

DETERMINACION DE LA CELDA ELEMENTAL Y SIMETRIA DE  
LA MEXICANINA-E, POR DIFRACCION DE RAYOS-X

Marcos de Teresa Carral

Instituto de Física, Universidad Nacional de México

(Recibido: Feb. 18, 1962)

RESUMEN

*Mexicanin-E is an azulogenic lactone that represents the first member of a new type of sesquiterpanoid lactones with only fourteen carbon atoms; thus the study of its molecular structure has some importance.*

*As a first step towards the complete determination of the crystal structure of this compound, its elementary cell and symmetry was investigated in this paper.*

*It was found that the cell is orthorhombic with the following cell parameters:*

$$a_1 = 8.94 \text{ \AA} \quad a_2 = 10.06 \text{ \AA} \quad a_3 = 14.43 \text{ \AA}$$

*The space group was found to be:*

$$P2_1 2_1 2_1$$

*In order to check on these results, the density of Mexicanin-E was determined, from this and crystallographic data the molecular weight was computed and compared with the theoretical molecular weight of the substance  $C_{14}H_{17}O_3$ ; the results are:*

$$\begin{aligned} \text{Observed mol. w. : } P_{M-E} &= 225.49 \\ \text{Theoretical mol. w. : } P_{H-T} &= 232 \end{aligned}$$

La mexicanina-E es una nueva lactona azulogénica que se encuentra en la especie vegetal "Helenium mexicanum". Esta sustancia fué aislada<sup>1</sup> y estudiada<sup>2</sup> por A. Romo de Vivar y J. Romo, ambos investigadores del Instituto de Química de la U.N.A.M. Las investigaciones que se realizan sobre esta sustancia indican que la mexicanina-E representa el primer miembro de un nuevo tipo de lactonas sesquiterpanoides con sólo catorce átomos de carbón y que está relacionada biogenéticamente con otras lactonas azulogénicas; de ahí que el estudio de su estructura molecular tenga singular importancia.

La determinación de la celda elemental y de la simetría de un monocristal de mexicanina-E, es el primer paso para la determinación completa de su estructura cristalina; trabajo que de poderse llevar a cabo, proporcionaría sin lugar a dudas una imagen estereoscópica de la molécula en cuestión y de las características de los amarres entre sus átomos.

Para la ejecución de este trabajo se utilizó una cámara tipo Weissenberg-Wibenga con las siguientes características:

$$C_1 = 2^\circ / \text{mm.} \quad ; \quad C_2 = 2^\circ / \text{mm} \quad ; \quad D = 57.5 \text{ mm.}$$

La radiación empleada fue proporcionada por un tubo de ánodo de cobre, operado a 30 KV. Se monocromatizó ésta, empleando como filtro una hoja delgada de níquel que se colocó sobre el orificio de entrada del colimador; es así que se trabajó con la radiación, prácticamente monocromática, correspondiente al pico  $K_\alpha$  del cobre; con  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

Se tomaron las siguientes placas:

Rotación,

Weissenberg haz normal nivel cero,

Weissenberg equiinclinación nivel uno,

Weissenberg equiinclinación nivel dos,

obteniendo un juego completo de ellas para cada uno de los ejes cristalográficos  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  como eje de rotación.

El periodo de translación  $a_i$  sobre el eje de rotación  $\bar{a}_i$  está dado, en términos de la distancia  $y_n$  medida en milímetros entre la línea de nivel cero y la línea correspondiente al nivel  $n$ , por:

$$a_i = n \lambda \sqrt{\left(\frac{R}{y_n}\right)^2 + 1}$$

El índice  $b_i$  de una reflexión sobre un eje cristalográfico en una placa Weissenberg de nivel cero está dado, en términos de la altura  $\xi_n$  medida en milímetros, por:

$$b_i = \frac{2 a_i \operatorname{sen} \left(\frac{1}{2} \xi_n C_2\right)}{\lambda}$$

La medición de las placas de rotación se repitió varias veces y para el cálculo de  $a_i$  se emplearon valores promedio. Únicamente se midieron las distancias  $y_n$  correspondientes a niveles con reflexiones puntuales bien definidas.

Se procedió análogamente con las medidas de  $\xi_n$  sobre placas Weissenberg de nivel cero, en este caso se tomaron en consideración todas las reflexiones observadas sobre los ejes cristalográficos.

