

TEMA 4. Estructuras desordenadas. Desorden estático y dinámico. Dispersión térmica difusa. Maclas. Pseudosimetría. Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas. Validación, interpretación y presentación de los resultados. Distancias y ángulos de enlace. Ángulos de torsión. Interacciones intra- e intermoleculares. Desviaciones estándar. Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

TEMA 4. Estructuras desordenadas. Desorden estático y dinámico. Dispersión térmica difusa. Maclas. Pseudosimetría. Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas. Validación, interpretación y presentación de los resultados. Distancias y ángulos de enlace. Ángulos de torsión. Interacciones intra- e inter-moleculares. Desviaciones estándar. Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

Jack D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1115-7.

Problema de la fase

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{obs,hkl}| \cdot \exp^{i\phi} \cdot \exp^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

No podemos calcular la densidad electrónica directamente, partiendo de los datos medidos, porque nos falta el término en rojo.

Este hecho condiciona nuestra manera de analizar estructuras empleando datos de difracción. Tenemos que seguir un proceso de **modelización**.

Empezamos con datos.

bis



- La geometría de la difracción (la dirección en la que salen los haces difractados) depende del tamaño y de la forma de la celda unidad.
- Las intensidades de los haces difractados dependen del contenido de la celda unidad.

Utilizamos el **factor de estructura** para entender las intensidades de los haces difractados.

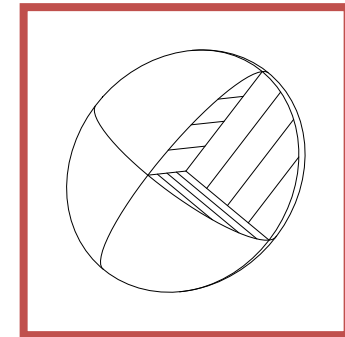
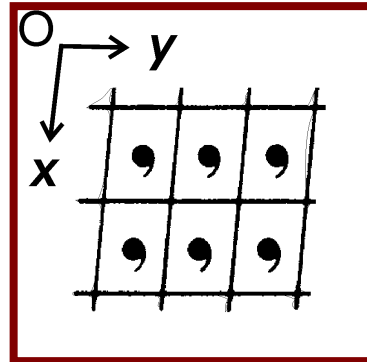
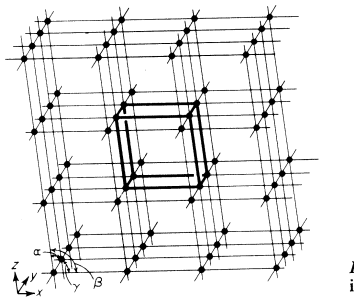
El factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

Pero esta ecuación va en sentido contrario!

$$\underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]}$$

$$T = 2\pi i [h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23}]$$

bis



$$\underline{F}_{obs, hkl} \propto \sqrt{I_{obs, hkl}}$$

Problema de la fase y los factores de estructura

- (1) Medir las intensidades difractadas.
- (2) "Derivar" (inventar?) un modelo estructural y calcular los datos " F_{calc} " derivados del modelo – los "datos modelo."
- (3) Comparar los datos observados y calculados.

$$(1) \quad \underline{F}_{obs, hkl} \propto \sqrt{I_{obs, hkl}}$$

$$(2) \quad \underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]}$$

$$(3) \quad R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs, hkl}| - |F_{calc, hkl}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{obs, hkl}|}$$

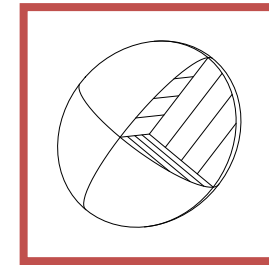
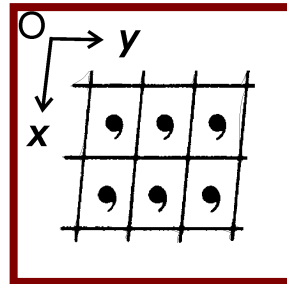
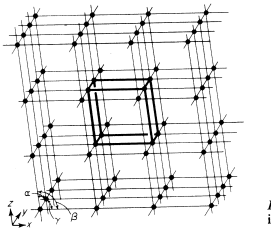
Si el número R1 es pequeño, se entiende que el modelo estructural es "correcto."

Refino de la estructura

$$\underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]}$$

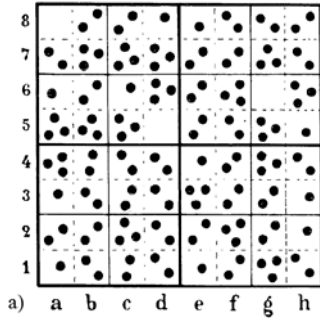
$$T = 2\pi i [h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23}]$$

bis

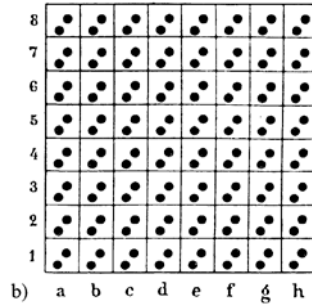


“La estructura” es, en realidad, un **modelo paramétrico**.
 Cada átomo tiene tres características principales: su identidad elemental, reflejada en f_j , sus coordenadas xyz y sus parámetros de desplazamiento U_{ij} .

Estructuras desordenadas



Estadísticamente
homogéneo (líquido, gas)



Periódicamente
homogéneo (cristal)

Nuestro modelo del cristal es periódicamente homogéneo. Cada celda es igual a todas las demás.

Pero puede pasar que la estructura dentro de una celda no es igual a la de todas las demás celdas. Puede haber dos (o más) estructuras, distribuidas de una manera aleatoria por todo el cristal, dando lugar a una imagen desordenada.

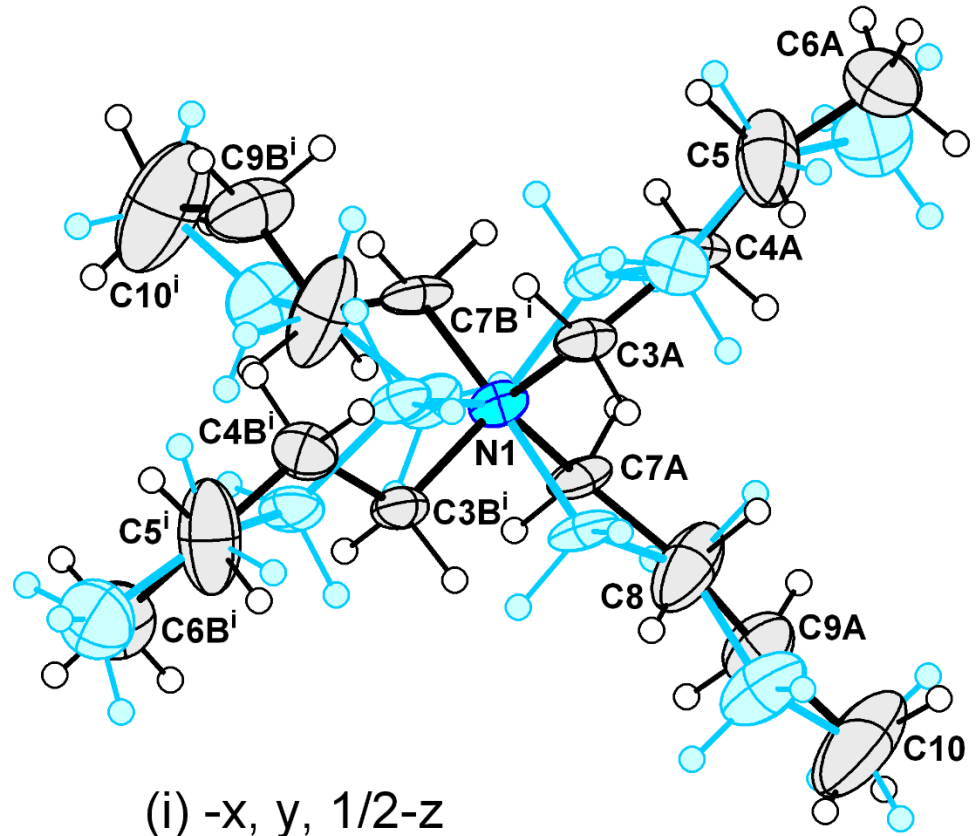
Para un cristal **desordenado**, la difracción en monocristal da una imagen de la **celda media**.

Estructuras desordenadas

En unas celdas unidad la disposición de este ion es como la imagen negra. En otras es como la imagen azul.

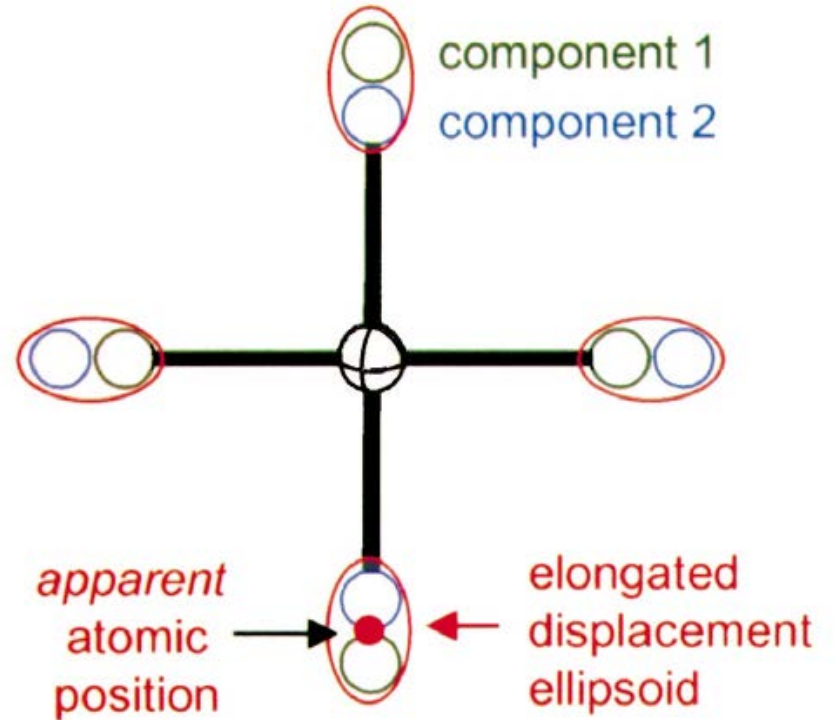
Podemos modelizar la estructura empleando ocupancias parciales para los lugares atómicos en desorden.

Este caso se llama **desorden estático**.



