



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Demostrando la Importancia de los  
Enlaces de Hidrógeno a través de la  
Ausencia de Enlaces de Hidrógeno**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**MARIZA DEL RÍO RAMÍREZ**



EXAMENES NACIONALES  
FACU

**MÉXICO, D. F.**

**2005**

M 344470



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**Jurado Asignado:**

**Presidente:** Prof. MARTIN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA  
**Vocal:** Prof. JESUS VALDES MARTINEZ  
**Secretario:** Prof. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO  
**1er. suplente:** Prof. SIMON HERNANDEZ ORTEGA  
**2do. suplente:** Prof. MARIA EUGENIA LUGO LOPEZ

**Sitio en donde se desarrolló el tema:**

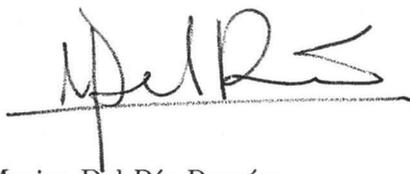
Laboratorio Inorgánica 3, Instituto de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del Tema:

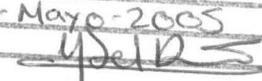


Dr. Jesús Valdés Martínez

Sustentante



Mariza Del Río Ramírez

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: Del Río Ramírez  
Mariza  
FECHA: 26-Mayo-2005  
FIRMA: 

A mis hijos:

**Hugo Eduardo y Jesús Andrés**

Mi Agradecimiento:

**A mis padres**

**A Norma**

**y**

**A mi esposo Jesús**

# Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Los Materiales y la Química Supramolecular.	4
2.2. Química supramolecular e Ingeniería de Cristales	5
2.3. Enlace de Hidrógeno	6
2.3.1. Enlaces de Hidrógeno Fuerte	8
2.3.2. Enlaces de Hidrógeno Medio	9
2.3.3. Enlaces de Hidrógeno Débil	9
2.4. Reglas de Etter	10
2.5. Las fuerzas Direccionales Débiles.	10
2.6. Factores que Determinan la Red Cristalina:	11
2.6.1. Huespedes Macrocíclicos Inorgánicos.	11
2.6.2. Sólidos Porosos y Materiales de Intercambio Iónico.	12
2.6.3. Metales e Imanes Moleculares.	12
2.6.4. Materiales Ópticos.	12
2.7. Topología de Redes	14
2.8. Conjunto de Bloques Moleculares	14
2.8.1. Macrociclos Discretos	17
2.8.2. Cadenas Lineales	17
2.8.3. Escaleras y Ladrillos Moleculares	17
2.8.4. Redes Hexagonales	17
2.8.5. Redes Cuadradas	17
2.8.6. Sólidos en 3 dimensiones.	19
2.9. Un ejemplo	24
2.10. Halogenuros de Cobre (II) y Zinc(II)	27
2.10.1. Generalidades	27

2.11. Organización de Halogenuros de Metálicos a Través de Enlaces de Hidrógeno . . . . .	27
<b>3. ¿Es la Ing. de Cristales una Ingeniería?</b>	<b>30</b>
3.1. La Ingeniería . . . . .	30
3.2. La Ingeniería de Cristales . . . . .	33
<b>4. Parte Experimental</b>	<b>37</b>
4.0.1. Técnica general de síntesis . . . . .	37
4.0.2. [HDMAN] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ], 1, y [HDMAN] <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ], 4. . . . .	37
4.0.3. Compuesto [HDMAN] <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ], 2. . . . .	37
4.0.4. Compuesto [HDMAN] <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ], 3. . . . .	38
4.1. Difracción de Rayos X en Mono-cristal . . . . .	38
4.1.1. Programas de cómputo. . . . .	39
<b>5. Resultados</b>	<b>40</b>
<b>6. Discusión</b>	<b>50</b>
<b>7. Conclusiones</b>	<b>58</b>
<b>8. Bibliografía</b>	<b>59</b>
<b>9. Apéndice</b>	<b>63</b>

# Índice de figuras

1.1. Enlace de hidrógeno auto complementario formado por los ácidos carboxílicos . . . . .	1
1.2. Cadenas alternadas de catión/anión unidas por la interacción asistida por carga $MX...HN^+$ . . . . .	2
2.1. Similitudes entre la química molecular y la supramolecular . .	6
2.2. 1,8-N,N'-(dimetil)aminonaftaleno, esponja de protones. . . . .	8
2.3. Representación esquemática de la generación de una red porosa. La red abierta deseada se interpenetra si las cavidades no están ocupadas por moléculas huesped. . . . .	13
2.4. Representación esquemáticas de un grupo de bloques simétricos, y uno con forma irregular y estructuras posibles que se pueden construir con ellos . . . . .	15
2.5. Ejemplos de varios tipos de bloques moleculares que se pueden utilizar en la construcción de redes moleculares. . . . .	16
2.6. Dos tipos de cuadrados moleculares. (a) Metales como esquinas y ligantes como espaciadores $[Pd(en)(4,4'-bipi)][NO_3]_2$ . (b) Ligantes como esquinas y metales como espaciadores, $[Ag(pirimidina)][NO_3]$ . . . . .	18
2.7. Cadenas unidimensionales. (a) Autoensamblado del ácido tereftálico, (b) Polímero de coordinación . . . . .	19
2.8. Escaleras moleculares y estructuras de ladrillos obtenidas con bloques constructores en forma de T en complejos metálicos 1:1.5. (a) $[Cu(pyrazine)_{1,5}][SiF_6]$ y (b) $[Co(NO_3)_2(4,4'-bipy)_{1,5}]$ . por claridad no se muestran los aniones. . . . .	20
2.9. Redes en forma de panal obtenidas por el autoensamble de bloques trigonales. (a) ácido trimésico, (b) Complejo de Ag(I) con 1,3,5-tricianobenceno . . . . .	21

2.10. Complejo de coordinación $[\text{Cd}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ produce una red cuadrada. No se muestran los aniones. . . . .	22
2.11. Retrosíntesis de una red con estructura de diamante utilizando bloques tetraédricos (a), bloques constructores con geometría tetraédrica (b). . . . .	23
2.12. Compuestos diseñados por García-Garibay como posibles brújulas o giroscopios moleculares . . . . .	24
2.13. Micrografía de los cristales del compuesto <b>2</b> . . . . .	25
2.14. Acomodo de las moléculas en el cristal del compuesto <b>2</b> . . . . .	26
2.15. Vista de la estructura cristalina del compuesto <b>2</b> mostrando el acomodo de las moléculas en un eje de rotación de orden 3. . . . .	26
2.16. a) enlace de hidrógeno tipo quelato utilizado por Orpen b) cadenas 1D obtenidas . . . . .	28
2.17. Compuestos orgánicos utilizados por Orpen y colaboradores . . . . .	29
3.1. Diversos sintones supramoleculares . . . . .	34
4.1. Micrografía del cristal de un compuesto <b>1</b> . . . . .	39
4.2. Micrografía de un cristal del compuesto <b>4</b> . . . . .	39
5.1. Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30%) para el compuesto <b>1</b> . . . . .	43
5.2. Una vista general de la estructura cristalina de <b>1</b> . Las columnas alternas de los cationes (en rojo) se acomodan en el plano y perpendiculares al mismo . . . . .	43
5.3. Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30%) para el compuesto <b>2</b> . . . . .	44
5.4. Vista general del empaquetamiento cristalino en <b>2</b> . Todas las columnas formadas por los cationes (en rojo) se encuentran paralelas unas respecto a las otras. . . . .	45
5.5. Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30%) para el compuesto <b>3</b> . . . . .	46
5.6. Vista general del empaquetamiento cristalino en <b>3</b> . Las columnas de los cationes (en rojo) tienen una orientación alterna, en el plano y perpendicular . . . . .	47
5.7. Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30%) para el compuesto <b>4</b> . . . . .	48

5.8. Vista general del empaquetamiento cristalino en <b>4</b> . Los aniones (en verde) se encuentran separados de los aniones (en rojo). . .	49
6.1. Cadenas generadas a través de contactos cortos en C-H · Cl <b>1</b>	51
6.2. Cadenas generadas a través de contactos cortos en C-H · Cl <b>3</b>	52
6.3. Estructura del compuesto de Cu(II), con el catión [DM-4,4-H <sub>2</sub> bypy] <sup>2+</sup> . . . . .	53
6.4. Estructura del compuesto de Co(II) con el catión [DM-4,4-H <sub>2</sub> bypy] <sup>2+</sup> . . . . .	54
6.5. Estructura del compuest de Pd(II), con el catión [DM-4,4-H <sub>2</sub> bypy] <sup>2+</sup> . . . . .	55
6.6. Figura mostrando un resumen de los resultados de Orpen . . .	57

# Índice de cuadros

2.1. Propiedades de los enlaces de hidrógeno fuertes, moderados y débiles . . . . .	7
5.1. Datos de los Cristales 1-4 . . . . .	41
5.2. Distancias y ángulos de enlace alrededor de los iones metálicos	42



interacción específica es suficientemente direccional para producir motivos estructurales reproducibles, para lo cual examinaremos sistemas en los que un patrón específico no pueda formarse. Si en este último caso no existen motivos reconocibles y reproducibles, habremos agregado mayor evidencia a la idea de que unas pocas interacciones de hidrógeno pueden sobreponerse a un grupo de "fuerzas de empaquetamiento" menos direccionales.

Como sistemas modelo para poner a prueba nuestra hipótesis utilizaremos los resultados recientes obtenidos por Orpen y Brammer, quienes han probado, a través de estudio de sales de compuestos metálicos perhalogenadas, que la interacción asistida por carga  $\text{MX} \cdots \text{HN}^+$  era la responsable de los motivos extendidos observados en diversos compuestos. Por ejemplo, las cadenas en las que se alternaban los bloques constructores cationicos derivados de la 4,4'-bipiridinio y aniones metálicos perhalogenados  $\text{MCl}_4$  como se muestra en la Figura 1.2.

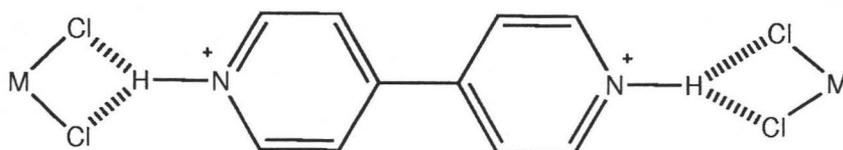


Figura 1.2: Cadenas alternadas de catión/anión unidas por la interacción asistida por carga  $\text{MX} \cdots \text{HN}^+$

Aunque en todos los compuestos estudiados por estos autores cumplen los criterios geométricos empleados para verificar la existencia de enlaces de hidrógeno, por lo que parece perfectamente razonable acreditarle a estas interacciones los patrones estructurales observados, es válido preguntarse si es posible que motivos comparables puedan ser generados con bloques de construcción estructuralmente similares pero que no tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno. Ya que podría ser que estos motivos aparecieran como resultado de un balance más complicado y oscuro entre fuerzas intermoleculares. Por lo que podría ser simplista asignar la presencia de motivos extendidos específicos a una o más interacciones de hidrógeno. Para responder estos planteamientos (que se encuentran claramente cercanos a los fundamentos básicos de la síntesis supramolecular), decidimos examinar la estructura cristalina de un conjunto de compuestos que tienen tantas similitudes químicas (tamaño, aromaticidad, etc.) como es posible, del conjunto de

compuestos sintetizados por Orpen, con una diferencia mayor. Nuestros compuestos no tienen la posibilidad de involucrarse en interacciones asistidas por carga  $\text{MX} \cdots \text{HN}^+$  (o para el caso cualquier otro tipo de enlaces de hidrógeno fuertes). La hipótesis es que en ausencia de fuerzas intermoleculares selectivas y direccionales las estructuras cristalinas resultantes no presentarán motivos estructurales recurrentes. En su lugar, cambiando, por ejemplo, el volumen de los bloques constructores las menos anisotrópicas “fuerzas de empaquetamiento” pueden tener efectos dramáticos en la estructura y prevenir la formación repetida de motivos bien definidos. Los resultados presentados en este trabajo fueron publicados previamente en la revista *Crystal Growth & Design*, y se anexa en los Apéndices.[1]

# Capítulo 2

## Antecedentes

A continuación se presentarán algunos temas relacionados con el trabajo desarrollado. En primer lugar se pondrá en contexto éste trabajo dentro del campo de los materiales, la química supramolecular y más específicamente la ingeniería de cristales para posteriormente discutir las diversas interacciones intermoleculares, poniendo énfasis en los enlaces de hidrógeno; finalmente se discutirá brevemente la química de los halogenuros metálicos.

### 2.1. Los Materiales y la Química Supramolecular.

La ciencia de los materiales investiga la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales, mientras que, la ingeniería de los materiales se fundamenta en las relaciones propiedad-estructura para el diseño de un material con un conjunto predeterminado de propiedades.[2]. Al hablar de estructura de un material nos referimos a la disposición de sus componentes internos, a nivel atómico la estructura se refiere a la organización de átomos o moléculas entre sí.

Las propiedades de un material se expresan en función del tipo y magnitud de la respuesta a un estímulo específico impuesto. Las definiciones de las propiedades suelen ser independientes de la forma y del tamaño del material.

Todas las propiedades importantes de los materiales se agrupan en seis categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Para cada categoría existe un tipo característico de estímulos capaz de provocar respuestas diferentes.

Dado que las posiciones geométricas de los átomos y moléculas en el material controlan sus propiedades físicas y químicas, si podemos controlar el acomodo de las moléculas, podremos manipular de manera predecible las propiedades del mismo. Si por otro lado conocemos la relación entre la estructura y las propiedades podremos diseñar materiales con propiedades específicas.

## 2.2. Química supramolecular e Ingeniería de Cristales

La química supramolecular fue definida por uno de sus más importantes exponentes, Jean-Marie Lehn Premio Nobel de Química 1987, como la química de los ensamblados moleculares y el enlace intermolecular o, en sentido coloquial, como la química más allá de la molécula. Otras definiciones incluyen frases como “la química de los enlaces no-covalentes” o “la química no-molecular”. Lehn propuso una analogía que ha resultado sumamente importante para comprender el campo de estudio de la química supramolecular, al expresar que las supramoléculas son a las moléculas y los enlaces intermoleculares lo que para las moléculas son los átomos y los enlaces covalentes.[3] Por lo cual se puede proponer una similitud entre la síntesis molecular y supramolecular, como se muestra en la Figura 2.1.

Dado que las propiedades físicas y químicas de un material dependen de la información química y estructural de las moléculas o iones que las constituyen, el estudio de las fuerzas que intervienen en el acomodo de las moléculas en el material es fundamental para el diseño de materiales funcionales. Un cristal es un sistema ideal para realizar este tipo de estudios, ya que, como lo propuso Dunitz, [4] el cristal es la supermolécula por excelencia. Esta afirmación viene del hecho de que un cristal es un ensamble de literalmente millones de moléculas auto-construido a través de reconocimientos mutuo a un nivel de asombrosa precisión. La Ingeniería de Cristales, tema central de esta tesis, nació con la intención de estudiar la manera en la que las moléculas se organizan para formar un cristal.

Gautam Desiraju definió la Ingeniería de Cristales como el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de tal conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas.[5]

De lo expuesto en los párrafos anteriores se ve claramente que las inte-

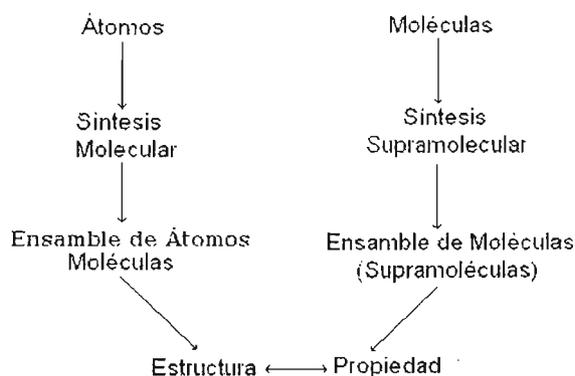


Figura 2.1: Similitudes entre la química molecular y la supramolecular

racciones intermoleculares son un aspecto fundamental en la formación del cristal. Éstas se clasifican por su dependencia de la distancia y su direccionalidad, pudiendo ser isotrópicas o anisotrópicas. Podemos clasificar, de acuerdo con estos criterios a las fuerzas intermoleculares como no-direccionales y direccionales.[6]

Las fuerzas no direccionales, o isotrópicas, más importantes son las fuerzas de dispersión, su origen es la interacción entre multipolos eléctricos fluctuantes en moléculas adyacentes. Estas fuerzas son de naturaleza atractiva y constituyen una gran porción de la energía de un cristal ya que todas las porciones de la molécula están incluidas en ellas. Las fuerzas repulsivas, a veces llamadas fuerzas de intercambio-repulsión, balancean a las fuerzas de dispersión. Ambas son comúnmente llamadas fuerzas de van der Waals.

Las fuerzas direccionales se pueden dividir a en dos grandes grupos, los enlaces de hidrógeno y las fuerzas direccionales débiles. Veamos cada una de ellas.

### 2.3. Enlace de Hidrógeno

El enlace de hidrógeno es la interacción direccional más importante en la construcción supramolecular, de hecho, el enlace de hidrógeno pudo haber

sido descrito como la “llave maestra” de las interacciones supramoleculares. Se trata de una interacción aceptor-donador en la que intervienen específicamente átomos de hidrógeno.

	Fuerte	Medio	Débil
Interacción D-H...A	Principalmente Covalente	Principalmente Electrostática	Electrostática
Energía de enlace (kJmol <sup>-1</sup> )	60-120	16-60	< 12
H...A (Å)	~1.2-1.5	~1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulos de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Cambio relativo de la vibración en el IR, cm <sup>-1</sup> )	25 %	10-25 %	< 10 %
<sup>1</sup> H desplazamiento químico a bajo campo (ppm)	14-22	< 14	–
Ejemplos	Dímeros en fase gaseosa con ác. fuertes ó b. fuertes Esponja de protones Complejos HF	Ácidos Alcoholes Fenoles Hidratos Moléculas biológicas	C-H ...O/N O/N-H ...π

Cuadro 2.1: Propiedades de los enlaces de hidrógeno fuertes, moderados y débiles

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 están entre estas dos categorías.

George Jeffrey de la Universidad de Pittsburg, EUA, propuso clasificar los

enlaces de hidrógeno en tres categorías generales: fuerte, moderado y débil, de acuerdo a la energía de la interacción. Las propiedades generales de las tres clases de enlace de H se presentan en el Cuadro 2-1. Esta división es de gran utilidad para la ingeniería de cristales.

### 2.3.1. Enlaces de Hidrógeno Fuerte

En el estado cristalino los enlaces de hidrógeno fuerte están más comúnmente asociados con ácidos fuertes como el HF en el ion  $\text{HF}_2^-$ , o en el protón hidratado (ion oxonio)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ , o más general,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  (en donde generalmente  $n=1-6$ , aunque en fase gaseosa, dentro del espectrómetro de masas, se han detectado especies con  $n>20$ ). También se han observado enlaces de hidrógeno fuertes en sales del 1,8-N,N'-(dimetil)aminonaftaleno, conocido como esponja de protones, en el cual un protón es compartido de manera más o menos equivalente entre dos grupos  $\text{NMe}_2$  muy próximos, ver Figura 2.2.

