

## RESUMS

M. FONT-ALTABA. *“Nota introductòria: Descripció de les institucions que participaren en el Seminari i de les activitats científiques d’aquest”*.

El I Seminari sobre “Estructura i Propietats Físiques dels Cristalls” fou organitzat per l’Institut d’Estudis Catalans i l’Institut de Cristal·lografia de Moscou, a Barcelona desde el 26 de maig a l’1 de juny de 1990, d’acord amb el protocol signat per les dues Institucions a Moscou l’any 1989. Aquests seminaris es celebraran a Catalunya i a la URSS alternativament cada any. L’Institut d’Estudis Catalans sol·licità la col·laboració dels Centres de Barcelona en els que es treballa en cristal·lografia a fi de que donessin accés als seus laboratoris als membres del seminari i aportessin treballs de recerca i conferències. Els Centres que col·laboraren foren: Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals, i Departament de Física fonamental de la Universitat de Barcelona; Departament d’Enginyeria Química i Grup d’Estructures macromoleculares de la Universitat Politècnica de Catalunya; i Institut de Ciència de Materials del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Les conferències i treballs de recerca oferts al Seminari es va dividir en tres grups d’acord amb el seu camp científic: estructura dels cristalls, mètodes i aplicacions; no-estequiometria i fases en fluorurs i propietats cristal·lines de conductors super-iònics; i macromolècules. Els Professors B. K. Vainshtein i B. P. Sobolev van donar conferències sobre la seva especialitat, proteïnes i no-estequiometria de fluorurs. Els Professors V. I. Simonov, X. Solans i J. A. Subirana ho feren sobre problemes per obtenir bons resultats i conclusions noves en les investigacions dels seus Instituts.

## A) ESTRUCTURA DELS CRISTALLS. MÈTODES I APLICACIONS

V. I. SIMONOV. *“Estructura atòmica i propietats físiques dels cristalls”*.

El progrés en les tècniques de l'anàlisi precís en l'estructura dels cristalls ens permet establir correlacions regulars entre l'estructura atòmica i les propietats físiques de materials cristal·lins. Els mètodes moderns de difracció asseguren, a més d'una gran exactitud en la determinació de les coordenades atòmiques, donar dades reals sobre els moviments tèrmics dels àtoms amb referència a la anharmonia i a les desviacions sobre la llei harmònica. L'anàlisi estructural ens proporciona mecanismes de transició de fases en cristalls, així com les característiques qualitatives de substitucions isomòrfiques en materials i el grau de perfecció estructural d'un cristall determinat. La present conferència és el resultat d'estudis de superconductors d'alta temperatura, de cristalls amb gran conductivitat iònica, de ferroelèctrics i d'alguns altres materials cristal·lins.

X. SOLANS i M. FONT-ALTABA. *“Difracció de raigs X i estructura cristal·lina a Barcelona. Solucions aplicades”*.

Es descriuen els Centres que posseeixen equips de difracció de raigs X a Barcelona. En la Universitat de Barcelona hi ha equips d'aquest tipus a dos departaments, el Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals i el Servei Científic i Tecnològic, els quals són històricament descrits i s'indiquen les unitats de recerca que tenen. Les tècniques científiques més generals utilitzades al Departament es mostren esquemàticament, éssent la difracció de raigs X la més important i que porta a terme al rang més ample de la investigació; la goniometria, microscòpia òptica i electrònica i els accessoris tèrmics són bàsics com a mètodes complementaris. La cristal·lografia estructural està formada per dos grups específics: un, porta a cap la recerca sobre creixement de cristalls en estat sòlid; l'altre, treballa en l'anàlisi d'estructures de cristalls i molècules. Es mostren alguns exemples d'estructures cristal·lines resoltes. La qualitat del cristall i el propòsit de la determinació estructural es tenen en compte pel Mul-tan84, Shelx86, Patterson i refinament. El grup ha publicat uns 300 treballs en revistes internacionals i, en circumstàncies normals, el grup està capacitat per resoldre entre 60 i 80 estructures cada any. Els Serveis Científics i Tècnics tenen un grup de difracció de raigs X per materials de pols cristal·lina i un servei de microscòpia electrònica (transmissió i rastreig) pel servei general de la Universitat i de la Indústria.