Periodos de translación:

$n$	$y_n$	$R/y_n$	$\sqrt{(R/y_n)^2 + 1}$	$a_1$
1	5.01	5.73	5.82	8.97
2	10.55	2.72	2.90	8.93
3	17.41	1.65	1.93	8.91

$$\therefore a_1 = 8.94 \text{ \AA}$$

$n$	$y_n$	$R/y_n$	$\sqrt{(R/y_n)^2 + 1}$	$a_2$
1	4.47	6.42	6.50	10.01
2	9.23	3.11	3.27	10.07
3	14.76	1.94	2.18	10.11

$$\therefore a_2 = 10.06 \text{ \AA}$$

$n$	$y_n$	$R/y_n$	$\sqrt{(R/y_n)^2 + 1}$	$a_3$
1	3.08	9.33	9.38	14.45
2	6.31	4.55	4.66	14.26
3	9.62	2.98	3.15	14.55
4	13.66	2.10	2.32	14.34

$$\therefore a_3 = 14.43 \text{ \AA}$$

Una vez localizados los ejes cristalográficos en las tres placas Weissenberg de nivel cero, se encontró que los ángulos entre ellos son:

$$a_{12} = a_{23} = a_{31} = 90^\circ$$

De aquí se concluye que la celda elemental es ortorrómbica.

Para la determinación de las extinciones sistemáticas se tomaron las placas Weissenberg de nivel cero, uno y dos correspondientes al eje de rotación  $\bar{a}_1$ ; una vez localizados los ejes  $\bar{a}_2$  y  $\bar{a}_3$  en la placa de nivel cero se asignaron índices a las reflexiones sobre éstos.

$a_3$	$\xi_n$	$\frac{1}{2} \xi_n C_2$	$\text{sen}(\frac{1}{2} \xi_n C_2)$	$b_3$
14.43	6.85	6° 7'	0.106	2
14.43	21.1	18° 51'	0.323	6
14.43	28.6	25° 33'	0.431	8
14.43	36.42	32° 33'	0.538	10
14.43	40.18	40° 10'	0.645	12

$a_2$	$\xi_n$	$\frac{1}{2} \xi_n C_2$	$\text{sen}(\frac{1}{2} \xi_n C_2)$	$b_2$
10.06	9.9	8° 51'	0.153	2

Hecho ésto se asignaron índices, por el método gráfico<sup>3</sup>; Fig. 1; Fig. 2; Fig. 3; a la mitad superior de cada placa; de haber sido necesario, se hubieran asignado índices a la placa completa.

En la placa de nivel cero se registran reflexiones de la forma  $0 h_2 h_3$ .

En la placa de nivel uno aparecen reflexiones con índices de forma  $1 h_2 h_3$ .

Finalmente en la placa de nivel dos habrá reflexiones de forma  $2 h_2 h_3$ .

Una vez identificadas las reflexiones registradas en cada placa se formaron tablas de reflexiones observadas. Estas están ordenadas como sigue:

Tabla 1: Reflexiones en la placa de nivel cero ( $0 h_2 h_3$ ), Fig. 1.

Tabla 2: Reflexiones en la placa de nivel uno ( $1 h_2 h_3$ ), Fig. 2.

Tabla 3: Reflexiones en la placa de nivel dos ( $2 h_2 h_3$ ), Fig. 3.

Una vez tabuladas las reflexiones observadas se procedió a buscar extinciones sistemáticas de la forma  $h_1 h_2 h_3$ . No se presentan extinciones sistemáticas de este tipo.

En consecuencia la celda elemental es primitiva.

La búsqueda de extinciones sistemáticas de forma:  $0 h_2 h_3$ ;  $h_1 0 h_3$ ;  $h_1 h_2 0$ ;  $h_1 h_1 h_2$ ;  $h_2 h_2 h_1$ ;  $h_2 h_2 h_3$ ;  $h_3 h_3 h_1$ ;  $h_3 h_3 h_2$ , da resultados negativos.

Por lo tanto la celda elemental carece de planos de deslizamiento.