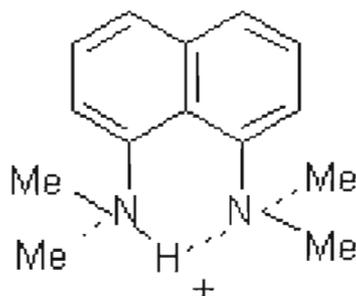


Figura 2.2: 1,8-N,N'-(dimetil)aminonaftaleno, esponja de protones.

El enlace de hidrógeno fuerte se caracteriza por D-H...A (D y A = F, O, N) ángulos cercanos a  $180^\circ$  y distancias D...A cortas, junto con distancias covalentes D-H largas, de tal manera que el protón es compartido casi por igual entre los dos átomos electronegativos.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>En donde D y A representan al donador y aceptor en el enlace de hidrógeno, respectivamente.

Cuando los enlaces de hidrógeno fuertes están formados por grupos en los cuales hay una deficiencia en la densidad electrónica en el grupo donador, o un exceso de densidad electrónica en el grupo aceptor, se le conoce como enlace de hidrógeno iónico o enlace de hidrógeno asistido por carga. Los enlaces de hidrógeno fuertes también ocurren cuando la configuración y conformación de una molécula es tal que fuerza a los grupos donador y aceptor neutro a un acercamiento mayor al normal, a esto se le conoce como enlace de hidrógeno forzado.

### 2.3.2. Enlaces de Hidrógeno Medio

Los enlaces de hidrógeno medio están formados generalmente por grupos donadores y aceptores neutros como  $-O-H$ ,  $>N-H$ ,  $-C=O$ ,  $-N<$ , en los que el átomo donador tiene electronegatividad relativamente mayor a la del átomo de hidrógeno y los átomos aceptores tienen un par de electrones no compartidos, estos enlaces son los más comunes en la química y en la naturaleza, y pueden ser considerados como enlaces de hidrógeno 'normales'. Estos son componentes importantes y esenciales de la estructura y función de las moléculas biológicas; reduciendo a los otros dos tipos de enlace en una minoría, ver cuadro 2.1.

### 2.3.3. Enlaces de Hidrógeno Débil

Los enlaces de hidrógeno débiles se forman cuando el hidrógeno está enlazado covalentemente a un átomo ligeramente más electronegativo que él, o cuando el grupo aceptor en lugar de pares solitarios de electrones, tiene electrones  $\pi$ , 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 las de complejos de van der Waals y se diferencian de estas últimas por su direccionalidad.

El que los enlaces de hidrógeno se pueden utilizar para el ensamblado directo de redes orgánicas extendidas se ha convertido en un importante principio en Ingeniería de Cristales. Aún más, las estrategias basadas en los enlaces de hidrógeno para la construcción deliberada de materiales híbridos inorgánicos/orgánicos están también ganando una amplia aceptación, ver cuadro 2.1.

## 2.4. Reglas de Etter

La investigadora Margaret Etter, una figura importantísima para el desarrollo inicial de la ingeniería de cristales, propuso una serie de reglas que has servido para el diseño de materiales a través de enlaces de hidrógeno.[10] Son las siguientes:

1. Los enlaces de hidrógeno que forman anillos de seis miembros intramoleculares están favorecidos respecto a los enlaces de hidrógeno intermoleculares.
2. Todos los buenos donadores y aceptores de protones se utilizan en enlaces de hidrógeno
3. Los mejores donadores y aceptores que quedan después de haberse formado los enlaces de hidrógeno intermoleculares forman enlaces de hidrógeno entre ellos.

## 2.5. Las fuerzas Direccionales Débiles.

En muchos sentidos estas fuerzas son las más problemáticas en el estudio de la ingeniería de cristales ya que cuando las estructuras cristalinas están controladas por fuerzas no direccionales (benceno, naftaleno), los elementos geométricos tienden a dominar, y las estructuras son de empaquetamiento compacto. Dado que los efectos de volumen, forma y tamaño son importantes estas estructuras son fáciles de modelar por computadora. En el otro extremo, una clase de estructuras cristalinas que están determinadas completamente por fuerzas fuertemente direccionales, como los enlaces de hidrógeno O-H ... O ó N-H ... O, también son fáciles de entender, aunque no necesariamente fáciles de predecir. Sin embargo, estas dos situaciones son extremos de un continuo estructural y muchas estructuras incluyen interacciones de fuerzas direccionales 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 clasificadas como direccionalmente débiles incluyen enlaces

de hidrógeno C-H  $\cdots$  O y C-H  $\cdots$  N, los complementarios O-H  $\cdots$  C y N-H  $\cdots$  C, interacciones entre átomos de halógenos tales como (Cl, Br, I)  $\cdots$  (Cl, Br, I), (Cl, Br, I)  $\cdots$  (N, O, S) y C-H  $\cdots$  Cl, también las interacciones entre átomos de los calcógenos (S, Se)  $\cdots$  (S, Se).

## 2.6. Factores que Determinan la Red Cristalina:

Cabría preguntarnos que otros factores además de la simetría molecular y las interacciones direccionales controlan la formación de las redes cristalinas. ¿Qué determina que se forme una estructura de escalera o una de tipo pared de ladrillos? ¿Todos los complejos formados por metales y ligantes funcionales con una relación molar 2:1 formarán redes cuadradas? Las respuestas a estas preguntas no son directas. Los factores que intervienen son, los requerimientos para empaquetamiento compacto; el(los) disolvente(s) de cristalización; las condiciones experimentales (temperatura, pH, impurezas, tipo de técnica de cristalización utilizada); naturaleza del ion metálico utilizado (geometría de coordinación); contra-anión (habilidad para coordinarse, tamaño y geometría); ligante (flexibilidad conformacional, forma y posición de los grupos funcionales); y presencia o ausencia de un templete (un templete es una molécula huésped que puede potencialmente ser incluida en la red cristalina de la estructura de un huésped). Pequeñas variaciones en cualquiera de estos factores pueden llevar a cambios significativos en los patrones estructurales observados.

Para lograr un control preciso de las propiedades funcionales se requiere tener un control sobre la estructura tridimensional del cristal. Sin embargo, ciertas propiedades físicas y químicas se pueden predecir simplemente con base en nuestro limitado conocimiento de las arquitecturas cristalinas. Entre ellas se encuentran las siguientes:

### 2.6.1. Huespedes Macrocíclicos Inorgánicos.

La síntesis de análogos inorgánicos de los macrociclos orgánico con formas determinadas, es de gran importancia en el desarrollo de una nueva familia de huéspedes inorgánicos que tienen conformación rígida para enlazar huéspedes iónicos, neutros y quirales.

### 2.6.2. Sólidos Porosos y Materiales de Intercambio Iónico.

En años recientes, ha habido un gran interés en la síntesis de materiales porosos sólidos (zeolitas artificiales) ya que tales materiales tendrían enormes aplicaciones en las tareas de catálisis, ciencia de las separaciones, y electrónica. Redes en forma de escaleras, ladrillos, hexagonales o cuadradas como las mostradas en la Figuras 2.3 pueden formar sólidos porosos.

### 2.6.3. Metales e Imanes Moleculares.

Los complejos donadores de transferencia de carga (D) y aceptores orgánicos (A) comunmente se apilan de manera alternada ( $\cdots$  DADADADAD  $\cdots$ ) para optimizar las interacciones electrostáticas de las cargas parcialmente positivas y negativas de los fragmentos moleculares. Sin embargo, los complejos donador-aceptor de tetratrafalvaleno (TTF, D) y tetracianodimetano (TCNQ, A) forman columnas segregadas ( $\cdots$  DDDDD  $\cdots$  AAAAA  $\cdots$ ) y presentan conductividad.[7] Los imanes moleculares representan el grado último de miniaturización para la industria microelectrónica y permitirían el máximo de memoria computacional en el espacio mínimo.[8]

### 2.6.4. Materiales Ópticos.

Los sólidos quirales no-centrosimétricos exhiben muy interesantes propiedades ópticas con potenciales aplicaciones para los materiales ópticos. El diseño de cristales no-centrosimétricos a partir de bloques constructores formados por moléculas quirales constituye un reto, ya que el principio del empaquetamiento cerrado predice que las estructuras con centros de inversión cristalizan más eficientemente que aquellas que no los tienen.[9] Sin embargo, en algunos casos se han logrado diseñar materiales no-centrosimétricos utilizando la estrategia de bloques constructores, como el complejo molecular 1:1 del ácido 4-aminobenzóico y el ácido 3,5-dinitrobenzóico.[10] El mayor problema en el diseño de materiales ópticos es que también se debe controlar otras variables como estabilidad térmica, color y transparencia para lograr materiales que puedan tener aplicaciones prácticas.[11]

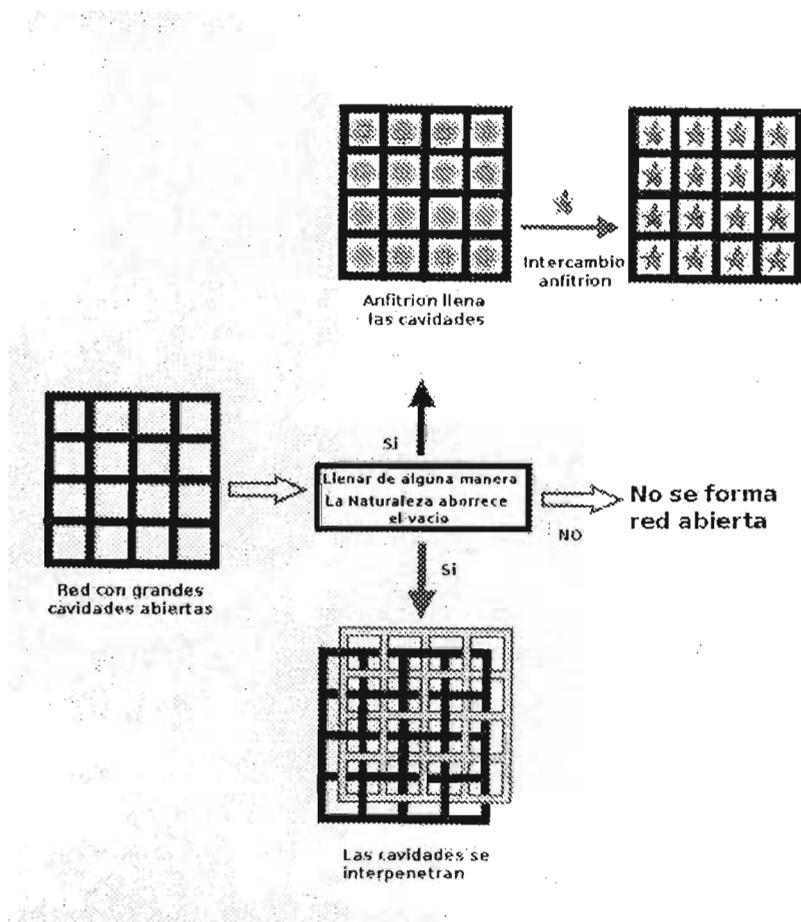


Figura 2.3: Representación esquemática de la generación de una red porosa. La red abierta deseada se interpenetra si las cavidades no están ocupadas por moléculas huésped.

## 2.7. Topología de Redes

Ignoremos por el momento las moléculas, las interacciones moleculares y los enlaces de coordinación y consideramos a los siete bloques que se encuentran en la Figura 2.4 (un cubo, -, L-, T-, Y- y +-, de forma unitaria, y un objeto sin una forma definida)[12] si asumimos que los bloques se pueden ensamblar entre ellos a través de sus bordes es fácil ver que estos se pueden ensamblar para formar redes con dimensiones cero-, una-, dos- y tres, como se ilustran en la Figura 2.4. Mientras que los bloques sin forma definida no tienen una preferencia direccional definida.

## 2.8. Conjunto de Bloques Moleculares

Hasta ahora hemos discutido que (1) las fuerzas intermoleculares y los enlaces de coordinación M-N “pegan” a las moléculas y los iones en el estado sólido y (2) que ciertos objetos simétricos forman patrones predecibles. Si se toma en cuenta estos dos aspectos de manera juiciosa, emerge la posibilidad de una estrategia racional para el diseño de nuevos materiales. El ingenio de los químicos juega un papel muy importante para identificar los bloques constructores adecuados para un propósito específico. En términos generales se requiere de un objetivo específico, como puede ser por ejemplo una red de dimensión cero, uno, dos o tres y entonces se trabaja hacia atrás para determinar el conjunto de bloques moleculares adecuados. Algunos bloques moleculares muy usados en ingeniería de cristales se muestran en Figura 2.5

Un experimento típico de laboratorio involucra la cristalización de complejos moleculares o complejos metálicos (dependiendo del tipo de red que se desee obtener) usando diferentes técnicas de cristalización. En general se disuelve un conjunto de bloques moleculares en un disolvente orgánico común y por evaporación lenta del disolvente se obtiene un cristal único que se puede utilizar en un estudio de difracción de rayos X en monocristal. Sin embargo, en muchos casos el compuesto formado precipita de inmediato de la solución. Para resolver este problema se emplean diferentes técnicas de cristalización como pueden ser la difusión lenta de dos disoluciones o el uso de condiciones de alta presión, alta temperatura (como en la síntesis hidrotérmica). Los estudios de difracción de rayos X de un cristal único dan las coordenadas fraccionarias de las moléculas en estado sólido y a través de programas cristalográfico de computo se logra la visualización con lo cual se puede realizar

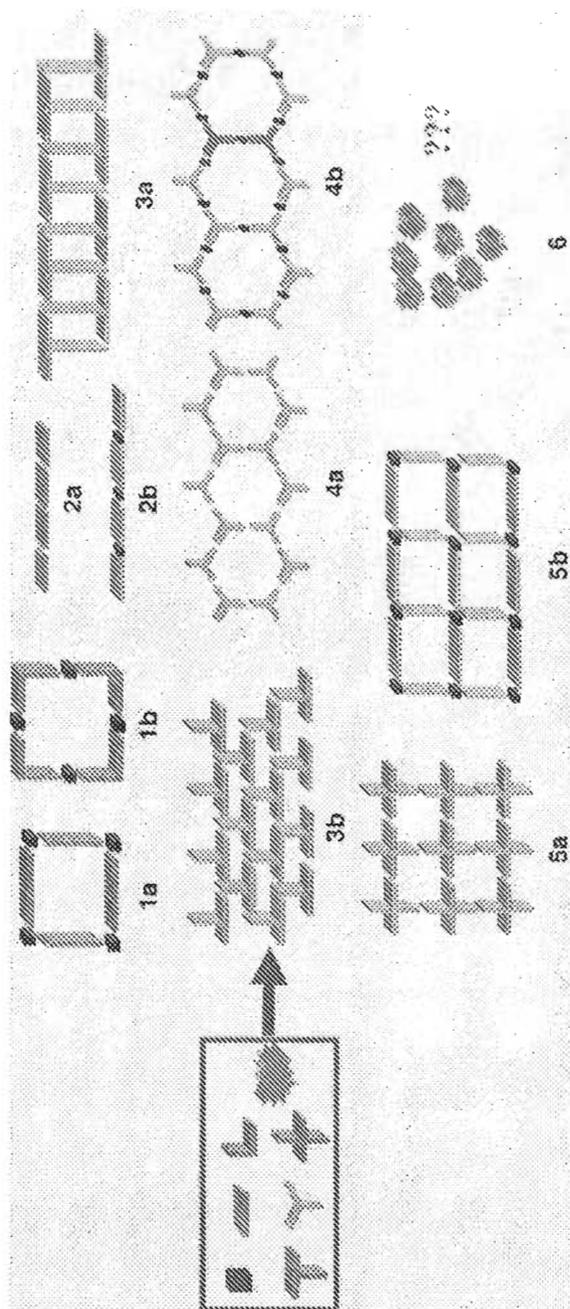


Figura 2.4: Representación esquemáticas de un grupo de bloques simétricos, y uno con forma irregular y estructuras posibles que se pueden construir con ellos

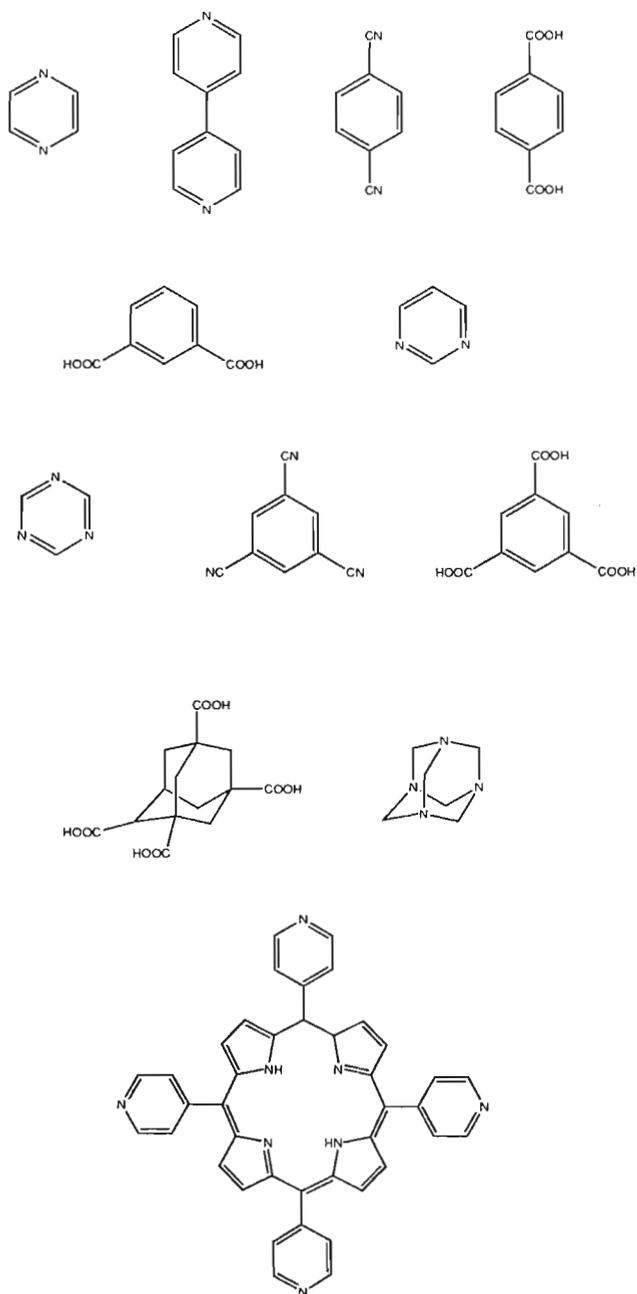


Figura 2.5: Ejemplos de varios tipos de bloques moleculares que se pueden utilizar en la construcción de redes moleculares.

un análisis crítico de la estructura cristalina del compuesto.

Entre las redes cristalinas que se han sintetizado se encuentran las siguientes.

