

3 00572



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

La interacción supramolecular piridinio...piridinio en
la formación de cadenas en tetrahalometalatos de
bispiridinio $[HPy]_2[MX_4]$

Informe de Trabajo Maestría en Ciencias
Química Inorgánica

Q. Juan Ramón Ramírez Ramos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos

Dr. Jesús Valdés Martínez

Dr. Juan Manuel Fernández González

Dr. Sylvain Bernès

M en C. Domingo Salazar Mendoza

Dr. David Morales Morales

Al Instituto de Química de la UNAM en cuyo departamento de Química Inorgánica se realizó este trabajo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Índice

Resumen	1
Introducción	3
I. Antecedentes.	
1. Estructura cristalina y Química supramolecular.....	8
Interacciones Intermoleculares.....	13
Enlaces de hidrógeno.....	17
2. El Sintón tetraclorometalato(2-)-amina protonada.....	27
3. La interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ y los tetraclorometalatos (2-) de bispiridinio.....	32
4. Propuesta del Sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$	36
5. Polimorfismo	37
II. Parte experimental.	
1. Síntesis de los compuestos	42
2. Determinación de las estructuras cristalinas por difracción de Rayos X de monocristal	43
3. Determinación de los parámetros estructurales de las interacciones $\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$	46
III. Resultados	
1. Estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$	49
IV. Discusión	
1. La interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en tetrahalometalatos(II) de piridinos sin sustituir.....	56
2. Definición de parámetros para describir la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.	58
3. La interacción $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}^{\delta-}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , en los tetrahalometalatos(II) de bispiridinio.....	60
4. Características estructurales de la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en piridinos sin sustituir.....	61
5. La interacción $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}^{\delta-}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br y la distancia $\text{N}\cdots$	65
6. La distorsión de la geometría tetraédrica del MX_2 y la distancia $\text{N}\cdots$	66
7. La interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en piridinos metilsustituidos.....	69
8. Forma de las cadenas de tetrahalometalatos de bispiridinio.....	72
9. Conclusiones	77
V. Polimorfismo de $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$	78
VI. Bibliografía	92
Apéndice A Datos del experimento de difracción de RX	94
Apéndice B Resultados de los cálculos de Platon	107
Apéndice C Proyecciones en el plano de los anillos de los piridinos	124

Resumen

Los sintones supramoleculares son arreglos espaciales de grupos funcionales complementarios mediante interacciones intermoleculares. En este trabajo se propone que la interacción intermolecular entre piridinos $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ da lugar a un sintón supramolecular, y que dicho sintón se puede utilizar, junto con el sintón $\text{MCl}_2::\text{HN-R}$, para la construcción de cadenas unidimensionales.

Para probar esta hipótesis se sintetiza el compuesto tetraclorocuprato de bispiridinio, $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$, y se analiza su estructura molecular y cristalina obtenida por difracción de RX de monocristal.

Por otro lado, se estudia la interacción piridinio \cdots piridinio, en las cuatro estructuras descritas para tetrahalometalatos de bispiridinio; $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$, con lo que se logra probar que la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ es un sintón supramolecular que permite construir cadenas unidimensionales.

Se definen, calculan y analizan los parámetros estructurales para describir el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Así mismo, se calculan y analizan los parámetros estructurales de la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ de los cuatro tetrahalometalatos de bispiridiniometilmonosustituídos cuya estructura cristalina se conoce; [4-MeHPy]₂[CuCl₄], [4-MeHPy]₂[CuCl₄], [3-MeHPy]₂[CuCl₄] y [2-MeHPy]₂[CuCl₄]. Con ello se establece que los parámetros estructurales de la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en el caso de piridínios metilmonosustituídos son, en promedio, iguales a los parámetros del síntón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ para los piridínios sin sustituir.

Finalmente se describe la topología de las cadenas encontradas en las ocho estructuras analizadas y las diferencias entre ellas, principalmente entre las cadenas de piridínios sin sustituir y las cadenas de piridínios monosustituídos con metilo.

En el capítulo V se describe la estructura molecular y cristalina del compuesto tetraclorocuprato(II) de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio), [(NH₂)₂(Cl)₂PyH]₂[CuCl₄], y se compara con la del polimorfo descrito por Willett y West.⁵⁰

Introducción

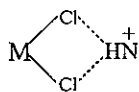
Las propiedades de un sólido cristalino dependen tanto de las moléculas o iones que lo forman como de su orientación en el cristal.¹

El balance de las fuerzas entre las especies químicas que forman un cristal da lugar a la disposición específica de dichas especies en la estructura cristalina.

Es por ello que la comprensión y el control de las interacciones intermoleculares es de suma importancia para la síntesis de cristales con una estructura preconcebida.

La ingeniería de cristales forma parte de la química supramolecular, y estudia las interacciones intermoleculares en las fases cristalinas. En este contexto a un cristal se le considera una supermolécula. Un concepto central en ingeniería de cristales es el de sintón supramolecular. Los sintones supramoleculares son arreglos espaciales de grupos funcionales complementarios mediante interacciones intermoleculares.

Se ha encontrado que algunos tetraclorometalatos $[MCl_4]^{2-}$ de diaminas protonadas $^{\oplus}HN-R-NH^{\oplus}$ forman cadenas en su estructura cristalina.^{2,3} La interacción entre el $[MCl_4]^{2-}$ y $^{\oplus}HN-R-NH^{\oplus}$ para formar la cadena se



establece por el enlace de hidrógeno $MCl_2 \cdots HN$, dicho arreglo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

constituye un sintón ampliamente estudiado.^{2,4} De esta manera se ha alcanzado la conclusión de que es posible formar cadenas con el sintón $MCl_2:::HN$. En la figura I se muestra el esquema supramolecular de las cadenas formadas con el tetraclorometalato(2-) y el dicatión de una diamina protonada mediante el sintón $MCl_2:::HN$.

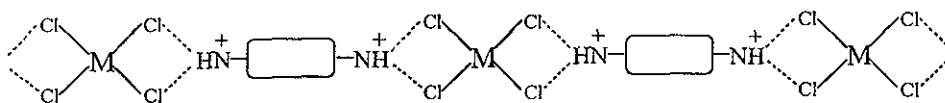


Figura I. Esquema de la cadena supramolecular formada por $[MCl_4]^{2-}$ y $^{\oplus}HN-R-NH^{\oplus}$

En la tabla I se muestra la geometría de las especies que forman las cadenas y su forma.

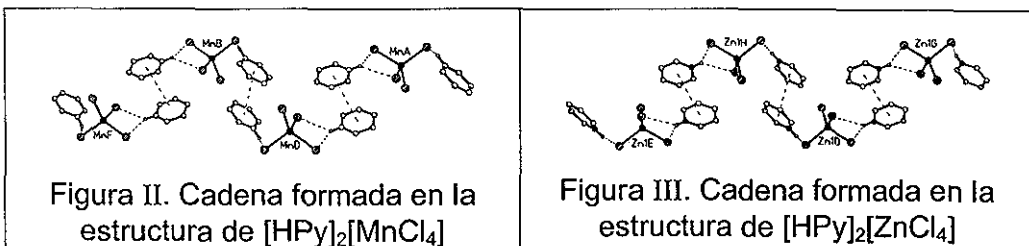
Tabla I. Cadenas formadas por el ensamble diamina protonada-tetracloro metalato.

Geometría del dicatión	Geometría del MCl_4^{2-}	Forma de la cadena	Ejemplo dicatión	Ejemplo MCl_4^{2-}
Plana	Plana	Plana lineal (Listón)	(1) (2) (3)	$PtCl_4^{2-}$ y $PdCl_4^{2-}$
Plana	Tetraédrica	No forma cadena. Forma dímeros	(4)	$CoCl_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$ y $HgCl_4^{2-}$
No plana	Plana	Lineal no plana	(5) (6)	$PtCl_4^{2-}$ y $PdCl_4^{2-}$

Se puede observar que los dicatiónes marcados en la tabla con 1, 4, 5 y 6 son especies moleculares (formadas por enlaces covalentes); mientras

que los dicaciones 2 y 3 son especies supramoleculares, formadas por enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de ácido isonicotínico y dos moléculas de isonicotínamida respectivamente.

Lo anterior muestra que el dicatión que forme cadenas con el $[\text{MCl}_4]^{2-}$ puede ser una especie supramolecular. Varios grupos funcionales sustituidos en la posición 4 de la piridina pueden formar puentes de hidrógeno con otra molécula igual para formar dicaciones supramoleculares. Sin embargo, una piridina protonada sin sustituyentes parece ser capaz de interaccionar con otro piridinio para formar un dicatión supramolecular por medio de una interacción distinta a un enlace de hidrógeno, en este caso una interacción $\pi \cdots \pi$; indicio de esto son las cadenas formadas en las estructuras del tetracloromanganato(2-) de bispiridinio,⁵ $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, figura II, y del tetraclorozincato(2-) de bispiridinio,⁶ $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ figura III. En ellas la disposición de los anillos de piridinio en las dos estructuras mencionadas hace suponer una interacción entre ellos.



Con base en las observaciones resumidas en la tabla I, sobre la formación de cadenas a través de interacciones $\pi \cdots \pi$, en esta investigación se explora la posibilidad de que la interacción $\pi \cdots \pi$ entre anillos de piridinio, la cual se representará como ${}^{\oplus}\text{HPy} \cdots {}^{\oplus}\text{HPy}$, pueda utilizarse como sintón supramolecular, figura IV.

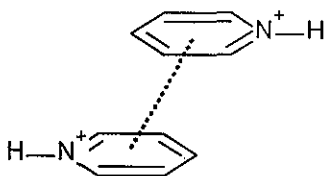


Figura IV Sintón ${}^{\oplus}\text{HPy} \cdots {}^{\oplus}\text{HPy}$.

Objetivos.

En este trabajo, a partir de la hipótesis de que la interacción $\pi \cdots \pi$ entre anillos de piridinio, ${}^{\oplus}\text{HPy} \cdots {}^{\oplus}\text{HPy}$, sirve para formar cadenas, se explora la existencia del sintón ${}^{\oplus}\text{HPy} \cdots {}^{\oplus}\text{HPy}$ y se estudian sus características estructurales.

Para lo anterior se plantea la síntesis de $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ en cuya estructura cristalina se buscará la formación de cadenas mediante la interacción ${}^{\oplus}\text{HPy} \cdots {}^{\oplus}\text{HPy}$ y se analizará la estructura cristalina de compuestos similares en las que el citado sintón pueda encontrarse presente.

I. Antecedentes

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Estructura Cristalina y Química Supramolecular

Una estructura cristalina es el resultado de un sutil balance entre las fuerzas intermoleculares de las especies que la forman. Las propiedades de un material cristalino dependen de su estructura cristalina, por lo que resulta entonces de suma importancia el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el estado cristalino y su control para la síntesis de cristales con estructuras predeterminadas.

Lehn define la química supramolecular como “la química más allá de la molécula”, también la llama la química del enlace intermolecular^{7,8} y haciendo una comparación entre la química molecular y la química supramolecular, propone que las moléculas y las interacciones intermoleculares son en la química supramolecular lo que los átomos y los enlaces covalentes son en la química molecular. En este mismo contexto se puede citar a Dunitz cuando se refiere a un cristal como la supramolécula por excelencia.⁹ De esta manera, una estructura cristalina definida como una red de interacciones intermoleculares es el equivalente supramolecular de una estructura molecular definida como una red de enlaces covalentes. En la actualidad se ha alcanzado un nivel tal en el desarrollo de la química, que el entendimiento del enlace químico y las reacciones químicas permiten planear la síntesis y predecir la estructura aun de moléculas grandes, no así para las interacciones intermoleculares

y el acomodo de las especies químicas en una estructura cristalina, aún no es posible predecir la estructura cristalina a partir del conocimiento de la estructura molecular de los constituyentes.^{10, 11}

La química molecular emplea una gran variedad de métodos para combinar átomos y formar moléculas, la química supramolecular ha desarrollado una metodología correspondiente para combinar moléculas y formar supermoléculas. En estas estrategias la geometría y propiedades energéticas de los diferentes tipos de interacciones intermoleculares se deben tomar en cuenta, tales metodologías y estrategias forman lo que se conoce como ingeniería cristalina,¹² así “la ingeniería cristalina es el equivalente supramolecular de la síntesis orgánica”.¹³

Es importante tener clara la diferencia entre ingeniería de cristales y predicción de la estructura de un cristal. La predicción de la estructura de un cristal requiere de la especificación de geometría molecular, dimensiones de celda y grupo espacial. La ingeniería de cristales es menos precisa, y en general se ocupa de la predicción de la geometría de la red cristalina.

En palabras de Nangia y Desiraju^{14a} “la ingeniería cristalina ha sido creada por los químicos estructurales y los cristalógrafos para un mejor entendimiento de las interacciones no covalentes para el diseño de

nuevos materiales”, consiste de dos componentes principales, análisis y síntesis. “Los conceptos y principios de reconocimiento y la naturaleza de las interacciones que median la construcción supramolecular en el estado sólido constituye el componente analítico mientras el componente sintético consiste de las estrategias empleadas en el diseño de sólidos con topología y propiedades funcionales”. La definición formal propuesta por Desiraju es “la ingeniería de cristales consiste en el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y en la utilización de tal entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”.¹⁵ En la práctica, de acuerdo a Aakerøy y Borovik, “la ingeniería de cristales puede ser cosas diferentes; síntesis, análisis estadístico de datos estructurales, cálculos *ab initio*, etc.”¹⁶

Ya que un cristal es una supramolécula, se considera a la ingeniería de cristales como la estrategia de síntesis supramolecular equivalente a la síntesis orgánica, de esta manera una consecuencia importante es la **identificación de un cristal como un objeto de retrosíntesis.**^{17a}

En 1967 Corey¹⁸ introdujo un formalismo en la síntesis orgánica para analizar el proceso de transformación de las materias primas a los productos, definió a los sintones como unidades estructurales dentro de

las moléculas los cuales pueden ser formados y ensamblados por operaciones sintéticas. El sintón es más pequeño y menos complejo que la molécula que se desea sintetizar y contiene mucha de la conectividad e información estereoquímica requerida para la síntesis de la molécula objeto. El análisis de una molécula compleja en sintones simples se desarrolla a través de una serie lógica de desconexiones de enlaces, a este procedimiento se le llama retrosíntesis.

Entonces, reconociendo a la ingeniería de cristales como la estrategia de síntesis supramolecular, se pueden trasladar los conceptos de análisis retrosintético y sintón a este nivel, de esta manera los sintones supramoleculares son “unidades estructurales dentro de las supermoléculas los cuales pueden ser formados y/o ensamblados por operaciones sintéticas conocidas o probables, considerando las interacciones intermoleculares”.^{19a} Los sintones incorporan el aspecto químico y geométrico del reconocimiento molecular. Resumiendo, los sintones supramoleculares son arreglos espaciales de interacciones intermoleculares entre grupos funcionales complementarios y constituyen el corazón del análisis retrosintético supramolecular.

Interacciones Intermoleculares

Las interacciones intermoleculares son un aspecto fundamental en la formación de un cristal. El criterio más significativo para clasificarlas es respecto a su dependencia de la distancia y su direccionalidad (isotrópicas o anisotrópicas). Típicamente las fuerzas de alcance medio son isotrópicas (no direccionales), generalmente estas fuerzas están limitadas a $C\cdots H$, $C\cdots C$, y $H\cdots H$. Las fuerzas de largo alcance, sin embargo, son electrostáticas y anisotrópicas, e incluyen interacciones heteroatómicas entre N, O, S, Cl, Br, I, raramente F, P, Se o entre cualquiera de estos elementos y carbono o hidrógeno. En el límite, estas fuerzas adquieren algún carácter covalente como en el llamado enlace de hidrógeno fuerte o convencional, el cual se describirá más adelante, por ejemplo $O-H\cdots N$, $O-H\cdots O$, $N-H\cdots N$, $N-H\cdots O$. Las fuerzas iónicas son de muy largo alcance. A continuación se revisarán brevemente las interacciones intermoleculares más relevantes y algunas de sus características.

Fuerzas no Direccionales.

Las más importantes de las fuerzas no direccionales o isotrópicas son las fuerzas de dispersión, su origen es la interacción entre multipolos eléctricos fluctuantes en moléculas adyacentes. Estas fuerzas son de

naturaleza atractiva, son proporcionales al inverso de la sexta potencia de la distancia intermolecular y son proporcionales al tamaño de la molécula, ya que cada átomo o enlace polarizable puede contribuir a la atracción total. Estas fuerzas constituyen una gran proporción de la energía del cristal porque todas las porciones de la molécula están incluidas en ella. Las fuerzas repulsivas, a veces llamadas fuerzas de intercambio-repulsión, balancean las fuerzas de dispersión. Las fuerzas dispersivas son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia entre moléculas. Ambas fuerzas, repulsivas y de dispersión, son comúnmente llamadas fuerzas de van der Waals.

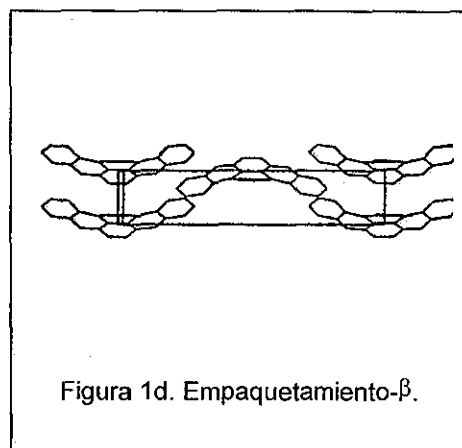
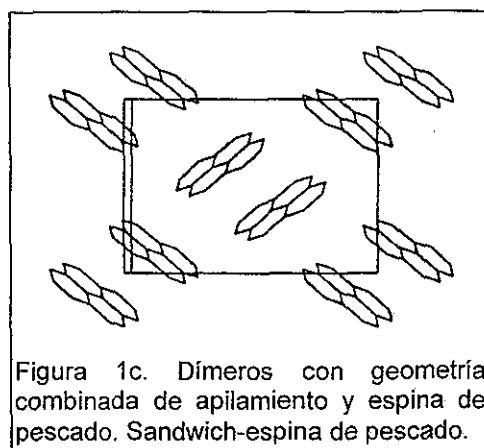
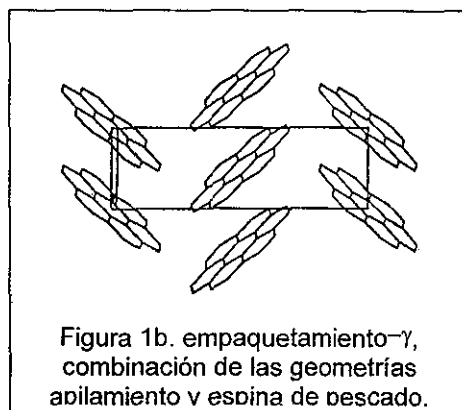
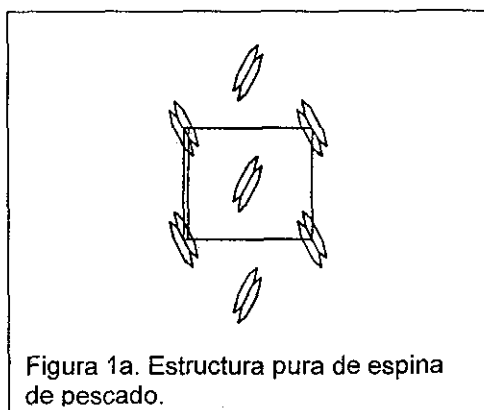
Ya que todos los átomos en una molécula con carbono e hidrógeno pueden participar en interacciones de van der Waals, estas fuerzas están asociadas con interacciones $C\cdots H$, $C\cdots C$, y $H\cdots H$. La importancia relativa de estas interacciones en un cristal específico depende de la relación C:H de la composición de las moléculas. En compuestos aromáticos la razón C:H es usualmente más grande que en los compuestos alifáticos. Los compuestos aromáticos tienen mayor tendencia a apilarse que los alifáticos ya que el apilamiento produce un gran número de interacciones $C\cdots C$.²⁰ El apilamiento es especialmente favorecido cuando alguno de los anillos es deficiente en electrones.²¹

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las interacciones de tipo C···H también son muy importantes en una amplia variedad de compuestos aromáticos y en menor grado en compuestos alifáticos. Para compuestos aromáticos planos el empaquetamiento debido a estas interacciones resulta en una geometría en "forma de T" llamada estructura de espina de pescado (herringbone^{12,17b}) como en la estructura de la figura 1a.

El entendimiento de las fuerzas de apilamiento y de las que producen geometrías de espina de pescado que se presentan en todos los tipos de cristales de compuestos aromáticos permiten dividir a los hidrocarburos aromáticos fusionados en cuatro categorías^{17b} que se ilustran en la figura 1: (a) la estructura pura de espina de pescado (naftaleno, antraceno) contiene moléculas vecinas cercanas las cuales están relacionadas sólo por la geometría en T y tiene el eje cristalográfico más corto en un intervalo de 5.4 a 8.0 Å; (b) el grupo del coroneno se designa como empaquetamiento-γ el cual contiene ambas geometrías, apilamiento y espina de pescado. El intervalo del eje cristalográfico más corto para este grupo está entre 4.6 y 5.4 Å; (c) otro grupo de estructuras con el eje más corto mayor a 8.0 Å se encontró que también exhibe ambas geometrías; espina de pescado y apilamiento, pero aquí se observan dímeros moleculares. Este grupo se ejemplifica por el pireno y perileno y

se le designa la estructura de sandwich-espina de pescado; (d) los hidrocarburos planos no cristalizan de manera que sólo las interacciones de apilamiento se encuentran entre vecinos cercanos, tal posibilidad existe para moléculas en forma de taza parecidas al tribenzopireno. Esta categoría se designa como empaquetamiento- β y tiene su eje corto menor a 4.2 Å.



Existen estructuras cristalinas en las que un grupo C-H ácido (por ejemplo un alquino) presenta contactos cercanos con sistemas

conjugados π . Estos contactos son llamados enlaces de hidrógeno $C-H\cdots\pi$ o $C-H\cdots C$, análogos a los enlaces de hidrógeno $O-H\cdots\pi$ o $O-H\cdots C$, vistos de otra forma son el caso extremo de las manifestaciones de las interacciones $C\cdots H$ de espina de pescado, esta interacción todavía es un asunto de investigación.²²

Fuerzas Direccionales.

Enlaces de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno es la interacción direccional más importante responsable de la construcción supramolecular. La investigación sobre enlaces de hidrógeno es amplísima, en este apartado se mencionarán sólo algunos aspectos básicos.