Desorden estático y dinámico

O puede pasar que una molécula oscile entre dos conformaciones distintas dentro del cristal. Este efecto, **desorden dinámico**, da lugar a parámetros de desplazamiento anormalmente grandes y posiciones atómicas que pueden ser equivocadas.



posición atómica aparente

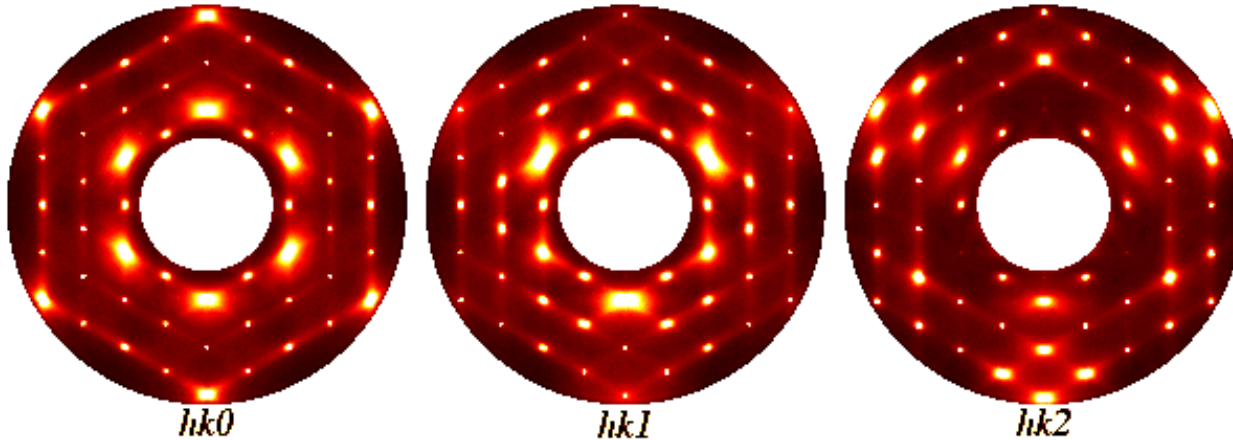
Dispersión térmica difusa

Nuestro modelo de la difracción de monocristal depende de la suposición de que la muestra sea periódicamente homogénea. Con este modelo, la difracción surge según las ecuaciones de Laue, con intensidad relacionada con el cuadrado del módulo del factor de estructura.

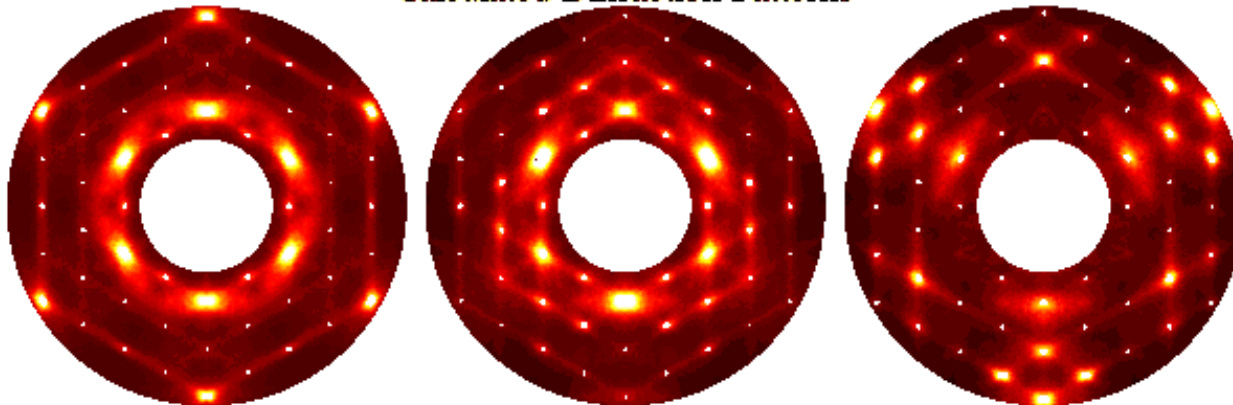
Movimiento térmico, tanto las vibraciones reticulares como las vibraciones intramoleculares, dan lugar a pequeñas desviaciones de esta suposición (decorrelación). En consecuencia de esto, la dispersión Bragg (la que sigue nuestro modelo) pierde algo de intensidad. La energía así perdida se redistribuye en dispersión difusa (rango considerable de vectores de dispersión).

Dispersión térmica difusa

Observed X-ray Diffraction patterns



Calculated Diffraction Patterns



Desorden es otra desviación de la correlación que da lugar a dispersión difusa.

Maclas

Una macla es una muestra cristalina compuesta de dos o más dominios cristalinos independientes. Sus redes recíprocas pueden estar solapadas, parcialmente solapadas o independientes.

N.b., la terminología de maclaje ha sido re-inventada de una manera informal en el contexto de la determinación estructural por difracción de monocristal, con escasa referencia a la terminología formal empleada en la mineralogía.

Maclas

Macla meroédrica – La operación de maclaje pertenece al grupo puntual de la red cristalina

- macla por inversión
- macla por rotación
- macla por reflexión
- redes recíprocas solapadas
- posible para 159 de los 230 grupos espaciales.

Macla pseudo-meroédrica – No es formalmente meroédrica, pero parece ser meroédrica. Un ejemplo es un cristal monoclinico con el ángulo $\beta \approx 90^\circ$. Parece ortorrómbico y puede ser macla. Las redes recíprocas de los dominios de una macla pseudo-meroédrica pueden estar solapadas o parcialmente solapadas.

Macla “no-meroédrica” es un término que los cristalógrafos han empleado para maclas que no entren en las otras categorías. Se emplea en general para muestras que consisten en dos (o más) cristales adheridos, con sus redes recíprocas independientes, aunque pueden sufrir solapamiento.

Con instrumentos y software modernos, es posible analizar estas muestras con éxito.

Maclas

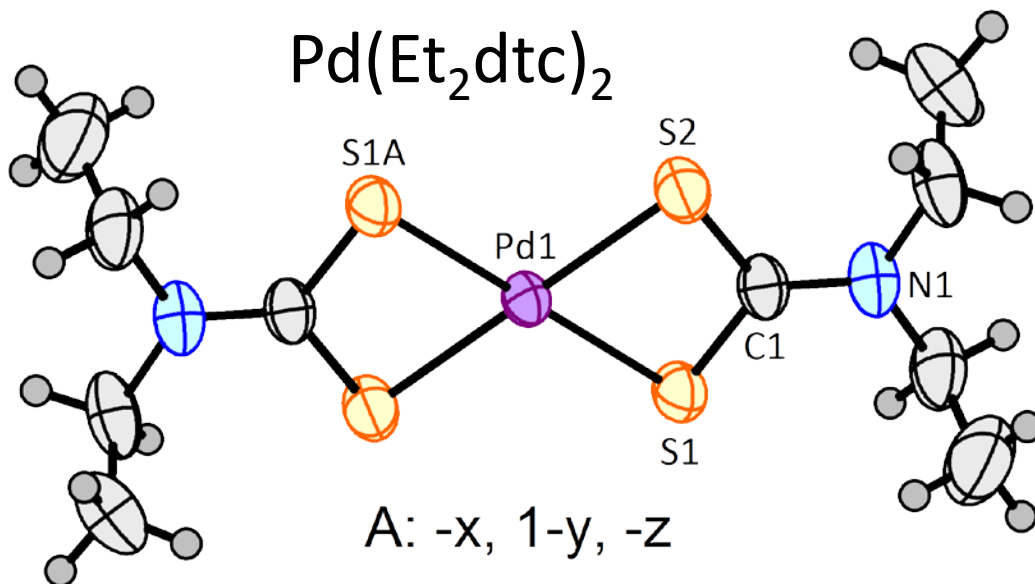
Para una macla de n componentes, la intensidad total en un punto de la red recíproca es la suma de las intensidades de los componentes, ponderadas por la población relativa, k_m , de cada componente. El factor k_o representa un factor de escala global. Para una macla meroédrica, esta suma se puede aplicar durante el refinamiento de la estructura.

$$\left(F_{calc}^2\right)^* = k_o^2 \sum_{m=1}^n k_m F_{calc,m}^2$$

C. S. Pratt, B. A. Coyle, and J. A. Ibers, *J. Chem. Soc.*, 2146-2151, **1971**.

G. B. Jameson, R. Schneider, E. Dubler, and H. R. Oswald, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **B38**, 3016-3020, **1982**.

Maclas – ejemplo de macla meroédrica



```
TITL x in P4(2)/n <Estr. 212 "CS-A">  
CELL 0.71073 16.4243 16.4243 6.2383 90.000 90.000 90.000  
ZERR 4.00 0.0006 0.0006 0.0003 0.000 0.000 0.000  
LATT 1  
SYMM 0.5-X, 0.5-Y, Z  
SYMM -Y, 0.5+X, 0.5+Z  
SYMM 0.5+Y, -X, 0.5+Z  
SFAC C H N S PD  
UNIT 40 80 8 16 4
```

Análisis anterior, sin maclaje: P. T. Buerskens, J. A. Cras, T. W. Hummelink, J. H. Noordik, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1, 253, **1971**.