### 2.8.1. Macrociclos Discretos

Se pueden formar cuadrados moleculares usando metales en las esquinas y ligantes bifuncionales como espaciadores. El  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  quelatado con etilendiamina reacciona rápidamente con 4, 4'-bipiridina para dar cuadrados moleculares.[13] También se puede obtener un cuadrado molecular usando metales como espaciadores y ligantes como esquinas, Figura 2.6.[14]

### 2.8.2. Cadenas Lineales

El autorreconocimiento de los ácidos carboxílicos a través dímeros formados por enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina del ácido tereftálico produce una cadena infinita unidimensional.[15] Los complejos de coordinación 1:1 con ligantes bifuncionales forman cadenas similares, como sucede con la estructura polimérica del  $[\text{Ag}(\text{pirazina})][\text{NO}_3]$ , Figura 2.7.[16]

### 2.8.3. Escaleras y Ladrillos Moleculares

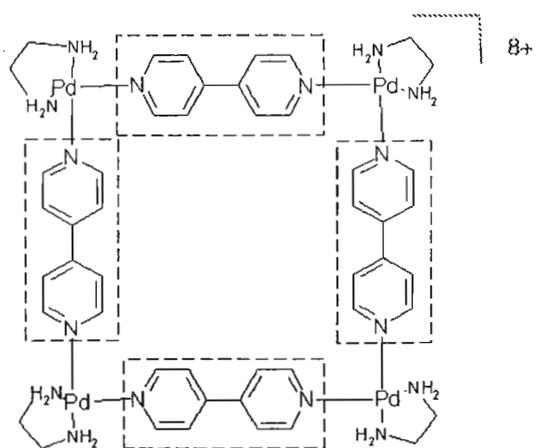
La adopción de una estructura en forma de T por algunos metales de coordinación tricoordinados con ligantes bifuncionales puede llevar a estructuras de escalera o tipo pared de ladrillos, como sucede con los complejos de coordinación  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipy})_{1,5}]$  y  $[\text{Cu}(\text{pyrazine})_{1,5}][\text{SiF}_6]$ , Figura 2.8.[16]

### 2.8.4. Redes Hexagonales

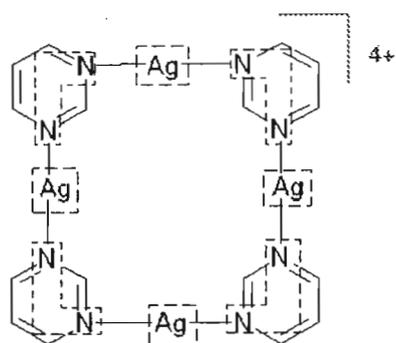
La disposición trigonal de los grupos ácido en el ácido trimésico (1,3,5-bencenotricarboxílico) permite predecir que se autoensamblará, a través de enlaces de hidrógeno en una red hexagonal como un panal. El complejo de coordinación  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  con el 1,3,5-tricianobenceno forma redes hexagonales como se muestra en la Figura 2.9.[17]

### 2.8.5. Redes Cuadradas

La (4-carboxifenil)porfirina metalada puede formar, a través de enlaces de hidrógeno autocomplementarios de los ácidos carboxílicos, una red cua-



a



b

Figura 2.6: Dos tipos de cuadrados moleculares. (a) Metales como esquinas y ligantes como espaciadores  $[\text{Pd}(\text{en})(4,4'\text{-bipi})][\text{NO}_3]_2$ . (b) Ligantes como esquinas y metales como espaciadores,  $[\text{Ag}(\text{pirimidina})][\text{NO}_3]$

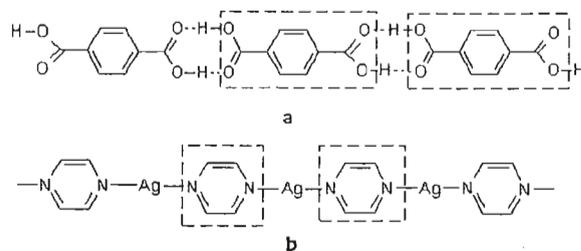


Figura 2.7: Cadenas unidimensionales. (a) Autoensamblado del ácido tereftálico, (b) Polímero de coordinación

drada bidimensional. El complejo 2:1 de ligantes bifuncionales con metales de transición pueden formar redes cuadradas bajo ciertas condiciones, como lo hace el complejo  $[\text{Cd}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_2]$  mostrado en la Figura 2.10. [19]

### 2.8.6. Sólidos en 3 dimensiones.

Las figuras tridimensionales también se pueden construir usando la estrategia mencionada. Una red tipo diamante se puede construir utilizando bloques tetraédricos como bloques constructores como se muestra en la Figura 2.11.[20]

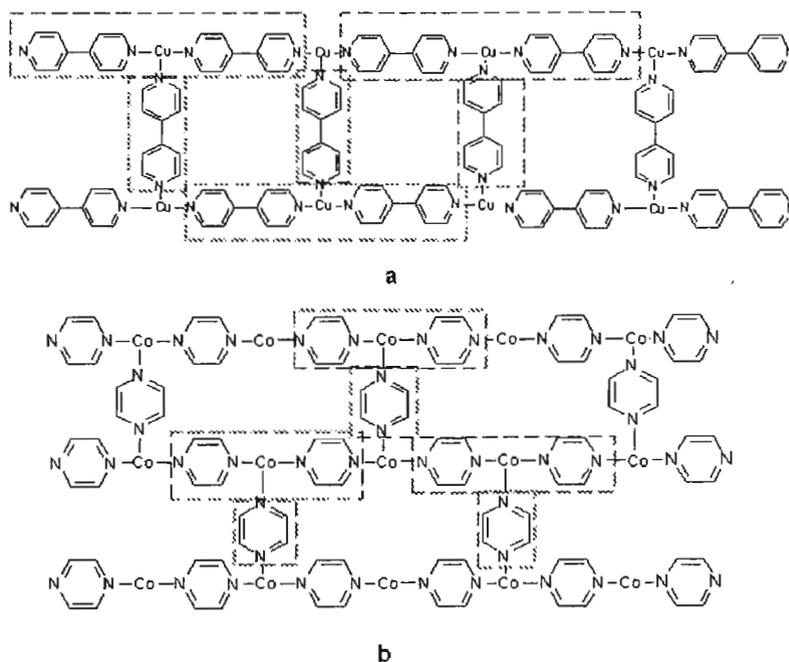


Figura 2.8: Escaleras moleculares y estructuras de ladrillos obtenidas con bloques constructores en forma de T en complejos metálicos 1:1.5. (a)  $[\text{Cu}(\text{pyrazine})_{1,5}][\text{SiF}_6]$  y (b)  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bipy})_{1,5}]$ . por claridad no se muestran los aniones.

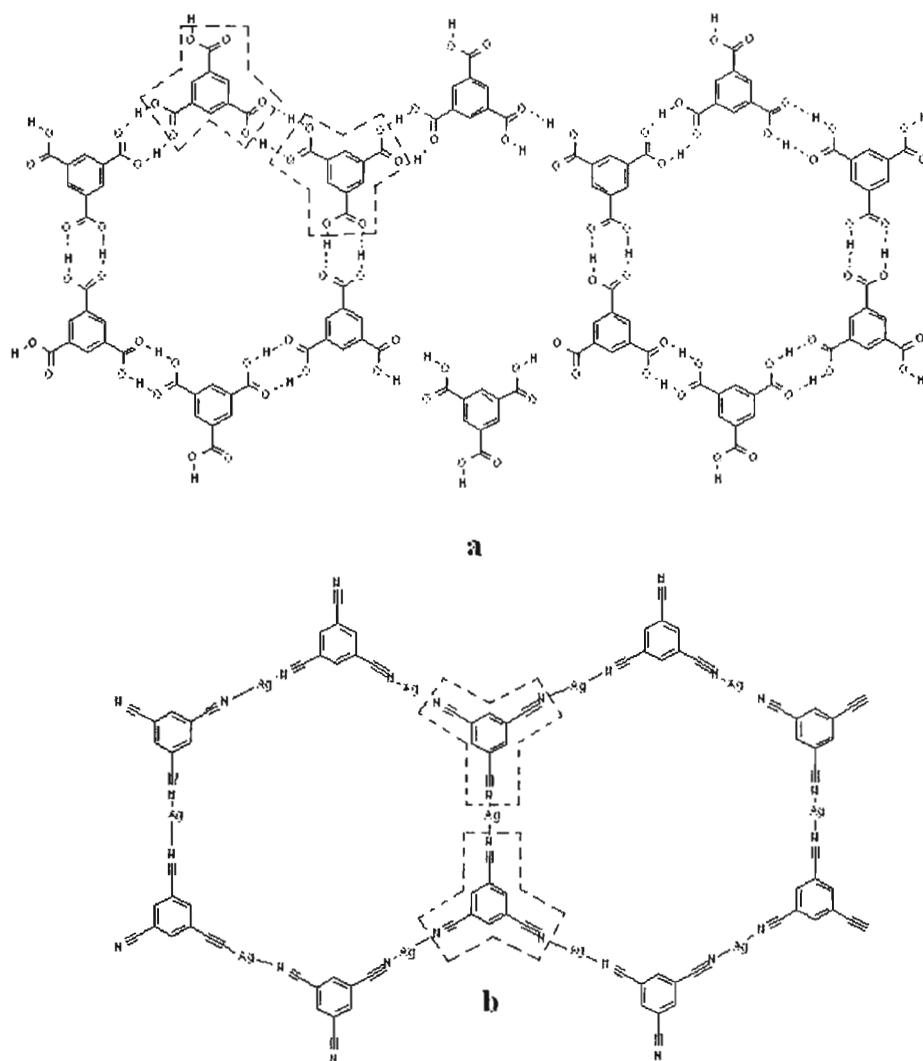


Figura 2.9: Redes en forma de panal obtenidas por el autoensamble de bloques triangulares. (a) ácido trimésico, (b) Complejo de Ag(I) con 1,3,5-tricianobenceno

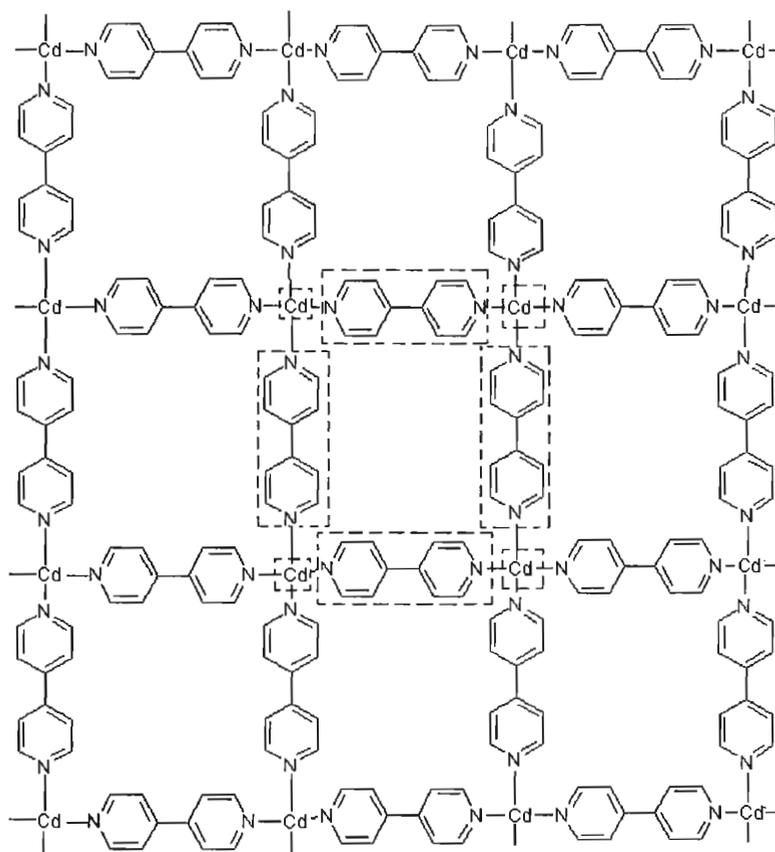


Figura 2.10: Complejo de coordinación  $[Cd(dipy)_2(NO_3)_2]$  produce una red cuadrada. No se muestran los aniones.

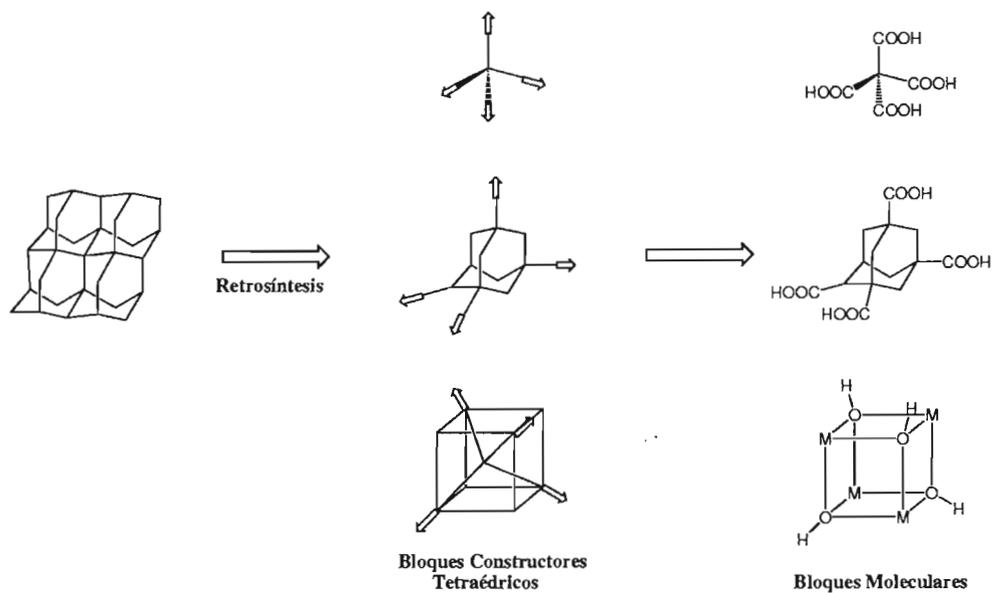


Figura 2.11: Retrosíntesis de una red con estructura de diamante utilizando bloques tetraédricos (a), bloques constructores con geometría tetraédrica (b).

## 2.9. Un ejemplo

La ingeniería de cristales es un campo de investigación reciente que aún se encuentra lejano a lograr la meta que se ha propuesto, la predicción de la estructura de un cristal a partir del conocimiento de la estructura de la o las moléculas que lo forman. Sin embargo, se han logrado avances muy significativos en la predicción del acomodo de las moléculas y en ocasiones en la manera en la que este afecta las propiedades físicas del cristal. Como ejemplo de ello se presentan a continuación los resultados recientemente reportados por el grupo del Prof. Miguel García-Garibay, mexicano que trabaja en UCLA.[18]

Con la intención de hacer la ingeniería del movimiento molecular en cristales de materiales que se compartaran como giroscopios o brújulas moleculares se diseñaron las moléculas mostradas en la siguiente figura 2.12.

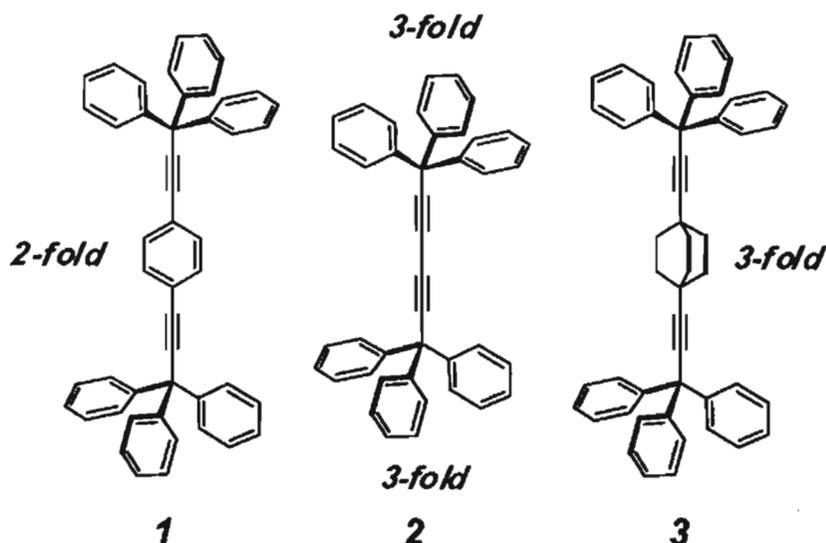


Figura 2.12: Compuestos diseñados por García-Garibay como posibles brújulas o giroscopios moleculares

En los cristales formados por estos compuestos, los grupos tritil- y tripticil-unidos a 1,4-dietinilfenilenos presentan una rotación del fenilo central con una velocidad de hasta  $10^8$  Hz a temperatura ambiente. En estos trabajos los autores observaron de manera consistente un patrón de arreglo de seis anillos bencénicos con un eje de giro de orden 6 (correspondiente a 6 rotaciones de

$60^\circ$  en cada una de las cuales el arreglo se “ve” igual). Sin embargo, el anillo fenilo central, **1** en figura 2.12, tiene un eje de rotación de orden 2 (un giro de  $180^\circ$  lo pone en una posición equivalente) La diferencia en simetría entre estos dos grupos provoca que el cristal presente desorden en el cristal y la presencia de moléculas desordenados de disolvente. Con la intención de evitar este desorden los investigadores cambiaron el grupo fenilo central y estudiara la estructura del compuesto **2**, el cual no presenta el problema del eje de rotación de orden 2. Los autores esperaban con este cambio molecular obtener un cristal ordenado y que presentará un grupo espacial de mayor simetría. El diseño resulto correcto y los cristales obtenidos, figura 2.13, presentan rotores alineados como se muestra en las figuras 2.14 y 2.15.

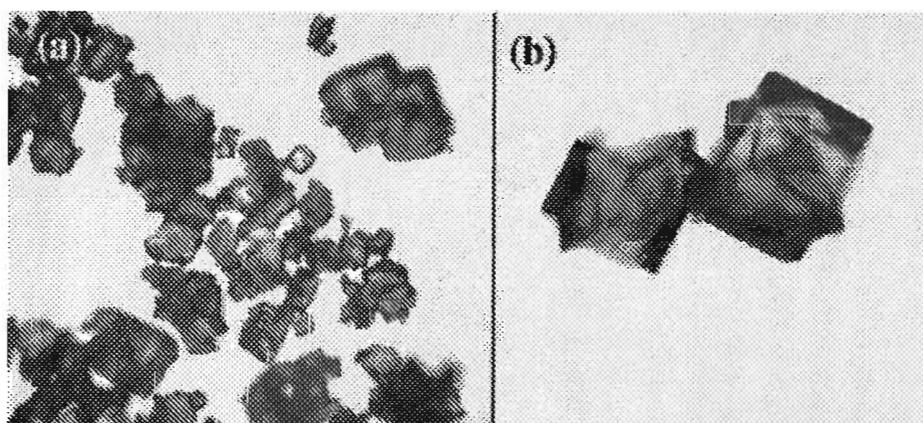


Figura 2.13: Micrografía de los cristales del compuesto **2**

Los autores especulan que el compuesto **3** cristalizará de manera ordenada con los rotores alineados paralelamente y que presentará propiedades ópticas, específicamente doble refracción.