R. A. TAMAZYAN, Yu. A. MALINOVSKII i V. I. SIMONOV. "Investigacions estructurals de cristalls maclats".

En aquest treball es descriuen mètodes d'investigació estructural de cristalls maclats. També es consideren els problemes de classificació de macles fundat en la simetria del domini de macla i les relacions entre les seves xarxes; així mateix, es considera el problema de la simetria de l'espai recíproc dels cristalls maclats. El resultat de totes les consideracions anteriors es relaciona en dues taules, que haurien d'ésser útils per a la determinació de la simetria possible en monocristalls mitjançant l'anàlisi de diagrames de difracció de cristalls maclats.

J. RIUS i C. MIRAVITLLES. "Sobre la integració de la funció de Patterson en els mètodes directes de resolució d'estructures. El Grup espacial P1".

La nova "fòrmula de la tangent residual" (RTF) que incorpora activament el residual,  $R = \sum_H (E(H) - E_c(H))$ , en el procés de refinament de fases es deriva del grup espacial P1. Encara que el R residual sigui un mal ajust de les mesures entre les funcions de Patterson observades i calculades, és el camí d'integrar les funcions Patterson en els mètodes directes. A més dels Es forts i dèbils, el RTF pot tenir també Es de magnitud intermèdia. No obstant, si H només inclou Es grans, la fòrmula de la tangent s'obté amb un sistema de pesos que es comporta de manera similar als introduïts per Hurt i Irwin (1978). Finalment, si H representa els Es dèbils, resulta igual al SETF reduït de Debaerdemaeker, Tate i Woolfson.

S. F. RADAEV i V. I. SIMONOV. "Estructura atòmica i isomorfisme de sillenites,  $Bi_{12} M_x O_{20 \pm \delta}$ ".

S'han efectuat estudis de difracció de neutrons i de raigs X en monocristalls de sillenita  $Bi_{12} M_x O_{20 \pm \delta}$  amb diferents cations M. Aquestes investigacions ens han permès establir el mecanisme de les substitucions isomòrfiques i dels canvis d'estructura d'aquests cristalls. La realització d'un mecanisme particular depèn del tipus de catió M. L'opinió que la valència efectiva del catió M sigui igual a 4+, acceptada en la bibliografia, es pot denegar. S'ha provat que el nombre d'àtoms d'oxigen per fórmula unitat pot ser diferent de 20. Trobem que, en aquest cas, és la subxarxa aniònica del cristall la responsable de la possible existència d'una gran família de compostos isomòrfics. La formació de vacants aniòniques a llocs cristal·logràfics més o menys fixos, o la localització d'anions addicionals a llocs estrict-

tament determinats de l'estructura, assegura l'electroneutralitat i l'estabilitat dels cristalls de sillenita amb varis tipus de cations M. La flexibilitat estructural es produeix pels canvis mutus dels àtoms Bi i O en l'esquelet estructural de la sillenita, així com pels canvis d'orientació del parell electrònic solitari de l'àtom de Bi en la formació de políedres coordinats en subxarxes aniòniques modificades.

M. FONT-BARDIA, M. FONT-ALTABA i X. SOLANS. "Estructura molecular i cristal·lina del bromur de retamina,  $C_{15}H_{26}H_2O \cdot Br$ ".

La retamina és un alcaloïd contingut a la *Genista Sagittaris*, que es transforma en esparteïna per hidrogenació. Bonics cristalls incoloros d'hàbit tabular, enantomòrfics monocònics, grup puntual 2. Les propietats òptiques són:  $\alpha = 1.602$ ,  $\beta = 1.614$ ,  $\gamma = 1.636$ ,  $2V = 77^\circ 00'$ , pla dels eixos òptics (010), signe òptic positiu. Grup espacial  $P2_1$ , amb  $a = 9.327(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.355(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.307(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.55^\circ$ ,  $V = 760.79 \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.43 \text{ Mgm}^{-3}$ ; es mesuraren 2432 reflexions independents dins de  $2\theta \leq 60^\circ$ , amb una obertura de registre de  $1^\circ$ ; es van rebutjar 32 reflexions; únicament es corregí el factor de Lorentz-polarització. L'estructura es va resoldre aplicant el programa d'ordinador Multan82; el mapa d'Es calculat a partir d'un grup de fases que es combinaven amb la figura-de-mèrit més alta, va donar màxims de densitat electrònica corresponents a 15 àtoms no hidrògens. Per mitjà d'una síntesi de Fourier de diferències es van localitzar els últims 4 àtoms de carboni, a continuació, es va aplicar un refinament de mínims quadrats amb el programa de ShelX76. Per síntesi de Fourier de diferències es van localitzar tots els àtoms d'hidrògen. La convergència del refinament fou de 0.0602 per a R, i de 0.0583 per a Rw.