El enlace de hidrógeno es una interacción aceptor-donador en la que intervienen específicamente átomos de hidrógeno. De acuerdo con Pimental y McClellan²³ se utilizan las letras A y B para representar los átomos donador y aceptor de hidrógeno por analogía con el ácido de Brønsted el cual es un donador de protones y la base la cual es un aceptor de protones. Sin embargo, hay una distinción fundamental entre donación de protón y enlace de hidrógeno, como es señalado por Arnett y Mitchell.²⁴ El enlace de hidrógeno se forma cuando la electronegatividad

de A relativa a H en un enlace covalente A–H es tal que se sustrae electrones y se produce la desprotección parcial del protón. Para interactuar con este enlace donador A–H, el aceptor B debe tener pares de electrones solitarios o electrones polarizables π .

El término enlace de hidrógeno se aplica a una amplia gama de interacciones. En cuanto a la energía, los enlaces de hidrógeno muy fuertes se asemejan a algunos enlaces covalentes, mientras los enlaces de hidrógeno muy débiles se acercan mucho a las fuerzas de van der Waals. La mayoría de los enlaces de hidrógeno se encuentran entre estas dos categorías, enlaces de hidrógeno fuertes y débiles, los cuales se describirán en la sección siguiente.

Categorías de Enlaces de Hidrógeno.

Los tres tipos de enlace de hidrógeno descritos en esta sección son los definidos por Jeffrey.²⁵ Los prototipos de cada categoría tienen propiedades claramente distintas, aunque no hay una clara delimitación entre estas categorías. Las fallas para reconocer las diferencias entre categorías ha conducido a concepciones erróneas en el pasado. Por ejemplo, que los enlaces de hidrógeno son casi siempre lineales y que la distancia entre los átomos donador A y receptor B debe ser menor que la suma de los radios de van der Waals de A y B. Mientras éstas son

propiedades que están asociadas con enlaces de hidrógeno fuertes, ellas no necesariamente aplican a enlaces de hidrógeno débiles.

Las energías de los enlaces de hidrógeno que van de 14 a 40 kcal mol⁻¹ para los enlaces fuertes, de 4 a 15 kcal mol⁻¹ para enlaces moderados y de 1 a 4 kcal mol⁻¹ para enlaces débiles son evidencias de un intervalo amplio de interacciones interatómicas que son observadas para enlaces iónicos y covalentes o fuerzas de van der Waals. Los enlaces de hidrógeno moderados y débiles son interacciones muy suaves con constantes de fuerza de elongación y flexión de un orden de magnitud menor que los enlaces covalentes.

Enlaces de hidrógeno fuertes.

Los enlaces de hidrógeno fuertes están formados por grupos en los cuales hay una deficiencia de la densidad electrónica en el grupo donador, por ejemplo, $-O^+-H$, $>N^+-H$, o un exceso de densidad electrónica en el grupo aceptor, por ejemplo, F^- , ^-O-H , ^-O-C , ^-O-P , $^-N<$. A esta categoría también se le refiere como enlace de hidrógeno iónico o enlace de hidrógeno asistido por carga.²⁶

Los enlaces de hidrógeno fuertes también ocurren cuando la configuración y conformación de una molécula es tal que fuerza a los

grupos neutros donador y aceptor a un acercamiento mayor al normal. A esta situación se le conoce como enlace de hidrógeno forzado. Las características de los distintos tipos de enlaces de hidrógeno se encuentran resumidas en la tabla 1.

Enlaces de hidrógeno moderados.

Los enlaces de hidrógeno moderados están formados generalmente por grupos donador y aceptor neutros como; $-O-H$, $>N-H$, $O<$, $C=O$, $N<$, en los cuales el átomo donador A tiene electronegatividad relativamente mayor que la del átomo de hidrógeno y los átomos aceptores B tienen un par de electrones no compartido. Estos son los enlaces de hidrógeno más comunes en química y en la naturaleza. Pueden ser considerados como enlaces de hidrógeno normales, siendo excepciones minoritarias las otras dos categorías. Ellos son componentes importantes y esenciales de la estructura y función de las moléculas biológicas.

Enlaces de hidrógeno débiles.

Los enlaces de hidrógeno débiles se forman cuando el hidrógeno está enlazado covalentemente a un átomo ligeramente más electronegativo que él, como en $C-H$, $Si-H$, o cuando el grupo aceptor en lugar de pares solitarios de electrones tiene electrones π , tales como $C\equiv C$ o un anillo aromático. Aunque el F es un átomo muy electronegativo se ha

observado que los grupos F-C o F-S son aceptores débiles. Estas interacciones tienen energías y geometrías similares a aquellas de complejos de van der Waals, y son diferenciadas de estas últimas por un carácter direccional.

Para definir la geometría de un enlace de hidrógeno son necesarias tres cantidades escalares. Estas son la longitud del enlace covalente A-H, la longitud del enlace de hidrógeno H...B y la distancia de enlace de hidrógeno A...B. Estas cantidades definen el ángulo del enlace de hidrógeno A-H...B. Sólo en los enlaces de hidrógeno fuertes este ángulo es cercano a 180°, para enlaces de hidrógeno moderados y débiles en cristales, el ángulo fácilmente se aleja de la linealidad.²⁷

En la tabla 1 se muestran las propiedades de las clases de enlaces de hidrógeno.

Tabla 1. Propiedades de los enlaces de hidrógeno fuertes, moderados y débiles.

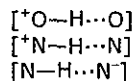
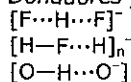
	Fuerte	Moderado	Débil
Interacción	Covalente	Electrostático	Electrostático
A—H···B	principalmente	principalmente	
	A—H \approx H···B	A—H < H···B	A—H << H···B
Longitud de enlace			
H···B (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
A···B (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulos de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Energía de enlace			
(kcal mol ⁻¹) ^a	14-40	4-15	<4
IR relativo ν_s			
desplazamiento	25%	10-25%	<10%
vibracional (cm ⁻¹)			
H ¹ desplazamiento			
químico a bajo campo			
(ppm)	14-22	<14	—
Ejemplos	Dímeros en fase gaseosa con ácidos fuertes ó bases fuertes Sales ácidos Esponjas de protones Seudohidratos Complejos HF	Acidos Alcoholes Fenoles Hidratos Todas las moléculas biológicas	Dímeros en fase gaseosa con ácidos y bases débiles Componentes menores de enlace de tres centros C—H···O/N O/N—H··· π

^a De Emsley²⁸

Tabla 2. Grupos funcionales que forman enlaces de hidrógeno.

Enlaces de hidrógeno fuertes

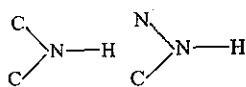
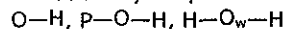
Donadores y aceptores



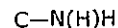
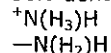
- Ion bifluoruro de hidrógeno simétrico.
- Aniones en aductos fluorados HF.
- Aniones de hidrógeno orgánico, hidrógeno de fosfatos y sulfatos, hidrógeno de iones carboxilato.
- Iones hidroxonio, pseudohidratos.
- Esponjas de protones.
- Bicarbonato.

Enlaces de hidrógeno moderados

Donadores y aceptores



Sólo donadores



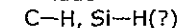
Sólo aceptores



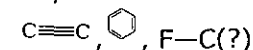
- Agua, hidratos, alcoholes, ácidos carboxílicos, fenoles, carbohidratos, oligo y polisacáridos nucleósidos, nucleótidos, ácidos nucleicos.
- Aminas secundarias, amidas, carbamatos, hidrazidas, purinas, pirimidinas, barbituratos, nucleósidos, nucleótidos, pépticos, proteínas, (cadena principal y cadena lateral).
- Sales de amonio.
- Aminoácidos zwitterion.
- Cisteína.
- Proteínas (cadena lateral, ácidos nucleicos (pH bajo).
- Aminas primaria, pirimidinas, purinas, barbituratos.
- Éteres, carbohidratos, oligo y polisacáridos, (anillo y oxígenos glicosídico).
- Carboxilatos, aminoácidos zwitterion.
- Acidos carboxílicos, cetonas, ésteres, N-oxidos, pirimidinas, purinas, nucleósidos, nucleótidos, ácidos nucleicos, péptidos proteínas (cadena principal).
- Oxianiones, nitratos, cloratos, sulfatos, fosfatos
- Aminas terciarias.
- Purinas, pirimidinas, barbituratos, nucleósidos, nucleótidos, ácidos nucleicos.
- Compuestos nitro aromáticos.
- Metionina.

Enlaces de hidrógeno débiles

Donadores



Aceptores



Enlace de hidrógeno C–H···Cl.

La existencia del enlace de hidrógeno C–H···Cl ha sido materia de discusión desde que Glasstone lo propuso por primera vez,²⁹ Aakeröy y colaboradores demostraron mediante una investigación estadística en la Cambridge Structural Database (CSD), que “el enlace de hidrógeno C–H···Cl es un fenómeno universal y no está restringido a una categoría específica de compuestos”.³⁰ En el estudio estadístico mencionado se analizaron dos casos, cuando el cloro aceptor no tiene carga C–H···Cl⁰ y cuando es un ion cloruro C–H···Cl⁻, Para el caso C–H···Cl⁰ la distancia H···Cl⁰ se encuentra entre 2.9 y 3.1 Å y la mayoría de los contactos tienen una distancia mayor a la suma de los radios de van der Waals ($R_H=1.2 \text{ Å}$ y $R_{Cl}=1.75 \text{ Å} \Rightarrow R_H+R_{Cl}=2.95 \text{ Å}$). Una investigación más detallada de la situación C–H···Cl⁰, muestra que cuando el grupo aceptor es Cl⁰–C el máximo de la distancia H···Cl⁰ se desplaza fuera de la suma de los radios de van der Waals. Para la interacción C–H···Cl⁻ en la mayoría de las estructuras en las que se encuentra, la distancia H···Cl⁻ tiene un valor en el intervalo de 2.7 y 3.0 Å, una gran parte de este intervalo coincide con la suma de los radios de van der Waals y aunque muchos de los contactos de las estructuras investigadas quedan fuera de él, presentan una

dependencia angular bien definida, el ángulo C-H...Cl⁻ tiende a ser lineal. Las características mencionadas se resumen en la tabla 3. Así, para todos los casos posibles el cloruro se comporta como un aceptor del enlace de hidrógeno, pero la fuerza de la interacción depende de la densidad de carga sobre el cloruro.

Tabla 3. Características de los enlaces de hidrógeno C-H...Cl observados.

Enlace	D (H...Cl) en Å	Ángulo C-H...Cl
C-H...Cl ⁰	2.9-3.1	La mayoría se encuentra entre 130°-180°
C-H...Cl ⁻	2.7-3.0	La mayoría se encuentra entre 160°-180°

Fuerzas direccionalmente débiles.

En muchos sentidos estas fuerzas son las más problemáticas en el estudio de la ingeniería de cristales. Cuando las estructuras cristalinas están controladas por fuerzas no direccionales (benceno, naftaleno), los argumentos geométricos tienden a dominar y las estructuras son de empaquetamiento compacto. Los efectos de volumen, forma y tamaño son importantes y estas estructuras son fáciles de modelar computacionalmente. En el otro extremo, una clase de estructuras cristalinas que están determinadas completamente por fuerzas fuertemente direccionales, como enlaces de hidrógeno O-H...O o N-H...O, también son fáciles de entender (hielo, ácido trimésico), aunque

no necesariamente fáciles de predecir. Sin embargo, estas dos situaciones son los extremos de un continuo estructural y muchas estructuras incluyen interacciones de fuerzas direccionalmente débiles. A veces estas fuerzas se parecen y se mezclan con el fondo isotrópico de las fuerzas de van der Waals, mientras en otras situaciones, cuando son numerosas, son capaces de controlar decisivamente el empaquetamiento cristalino. En otros casos, incluso son capaces de distorsionar el andamiaje de fuerzas fuertemente direccionales. Puesto que estas fuerzas son de largo alcance, sus efectos son difíciles de predecir. Las fuerzas que pueden ser clasificada como direccionalmente débiles incluyen enlaces de hidrógeno C-H...O y C-H...N, los complementarios O-H...C y N-H...C, interacciones de átomos de halógenos tales como (Cl, Br, I)...(Cl, Br, I), (Cl, Br, I)...(N, O, S) y C-H...Cl, también interacciones de átomos de los calcógenos (S, Se)...(S, Se).

Interacciones entre átomos de halógenos.

Se conoce desde hace tiempo que los halógenos Cl, Br y I forman entre ellos contactos cortos de no enlace en los cristales. Estos contactos no sólo se manifiestan claramente en las estructuras de estos elementos, también son de importancia histórica en ingeniería de cristales porque forman la base de la llamada "regla del cloro de los 4 Å" enunciada por

Schmidt para compuestos planos dicloroaromáticos.³¹ La naturaleza de estas interacciones todavía es algo desconocida. Price ha sostenido que estos contactos cortos son el resultado de átomos que adquieren forma elipsoide (anisotropía),³² mientras otros han mantenido que hay una fuerza atractiva específica entre átomos de halógeno en cristales.³³ Ciertamente la polarización atómica es un factor importante, porque la eficacia de estas interacciones disminuye en el orden $I \cdots I > Br \cdots Br > Cl \cdots Cl$. Adicionalmente, los halógenos yodo, bromo y cloro forman interacciones direccionales con átomos de oxígeno.

2. El Sintón tetraclorometalato(2-)-amina protonada

El enlace de hidrógeno bifurcado entre una amina protonada con dos de los cloruros de un tetraclorometalato, figura 2, es un ensamble molecular que constituye un sintón.^{2,4}

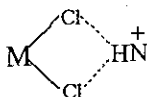


Figura 2. Sintón $MCl_2 \cdots HN^+$

Se pensaba que este enlace de hidrógeno bifurcado también llamado enlace de hidrógeno de tres centros era inusual.³⁴ Una búsqueda de este patrón de enlace de hidrógeno en la CSD mostró que se encuentra en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

muchas estructuras con una amplia variedad de funcionalidades químicas,³⁵ y que también presentan el enlace de hidrógeno $MBr_2:::HN$.

Las especies MCl_4^{2-} y MBr_4^{2-} pueden formar enlace de hidrógeno bifurcado, y además pueden presentar bifuncionalidad para formar el sintón de la figura 2, y dar lugar a la especie de la figura 3, la cual se ha utilizado como un bloque de construcción supramolecular,

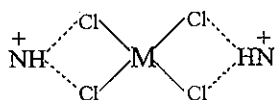


Figura 3. Bloque de construcción en el que se forma dos veces el sintón $MCl_2:::HN$ Utilizando la característica antes mencionada de las especies MCl_4^{2-} en combinación con diaminas protonadas se han sintetizado diferentes arquitecturas supramoleculares que contienen el esquema molecular de la figura 4.

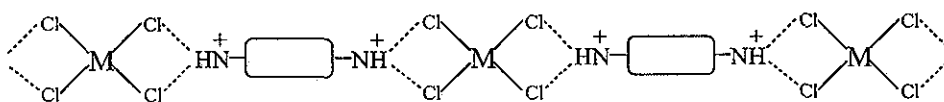


Figura 4. Cadena supramolecular ensamblada con diaminas protonadas y el bloque de la figura 3.

La topología de estas redes depende tanto de la geometría del anión MCl_4^{2-} como de la geometría del dicatión, a continuación se muestran algunos ejemplos.

El dicatión 4,4'-bipiridinio de la figura 5, $[4,4'-H_2bipy]^{2+}$, que es una especie plana, ha sido muy utilizado³⁶ para formar el bloque de

construcción como el mostrado en la figura 3, con este dicatión se han empleado varios metales en la especie MCl_4^{2-} para la preparación de sales $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}]_2[MCl_4]$.

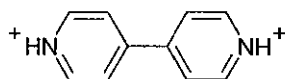


Figura 5. Dicatión 4,4'-bipiridinio

El $PtCl_4^{2-}$ y $PdCl_4^{2-}$ tienen una geometría plana cuadrada y ambos producen polímeros en forma de listón, figura 6, con el esquema de la figura 4. El ion 4,4'-bipiridinio con especies MCl_4^{2-} de Co, Zn y Hg de geometría tetraédrica forma dímeros cíclicos con la estructura de la figura 7, estos dímeros presentan un empaquetamiento de espina de pescado, figura 8.^{36,37}

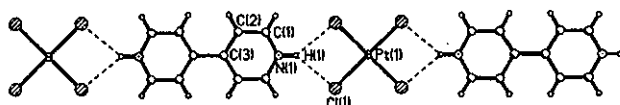


Figura 6. Listón de $[4,4'\text{-bipiridinio}][PtCl_4]$

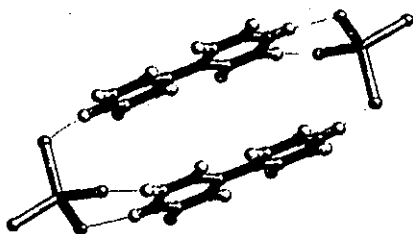


Figura 7.
Dímero de $[4,4'\text{-bipiridinio}][MCl_4]$

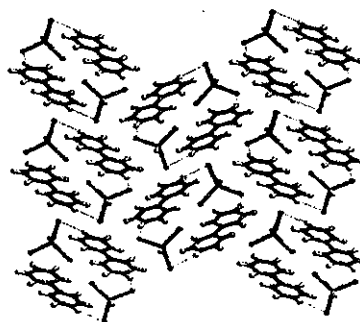


Figura 8.
Empaquetamiento de dímeros de $[4,4'\text{-bipiridinio}][MCl_4]$

En los ejemplos anteriores el dicatión de la diamina protonada es el mismo, 4,4'-bipiridinio, una molécula plana, y se ha observado el efecto tanto de la geometría plana cuadrada como de la tetraédrica distorsionada de las especies MCl_4^{2-} en la estructura supramolecular de $[4,4'\text{-bipiridinio}]_2[MCl_4]$.

Para apreciar el efecto de la geometría de la diamina protonada, a continuación se muestran estructuras con el dianión $PtCl_4^{2-}$, y varias diaminas protonadas cuya geometría no es plana.

Con el dianión $PtCl_4^{2-}$, plano, y los cationes 4,4'-bipiperidinio y piperazinio, Figura 9 y 10, respectivamente, se obtienen cadenas (lineales más no planas) con el esquema de la figura 4.

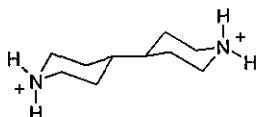


Figura 9. Dication 4,4'-bipiperidinio

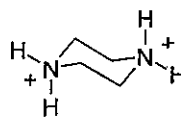


Figura 10. Dication piperazinio

En ambos casos, las cadenas ya no son planas como en la estructura con 4,4'-bipiridinio. Las más alejadas de la planaridad son las formadas con el catión piperazinio.

Para formar una unidad supramolecular diamina y ensamblar listones del tipo de la figura 4, Orpen y colaboradores, utilizaron el ácido isonicotínico

y la isonicotinamida para formar a través de un enlace de hidrógeno los dicatiónes³ de las figuras 11 y 12 respectivamente.

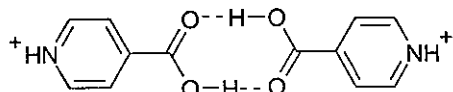


Figura 11.

Dicación diamina formado por el ensamble de dos moléculas de ácido isonicotínico figura 11, e isonicotinamida, figura 12.

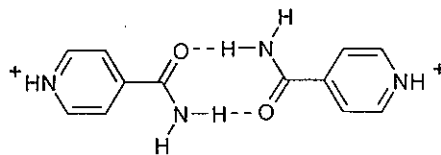


Figura 12

En ambos casos, se obtuvieron con el PtCl_4^{2-} listones con la arquitectura del esquema 4. Sin embargo, en la formación del dicatión con ácido isonicotínico se incluyeron dos moléculas de agua para dar lugar a la unidad de la figura 13.

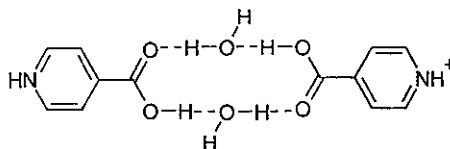


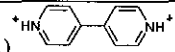
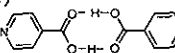
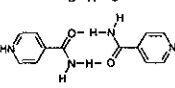
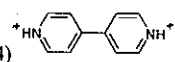
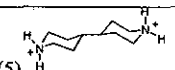
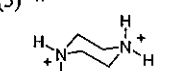
Figura 13. Dicación diamina formado por el ensamble de dos moléculas de ácido isonicotínico.

En la tabla 4 se resumen las estructuras formadas por el ensamble entre la diamina protonada y el tetraclorometalato.

El hecho de que el dicatión (fig. 11, 12 y13) se pueda formar por el ensamble de dos piridinios a través de grupos sustituyentes en la posición cuatro capaces de establecer enlaces de hidrógeno con otra molécula da lugar a diversas posibilidades de diseño, ya que existen varios grupos que sustituidos en la posición 4 podrían realizar un ensamble similar a los de

las figuras 11, 12 y 13. Sin embargo, lo que resulta más importante es la posibilidad de que el piridinio por sí solo, sin sustituyentes en la posición 4, o en alguna otra, pudiera efectuar un ensamble con otro piridinio por algún mecanismo de interacción de los anillos aromáticos .

Tabla 4. Resumen de estructuras formadas por el ensamble diamina protonada-tetracloro metalato

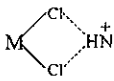
Geometría del dicatión	Geometría del MCl_4^{2-}	Forma de la cadena	Ejemplo Dicación	Ejemplo MCl_4^{2-}
Plana	Plana	Plana lineal (Listón)	(1)  (2)  (3) 	$PtCl_4^{2-}$ y $PdCl_4^{2-}$
Plana	Tetraédrica	No forma cadena. Forma dímeros	(4) 	$CoCl_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$ y $HgCl_4^{2-}$
No plana	Plana	Lineal no plana	(5)  (6) 	$PtCl_4^{2-}$ y $PdCl_4^{2-}$

3. La interacción $^{\oplus}HPy \cdots ^{\oplus}HPy$ y los tetrahalometalatos (2-) de bispiridinio

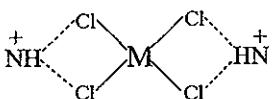
Se conocen los tetraclorometalatos de bispiridinio de Mn^{2+} y Zn^{2+} y el tetrabromomanganato de bispiridinio, el grupo espacial de las tres sales es $P\bar{1}$. El tetracloromanganato de bis-piridinio $[HPy]_2[MnCl_4]$ y el tetrabromomanganato de bis-piridinio $[HPy]_2[MnBr_4]$ son isoestructurales⁵. En la estructura del $[HPy]_2[MnBr_4]$ el piridinio presenta desorden y no se cuenta con las posiciones de sus átomos.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A continuación se muestra como en la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$ y de

$[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ se encuentra el sintón  que se representa como $\text{MCl}_2:::\text{HN}$ que junto con una interacción entre piridinius $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$, dan lugar a cadenas.