Maclas

Pd(Et₂dtc)₂: primer refino

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required
` = 1480 / 111388
wR2 = 0.3540 before cycle 4 for 1923 data and 82 / 82 parameters
Goof = S = 1.049; Restrained Goof = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.1544 * P)^2 + 47.61 * P] where P = (M
` ax (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.36810	0.00528	0.057	OSF
2	0.04820	0.00707	0.054	EXTI

Mean shift/esd = 0.032 Maximum = 0.128 for U22 C1
Max. shift = 0.017 A for H3C Max. dU = 0.001 for C2

Final Structure Factor Calculation for x in P4(2)/n <Estr. 212 "CS-A">
Total number of l.s. parameters = 82 Maximum vector length = 511 M
` emory required = 1398 / 24017
wR2 = 0.3538 before cycle 5 for 1923 data and 0 / 82 parameters
Goof = S = 1.048; Restrained Goof = 1.048 for 0 restraints
Weight = 1 / [sigma^2(Fo^2) + (0.1544 * P)^2 + 47.61 * P] where P = (M
` ax (Fo^2, 0) + 2 * Fc^2) / 3

R1 = 0.1237 for 1768 Fo > 4sig(Fo) and 0.1269 for all 1923 data
wR2 = 0.3538, Goof = S = 1.048, Restrained Goof = 1.048 for all data

Maclas

Pd(Et₂dtc)₂: primer refinó

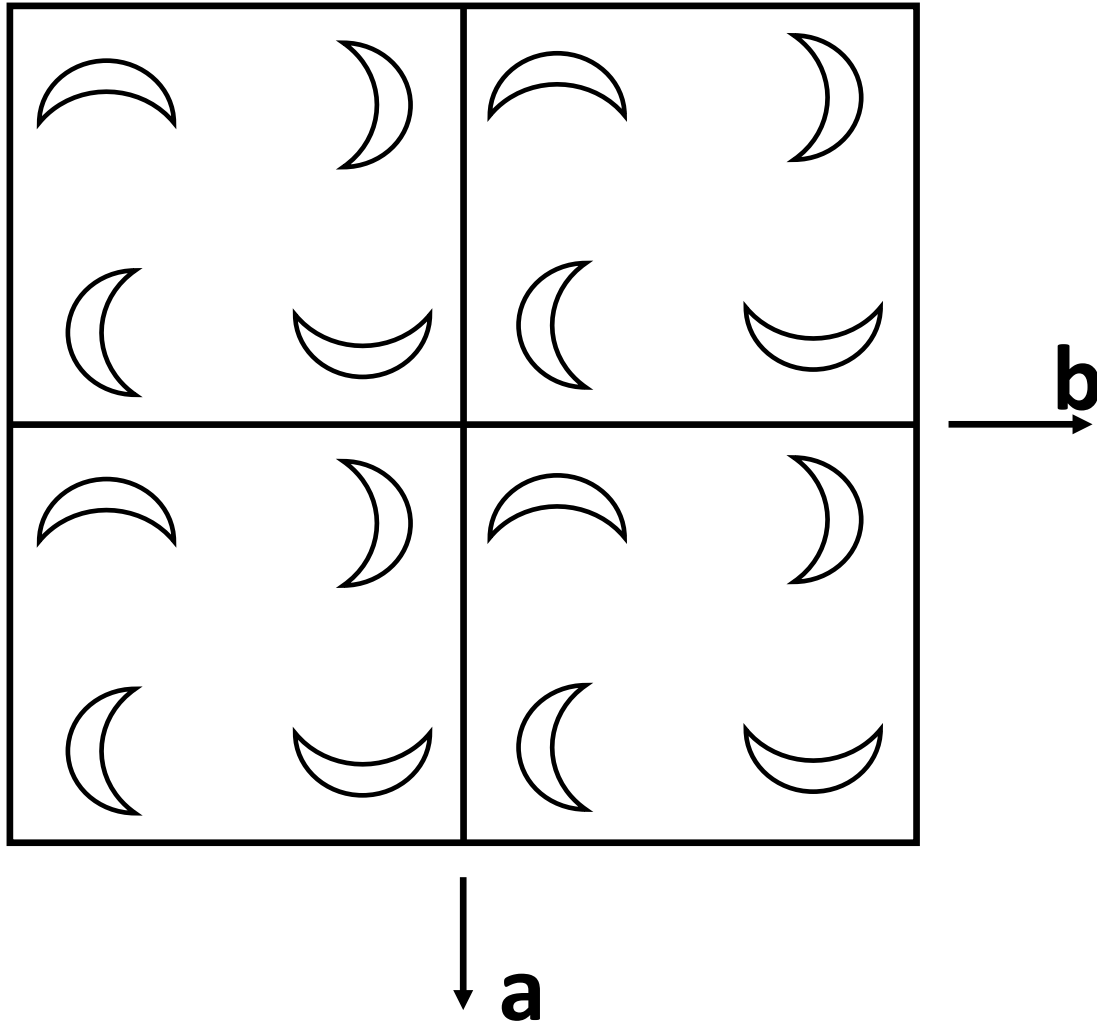
El análisis de varianza muestra que para los datos malajustados F_o^2 es sistemáticamente mayor a F_c^2 .

h	k	l	Fo ²	Fc ²	Delta(F ²)/esd	Fc/Fc(max)
-2	3	3	1559.71	143.60	6.99	0.044
1	2	1	1838.05	309.72	6.21	0.065
1	6	1	2398.55	561.65	5.94	0.088
-1	3	2	1273.62	181.37	5.85	0.050
-4	10	0	5215.06	1729.25	5.75	0.154
-2	8	4	1341.37	215.73	5.71	0.054
4	5	1	3172.42	978.77	5.42	0.116
-6	10	0	3831.86	1148.26	5.35	0.126
-2	6	4	2327.13	674.92	5.20	0.096
-3	8	2	486.26	0.01	5.15	0.000
1	3	1	14436.98	6260.16	5.14	0.293
-6	7	2	498.32	8.31	5.02	0.011
-2	8	3	641.40	59.54	4.83	0.029
-6	8	0	7543.38	3230.57	4.80	0.211



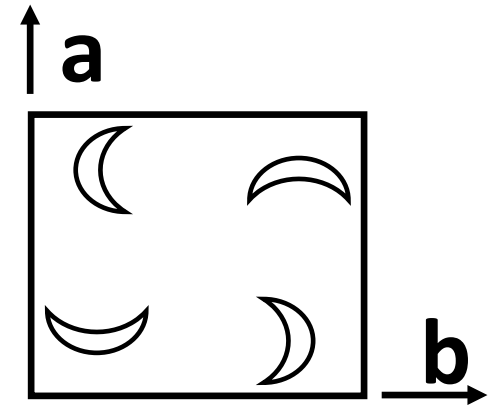
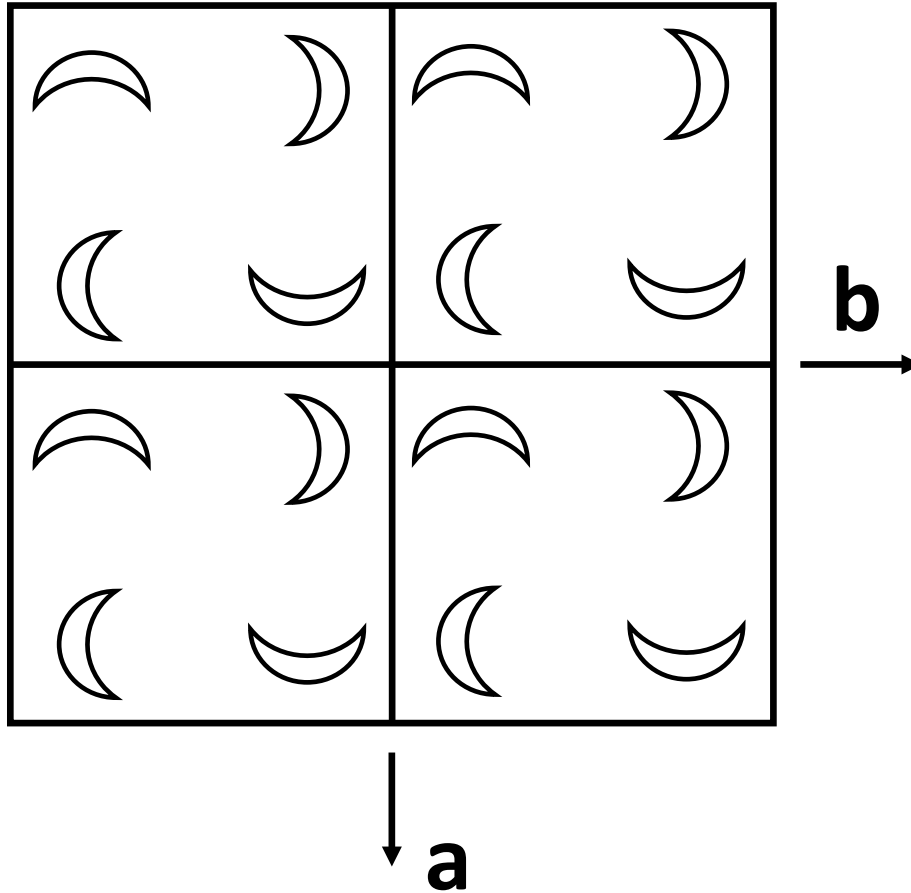
Maclas

“meroédria tetragonal”



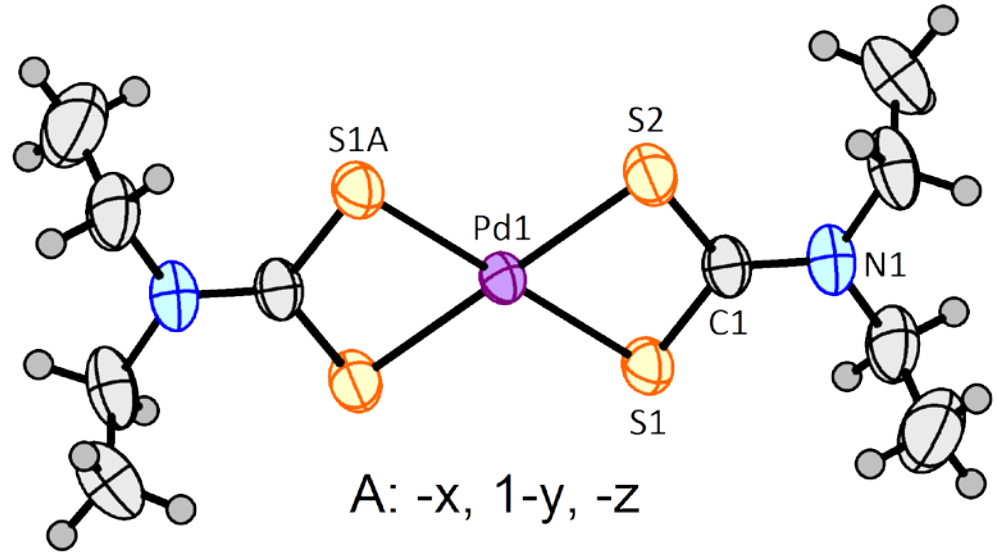
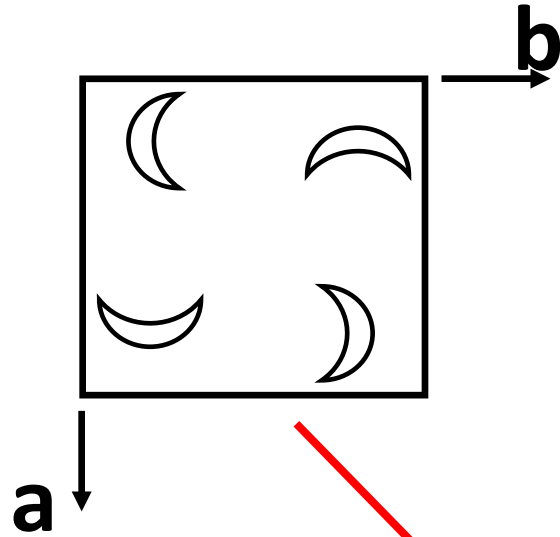
Maclas