## B) NO ESTEQUIOMETRIA I FASES EN FLUORURS, I PROPIETATS CRISTAL·LINES DE CONDUCTORS SUPERIÒNICS.

B. P. SOBOLEV. "No estequiometria en fluorurs inorgànics i fases amb estructura fluorita".

Es presenten els resultats de programes complets d'investigació de quasi 200 diagrames de fases de sistemes de tipus  $MF_m-RF_n$  que comprenen fluorurs de 27 metalls, tals com Na, K, Sc, Y, La i lantànids, Zr, Hf,

Th i U. Es formen nombroses fases no estequiomètriques (dissolucions sòlides heterovalents) amb estructures específiques parcialment desordenades. Aquestes fases cristal·litzen principalment en dos tipus estructurals:  $\text{CaF}_2$  (49%) i  $\text{LaF}_3$  (25%), i conserven la seva forma monocristal·lina després de refredar. Les fases de fluorurs no estequiomètriques, formades en els sistemes  $\text{MF}_2\text{-RF}_3$  i  $\text{MF-RF}_3$ , són d'interès especial ja que són una família nova de fluorurs inorgànics amb defectes estructurals controlats i característiques físiques variables en un ampli espai. Hom considera les principals direccions actuals que permeten preveure aplicacions pràctiques d'aquestes fases no estequiomètriques de fluorita amb objectius tecnològics.

V. B. ALEXANDROV. "Estudis de difracció de neutrons i de raigs X de fases no estequiomètriques de fluorites  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $R = \text{Ln}, \text{Y}$ )".

Un nombre de dissolucions sòlides desordenades tipus fluorita es van refinar mitjançant síntesi de mínims quadrats i de Fourier de diferències, utilitzant dades de difracció de raigs X i de neutrons sobre monocristalls. Es va veure que tots els defectes aniónics eren localitzats en punts de simetria determinats del grup espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ : vacants a les posicions 8c, anions implantats a les posicions 32f i 48i (estadísticament ocupades fins a 1/8 i 1/12 respectivament). Anions a 32f tenen la mateixa longitud d'enllaç que les posicions anióniques fluorítiques principals (8c), però les posicions 48i són escurçades un 12%. Les tres posicions anióniques tenen diferents números de coordinació en relació amb els cations (4, 3 i 2 respectivament). La formació de defectes és d'influència significativa sobre algunes propietats físiques dels cristalls.

P. P. FEDOROV. "Associació de defectes puntuals en dissolucions sòlides no estequiomètriques tipus fluorita,  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ".

S'ha fet una revisió del problema dels cluster en dissolucions sòlides de trifluorurs de terres rares ( $\text{RF}_3$ ), en difluorurs ( $\text{MF}_2$ ) amb estructura tipus fluorita. Hom ha considerat els models de clusters proposats, i els tipus de cluster més verossímils per a les diferents combinacions de  $\text{RF}_3$  i  $\text{MF}_2$  al mateix temps que problemes de percolació per aquestes dissolucions sòlides. Es formulen algunes direccions perspectives per futurs estudis.

L. P. OTROSHCHENKO, V. B. ALEXANDROV, L. A. MURADYAN, B. A. SARIN i B. P. SOBOLEV. "Estudi per difracció de neutrons dels caràcters dels ions fluorur incorporats a les dissolucions sòlides de  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ".

L'estudi estructural de cristalls de  $Ba_{0.78}Nd_{0.22}F_{2.22}$ ,  $Ba_{0.73}Pr_{0.27}F_{2.27}$ ,  $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ ,  $Ba_{0.50}Ce_{0.50}F_{2.50}$  per difracció de neutrons s'ha fet quan els R tenen aproximadament radis iònics iguals. El mecanisme d'incorporació d'un ió  $F^-$  a dissolucions sòlides amb estructura fluorita es considera quan el contingut de terres rares x canvia de  $x = 0.22$  a  $x = 0.5$ . Es troba que en compostos amb  $x < 0.30$  la posició i està ocupada amb ions fluorur en l'eix binari, mentre que en compostos amb  $x > 0.30$  les posicions i- i f- estan ocupant simultàniament en els eixos binari i ternari.

E. A. KRIVANDINA. "Preparació de monocristalls de materials fluorurs multicomponents amb estructura de tipus fluorita".

Es proposa una revisió del desenvolupament de la recerca sobre el creixement de monocristalls de fluorurs. Els inconvenients bàsics de la tecnologia de buit s'indiquen i es mostren els avantatges de la cristallització en atmosfera de fluor, utilitzada a l'Institut de Cristal·lografia de Moscou. Es discuteixen característiques específiques de l'obtenció de monocristalls de materials fluorurs de component binari. Es demostra que les propietats dels cristalls crescuts (espectre de transmissió, conductivitat elèctrica, densitat de dislocacions i altres) depenen significativament de les condicions de creixement.

