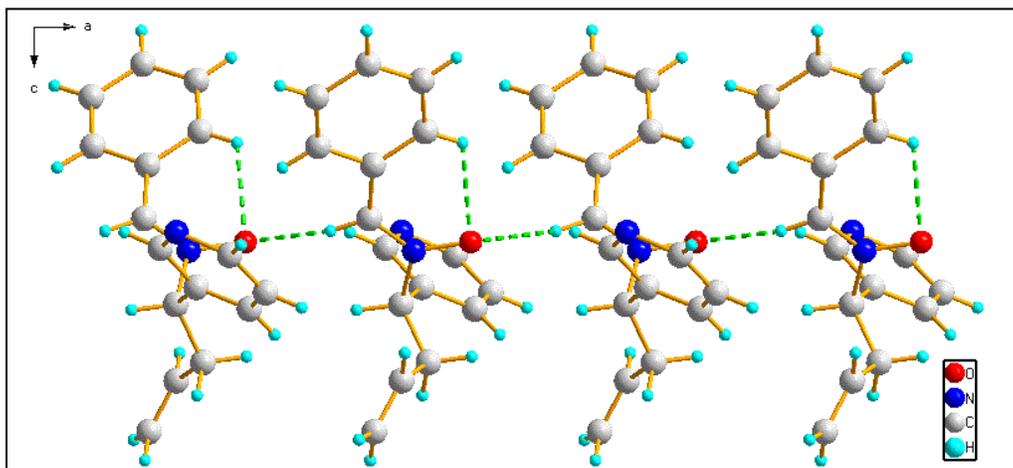


Figura III.9. Enlaces de hidrogeno presentes en el nitron.

La **Figura III.10** muestra una vista del enrejado cristalino del N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-oxido a lo largo del eje b.



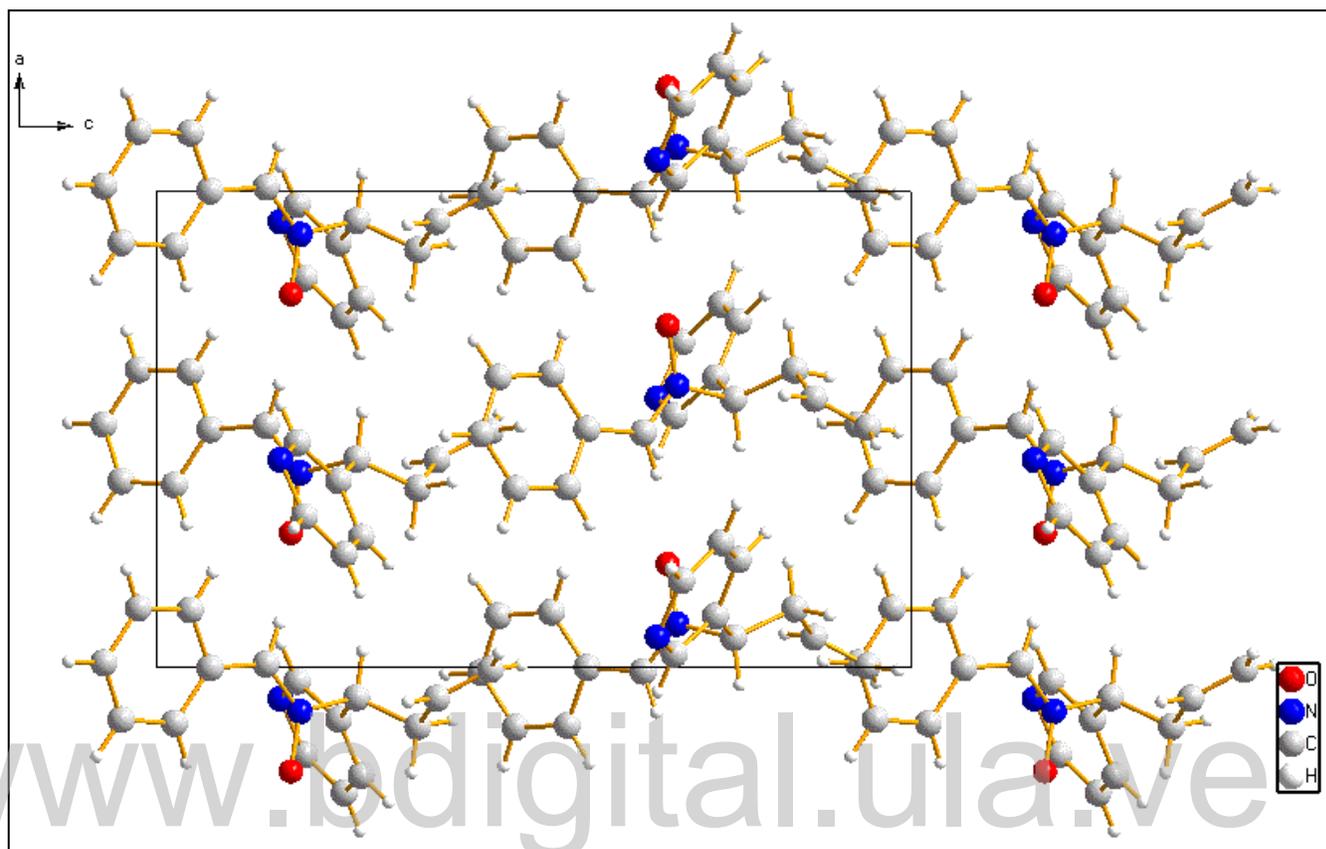


Figura III.10. Enrejado cristalino del N-bencilideno-N-butenilamino-4-β-piridil-N-oxido a lo largo del eje b.