En la estructura de la fórmula mínima del $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$ Figura 14, entre uno de los piridinius y el MnCl_4^{2-} se observa el sintón $\text{MnCl}_2:::\text{HN}$ El otro piridinio no forma este sintón, se une al tetracloromanganato mediante un enlace de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{Cl}$, la estructura de la figura 14 se representa entonces como $\text{PyH}:::\text{Cl}_2\text{MnCl}_2\cdots\text{HPy}$, es semejante a la estructura de la

figura  y también podemos considerarla como un bloque de construcción supramolecular.

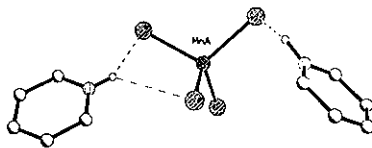


Figura 14. Estructura de la fórmula mínima de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$ $\text{HPy}:::\text{Cl}_2\text{MnCl}_2\cdots\text{HPy}$ considerada como bloque de construcción.

La disposición de dichas estructuras en el cristal se muestra en la figura 15. En esta última, los pares de anillos de piridinio marcados como A y B

son paralelos y la distancia perpendicular entre los planos de los piridinius es de $A=3.51 \text{ \AA}$, $B=3.65 \text{ \AA}$ esto hace suponer que existe una interacción entre dichos piridinius tal vez semejante a la interacción de un apilamiento π de anillos aromáticos.

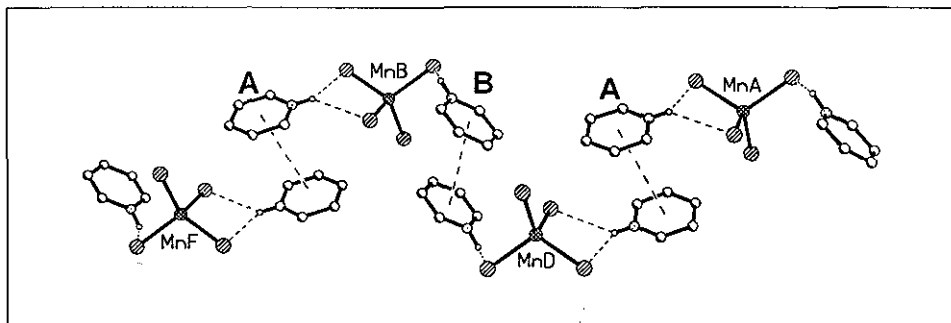


Figura 15. Cadena formada por el bloque $\text{PyH}\cdots\text{Cl}_2\text{MnCl}_2\cdots\text{HPy}$ mediante interacciones entre anillos de piridino.

Considerando esta interacción, los bloques de construcción de la figura 14 se unirían dando lugar a una cadena en forma de zig zag con el esquema molecular de la figura 4 en la que el dicatión estaría constituido por dos piridinius ensamblados por una interacción entre los anillos aromáticos.

La estructura de la fórmula mínima del $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ figura 16, es semejante a la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, figura 14, y se puede representar como $\text{PyH}\cdots\text{Cl}_2\text{ZnCl}_2\cdots\text{HPy}$, la disposición de este bloque en el cristal se ilustra en la figura 17, los piridinius cercanos son paralelos.

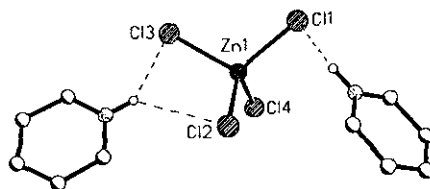


Figura 16. Estructura de la fórmula mínima de $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ $\text{HPy}:::\text{Cl}_2\text{ZnCl}_2::\text{HPy}$ considerada como bloque de construcción.

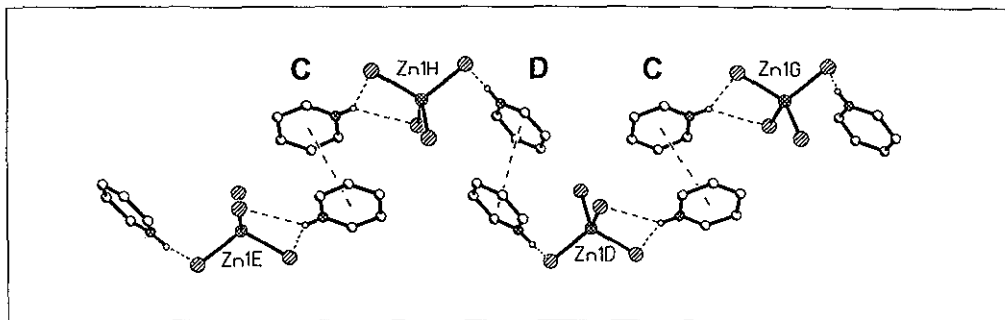
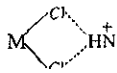


Figura 17. Cadena formada por el bloque $\text{PyH}:::\text{Cl}_2\text{ZnCl}_2::\text{HPy}$

En la cadena la distancia perpendicular entre el par de anillos de piridinio unidos por una línea punteada marcados como C y D es $C=3.41 \text{ \AA}$ y $D=3.56 \text{ \AA}$, respectivamente. De nuevo, la cercanía entre los anillos y el hecho de que sean paralelos denota una interacción entre ellos. La cadena de la figura 17 en formada de zigzag, también tiene el esquema molecular de la figura 4, en ella nuevamente el dicatión está constituido por dos piridinos ensamblados por una interacción de tipo π entre ellos.

4. Propuesta del Sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$

En las estructuras supramoleculares de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$ y de $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ se presenta una interacción direccional, el enlace de hidrógeno, bien

localizado el cual forma el sintón . La existencia de la interacción entre los anillos de piridinio, dicha interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ constituye un sintón, figura 18.

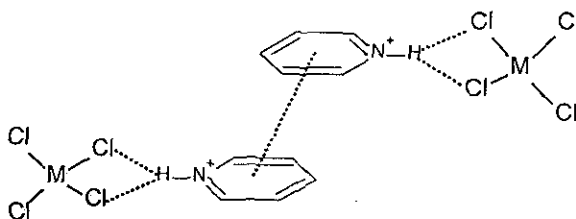


Figura 18. Sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ y sintón $\text{HPy}\cdots\text{Cl}_2\text{M}$.

Se espera que el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ se presente simultáneamente con el sintón $\text{MCl}_2\cdots\text{H}$ y dé lugar a cadenas.

El anión $[\text{CuCl}_4^{2-}]$ tiene dos fragmentos (cada fragmento es un par de cloros CuCl_2) que pueden ensamblarse para formar cada uno el sintón $\text{MCl}_2\cdots\text{HN}$, por otra parte el dicatión supramolecular $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ tiene dos sitios (los dos protones) por los cuales puede ensamblarse, también para formar el sintón $\text{MCl}_2\cdots\text{HN}$, dicho en otros términos, tanto el dicatión

$^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ como el anión $[\text{CuCl}_4^{2-}]$ tienen una entrada y una salida característica por las cuales forman cadenas.

De esta manera, la existencia de cadenas en la estructura de tetrahalometalatos(II) de bispiridinio con interacción entre los piridinos es una evidencia de la existencia del sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.

5. Polimorfismo

El polimorfismo es la existencia de más de una forma cristalina de la misma sustancia química³⁸. Estas formas difieren en las dimensiones de su celda unitaria y en el arreglo atómico. Los polimorfos pueden ser descritos en términos de su estabilidad termodinámica relativa, la fase con la menor energía libre es la más estable a una temperatura y presión dadas, aunque la diferencia en energía libre de diferentes polimorfos puede ser muy pequeña (1-2 kcalmol⁻¹).

Con el nivel actual de actividad en ingeniería de cristales, hay mucho interés en este fenómeno bien conocido pero poco entendido.

Ya que el polimorfismo puede ser racionalizado con base en interacciones supramoleculares, el polimorfismo puede ser considerado como un tipo de isomerismo supramolecular³⁹.

La propensión al polimorfismo en una familia de compuestos puede ser considerada no conveniente, en cuanto a la ingeniería de cristales se refiere, ya que para un mismo bloque de construcción se pueden presentar diferentes estructuras supramoleculares, y el mejor plan de síntesis puede resultar inútil si se obtiene un polimorfo no esperado. Una aproximación positiva a este fenómeno es verlo como una buena oportunidad para estudiar la misma sustancia química en diferentes medioambientes cristalinos y tratar de identificar la contribución específica de algunas fuerzas intermoleculares. El polimorfismo en cristales moleculares representa un fenómeno que es particularmente importante y se presenta en una gran cantidad de fármacos, por ello está recibiendo atención creciente desde una perspectiva científica.

A pesar del poco entendimiento del polimorfismo se pueden hacer algunas generalizaciones al respecto^{19b}.

1. La frecuencia de ocurrencia de modificaciones polimórficas no es uniforme en todas las categorías de sustancias. El fenómeno probablemente es más común en moléculas que tienen flexibilidad conformacional o muchos grupos diferentes capaces de formar enlaces de hidrógeno.

2. Los métodos ingeniosos de ingeniería cristalina que crean varios sitios para reconocimiento multipuntual (tridimensional) de moléculas probablemente disminuya la posibilidad del polimorfismo. En tales casos la estrategia general será asegurar que haya un único patrón de sintones supramoleculares.
3. El polimorfismo es en algunos casos fuertemente dependiente del disolvente, y la simulación por computadora de las estructuras cristalinas con y sin moléculas de disolvente incluidas puede dar directrices para la cristalización de un polimorfo particular.

El grado de diferencias entre polimorfos puede variar. Mientras hay polimorfos que contienen sintones supramoleculares completamente diferentes, hay otros que contienen el mismo sintón ocurriendo en formas ligeramente diferentes. Son posibles tres situaciones distintas:^{14b}

- a) Los mismos sintones están formados por los mismos grupos funcionales pero las diferencias en el empaquetamiento promedio son causadas por variaciones en el resto de la estructura.
- b) Los mismos sintones están formados por el mismo grupo funcional pero hay ocurrencias múltiples de estos grupos en distintas zonas moleculares conduciendo a diferentes arreglos de empaquetamiento

c) Se forman diferentes sintones conduciendo a empaquetamientos radicalmente diferentes.

Un entendimiento mejor del polimorfismo depende de un mejor entendimiento del proceso de cristalización en sí mismo.

II. Parte Experimental

Reactivos y disolventes.

Las siguientes sustancias se utilizaron directamente del proveedor.

Ácido clorhídrico, HCl, J.T. Baker.

Piridina, C₅H₅N (Py), J.T. Baker

2,6-diaminopiridina, (NH₂)₂Py, Sigma.

Cloruro de cobre dihidratado, CuCl₂·2H₂O. Merck.

Se utilizaron agua y metanol destilados.

1. Síntesis de los compuestos.

I. Tetraclorocuprato (II) de bis(piridinio), [HPy]₂[CuCl₄].

II. Tetraclorocuprato (II) de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio), [(NH₂)₂(Cl)₂HPy]₂[CuCl₄].

Para la síntesis del compuesto I se parte de cloruro de cobre(II) dihidratado, CuCl₂·2H₂O y de la piridina. Para el compuesto II también se utiliza cloruro de cobre (II) dihidratado y la 2,6-diaminopiridina, en ambos casos el disolvente empleado es una disolución 1:1 de ácido clorhídrico concentrado (36.9 %)-metanol, la relación molar amina:CuCl₂ es 2:1.

I. Tetraclorocuprato de bis(piridinio), [HPy]₂[CuCl₄].

En un vasos de precipitado se disuelven 0.48 mL de piridina en 20 mL de disolvente, en otro vaso de precipitado se disuelven 0.5 g de cloruro de

cobre dihidratado, la relación molar Py:CuCl₂ es 2:1, ambas disoluciones se mezclan y se calienta a temperatura de ebullición por veinte minutos manteniendo en agitación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene en reposo hasta cristalización (veinte días).

II. Tetraclorocuprato de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio)
[(NH₂)₂(Cl)₂HPy]₂[CuCl₄].

En un vaso de precipitado se disuelven 0.65 g de 2,6-diaminopiridina ((NH₂)₂Py) en 20 mL de disolvente, en otro vaso de precipitado se disuelven 0.5 g de cloruro de cobre dihidratado, la relación molar (NH₂)₂Py:CuCl₂ es 2:1, ambas disoluciones se mezclan y se calienta a temperatura de ebullición por veinte minutos manteniendo en agitación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se mantiene en reposo hasta cristalización (catorce días).

2. Determinación de la estructura cristalina por difracción de Rayos X de monocristal.

I. Tetraclorocuprato de bis(piridinio), [HPy]₂[CuCl₄].

Para el experimento de difracción se utilizó un cristal de 0.46 X 0.30 X 0.26 mm, el cual se montó sobre una fibra de vidrio en una orientación aleatoria.

Los datos de las reflexiones del cristal fueron colectados en un difractor de cuatro círculos Siemens P4. Se utilizó radiación $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ con un monocromador de grafito. La velocidad de barrido fue variable entre 4 y $60^\circ/\text{minuto}$, el intervalo de barrido de 2θ fue de 3 a 55° .

La estructura fue resuelta por métodos directos utilizando el sistema Siemens Shelxtl Plus para PC. Las posiciones de los átomos distintos del hidrógeno fueron refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa con parámetros de agitación térmica anisotrópicos.

Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono se colocaron en posiciones conocidas y se refinaron con factores de agitación térmica isotrópicos constantes iguales a 0.08 \AA^2 .

La posición del átomo de hidrógeno unido a nitrógeno se localizó por diferencias de Fourier en un mapa de densidad electrónica y se refinó con un factor de agitación térmica isotrópico $U=0.05 \text{ \AA}^2$

Los datos del cristal, colección de reflexiones y resolución de la estructura así como las coordenadas atómicas, longitudes y ángulos de enlace se encuentran en el apéndice A.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. Tetraclorocuprato de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio)
[(NH₂)₂(Cl)₂HPy]₂[CuCl₄].

Para el experimento de difracción se utilizó un cristal de 0.4 X 0.16 X 0.08 mm, el cual se montó sobre una fibra de vidrio en una orientación aleatoria.

Los datos de las reflexiones del cristal fueron colectados a 298 K en un difractómetro de cuatro círculos Siemens P4. Se utilizó radiación MoK α , $\lambda=0.71073$ Å con un monocromador de grafito. La velocidad de barrido fue variable entre 3 y 60°/minuto, el intervalo de barrido de 2θ fue de 3 a 55°.

La estructura fue resuelta por métodos directos utilizando el sistema Siemens Shelxtl Plus para PC. Las posiciones de los átomos distintos del hidrógeno fueron refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa con parámetros de agitación térmica anisotrópicos.

Todos los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones conocidas, y se refinaron con factores de agitación térmica isotrópicos $U=0.08$ Å².

Los datos del cristal, colección de reflexiones y resolución de la estructura así como las coordenadas atómicas, longitudes y ángulos de enlace se encuentran en el apéndice A.

3. Determinación de los parámetros estructurales de las interacciones $\text{HPy}^{\oplus}\text{HPy}$

Para analizar las características estructurales de la interacción $\text{HPy}^{\oplus}\dots\text{HPy}^{\oplus}$ se definen los siguientes parámetros; el vector \vec{c} es el vector entre los centroides (Ca, Cb) de dos anillos de piridinio; la distancia entre dichos centroides Ca-Cb es la magnitud de \vec{c} . \vec{N} es un vector normal al plano de los anillos cuya magnitud N es la distancia entre dichos planos. El ángulo β es el ángulo entre el vector normal \vec{N} y el vector \vec{c} , Estos parámetros se muestran en la figura 19.

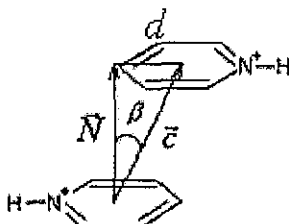


Figura 19. \vec{c} es el vector entre los centroides, \vec{N} es el vector normal al plano de los anillos de piridinio, d desplazamiento entre los centroides.

El ángulo θ es el ángulo entre los ejes C_{2v} de dos piridinios. El desplazamiento de los centroides en el plano de los anillos es d . Finalmente el ángulo diedro entre los dos planos es α .

Los parámetros estructurales de las interacciones $\text{HPy}^{\oplus}\text{HPy}$; distancia centroide-centroide Ca-Cb, la distancia normal entre los planos N, el ángulo α y el ángulo β , se calcularon con el programa para análisis de

resultados de estructuras determinadas por difracción de rayos X de monocristal, Platon.⁴⁰ Este programa utiliza los resultados de la resolución de la estructura.

La sección del listado de resultados de este cálculo se encuentra en el apéndice B.

El ángulo θ se calculó con el módulo de gráficos de Sheldrics (XP) y el desplazamiento entre los anillos, d , se calculó mediante la relación trigonométrica entre N y β .

Para cada estructura analizada, en el apéndice B se encuentran tres secciones del listado de resultados de Platon: Los datos del cristal, la sección de análisis de enlaces de hidrógeno y la sección de análisis de interacciones cortas entre anillos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. Resultados

1. Estructura del Tetraclorocuprato (II) de bis-piridinio [HPy]₂CuCl₄.

El cristal del [HPy]₂CuCl₄ está formado por cationes HPy⁺, planos, y aniones CuCl₄²⁻ con una geometría tetraédrica distorsionada.

La unidad asimétrica del [HPy]₂CuCl₄ se muestra en la figura 20, las distancias y ángulos de enlace se encuentran en las tablas 5 y 6 respectivamente.

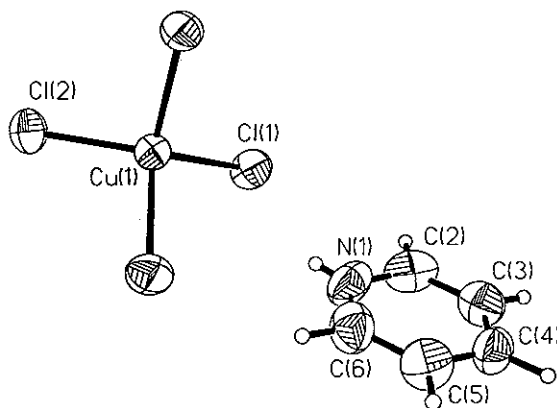


Figura 20. Unidad asimétrica del [HPy]₂CuCl₄ mostrando las elipsoides de agitación térmica con una densidad de probabilidad del 50 %

Tabla 5. Longitudes de enlace (Å) del [HPy]₂CuCl₄

Enlace	Longitud en Å
Cu (1)-Cl (1)	2.248 (1)
Cu (1)-Cl (2)	2.233 (2)
N (1)-C (2)	1.333 (8)
C (2)-C (3)	1.358 (8)
C (4)-C (5)	1.365 (8)

Enlace	Longitud en Å
Cu (1)-Cl (1A)	2.248 (1)
Cu (1)-Cl (2A)	2.233 (2)
N (1)-C (6)	1.331 (8)
C (3)-C (4)	1.358 (8)
C (5)-C (6)	1.359 (9)

Tabla 6. Ángulos de enlace(°)del [HPy]₂CuCl₄

Átomos	Angulo °	Átomos	Angulo °
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	132.0 (1)	Cl(1)-Cu(1A)-Cl(1A)	100.5 (1)
Cl(2A)-Cu(1)-Cl(1)	97.9 (1)	Cl(1A)-Cu(1A)-Cl(2)	97.9 (1)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(2A)	101.8 (1)	Cl(1A)-Cu(1)-Cl(2A)	132.0 (1)
C(2)-N(1)-C(6)	123.0 (5)	N(1)-C(2)-C(3)	118.4 (5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3 (5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8 (5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3 (5)	N(1)-C(6)-C(5)	119.2 (6)

La unidad asimétrica está formada por un catión piridinio C₅H₆N⁺ y por dos cloros unidos a un cobre el cual se encuentra en una posición cristalográfica especial, sobre un eje C₂ del CuCl₄²⁻,

Los cationes piridinio son planos con una simetría C_{2v}, las distancias y ángulos de enlace son muy semejantes a lo descrito en la literatura para iones piridinio.⁴¹ El poliedro de coordinación del anión tetraclorocuprato(II), CuCl₄²⁻, tiene una geometría tetraédrica distorsionada, o como se le ha llamado, tetraedro aplanado.

Como se puede observar en la tabla 6, de los seis ángulos Cl—Cu—Cl existen dos parejas iguales de 132.0(1)° y 97.9(1)°. El promedio de los dos ángulos más grandes resulta de 132.0°, para un tetraedro perfecto éste promedio es de 109.5° y para una geometría cuadrada plana es 180°.

Las distancias Cu—Cl se encuentran dentro del intervalo 2.22 a 2.27 Å y coinciden con las descritas para el tetraclorocuprato(II).⁴²

Estructura supramolecular del $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$.

El compuesto $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$ es de los llamados materiales híbridos ya que está formado por una especie inorgánica, CuCl_4^{2-} , y una orgánica, HPy^+ .

Cada CuCl_4^{2-} presenta enlaces de hidrógeno con dos piridinius. Los parámetros de estos enlaces de hidrógeno se encuentran en el anexo A. Los enlaces de hidrógeno $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ entre el anión CuCl_4^{2-} y dos cationes HPy^+ , se muestran en la estructura de la figura 21 donde se observa que se presenta doblemente el sintón de la fig 2. La estructura de la figura 21, correspondería a la estructura de la fórmula mínima $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$, y además es un bloque de construcción con el esquema de la figura 3.

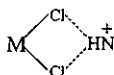


Figura 2. Sintón $\text{MCl}_2:::\text{HN}$

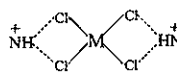


Figura 3. Bloque de construcción

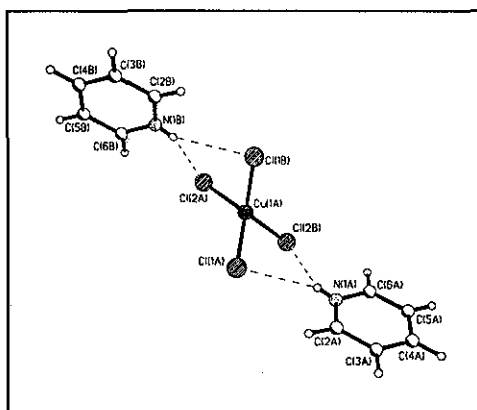


Figura 21. Estructura de la fórmula mínima $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$
Proyección en el plano ac en la que se muestran los sintones $\text{NH}:::\text{Cl}_2\text{Cu}$

Los bloques de la figura 21 están acomodados en el cristal formando dos disposiciones distintas, Figuras 22 y 23, en ambas los anillos de piridinio vecinos son paralelos entre sí; en la figura 22 todas las distancias centroide-centroide, Ca-Cb, representadas por la línea punteada entre los anillos, son iguales y tienen un valor de 4.33 Å.