A. K. IVANOV-SHITZ i S. Kh. AITYAN. "Simulació de la dinàmica molecular de conductors superiònics  $BaF_2$ ".

Les característiques específiques de les propietats termodinàmiques i cinètiques i de l'estructura cristal·lina del  $BaF_2$  s'estudien per simulació de la dinàmica molecular. Els resultats obtinguts evidencien la transició de fases a l'estat superiònic. Aquesta transició de fase va acompanyada de canvis de les funcions de distribució radial. Els factors Debye-Waller a la fase de baixa temperatura estan d'acord amb els obtinguts per dades de difracció de neutrons. La constant de autodifusió dels fluorurs és aproximadament  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s en estat superiònic.

T. S. CHERNAYA, L. A. MUREDYAN i V. I. SIMONOV. "*Caracters estructurals que causen conductivitat iònica diferent en RbNbWO i TiNbWO*".

A temperatures per sota de 330 K i 260 K, RbNbWO i TiNbWO tenen polaritat elèctrica, mentre que en escalfarlos sofreixen una transició de fase peculiar de tipus superconductor ferroelèctric-iònic. Cristalls de TiNbWO presenten una polarització espontània significativament més alta en la fase ferroelèctrica de baixa temperatura així com també una conductivitat iònica més alta en l'estat superiònic d'alta temperatura, en comparació al rubidi-tungsté-niobat. Dades experimentals de difracció de neutrons s'obtingueren a temperatures de 420 K i 572 K, que superen el punt de transició de fase. Es va establir que els esquelets d'ambdós compostos tenen pràcticament geometria idèntica, mentre que l'ordenament dels àtoms de Rb i de Ti en octàedres iguals difereixen significativament. El catió Rb es localitza en el centre de l'octàedre, mentre que el catió Ti està desplaçat 0.6 Å del centre cap a una cara de l'octàedre i estadísticament ocupa vuit llocs que corresponen a dos llocs cristal·logràficament independents en el grup espacial Fd2m.

A. K. IVANOV-SHITZ. "*Conductors superiònics amb desordre estructural intrínsec i impureses induïdes*".

Aquest article és un sumari dels resultats de la recerca sobre les propietats sòlid-electrolit de conductors superiònics sintetitzats a l'Institut de Cristal·lografia de Moscou. Hom ha trobat nous conductors de sodi i liti amb estructures intrínscament desordenades en fosfats, silicats i germanats. Les dissolucions sòlides amb estructura de fluorita en sistemes  $MF_2-RF_3$  (M = Ca, Ba, Sr; R = elements de terres rares) són electrolits sòlids amb desordre estructural induït per impureses.

### C) MACROMOLÈCULES.

B. K. VAINSHTEIN. "*Estat actual i perspectives de la cristal·lografia de raigs X en proteïnes*".

Es consideren les realitzacions i principals possibilitats de l'anàlisi per raigs X de proteïnes. Es fa una descripció detallada de l'estructura de Lu-

*pinus luteus* leghemoglobina i del mecanisme d'enllaç d'oxigen per aquesta proteïna. S'efectua l'anàlisi de l'estructura de la llevadura inorgànica pirofosfatasa (*Saccharomyces cerevisiae*). Es fa l'estudi de l'estructura d'alta resolució de cinc proteïnes de la família de ribonucleases microbianes i de fongs. Es dona la descripció de la determinació de l'estructura de proteïnes complexes – catalases de diferents fonts: *Penicillium vitale* (p. m. 240 kDa), *Thermus thermophilus* (p. m. 210 kDa), *Micrococcus lysodeikticus* (p. m. 240 kDa). Els resultats obtinguts permeten explicar el mecanisme de les reaccions enzimàtiques catalitzades per aquestes proteïnes.

J. A. SUBIRANA. "Recerca en el grup de Química Macromolecular de Barcelona".

El grup de Química Macromolecular s'establí al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Politècnica de Catalunya fa vint anys, conjuntament amb el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, que ha donat suport al grup en diferents nivells durant aquest temps. En aquest període s'han produït unes 230 publicacions i han obtingut el títol de doctor (PhD) 41 estudiants treballant dins del grup. Un 80% d'ells tenen actualment llocs acadèmics. El grup s'ha concentrat en estudis estructurals tals com microscòpia electrònica, espectroscòpia d'infraroig, calorimetria i, més específicament, en difracció de raigs X. Hom disposa d'alguns generadors amb cambres de baix angle i diafragmes especials. L'adquisició més recent ha estat un generador GX-21 d'ànode rotatori amb un difractòmetre automàtic CAD4. Les línies generals de recerca es descriuen en la conferència juntament amb alguns exemples del treball actual.