Referencias Bibliográficas

1. Azpeleta, S. (2013). *laboratoria de tecnicas industriales UVA*. Recuperado el 06 de 07 de 2018, de <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/difractometra-de-rayos-x-monocristal>
2. Bragg, W., & Bragg, W. (1913). the reflection of X-rays by CRystals. *Proceedings . Royal society of London* , 428-438.
3. Brandenburg, K., & Berndt, M. (1999). *DIAMOND, Version 2.1 e. Crystal Impact GbR*. Germany: Bonn.
4. Copley, J. R. (2001). *fundamentals of neutron powder diffraction*. Washington, DC: NIST.
5. Cortez, H., Martinez, P., & Valencia, H. (2006). *Fundamento de cristalografia*. Elizcom S.A.A.
6. Diaz, G., & Delgado, J. (2004). Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos-X. *Laboratorio Nacional de Difracción de rayos-X. Mérida-Venezuela* .
7. Diaz, G., & Delgado, J. (1994). simetria y difraccion en cristales. laboratorio nacional de difracción de rayos-X.
8. Ewald, P. (1969). Introduction to the dynamical theory of X.ray diffraction. *Acta Crystallography Section A: Crystal Physics, Diffraction. Theoretical and General Crystallography* , 103-108.
9. Giacovazzo, C., Monaco, H., Viterbo, D., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., y otros. (1992). *Fundamentals of Crystallography*”, *International Union of Crystallography*. New York: OxfordUniversity Express.
10. Harper, D., & Kasper, J. (1948). Phases of Fourier coefficients directly from crystal difraccion data. *ActaCryst. 1* , 70-75.



-
11. Karle, J. (1950). The phases and magnitudes of the structures factors. *ActaCryst.* 3, , 181-187.
 12. Kittel, C. (2003). *introducción a la física del estado sólido*. Barceloa: Reverté, S.A.
 13. Ladd, M., & Palmer, R. (1993). *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. *Plenum press* .
 14. Martinez, M. (2 de 2 de 2010). *CBE*. Recuperado el 5 de 7 de 2018, de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_3.html
 15. Martinez, M. (30 de junio de 2018). *CSIC*. Obtenido de CSIC: <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
 16. Medina, M. (2008). *Síntesis y determinación de la estructura cristalina y molecular de derivados N-carbomoilo e hidantoina de L-alanina: Química supramolecular e ingeniería de cristales. Interacciones no covalentes*. Mérida: Tesis Lic. Química. Universidad de Los Andes.
 17. Mora, A. J. (1994). *Arquitectura de las Moléculas. La Enseñanza de la Química. Universidad de Los Andes. Ediciones CELCIEC* , 415-416.
 18. Pickover, C. (2008). *laws of sciense and the dreat minds behind them. Archimides to Hawking* .
 19. Polonio, B. J. (1981). *Métodos de difracción de rayos-X*. Piramide. S.A.
 20. Rhodes, G. (2000). *Crystallography Made Crystal Clear: Aguide for users of macromolecular models*. Segunda edición: Capítulos 5,6.
 21. Riectveld, I. (2006). *El Método de Riectveld: Raigs X-difracciò*. Esteve.
 22. Rivera, B. (2016). *laboratorio nacional de investigaciones en naociencias y nanotecnologia*. Recuperado el 06 de 07 de 2018, de http://www.linan-icipyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html



23. Rodulfo, S. (2000). Determinación del tamaño de partículas a partir del método de difracción de rayos-X Tesis de maestría en cristalografía. Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Mérida, Mérida, Venezuela.
24. Sands, D. (1993). *introducción a la cristalografía*. Barcelona: Revertè.
25. Santhanam, V., & Bard , A. (1964). X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. *Journal of the American Chemical Society* , 140.
26. Snyder, E., & Jenkins, R. (1996). *Introduccion to X-ray powder diffractometry*. Estados Unidos: John Wiley & Sons.
27. Spek, A. (2003). Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography* , 7-13.

www.bdigital.ula.ve





CAPITULO IV

CONCLUSIONES

www.bdigital.ula.ve



IV. Conclusiones

- Se recristalizó el compuesto N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido bajo la técnica de evaporación lenta de solvente.
- Se determinó por medio de la técnica de difracción de rayos-X de cristal único la estructura cristalina y molecular del N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido y su disposición espacial atómica.
- Se encontró que el nitrón N-bencilideno-N-butenilamino-4- β -piridil-N-óxido cristalizó en un sistema ortorrómbico bajo un grupo espacial $Pca2_1$. Su estructura supramolecular está conformada por enlaces de hidrogeno del tipo C—H \cdots O.

www.bdigital.ula.ve