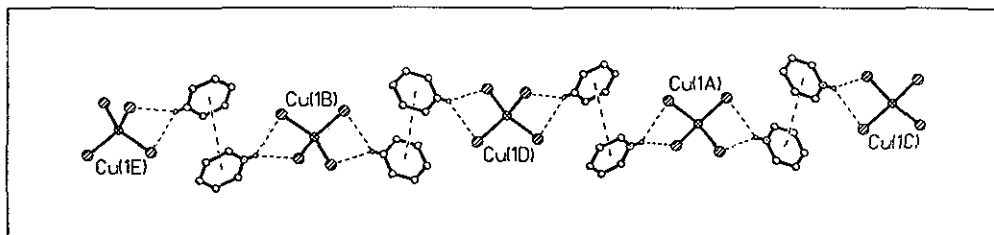


Figura 22. Cadena 1. Empaquetamiento de los bloques $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$ en el cristal.

En la estructura de la figura 23 se presentan alternadas dos orientaciones distintas entre piridinos, cuyas distancias perpendiculares entre los planos de las anillos son $E=3.49$ Å y $F=3.53$ Å.

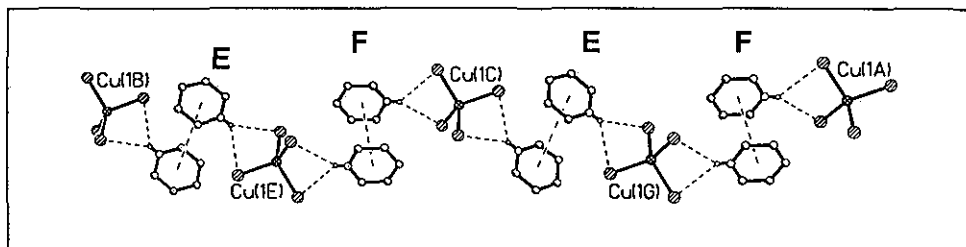


Figura 23. Cadena 2. Empaquetamiento de los bloques $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$ en el cristal.

La orientación de los anillos de piridinio **E** en la cadena 2, figura 23, es igual a la disposición de los anillos de piridinio en la cadena 1, figura 22.

Considerando la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ entre los piridinius, los bloques de la figura 21 se unen como eslabones en una cadena. En las figuras de las cadenas 1 y 2 se han omitido los hidrógenos unidos a carbono para apreciar mejor la forma de éstas. Tanto la cadena 1 como la cadena 2 tienen una forma lineal.

IV. Discusión

A continuación se discutirá la estructura del tetraclorocuprato de bispiridinio.

En la estructura de $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$ tanto en la cadena 1 como en la cadena 2, figuras 22 y 23, se presenta nuevamente la orientación entre piridinius observada en las estructuras de $[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$ y $[\text{HPy}]_2\text{ZnCl}_4$, figuras 15 y 17. Esta orientación entre piridinius se debe a la interacción π - π entre ellos que constituye el sintón propuesto.

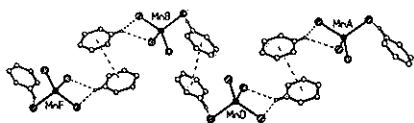


Figura 15. Orientación de los piridinius en $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$

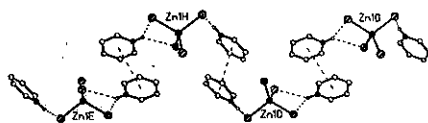


Figura 17. Orientación de los piridinius en $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$

Recientemente se ha descrito la estructura cristalina⁴³ de $[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$, la cual es isomorfa a la del cristal de $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$ de este trabajo. En la investigación sobre el $[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$ también se describen las estructuras de los tres piridinius metilsubstituidos de CuBr_4^{2-} ; $[\text{4-MePyH}]_2[\text{CuBr}_4]$, $[\text{3-MePyH}]_2[\text{CuBr}_4]$ y $[\text{2-MePyH}]_2[\text{CuBr}_4]$. Mediante una búsqueda en la Cambridge Structural Database⁴⁴ CSD, se encontró el tetraclorocuprato(II) de bis(4-metilpiridinio),⁴⁵ $[\text{4-MePyH}]_2[\text{CuCl}_4]$, además de los tetrahalometalatos ya mencionados; $[\text{HPy}]_2[\text{MnBr}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{ZnBr}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$.

En las siguientes secciones se analizarán las estructuras de los tetrahalometalatos(II) de bispiridinio y de los tetrahalometalatos(II) de bispiridinio metilsustituídos para verificar la presencia de cadenas formadas a través del sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$. Se definirán los parámetros estructurales que permitan caracterizar al sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$. Cada interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ que dé lugar a cadenas distintas se identificará con una letra mayúscula.

1. La interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en tetrahalometalatos(II) de piridinius sin sustituir.

Se cuenta en la actualidad con los datos estructurales de los siguientes cuatro tetrahalometalatos(II) de bispiridinio: $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$. Los tres primeros han sido descritos en secciones anteriores, más adelante se retomarán.

Por lo que respecta al $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$ en su estructura se presentan dos cadenas iguales a las cadenas 1 y 2 de $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ esto es lo esperado ya que ambas estructuras son isomorfas.

En las figuras 24 y 25 se muestran las cadenas 3 y 4 presentes en la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$.

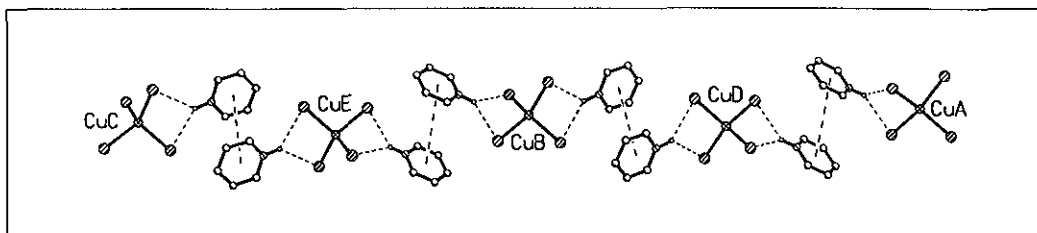


Figura 24. Cadena 3. En la estructura de $[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$. Interacción G.

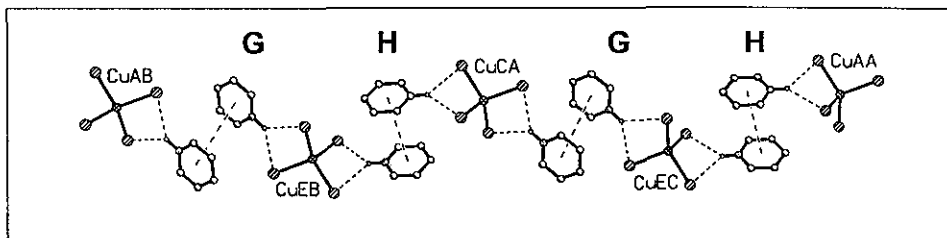


Figura 25. Cadena 4. En la estructura de $[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$. Interacciones G y H

De manera semejante a las cadenas 1 y 2, con cloro, en la cadena 3 se presenta sólo una interacción entre piridinios y en la cadena 4 se presentan dos interacciones distintas alternadas, la interacción G de la cadena 4 es igual a las interacciones de la cadena 3. Las distancias entre centroides son $G = 4.45 \text{ \AA}$ y $H = 3.99 \text{ \AA}$.

Lo expuesto anteriormente muestra que, al igual que en la estructura del tetrabromocuprato de bispiridinio $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$ se presenta el sintón $^{\oplus}\text{HPy} \cdots ^{\oplus}\text{HPy}$.

En las estructuras analizadas de los cuatro compuestos, $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$ se forman cadenas en las que se encuentra presente la interacción $^{\oplus}\text{HPy} \cdots ^{\oplus}\text{HPy}$, la repetitividad

de esta interacción nos permite considerarla como un sintón supramolecular.

2. Definición de parámetros para describir la interacción ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$.

Para analizar las características estructurales de la interacción ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$ se definen los siguientes parámetros. El vector \vec{c} como el vector entre los centroides de dos anillos de piridinio Ca, Cb; la distancia entre dichos centroides Ca-Cb es la magnitud de \vec{c} . \vec{N} es un vector normal al plano de los anillos cuya magnitud N es la distancia entre dichos planos. El ángulo β es el ángulo entre el vector normal \vec{N} y el vector \vec{c} , figura 26 a. El ángulo θ es el ángulo entre los ejes C_{2v} de dos piridinos. El ángulo ϕ , figura 26 b, es el ángulo entre d y el eje C_{2v} .

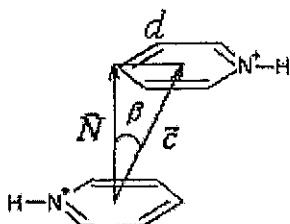


Figura 26 a. \vec{c} es el vector entre los centroides, \vec{N} es el vector normal al plano de los anillos de piridinio, d desplazamiento entre los centroides.

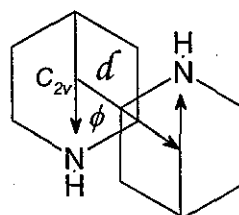


Figura 26 b. d es desplazamiento entre los centroides el plano de los anillos, ϕ es el ángulo entre C_{2v} y d .

El ángulo ϕ nos indica en qué medida un anillo de piridinio está rotado con respecto al otro. El desplazamiento de los centroides es d . Finalmente el ángulo diedro entre los dos planos es α .

En la tabla 7 se muestran los valores (ver sección experimental) de los parámetros definidos para la geometría de las interacciones entre piridinos presentes en las estructuras $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$, $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$. También se indica en la última columna de la tabla si algún hidrógeno del piridinio forma enlace de hidrógeno, de ser así los parámetros de dicho enlace se encuentran en el apéndice B.

Tabla 7. Geometría de las interacciones entre piridinos.

Compuesto	Interacción	Ca-Cb	Angulo β	d	N	Angulo α	Angulo θ	Enlace de hidrógeno
$[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$	A	4.05	29.9	2.02	3.51	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$	B	3.96	22.9	1.54	3.65	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{ZnCl}_4$	C	3.95	30.3	1.99	3.41	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{ZnCl}_4$	D	3.87	22.8	1.49	3.56	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$	E	4.33	36.3	2.57	3.49	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$	F	3.88	24.7	1.63	3.53	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$	G	4.45	35.2	2.57	3.64	0.00	180	H(4)
$[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$	H	3.99	26.7	1.79	3.57	0.00	180	H(4)

Longitudes en Å y ángulos en grados.

Ca-Cb Distancia centroide-centroide, magnitud del vector \vec{c} .

N Distancia perpendicular entre los anillos, magnitud del vector \vec{N} .

β Ángulo entre los vectores \vec{c} y \vec{N} .

d Desplazamiento entre los centroides de los anillos.

α Ángulo diedro entre los planos los anillos.

θ Ángulo entre los ejes de los piridinos.

Antes de proceder al análisis de los parámetros estructurales se harán algunas consideraciones sobre los enlaces de hidrógeno $C-H \cdots Cl^{\delta-}$ a que se refiere la última columna de la tabla 7. Los parámetros de cada una de estas interacciones se encuentran en el apéndice B.

3. La interacción $C-H \cdots X^{\delta-}$, $X=Cl, Br$, en los tetrahalometalatos(II) de bispiridinio.

Las interacciones intermoleculares, como se mencionó en los antecedentes, se clasifican de acuerdo a su direccionalidad y a su dependencia de la distancia. Los extremos de estas fuerzas son las no direccionales y las direccionales, cuando una de ellas predomina, la estructura es fácilmente explicable, sin embargo, cuando se presentan fuerzas direccionalmente débiles sus efectos son difíciles de predecir.

En las estructuras analizadas se encuentran tres interacciones intermoleculares; el enlace de hidrógeno $N-H^+ \cdots Cl^{\delta-}$ que forma el sintón $MCl_2:::HN$, la interacción entre piridinius que da lugar al sintón $^{\oplus}HPy \cdots ^{\oplus}HPy$ y el enlace de hidrógeno $C-H \cdots Cl^{\delta-}$.

El enlace de hidrógeno $N-H^+ \cdots Cl^{\delta-}$, es un enlace de hidrógeno fuerte y se clasifica como una fuerza direccional. Los enlaces de hidrógeno $C-H \cdots Cl^{\delta-}$ y $C-H \cdots Br^{\delta-}$ se consideran una fuerza direccionalmente débil. Sobre la interacción $^{\oplus}HPy \cdots ^{\oplus}HPy$ no se encuentran referencias de sus

características, tampoco se ha considerado este arreglo como un sintón. En este trabajo en la sección siguiente, se analizan las características estructurales.

La contribución de la interacción $N-H^+ \cdots Cl^{\delta-}$ a la conformación de la estructura supramolecular en los casos analizados se tiene bien identificada en el sintón $MCl_2:::HN$.

En el enlace de hidrógeno $C-H \cdots X^{\delta-}$ del carbono cuatro de los anillos de piridinio el halógeno aceptor en algunas estructuras se encuentra en la misma cadena que el piridinio y en otras este halógeno forma parte de otra cadena, no existe una regularidad de la orientación del halógeno aceptor respecto al anillo del carbono donador. Por lo anterior la contribución de la interacción $C-H \cdots X^{\delta-}$ para $X=Cl$ y Br en las estructuras descritas parece tener un carácter aleatorio que no modifica sustancialmente los parámetros estructurales del sintón ${}^{\oplus}HPy \cdots {}^{\oplus}HPy$.

4. Características estructurales de la interacción ${}^{\oplus}HPy \cdots {}^{\oplus}HPy$ en piridinos sin sustituir.

En la tabla 7 se observa claramente que para todas las interacciones entre piridinos los anillos son paralelos, $\alpha=0^\circ$, y en todas los casos el

ángulo θ es 180° ; esto último indica que los ejes C_2 de los anillos son antiparalelos.

El ángulo ϕ es muy parecido para la mayoría de las interacciones excepto para la **B** y **D** en las que es mayor a las demás. En la figura 26a se muestra una proyección de los piridinius en el plano de los anillos correspondiente a la interacción **C** en la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$, esta orientación de los anillos es la más común para el sintón. En esta proyección se aprecia la alineación antiparalela de los ejes C_{2v} de los piridinius.

De las ocho interacciones entre piridinius presentes en las cuatro estructuras, seis son cualitativamente iguales y los piridinius tienen una disposición semejante a la de la figura 27a.

La figura 27b es una proyección de los piridinius en el plano de los anillos de la interacción **B** presente en la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$, esta interacción junto con la **D** son las dos distintas de las ocho mencionadas en el párrafo anterior.

Es pertinente indicar que las estructuras de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ son isomorfas, ambas se encuentran en un grupo espacial $P\bar{1}$, y las

estructuras de $[\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$ y $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$ son isomorfas entre sí con un grupo espacial $C2/c$.

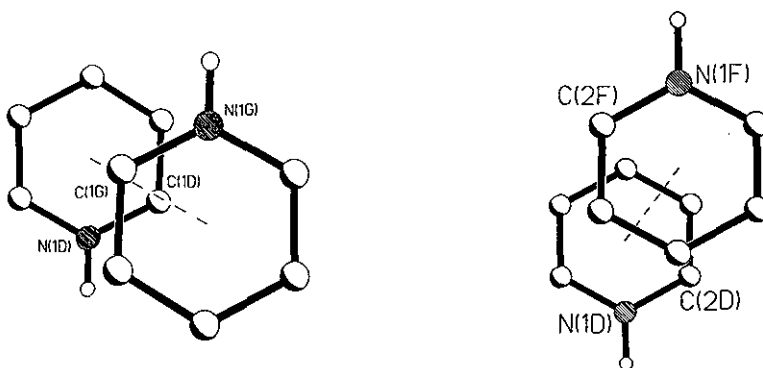


Figura 27a. Interacción **C** en la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$. Figura 27b. Interacción **B** presente en la estructura de $[\text{HPy}]_2[\text{MnCl}_4]$.

Las interacciones **B** y **D** no forman con el MCl_4^{2-} (en **B** $M=\text{Mn}$ en **D** $M=\text{Zn}$) el enlace de hidrógeno bifurcado, únicamente se establece con un cloro del MCl_4^{2-} como se aprecia en la figura 16 para el caso del Mn.

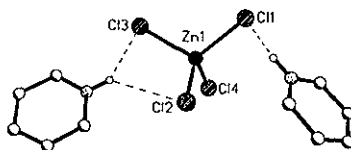


Figura 16. Estructura de la fórmula mínima de $[\text{HPy}]_2[\text{ZnCl}_4]$ Representada como $\text{HPy}::\text{Cl}_2\text{ZnCl}_2\cdots\text{HPy}$.

Las proyecciones de la figura 27 a y b son típicas para el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$. En el apéndice C se incluyen las proyecciones para todas las interacciones $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.

En las ocho interacciones de la tabla 7 el ángulo β tiene un intervalo de variación de 13.5° , que va de 22.8° a 36.3° , la distancia entre centroides cambia entre 3.87 \AA y 4.45 \AA , el desplazamiento entre los centroides d se encuentra en un intervalo de 1.03 \AA , de 1.54 a 2.57 \AA , comparada con las variaciones anteriores la fluctuación de la distancia entre anillos de piridinio N, es poca, apenas de 0.24 \AA (de 3.41 a 3.65 \AA), prácticamente se mantiene constante independientemente de los cambios en el ion central y el halógeno. En la figura 26a se observa que \bar{N} , \bar{c} y d forman un triángulo rectángulo, tomando en cuenta las consideraciones anteriores, si N (magnitud de \bar{N}) es constante, la relación entre los elementos del triángulo rectángulo explica la relación directamente proporcional entre Ca-Cb y d .

Por el mismo motivo si N es constante la relación entre β y d es directamente proporcional. La relaciones (Ca-Cb)- β y (Ca-Cb)- d también son directamente proporcionales.

El promedio de N para las ocho interacciones que se presentan en la tabla 7 es de **3.54 \AA** con una **desviación estándar de 0.08 \AA**

Por lo anterior los parámetros para el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en piridinius sin sustituir son: $\alpha=0^{\circ}$ Anillos paralelos, $\theta=180^{\circ}$ ejes C_{2v} de piridinius antiparalelos y una distancia perpendicular entre anillos de $N= 3.54 \text{ \AA}$

5. La interacción $\text{C-H}\cdots\text{X}^{\delta-}$, $\text{X}=\text{Cl, Br}$ y la distancia N.

La dificultad para apreciar algún cambio significativo en la distancia N por el efecto del enlace de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{X}^{\delta-}$, $\text{X}=\text{Cl, Br}$ puede atribuirse a los factores siguientes. El enlace C-H es muy poco polar por lo que el enlace de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{X}^{\delta-}$ es débil. Desde el punto de vista electrónico no se esperaría que la presencia de un enlace de hidrógeno de carbono del piridinio produjera una sustracción de densidad electrónica del anillo y que este efecto se viera reflejado significativamente en la interacción piridinio-piridinio.

Desde un punto de vista direccional el enlace de hidrógeno podría favorecer u oponerse al acercamiento entre los piridinius y por la fuerza (débil) del enlace $\text{C-H}\cdots\text{X}$ la influencia de este efecto direccional en cualquier sentido sobre la distancia N sería pequeña.

Otra probable causa de las pequeñas diferencias en N se podría atribuir a la diferencia en la distorsión de la geometría de los distintos tetrahalometalatos.

De la misma forma como se analizó la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en piridinos sin sustituir, a continuación esta interacción se analizará en los compuestos con piridinos metilsustituídos de tetracloro y tetrabromocupratos.

6. La distorsión de la geometría tetraédrica del MX^{2-} y la distancia N.

A continuación se analiza si existe alguna relación entre la geometría del tetrahalometalato y la distancia N de la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.

Para cuantificar la distorsión de la geometría tetraédrica de la ideal se han utilizado varios métodos:

1. El promedio de los dos ángulos X—M—X mayores a 109.4° , llamado ángulo trans promedio τ .⁴⁶
2. Un parámetro basado en las distancias entre aristas opuestas del tetraedro.^{47,48}
3. Pares de parámetros definidos como grado de tetraedricidad y grado de planaridad.⁴⁹

El más utilizado ha sido el ángulo trans promedio τ , ya que es fácil de calcular y de visualizar. Cuando la geometría es tetraédrica regular el ángulo τ y todos los ángulos del MX^{2-} son de 109.4° o cercanos a este valor. Cuando la geometría es plana cuadrada los dos ángulos mayores tienden a 180° .

En el apéndice A se encuentran las tablas de los ángulos de los tetrahalometalatos analizados. Se calcula el ángulo τ con los dos ángulos más grandes y se presentan en la tabla siguiente, tabla 8, junto con los valores de la distancia N.

Tabla 8. Distancia perpendicular entre piridinios y promedio de los dos ángulos más grandes del tetrahalometalato.

Compuesto	N en Å	τ en °
[HPy] ₂ MnCl ₄	3.51	111.72
[HPy] ₂ MnCl ₄	3.65	
[HPy] ₂ ZnCl ₄	3.41	111.36
[HPy] ₂ ZnCl ₄	3.56	
[HPy] ₂ CuCl ₄	3.49	132.00
[HPy] ₂ CuCl ₄	3.53	
[HPy] ₂ CuBr ₄	3.64	131.28
[HPy] ₂ CuBr ₄	3.57	

Comparando los valores de N y τ para las estructuras de [HPy]₂[MnCl₄] y [HPy]₂[CuBr₄], tenemos que N en ambos casos son muy parecidas 3.5 Å y 3.6 Å mientras que el valor de τ presenta una diferencia notoria, 111.72° y 131.28°. Una situación muy parecida ocurre la comparar los valores para [HPy]₂[ZnCl₄] y [HPy]₂[CuCl₄].

Lo anterior muestra que no existe una relación directa entre la distorsión de la geometría tetraédrica del tetrahalometalato y la distancia N de la interacción $\text{HPy}^{\oplus} \cdots \text{HPy}^{\oplus}$.

Por lo respecta a las longitudes de enlace X-M en un tetrahalometalato, las diferencias que se encuentran entre ellas se pueden atribuir al enlace de hidrógeno que forma el halógeno con el hidrógeno del piridinio. Entre más fuerte sea el enlace de hidrógeno N-H...X la distancia de enlace X-M aumentará, este efecto se puede encontrar en la estructura del $[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$, figura 28, las longitudes de enlace correspondientes se muestran en la tabla 9.

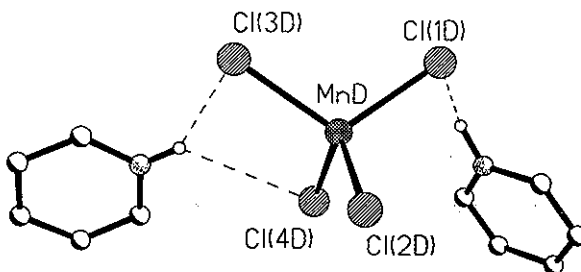


Figura 28. Estructura de la fórmula mínima de $[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$

Tabla 9. Longitudes de enlace Mn-Cl en el $[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$

Enlace	Longitud en Å
MnD-Cl(2D)	2.350(4)
MnD-Cl(3D)	2.363(5)
MnD-Cl(1D)	2.369(4)
MnD-Cl(4D)	2.376(4)

En esta estructura la longitud de enlace MnD-Cl(2D) es la más corta de las cuatro y corresponde al cloro que no establece enlace de hidrógeno, los otros tres cloros forman enlace de hidrógeno, la longitud del enlace

Mn-Cl nos permite establecer la fuerza relativa de los enlaces de hidrógeno. Así el enlace de hidrógeno más fuerte sería el que se forma con el cloro (4D).