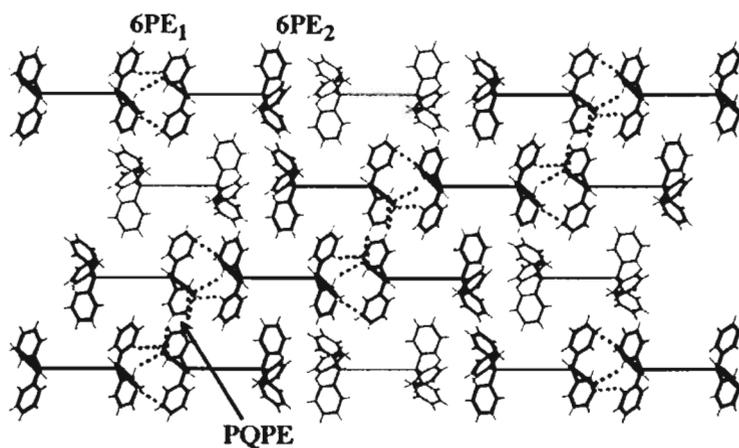


Figura 2.14: Acomodo de las moléculas en el cristal del compuesto 2

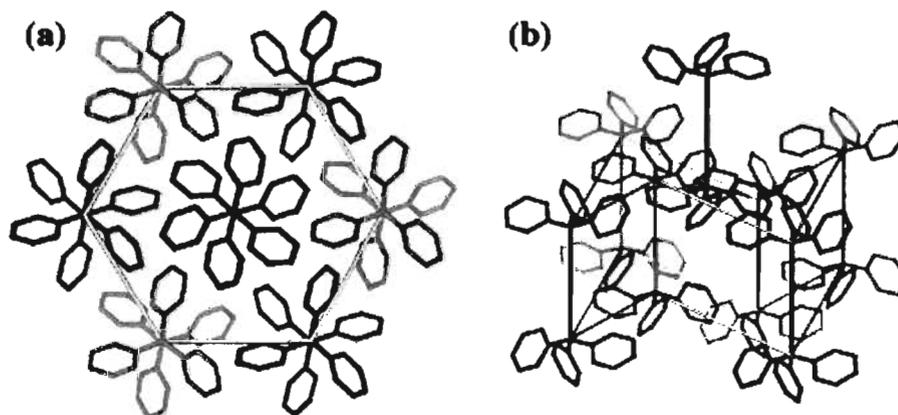


Figura 2.15: Vista de la estructura cristalina del compuesto 2 mostrando el acomodo de las moléculas en un eje de rotación de orden 3.

## 2.10. Halogenuros de Cobre (II) y Zinc(II)

### 2.10.1. Generalidades

Para el cobre existen tres dihalogenuros estables:  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{CuBr}_2$ . El  $\text{CuF}_2$  es blanco y es un compuesto iónico. Cuando se prepara de soluciones acuosas disolviendo carbonato u óxido de cobre (II) en ácido fluorhídrico al 40 %, se obtienen cristales de color azul del dihidrato  $[\text{CuF}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . En los compuestos  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{CuBr}_2$  anhidros su carácter covalente se refleja en su estructura polimérica, que consiste de unidades  $\text{CuX}_2$  planas que comparten aristas y sus colores oscuros café y negro, respectivamente. Tanto el cloruro como el bromuro son solubles en agua, y se pueden recrystalizar varios hidratos y complejos. Las soluciones se pueden obtener fácilmente a partir del metal o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en el ácido correspondiente.[21]

Se conocen los halogenuros de  $\text{Zn}(\text{II})$  con fluor, cloro bromo y yodo. Los difluoruros se distinguen claramente de los demás dihalogenuros ya que sus puntos de fusión y ebullición son mucho mayores, sugiriendo un carácter predominantemente iónico, lo cual también se ve en que su estructura tridimensional corresponde a la de Rutilo, 6:3. Los otros halogenuros de  $\text{Zn}(\text{II})$  son higroscópicos y muy solubles en agua ( 400 g/ 100  $\text{cm}^3$ ). Su carácter significativamente covalente se ve reflejado en sus comparativamente bajos puntos de fusión, su solubilidad en etanol, acetona y otros disolventes orgánicos y sus estructuras cristalinas en capas bidimensionales. Las soluciones acuosas concentradas de  $\text{ZnCl}_2$  disuelven el almidón y la celulosa, por lo que no se pueden filtrar en papel, y la seda. Desde el punto de vista comercial el  $\text{ZnCl}_2$  es uno de los productos más importantes del zinc, con aplicaciones en los procesos textiles y, debido a que al fundirse disuelve rápidamente a otros óxidos se usa como fundente en procesos metalúrgicos así como en la manufactura de empastes dentales.[21]

## 2.11. Organización de Halogenuros de Metales a Través de Enlaces de Hidrógeno

A través de un análisis de la base de datos cristalográfica (Cambridge Structural Data Base), Orpen y colaboradores demostraron que los complejos de cloruros metálicos tienen la habilidad de actuar como aceptores en enlaces de hidrógeno.[22] Estos autores mostraron que éstos enlaces de hidrógeno

presentaban típicamente ángulos entre  $90$  y  $120^\circ$ . La geometría del enlace de hidrógeno se encuentra dentro de lo esperado, con ángulos  $\text{N-H} \cdots \text{Cl} \geq 140^\circ$ . Estos parámetros geométricos son compatibles con la formación de un enlace de hidrógeno quelato en el que un par de ligantes cloruro en posición *cis* se enlazan a la misma entidad  $\text{N-H}$ , como se muestra en la Figura 2.16.

Esta interacción, que ya había sido observada en el compuesto de oro con el ion piridinio  $[\text{Hpy}]_2[\text{AuCl}_4]$ , sirvió de partida a los autores para proponer su utilización en la obtención de polímeros a través de enlaces de hidrógeno, formados por una entidad inorgánica  $[\text{MCl}_2]$  y una orgánica (4,4'- $\text{H}_2\text{bipy}$ ). Gracias a la planaridad de las moléculas utilizadas y el hecho de que ambas tienen un punto de “entrada” y uno de “salida”, los autores obtuvieron compuestos como los mostrados en la Figura 2.16.

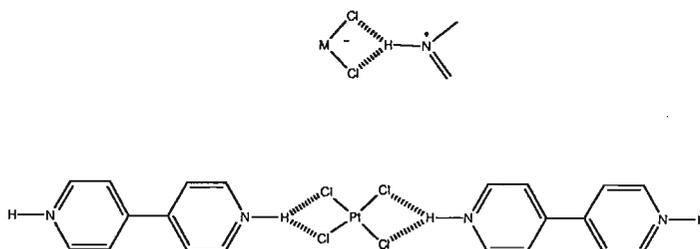


Figura 2.16: a) enlace de hidrógeno tipo quelato utilizado por Orpen b) cadenas 1D obtenidas

Los sistemas estudiados por Orpen con compuestos perhalometalados y sales orgánicas (fundamentalmente 4,4'-bipiridina) son muy extensos e incluyen diversos metales con geometrías diferentes, cuadrado planos, tetraédricos, octaédricos y van desde compuestos monoméricos pasando por compuestos diméricos e incluso halogenuros metálicos poliméricos.

Con respecto a las sales orgánicas aunque los estudios se han centrado fundamentalmente en la 4,4'-bipiridina se han utilizado algunas otras, como se muestra en la Figura 2.17.

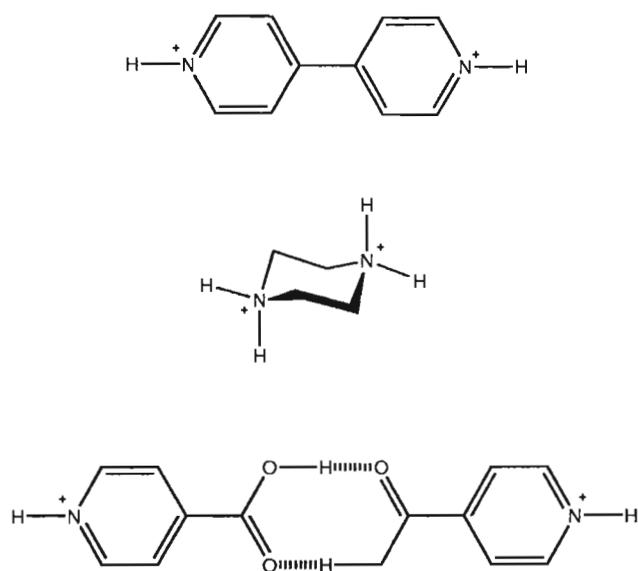


Figura 2.17: Compuestos orgánicos utilizados por Orpen y colaboradores

Quizas el aspecto más importante de las estructuras reportadas con estas sales es que estas muestran repetitividad estructural, un concepto central en ingeniería de cristales.

## Capítulo 3

# ¿Es la Ing. de Cristales una Ingeniería?

Dado que la presente tesis es presentada por una estudiante de la carrera de Ingeniería Química, nos pareció conveniente contestar a la pregunta que da título a esta sección. Para hacerlo comenzaremos por definir a la Ingeniería en general y a la Ingeniería Química en particular para, en base a lo anterior, analizar si la Ingeniería de Cristales es efectivamente una Ingeniería y por lo tanto el nombre que se le ha asignado a esta área de investigación es adecuado.

### 3.1. La Ingeniería

El término Ingeniería, se asigna a la profesión en la que el conocimiento de las matemáticas, química y la física, alcanzado con estudio, experiencia y práctica, se aplica en la utilización eficaz de los materiales y las fuerzas de la naturaleza. El término Ingeniero alude a la persona que ha recibido preparación profesional en ciencias puras y aplicadas; sin embargo, otras personas como técnicos, inspectores o proyectistas también aplican técnicas científicas y de ingeniería para solventar problemas técnicos.

La ingeniería agrupa el conjunto de conocimientos científicos y medios tecnológicos necesarios para la consecución de invenciones, perfeccionamiento y desarrollo de material, construcciones, fuentes de energía y demás campos técnicos de la industria.

En tiempos recientes, el campo de acción de los ingenieros ha experi-

mentado una gran expansión y ha llegado a cubrir áreas de la industria y tecnología muy importantes y diferenciadas como el transporte, las telecomunicaciones, el aprovechamiento y regulación de la energía o las investigaciones físicas, químicas y biológicas.

La ingeniería se entiende como una prolongación de los logros del conocimiento y pensamiento humano hacia terrenos de aplicación práctica; su sustento en los principios y teorías de la ciencia resulta así importante para el desarrollo de sus diferentes ámbitos, y sus resultados, frecuentemente en su forma más atractiva de nuevos inventos, constituyen una de las fuentes principales del desarrollo industrial.[23]

Todas las modalidades de la ingeniería tienen en común la aplicación de conocimientos científicos de fenómenos naturales que pueden ser cuantificados, y sobre los que se pueden aplicar, con mayor o menor complejidad los recursos de las técnicas matemáticas y las ciencias básicas. Como ejemplos tenemos a las Ingenierías Mecánica, Eléctrica, Química, Genética, de Minas, Cibernética, de Transporte, Industrial, de Construcción, Electrónica, Agrónoma, etc.

El dominio de la ingeniería se extiende a todos los campos de la ciencia aplicada y en la vanguardia de las innovaciones tecnológicas de la humanidad, marcando las líneas generales de comportamiento de la industria en cualquiera de sus áreas.

La Ingeniería Química trata del desarrollo y aplicación de los procesos de fabricación en que intervienen la química y/o ciertos cambios físicos. Estos procesos pueden ser resueltos generalmente por medio de una serie coordinada de operaciones físicas unitarias y procesos químicos. El trabajo del Ingeniero Químico consiste primordialmente en el diseño, construcción y operación de equipo y plantas en los que se aplican estos procesos y operaciones. La Ingeniería Química se puede definir como aplicación de principios procedentes de las Ciencias Físicas, Químicas y Físico-Químicas, aunados con los principios derivados de la Economía y de las relaciones Humanas, en campos que pertenecen directamente a los procesos y al equipo de proceso; gracias al cual se trata la materia, para efectuar sobre ella un cambio, ya sea en su estado, en su contenido de energía, o en su composición.

El trabajo de los ingenieros químicos involucra la selección de las etapas adecuadas en el orden apropiado para formular un proceso capaz de conducir a la elaboración de un producto, un material, una cristalización, una separación o una purificación, ya que cada una de las etapas que constituyen un proceso se encuentra sujeta a variaciones.[24]

Los procesos químicos pueden consistir de una secuencia de pasos o estadios que pueden variar ampliamente, y de principios que son independientes del material que se procesa, o bien de otras características del sistema particular. En el diseño de un proceso cada paso que se va a utilizar puede estudiarse individualmente sin pasar por alto ninguno de ellos; algunos de los pasos son reacciones químicas, en tanto que otros son cambios físicos a los cuales llamamos Operaciones Unitarias. En la Ingeniería Química las operaciones unitarias se basan en la interpretación de secuencias de pasos que varían ampliamente y que pueden reducirse operaciones sencillas o bien a reacciones, que sean idénticas en sus fundamentos, haciendo caso omiso del material que se procesa ya que lo que buscamos son mecanismos que nos permitan crear y optimizar los procesos para conseguir un fin, ya sean la creación de nuevos materiales o la optimización de procesos para la obtención de dichos materiales.

Todas las operaciones unitarias se basan en principios científicos que han sido aplicados industrialmente a varios campos de la ingeniería.

Cuando un nuevo producto químico pasa de la etapa de investigación a producción en gran escala, es por que ha pasado por la investigación básica, que es hecha por químicos, principalmente. La investigación básica es, literalmente, la base que da vida a la industria química, y la mayoría de las grandes compañías mantienen extensos laboratorios de investigación sobre productos químicos, dentro de estos laboratorios se llevan a cabo dos tipos de investigación, la investigación fundamental, que trata solamente de encontrar cómo suceden las cosas, y la investigación aplicada, que trata de la aplicación de principios o materiales descubiertos en la investigación fundamental. En nuestro país la investigación fundamental se realiza en universidades como la UNAM, UAM y el IPN, así como en un número cada vez mayor de Universidades Estatales.

Fiel al aforismo de que la ciencia de hoy es la ingeniería y la tecnología de la industria del mañana, la tecnología actual se nutre de los hallazgos de todas las ciencias y ha obtenido brillantes resultados en áreas derivadas de investigaciones biológicas, químicas, físicas y matemáticas como la Ingeniería Genética y la Cibernética.

## 3.2. La Ingeniería de Cristales

Desiraju ha definido a la Ingeniería de cristales como “ el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento del cristal y la utilización de tal entendimiento en el diseño de nuevos sólidos como propiedades físicas y químicas deseables”. [4] El mismo autor considera que la Ingeniería de Cristales es el diseño y la síntesis de material cristalino basado en el conocimiento, o al menos la consideración, de las capacidades estéricas, topológicas y de enlace intermolecular de los bloques constructores que constituyen a un cristal. La comprensión completa de éste campo requiere que este diseño y construcción vaya acoplado con un conocimiento de la cinética y termodinámica de los fenómenos de nucleación del cristal, los requerimientos de empaquetamiento compacto del cristal y la importancia relativa de la multiplicidad de interacciones que de manera conjunta ensamblan en la entidad cristalina. La Ingeniería de Cristales requiere de la selección de bloques moleculares e interacciones intermoleculares para que a través de un proceso de auto ensamblado se obtengan las estructuras cristalinas deseadas.

La Ingeniería de Cristales forma parte de la química supramolecular; la química más allá de la molécula, como la definió J. M. Lehn. Existen equivalencias entre la química molecular y la supramolecular, que nos permite, una visión de la química supramolecular que permite aprovechar el conocimiento que tenemos de la química molecular. En la química molecular el bloque constructor fundamental es el átomo, y la interacción del átomo con otros átomos vía la formación de enlaces covalentes da como resultado una molécula. En la química supramolecular los bloques constructores son las moléculas (y/o iones) y las interacciones intermoleculares, el equivalente de los enlaces covalentes, dan por resultado una supramolécula, un cristal en el caso de la Ingeniería de Cristales.

Se ha propuesto el nombre de tectón para los bloques moleculares en química supramolecular. [25] Tectón quiere decir constructor, y puede ser cualquier molécula cuyas interacciones están dominadas por fuerzas asociativas particulares que inducen el auto-ensamblado de una red organizada con características arquitectónicas o funcionales específicas.

Entendemos como autoensamblado en el proceso por el cual las moléculas se organizan espontáneamente gracias al reconocimiento molecular que llevan a cabo ciertos grupos funcionales. Desiraju propuso que estos grupos al auto ensamblarse dan lugar a un sintón, que es la unidad estructural dentro de una supramolécula que se puede formar y/o ensamblar por medio de

operaciones sintéticas conocidas y concebibles que involucran interacciones intermoleculares. Los sintones pueden ser muy variados como se ilustra en la siguiente Figura 3.1.

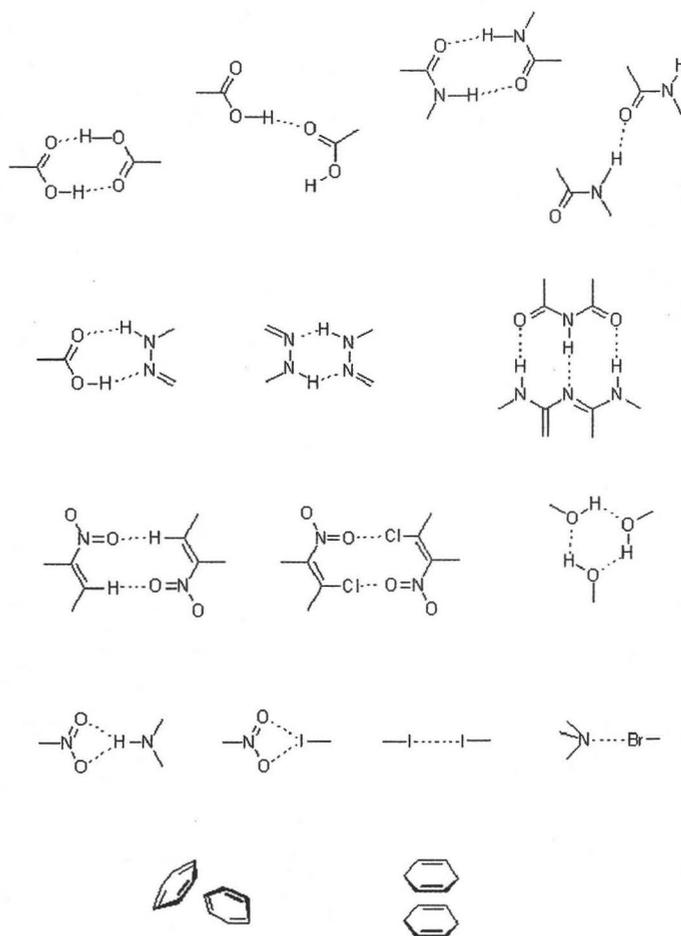


Figura 3.1: Diversos sintones supramoleculares

Se debe enfatizar que el autoensamblado está muy lejos de ser una característica única de los sistemas supramoleculares y se encuentra presente en toda la química. El crecimiento de cristales, la formación de cristales líquidos, la generación espontánea de bicapas, la obtención de lípidos sintéticos, la

síntesis de compuestos de coordinación y la organización de moléculas en superficies son tan solo unos pocos ejemplos de las muchas manifestaciones del auto ensamblado en los sistemas químicos.

Cabe hacer ciertas analogías entre la ingeniería química y la ingeniería de cristales. Mencionamos anteriormente que "el trabajo de los ingenieros químicos involucra la selección de las etapas adecuadas en el orden apropiado para formular un proceso capaz de conducir a la elaboración de un producto, una separación o una purificación, ya que cada una de las etapas que constituyen un proceso se encuentra sujeta a variaciones", y también se basan en la interpretación de secuencias de pasos que varían ampliamente y que pueden reducirse a operaciones sencillas o bien a reacciones, que sean idénticas en sus fundamentos, haciendo caso omiso del material que se procesa ya que lo que buscamos son mecanismos que nos permitan crear y optimizar los procesos para conseguir un fin ya sean la creación de nuevos materiales o la optimización de procesos para la obtención de dichos materiales.

Como ya se menciona, en la Ingeniería de Cristales se requiere de la selección de bloques moleculares y sintones adecuados para que a través de un proceso de auto ensamblado se logre obtener cristales.