Para reflexiones con índices de forma  $h_1 00$ ,  $0 h_2 0$  y  $00 h_3$  se obtuvo lo siguiente:

$h_1 00$ : se observaron los siguientes valores de  $h_1$

$$h_1 = 2, 4, \bar{2}, \bar{4}$$

$0 h_2 0$ : se observaron los siguientes valores de  $h_2$

$$h_2 = 2, 6, 8, 10, \bar{2}, \bar{6}, \bar{8}, \bar{10}$$

$00 h_3$ : se observaron los siguientes valores de  $h_3$

$$h_3 = 2, 6, 8, 10, 12, \bar{2}, \bar{6}, \bar{8}, \bar{10}, \bar{12}$$

De aquí:

$$h_1 = 2n; h_2 = 2n; h_3 = 2n \quad \text{con } n \text{ entero.}$$

Esto último implica que hay ejes de tornillo con las siguiente direcciones y translaciones:

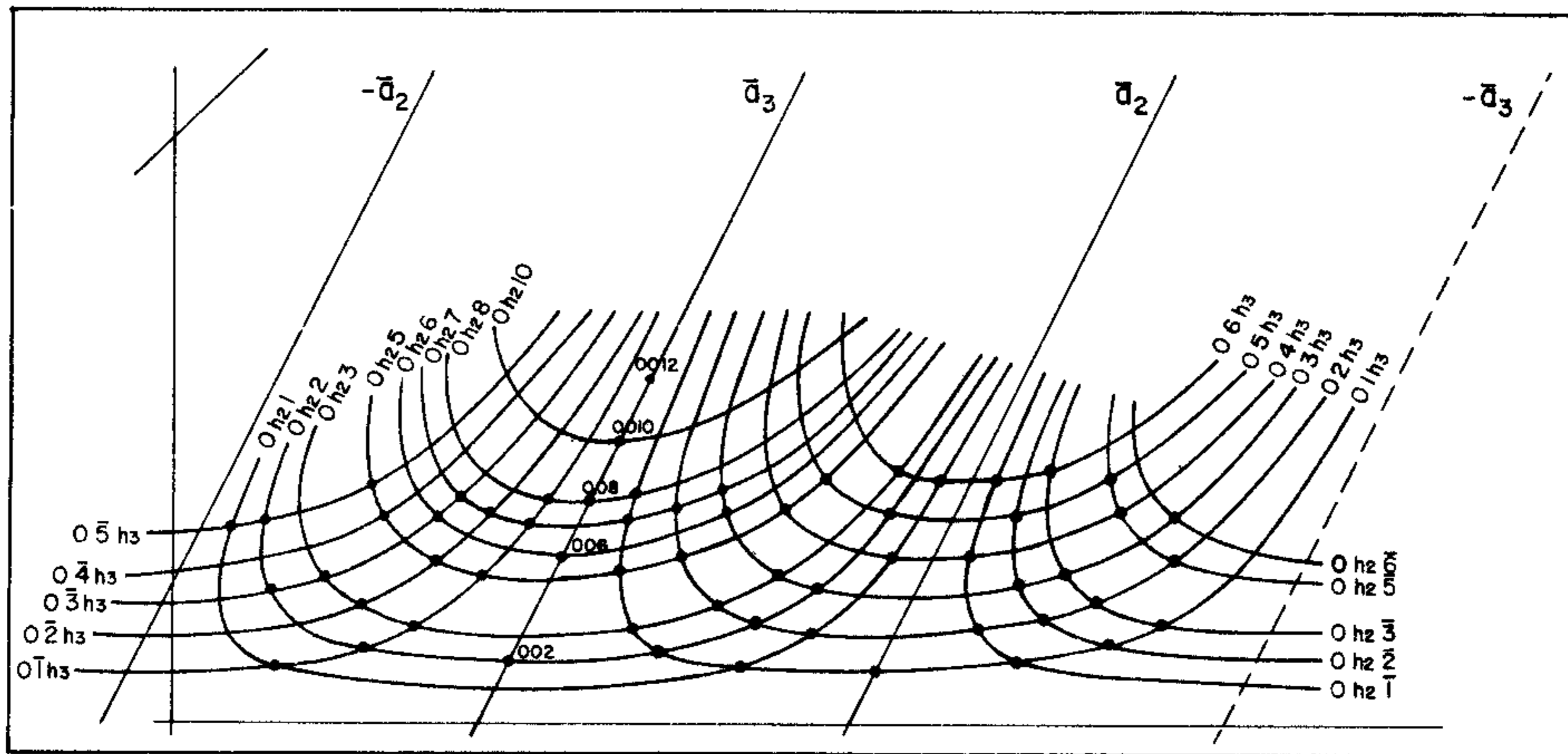


Figura 1

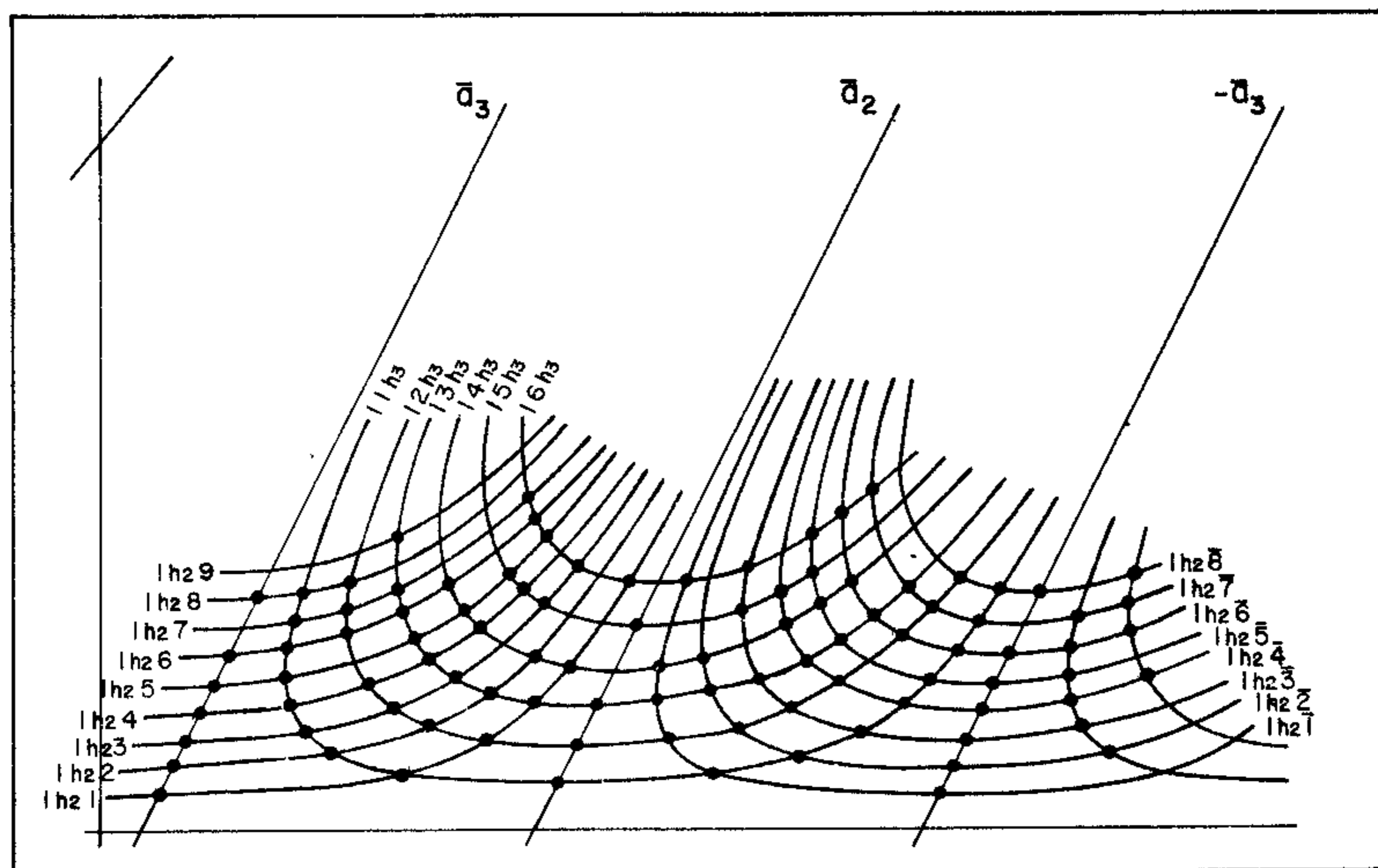


Figura 2

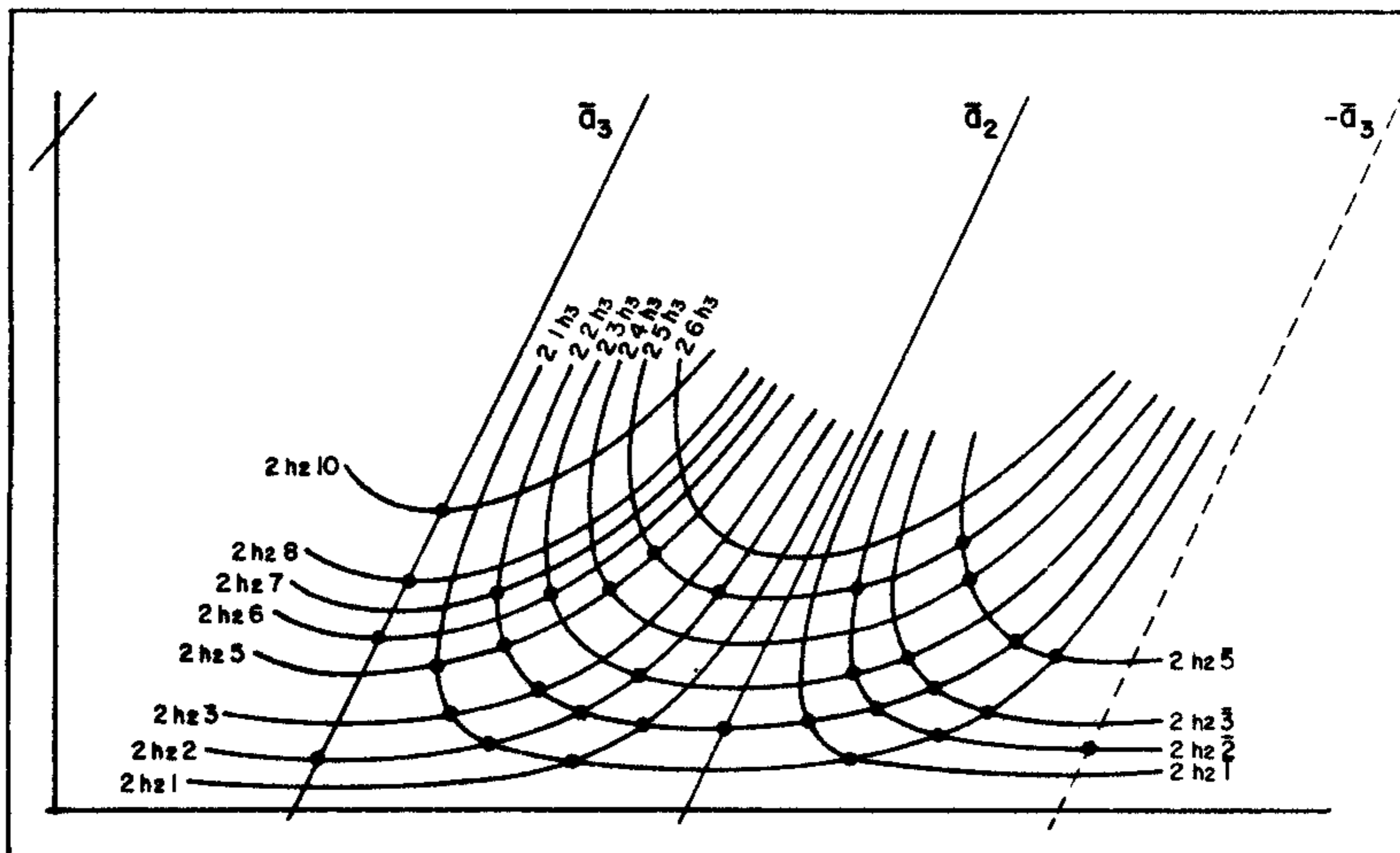


Figura 3

Dirección del eje	Translación	Símbolo
$\bar{a}_1$	$a_1/2$	$2_1$
$\bar{a}_2$	$a_2/2$	$2_1$
$\bar{a}_3$	$a_3/2$	$2_1$

Con esta información buscamos el grupo espacial cristalográfico en las Tablas Internacionales<sup>4</sup> y encontramos que:

El grupo espacial es:  $P 2_1 2_1 2_1$ .

El número de puntos equivalentes es de 4.

Si se escoje como origen un punto centrado con respecto a tres ejes de tornillo paralelos, las coordenadas de puntos generales de la celda  $(X, Y, Z)$  son:

$$X: \frac{1}{2} - X; \bar{Y}; \frac{1}{2} + Z$$

$$Y: \frac{1}{2} + X; \frac{1}{2} - Y; \bar{Z}$$

$$Z: \bar{X}; \frac{1}{2} + Y; \frac{1}{2} - Z$$

En la Fig. 4 aparece una representación gráfica de los puntos equivalentes y en la Fig. 5 se da una representación gráfica de distribución de los ejes de tornillo.