7. La interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ en piridinius metilsustituídos.

En la literatura (ver tabla 11) se han descrito las estructuras de tetracloro y tetrabromocupratos de piridinius monosustituídos con metilos. El sustituyente metilo no tiene influencia electrónica sobre el anillo del piridinio, Sin embargo, la presencia del grupo metilo introduce un factor estérico. El análisis de la interacción piridinio-piridinio en las estructuras de $[\text{4-MePyH}]_2\text{CuCl}_4$, $[\text{4-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$, $[\text{3-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$ y $[\text{2-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$ proporciona información sobre la influencia del efecto estérico del metilo en la formación del sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.

El cálculo de los parámetros de la interacción $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ se describe en la parte experimental. Los valores para los piridinius monosustituídos con metilo se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Geometría de las interacciones entre piridinius monosustituidos con metilo.

Compuesto	Interacción	Ca-Cb	Ángulo β	d	N	Ángulo α	Ángulo θ	Enlace de Hidrógeno
[4-MePyH] ₂ CuCl ₄	I	4.07	29.5	2.00	3.44	8.81	148	H(2)
[4-MePyH] ₂ CuCl ₄	J	3.71	14.8	0.94	3.42	8.81	148	H(2)
[4-MePyH] ₂ CuBr ₄	K	4.65	41.3	3.06	3.49	0.00	180	H(3)
[4-MePyH] ₂ CuBr ₄	L	4.30	33.5	2.37	3.59	0.02	180	H(3)
[3-MePyH] ₂ CuBr ₄	M	3.82	25.3	1.63	3.46	2.65	82.1	H(6)
[3-MePyH] ₂ CuBr ₄	N	4.31	36.2	2.54	3.48	0.02	180	H(6)
[3-MePyH] ₂ CuBr ₄	O	5.23	46.2	3.77	3.52	0.00	180	H(6)
[2-MePyH] ₂ CuBr ₄	P	4.25	30.7	2.16	3.66	0.00	180	H4, H6

Longitudes en Å y ángulos en grados.

Ca-Cb Distancia centroide-centroide, magnitud del vector \vec{c} .

N Distancia perpendicular entre los anillos, magnitud del vector \vec{N} .

β Ángulo entre los vectores \vec{c} y \vec{N} .

d Desplazamiento entre los centroides de los anillos.

α Ángulo diedro entre los planos los anillos.

θ Ángulo entre los ejes de los piridinius.

La última columna de la tabla 10 se refiere al enlace de hidrógeno de carbono del piridinio C-H...X^{δ-}, X=Cl, Br, las consideraciones sobre éste hechas para los piridinius sin sustituir son válidas también en este caso.

En este grupo de interacciones entre piridinius metilmonosustituidos resaltan las interacciones **I**, **J** y **M** ya que en ellas los piridinius no son paralelos ($\alpha \neq 0^\circ$) y los ejes C_{2v} de los anillos no están alineados ($\theta \neq 180^\circ$), además ninguna de ellas forma cadenas. En la estructura cristalina del [3-MePyH]₂CuBr₄ la interacción **M** no forma cadenas sin embargo en este mismo cristal las interacciones **N** y **O** si establecen una cadena.

En los otros dos tetrabromocupratos el $[4\text{-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$ y el $[2\text{-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$ el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ lleva a cabo el ensamble entre CuBr_4^{2-} para formar cadenas. En la estructura de $[4\text{-MePyH}]_2\text{CuCl}_4$ no se forma el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$, todos los compuestos analizados se prepararon en disolución de metanol excepto el $[4\text{-MePyH}]_2\text{CuCl}_4$ para el que se utilizó acetona. Las estructuras de las cadenas se presenta en la sección siguiente.

Considerando los parámetros que se establecieron en la sección anterior como característicos para el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$, $\alpha = 0^\circ$ y $\theta = 180^\circ$ entonces las interacciones **I**, **J** y **M** no corresponden a dicho sintón y en cambio las otras cinco interacciones **K**, **L**, **N**, **O** y **P** sí cumplen con los parámetros α y θ para sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$

En las interacciones **K**, **L**, **N**, **O** y **P** nuevamente el parámetro **N** es aproximadamente constante y el ángulo β y la distancia **Ca-Cb** cambian en una relación directa, por el mismo motivo que para los piridinius sin sustituir.

Tomando el promedio de **N** para la interacciones **K**, **L**, **N**, **O** y **P** en las que se presenta el sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ se obtiene $\text{N} = 3.54 \text{ \AA}$ con una desviación estándar de 0.08 \AA el mismo valor que para los piridinius sin sustituir.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De lo anterior, podemos concluir que en el sintón ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$ tanto para piridinius sin sustituir como metilmonosustituidos, los planos de los anillos de los piridinius son paralelos, esto es, el ángulo diedro α entre ellos es 0° , los ejes C_2 de los anillos son antiparalelos, tienen un ángulo θ de 180° , y la distancia perpendicular promedio entre los anillos N es de 3.54 Å con una desviación estandar de 0.08 Å.

8. Forma de las cadenas de tetrahalometalatos de bispiridinio.

En la tabla 11 se indican las fórmulas y el grupo espacial de las estructuras analizadas así como la presencia o no de cadenas con el esquema molecular de la figura 4.

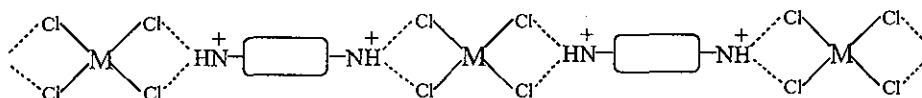


Figura 4. Cadenas formadas con dicaciones y tetrahalometalatos(II).

Tabla 11. Fórmula mínima y grupo espacial de las estructuras analizadas.

	Compuesto	Grupo espacial	Forma cadena	Referencia
1	$[\text{HPy}]_2\text{MnCl}_4$	$\text{P}\bar{1}$	Si	5
2	$[\text{HPy}]_2\text{ZnCl}_4$	$\text{P}\bar{1}$	Si	6
3	$[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$	$\text{C}2/c$	Si	Este trabajo
4	$[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$	$\text{C}2/c$	Si	43
5	$[4\text{-MePyH}]_2\text{CuCl}_4$	$\text{C}c$	No	45
6	$[4\text{-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$	$\text{P}\bar{1}$	Si	43
7	$[3\text{-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$	$\text{P}2_1/n$	Si	43
8	$[2\text{-MePyH}]_2\text{CuBr}_4$	$\text{C}2/c$	Si	43

De las ocho estructuras analizadas sólo en una no se forman cadenas.

Las cadenas están constituidas por tetrahalometalatos MX_4^{2-} de geometría tetraédrica distorsionada y piridinius. Los piridinius (metilmonosustituídos y sin sustituir) forman el sintón ${}^{\oplus}HPy \cdots {}^{\oplus}HPy$, entre este dicatión supramolecular y el tetrahalometalato MX_4^{2-} se establece el sintón $HPy:::X_2MX_2$ y cuando no se presenta dicho sintón se forma el enlace de hidrógeno $X_3MX \cdots HPy$.

Las estructuras cristalinas de $[HPy]_2[MnCl_4]$ y de $[HPy]_2[ZnCl_4]$ son isomorfas, presentan el mismo grupo espacial, las cadenas de ambos son semejantes, como se aprecia en las figuras 29 a y b.

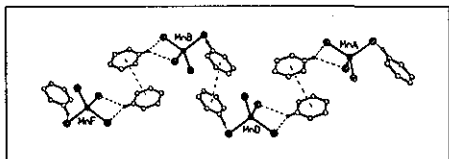


Figura 29 a. Cadena en $[HPy]_2[MnCl_4]$.

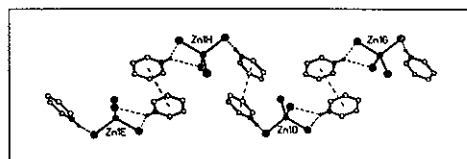


Figura 29 b. Cadena en $[HPy]_2[ZnCl_4]$.

Las cadenas de cinc y manganeso describen un zigzag.

Las estructuras de $[HPy]_2[CuCl_4]$ y de $[HPy]_2[CuBr_4]$ son isomorfas. En cada estructura se presentan dos cadenas de topología diferente, para el $[HPy]_2[CuCl_4]$, figuras 30 a y b, cada cadena tiene una semejante en la

estructura isomorfa de $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$, cuyas cadenas se muestran en las figuras 31 a y b.

Cadenas en $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$

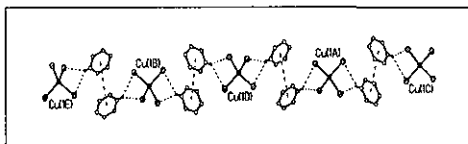


Figura 30 a.

Cadenas en $[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$.

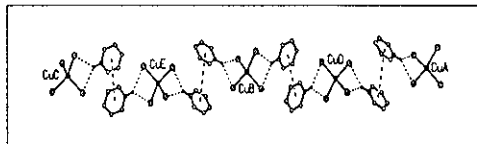


Figura 31 a.

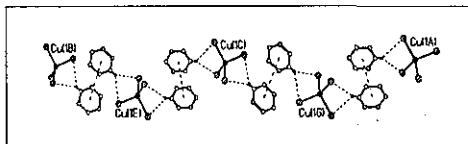


Figura 30 b.

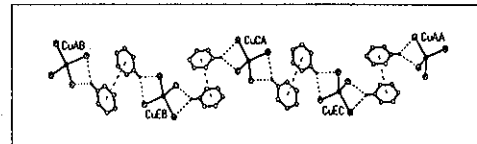


Figura 31 b.

Las cuatro cadenas de las estructuras con cobre son prácticamente lineales.

La cadena de $[\text{4Me-PyH}]_2\text{CuBr}_4$, figura 32, presenta un zigzag más pronunciado que las cadenas de cinc y manganeso.

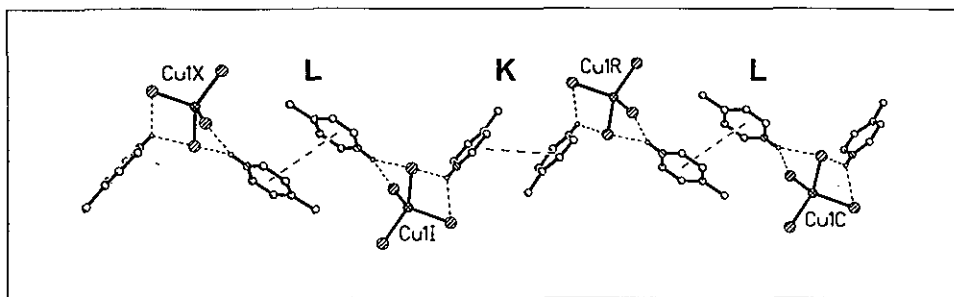


Figura 32. Cadena en zigzag de $[4\text{Me-PyH}]_2\text{CuBr}_4$

En la estructura cristalina de $[3\text{Me-PyH}]_2\text{CuBr}_4$, también se forma una cadena, figura 33, su estructura presenta el mayor zigzag de todas.

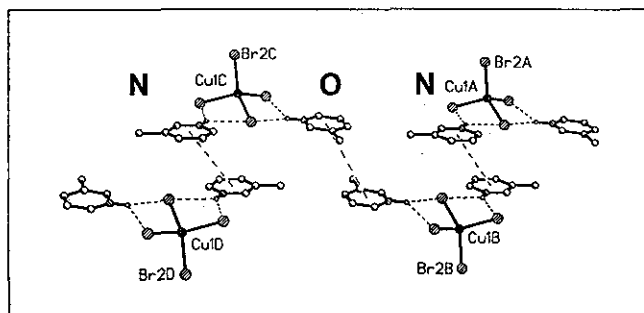


Figura 33. Cadena lineal de $[3\text{Me-PyH}]_2\text{CuBr}_4$.

Por último, las cadenas del $[2\text{Me-PyH}]_2\text{CuBr}_4$ presentan un ligero zigzag, figura 34.

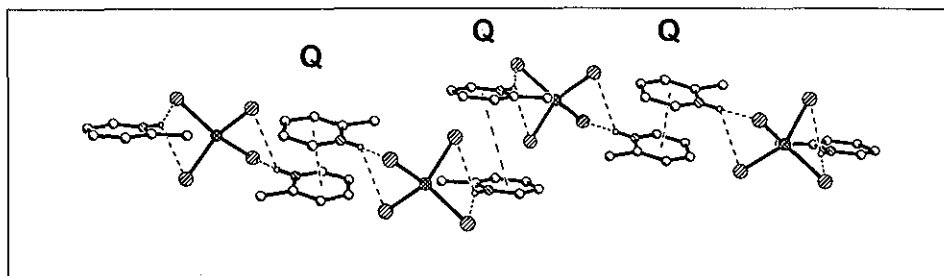


Figura 34. Cadena en forma de zigzag de $[2\text{Me-PyH}]_2\text{CuBr}_4$. Interacción Q.

En ninguno de los casos con piridinius sustituidos se presentan dos cadenas distintas en la misma estructura cristalina, como en las estructuras de $[\text{HPy}]_2\text{CuBr}_4$ y $[\text{HPy}]_2\text{CuCl}_4$.

Las topologías de las cadenas con piridinius sustituidos son diferentes a las de los piridinius sin sustituir; el sustituyente metilo produce un efecto estérico que contribuye a modificar la forma de las cadenas, el grupo metilo impide que las unidades $\text{MePyH}:::\text{X}_2\text{MX}_2:::\text{MePyH}$ se alineen y las cadenas resultantes adquieran una forma de zigzag. El sustituyente metilo no afecta los parámetros α , θ y N del sintón $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$.

Dado que la estructura del dicatión supramolecular $^{\oplus}\text{HPy}\cdots^{\oplus}\text{HPy}$ es la misma en todas las cadenas descritas, los parámetros α , θ y N son prácticamente iguales para todos los dicatiónes.

Conclusiones.

- El piridinio y los piridinos metilmonosustituidos presentan una interacción del tipo π - π entre ellos ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$.
- Los parámetros α , θ y N de la interacción ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$ tanto para piridinos sustituidos como sin sustituir son $\alpha=0^{\circ}$, $\theta=180^{\circ}$ y $N=3.54 \text{ \AA}$ con una desviación estándar de 0.08 \AA .
- La interacción ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$ es un sintón supramolecular que da lugar a un dicatión.
- Los tetrahalometalatos se ensamblan con el dicatión supramolecular ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$ por medio del sintón $\text{X}_2\text{MX}_2\cdots\text{HN}$ y/o del enlace $\text{X}_2\text{MX}_2\cdots\text{HPy}$ para formar cadenas de diferente topología.

El sustituyente metilo en cualquiera de las posiciones del anillo del piridinio solamente produce un efecto estérico que se refleja en la topología de las cadenas y no tiene influencia observable sobre la densidad electrónica del anillo ya que el sintón ${}^{\oplus}\text{HPy}\cdots{}^{\oplus}\text{HPy}$ no se ve afectado en los parámetros α , θ y N por la presencia del sustituyente metilo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. Polimorfismo de $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{HPy}]_2[\text{CuCl}_4]$

Se sintetizó un polimorfo del compuesto tetraclorocuprato(II) de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio), $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$ anteriormente descrito por Willett y West.⁵⁰

En este capítulo se describe la estructura del polimorfo obtenido, a continuación se hace lo mismo con el polimorfo descrito por Willett y West para finalmente realizar la comparación entre ambos. Se utilizará el acrónimo 26DAP para referirse al compuesto tetraclorocuprato(II) de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio)

1. Estructura del tetraclorocuprato(II) de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio). $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$.

El grupo espacial del cristal de 26DAP es $C2/c$, el sistema cristalino es monoclinico, las dimensiones de la celda unitaria son: $a=13.728(2)$ Å, $b=11.157(2)$ Å, $c=13.146$ Å y $\beta=94.99(2)^\circ$. El cristal está formado por cationes $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]^+$ y aniones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. La unidad asimétrica está constituida por un catión $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]^+$ y por dos cloros unidos a un cobre(II) el cual se encuentra en una posición especial, sobre un eje C_2 del CuCl_4^{2-} .

Los datos del experimento de difracción y de la resolución de la estructura se encuentran en el apéndice A

La unidad asimétrica con el tetraclorocuprato completo se muestra en la figura 35, las distancias y ángulos de enlace se encuentran en las tablas 12 y 13.

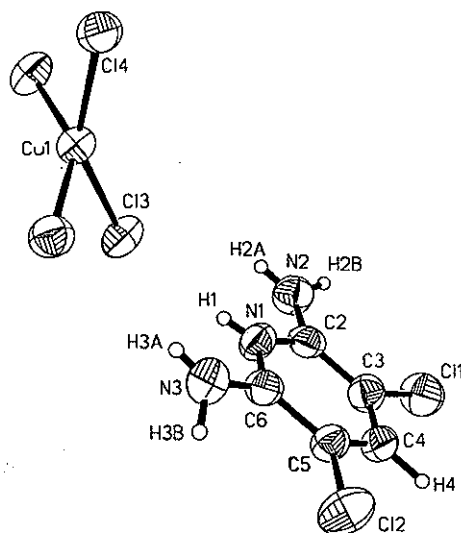


Figura 35. Unidad asimétrica del 26DAP mostrando las elipsoides de agitación térmica con una densidad de probabilidad del 50 %.

Tabla 12. Longitudes de enlace del 26DAP de la Fig. 35.

Átomos	Longitud de enlace en Å	Átomos	Longitud de enlace en Å
Cu1-Cl3	2.278 (2)	N2-H2A	0.797
Cu1-Cl4	2.247 (2)	N2-H2B	0.861
Cl1-C3	1.718 (7)	N3-H3A	0.705
Cl2-C5	1.736 (7)	N3-H3B	0.947
N1-C6	1.343 (9)	C2-C3	1.397 (10)
N1-C2	1.359 (9)	C3-C4	1.375 (10)
N2-C2	1.327 (9)	C4-C5	1.374 (10)
N3-C6	1.328 (9)	C5-C6	1.397 (9)
N1-H1	0.726	C4-H4	0.960

Tabla 13. Ángulos de enlace del $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$ de la Fig. 35.

Átomos	Angulo en °	Átomos	Angulo en °
Cl(4)-Cu(1)-Cl(3)	149.6 (1)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(3A)	92.3 (1)
Cl(4)-Cu(1)-Cl(3A)	93.6 (1)	Cl(4A)-Cu(1)-Cl(3)	93.6 (1)
Cl(4)-Cu(1)-Cl(4A)	96.2 (1)	Cl(3A)-Cu(1)-Cl(4A)	149.6 (1)
C(2)-N(1)-C(6)	126.2 (6)	N(1)-C(2)-N(2)	118.3 (6)
N(1)-C(2)-C(3)	116.4 (6)	N(2)-C(2)-C(3)	125.3 (6)
Cl(1)-C(3)-C(2)	118.9 (5)	Cl(1)-C(3)-C(4)	121.3 (6)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8 (7)	C(3)-C(4)-H(4)	119.7 (4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.8 (6)	Cl(2)-C(5)-C(6)	117.3 (5)
Cl(2)-C(5)-C(4)	122.5 (5)	N(1)-C(6)-N(3)	119.6 (6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2 (6)	N(3)-C(6)-C(5)	124.0 (6)
N(1)-C(6)-C(5)	116.4 (6)		

Los cationes $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]^+$ son planos con una simetría muy cercana a C_{2v} , las distancias y ángulos de enlace son muy semejantes a lo descrito en la literatura para iones piridinio.⁴¹ El poliedro de coordinación del anión tetraclorocuprato (II), CuCl_4^{2-} tiene una geometría de tetraedro aplanado.

Las distancias Cu—Cl se encuentran dentro del intervalo 2.22 a 2.27 Å y coinciden con las descritas para el tetraclorocuprato(II).⁴²

Estructura supramolecular del 26DAP.

La estructura mostrada en la figura 36 se puede considerar como la estructura de la fórmula mínima de $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$. Cada $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ presenta enlaces de hidrógeno con dos piridinius, con cada

piridinio establece dos enlaces de hidrógeno, en la tabla 14 se muestran los parámetros de estos enlaces.

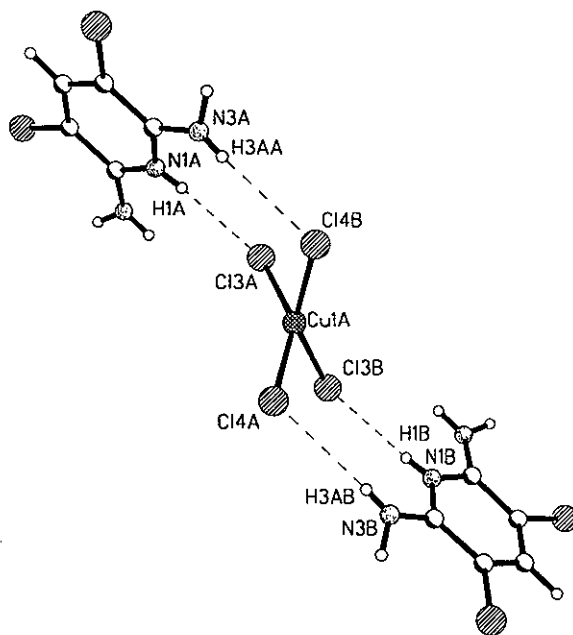


Figura 36. Estructura de la fórmula mínima de $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$.

Tabla 14. Geometría de los enlaces de hidrógeno mostrados en la figura 36.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
$N(1A)-H(1^a)\cdots Cl(3A)$	0.726	2.38	3.11	176.0
$N(3A)-H(3AA)\cdots Cl(4B)$	0.705	2.66	3.36	167.5

Además de la interacción con los piridinos mencionados, cada $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ forma enlaces de hidrógeno con otros seis piridinos, un enlace con cada uno, de los cuales; dos se forman con átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno 2, figura 37, dos con átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno

3, figura 38, y los dos restantes con átomos de hidrógeno unidos al carbono 4, figura 39. En la tabla 15 se encuentran los datos de estos enlaces de hidrógeno.