Así los procesos químicos pueden consistir en diversas secuencias de etapas, cuyos principios son independientes del material en proceso y de otras características del sistema en particular. En el diseño de un proceso, cada etapa que se utilice puede estudiarse en forma individual sin pasar por alto ninguna de ellas. Esto es para la ingeniería de cristales el encontrar los diversos bloques moleculares los cuales son dependientes del volumen-tamaño, topología y la formación de enlaces intermoleculares y a su vez independiente del autoensamblado, proceso por el cual las moléculas se organizan espontáneamente gracias al reconocimiento molecular que llevan a cabo ciertos grupos funcionales.

Tenemos que "el concepto de operaciones unitarias en la ingeniería química se basa en la filosofía de que muchas secuencias de etapas pueden reducirse a operaciones o a reacciones simples que tienen fundamentos idénticos, sin importar que material vaya a procesarse" podemos tomar al cristal como producto o material final para el caso que nos ocupa mencionando los pasos que seguimos para nuestro fin, por lo que podríamos decir que los bloques moleculares (sintones y tectones), teniendo en consideración hasta lo más mínimo de su volumen-tamaño, topología y la formación de enlaces intermoleculares con la capacidad para constituir conjuntos de bloques, actuarían como las operaciones unitarias para el diseño y crecimiento de un cristal ya que la

Ingeniería de Cristales esta basada en el conocimiento en la designación y preparación de material cristalino. Por lo que el tecton al entrar en contacto con ciertas interacciones intermoleculares (sintón) da como resultado el diseño de un cristal y su crecimiento.

Podemos decir que la Ingeniería de Cristales si es una Ingeniería ya que cumple con un diseño, construcción, unas operaciones unitarias que en este caso es un el auto ensamblado para finalmente dar como producto un *crystal*.

# Capítulo 4

## Parte Experimental

Se utilizaron tal como se recibieron reactivos comerciales. Los disolventes se destilaron antes de ser utilizados.

### 4.0.1. Técnica general de síntesis

Se disuelven en un vaso de precipitados de 250 mL 2.00 mmol (428.6 mg) de 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, DMAN, en 40 mL de una solución de MeOH/HX (10:1 en volumen). La solución obtenida se agrega a una solución de la sal metálica disuelta en la mínima cantidad de la solución de MeOH/HX y se agita durante 15 min. La solución resultante se deja en reposo hasta que se forman cristales. Todos los compuestos descomponen arriba de 300° C.

### 4.0.2. $[\text{HDMAN}]_2[\text{CuCl}_4]$ , 1, y $[\text{HDMAN}]_2 [\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ , 4.

Siguiendo el procedimiento general, se disuelven 1.00 mmol (170.5 mg) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 2.00 mmol de DMAN en metanol/HCl (36.5 %). De la solución verde obtenida se separan cristales amarillos de 1 y verdes de 4 en el mismo vaso de precipitados.

### 4.0.3. Compuesto $[\text{HDMAN}]_2[\text{CuBr}_4]$ , 2.

Se disuelven 1.00 mmol (223.4 mg) de  $\text{CuBr}_2$  y 2.00 mmol de DMAN en metanol/HBr (48 %) obteniéndose una solución de color verde. Al evaporarse el disolvente se obtienen cristales verde oscuro.

#### 4.0.4. Compuesto $[\text{HDMAN}]_2[\text{ZnCl}_4]$ , **3**.

Se disuelven en una solución de metanol/ HCl (36 %) 1.00 mmol (136.2 mg) de  $\text{ZnCl}_2$  y 2.00 mmol de DMAN. Al evaporar la solución incolora se obtienen cristales transparentes.

### 4.1. Difracción de Rayos X en Mono-cristal

Los detalles de la colección de datos y refinamiento de las estructuras **1-4** así como las tablas de distancias y ángulos de enlace se presentan en el Apéndice. La estructura molecular, elipsoides térmicas (30 %) y el esquema numérico de las estructuras se presentan en la sección de resultados.

Compuestos  $[\text{HDMAN}]_2[\text{CuCl}_4]$ , **1**,  $[\text{HDMAN}]_2[\text{CuBr}_4]$ , **2**, y  $[\text{HDMAN}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ , **4**. Cristales de **1**, **2** y **4** se montaron con una orientación aleatoria en una fibra de vidrio. Los datos se colectaron en un difractómetro marca Siemens de cuatro círculos P4/PC con monocromador de grafito y radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Se aplicaron correcciones de Lorentz, polarización y absorción ( $\Psi$ -scan). Las estructuras se resolvieron por métodos directos, y los átomos diferentes a hidrógeno se encontraron por refinamientos sucesivos de la matriz completa por mínimos cuadrados en  $F^2$  y se refinaron con parámetros térmicos anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno fue encontrada de los mapas de diferencia de Fourier o colocados en posiciones idealizadas y refinados con un factor de temperatura isotrópico fijo,  $U = 0.06 \text{ \AA}^2$ , ver Apéndice para detalles.

Compuesto **3**,  $[\text{DMAN}]_2 [\text{ZnCl}_2]$ . Se colocaron cristales de **3** en un aceite inerte, un cristal adecuado se montó en una fibra de vidrio, y se transfirió a la corriente de gas frío del difractómetro. Los datos del cristal se colectaron e integraron usando un sistema Brucker SMART 1000, con monocromador de grafito  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) a 173 K. La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó usando SHELXS-97.[26] Los átomos diferentes a hidrógeno se encontraron por refinamientos sucesivos de la matriz completa por mínimos cuadrados  $F^2$  y se refinaron con parámetros térmicos anisotrópicos. La posición de los átomos de hidrógeno se localizó por de los mapas de diferencia de Fourier y en los refinamientos subsecuentes se usó un modelo de cabalgata con parámetros térmicos fijos ( $u_{ij} = 1.2[U_{ij}(\text{eq})]$ ) para el átomo al cual se encuentran enlazados.

### 4.1.1. Programas de cómputo.

Las estructuras se analizaron utilizando el programa PLATON [27] y los diagramas se elaboraron con los programas PLATON y Mercury.[28]

A continuación se muestran dos micrografías de los cristales obtenidos.

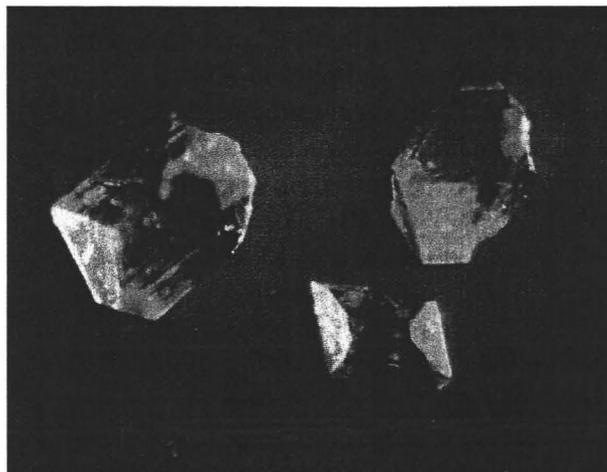


Figura 4.1: Micrografía del cristal de un compuesto 1

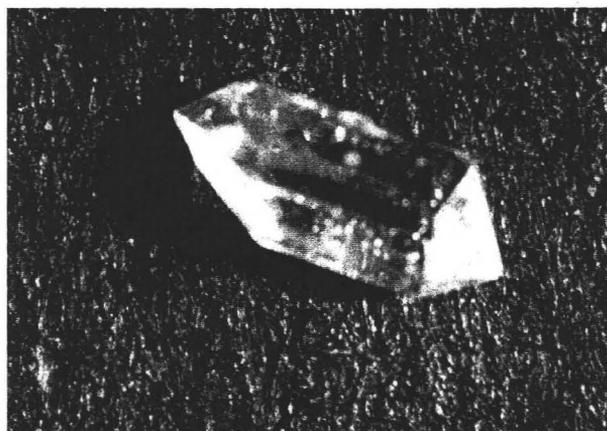


Figura 4.2: Micrografía de un cristal del compuesto 4

# Capítulo 5

## Resultados

Los detalles de la colección de datos y el refinamiento de la estructura se muestran en el Cuadro 5.1. En el Cuadro 5.2 se presentan las distancias y ángulos alrededor del ion metálico para los compuestos 1-4

La geometría molecular, con elipsoides térmicas del 30% y el esquema de numeración para el Compuesto **1** se muestran en la Figura 5.1. Una parte representativa del cristal se presenta en la Figura 5.2. En el cuadro 5.2 se encuentra una selección de distancias y ángulos relevantes. El compuesto contiene dos cationes monoprotonados por cada anión. El anión presenta una geometría tetraédrico distorsionada, como lo indican las distancias Cu - Cl y ángulos de enlace Cl-Cu-Cl, los cuales se alejan de los 109.5° esperados en un tetraedro ideal o 90° y 180° para una estructura cuadrado plana. Las moléculas se acomodan en el cristal de la siguiente manera el catión se posiciona en columnas sin ningún contacto importante dentro de las columnas. Las columnas adyacentes se ordenan casi perpendicularmente una con respecto de la otra. Los iones metálicos se encuentran apartados unos de otros por las columnas formadas por los cationes.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
F. empírica				
Masa molec	635.96	813.8	637.79	385.2
Sistema cristalino	triclínico	triclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	C2/c	C2/c
a(Å)	9.900(4)	9.6535(9)	15.237(3)	14.816(3)
b(Å)	9.926(2)	9.721(1)	11.774(2)	12.460(2)
c(Å)	16.705(3)	19.395(2)	17.443(4)	18.734(2)
$\alpha$ (°)	83.82(1)	75.645(9)	90.00	90.00
$\beta$ (°)	86.67(2)	77.522(6)	94.113(4)	93.95(3)
$\gamma$ (°)	71.38(2)	65.741(9)	90.00	90.00
Vol. (Å <sup>3</sup> )	1546.2(7)	1594.1(4)	3121(1)	3450(1)
Z	2	2	4	8
$D_{calc}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.366	1.696	1.357	1.483
F(000)	662	806	1328	1576
M(MoK $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>	1.076	5.722	1.153	1.722
Temp. (K)	293(2)	293(2)	203(2)	293(2)
R1/wR2(obs data)	0.0546/0.1006	0.0534/0.0902	0.0397/0.1064	0.0594/0.1343
R1/wR2 (all data)	0.1139/0.1208	0.1254/0.1109	0.0518/0.1126	0.1200/0.1633
S	1.001	0.990	1.085	1.014

Cuadro 5.1: Datos de los Cristales 1-4

<b>1</b>			
Cu1-Cl4	2.2575(17)	Cl1 -Cu1 -Cl4	99.56(6)
Cu1-Cl1	2.2602(19)	Cl2 -Cu1 -Cl3	99.34(6)
Cu1-Cl2	2.2588(19)	Cl2 -Cu1 -Cl4	99.92(6)
Cu1-Cl3	2.2554(18)	Cl3 -Cu1 -Cl4	132.11(6)
		Cl1 -Cu1 -Cl2	131.91(6)
		Cl1 -Cu1 -Cl3	99.25(6)
<b>2</b>			
Br1-Cu1	2.3951(15)	Br1 -Cu1 -Br3	129.32(5)
Br2-Cu1	2.3946(15)	Br1 -Cu1 -Br4	99.64(5)
Br3-Cu1	2.3835(15)	Br2 -Cu1 -Br3	99.00(5)
Br4-Cu1	2.3820(16)	Br2 -Cu1 -Br4	130.56(5)
		Br3 -Cu1 -Br4	101.44(6)
		Br1 -Cu1 -Br2	101.17(6)
<b>3</b>			
Zn1-Cl1	2.2524(10)	Cl1 -Zn1 -Cl2	109.22(3)
Zn1-Cl2	2.2776(10)	Cl1 -Zn1 -Cl1 <sub>a</sub>	107.05(3)
		Cl1 -Zn1 -Cl2 <sub>a</sub>	112.00(3)
		Cl1 <sub>a</sub> -Zn1 -Cl2	112.00(3)
		Cl2 -Zn1 -Cl2 <sub>a</sub>	107.41(3)
		Cl1 <sub>a</sub> -Zn1 -Cl2 <sub>a</sub>	109.22(3)
<b>4</b>			
Cu -Cl1	2.2052(19)	Cl1 -Cu -Cl2	99.22(8)
Cu -Cl2	2.197(2)	Cl1 -Cu -Cl3	150.16(9)
Cu -Cl3	2.282(3)	Cl1 -Cu -Cl3 <sub>a</sub>	94.95(9)
Cu -Cl3 <sub>a</sub>	2.299(2)	Cl2 -Cu -Cl3	94.26(9)
		Cl2 -Cu -Cl3 <sub>a</sub>	148.51(10)
		Cl3 -Cu -Cl3 <sub>a</sub>	86.94(9)
		Cu -Cl3 -Cu <sub>a</sub>	93.06(10)

Cuadro 5.2: Distancias y ángulos de enlace alrededor de los iones metálicos

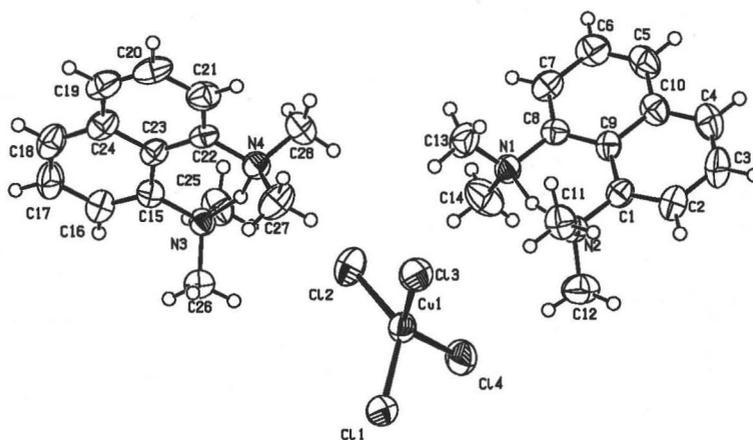


Figura 5.1: Esquema de numeración y elipsoides térmicos (30%) para el compuesto 1

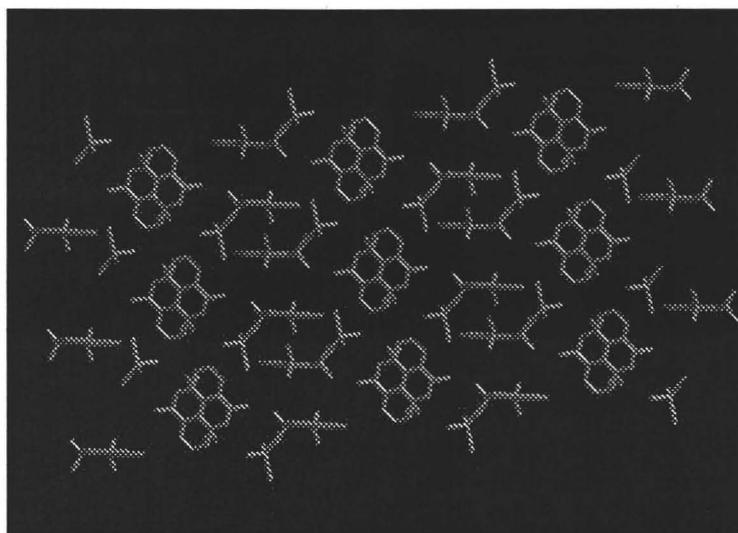


Figura 5.2: Una vista general de la estructura cristalina de 1. Las columnas alternas de los cationes (en rojo) se acomodan en el plano y perpendiculares al mismo

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La geometría molecular, con elipsoides térmicas del 30 % y el esquema de numeración para el Compuesto **2** se muestran en la Figura 5.3. Una parte representativa del cristal se presenta en la Figura 5.4. En el Cuadro 5.2 se encuentra una selección de distancias y ángulos relevantes. Como se espera para que haya neutralidad de cargas, existen dos cationes por cada anión. El anión presenta una geometría tetraédrica distorsionada, como se puede ver en las distancias y ángulos de enlace Cu-Cl y Cl-Cu-Cl, respectivamente. Los cationes se posicionan en columnas sin presentar distancias intercatiónicas significativas. En este caso las columnas se alinean en la misma dirección.

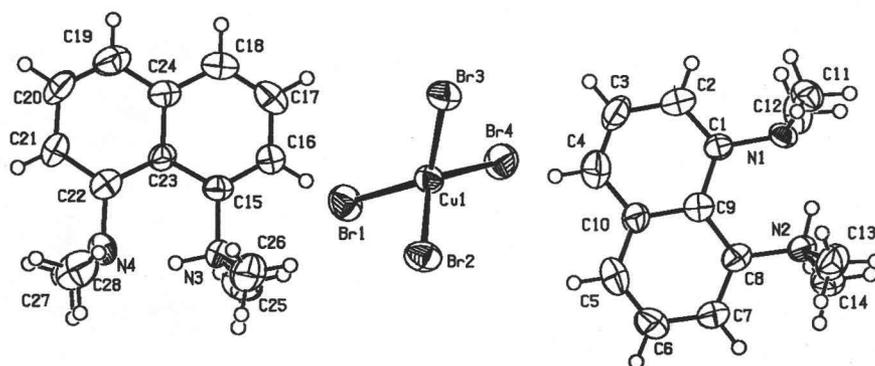


Figura 5.3: Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30 %) para el compuesto **2**

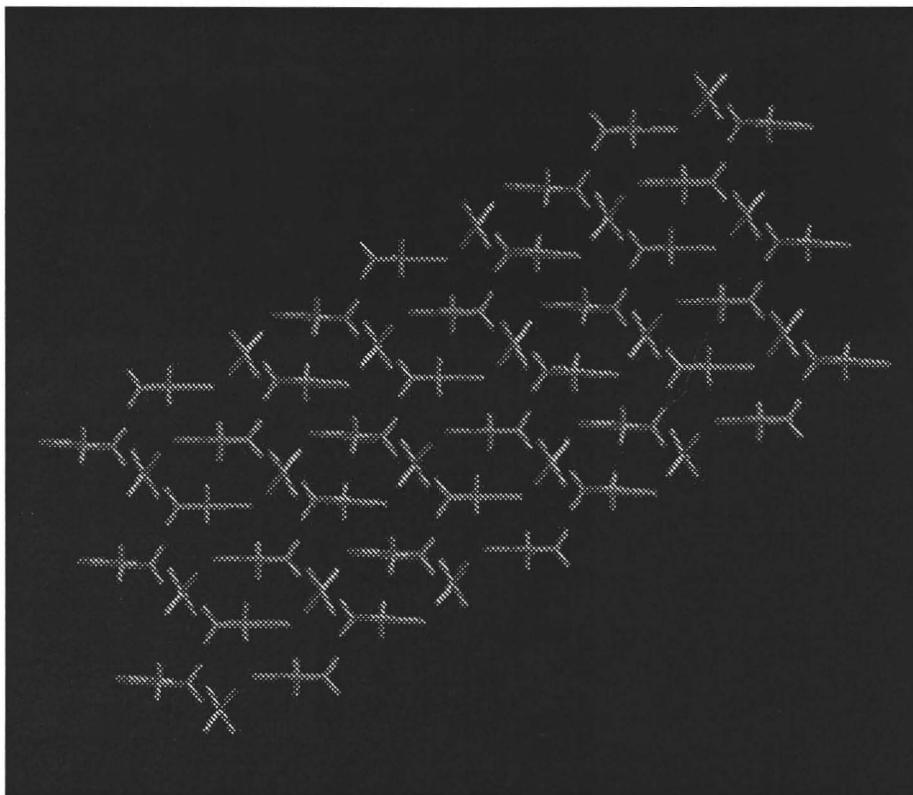


Figura 5.4: Vista general del empaquetamiento cristalino en 2. Todas las columnas formadas por los cationes (en rojo) se encuentran paralelas unas respecto a las otras.