Maclaje tetragonal meroédrico

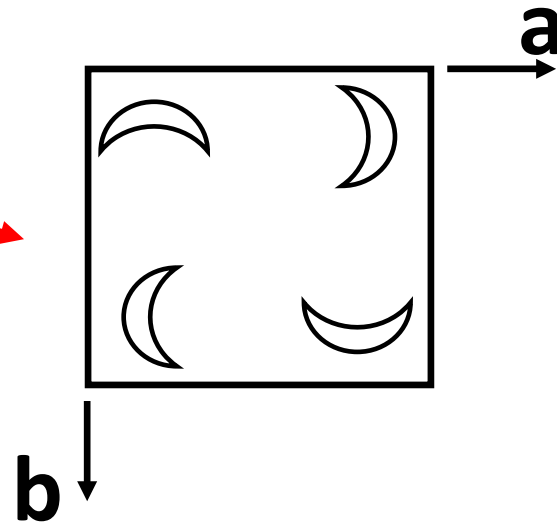


Maclas

$\text{Pd}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$: refinado como macla



$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



TWIN	0	1	0	1	0	0	0	0	-1
BASF	0.1								

Maclas

Pd(Et₂dtc)₂: refinó como macla

```
twin 0 1 0 1 0 0 0 0 -1
WGHT      0.0172      0.6862
EXTI      0.015538
BASF      0.27232
FVAR      0.33836
PD1       5   0.00000   0.50000   0.00000  10.50000   0.04336   0.03519 =
```

```
Final Structure Factor Calculation for x in P4(2)/n <Estr. 212 "CS-A">
Total number of l.s. parameters =      83      Maximum vector length =  511
Memory required =    1340 /    23506
```

```
wR2 = 0.0534 before cycle  5 for  1920 data and      0 /      83 parameters
GooF = S =      1.182;      Restrained GooF =      1.182 for      0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0172 * P )^2 +  0.69 * P ] where P = (
Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
```

```
R1 = 0.0217 for  1768 Fo > 4.sigma(Fo) and  0.0258 for all  1923 data
wR2 = 0.0541, GooF = S =  1.196, Restrained GooF =  1.196 for all data
```

Maclas

Pd(Et₂dtc)₂: refinó como macla

Most Disagreeable Reflections (* if suppressed)

	h	k	l	F _o ²	F _c ²	Delta(F ²)/esd	
	0	11	3	26.14	1.64	5.80	0.005
*	-1	16	1	-47.75	10.59	4.45	0.012
*	0	10	1	-67.32	1.73	4.29	0.005
	-2	15	2	4.81	29.64	4.21	0.020
	0	13	3	24.45	5.94	4.14	0.009
	0	15	2	9.11	33.65	4.01	0.021
	0	19	2	-2.33	19.32	3.97	0.016
	3	3	0	18.28	4.52	3.80	0.008
	1	16	1	-22.39	22.24	3.76	0.017
*	-1	15	2	-13.26	0.51	3.71	0.003
	0	17	1	19.48	3.86	3.58	0.007
	2	17	1	52.03	27.57	3.42	0.019
	3	16	5	-12.93	5.19	3.31	0.008
	-1	2	1	5721.08	5301.11	3.22	0.269
	-3	10	2	55.29	33.19	3.18	0.021
	-6	9	1	300.68	238.15	3.16	0.057

Y el análisis de varianza ya no muestra tendencias sistemáticas en las magnitudes de F_o^2 y F_c^2 .

Maclas

Presentaciones sobre maclaje, orientadas al practicante:

<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/~rherbst/twin.html>

En la página siguiente podemos encontrar una discusión más formal de los orígenes y del estudio de maclas (autor M. Nespolo):

<http://www.crystallography.fr/mathcryst/twins.htm>

Se encuentra aquí la definición siguiente de maclaje:

“Maclaje es la asociación orientada de dos o más individuos de la misma fase cristalina, en la cual pares de individuos se encuentran relacionados por una operación geométrica denominada la operación de maclaje.”

Maclas

Macla 'no meroédrica:'

- Se trata de dos o más cristales con orientaciones relativas no necesariamente relacionadas con ejes importantes de la estructura -- es decir, más bien dos o más cristales pegadas.
- Ha de identificar las matrices [UB] del componente o de los componentes más importantes. A este fin el programa del difractómetro tiene varias herramientas disponibles.
- El tratamiento de los datos es análogo con **maclas** (todas las celdas unidad iguales) y con **multicristales** (celdas distintas).
- Refinar las [UB] (y así las celdas) de todos los componentes identificados.
- Integrar los datos empleando todas las [UB] identificadas como significativas.
- Es necesario decidir si un fichero tipo HKLF 4 (un solo componente) o de tipo HKLF 5 (múltiples componentes) es mejor para el refinamiento. Se decide a base de la calidad de los resultados del refinamiento y del grado de completitud de los datos.
- Tipicamente, se usa HKLF 4 para resolver la estructura y el HKLF 5 para el refinamiento final.

Pseudosimetría

El diccionario on-line de la Unión Internacional de Cristalografía define la **pseudo-simetría** como una operación que lleva un objeto a una posición cerca de otro objeto idéntico, pero no en coincidencia exacta.

En la práctica, el término pseudo-simetría también se refiere a la situación en la que una fracción mayoritaria de la densidad electrónica de una estructura obedece una determinada simetría pero el resto de la densidad electrónica conforma a una simetría menor.

Pseudosimetría

La pseudo-simetría puede producir problemas en la resolución de la estructura, porque los resultados de los métodos directos o de un análisis del mapa de Patterson pueden ser ambiguos y pueden producir un resultado conforme con la pseudo-simetría y con dobles o múltiples imágenes de la parte de menor simetría.

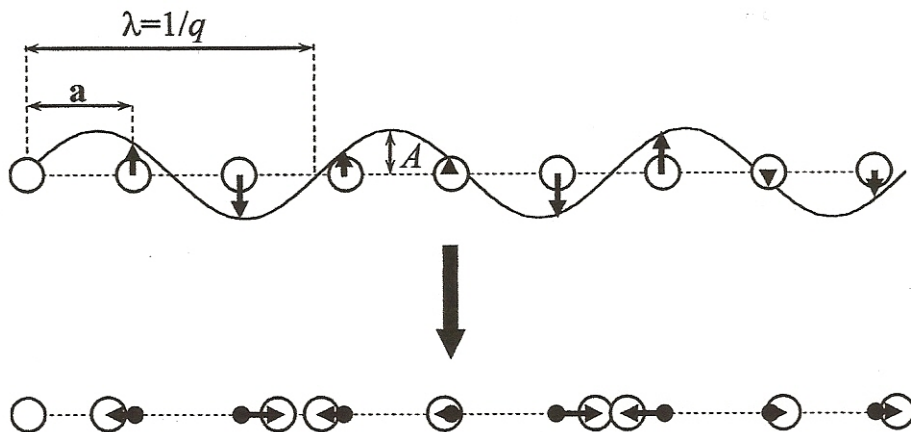
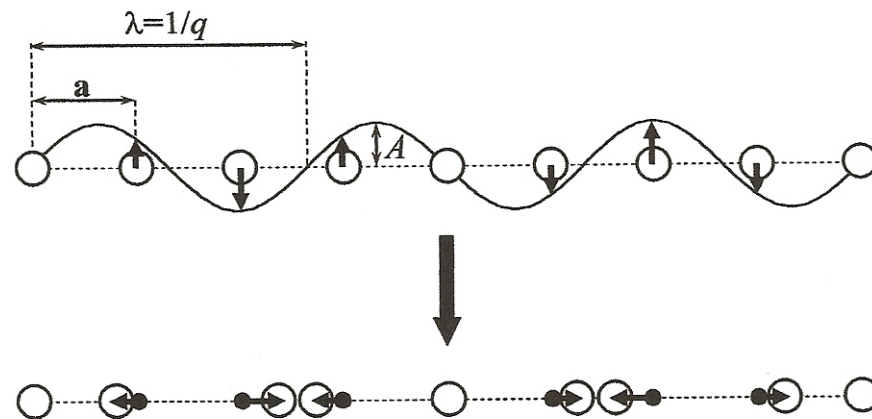
La pseudo-simetría también puede ocasionar fallos en el cálculo del mapa de diferencias, si los F_{calc} y especialmente sus fases se basan únicamente en la parte de la estructura de mayor simetría.

Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)