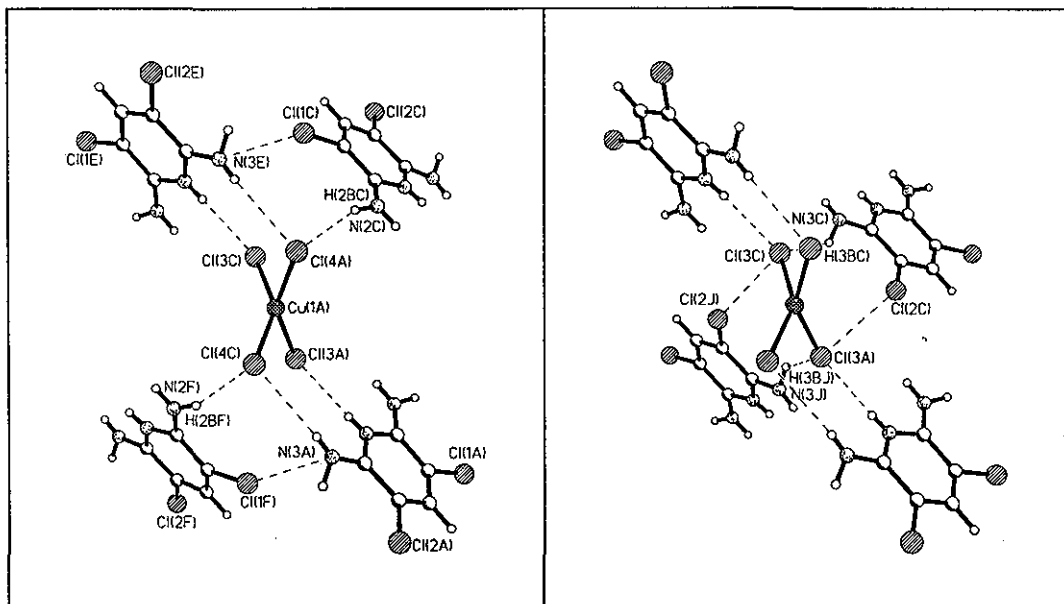


Figura 37. Enlaces de hidrógeno formados con el nitrógeno 2.

Figura 38. Enlaces de hidrógeno formados con el nitrógeno 3.

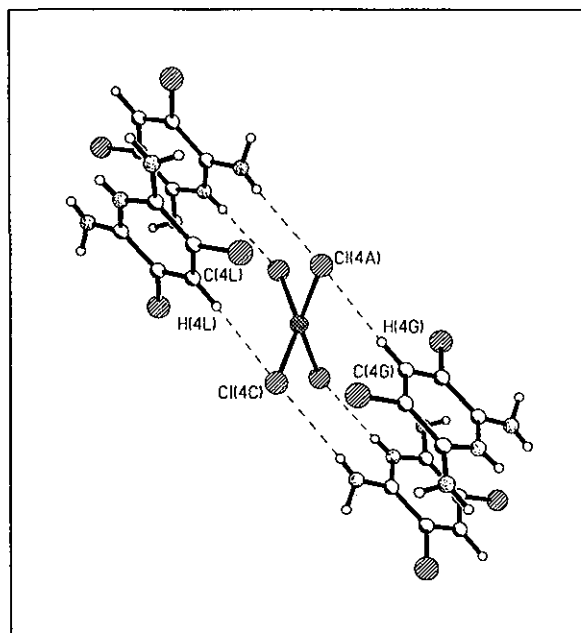


Figura 39. Enlaces de hidrógeno formados con el carbono 4.

Tabla 15. Geometría de los enlaces de hidrógeno entre el piridinio y el tetraclorocuprato.

Fig	<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
37	N(2C)-H(2BC)...Cl(4A)	0.860	2.601	3.433	161
38	N(3C)-H(3BC)...Cl(3C)	0.947	2.527	3.296	138
39	C(4g)-H(4G)...Cl(4A)	0.959	2.765	3.693	162.8

Respecto a los cationes $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]^+$, los planos de los anillos son paralelos con una distancia perpendicular entre los planos de los anillos de 3.5 Å. En la figura 40 se muestra la proyección de la estructura cristalina en el plano ac, se puede observar como las unidades de la fórmula mínima de 26DAP se unen mediante enlaces de hidrógeno formando redes en forma de listón a lo largo del eje c.

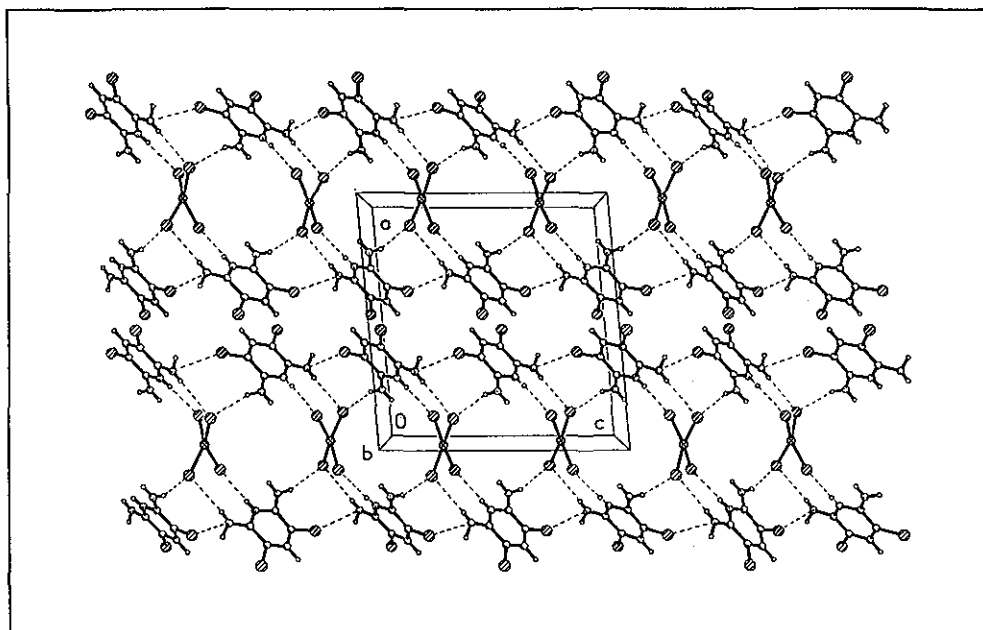


Figura. 40. Proyección en el plano ac de la estructura cristalina del $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$.

Como se mencionó al inicio del capítulo, el cristal de 26DAP obtenido es polimorfo del descrito por Willett y West⁵⁰. Con base en el color de cada polimorfo se le llamará 26DAP amarillo al polimorfo preparado por Willett y West y 26DAP café al polimorfo obtenido en este trabajo.

2. Estructura del polimorfo amarillo del tetraclorocuprato(II) de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio).

El cristal de 26DAP amarillo se encuentra en el grupo espacial $P2_1/c$ con un sistema cristalino monoclinico. Las dimensiones de la celda unitarias son: $a=8.931(4)$ Å, $b=13.584(7)$ Å, $c=16.054(5)$ Å y $\beta=92.77(3)^\circ$. El cristal está formado por cationes $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]^+$ y aniones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. El anión

tetraclorocuprato(II) tiene una geometría cercana a la plana cuadrada, la desviación promedio del plano es de 0.36 angstroms. Las longitudes y ángulos de enlace del $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ se muestran en la tabla 16, El anillo de los cationes es prácticamente plano. La unidad asimétrica se muestra en la figura 41. La unidad asimétrica consiste de dos cationes y un anión, se establecen dos enlaces de hidrógeno entre uno de los cationes y el tetraclorocuprato(II) y un enlace de hidrógeno entre el otro catión y el tetraclorocuprato(II). La unidad asimétrica del 26DAP coincide con su fórmula mínima.

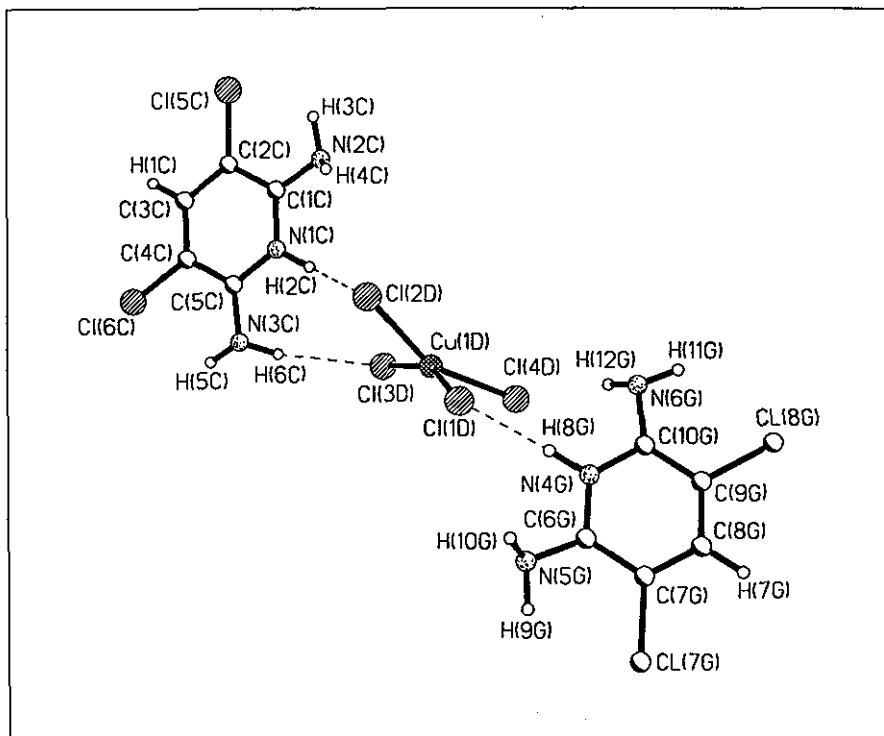


Figura 41. Unidad asimétrica del 26DAP amarillo indicando los enlaces de hidrógeno entre el $[(\text{NH}_2)_2(\text{Cl})_2\text{PyH}]^+$ y el $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Tabla 16. Longitudes y ángulos de enlace del tetraclorocuprato (2-)

Enlace	Longitud en Å	Átomos	Ángulo en °
Cu-Ci3D	2.272(1)	Cl3D-Cu1D-Cl4D	94.6(1)
Cu-Ci1D	2.292(2)	Cl1D-Cu1D-Cl4D	92.2(1)
Cu-Ci2D	2.257(1)	Cl1D-Cu1D-Cl2D	90.1(1)
Cu-Cl4D	2.230(2)	Cl1D-Cu1D-Ci3D	157.2(1)
		Cl2D-Cu1D-Ci3D	92.5(1)
		Cl2D-Cu1D-Cl4D	156.0(1)

En la tabla 17 se muestran los parámetros estructurales de los enlaces de hidrógeno indicados en la estructura de la figura 41.

Tabla 17. Parámetros de los enlaces de hidrógeno en la unidad asimétrica del 26DAP amarillo.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N(1C)-H(2C)···Cl(2D)	0.960	2.179	3.078	155.15
N(3C)-H(6C)···Cl(3D)	0.960	2.466	3.391	161.90
N(4G)-H(8G)···Cl(1D)	0.960	2.178	3.127	169.45

Una proyección de la estructura en el plano ac, figura 42, muestra como los bloques de la unidad asimétrica se unen por enlaces de hidrógeno para formar listones a lo largo del eje a. En la tabla 18 se indican las características estructurales de estos enlaces de hidrógeno.

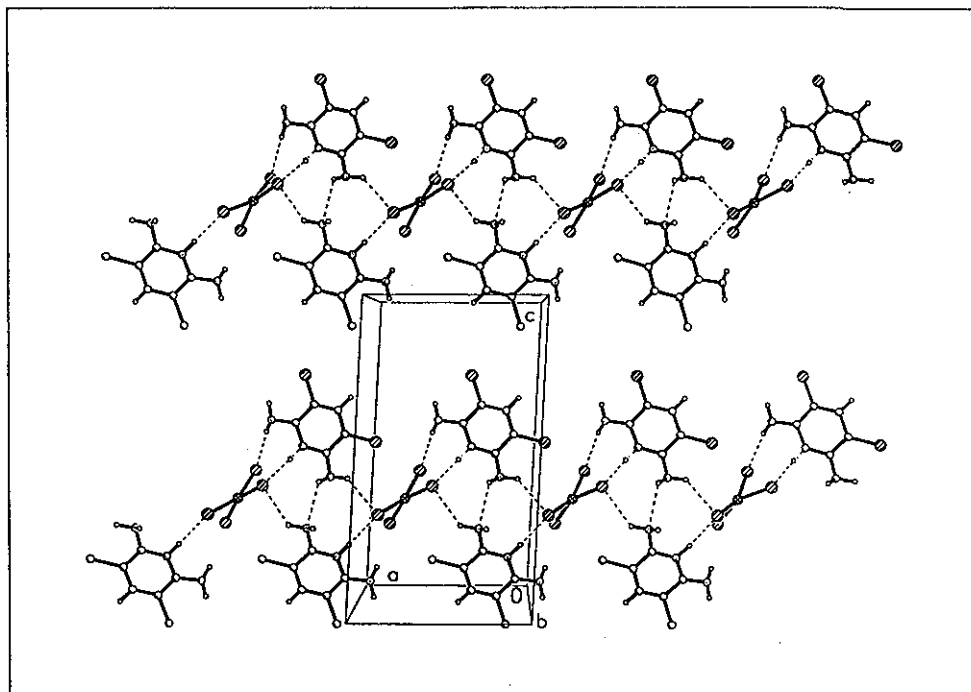


Figura 42. Proyección en el plano ac de la estructura cristalina del 26DAP amarillo.

Tabla 18. Características estructurales de los enlaces de hidrógeno que unen las unidades asimétricas a lo largo de la dirección a, Fig42.

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
$N(2)-H(3) \cdots Cl(1)$	0.960	2.543	3.310	137.05
$N(2)-H(4) \cdots N(5)$	0.960	2.535	3.149	121.83
$N(5)-H(9) \cdots Cl(2)$	0.960	2.664	3.375	131.23

3. Comparación de los polimorfos de 26DAP.

En la tabla 19, se presentan los datos cristalográficos de los polimorfos amarillo y café del 26DAP.

Tabla 19. Comparación de datos cristalográficos de los dos polimorfos del tetraclorocuprato de bis(2,6-diamino-3,5-dicloropiridinio).

	26DAP amarillo	26DAP café
Fórmula mínima	$(C_5H_6Cl_2N_3)_2CuCl_4$	$(C_5H_6Cl_2N_3)_2CuCl_4$
Tamaño del cristal	0.20x0.25x0.10 mm	0.4x0.16x0.08 mm
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$C2/c$
Dimensiones de la celda unitaria	a=8.931(4) Å b=13.584(7) Å c=16.054(5) Å $\beta=92.77(3)^\circ$	a=13.728(2) Å b=11.157(2) Å c=13.146 Å $\beta=94.99(2)^\circ$
Volumen	1945(1) Å ³	2005.7(4) Å ³
Z	4	4
Peso fórmula	563.4	563.4
Densidad	1.92 g cm ⁻³	1.866 mg/m ³
F(000)	1116	1116

En cuanto a la síntesis, ambos polimorfos se cristalizan de una disolución de ácido clorhídrico, sin embargo, el polimorfo café se obtiene de un medio mucho más concentrado que el polimorfo amarillo.

Una semejanza entre los polimorfos es que ambos forman redes de enlaces de hidrógeno en forma de listones, en el polimorfo café estos listones se extienden en la dirección c, figura 40, y en el polimorfo amarillo los listones se forman a lo largo de la dirección a, figura 42.

A continuación se mencionan las diferencias entre los dos polimorfos del 26DAP.

1. El polimorfo café es de mayor simetría, grupo espacial $P2_1/c$. El grupo espacial del polimorfo amarillo es $C2/c$.
2. En el polimorfo café, el cobre se encuentra en una posición especial sobre un eje C_2 , por lo que dos de los cloros del tetraclorocuprato se generan por simetría. En el polimorfo amarillo los cuatro cloros del tetraclorocuprato son independientes
3. En el polimorfo amarillo la geometría tetraédrica del tetraclorocuprato es más aplanada que en el café.
4. En el polimorfo café todos los piridinius son equivalentes mientras que en el polimorfo amarillo existen dos piridinius distintos.
5. Considerando la estructura de la fórmula mínima, en el polimorfo café cada piridinio forma dos enlaces de hidrógeno con el tetraclorocuprato, y en el polimorfo amarillo; un piridinio forma dos enlaces de hidrógeno

con el tetraclorocuprato y el otro piridinio sólo forma un enlace de hidrógeno.

6. En el polimorfo café no se presentan enlaces de hidrógeno $N-H\cdots N$, en el amarillo se presenta un enlace de hidrógeno de este tipo.

7. En el polimorfo café se encuentran anillos de piridinio paralelos mientras que en el amarillo no se da esta situación.

VI. Bibliografía

- ¹ X. Zhao, Y. L. Chang, F. W. Fowler y J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6627.
- ² G. R. Lewis, A. G. Orpen, *Chem Commun*, **1998**, 1873-1874.
- ³ A. G. Orpen, A. Angeloni, *Chem Commun*, **2001**, 343-344.
- ⁴ A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3897-3905
- ⁵ Claude Brassy, Rene Robert, et. al., *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 1371-1376
- ⁶ R. Blachnik, H. Eickmeier, M. Gather, H. Reuter, *Z. Kristallogr. -New Cristal Structures*, **2000**, 215, 93.
- ⁷ Jean-Marie Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89-112.
- ⁸ Jean-Marie Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Weinheim, Federal Republic of Germany, **1995**. pp 5.
- ⁹ Jack D. Dunitz, *Pure Appl. Chem*, **1991**, 63, 177-185.
- ¹⁰ Angelo Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 309-314.
- ¹¹ Brian Moulton, Michael J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1630.
- ¹² Jean-Marie Lehn Chairman of the Editorial Board, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 Cap. 1, Gautam R. Desiraju, pp.2, pp. 5 Elsevier Science first edition **1996**.
- ¹³ Gautam R. Desiraju, *Journal of Molecular Estructure*, **1996**, 374, 191-198. pp 191.
- ¹⁴ Ashwini Nangia y Gautam R. Desiraju, *Acta. Cryst.*, **1998**, A54, 934-944.
(a) pp. 934. (b) pp. 939,940.
- ¹⁵ Gautam R. Desiraju, *Crystal Engineering: the Desing of Organic Solids*, Elsevier Amsterdam **1989**.
- ¹⁶ Chister B. Aakeröy, A. S. Borovik, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 183, 1.
- ¹⁷ Gautam R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **1997**, 1475-1482. (a) pp. 1475 y 1478. (b) pp 1475.
- ¹⁸ Corey E. J., *Pure Appl. Chem.* **1967**, 14, 19-37.
- ¹⁹ Gautam R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311-2327. (a) pp. 2312. (b) pp. 2323.
- ²⁰ Gautam R. Desiraju and A. Gavenzzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 621.
- ²¹ C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525.
- ²² M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Baandekar and G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 486.
- Ciunik Z., Berski S., Latajka Z. Leszczynski, *J. Mol. Struct.* **1998**, 125, 442
- ²³ G. C. Pimental and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, San Francisco: Freeman, **1960**.
- ²⁴ E. M. Arnet and E. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4052-4053.
- ²⁵ Georgre A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York **1997**. pp12-15.
- ²⁶ Giacovazzo C., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, UK **1995**. pp 471.
- ²⁷ Aylor R., Kenar O., Versichel W., *Acta Cryst.*, **1984**, B40, 280-288.
- ²⁸ Emsley J. L., *Chem. Soc. Rev.*, **1980**, 9, 91-124.
- ²⁹ S. Glasstone, *Trans. Faraday Soc.*, **1937**, 33, 200.
- ³⁰ Chister B. Aakeroy, Timothy A. Evans, Kennet R. Seddon, István Pálinko, *New J. Chem*, **1999**, 145-152.
- ³¹ G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- ³² S. L. Price, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4910.
- ³³ V. R. Pedireddi, et. al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1994**, 2353.
- ³⁴ G. A. P. Yap, A. L. Rheingol, P. Das, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3474.

-
- ³⁵ H. Dadon, J. Bernstein, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2898-2900.
- ³⁶ A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3897-3905
- ³⁷ A. L. Guillon, A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, **1999**, 2287-2288
- ³⁸ Jenny P. Glusker, Mitchell Lewis, Miriam Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH Publishers, Inc. N. Y. **1994**. pp. 656.
- ³⁹ Brian Moulton, Michael J. Zaworotko, From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1632 y 1651.
- ⁴⁰ A. L. Spek. *Acta Cryst.*, **1990**, A46, C34, MS-02.01.05
- ⁴¹ (a) K. Hensen, P. Pullmann, J. W. Bats, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 556, 62.
(b) D. Mootz, J. Hocken, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44, 1239.
(c) C. Rerat, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 427.
- ⁴² Kris E. Halvorson, Curtis Patterson, R. D. Willett, *Acta Cryst.*, **1990**, B46, 508-519.
- ⁴³ A. Luque, Sertucha Jon, Castillo Oscar, Román Ascual. *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1208-1214.
- ⁴⁴ Frank H. Allen, *Acta Cryst.*, **1998**, A54, 758-771.
- ⁴⁵ P. Roman, A. Luque, J. A. Pozo, *Mater. Res. Bull.*, **1992**, 27, 989.
- ⁴⁶ R. D. Willett, J. A. Haugen, J. Lebsack, J. Morrey, *Inorg Chem.*, **1974**, 13, 2510-2513.
- ⁴⁷ J. Lamotte-Brasseur, G. Van Der Bossche, *Acta Cryst. Sec. A*, **1974**, 30, 484-486.
- ⁴⁸ J. Lamotte-Brasseur, *Acta Cryst. Sec. A*, **1974**, 30, 487-489.
- ⁴⁹ Shahar Keinan, David Avnir, *Inorg Chem.* **2001**, 40 (2), 318-323.
- ⁵⁰ R. D. Willett, D. X. West *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 2300-2303.