La geometría molecular, con elipsoides térmicos del 30 % y el esquema de numeración para el Compuesto **3** se muestran en la Figura 5.5. Una parte representativa del cristal se presenta en la Figura 5.6. En el Cuadro 5.2 se encuentra una selección de distancias y ángulos relevantes. Al igual que en **1** y **2**, hay dos cationes protonados por anión, y el anión muestra una estructura tetraédrica distorsionada. Los aniones están aislados por columnas de cationes que al igual que en **1** se posicionan casi perpendicularmente unas de otras.

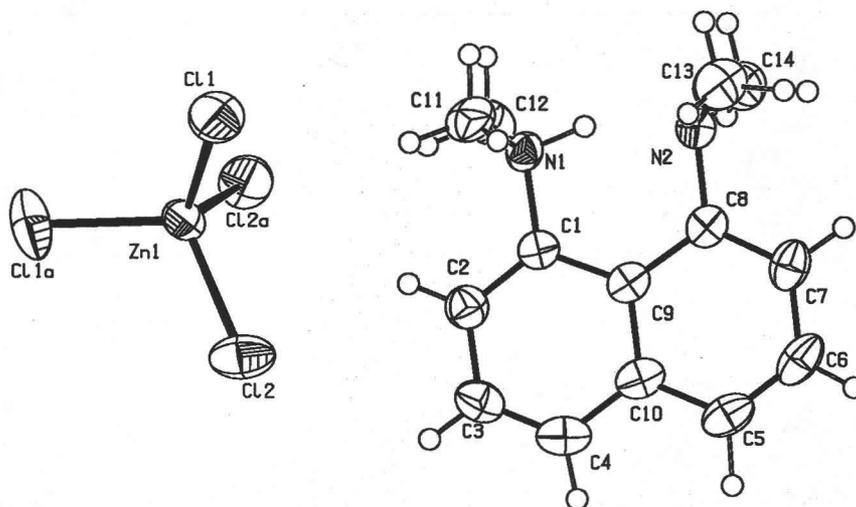


Figura 5.5: Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30 %) para el compuesto **3**

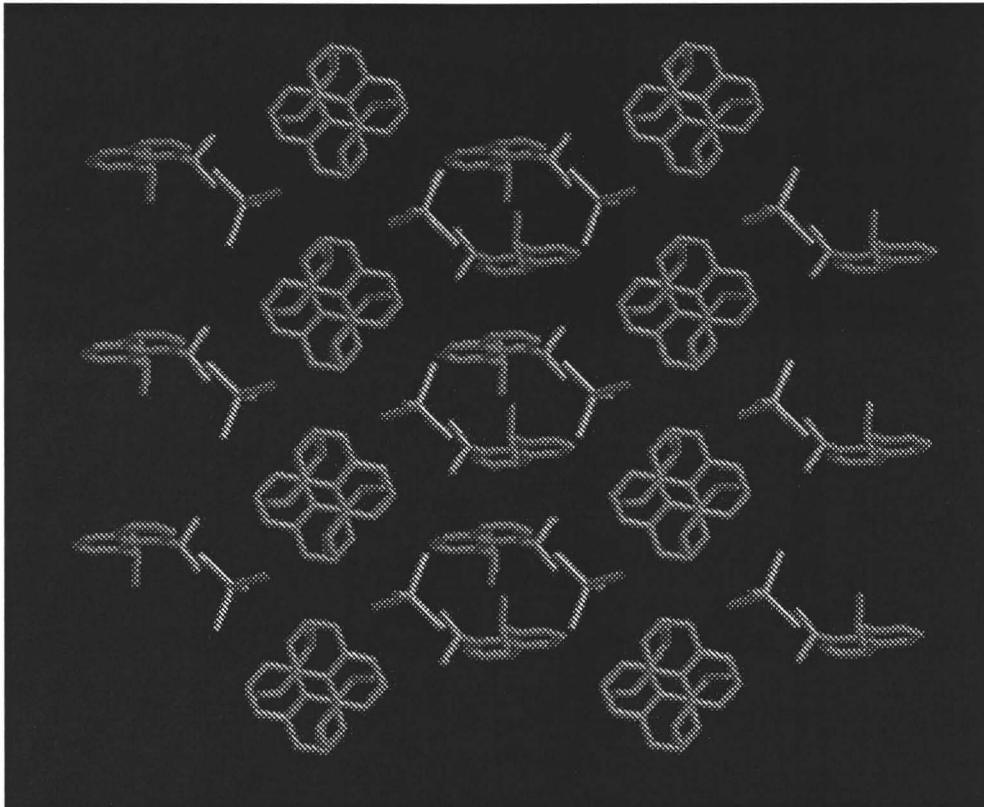


Figura 5.6: Vista general del empaquetamiento cristalino en 3. Las columnas de los cationes (en rojo) tienen una orientación alterna, en el plano y perpendicular

La geometría molecular, con elipsoides térmicas del 30% y el esquema de numeración para el Compuesto 4 se muestran en la Figura 5.7. Una parte representativa del cristal se presenta en la Figura 5.8. En la tabla 1 se encuentra una selección de distancias y ángulos relevantes. La estructura muestra la presencia de especies dinucleares discretas  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  en donde la geometría alrededor de cada ión metálico es la de un tetraédro distorsionado. La estructura del cristal de este material es significativamente diferente de la que presentan las tres anteriores. En lugar de columnas de cationes, estos se encuentran ordenados en pares.

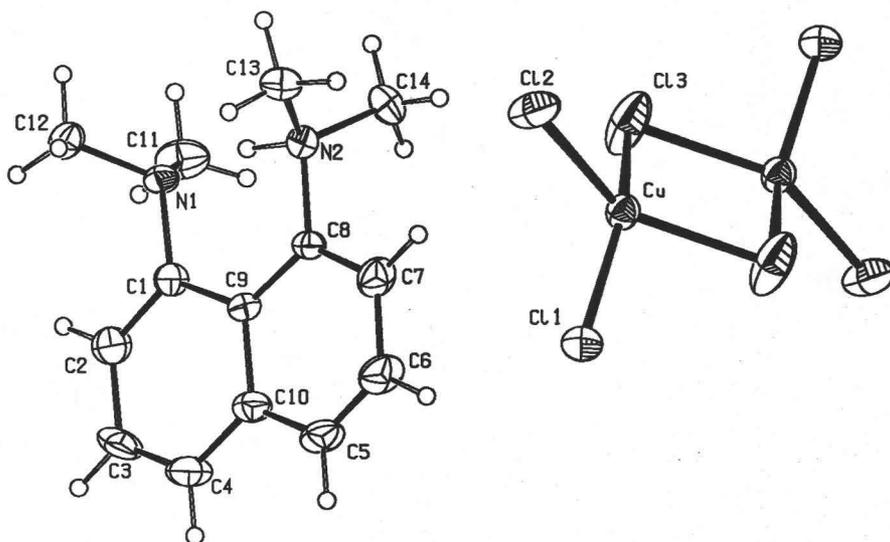


Figura 5.7: Esquema de numeración y elipsoides térmicas (30%) para el compuesto 4



Figura 5.8: Vista general del empaquetamiento cristalino en 4. Los aniones (en verde) se encuentran separados de los aniones (en rojo).

# Capítulo 6

## Discusión

Al examinar las estructuras de **1-4**, queda claro que no existe un motivo anión-catión ni interacciones intermoleculares direccionales bien definidas que se repitan de manera consistente. Es posible asignar, aunque con cierta ambigüedad, los cambios observados en la estructura y en el empaquetamiento de **1-4** a los diferentes tamaños y geometrías de los aniones, pero no es posible presentar una conclusión no ambigua que explique adecuadamente estas estructuras. Aún los compuestos que contienen aniones cuyos tamaños son similares como el  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ; **1** y  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ; **3**, aunque tienen un empaquetamiento similar, no son isoestructurales, y **2** tiene una estructura significativamente diferente a la de **1** y **3** a pesar de que la forma de los tres aniones es muy similar. Claramente, no es posible acomodar el ion más grande  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  dentro de la red adoptada por **1** y **3**, lo que lleva a una estructura muy diferente, particularmente respecto al ordenamiento o acomodo de las columnas de cationes. Cuando el anión presenta una forma muy diferente, como sucede en el compuesto **4**, la estructura presenta una apariencia completamente diferente. En esta ocasión los cationes abandonan los arreglos en columnas, presentes en **1** y **3**, a favor de un ensamblado discreto de parejas. Es claro que modificaciones relativamente menores en la forma y tamaño de uno de los componentes en estas estructuras, los aniones, produce cambios estructurales dramáticos e impredecibles. Dado que estamos analizando sólidos que contienen iones  $\text{M}_x\text{X}_y$ , una sección importante del "área superficial interna" en el cristal estará ocupada por los halogenuros. Consecuentemente habrá muchas interacciones  $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$  que se puede considerar que se encuentran cercanos o aun por debajo de las suma de radios de van der Waals. Un examen de los contactos cortos  $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$  en las estructuras

revela que no hay un patrón significativo. Por ejemplo, en la estructura de **1**, tres de los cuatro átomos de cloro se encuentran involucrados en contactos cortos C-H  $\cdots$  Cl, pero en **3** todos los átomos de cloro participan en contactos cortos, figura 6, lo que indica que estas interacciones no permanecen de una estructura a otra, pesar de las características químicas similaridad de los dos compuestos. Las interacciones C-H  $\cdots$  Cl no son aparentemente lo suficientemente fuertes para ser transferibles entre estos sistemas y es por lo tanto poco probable que ejerzan un control que influya en todas ellas. Figuras 6.1, 6.2

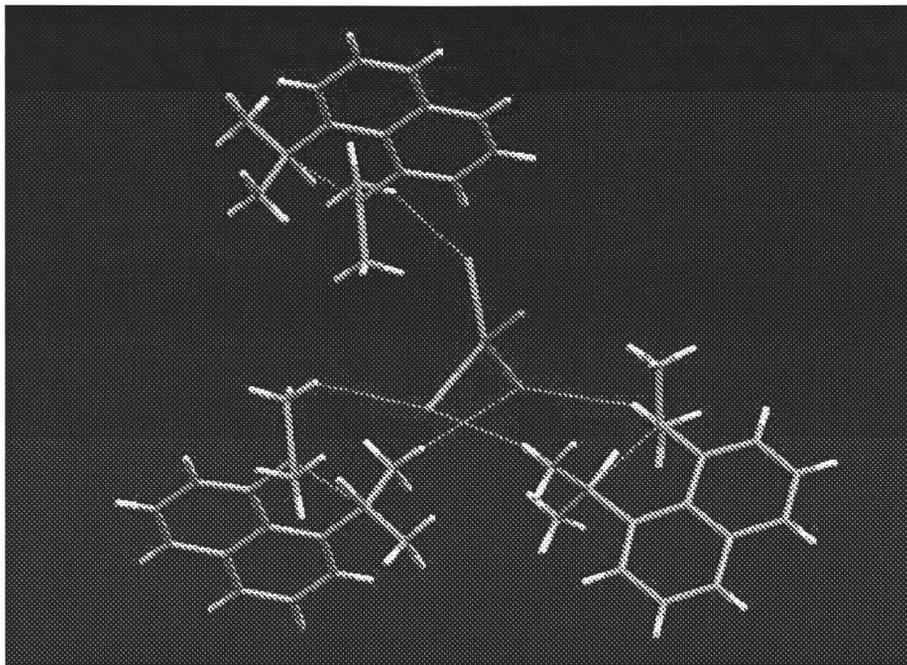


Figura 6.1: Cadenas generadas a través de contactos cortos en C-H  $\cdots$  Cl **1**

Se han reportado tres estructuras  $[MCl_4]^{2-}$  con la N,N'-dimetilbipiridinio  $[DM-4,4-H_2bypy]^{2+}$ , cuyo catión es estructuralmente equivalente al catión de la N-N'-bipy, pero que no puede formar puentes de hidrógeno fuertes. En dos de ellas el anión metálico tiene una geometría tetraédrica, M= Cu(II)[29] y Co(II),[30] y en uno plano cuadrada, M=Pd (II).[29] Las estructuras con Cu (II) y Co (II) no son isoestructurales pero tienen un empaquetamiento

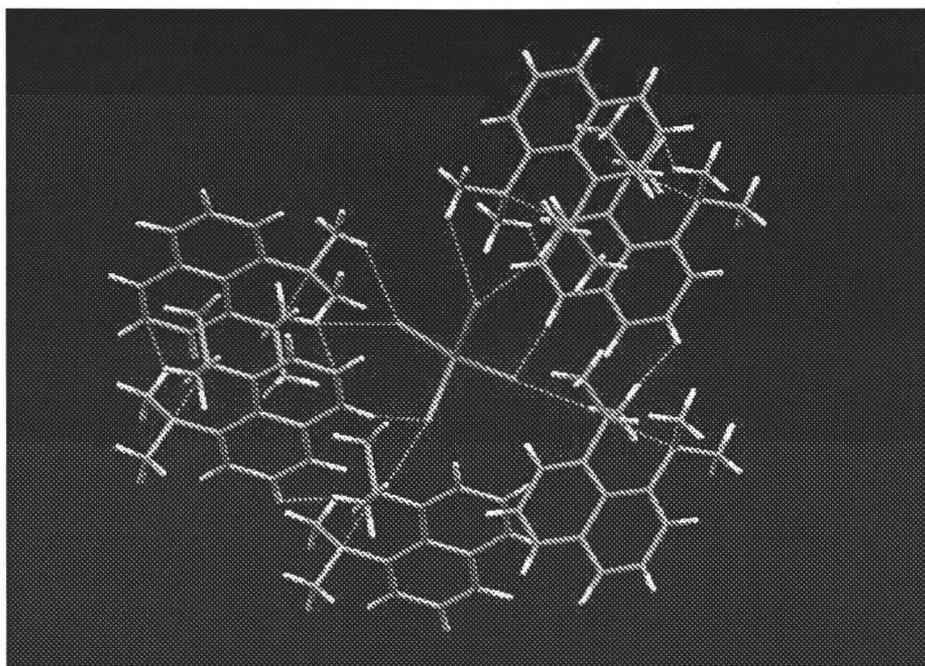


Figura 6.2: Cadenas generadas a través de contactos cortos en C-H · Cl **3**

similar. El cambio en la geometría de tetraédrico a cuadrado plano en el compuesto de Pd (II) afecta no solo el acomodo de las moléculas en el cristal también la planaridad del cation, los dos anillos de piridina están torcidos formando un ángulo de  $51^\circ$  uno con respecto al otro. Figura 6.3,6.4,6.5.

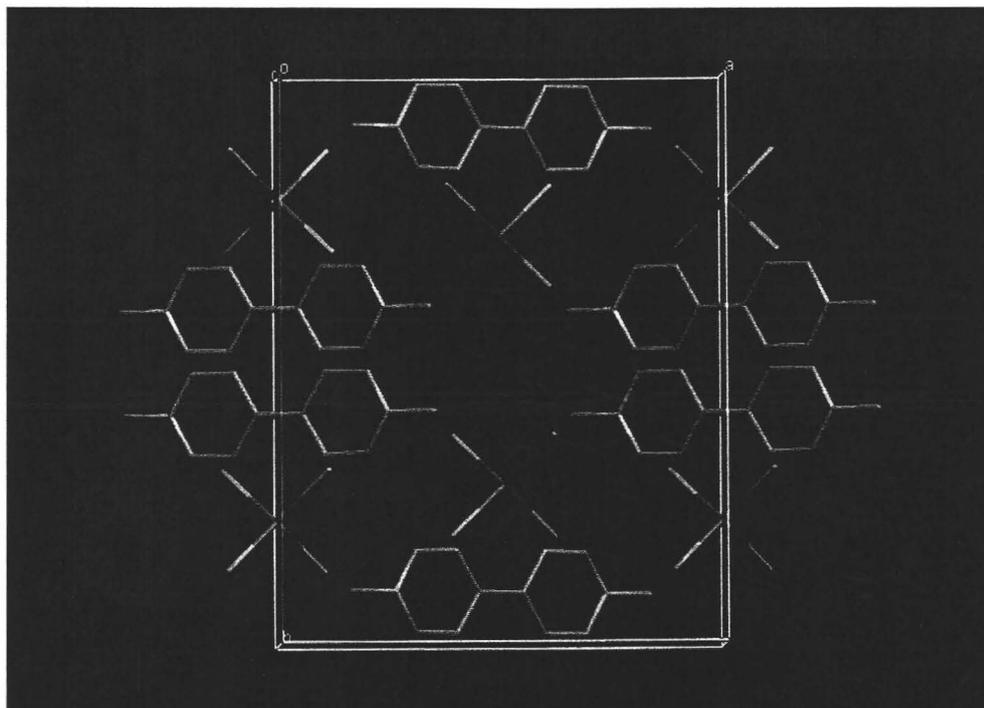


Figura 6.3: Estructura del compuesto de Cu(II), con el catión [DM-4,4-H<sub>2</sub>bypy]<sup>2+</sup>

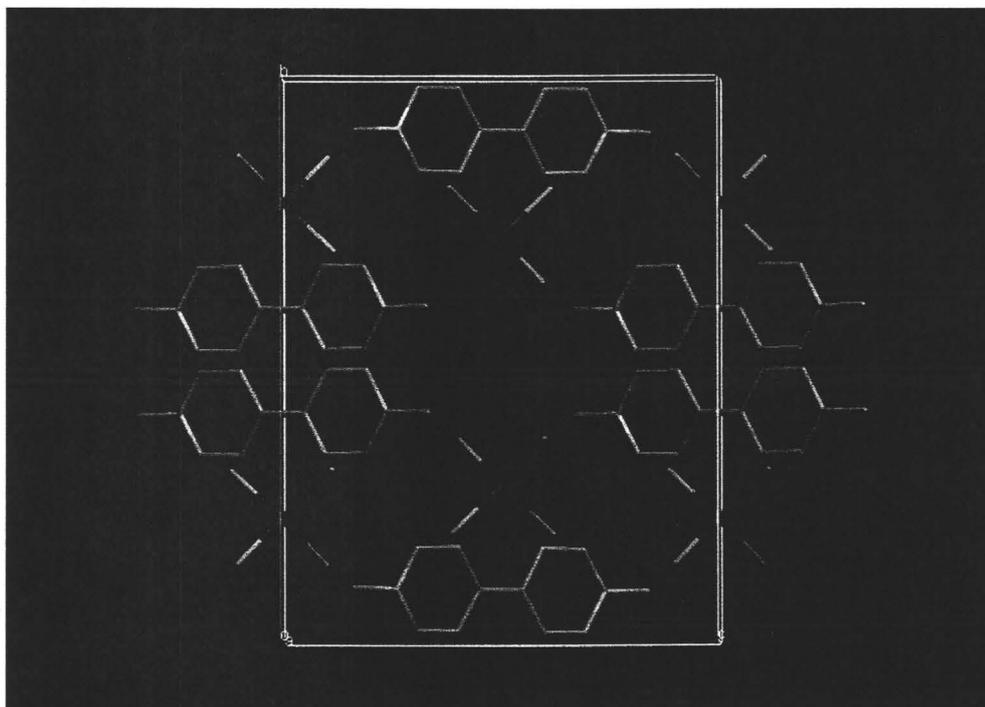


Figura 6.4: Estructura del compuesto de Co(II) con el catión [DM-4,4-H<sub>2</sub>bipy]<sup>2+</sup>