X. DE LA CRUZ i I. FITA. "Evaluació de l'"energia lliure" per interaccions no covalents en estructures de proteïnes".

L'energia lliure d'hidratació i els potencials de força mitjana observats en estructures de proteïnes poden reproduir-se utilitzant superfícies accessibles (Lee i Richards, 1971) i de contacte (Chothia, 1984) per descriure les interaccions no covalents dissolvent-àtom i àtom-àtom respectivament. Un algorisme d'ordinador per calcular i optimitzar l'extensió de les superfícies anteriors en una molècula, que són accessibles als àtoms del dissolvent o en contacte amb àtoms que no són del dissolvent, ha estat imposat com nova restricció en una versió modificada del programa de refinament per mínims quadrats de Hendrickson i Konnert (1980). Aquesta informació pot utilitzar-se ja sigui com a dades addicionals durant el refinament



crystal·logràfic de raigs X o, independentment, en l'anàlisi i modelació de les estructures moleculars. L'algorisme sembla molt adequat per a estudiar l'estructura i les interaccions de proteïnes i àcids nuclèics.

J. TORMO, I. FITA, O. KANZLER i D. BLAAS. "*Cristal·lització i determinació estructural del fragment Fab d'un anticòs Rhinovirus humà*".

Des que nostre grup decidí l'estudi estructural de proteïnes per difracció de raigs X, l'any 1986 hem obtingut cristalls aptes per a l'anàlisi de raigs X d'alta resolució de dues proteïnes diferents: la catalana HPII de *Escherichia coli* i un fragment Fab d'un anticòs monoclonal dirigit contra el serotip 2 de *Rhinovirus* humà. L'any 1990 s'ha resolt l'estructura tridimensional del fragment Fab a una resolució de 3.00 Å. Aquesta és la primera estructura d'una proteïna resolta per difracció de raigs X a Espanya.

N. VERDAGUER, I. FITA i J. A. SUBIRANA. "*Estructura molecular del dipèptid L-Arg-L-Ser. AcH*".

L'estructura cristal·lina de l'acetat del dipèptid L-arginil-L-serina s'ha determinat per difracció de raigs X. Els cristalls són ròmberics, grup espacial P2<sub>2</sub>,<sub>2</sub>,<sub>1</sub>. La unitat asimètrica conté una molècula de pèptid, una molècula d'acetat i dues molècules d'aigua. El pèptid es troba en forma zwitteriònica amb els grups amino terminal i guanidini de l'arginina protonats i el carboxilat terminal desprotonat. La cadena principal presenta una conformació estesa  $\phi_2 = -159,8^\circ$ . La cadena lateral d'arginina mostra un desordre que es tradueix en dues conformacions diferents amb un 50% d'ocupació cada una. Una de les conformacions és completament estesa, tots els angles  $\chi$  són trans. L'altra conformació: t, g<sup>+</sup>, t, g<sup>-</sup> no ha estat descrita fins ara. Sembla que aquesta conformació de la cadena lateral queda més afavorida pel tipus d'empaquetament en el cristall.

L. TABERNERO. "*Complexos d'oligonucleòtids amb pèptids*".

Hom ha intentat preparar diversos co-cristalls d'alguns dodecadesoxinucleòtids junt amb octapèptids rics en lisina i en alanina, i hom ha obtingut cristalls de d(CGCAAATTTGGG) més AC-Lys Lys Ala Ala Lys Lys-NHET i també de d(CG<sup>m</sup>CTTTAAAGGG) més Ac-Lys Ala Ala Lys Lys Ala Ala Lys-NHET. Hom publica llurs dades cristal·logràfiques juntament amb alguns resultats preliminars de l'estructura d'aquests complexos.

J. BELLA. "*Refinament de les estructures moleculars i cristal·lines dels polímers utilitzant dades de difracció i restriccions estereoquímiques*".

L'estructura de diverses poliamides ha estat refinada a partir de les dades de difracció de raigs X de fibres utilitzant el mètode de refinament LALS. D'aquesta manera han estat determinades les estructures dels compostos següents: poli ( $\alpha$ , L-aspartat d'isobutil), niló 2/3, niló 2/6 i niló 1,3, de les quals es dóna compte en aquest article.