Apéndice A

Datos del experimento de difracción de RX
Longitudes y ángulos de enlace de los MX_4^{2-}

STRUCTURE DETERMINATION SUMMARY

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{10} H_{12} Cl_4 Cu N_2$
Color; Habit	yellow, irregular
Crystal size (mm)	0.46 x 0.30 x 0.26
Crystal System	Monoclinic
Space Group	C2/c
Unit Cell Dimensions	$a = 7.9810(10) \text{ \AA}$ $b = 13.8240(10) \text{ \AA}$ $c = 13.5240(10) \text{ \AA}$ $\beta = 94.760(0)^\circ$
Volume	$1487.1(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Formula weight	365.6
Density(calc.)	1.633 Mg/m^3
Absorption Coefficient	2.166 mm^{-1}
F(000)	732

Data Collection

Diffractometer Used	Siemens P4
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperature (K)	298
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2 θ Range	3.0 to 55.0 $^{\circ}$
Scan Type	$\theta/2G\phi$
Scan Speed	Variable; 4.00 to 60.00 $^{\circ}$ /min. in ω
Scan Range (ω)	0.50 $^{\circ}$
Background Measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 0.5% of total scan time
Standard Reflections	3 measured every 97 reflections
Index Ranges	$0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$
Reflections Collected	1829
Independent Reflections	1712 ($R_{\text{int}} = 3.00\%$)
Observed Reflections	1149 ($F > 4.0\sigma(F)$)
Absorption Correction	Semi-empirical
Min./Max. Transmission	0.4236 / 0.5028

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = 0.0015(2)$, where $F^* = F [1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$
Number of Parameters Refined	82
Final R Indices (obs. data)	R = 4.07 %, wR = 4.94 %
R Indices (all data)	R = 6.74 %, wR = 5.64 %
Goodness-of-Fit	1.04
Largest and Mean Δ/σ	0.007, 0.001
Data-to-Parameter Ratio	14.0:1
Largest Difference Peak	0.42 eÅ ⁻³
Largest Difference Hole	-0.32 eÅ ⁻³

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	-5000	4704(1)	12500	43(1)
Cl(1)	-2853(2)	3664(1)	12804(1)	55(1)
Cl(2)	-6263(2)	5722(1)	13482(1)	64(1)
N(1)	-1588(6)	3864(4)	10596(4)	65(2)
C(2)	-666(7)	3061(5)	10702(4)	64(2)
C(3)	65(7)	2717(4)	9901(4)	63(2)
C(4)	-160(7)	3181(4)	9016(4)	59(2)
C(5)	-1132(8)	3995(4)	8929(4)	65(2)
C(6)	-1848(7)	4334(4)	9738(5)	65(2)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 2. Bond lengths (\AA)

Cu(1)-Cl(1)	2.248 (1)	Cu(1)-Cl(2)	2.233 (2)
Cu(1)-Cl(1A)	2.248 (1)	Cu(1)-Cl(2A)	2.233 (2)
N(1)-C(2)	1.333 (8)	N(1)-C(6)	1.331 (8)
C(2)-C(3)	1.358 (8)	C(3)-C(4)	1.358 (8)
C(4)-C(5)	1.365 (8)	C(5)-C(6)	1.359 (9)

Table 3. Bond angles ($^\circ$)

Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	132.0(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1A)	100.5(1)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1A)	97.9(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2A)	97.9(1)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(2A)	101.8(1)	Cl(1A)-Cu(1)-Cl(2A)	132.0(1)
C(2)-N(1)-C(6)	123.0(5)	N(1)-C(2)-C(3)	118.4(5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(5)	N(1)-C(6)-C(5)	119.2(6)

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu(1)	43(1)	41(1)	44(1)	0	8(1)	0
Cl(1)	50(1)	56(1)	58(1)	11(1)	6(1)	16(1)
Cl(2)	72(1)	54(1)	68(1)	-2(1)	20(1)	-21(1)
N(1)	55(3)	91(4)	51(3)	-14(3)	16(2)	-24(3)
C(2)	58(3)	87(4)	45(3)	-12(3)	-7(2)	13(3)
C(3)	56(3)	58(3)	75(4)	4(2)	-1(3)	5(3)
C(4)	65(3)	64(3)	49(3)	0(3)	11(2)	-10(2)
C(5)	74(4)	68(3)	50(3)	5(3)	-4(3)	9(3)
C(6)	57(3)	62(3)	77(4)	11(3)	4(3)	-6(3)

The anisotropic displacement exponent takes the form:

$$-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})$$

Table 5. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
H(1)	-2045(71)	4011(41)	10970(43)	50
H(2)	-532	2727	11326	80
H(3)	766	2152	9960	80
H(4)	347	2933	8448	80
H(5)	-1295	4327	8305	80
H(6)	-2543	4902	9687	80

STRUCTURE DETERMINATION SUMMARY

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{10} H_{12} Cl_8 Cu N_6$
Color; Habit	brown, prism
Crystal size (mm)	0.4 x 0.16 x 0.08
Crystal System	Monoclinic
Space Group	C2/c
Unit Cell Dimensions	$\underline{a} = 13.728(2) \text{ \AA}$ $\underline{b} = 11.157(2) \text{ \AA}$ $\underline{c} = 13.146(2) \text{ \AA}$ $\beta = 94.99(2)^\circ$
Volume	$2005.7(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Formula weight	563.4
Density(calc.)	1.866 Mg/m^3
Absorption Coefficient	2.163 mm^{-1}
F(000)	1116

Data Collection

Diffractometer Used	Siemens P4/PC
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperature (K)	298
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	3.0 to 55.0 $^\circ$
Scan Type	$\theta/2\theta$
Scan Speed	Variable; 3.00 to 60.00 $^\circ$ /min. in ω
Scan Range (ω)	1.02 $^\circ$
Background Measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25.0% of total scan time
Standard Reflections	3 measured every 97 reflections
Index Ranges	$0 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 16$
Reflections Collected	2410
Independent Reflections	2316 ($R_{\text{int}} = 6.38\%$)
Observed Reflections	1413 ($F > 4.0\sigma(F)$)
Absorption Correction	Semi-empirical
Min./Max. Transmission	0.1367 / 0.2134

Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = -0.00017(\theta)$, where $F^* = F [1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$
Number of Parameters Refined	115
Final R Indices (obs. data)	R = 5.50 %, wR = 6.42 %
R Indices (all data)	R = 8.99 %, wR = 7.24 %
Goodness-of-Fit	1.28
Largest and Mean Δ/σ	2.092, 0.018
Data-to-Parameter Ratio	12.3:1
Largest Difference Peak	0.81 eÅ ⁻³
Largest Difference Hole	-0.39 eÅ ⁻³

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0	-3582(1)	2500	44(1)
Cl(3)	1121(1)	-4996(2)	2151(2)	55(1)
Cl(4)	-1144(1)	-2237(2)	1946(1)	52(1)
N(1)	2700(4)	-4171(5)	741(4)	45(2)
N(2)	2167(5)	-5929(6)	-47(5)	56(2)
N(3)	3036(5)	-2394(6)	1599(5)	54(2)
Cl(1)	3736(2)	-5919(2)	-1523(2)	67(1)
Cl(2)	4673(2)	-1710(2)	383(2)	65(1)
C(2)	2791(5)	-5018(6)	12(5)	45(2)
C(3)	3557(5)	-4861(7)	-609(5)	47(2)
C(4)	4145(5)	-3864(6)	-486(5)	46(2)
C(5)	3987(5)	-3016(6)	239(5)	43(2)
C(6)	3239(4)	-3171(6)	882(5)	41(2)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 2. Bond lengths (\AA)

Cu(1)-Cl(3)	2.278 (2)	Cu(1)-Cl(4)	2.247 (2)
Cu(1)-Cl(3A)	2.278 (2)	Cu(1)-Cl(4A)	2.247 (2)
N(1)-H(1)	0.726	N(1)-C(2)	1.359 (9)
N(1)-C(6)	1.343 (9)	N(2)-H(2B)	0.861
N(2)-H(2A)	0.797	N(2)-C(2)	1.327 (9)
N(3)-H(3B)	0.947	N(3)-H(3A)	0.705
N(3)-C(6)	1.328 (9)	Cl(1)-C(3)	1.718 (7)
Cl(2)-C(5)	1.736 (7)	C(2)-C(3)	1.397 (10)
C(3)-C(4)	1.375 (10)	C(4)-H(4)	0.960
C(4)-C(5)	1.374 (10)	C(5)-C(6)	1.397 (9)

Table 3. Bond angles ($^\circ$)

Cl(3)-Cu(1)-Cl(4)	149.6(1)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(3A)	92.3(1)
Cl(4)-Cu(1)-Cl(3A)	93.6(1)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(4A)	93.6(1)
Cl(4)-Cu(1)-Cl(4A)	96.2(1)	Cl(3A)-Cu(1)-Cl(4A)	149.6(1)
H(1)-N(1)-C(2)	111.4(4)	H(1)-N(1)-C(6)	122.1(4)
C(2)-N(1)-C(6)	126.2(6)	H(2B)-N(2)-H(2A)	105.9(1)
H(2B)-N(2)-C(2)	124.6(4)	H(2A)-N(2)-C(2)	127.3(4)
H(3B)-N(3)-H(3A)	120.3(1)	H(3B)-N(3)-C(6)	114.5(4)
H(3A)-N(3)-C(6)	121.8(4)	N(1)-C(2)-N(2)	118.3(6)
N(1)-C(2)-C(3)	116.4(6)	N(2)-C(2)-C(3)	125.3(7)
Cl(1)-C(3)-C(2)	118.9(5)	Cl(1)-C(3)-C(4)	121.3(6)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(7)	C(3)-C(4)-H(4)	119.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.8(6)	H(4)-C(4)-C(5)	119.6(4)
Cl(2)-C(5)-C(4)	122.5(5)	Cl(2)-C(5)-C(6)	117.3(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(6)	N(1)-C(6)-N(3)	119.6(6)
N(1)-C(6)-C(5)	116.4(6)	N(3)-C(6)-C(5)	124.0(6)

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu(1)	39(1)	47(1)	45(1)	0	9(1)	0
Cl(3)	53(1)	51(1)	65(1)	6(1)	24(1)	7(1)
Cl(4)	45(1)	56(1)	55(1)	3(1)	7(1)	4(1)
N(1)	41(3)	48(3)	46(3)	-3(2)	11(2)	5(3)
N(2)	53(3)	55(4)	60(4)	-17(3)	6(3)	-5(3)
N(3)	56(4)	53(4)	52(3)	0(3)	11(3)	-1(3)
Cl(1)	67(1)	72(1)	61(1)	9(1)	6(1)	-19(1)
Cl(2)	55(1)	53(1)	89(1)	-14(1)	16(1)	0(1)
C(2)	36(3)	49(4)	47(3)	-1(3)	-4(3)	10(3)
C(3)	47(4)	50(4)	45(4)	5(3)	6(3)	2(3)
C(4)	38(3)	54(4)	46(4)	3(3)	6(3)	7(3)
C(5)	38(3)	44(3)	46(3)	-5(3)	6(3)	3(3)
C(6)	37(3)	43(3)	41(3)	-1(3)	1(3)	2(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})$$

Table 5. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
H(1)	2347	-4351	1093	80
H(2B)	2055	-6385	-572	80
H(2A)	1728	-6043	301	80
H(3B)	3574	-1920	1858	80
H(3A)	2628	-2467	1885	80
H(4)	4673	-3760	-911	80

Longitudes y ángulos de enlace para los tetrahalometalatos

[HPy]₂[MnCl₄]

Enlace	Longitud en Å
Mn-Cl2	2.350(4)
Mn-Cl3	2.363(5)
Mn-Cl1	2.369(4)
Mn-Cl4	2.376(4)

Átomos	Ángulo en °
Cl1-Mn-Cl4	108.5(3)
Cl2-Mn-Cl3	112.2(3)
Cl2-Mn-Cl4	109.5(3)
Cl3-Mn-Cl4	105.6(3)
Cl1-Mn-Cl2	109.6(39)
Cl1-Mn-Cl3	111.2(3)

[HPy]₂[CuBr₄]

Enlace	Longitud en Å
Cu-Br(1)	2.377(1)
Cu-Br(2)	2.364(1)
Cu-Br(1A)	2.377(1)
Cu-Br(2A)	2.364(1)

Átomos	Ángulo en °
Br(1)-Cu-Br(2)	98.96(4)
Br(1)-Cu-Br(1A)	100.49(6)
Br(1)-Cu-Br(2A)	131.28(4)
Br(2)-Cu-Br(1A)	131.28(4)
Br(2)-Cu-Br(2A)	100.78(6)
Br(1A)-Cu-Br(2A)	98.96(4)

[HPy]₂[ZnCl₄]

Enlace	Longitud en Å
Zn-Cl2	2.286(2)
Zn-Cl3	2.278(2)
Zn-Cl1	2.278(2)
Zn-Cl4	2.264(2)

Átomos	Ángulo en °
Cl1-Zn-Cl4	109.51(5)
Cl2-Zn-Cl3	105.85(5)
Cl2-Zn-Cl4	110.58(5)
Cl3-Zn-Cl4	111.74(5)
Cl1-Zn-Cl2	108.07(5)
Cl1-Zn-Cl3	110.99(5)

[4-Me-PyH]₂[CuCl₄]

Enlace	Longitud en Å
Cu-Cl(1)	2.208(1)
Cu-Cl(2)	2.249(2)
Cu-Cl(3)	2.273(1)
Cu-Cl(4)	2.256(1)

Átomos	Ángulo en °
Cl(1)-Cu-Cl(2)	142.05(4)
Cl(1)-Cu-Cl(3)	96.72(5)
Cl(1)-Cu-Cl(4)	98.84(5)
Cl(2)-Cu-Cl(3)	96.84(5)
Cl(2)-Cu-Cl(4)	96.32(5)
Cl(3)-Cu-Cl(4)	134.78(4)

[HPy]₂[CuCl₄]

Enlace	Longitud en Å
Cu-Cl(1)	2.248(1)
Cu-Cl(2)	2.233(2)
Cu-Cl(1A)	2.248(1)
Cu-Cl(2A)	2.233(2)

Átomos	Ángulo en °
Cl(1)-Cu-Cl(2)	132.0(1)
Cl(2A)-Cu-Cl(1)	97.9(1)
Cl(2)-Cu-Cl(1A)	101.8(1)
Cl(1)-Cu-Cl(1A)	100.5(1)
Cl(1A)-Cu-Cl(2)	97.9(19)
Cl(1A)-Cu-Cl(2A)	132.0(1)

[4-Me-PyH]₂[CuBr₄]

Enlace	Longitud en Å
Cu-Br(1)	2.419(3)
Cu-Br(2)	2.344(2)
Cu-Br(3)	2.426(3)
Cu-Br(4)	2.394(2)

Átomos	Ángulo en °
Br(3)-Cu-Br(4)	96.6(1)
Br(1)-Cu-Br(4)	98.4(1)
Br(1)-Cu-Br(2)	104.2(1)
Br(1)-Cu-Br(3)	123.5(1)
Br(2)-Cu-Br(3)	100.6(1)
Br(2)-Cu-Br(4)	135.8(1)

[3-Me-PyH]₂[CuBr₄]

Enlace	Longitud en Å
Cu-Br(1)	2.380(2)
Cu-Br(2)	2.3798(1)
Cu-Br(3)	2.389(1)
Cu-Br(4)	2.384(2)

Átomos	Ángulo en °
Br(3)-Cu-Br(4)	96.38(5)
Br(1)-Cu-Br(4)	97.24(5)
Br(1)-Cu-Br(2)	99.54(5)
Br(1)-Cu-Br(3)	135.74(6)
Br(2)-Cu-Br(3)	99.81(6)
Br(2)-Cu-Br(4)	135.16(6)

[2-Me-PyH]₂[CuBr₂]

Enlace	Longitud en Å
Cu-Br(1)	2.387(1)
Cu-Br(2)	2.379(3)
Cu-Br(1A)	2.387(1)
Cu-Br(2A)	2.379(3)

Átomos	Ángulo en °
Br(1)-Cu-Br(2)	100.03(9)
Br(1)-Cu-Br(1A)	126.41(6)
Br(1)-Cu-Br(2A)	99.76(4)
Br(2)-Cu-Br(1A)	99.76(4)
Br(2)-Cu-Br(2A)	135.19(6)
Br(1A)-Cu-Br(2A)	100.03(9)

Apéndice B

Datos de los cálculos de Platon.

PLATON(V-161298)-Run for: [HPY]₂[MnCl₄]

TIME: Dec 22 14:46:58 2001

(C) 1980-98 A.L.Spek

=====
Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: P) Reduced Cell (Acta Cryst. (1976), A32, 297)

a = 12.771(5) Angstrom alpha = 100.38(5) Degree a = 7.681 alpha = 88.78 V = 782.2
 b = 8.158(5) beta = 96.43(5) b = 8.158 beta = 83.57
 c = 7.681(5) gamma = 88.78(5) c = 12.771 gamma = 79.62

V = 782.2(8) Cubic-Angstrom Lambda(MoKa) = 0.71073 Angstrom

Niggli Values
 59.000 66.550 163.100
 2.220 10.985 11.290

=====
Space Group Symmetry

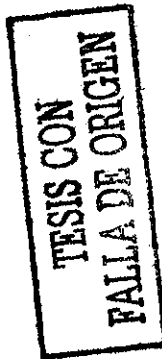
(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group P-1 No: 2, Laue: -1 [Hall: -P 1]

Lattice Type aP, Centric, Triclinic, Order 2(1) [Shoenflies: Ci^1]

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

1 X, Y, Z
 2 - X, - Y, - Z



Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12
 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

Note: - ARU codes in [] are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE.
 1.555)

Nr	Typ	Res Donor	H...Acceptor	[ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A..H..A*	A'..H..A"	Sum(XY,YZ)	Sum(XZ)
1	1	N(1)	-- H(1)	[Cl(1)]	0.9787	2.5371	3.2892	133.59				
2	1	N(1)	-- H(1)	[Cl(1)]	0.9787	2.7401	3.4252	127.50	97.84		358.94	
3	2	N(2)	-- H(12)	[Cl(3)]	0.8960	2.5086	3.2769	144.12				

Translation of ARU-code to Equivalent Position

[2666.00] = 1-x,1-y,1-z

" [HPY]₂[MnCl₄] " PLATON-INTRA Page 17

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

- 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.)
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I)	[ARU(I)]	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp				
Cg(1)	[1555.01]	-> Cg(1)	[2655.01]	3.965	-0.8951-0.2204-0.3877	-3.8894	0.00	22.93	22.93	3.652				
Cg(1)	[1555.01]	-> Cg(2)	[2665.02]	5.391	-0.5280-0.8223-0.2122	-8.3850	42.60	42.01	53.75	3.188				
Cg(2)	[1555.02]	-> Cg(1)	[2665.01]	5.391	-0.8951-0.2204-0.3877	-5.8424	42.60	53.75	42.01	4.006				
Cg(2)	[1555.02]	-> Cg(2)	[2565.02]	4.052	-0.5280-0.8223-0.2122	-1.6423	0.00	29.86	29.86	3.514				
Cg(2)	[1555.02]	-> Cg(2)	[2575.02]	4.828	-0.5280-0.8223-0.2122	-8.4411	0.00	47.13	47.13	3.285				

										Min or Max	3.965			
										0.00	22.93	53.75	3.188	3.188

PLATON (V-161298) -Run for: [HPy]₂[ZnCl₄]

TIME: Dec 23 18:53:09 2001

(C) 1980-98 A.L.Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: P) Reduced Cell (Acta Cryst.

(1976), A32, 297)

a = 7.595(2) Angstrom alpha = 89.042(17) Degree a = 7.595 alpha = 89.04 V = 746.6
 b = 8.0214(17) beta = 83.44(2) b = 8.021 beta = 83.44
 c = 12.538(3) gamma = 79.710(19) c = 12.538 gamma = 79.71

V = 746.6(3) Cubic-Angstrom Lambda(??Ka) = 0 Angstrom Niggli Values
 57.680 64.340 157.200

Space Group Symmetry

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group P-1 No: 2, Laue: -1 [Hall: -P 1]
 Lattice Type aP, Centric, Triclinic, Order 2(1) [Shoenflies: Ci¹]

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

1 X , Y , Z
 2 - X , - Y , - Z

" [HPy]₂[ZnCl₄] " PLATON-H-BONDS Page 21

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12
 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

Note: - ARU codes in [] are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE.
 1.555)

Nr	Typ	Res Donor	H...	Acceptor [ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A...H...A*	A...H...A"	Sum(XY,YZ)	Sum(XZ)
1	N(1)	-- H(1)	..	Cl(2)	[0.8603	2.7357	3.378	(4)	132.66		
2	N(1)	-- H(1)	..	Cl(3)	[0.8603	2.5789	3.280	(5)	139.41'	86.44'	358.52
3	N(2)	-- H(7)	..	Cl(1)	[0.8603	2.5625	3.246	(5)	137.16		
4	N(2)	-- H(7)	..	Cl(1)	[2.666.03]	2.7724	3.379	(4)	128.82'	94.02'	360.00
5	C(8)	-- H(10)	..	Cl(4)	[0.9303	2.8244	3.632	(6)	145.88		

Translation of ARU-code to Equivalent Position

{ 2666.00 } = 1-x,1-y,1-z
 { 2576.00 } = -x,2-y,1-z

For C-H...Acceptor Interactions See: Th. Steiner, Cryst. Rev, (1996), 6, 1-57

H-Bond classification [G.A.Jeffrey, H.Maluszynska & J.Mitra., Int.J.Biol.Macromol.(1985),7,336-348]

2-Centre (linear) D-H...X most prob. angle 160 deg - also: G.A.Jeffrey & W.Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures
 3-Centre (bifurcated) SUM of 3 angl. about H = 360 deg
 4-Centre (trifurcated) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp 20.

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

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	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp
Cg(1)	[1555.01] -> Cg(1)	[2557.01]	4.754	0.0012-0.8401-0.5425	-5.1107	0.00	47.53	3.210	3.210			
Cg(1)	[1555.01] -> Cg(1)	[2567.01]	3.959	0.0012-0.8401-0.5425	-11.7392	0.00	30.30	3.418	3.418			
Cg(1)	[1555.01] -> Cg(2)	[2566.02]	5.285	0.2354-0.2816-0.9302	-7.4024	42.15	53.02	41.77	3.941	3.179		
Cg(2)	[1555.02] -> Cg(1)	[1564.01]	5.976	-0.0012-0.8401-0.5425	8.2337	42.15	51.44	89.70	0.031	3.725		
Cg(2)	[1555.02] -> Cg(1)	[2566.01]	5.285	0.0012-0.8401-0.5425	-5.0234	42.15	41.77	53.02	3.179	3.942		
Cg(2)	[1555.02] -> Cg(2)	[2576.02]	3.872	0.2354-0.2816-0.9302	-9.2874	0.00	22.82	22.82	3.569	3.569		

Min or Max 3.872

PLATON(V-161298) -Run for: [HPY]₂[CuCl₄]

TIME: Dec 23 18:30:37 2001

(C) 1980-98 A.L.Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: C) Reduced Cell (Acta Cryst.

(1976), A32, 297)

a = 7.9810(10) Angstrom	alpha = 90 Degree	a = 7.981	alpha = 87.62	V = 743.5
b = 13.8240(10)	beta = 94.760(10)	b = 7.981	beta = 85.24	
c = 13.5240(10)	gamma = 90	c = 13.524	gamma = 60.00	

V = 1486.9(2) Cubic-Angstrom Lambda(MoKa) = 0.71073 Angstrom

	Niggli Values.	
63.700	63.700	182.900
4.480	8.955	31.850

Orthogonalization Matrices

(See e.g. J.D.Dunitz, Xray Analysis and Structure determination of Organic Molecules, Cornell Univ. Press, 1979, P236)

(XO) (7.98100	0	-1.12225) (X)	,	(X)	(0.12530	0	0.01043) (XO)	Orthogonal Axes AO, BO and CO
(YO) = (0	13.82400	0)* (Y)	,	(Y)	= (0	0.07234	0)* (YO)	are defined as:
(ZO) (0	0	13.47735) (Z)	,	(Z)	(0	0	0.07420) (ZO)	AO // A, CO // C*, BO //

CO X AO

Space Group Symmetry

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A).