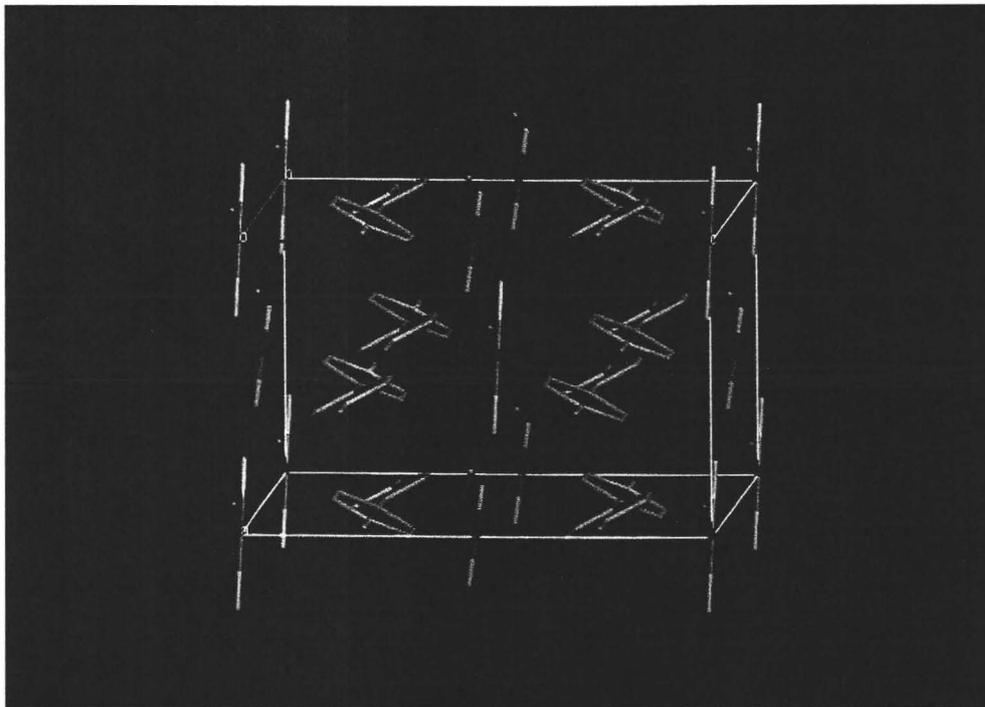


Figura 6.5: Estructura del compuest de Pd(II), con el catión [DM-4,4-H<sub>2</sub>bypy]<sup>2+</sup>

La falta de motivos recurrentes en estas dos familias de compuestos esta en claro contraste con el comportamiento estructural mostrado por los halogenuros metálicos aniónicos con cationes  $[4,4\text{-H}_2\text{bypy}]^{2+}$  estudiados por Orpen [31] y Brammer [32]. En estos compuestos, la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares  $\text{MX}\cdots\text{HN}^+$  asistidos por carga es suficiente para maniobrar a los cationes y aniones en motivos reproducibles a pesar de las características específicas del anion. El cation  $[4,4\text{-H}_2\text{bypy}]^{2+}$  fue capaz de actuar como un puente supramolecular predecible entre una variedad de iones de halogenuros metálicos. Los iones tetraédricos  $[\text{MX}_4]^{2-}$ , ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{X}=\text{Cl}$  y  $\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{X}=\text{Br}$ ) forman dimeros ciclicos.[33]. Los iones cuadrado planos  $[\text{MX}_4]^{2-}$ , ( $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$ ) forman cadenas lineales, muy similar a los que se presentan las estructuras en  $[4,4\text{-H}_2\text{bypy}]^{2+} [\text{Cu}(\mu\text{-X})_2 \text{X}_4]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ )[34] lo que ilustra la manera en la que se pueden transferir los sintones en el ensamblado directo de motivos supramoleculares específicos. Figura 6.6

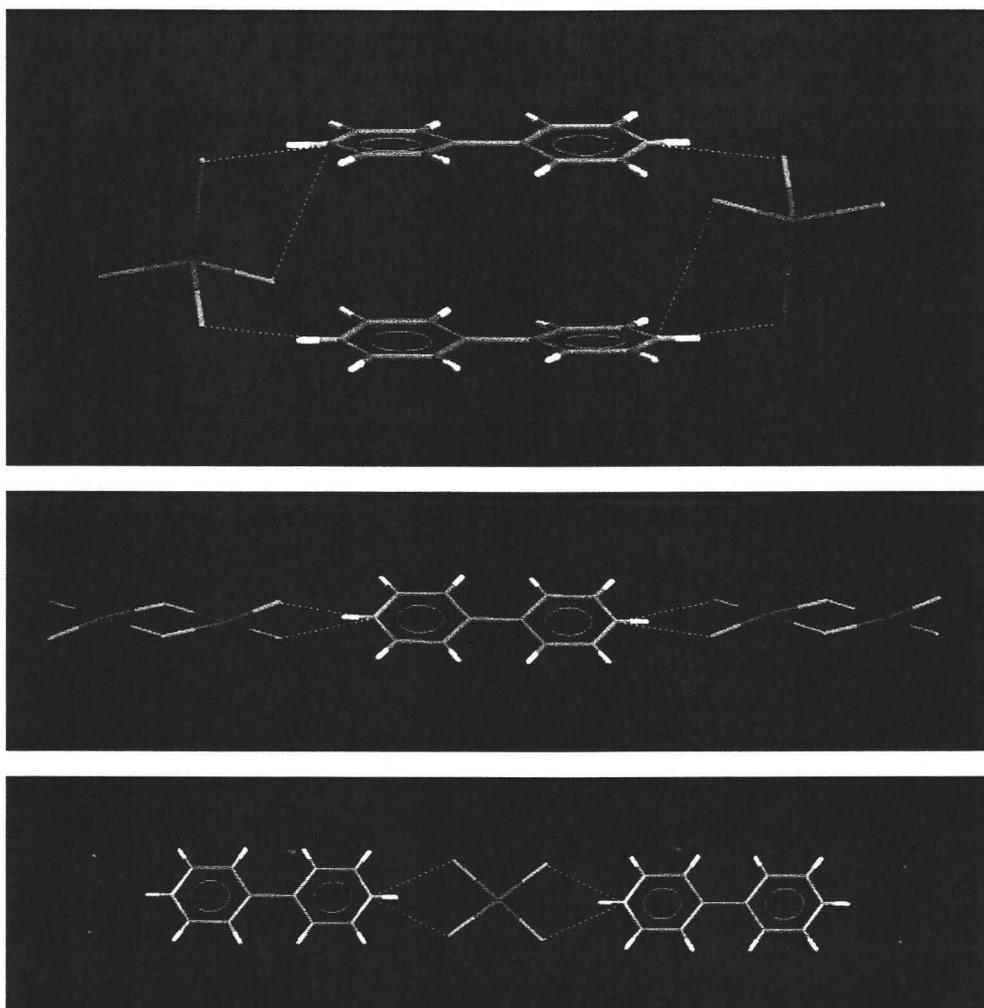


Figura 6.6: Figura mostrando un resumen de los resultados de Orpen

# Capítulo 7

## Conclusiones

A través de la comparación de las estructuras de cristales con componentes estructuralmente afines pero con una diferencia significativa: la presencia o ausencia de grupos que permiten la formación de enlaces de hidrógeno, analizadas para determinar la importancia estructural de los enlaces de hidrógeno anisotrópicos en la construcción de redes cristalinas. Se puede concluir que la carencia de motivos estructurales reconocibles reproducibles en las estructuras de los cationes  $[\text{HDMAN}]^+$  y  $[\text{DM-4,4-H}_2\text{bypy}]^{2+}$ , y la presencia de bien definidos motivos supramoleculares en complejos con el catión, 4,4-bipiridina<sup>(2+)</sup> demuestra como los enlaces de hidrógeno direccionales son capaces de sobreponerse a la influencia de una colección de “fuerzas de empaquetamiento” menos direccionales.

# Capítulo 8

## Bibliografía

# Bibliografía

- [1] J. Valdés-Martínez, Marisa Del Río-Ramírez, S. Hernández-Ortega, C. B. Aakeröy, B. Helfrich, *Cryst. Growth & Des.* **1** 485 (2001).
- [2] J. W. Steed, Jerry L. Atwood; *Supramolecular Chemistry*, Editorial Wiley & Sons, Ltd, England (2000) Cap 6.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **100**, 91 (1988)
- [4] J.D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 177 (1991).
- [5] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [6] E. M. Arnet, E. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971)
- [7] Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. Jr.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 949 (1973).
- [8] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- [9] Kitaigorodskii, A. I. *Molecular Crystals and Molecules*; Academic: New York, 1973.
- [10] Etter, M. C.; Frankenbach, G. M. *Chem. Mater.* **1** 10 (1989).
- [11] Bosshard, C.; Wong, M. S.; Pan, F.; Spreiter, R.; Follonier, S.; Meier, U.; Gunter, P. *Electrical and Related Properties of Organic Solids*; Munn, R. W.; Miniewicz, A.; Kuchta, B., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1997; pp 279.
- [12] C. V. K. Sharma, *J. Chem. Educ.*, **78**, 617 (2001).

- [13] Fujita, M.; Sasaki, O.; Mitsuhashi, T.; Fujita, T.; Yazaki, J.; Yamaguchi, K.; Ogura, K. *Chem. Commun.* 1535 (1996).
- [14] Sharma C. V. K.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* 215, (1998).
- [15] Desiraju, G. R.; Sharma, C. V. K. *In The Crystal as a Supramolecular Entity*; Desiraju, G. R. Ed.; Perspectives in Supramolecular Chemistry, Vol. 2; Wiley: New York, 1996; pp 31.
- [16] Zaworotko, M. J. *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*; Seddon, K. R.; Zaworotko, M., Eds.; NATO ASI Series C, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 539; Kluwer: Dordrecht, Netherlands, 1998.
- [17] Gardener, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S. *Nature* **374**, 792 (1995).
- [18] S. D. Karlen, S. I. Khan y M. A. Garcia-Garibay, *Crystal Growth & Design* **5**, 53 (2005).
- [19] M. Fujita, Y. J. Known, S. Washizu, K. Ogura *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1151 (1994).
- [20] Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Rev.* 283 (1994).
- [21] N.N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [22] G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E.A. Bruton y A. G. Orpen, *Chem Comm.* 653 (1998).
- [23] W. McCabe, J. Smith, P. Harriott. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill; 6a edición (2000)
- [24] A. S. Foust, L. A. Wenzel, C. W. Klump, L. Maus, y L. B. Andersen, (1975). *Principios de Operaciones Unitarias* Ed. CECSA, Mxico (1975).
- [25] M. Henry y Mir Wais Hosseini, *New J. Chem* **28** 897 (2004).
- [26] G. M. Sheldrik, *SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Germany, 1997.

- [27] A. L. Spek. *PLATON for Windows*; Utrecht University: The Netherlands, 1999.
- [28] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson y R. Taylor, *Acta Cryst.* **B58**, 389 (2002).
- [29] Russell, J. H.; Wallwork, S. C. *Acta Crystallogr. B* 1520 (1969).
- [30] Prout, C. K.; Murray-Rust, P. J. *Chem. Soc (A)* 1520 (1969)
- [31] (a) Angeloni, A.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* 343 (2001). (b) Gillon, A. L.; Lewis, G. R.; Orpen, A. G.; Rotter, S.; Starbuck, J.; Wang, X.-M.; Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3897 2000. (c) Gillon, A. L.; Orpen, A. G.; Starbuck, J.; Wang, X.-M.; Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez, C. *Chem. Commun.* 2287 (1999). (d) Lewis, G. R.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* 1873 (1998). (e) Aullón, G.; Bellamy, D., Brammer, L.; Bruton, E. A.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* 653 (1998).
- [32] Rivas, J. C. M.; Brammer, L. *Inorg. Chem.* **37**, 4756 (1998).
- [33] Barbour, L. J.; MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry* **7**, 167(1996).
- [34] (a) Bukowska-Strzyzewska, M.; Tosik, A. *Pol. J. Chem.* **53**, 2423 (1979). (b) Tosik, A.; Bukowska-Strzyzewska, M.; Mrozinski, M. *J. Coord. Chem.* **21**, 253 (1990). (c) Näther, C.; Jess, I.; Bolte, M. *Acta Crystallogr.* **E57**, m78 (2001).

# Capítulo 9

## Apéndice

1. Artículo:

*Demonstrating the Importance of Hydrogen Bonds through the Absence of Hydrogen Bonds*

Jesús Valdés-Martínez,<sup>\*</sup> Mariza Del Río-Ramírez, Simón Hernández-Ortega, Christer B. Aakeröy, y Brian Helfrich,  
*Crystal Growth & Design*, **1**, 485 (2001).

2. Tablas con:

- Datos de los Cristales,
- Colección de Datos
- Solución de las Estructuras

para los compuestos 1-4

## APENDICE 1

### Compuesto [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

**Tabla S1** - Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de la Estructura para [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1.

#### Datos del Cristal

Formula	2(C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ), Cl <sub>4</sub> Cu
Peso Fórmula	635.97
Sistema Cristalino	Triclinic
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)
a, b, c [Å]	9.900(4) 9.9260(10) 16.705(3)
α, β, γ [°]	83.825(12) 86.67(2) 71.387(19)
V [Å <sup>3</sup> ]	1546.2(7)
Z	2
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.366
μ(MoKα) [ /mm ]	1.076
F(000)	662
Tamaño del cristal [mm]	0.24 x 0.28 x 0.36

#### Colección de Datos

Temperatura (K)	293
Radiación [Å]	MoKα 0.71073
θ Min-Max [°]	2.2, 25.0
Conjunto de datos	0: 11 ; -11: 11 ; -19: 19
Tot., Uniq. Data, R(int)	5779, 5432, 0.034
Datos observados [I > 2.0 σ(I)]	3193

#### Refinamiento

Nref, Npar	5432, 341
R, wR2, S	0.0546, 0.1208, 1.00
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Dens. Resd.[e/Å <sup>3</sup> ]	-0.28, 0.24

**Tabla S2** – Coordenadas Finales y Parámetros de Desplazamiento Isotrópicos Equivalentes para los átomos diferentes de Hidrógeno para: [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

Átomo	x	y	z	U(eq) [ang <sup>2</sup> ]
N1	0.4571(4)	0.3454(4)	0.3675(2)	0.0445(12)
N2	0.2859(4)	0.3319(4)	0.4879(2)	0.0433(12)
C1	0.4085(5)	0.2524(5)	0.5369(3)	0.0446(17)
C2	0.3899(6)	0.2071(5)	0.6159(3)	0.0592(19)
C3	0.5080(7)	0.1351(6)	0.6629(3)	0.068(2)
C4	0.6414(6)	0.1115(5)	0.6329(3)	0.0630(19)
C5	0.8058(5)	0.1342(5)	0.5189(3)	0.0583(19)
C6	0.8304(5)	0.1772(5)	0.4412(3)	0.0602(19)
C7	0.7141(5)	0.2476(5)	0.3911(3)	0.0506(17)
C8	0.5781(5)	0.2717(4)	0.4200(3)	0.0402(16)
C9	0.5479(5)	0.2293(4)	0.5011(3)	0.0393(16)
C10	0.6666(5)	0.1571(5)	0.5517(3)	0.0497(17)
C11	0.2131(5)	0.4749(5)	0.5166(3)	0.0577(17)
C12	0.1829(6)	0.2541(6)	0.4810(3)	0.068(2)
C13	0.4502(6)	0.4936(5)	0.3392(3)	0.072(2)
C14	0.4512(6)	0.2635(7)	0.2997(3)	0.080(3)
N3	0.2126(4)	0.7169(4)	-0.0355(2)	0.0404(12)
N4	0.2603(4)	0.8224(4)	0.0908(2)	0.0431(12)
C15	0.2207(5)	0.8462(5)	-0.0845(3)	0.0411(17)
C16	0.1986(5)	0.8631(5)	-0.1653(3)	0.0510(17)
C17	0.2030(6)	0.9875(6)	-0.2118(3)	0.061(2)
C18	0.2300(5)	1.0921(6)	-0.1773(3)	0.0590(17)
C19	0.2847(5)	1.1888(5)	-0.0577(4)	0.0616(19)
C20	0.3090(6)	1.1768(6)	0.0223(4)	0.065(2)
C21	0.3029(5)	1.0543(5)	0.0713(3)	0.0571(17)
C22	0.2742(5)	0.9457(5)	0.0388(3)	0.0418(17)
C23	0.2518(4)	0.9521(4)	-0.0449(3)	0.0400(16)
C24	0.2576(5)	1.0792(5)	-0.0938(3)	0.0508(17)
C25	0.3302(5)	0.5869(5)	-0.0576(3)	0.062(2)
C26	0.0714(5)	0.6957(6)	-0.0396(3)	0.0612(19)
C27	0.1345(6)	0.8628(6)	0.1463(3)	0.067(2)
C28	0.3907(6)	0.7381(6)	0.1341(3)	0.067(2)
Cu1	0.02880(7)	0.46071(7)	0.24328(4)	0.0513(2)
Cl1	-0.21101(14)	0.51852(14)	0.23971(8)	0.0601(5)
Cl2	0.19430(16)	0.47796(15)	0.14724(8)	0.0696(5)
Cl3	0.04390(15)	0.62765(15)	0.32079(8)	0.0668(5)
Cl4	0.08637(15)	0.22090(14)	0.26533(9)	0.0684(5)

U(eq) = 1/3 de la traza de tensor ortogonalizado U

**Tabla S3** – Posición de los átomos de Hidrógeno y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico para [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

Atomo	x	y	z	U(iso)[Ang <sup>2</sup> ]
H1	0.360(5)	0.346(4)	0.416(3)	0.0600
H2	0.29840	0.22430	0.63820	0.0600
H3	0.49400	0.10280	0.71610	0.0600
H4	0.71820	0.06470	0.66580	0.0600
H5	0.88310	0.08820	0.55170	0.0600
H6	0.92330	0.16040	0.42120	0.0600
H7	0.73060	0.27780	0.33780	0.0600
H11A	0.13310	0.52480	0.48340	0.0600
H11B	0.27880	0.52870	0.51350	0.0600
H11C	0.18050	0.46350	0.57140	0.0600
H12A	0.10550	0.31240	0.44810	0.0600
H12B	0.14660	0.23220	0.53360	0.0600
H12C	0.22970	0.16710	0.45680	0.0600
H13A	0.36950	0.53620	0.30540	0.0600
H13B	0.53590	0.49330	0.30920	0.0600
H13C	0.44060	0.54760	0.38480	0.0600
H14A	0.37080	0.31580	0.26730	0.0600
H14B	0.44190	0.17280	0.32030	0.0600
H14C	0.53720	0.24890	0.26740	0.0600
H1A	0.235(5)	0.753(5)	0.042(3)	0.0600
H16	0.18050	0.79100	-0.18980	0.0600
H17	0.18630	0.99820	-0.26850	0.0600
H18	0.23070	1.17510	-0.20880	0.0600
H19	0.28720	1.27340	-0.09060	0.0600
H20	0.32970	1.24950	0.04480	0.0600
H21	0.31840	1.04700	0.12610	0.0600
H25A	0.32170	0.50450	-0.02450	0.0600
H25B	0.42070	0.59870	-0.04920	0.0600
H25C	0.32330	0.57420	-0.11320	0.0600
H26A	0.07100	0.61020	-0.00680	0.0600
H26B	0.05350	0.68710	-0.09440	0.0600
H26C	-0.00150	0.77600	-0.02030	0.0600
H27A	0.12860	0.77950	0.17950	0.0600
H27B	0.04950	0.90310	0.11560	0.0600
H27C	0.14390	0.93180	0.17980	0.0600
H28A	0.37310	0.65950	0.16670	0.0600
H28B	0.41710	0.79760	0.16780	0.0600
H28C	0.46660	0.70240	0.09580	0.0600