Modulaciones conmensuradas e inconmensuradas

Cristales compósitos

Quasi-crystals



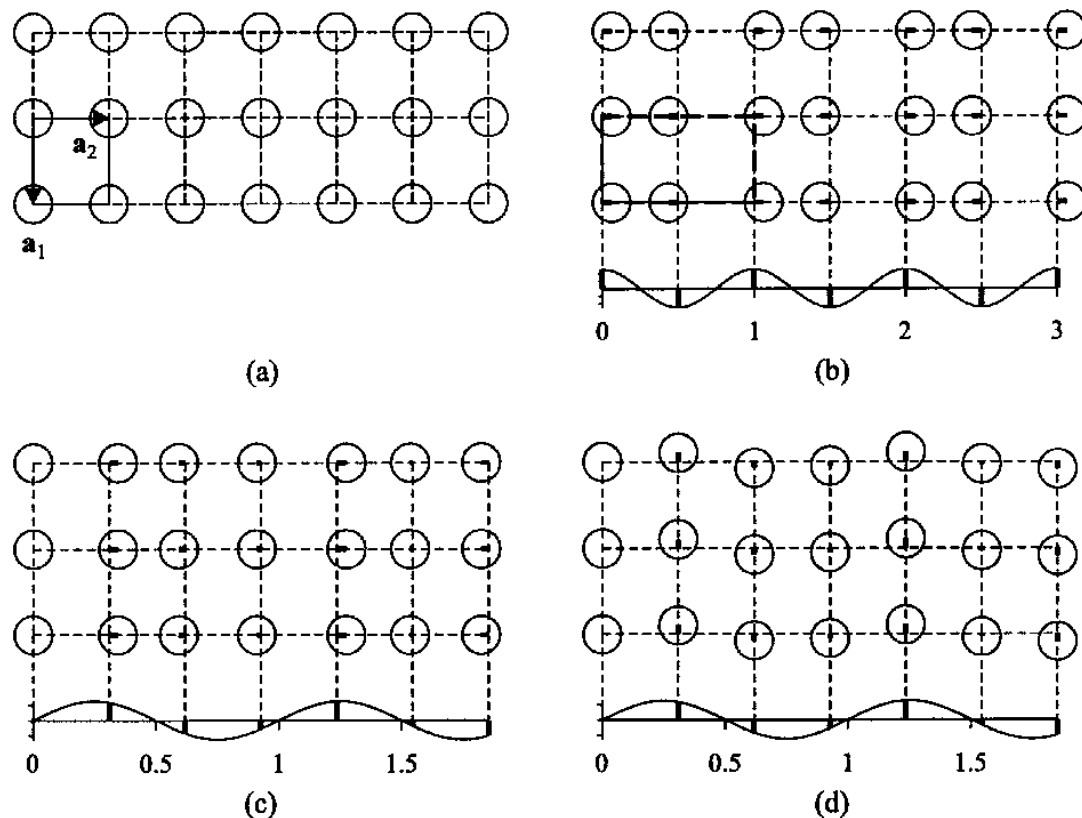


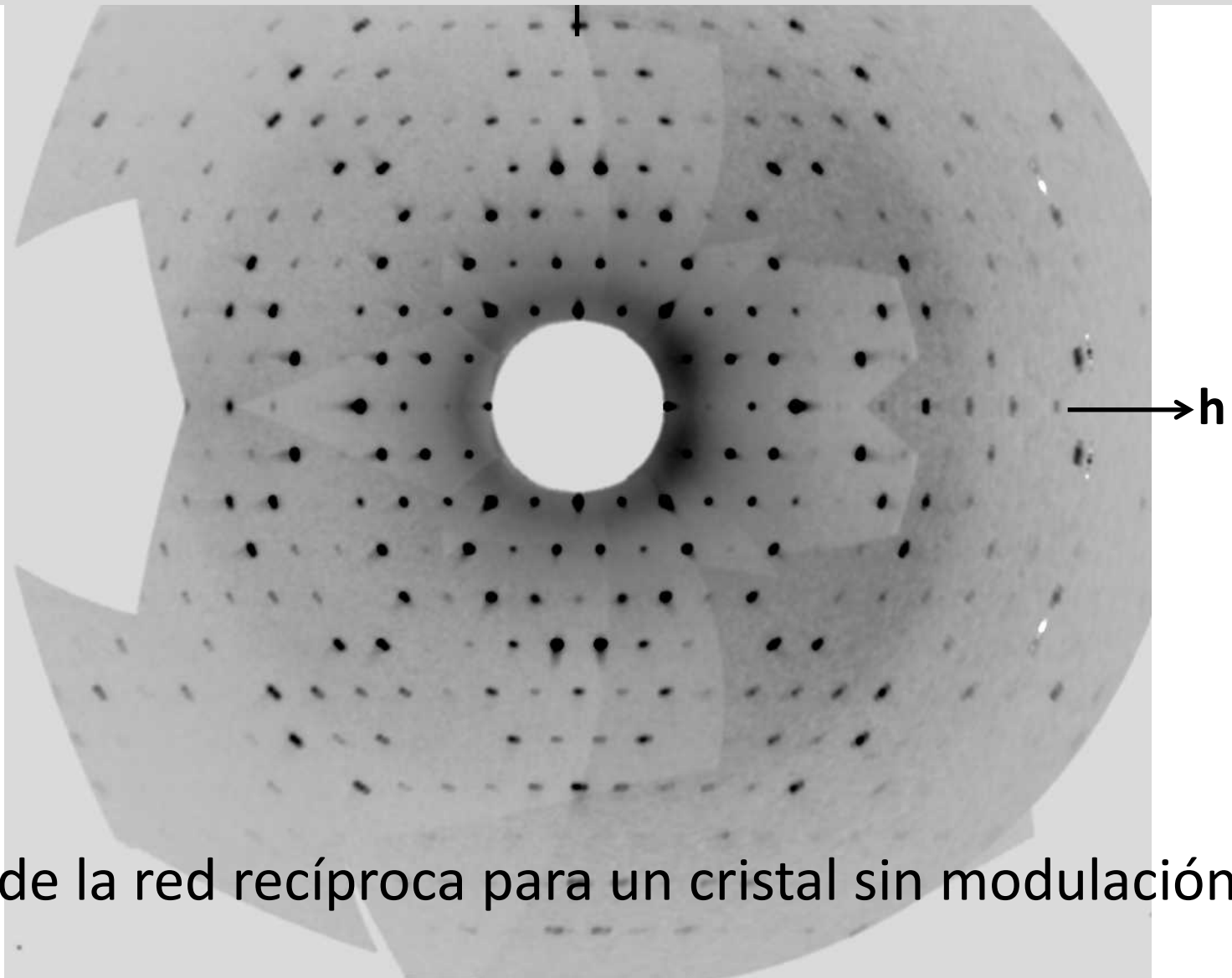
FIG. 1.2. Crystal structures with displacement modulations. (a) Basic structure. (b) Twofold superstructure with the supercell indicated by heavy dashed lines. (c) Incommensurate longitudinal modulation. (d) Incommensurate transversal modulation. Lattices of the periodic basic structures are indicated by dashed grids. Circles denote atoms that are shifted out of lattice periodic positions by varying amounts given by the heavy bars. Numbers count periods of the modulation waves $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ [eqn (1.7)].

Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas

http://reference.iucr.org/dictionary/Incommensurate_modulated_structure
"An *incommensurate modulated crystal structure* is a [modulated crystal structure](#), for which the modulation function has a Fourier transform of sharp peaks at wave vectors that cannot all be expressed by rational coefficients in a basis of the reciprocal lattice of the basic structure. At least one of the components of the wave vectors of the modulation with respect to the basis structure should be irrational."

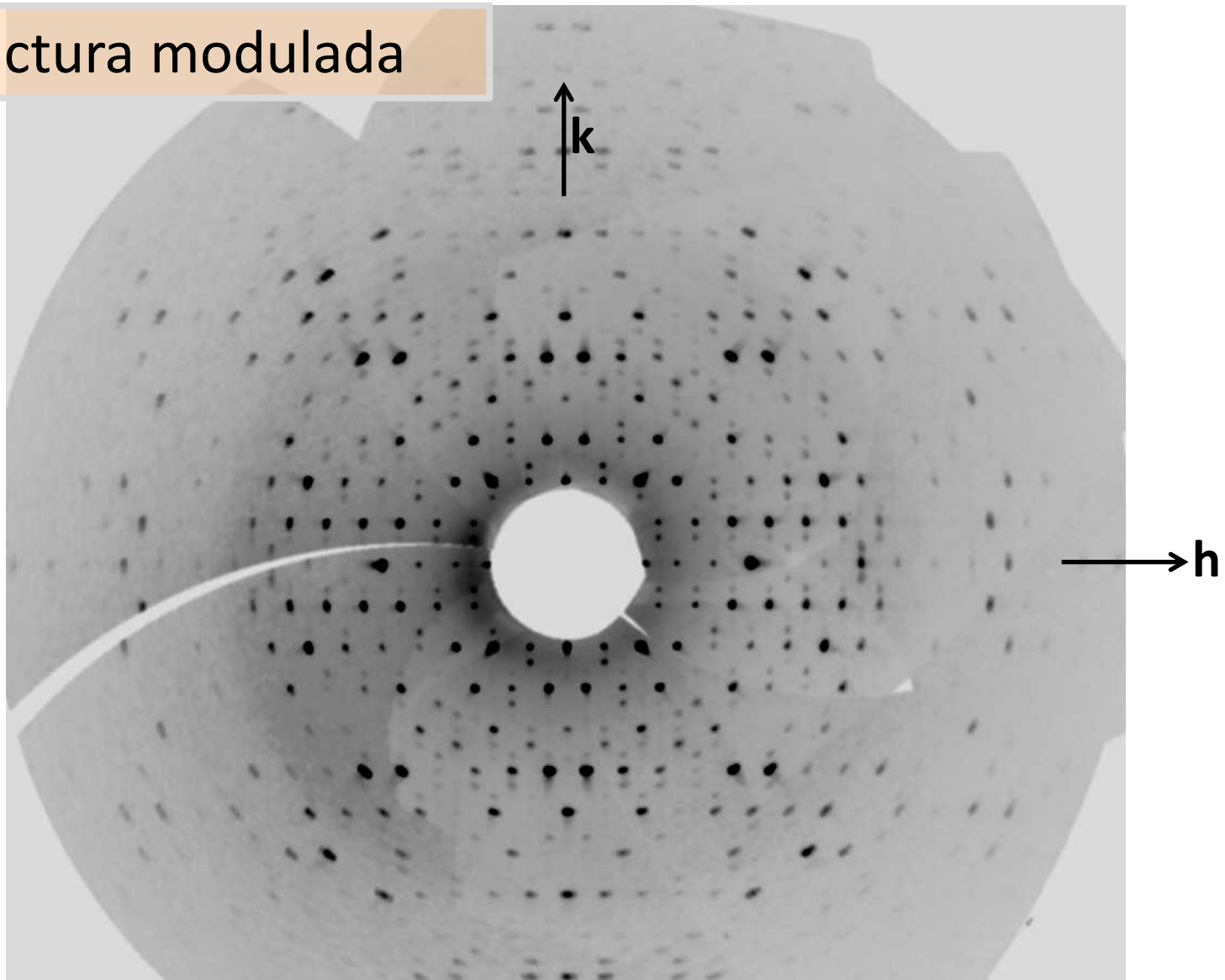
En términos prácticos, 1) si el vector \mathbf{q} de la modulación es una combinación lineal irracional de \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* ; y/o 2) si el vector \mathbf{q} cambia con temperatura, la modulación es **inconmensurada**. Si \mathbf{q} es racional y no cambia con temperatura, la modulación es **conmensurada**.

Estructuras moduladas conmensuradas e
inconmensuradas (cristales sub-periódicos)



Capa de la red recíproca para un cristal sin modulación.