Space Group C2/c No: 15, Laue: 2/m [Hall: -C 2yc]

Lattice Type mC, Centric, Monoclinic, Order 8 (2) [Shoenflies: C2h⁶]

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12

Ang., D-H...A > 100.0 Deg
 Note: - ARU codes in [] are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE.
 1.555)

Nr	Typ	Res Donor	--- H...	Acceptor [ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A...H...A*	A...H...A"	Sum(XY,YZ)	Sum(XZ)
1	2	N(1)	-- H(1)	[7655.01]	0.73(5)	2.60(5)	3.241(4)	147(5)				
2	2	N(1)	-- H(1)	[8554.01]	0.73(5)	2.82(5)	3.383(4)	136(5)	76.9(14)			360(7)
3	2	C(4)	-- H(4)	[2655.01]	0.97(5)	2.77(6)	3.621(4)	147(4)				

" [HPy]₂[CuCl₄]" " PLATON-INTRA Page 17

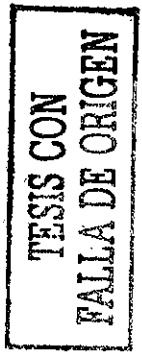
Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg distances < 6.0 Angstrom and Beta < 60.0 Deg.

- 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.)
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I) [ARU(I)]	Cg(J) [ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp
Cg(1) [1555.02]	-> Cg(1) [3655.02]	4.334	-0.7917-0.5593-0.2458	-1.4121	0.00	36.25	36.25	3.494
Cg(1) [1555.02]	-> Cg(1) [7655.02]	3.888	-0.7917-0.5593-0.2458	-8.4371	0.00	24.75	24.75	3.531

Min or Max 3.888

0.00 24.75 36.25 3.494 3.495



PLATON(V-161298) -Run for: [HPy]₂CuBr₄

TIME: Dec 26 17:15:18 2001

(C) 1980-98 A.L.Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: C)

Reduced Cell (Acta Cryst. (1976), A32,297)

a = 8.1620(10) Angstrom
 b = 14.2490(10)
 c = 13.8620(10)

alpha = 90 Degree
 beta = 94.77(2)
 gamma = 90

V = 1606.6(3) Cubic-Angstrom Lambda (Moka) = 0.71069 Angstrom

Niggli Values
 66.620 67.410 192.160
 4.705 9.410 33.310

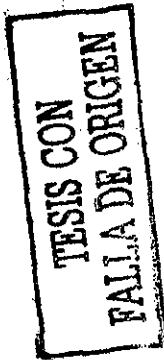
Space Group Symmetry

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group C2/c No: 15, Laue: 2/m [Hall: -C 2yc]

Lattice Type mC, Centric, Monoclinic, Order 8 (2) [Shoenflies: C2h^6]

Nr	***** Symmetry Operation(s) *****			
1	X ,	Y ,	Z	Z
2	- X ,	Y ,	1/2 - Z	- Z
3	- X ,	- Y ,	- Z	- Z
4	X ,	- Y ,	1/2 + Z	- Z
5	1/2 + X ,	1/2 + Y ,	1/2 - Z	Z
6	1/2 - X ,	1/2 + Y ,	1/2 - Z	- Z
7	1/2 - X ,	1/2 - Y ,	- Z	- Z
8	1/2 + X ,	1/2 - Y ,	1/2 + Z	- Z



PLATON (V-161298) - Run for: [4-MeHPy]₂[CuCl₄]

R=0.0320

TIME: Dec 22 17:32:58 2001

(C) 1980-98 A.L. Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: C)

Reduced Cell (Acta Cryst.

(1976), A32, 297)

a = 7.1920(10) Angstrom

alpha = 90 Degree

a = 7.192

alpha = 84.38 V = 843.3

b = 20.589(4)

beta = 107.270(10)

beta = 10.905

beta = 72.73

c = 11.9280(10)

gamma = 90

gamma = 11.928

gamma = 70.75

V = 1686.6(4) Cubic-Angstrom

Lambda(?Ka) = 0 Angstrom

Niggli Values

51.720 118.910 142.280

Space Group Symmetry

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group Cc

No. 9, Laue: 2/m [Hall: C -2yc]

Lattice Type mC, Acentric, Monoclinic, Order 4(2) [Shoenflies: Cs⁴]

ACHIRAL - See P.G. Jones, Acta Cryst. (1986), A42, 57.

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

1	X ,	Y ,	Z
2	X ,	- Y ,	1/2 + Z
3	1/2 + X ,	1/2 + Y ,	Z
4	1/2 + X ,	1/2 - Y ,	1/2 + Z

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12

Ang., D-H...A > 100.0 Deg

Note: - ARU codes in {} are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE. 1.555)

Nr	Typ	Res	Donor	H...	Acceptor	[ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A...H...A*	A'...H...A'	Sum(XY, YZ)	Sum(XZ)
1	1	N(1)	-- H(1)	..	Cl(2)	{ }	1.0067	2.3441	3.2362	147.14				
2	1	N(1)	-- H(1)	..	Cl(4)	{ }	1.0067	2.5718	3.2530	124.79'	85.97'		357.90	
3	2	N(2)	-- H(9)	..	Cl(3)	{ }	0.8400	2.2905	3.1024	162.67				
4	1	C(5)	-- H(5)	..	Cl(4)	{ }	1.1118	2.8246	3.4780	117.31				
5	1	C(5)	-- H(5)	..	Cl(2)	{2554.03}	1.1118	2.5967	3.4856	136.24'	106.35'		359.90	
6	2	C(11)	-- H(13)	..	Cl(1)	{ }	1.0508	2.7255	3.4788	128.55				
7	2	C(11)	-- H(13)	..	Cl(3)	{4454.03}	1.0508	2.7371	3.4918	128.70'	88.69'		345.95	
8	2	C(12)	-- H(15)	..	Cl(4)	{3455.03}	1.0004	2.8273	3.7075	147.12				

Translation of ARU-code to Equivalent Position

{ 2554.00 } = x, -y, -1/2+z
 { 4454.00 } = -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
 { 3455.00 } = -1/2+x, 1/2+y, z

"[4-MeHPy]₂[CuCl₄]" PLATON-INTRA Page 17

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

- 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.)
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I)	[ARU(I)]	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp	
Cg(1)	[1555.01]	-> Cg(2)	{ 3445.02}	3.717	0.9696-0.2445 0.0036	-2.3365	8.81	14.87	22.87	3.425	3.593
Cg(1)	[1555.01]	-> Cg(2)	{ 3545.02}	4.077	0.9696-0.2445 0.0036	4.6371	8.81	32.34	29.50	3.549	3.445
Cg(2)	[1555.02]	-> Cg(1)	{ 3455.01}	4.077	0.9785-0.1590 0.1310	-4.2917	8.81	29.50	32.34	3.445	3.549
Cg(2)	[1555.02]	-> Cg(1)	{ 3555.01}	3.717	0.9785-0.1590 0.1310	2.7459	8.81	22.87	14.87	3.593	3.425

PLATON (V-161298) -Run for: [4-MeHPy]₂[CuBr₄]

TIME: Dec 23 18:44:56 2001

(C) 1980-98 A.L.Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: P)

(1976), A32, 297)

a = 8.483 (2) Angstrom alpha = 96.29(3) Degree a = 8.483 alpha = 96.29 V = 935.8
b = 9.399 (2) beta = 91.29(3) b = 9.399 beta = 91.29
c = 13.227 (2) gamma = 116.41(2) c = 13.227 gamma = 116.41

V = 935.8 (4) Cubic-Angstrom Lambda (Moka) = 0.71069 Angstrom

Niggli Values
71.960 88.340 174.950
-13.620 -2.525 -35.465

Space Group Symmetry

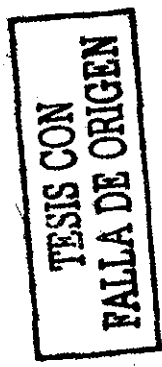
(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group P-1 No: 2; Laue: -1 [Hall: -P 1]

Lattice Type aP, Centric, Triclinic, Order 2 (1) [Shoenflies: Ci^1]

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

- 1 X , Y , Z
- 2 - X , - Y , - Z



Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12
 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

Note: - ARU codes in [] are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE.
 1.555)

Nr	Typ	Res	Donor	H...	Acceptor [ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A..H..A* A'..H..A"	Sum [XY,YZ]	Sum [XZ]
1	1	N(11)	--	H(11)	.. Br(3) [1655.03]	1.0276	2.5758	3.434 (12)	140.80			
2	1	N(11)	--	H(11)	.. Br(4) [1655.03]	1.0276	2.6205	3.390 (13)	131.48'	87.68'	359.97	
3	2	N(21)	--	H(21)	.. Br(1) [2556.03]	0.9956	2.6624	3.50(3)	141.54			
4	2	N(21)	--	H(21)	.. Br(4) [2556.03]	0.9956	2.8299	3.57(2)	131.29'	83.07'	355.90	
5	1	C(15)	--	H(15)	.. Br(4) [1665.03]	1.0215	2.7236	3.730 (14)	168.32			
6	2	C(22)	--	H(22)	.. Br(3) [2556.03]	1.0296	2.9262	3.69(3)	131.40			
7	2	C(25)	--	H(25)	.. Br(3) [2666.03]	1.0351	2.7736	3.773 (17)	162.29			

Translation of ARU-code to Equivalent Position

- [1655.00] = 1+x,y,z
- [1665.00] = 1+x,1+y,z
- [2556.00] = -x,-y,1-z
- [2666.00] = 1-x,1-y,1-z

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

- 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.)
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I)	[ARU(I)]	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp		
Cg(1)	[1555.01]	->	Cg(1)	[2655.01]	5.454	-0.8349-0.3626	0.4141	-2.0145	55.95	55.95	3.053	3.054
Cg(1)	[1555.01]	->	Cg(1)	[2765.01]	4.307	-0.8349-0.3626	0.4141	-8.6590	0.02	33.51	33.51	3.591
Cg(2)	[1555.02]	->	Cg(2)	[2656.02]	5.775	-0.6357	0.4561-0.6228	-8.5850	0.00	58.71	58.71	2.999
Cg(2)	[1555.02]	->	Cg(2)	[2666.02]	4.654	-0.6357	0.4561-0.6228	-2.0882	0.00	41.29	41.29	3.498
									0.00	33.51	58.71	2.999
												3.497
												2.999
												2.999

Min or Max 4.307

PLATON(V-161298)-Run for: compound3 [3-MeHPy]₂[CuBr₄]

TIME: Dec 29 14:15:26

(C) 1980-98 A.L.Spek

=====
Crystal Data
=====

Input Cell (Lattice Type: P)

Reduced Cell (Acta Cryst. (1976), A32, 297)

a = 9.1650(10) Angstrom alpha = 90 Degree
b = 13.592(2) beta = 102.41(2)
c = 14.404(3) gamma = 90

alpha = 90.00 V = 1752.4
beta = 102.41
gamma = 90.00

V = 1752.4(5) Cubic-Angstrom Lambda(MoKa) = 0.71069 Angstrom

Niggli Values
84.000 184.740 207.480

=====
Space Group Symmetry
=====

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group P2₁/n No: 14, Laue: 2/m [Hall: -P 2₁n]

Lattice Type mP, Centric, Monoclinic, Order 4(2) [Shoenflies: C2h⁵]

Nr ***** Symmetry Operation(s) *****

1	X ,	Y ,	Z
2	1/2 - X ,	1/2 + Y ,	1/2 - Z
3	- X ,	- Y ,	- Z
4	1/2 + X ,	1/2 - Y ,	1/2 + Z

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

Note: - ARU codes in [] are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE. 1.555)

Nr	Typ	Res Donor	H...A	Accepter [ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A..H..A*	A'.H..A"	Sum(XY,YZ)	Sum(XZ)
1	1	N(11)	--	H(11)	..	Br(4)	[1.05(8)	2.36(8)	3.266(8)	144(6)	
2	2	N(21)	--	H(21)	..	Br(3)	[0.93(7)	2.55(7)	3.362(7)	146(7)	
3	2	N(21)	--	H(21)	..	Br(4)	[0.93(7)	2.80(8)	3.482(8)	131(6)	360(9)
4	1	C(16)	--	H(16)	..	Br(2)	[2555.03]	1.0760	2.8394	3.625(10)	129.95	
5	2	C(26)	--	H(26)	..	Br(4)	[1.0198	2.9080	3.579(10)	123.92	
6	2	C(26)	--	H(26)	..	Br(2)	[3665.03]	1.0198	2.9170	3.712(11)	135.35	352.26
7	1	C(17)	--	H(17)	..	Br(3)	[3665.03]	1.0123	2.8364	3.770(12)	153.60	

Translation of ARU-code to Equivalent Position

[2555.00] = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
 [3665.00] = 1-x, 1-y, -z

" [3-MeHPy]₂[CuBr₄]" PLATON-INTRA Page 26

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

- 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.)
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I)	[ARU(I)]	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp		
Cg(1)	[1555.01]	->	Cg(1)	[3675.01]	5.239	-0.7413-0.5250-0.4181	-12.3428	0.00	46.27	3.621	3.621	
Cg(1)	[1555.01]	->	Cg(2)	[3665.02]	3.823	-0.7335-0.5586-0.3872	-5.5373	2.65	25.28	3.522	3.457	
Cg(2)	[1555.02]	->	Cg(1)	[3665.01]	3.823	-0.7413-0.5250-0.4181	-5.2074	2.65	22.88	3.457	3.521	
Cg(2)	[1555.02]	->	Cg(2)	[3765.02]	4.316	-0.7335-0.5586-0.3872	-12.2602	0.02	36.24	3.483	3.482	
								0.00	22.88	46.27	3.457	3.457

Min or Max 3.823

PLATON(V-161298)-Run for: [2-MeHPy]₂[CuBr₄]

TIME: Dec 29 14:13:50 2001

(C) 1980-98 A.L.Spek

Crystal Data

Input Cell (Lattice Type: C) Reduced Cell (Acta Cryst. (1976), A32, 297)

a = 18.789(3) Angstrom alpha = 90 Degree
 b = 8.744(2) beta = 135.15(3)
 c = 15.518(3) gamma = 90

V = 1798.0(11) Cubic-Angstrom Lambda(MoKa) = 0.71069 Angstrom
 76.450 107.370 141.470

Space Group Symmetry

(See e.g. G. Burns & A.M. Glazer, Space Groups for Solid State Scientists, Academic Press, 1990 or Int. Tables A)

Space Group C2/c No: 15, Laue: 2/m [Hall: -C 2yc]

Lattice Type mC, Centric, Monoclinic, Order 8 (2) [Shoenflies: C2h*6]

Nr	**** Symmetry Operation(s) ****		
1	X ,	Y ,	Z
2	- X ,	Y ,	1/2 - Z
3	- X ,	- Y ,	- Z
4	X ,	- Y ,	1/2 + Z
5	1/2 + X ,	1/2 + Y ,	Z
6	1/2 - X ,	1/2 + Y ,	1/2 - Z
7	1/2 - X ,	1/2 - Y ,	- Z
8	1/2 + X ,	1/2 - Y ,	1/2 + Z

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes with d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

Note: - ARU codes in [] are with reference to the Coordinates printed above (Possibly transformed, when MOVE .NE. 1.555)

Nr	Typ	Res Donor	-- H...	Acceptor [ARU]	D - H	H...A	D...A	D - H...A	A..H..A	A'.H..A	Sum(XY,YZ)	Sum(XZ)
1	2	N(11)	-- H(11)	.. Br(2)	[0.95(8)	2.60(7)	3.413(12)	144	(6)		
2	2	C(14)	-- H(14)	.. Br(1)	[0.8525	2.9171	3.639(10)	143	.72		
3	2	C(16)	-- H(16)	.. Br(1)	[1.0760	2.8910	3.669(12)	129	.33		

Translation of ARU-code to Equivalent Position

[3676.00] = 1-X,2-Y,1-Z
 [3666.00] = 1-X,1-Y,1-Z

" [2-MeHPy]₂[CuBr₄]" " PLATON-INTRA Page 20

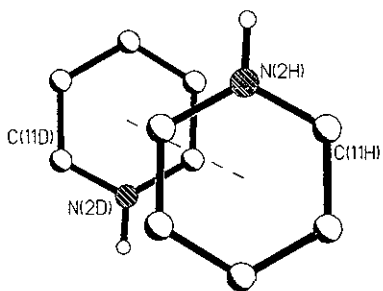
Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg distances < 6.0 Angstrom and Beta < 60.0 Deg.

- 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.)
- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

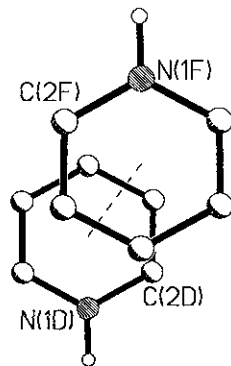
Cg(I)	[ARU(I)]	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Transformed J-Plane P, Q, R, S	Alpha	Beta	Gamma	CgI_perp	CgJ_perp
Cg(1)	[1555.02]	-> Cg(1)	[3676.02]	4.252	-0.7887-0.1274-0.6015	-9.3041	0.00	30.69	30.69	3.656
Cg(1)	[1555.02]	-> Cg(1)	[6545.02]	5.428	-0.7887 0.1274-0.6015	-1.2708	14.64	48.88	63.10	2.456
				Min or Max	4.252		0.00	30.69	63.10	2.456
										3.570

Apéndice C

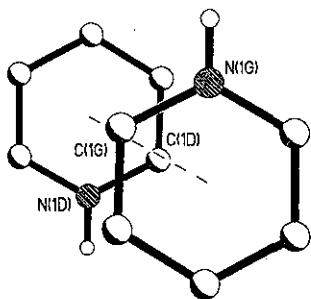
Proyecciones en el plano de los anillos de los piridinios.



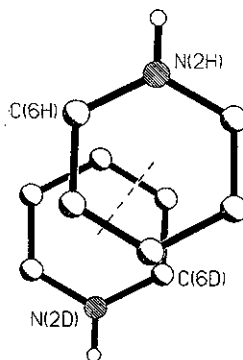
A [HPy]₂[MnCl₄]



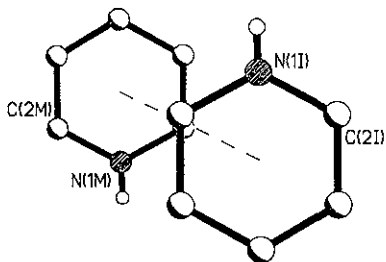
B [HPy]₂[MnCl₄]



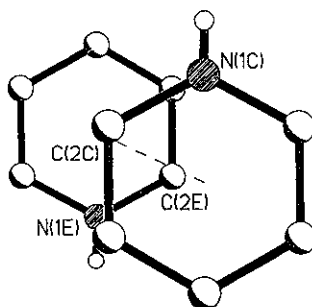
C [HPy]₂[ZnCl₄]



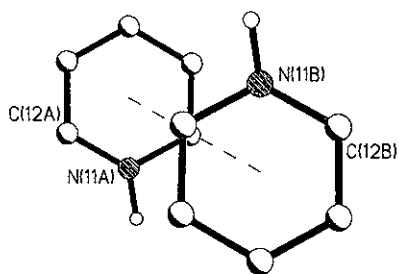
D [HPy]₂[ZnCl₄]



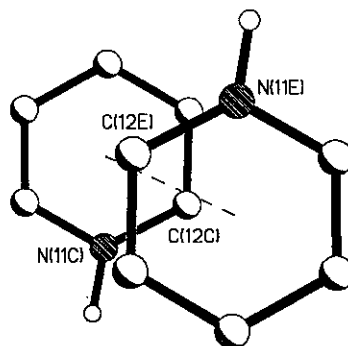
E [HPy]₂[CuCl₄]



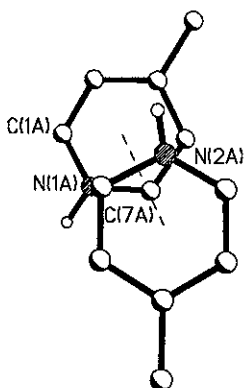
F [HPy]₂[CuCl₄]



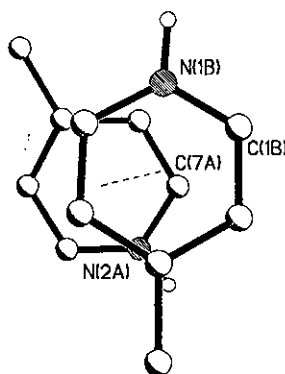
G $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$



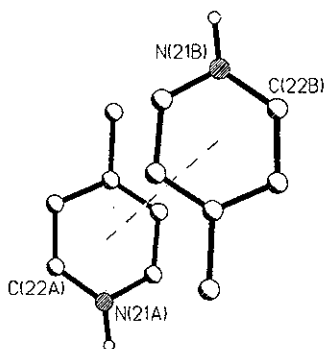
H $[\text{HPy}]_2[\text{CuBr}_4]$



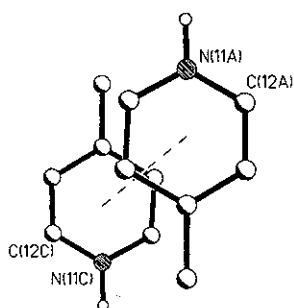
I $[\text{4Me-PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$



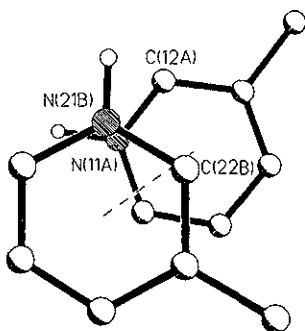
J $[\text{4Me-PyH}]_2[\text{CuCl}_4]$



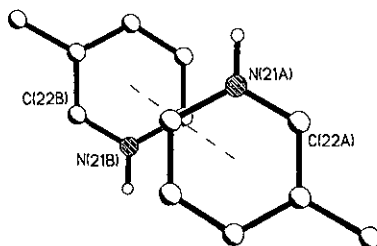
K $[\text{4Me-PyH}]_2[\text{CuBr}_4]$



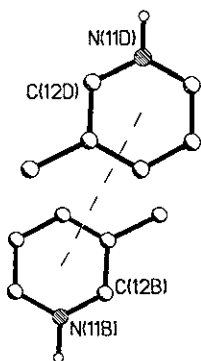
L $[\text{4Me-PyH}]_2[\text{CuBr}_4]$



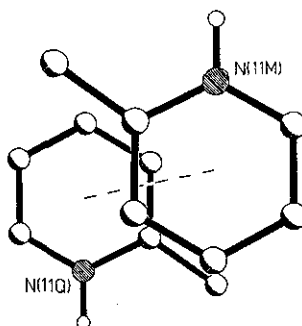
M [3Me-PyH]₂[CuBr₄]



N [3Me-PyH]₂[CuBr₄]



O [3Me-PyH]₂[CuBr₄]



P [2Me-PyH]₂[CuBr₄]