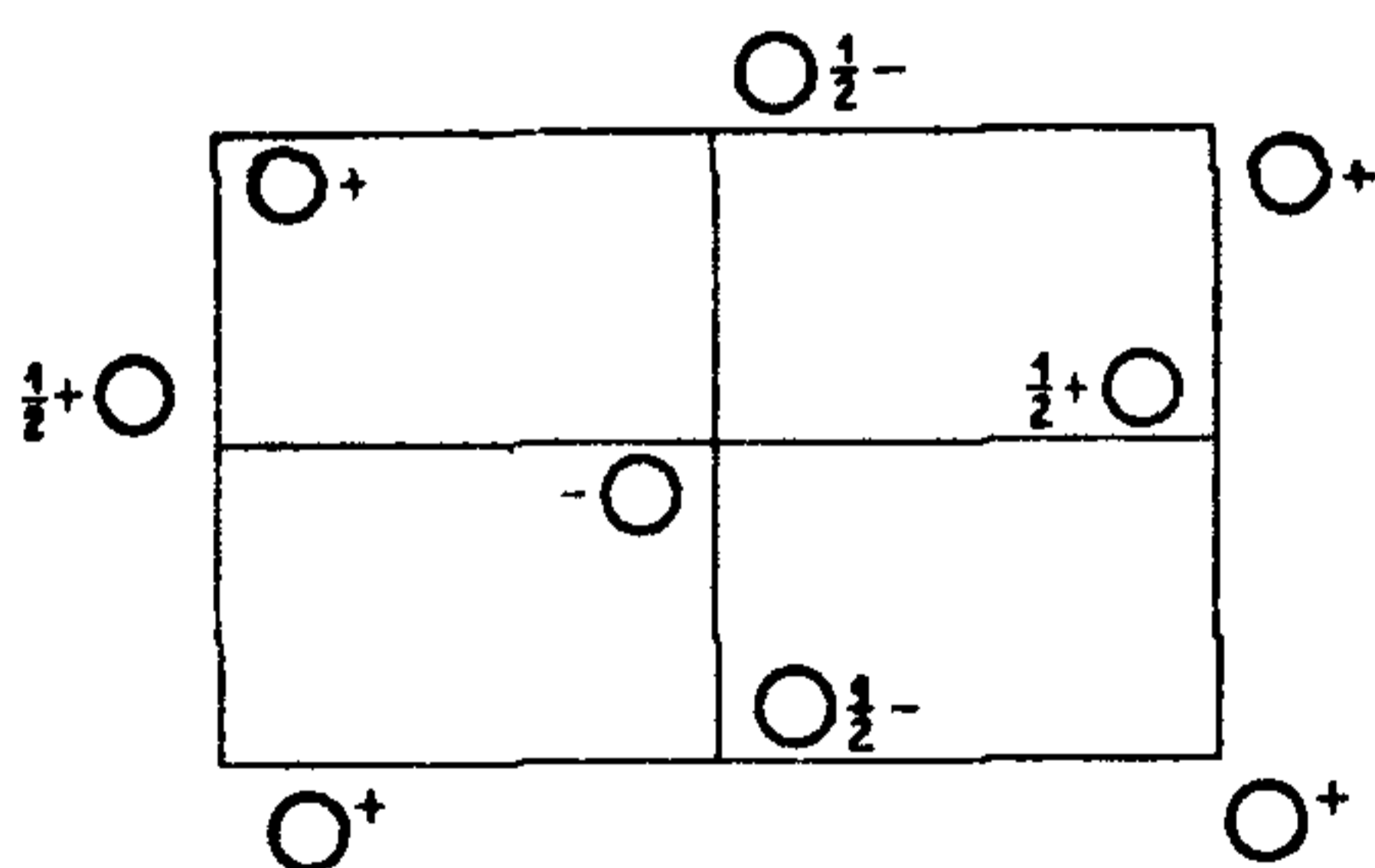


Figura 4

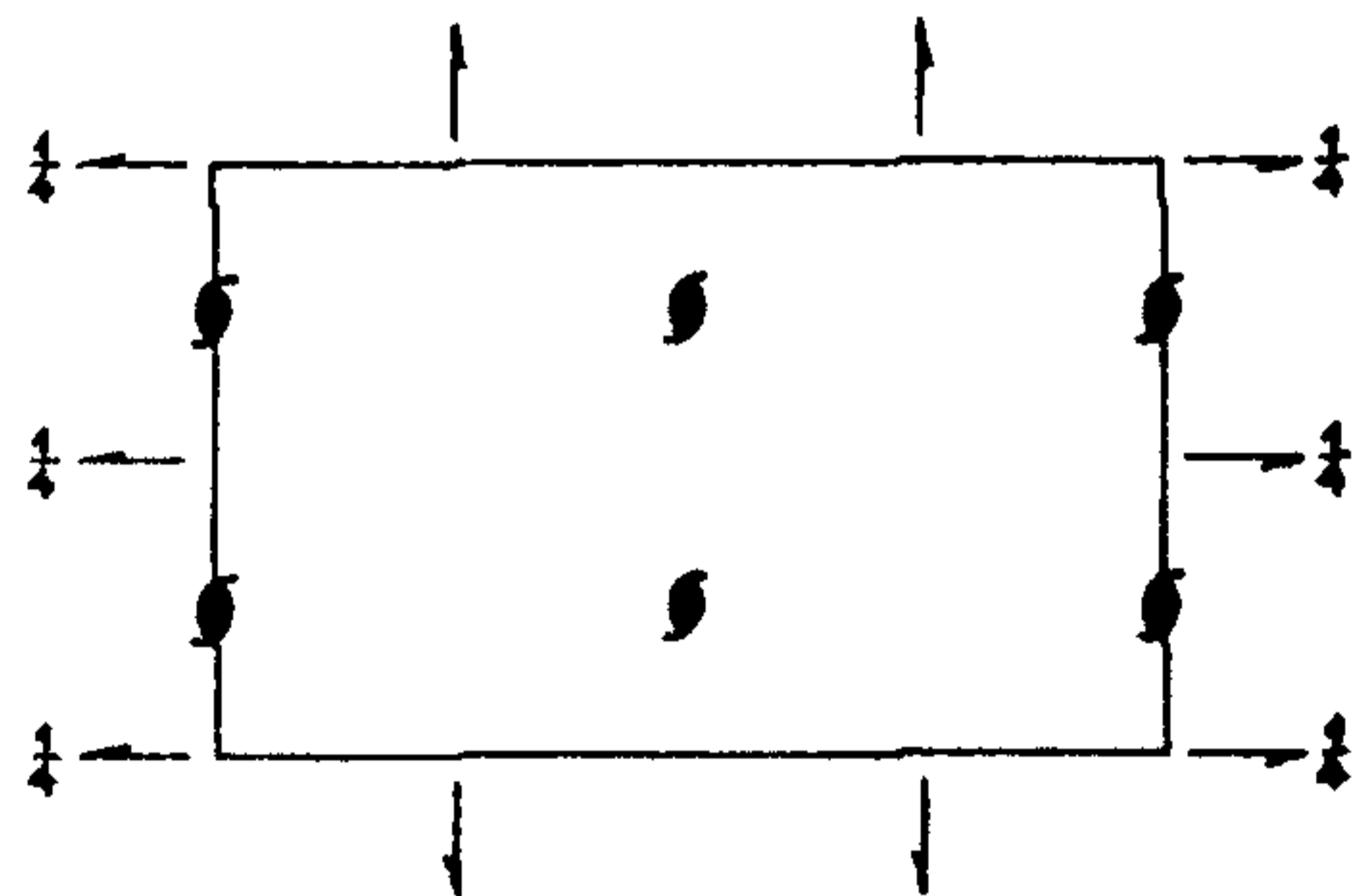


Figura 5



Una vez que quedó determinada la celda elemental y sus simetrías se procedió a calcular el peso molecular de la mexicanina-E, como método de verificación de los resultados obtenidos. Para efectuar este cálculo fue necesario determinar la densidad de la sustancia, esto se hizo por el método del picnómetro, habiéndose encontrado que la densidad de la mexicanina-E es de:

$$d_{M-E} = 1.1523 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} \text{ a } 22^\circ \text{ C}$$

Si  $d$  es la densidad,  $A$  el número de Avogadro,  $M$  el número de moléculas en la celda elemental y  $V$  el volumen de la misma:

$$P_M = \frac{dV}{N} A \quad (3)$$

Aplicando (3) a nuestros datos tenemos que:

$$P_M = 225.49$$

y el peso molecular teórico de la mexicanina-E  $C_{14} H_{16} O_3$  es:

$$P_{MT} = 232$$

	$b_3 = \overline{6}$	$b_3 = \overline{5}$	$b_3 = \overline{4}$	$b_3 = \overline{3}$	$b_3 = \overline{2}$	$b_3 = \overline{1}$	$b_3 = 0$	$b_3 = 1$	$b_3 = 2$	$b_3 = 3$	$b_3 = 4$	$b_3 = 5$	$b_3 = 6$	$b_3 = 7$	$b_3 = 8$	$b_3 = 9$	$b_3 = 10$
$b_2 = 5$								$\overline{052}$	$\overline{053}$	$\overline{055}$							
$b_2 = \overline{4}$								$\overline{032}$	$\overline{033}$	$\overline{045}$							
$b_2 = \overline{3}$									$\overline{023}$	$\overline{025}$							
$b_2 = \overline{2}$									$\overline{013}$	$\overline{015}$							
$b_2 = \overline{1}$								$\overline{011}$	$\overline{012}$	$\overline{017}$	$\overline{018}$						
$b_2 = 0$								$002$	$006$	$008$	$010$						
$b_2 = 1$								$011$	$012$	$013$	$015$	$017$	$018$				
$b_2 = 2$								$021$	$023$	$025$	$027$						
$b_2 = 3$								$032$	$033$	$036$	$037$						
$b_2 = 4$								$041$	$045$	$055$							
$b_2 = 5$								$052$	$063$	$061$	$063$						
$b_2 = 6$								$061$	$063$	$061$	$063$						

Tabla 1

	$b_3 = \overline{8}$	$b_3 = \overline{7}$	$b_3 = \overline{6}$	$b_3 = \overline{5}$	$b_3 = \overline{4}$	$b_3 = \overline{3}$	$b_3 = \overline{2}$	$b_3 = \overline{1}$	$b_3 = 0$	$b_3 = 1$	$b_3 = 2$	$b_3 = 3$	$b_3 = 4$	$b_3 = 5$	$b_3 = 6$	$b_3 = 7$	$b_3 = 8$	$b_3 = 9$	
$b_2 = 0$	$10\overline{8}$	$10\overline{6}$	$10\overline{5}$	$10\overline{4}$	$10\overline{3}$	$10\overline{2}$	$10\overline{1}$	101	102	103	104	105	106	108					
$b_2 = 1$	$11\overline{8}$	$11\overline{7}$	$11\overline{6}$	$11\overline{5}$	$11\overline{4}$	$11\overline{3}$	$11\overline{2}$	$11\overline{1}$	110	111	112	113	114	115	116	117	118		
$b_2 = 2$	$12\overline{8}$	$12\overline{7}$	$12\overline{6}$	$12\overline{4}$	$12\overline{3}$	$12\overline{2}$	$12\overline{1}$	120	121	122	123	124	126	127	128				
$b_2 = 3$	$13\overline{7}$	$13\overline{6}$	$13\overline{5}$	$13\overline{4}$	$13\overline{3}$	$13\overline{2}$	$13\overline{1}$	130	131	132	133	134	135	136	137	139			
$b_2 = 4$		$14\overline{6}$	$14\overline{5}$	$14\overline{4}$		$14\overline{2}$	$14\overline{1}$	141	142			144	145	146					
$b_2 = 5$			$15\overline{5}$	$15\overline{4}$	$15\overline{3}$		150				153	154	155						
$b_2 = 6$		$16\overline{7}$	$16\overline{6}$	$16\overline{5}$	$16\overline{3}$		$16\overline{1}$	160	161	163			165	166					

TABLA 2

	$\overline{5} b_3 = 4$	$\overline{4} b_3 = 3$	$\overline{3} b_3 = 2$	$\overline{2} b_3 = 1$	$b_3 = 0$	$b_3 = 1$	$b_3 = 2$	$b_3 = 3$	$b_3 = 4$	$b_3 = 5$	$b_3 = 6$	$b_3 = 7$	$b_3 = 8$	$b_3 = 9$	$b_3 = 10$
$b_2 = 0$			$\overline{202}$				202				206		208		2010
$b_2 = 1$	$\overline{215}$	$\overline{213}$	$\overline{212}$	$\overline{211}$		211	212	213	215						
$b_2 = 2$	$\overline{225}$	$\overline{223}$	$\overline{222}$	$\overline{221}$	220	221	222	223	225			227			
$b_2 = 3$		$\overline{233}$	$\overline{232}$				232	233			236				
$b_2 = 4$	$\overline{245}$	$\overline{243}$								245					
$b_2 = 5$	$\overline{255}$		$\overline{252}$				252			255					
$b_2 = 6$															

TABLA 3

## BIBLIOGRAFIA

1. A. Romo de Vivar y J. Romo. *Ciencia (Mex)* 21, I, pags. 33-35, 1961
2. A. Romo de Vivar y J. Romo. *Jour. Am. Chem. Soc.* 83, pág. 2326, 1961
3. M.J. Buerger: *X-Ray Crystallography*. John Wiley and Sons Inc. New York, 1946
4. *International Tables for X-Ray Crystallography*. The International Union of Crystallography, the Kynoch Press; Birmingham, England 1952.