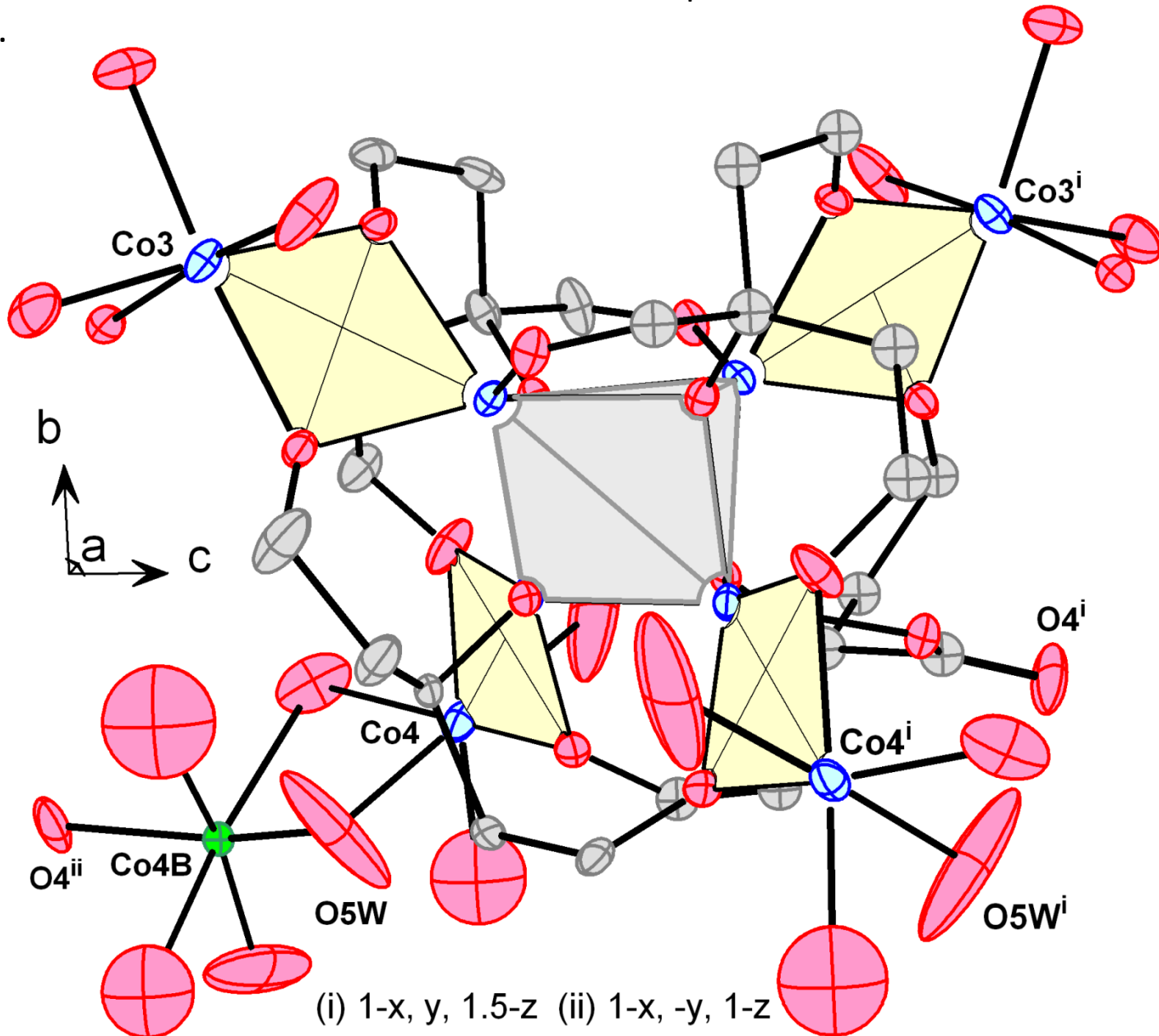
Estructura modulada



Incommensurate/quasi-crystal information

$q(1): 0.0260(12) \quad 0.3746(6) \quad -0.0227(12)$

Si el resultado de un análisis estructural tiene este aspecto, busca los satélites en la difracción.



Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)

Con el difractómetro:

- Medir datos completos y redundantes según la simetría de la estructura media. Sin embargo, ya que este no es un análisis rutinario, es mejor medir datos de una hemiesfera, o más.
- Identificar el vector (o los vectores) \mathbf{q} utilizando las herramientas del programa del difractómetro.
- Afinar el vector \mathbf{q} .
- Integrar los datos, incluyendo el vector o los vectores \mathbf{q} .
- Guardar un fichero 'normal' en 3 dimensiones (por ejemplo un .hkl de Shelx) para analizar la estructura media.
- Guardar un fichero con los datos de la estructura modulada (con 4, 5 o 6 índices para cada reflexión) para su uso en el análisis de la modulación.
- Preparar las fotos tipo precesión (reconstrucciones de capas de la red recíproca) con representación visual de las reflexiones satélite.

Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)

Más información sobre estructuras moduladas:

<http://jana.fzu.cz/>

Es el sitio web del programa Jana2006.

http://sig3.ecanews.org/isac2010/lectures/07_dusek_jana%20examples.pdf

Michal Dušek , "Refinement of Modulated Structures with Jana Examples

Trixie Wagner & Andreas Schönleber (2009) Acta Cryst. B65, 249–268. doi:10.1107/S0108768109015614 249

"A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures"

Validación, interpretación y **presentación** de los resultados

La IUCr (Unión Internacional de Cristalografía, o International Union of Crystallography) ha definido un formato para la presentación, archivo e intercambio de los resultados de un análisis estructural (y para otros tipos de datos y resultados de difracción). Se basa en un fichero CIF (**Crystallographic Information File**) cuyo contenido tiene un formato auto-definido, en el cual cada dato viene junto con su definición, así:

`_cell_length_a`

definición

`16.4243(6)`

dato

Validación, interpretación y **presentación** de los resultados

El fichero CIF es parte del más amplio “Crystallographic Information Framework,” (también “CIF”) que engloba definiciones más allá del análisis estructural.

Un comité de la IUCr, el “Committee for the Maintenance of the CIF Standard,” (COMCIFS) es responsable de las definiciones del contenido del CIF.

Hay más información sobre COMCIFS aquí:

<http://www.iucr.org/resources/cif/comcifs>

Los programas que adquieren y procesan datos de difracción, como por ejemplo ShelxL2014, escriben el fichero CIF.

Validación, interpretación y **presentación** de los resultados

En la presentación de datos numéricos, existe una práctica casi universal sobre el redondeo:

Para limitar el error de redondeo al 25% o menos de la magnitud de la desviación estándar del dato, el redondeo se hace de tal manera que la desviación estándar tenga una magnitud de entre 2 y 19 unidades del último dígito del dato; y la desviación estándar se redondea hacia arriba. Por ejemplo:

Una distancia de 1.54249 Å con desviación estándar de 0.01532 Å se redondea a 1.542(16) Å. Y una distancia de 2.16352 Å con desviación estándar de 0.00481 Å se redondea en 2.164(5) Å.

Validación, interpretación y **presentación** de los resultados

D. Schwarzenbach *et al.* (1989). *Acta Cryst.* A45, 63-75. *Statistical Descriptors in Crystallography*

D. Schwarzenbach *et al.* (1995). *Acta Cryst.* A51, 565-569. *Statistical Descriptors in Crystallography. II.*

Los ejemplos de redondeo de la página anterior son de este último artículo.

Resultados numéricos para el átomo N11:

N11	0.68828	-0.00148	0.58618	0.01357	<i>x, y, z, Uiso</i>
	0.00039	0.00053	0.00018	0.00081	<i>s.u.'s of x, y, z, Uiso</i>

Presentación:

N11 N 0.6883(4) -0.0015(5) 0.58618(18) 0.0136(8) Uani 1 1 d . . .

Para N11, la coordenada *x* es 0.6883 con desviación estandar de 0.0004. La coordenada *z* es 0.58618 con desviación estandar 0.00018.

Resultados numéricos para el átomo N13:

N13	0.01580	0.01491	0.01136	-0.00508	-0.00004	-0.00192
	0.00205	0.00203	0.00180	0.00163	0.00158	0.00179

Presentación:

N13 0.016(2) 0.015(2) 0.0114(18) -0.0051(16) 0.0000(16) -0.0019(18)

Validación, interpretación y presentación de los resultados

Comprobación de los resultados ("structure validation") es el proceso de "confirmar la veracidad o exactitud de"^a los resultados de un análisis estructural.

La comprobación automática por software ha llegado a ser un paso importante en la finalización de un análisis estructural, tanto en el campo de la estructura macromolecular como en el de la cristalografía química, es decir, de molécula pequeña.

^a Comprobar. 1. tr. Confirmar la veracidad o exactitud de algo. -- www.rae.es

Validación, interpretación y presentación de los resultados

Software para "structure validation" or comprobación es bastante desarrollado en el campo de la estructura macromolecular. Hay una descripción aquí del estado de este desarrollo:

https://en.wikipedia.org/wiki/Structure_validation

Para estructuras pequeñas (es decir, no macromoleculares), existe software para comprobación, que prueba la auto-consistencia de los resultados y también prueba unos aspectos químicos de los resultados.

Validación, interpretación y presentación de los resultados

CheckCIF es una herramienta proporcionada por la Unión Internacional de Cristalografía, para comprobar la consistencia y otros aspectos de los resultados de un análisis estructural.

Los resultados entran en forma del “Crystallographic Information File” (CIF), que ya hemos visto.

El diccionario principal de CIF para análisis estructural:

http://www.iucr.org/data/iucr/cifdic_html/1/cif_core.dic/index.html

También hay diccionarios para difracción en polvo, para estructuras moduladas, para maclaje, para la simetría y otros:


<http://www.iucr.org/resources/cif/dictionaries>

Validación, interpretación y presentación de los resultados

La entrada de CheckCIF es un fichero CIF. La aplicación se encuentra aquí:

<http://checkcif.iucr.org/>

checkCIF reports on the consistency and integrity of crystal structure determinations reported in CIF format.

Please upload your CIF using the form below. 

File name:

No se ha seleccionado ningún archivo.

Select form of checkCIF report

HTML PDF

Select validation type

Full validation of CIF and structure factors
 Validation of CIF only (no structure factors)

Output Validation Response Form

Level A alerts only
 Level A and B alerts
 Level A, B and C alerts
 None

CheckCIF emite “Alertas” de varios niveles, nivel A siendo el más severo, nivel B menos, etc. Es posible formular respuestas a las alertas, que se pueden incluir en el CIF, a través de un formulario de respuesta, el “Validation Response Form.” La mayoría de las revistas hoy en día exigen una copia del informe de CheckCIF si se remite un artículo con análisis estructural.

Validación, interpretación y presentación de los resultados

La salida de CheckCIF es un informe, que se puede sacar como .html o como .pdf.

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

● Alert level G

PLAT005_ALERT_5_G	No Embedded Refinement Details found in the CIF	Please Do !
PLAT233_ALERT_4_G	Hirshfeld (M-X Solvent) Au -- C1 .. 6.7 s.u.	
PLAT244_ALERT_4_G	Low 'Solvent' Ueq as Compared to Neighbors of	C1 Check
PLAT899_ALERT_4_G	SHELXL97 is Deprecated and Succeeded by SHELXL	2014 Note
PLAT952_ALERT_5_G	Calculated (ThMax) and CIF-Reported Lmax Differ	2 Units

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

0 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

5 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

0 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

3 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

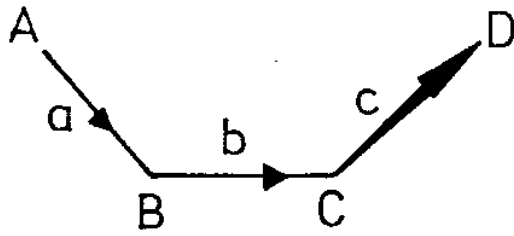
2 ALERT type 5 Informative message, check

Distancias y ángulos de enlace

Distancias interatómicas, ángulos de enlace y otras cantidades calculadas a partir de los resultados de un análisis estructural se llaman **parámetros derivados** e incluyen:

- distancia: dos átomos
- ángulo: tres átomos
- ángulo de torsión: cuatro átomos
- plano: tres átomos o más
- ángulo diédrico: dos planos
- espaciado entre planos

Ángulos de torsión



Se define un ángulo de torsión sobre cuatro átomos, que pueden formar tres enlaces. Para el sistema de átomos ABCD, el ángulo de torsión es el ángulo entre la proyección de BA y la proyección de CD, en un plano perpendicular a la dirección BC. Se representa como ω en la figura a la derecha. El ángulo de torsión es positivo si hay que rotar BA en sentido de reloj para que quede eclipsado con CD. El ángulo de torsión queda indefinido si uno de los ángulos ABC o BCD, o los dos, tiene valor de cero o de 180° .

Convergencia, Incertidumbre Estándar, Correlación

$$\sigma^2(p_i) = \frac{M_{ii}^{-1} \sum_{\text{datos } hkl} (F_{obs,hkl}^2 - F_{calc,hkl}^2)^2}{(N_{\text{observaciones}} - N_{\text{parámetros}})} \quad \text{varianza}$$

$$\sigma^2(p_i p_j) = \frac{M_{ij}^{-1} \sum_{\text{datos } hkl} (F_{obs,hkl}^2 - F_{calc,hkl}^2)^2}{(N_{\text{observaciones}} - N_{\text{parámetros}})} \quad \text{covarianza}$$

La **incertidumbre estándar** de un parámetro se calcula como la raíz cuadrada de su varianza.

La **varianza** de los parámetros y la **covarianza** entre parámetros son los elementos diagonales y no-diagonales, respectivamente, de la matriz invertida de mínimos cuadrados, multiplicados por el cuadrado de la calidad de ajuste.

Se considera que un refinamiento de los parámetros de una estructura, por mínimos cuadrados, haya **convergiado** cuando en un ciclo de refinamiento ningún parámetro se cambia más de ± 0.01 veces su desviación estándar (incertidumbre estándar).

Si un elemento no-diagonal de la matriz invertida de mínimos cuadrados tiene una magnitud apreciable, existe **correlación** entre los dos parámetros correspondientes. Una magnitud, por ejemplo, mayor a 0.5 repercute en que la correlación puede dar lugar a valores erróneos de los parámetros.

Interacciones intra- e inter-moleculares

Existe un amplio conjunto de fuerzas no-covalentes que desarrollan un papel importante en la estabilización de cristales. Influyen también en las conformaciones de las moléculas. Estas interacciones incluyen:

- 1) enlace de hidrógeno o enlace por puente de hidrógeno.
- 2) fuerzas de Van der Waals o interacciones de Van der Waals
 - interacción dipolo-dipolo o fuerzas de Keesom, entre dos dipolos permanentes.
 - fuerzas de Debye – entre un dipolo permanente y un dipolo inducido.
 - fuerzas de dispersión o fuerzas de London -- entre dos dipolos inducidos instantáneamente.

Interacciones intra- e inter-moleculares

Puentes de hidrógeno. En el análisis estructural de cristales moleculares mediante la difracción de rayos X, cuando la estructura contiene grupos electronegativos y dadores de hidrógeno, es necesario probar la posible existencia de puentes de hidrógeno. La prueba en primer lugar es geométrica, basada en los radios van der Waals de los átomos electronegativos y la existencia, si ha sido demostrada, de un átomo de hidrógeno.

Si dos átomos, un posible dador (el átomo enlazado al átomo de hidrógeno) y un posible aceptor (átomo o grupo electronegativo) se aproximan a una distancia menor a la suma de sus respectivos radios de van der Waals, extendido por un margen modesto, como 10%, es posible que hay un puente de hidrógeno entre ellos.

Interacciones intra- e inter-moleculares - puentes de H

Los programas de refinamiento y de análisis, por ejemplo ShelXL2014 (refinamiento y análisis), Platon (análisis) y Mercury (análisis) son capaces de analizar los grupos relevantes y señalar la posible presencia de puentes de hidrógeno.

El usuario debe repasar la lista de posibles puentes de hidrógeno que sale del programa, para cerciorarse de que todos sean en realidad puentes de hidrógeno.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha publicado una definición de puentes de hidrógeno, que se puede emplear en casos ambiguos o marginales, para decidir sobre la presencia o no de un puente de hidrógeno.

E. Arunan *et al.* (2011). *Pure Appl. Chem.* 83(8), 1637-1641. doi:10.1351/PAC-REC-10-01-02 . *Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)*.

Interacciones intra- e inter-moleculares - puentes de H

Presentación de puentes de hidrógeno en forma de tabla:

"D": dador, el átomo enlazado al átomo de hidrógeno. La descripción de la interacción emplea por defecto la posición del dador en la parte asimétrica de referencia.

"A": aceptor, el átomo electronegativo con interacción atractivo con el átomo de hidrógeno.

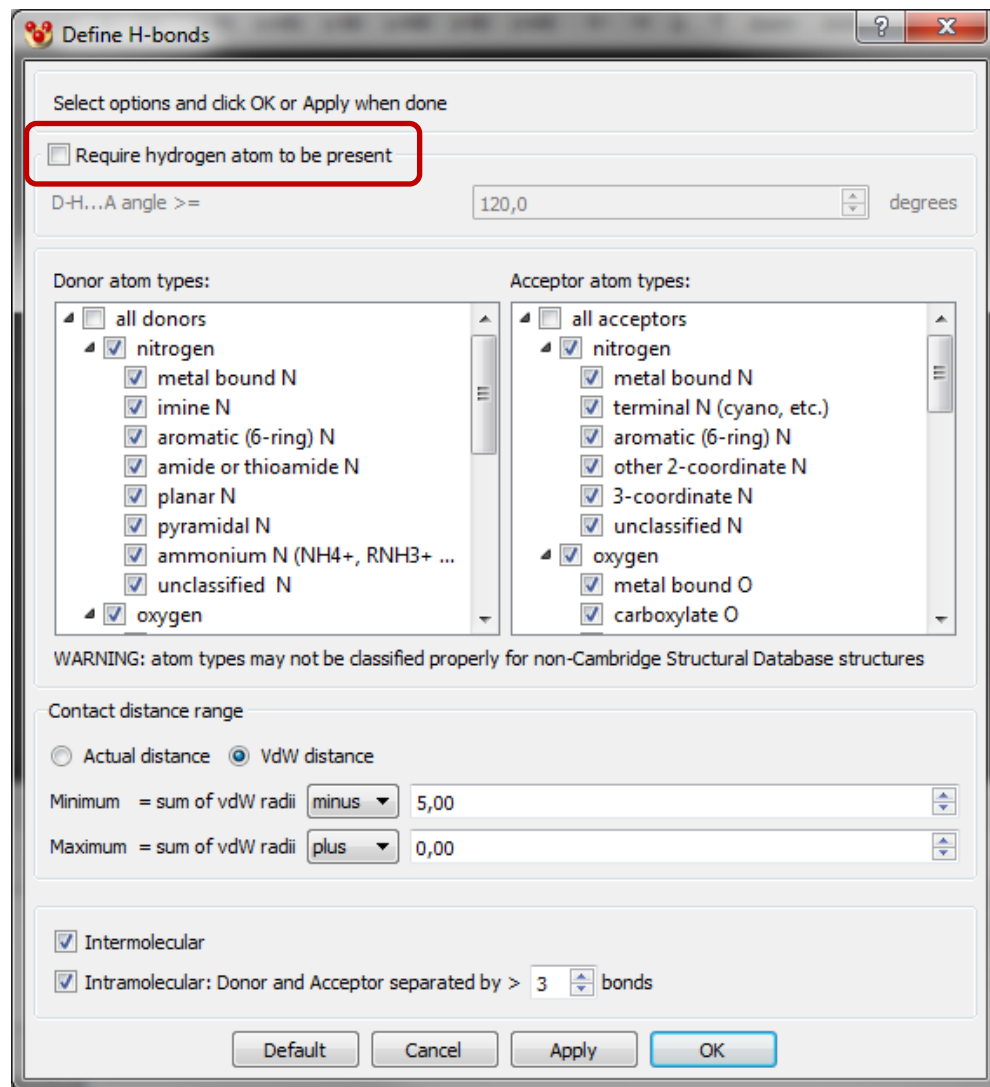
"Coords. A": la transformación por simetría y desplazamiento reticular, necesaria para llevar el aceptor desde su posición en la parte asimétrica de referencia a la posición donde forma la interacción con el dador.

D—H...A	D...A Å	D—H Å	H...A Å	D—H...A (°)	coords. A
O(1w) - H(11)...O(1)	2.757(3)	0.81(4)	1.96(4)	166(4)	x,y,z
O(1w) - H(12)...O(2)	2.739(3)	0.74(4)	2.00(4)	177(3)	x,1/2-y,-1/2+z
O(2w) - H(21)...O(2)	2.777(3)	0.79(3)	2.02(3)	162(3)	x,-1+y,z
O(2w) - H(22)...O(4)	2.877(3)	0.78(3)	2.11(3)	169(3)	x,y,z
O(3w) - H(31)...O(2)	2.945(3)	0.88(4)	2.10 (4)	162(4)	x,y,z
O(3w) - H(32)...O(1)	2.863(3)	0.82(3)	2.05(4)	174(3)	-x,1-y,-z
O(4w) - H(41)...O(3)	2.798(3)	0.78(4)	2.02(4)	177(4)	x,y,z

Interacciones intra- e inter-moleculares - puentes de H

Los programas de refinamiento y de análisis, por ejemplo ShelxL2014 (refinamiento y análisis), Platon (análisis) y Mercury (análisis) son capaces de analizar los grupos relevantes y señalar la posible presencia de puentes de hidrógeno. El programa Mercury tiene la ventaja de poder analizar los posibles puentes de hidrógeno sin que los átomos de H se hayan localizado, es decir, a base de la distancia entre los dos átomos electronegativos.

Captura de pantalla de Mercury



Interacciones intra- e inter-moleculares: $\pi\dots\pi$

Por ejemplo, empleando anillos presentes en la estructura:

Nr	1	P	Q	R	S	Sigref	0.003	Sigpln	0.005	Chisq	8.9	Pl.Hyp.	P<5
Ring		0.3533(11)	0.0844(12)	0.9317(4)	6.178(10)	#C(11)	0.002(2)	#C(12)	-0.004(3)	#C(13)	0.002(3)	#C(14)	0.003(3)
A	6	2.156(7)	1.069(11)	10.317(5)	6.178(10)	#C(15)	-0.006(3)	#C(16)	0.003(3)	C1(14)	0.017(1)	N(1)	-1.165(2)

Nr	2	P	Q	R	S	Sigref	0.003	Sigpln	0.005	Chisq	8.2	Pl.Hyp.	P<5
Ring		0.4042(12)	0.6695(9)	-0.6232(10)	2.682(4)	#C(21)	-0.002(3)	#C(22)	0.005(3)	#C(23)	-0.006(3)	#C(24)	0.002(3)
A	6	2.467(7)	6.552(9)	-4.641(10)	2.682(4)	#C(25)	0.002(3)	#C(26)	-0.002(3)	N(1)	0.056(2)	N(2)	-0.021(2)

El programa Platon busca posibles interacciones, que pueden ser del tipo $\pi\dots\pi$:

```
=====
Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg Distances < 6.0 Angstrom and Beta < 60.0Deg.
=====
```

- Cg(I) = Plane number I (= ring number in () above)
- Alpha = Dihedral Angle between Planes I and J (Deg)
- Beta = Angle Cg(I)-->Cg(J) or Cg(I)-->Me vector and normal to plane I (Deg)
- Gamma = Angle Cg(I)-->Cg(J) vector and normal to plane J (Deg)
- Cg-Cg = Distance between ring Centroids (Ang.)
- CgI_Perp = Perpendicular distance of Cg(I) on ring J (Ang.)
- CgJ_Perp = Perpendicular distance of Cg(J) on ring I (Ang.)
- Slippage = Distance between Cg(I) and Perpendicular Projection of Cg(J) on Ring I (Ang).
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

"Cg" se refiere a las coordenadas del centro de gravedad del anillo.

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed	J-Plane	P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_Perp	CgJ_Perp	Slippage	
Cg(1)	[1]	-> Cg(2)	[1565.01]	5.7444(18)	0.4042	0.6695	-0.6232	9.2334	67.59(14)	55.5	48.2	-3.8310(12)	-3.2524(13)	
Cg(1)	[1]	-> Cg(2)	[2665.01]	4.9062(18)	-0.4042	-0.6695	0.6232	-6.3373	67.59(14)	11.4	79.0	0.9349(12)	-4.8089(13)	
Cg(1)	[1]	-> Cg(2)	[2666.01]	5.9017(18)	-0.4042	-0.6695	0.6232	-1.6962	67.59(14)	21.1	51.1	-3.7062(12)	5.5076(13)	
Cg(2)	[1]	-> Cg(1)	[1545.01]	5.7442(18)	0.3533	0.0844	0.9317	5.1088	67.59(14)	48.2	55.5	-3.2522(13)	-3.8310(12)	
Cg(2)	[1]	-> Cg(1)	[2666.01]	5.9017(18)	-0.3533	-0.0844	-0.9317	-7.3640	67.59(14)	51.1	21.1	5.5075(13)	-3.7062(12)	
Cg(2)	[1]	-> Cg(1)	[2765.01]	5.7926(18)	-0.3533	-0.0844	-0.9317	0.7963	67.59(14)	54.0	62.7	-2.6529(13)	3.4023(12)	
Cg(2)	[1]	-> Cg(2)	[2655.01]	5.5801(18)	-0.4042	-0.6695	0.6232	0.2143	0.00(15)	58.7	58.7	-2.8960(12)	-2.8960(12)	4.770
Cg(2)	[1]	-> Cg(2)	[2665.01]	4.1135(18)	-0.4042	-0.6695	0.6232	-6.3373	0.00(15)	27.3	27.3	3.6557(13)	3.6557(12)	1.886

Min or Max	4.114	0.0	11.4	79.0	-3.831	-4.809
------------	-------	-----	------	------	--------	--------

- [1565] = X,1+Y,Z
- [2665] = 1-X,1-Y,-Z
- [2666] = 1-X,1-Y,1-Z
- [1545] = X,-1+Y,Z
- [2765] = 2-X,1-Y,-Z
- [2655] = 1-X,-Y,-Z

Al igual que con los puentes de hidrógeno, el usuario tiene que decidir si estas interacciones son de verdad importantes en la estructura. (En este caso, no lo son.)

Interacciones intra- e inter-moleculares: Y-X... π

Por ejemplo, empleando, como antes, los anillos presentes en la estructura:

El programa Platon busca posibles interacciones, que pueden ser del tipo X-H... π o Y-X... π :

```
=====  
Analysis of Y-X...Cg(Pi-Ring) Interactions (X..Cg < 4.0 Ang. - Gamma < 30.0 Deg)  
=====  
Y--X(I)  Res(I)  Cg(J)  [  ARU(J)]      X..Cg  Transformed J-Plane P, Q, R, S  X-Perp Gamma      Y-X..Cg      Y..Cg Y-X,Pi  
C(14)  -Cl(14) [ 1] -> Cg(2) [ 1665.01]  3.4742(15)  0.4042 0.6695-0.6232  11.7007 -3.422  9.91  159.29(11)  5.142(3)  67.09  
-----  
Min or Max  3.474  -3.422  9.9  159.29  5.142  67.09  
  
[ 1665] = 1+X,1+Y,Z  
  
The Cg(I) refer to the Ring Centre-of-Gravity numbers given in ( ) in the Ring-Analysis above  
  
Cg(I)      x          y          z          Xo          Yo          Zo  
Cg(1)      0.76785(19)  0.78808(12)  0.35668(12)  6.1477(12)  7.7093(11)  3.6015(12)  
Cg(2)      0.4372(2)   0.28637(13)  0.05888(12)  3.0357(14)  2.7259(12)  0.5946(12)
```

"Cg" se refiere a las coordenadas del centro de gravedad del anillo.

Al igual que con los puentes de hidrógeno, el usuario tiene que decidir si estas interacciones son de verdad importantes en la estructura. (En este caso, no lo son.)

Desviaciones estándar

$$\sigma^2(p_i) = \frac{M_{ii}^{-1} \sum_{\text{datos } hkl} (F_{obs,hkl}^2 - F_{calc,hkl}^2)^2}{(N_{\text{observaciones}} - N_{\text{parámetros}})} \quad \text{varianza}$$

$$\sigma^2(p_i p_j) = \frac{M_{ij}^{-1} \sum_{\text{datos } hkl} (F_{obs,hkl}^2 - F_{calc,hkl}^2)^2}{(N_{\text{observaciones}} - N_{\text{parámetros}})} \quad \text{covarianza}$$

Como ya hemos visto, la **incertidumbre estándar** de un parámetro se calcula como la raíz cuadrada de su varianza. Esta cantidad se conoce también como la **desviación estándar**. Sin embargo, en el artículo citado abajo, aunque se define el término incertidumbre estándar como sinónimo al término desviación estándar, se recomienda que empleemos el anterior, “incertidumbre estándar.”

D. Schwarzenbach *et al.* (1995). *Acta Cryst.* A51, 565-569. *Statistical Descriptors in Crystallography. II.*

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

ICSD (FIZ Karlsruhe, Alemania y National Institute of Standards and Technology, NIST): Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas, completamente identificadas. La actualización de noviembre, 2015, cuenta con 181.362 estructuras.

El sitio web de la base de datos ICSD:

<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml>

no ofrece un mecanismo interactivo para el depósito de estructuras.

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

El CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) mantiene la base de datos CSD (Cambridge Structural Database), una base de datos de estructuras cristalinas que contienen carbono orgánico.

A finales de 2015, la CSD contiene más de 800.000 estructuras cristalinas.

La página web del CCDC:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

permite la deposición de estructuras cristalinas, en formato CIF. El CCDC también incorpora las estructuras relevantes publicadas en la mayoría de las revistas científicas.

Depósito de resultados en bases de datos - CCDC


CIF deposition and validation service


This web service enables you to submit CIF files and associated structure factor files to the CCDC and for your structures to be included in the [Cambridge Structural Database](#).


Deposition allows you to correct syntax errors, check the integrity of your data and add additional data.


Please include structure factor data for all structures.


- Files should be in **CIF, FCF or HKL** format and may be included in a ZIP file
- At least one CIF file must be included in the submission
- All files submitted on one form should correspond to **one publication only**
- There is a limit of **100 MB** in the total size of files uploaded
- For more information please see our [Structure Deposition Information](#) page.


Your name 


Your e-mail address 

Institution (eg. University/Company) 


CCDC number(s) for resubmissions: 

CIF/FCF/HKL/ZIP files 


 Add files

 Clear

Upload added files

Details 

Remember my details

Options 

I wish to run the IUCr *checkCIF/PLATON* service on my data



Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

El PDB – Protein Data Bank – mantiene una base de datos de estructuras macromoleculares biológicas. La mayoría de las estructuras han sido analizadas por métodos de difracción. A fecha del 27 diciembre, 2015, contiene 114.569 estructuras. El sitio web del PDB:

<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

tiene herramientas para preparar, comprobar y depositar los resultados de los análisis estructurales de macromoléculas biológicas.

Los datos entran en el formato PDBx/mmCIF, un formato CIF específico para estructuras macromoleculares.

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Protein Data Bank (PDB).

RCSB **PDB**
PROTEIN DATA BANK

An Information Portal to
114569 Biological
Macromolecular Structures

RCSB PDB-101

WORLDWIDE
PDB
PROTEIN DATA BANK

EMDataBank
Unified Data Resource for 30000

ndb

NUCLEIC ACID
DATABASE

StructuralBiology
Knowledgebase

Deposit Options

Prepare Data

Validate Data

Deposit Data

Deposition Help

Documentation

PDBx/mmCIF Dictionary
Resources

Chemical Component
Dictionary

Biologically Interesting
Molecule Reference
Dictionary (BIRD)

PDB Format Guide

Deposition Preparation Tools

Data Extraction

- [pdb_extract](#): Extract and harvest data in PDBx/mmCIF format from structure determination programs
- [SF-Tool](#): Convert structure factor files among various formats

Small Molecules

- [Ligand Expo](#): Search the Chemical Component Dictionary for the IDs of released ligands

Data Format Conversion

- [PDBML2CIF](#): Convert PDBML-format data into PDBx/mmCIF-format
- [PointSuite](#): Generate symmetry records for macromolecular assemblies with point and helical symmetries
- [MAXIT](#): Translate data between file formats and more