**Tabla S4** – Parámetros de Desplazamiento Anisotrópico para: [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
N1	0.041(2)	0.053(2)	0.037(2)	-0.0015(19)	0.0024(18)	-0.0128(19)
N2	0.040(2)	0.050(2)	0.041(2)	-0.0083(18)	0.0046(18)	-0.0154(19)
C1	0.047(3)	0.039(3)	0.047(3)	-0.004(2)	0.002(2)	-0.013(2)
C2	0.070(4)	0.059(3)	0.047(3)	0.004(3)	0.004(3)	-0.022(3)
C3	0.085(5)	0.071(4)	0.039(3)	0.011(3)	-0.001(3)	-0.017(3)
C4	0.067(4)	0.053(3)	0.059(3)	0.006(3)	-0.017(3)	-0.006(3)
C5	0.049(3)	0.043(3)	0.072(4)	-0.001(3)	-0.017(3)	0.002(2)
C6	0.041(3)	0.049(3)	0.082(4)	-0.004(3)	0.004(3)	-0.004(3)
C7	0.051(3)	0.047(3)	0.053(3)	-0.010(2)	0.013(3)	-0.015(3)
C8	0.039(3)	0.034(2)	0.048(3)	-0.007(2)	-0.001(2)	-0.011(2)
C9	0.048(3)	0.029(2)	0.038(3)	-0.004(2)	-0.001(2)	-0.008(2)
C10	0.052(3)	0.035(3)	0.056(3)	-0.004(2)	-0.009(3)	-0.004(2)
C11	0.052(3)	0.055(3)	0.057(3)	-0.007(3)	0.001(3)	-0.004(3)
C12	0.065(4)	0.087(4)	0.066(4)	-0.021(3)	0.006(3)	-0.039(3)
C13	0.053(3)	0.064(4)	0.086(4)	0.028(3)	-0.003(3)	-0.012(3)
C14	0.070(4)	0.105(5)	0.063(4)	-0.029(3)	-0.008(3)	-0.018(4)
N3	0.043(2)	0.037(2)	0.041(2)	-0.0029(17)	-0.0039(18)	-0.0121(18)
N4	0.038(2)	0.051(2)	0.039(2)	-0.0059(19)	0.0040(18)	-0.0125(19)
C15	0.035(3)	0.040(3)	0.043(3)	-0.005(2)	0.005(2)	-0.005(2)
C16	0.057(3)	0.045(3)	0.048(3)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.013(2)
C17	0.068(4)	0.069(4)	0.037(3)	0.002(3)	0.008(3)	-0.013(3)
C18	0.057(3)	0.054(3)	0.057(3)	0.004(3)	0.017(3)	-0.011(3)
C19	0.053(3)	0.047(3)	0.086(4)	-0.001(3)	0.008(3)	-0.021(3)
C20	0.067(4)	0.053(3)	0.091(4)	-0.017(3)	0.008(3)	-0.038(3)
C21	0.060(3)	0.064(3)	0.056(3)	-0.017(3)	0.004(3)	-0.029(3)
C22	0.034(3)	0.045(3)	0.050(3)	-0.005(2)	0.004(2)	-0.018(2)
C23	0.033(2)	0.037(3)	0.046(3)	-0.004(2)	0.008(2)	-0.007(2)
C24	0.041(3)	0.045(3)	0.061(3)	-0.005(2)	0.016(2)	-0.009(2)
C25	0.065(4)	0.040(3)	0.069(4)	-0.007(3)	-0.012(3)	0.001(3)
C26	0.060(3)	0.069(4)	0.062(3)	0.006(3)	-0.011(3)	-0.033(3)
C27	0.072(4)	0.061(3)	0.067(4)	-0.013(3)	0.031(3)	-0.022(3)
C28	0.066(4)	0.075(4)	0.063(3)	0.006(3)	-0.022(3)	-0.025(3)
Cu1	0.0569(4)	0.0537(4)	0.0443(4)	-0.0011(3)	-0.0016(3)	-0.0201(3)
Cl1	0.0571(8)	0.0612(8)	0.0633(8)	-0.0016(7)	-0.0016(7)	-0.0217(7)
Cl2	0.0831(10)	0.0677(9)	0.0558(8)	-0.0027(7)	0.0157(7)	-0.0246(8)
Cl3	0.0798(10)	0.0817(10)	0.0501(8)	-0.0145(7)	0.0015(7)	-0.0391(8)
Cl4	0.0745(10)	0.0525(8)	0.0747(9)	0.0059(7)	-0.0146(8)	-0.0169(7)

**Tabla S5** – Distancias de Enlace (Å) para: [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

Cu1-Cl4	2.2575(17)	N3-H1A	1.43(5)
Cu1-Cl1	2.2602(19)	N4-H1A	1.21(5)
Cu1-Cl2	2.2588(19)	C1-C9	1.431(7)
Cu1-Cl3	2.2554(18)	C1-C2	1.369(7)
N1-C13	1.477(6)	C2-C3	1.395(8)
N1-C14	1.478(7)	C3-C4	1.342(9)
N1-C8	1.471(6)	C4-C10	1.417(7)
N2-C1	1.460(6)	C5-C6	1.355(7)
N2-C11	1.489(6)	C5-C10	1.411(7)
N2-C12	1.478(7)	C6-C7	1.410(7)
N1-H1	1.22(5)	C20-C21	1.407(8)
N2-H1	1.39(5)	C21-C22	1.370(7)
N3-C26	1.485(7)	C22-C23	1.420(7)
N3-C15	1.468(6)	C23-C24	1.443(6)
N3-C25	1.500(6)	C7-C8	1.359(7)
N4-C22	1.462(6)	C8-C9	1.419(7)
N4-C27	1.483(7)	C9-C10	1.434(7)
N4-C28	1.476(7)		

**Tabla S6** – Ángulos de Enlace (°) para: [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

Cl1 -Cu1 -Cl4	99.56(6)	C7 -C8 -C9	121.7(5)
Cl2 -Cu1 -Cl3	99.34(6)	N1 -C8 -C9	118.0(4)
Cl2 -Cu1 -Cl4	99.92(6)	N1 -C8 -C7	120.3(4)
Cl3 -Cu1 -Cl4	132.11(6)	C1 -C9 -C10	117.0(4)
Cl1 -Cu1 -Cl2	131.91(6)	C1 -C9 -C8	125.5(4)
Cl1 -Cu1 -Cl3	99.25(6)	C8 -C9 -C10	117.6(4)
C8 -N1 -C13	113.2(4)	C4 -C10 -C9	119.5(5)
C8 -N1 -C14	112.6(4)	C5 -C10 -C9	118.7(4)
C13 -N1 -C14	111.4(4)	C4 -C10 -C5	121.9(5)
C1 -N2 -C12	114.1(4)	N3 -C15 -C16	120.6(4)
C1 -N2 -C11	111.2(4)	C16 -C15 -C23	121.6(4)
C11 -N2 -C12	110.8(4)	N3 -C15 -C23	117.8(4)
C25 -N3 -C26	110.8(4)	C15 -C16 -C17	120.8(5)
C15 -N3 -C25	111.6(4)	C16 -C17 -C18	120.2(5)
C15 -N3 -C26	112.3(4)	C17 -C18 -C24	121.7(5)
C27 -N4 -C28	111.7(4)	C20 -C19 -C24	121.4(5)
C22 -N4 -C28	114.5(4)	C19 -C20 -C21	120.0(5)
C22 -N4 -C27	111.7(4)	C20 -C21 -C22	120.5(5)
C2 -C1 -C9	121.3(5)	N4 -C22 -C23	118.4(4)
N2 -C1 -C9	118.1(4)	C21 -C22 -C23	121.4(4)
N2 -C1 -C2	120.6(5)	N4 -C22 -C21	120.2(4)
C1 -C2 -C3	120.1(5)	C15 -C23 -C24	117.0(4)
C2 -C3 -C4	121.4(5)	C15 -C23 -C22	125.9(4)
C3 -C4 -C10	120.8(5)	C22 -C23 -C24	117.1(4)
C6 -C5 -C10	122.1(5)	C19 -C24 -C23	119.6(5)
C5 -C6 -C7	119.5(5)	C18 -C24 -C23	118.7(4)
C6 -C7 -C8	120.5(5)	C18 -C24 -C19	121.6(5)

Tabla S7 – Ángulos de Torsión (°) para: [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

C13 -N1 -C8 -C7	-63.1(5)	N2 -C1 -C2 -C3	-178.0(5)
C13 -N1 -C8 -C9	116.0(4)	C2 -C1 -C9 -C10	-0.1(7)
C14 -N1 -C8 -C7	64.4(6)	N2 -C1 -C9 -C8	-3.0(7)
C14 -N1 -C8 -C9	-116.5(4)	C9 -C1 -C2 -C3	-0.9(7)
C11 -N2 -C1 -C2	67.0(6)	C1 -C2 -C3 -C4	1.6(8)
C11 -N2 -C1 -C9	-110.2(5)	C2 -C3 -C4 -C10	-1.1(8)
C12 -N2 -C1 -C2	-59.3(6)	C3 -C4 -C10 -C9	0.0(7)
C12 -N2 -C1 -C9	123.6(4)	C3 -C4 -C10 -C5	179.7(5)
C26 -N3 -C15 -C23	121.1(5)	C6 -C5 -C10 -C4	179.8(5)
C25 -N3 -C15 -C16	66.3(6)	C6 -C5 -C10 -C9	-0.5(7)
C25 -N3 -C15 -C23	-113.8(5)	C10 -C5 -C6 -C7	0.2(7)
C26 -N3 -C15 -C16	-58.8(6)	C5 -C6 -C7 -C8	-0.4(7)
C28 -N4 -C22 -C21	-62.5(6)	C6 -C7 -C8 -C9	0.9(7)
C27 -N4 -C22 -C21	65.6(6)	C6 -C7 -C8 -N1	179.9(4)
C28 -N4 -C22 -C23	119.9(5)	C7 -C8 -C9 -C10	-1.2(6)
C27 -N4 -C22 -C23	-111.9(5)	N1 -C8 -C9 -C10	179.8(4)
N2 -C1 -C9 -C10	177.0(4)	C7 -C8 -C9 -C1	178.9(4)
C2 -C1 -C9 -C8	179.8(4)	C24 -C19 -C20 -C21	-2.0(9)
N1 -C8 -C9 -C1	-0.2(6)	C20 -C19 -C24 -C18	179.1(5)
C8 -C9 -C10 -C5	1.0(6)	C20 -C19 -C24 -C23	1.5(8)
C8 -C9 -C10 -C4	-179.3(4)	C19 -C20 -C21 -C22	0.8(8)
C1 -C9 -C10 -C5	-179.1(4)	C20 -C21 -C22 -N4	-176.6(5)
C1 -C9 -C10 -C4	0.6(6)	C20 -C21 -C22 -C23	0.9(8)
C16 -C15 -C23 -C24	0.6(7)	N4 -C22 -C23 -C15	-2.1(7)
C23 -C15 -C16 -C17	-1.3(8)	N4 -C22 -C23 -C24	176.3(4)
N3 -C15 -C16 -C17	178.5(5)	C21 -C22 -C23 -C15	-179.6(5)
C16 -C15 -C23 -C22	178.9(5)	C21 -C22 -C23 -C24	-1.3(7)
N3 -C15 -C23 -C22	-0.9(7)	C15 -C23 -C24 -C18	1.0(7)
N3 -C15 -C23 -C24	-179.3(4)	C15 -C23 -C24 -C19	178.6(5)
C15 -C16 -C17 -C18	0.4(9)	C22 -C23 -C24 -C18	-177.5(5)
C16 -C17 -C18 -C24	1.3(9)	C22 -C23 -C24 -C19	0.1(7)
C17 -C18 -C24 -C19	-179.5(5)	C17 -C18 -C24 -C23	-2.0(8)

Tabla S9 – Enlaces de Hidrógeno (Å, °) para: [HDMAN][CuCl<sub>4</sub>], 1

D-H ..... A	D-H	H.....A	D ... A	D-H ... A	Posición eq.
N1 -- H1 .. N2	1.22(5).	1.39(5)	2.574(5)	162(4)	
N3 -- H1A .. N4	1.43(5).	1.21(5)	2.584(5)	158(4)	
C13 -- H13B .. Cl1	0.9593	2.7728	3.724(6)	171.24	1+x,y,z
C14 -- H14A .. Cl2	0.9601.	2.7539	3.690(6)	165.13	
C25 -- H25C .. Cl1	0.9598.	2.8095 3	692(5)	153.27	-x,1-y,-z

**Compuesto [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2**

**Tabla S1 - Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de la Estructura para [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2.**

**Datos del Cristal**

Fórmula	2(C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> ), Br <sub>4</sub> Cu
Peso Fórmula	813.77
Sistema Cristalino	Triclinic
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)
a, b, c [Å]	9.6535(9) 9.7211(11) 19.3952(17)
α, β, γ [°]	75.645(9) 77.522(6) 65.741(9)
V [Å <sup>3</sup> ]	1594.1(3)
Z	2
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.695
μ(MoKα) [ /mm ]	5.722
F(000)	806
Tamaño del cristal [mm]	0.20 x 0.26 x 0.36

**Colección de Datos**

Temperatura (K)	293
Radiación [Å]	MoKa 0.71073
θ Min-Max [°]	2.2, 25.0
Conjunto de datos	0: 11 ; -10: 11 ; -22: 23
Tot., Uniq. Data, R(int)	5899, 5545, 0.046
Datos observados [I > 2.0 σ(I)]	3024

**Refinamiento**

Nref, Npar	5545, 341
R, wR2, S	0.0534, 0.1109, 0.99
w =	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.45, 0.74

**Tabla S2** - Coordenadas Finales y Desplazamientos Isotrópicos Equivalentes  
Parámetros para los átomos diferentes a Hidrógeno para: [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2

Atomo	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
N1	0.5015(7)	0.1993(7)	0.5657(3)	0.037(2)
N2	0.3277(7)	0.0992(7)	0.6692(3)	0.042(2)
C1	0.3789(8)	0.2556(8)	0.5208(4)	0.036(2)
C2	0.3967(10)	0.3266(10)	0.4518(4)	0.052(3)
C3	0.2808(12)	0.3774(11)	0.4074(5)	0.062(4)
C4	0.1505(11)	0.3525(11)	0.4328(5)	0.061(3)
C5	-0.0085(11)	0.2501(13)	0.5300(6)	0.076(4)
C6	-0.0288(11)	0.1706(14)	0.5962(6)	0.088(5)
C7	0.0786(10)	0.1241(12)	0.6428(5)	0.066(4)
C8	0.2126(9)	0.1519(9)	0.6202(4)	0.045(3)
C9	0.2409(9)	0.2299(8)	0.5504(4)	0.040(3)
C10	0.1264(9)	0.2777(9)	0.5041(4)	0.046(3)
C11	0.5374(10)	0.3232(10)	0.5786(5)	0.055(3)
C12	0.6391(10)	0.0785(10)	0.5375(5)	0.057(3)
C13	0.2762(11)	0.1821(12)	0.7295(5)	0.066(3)
C14	0.3832(10)	-0.0683(10)	0.6932(5)	0.061(3)
N3	-0.5587(8)	0.5910(8)	0.1635(3)	0.042(2)
N4	-0.7360(7)	0.7125(7)	0.0644(3)	0.042(2)
C15	-0.4451(9)	0.6452(9)	0.1140(4)	0.043(3)
C16	-0.3049(11)	0.6070(12)	0.1346(5)	0.068(4)
C17	-0.1967(11)	0.6554(13)	0.0882(6)	0.080(4)
C18	-0.2257(11)	0.7377(12)	0.0222(6)	0.069(4)
C19	-0.3955(12)	0.8597(11)	-0.0697(5)	0.060(3)
C20	-0.5302(13)	0.8977(12)	-0.0920(5)	0.073(4)
C21	-0.6458(11)	0.8511(11)	-0.0486(4)	0.061(3)
C22	-0.6230(10)	0.7698(9)	0.0198(4)	0.045(3)
C23	-0.4830(9)	0.7307(9)	0.0452(4)	0.038(3)
C24	-0.3676(9)	0.7770(9)	-0.0016(4)	0.046(3)
C25	-0.5001(10)	0.4206(10)	0.1839(6)	0.075(4)
C26	-0.6173(12)	0.6664(12)	0.2263(5)	0.073(4)
C27	-0.7579(12)	0.6001(12)	0.0333(5)	0.070(4)
C28	-0.8830(11)	0.8343(12)	0.0809(6)	0.085(4)
Br1	-0.06325(11)	0.17456(12)	0.16830(5)	0.0625(4)
Br2	-0.21412(10)	0.34999(11)	0.33151(5)	0.0592(3)
Br3	0.08714(11)	0.48089(11)	0.23198(5)	0.0600(3)
Br4	0.25594(11)	0.05805(12)	0.27002(5)	0.0645(3)
Cu1	0.01736(11)	0.26465(11)	0.25094(5)	0.0430(3)

U(eq) = 1/3 de la traza de tensor ortogonalizado U

**Tabla S3** – Posición de los átomos de Hidrógeno y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico para [HDMAN] [CuBr<sub>4</sub>], 2

Atomo	x	y	z	U(iso) [Ang <sup>2</sup> ]
H2	0.48750	0.34210	0.43330	0.0600
H2A	0.423(10)	0.108(9)	0.644(5)	0.0600
H3	0.29450	0.42810	0.36060	0.0600
H4	0.07510	0.38510	0.40310	0.0600
H5	-0.08570	0.28760	0.50090	0.0600
H6	-0.11580	0.14670	0.61070	0.0600
H7	0.06080	0.07400	0.68940	0.0600
H11A	0.44520	0.39930	0.59720	0.0600
H11B	0.58070	0.36930	0.53430	0.0600
H11C	0.60960	0.28180	0.61270	0.0600
H12A	0.61140	-0.00020	0.52980	0.0600
H12B	0.71180	0.03520	0.57140	0.0600
H12C	0.68400	0.12190	0.49290	0.0600
H13A	0.17830	0.18030	0.75270	0.0600
H13B	0.26740	0.28640	0.71200	0.0600
H13C	0.34920	0.13380	0.76330	0.0600
H14A	0.29870	-0.09690	0.71760	0.0600
H14B	0.45790	-0.09880	0.72530	0.0600
H14C	0.42920	-0.11820	0.65230	0.0600
H3A	-0.643(10)	0.626(10)	0.135(5)	0.0600
H16	-0.28260	0.54870	0.17960	0.0600
H17	-0.10230	0.63090	0.10270	0.0600
H18	-0.15110	0.76890	-0.00810	0.0600
H19	-0.31990	0.88920	-0.10010	0.0600
H20	-0.54790	0.95630	-0.13740	0.0600
H21	-0.73710	0.87520	-0.06600	0.0600
H25A	-0.41550	0.38610	0.21070	0.0600
H25B	-0.46670	0.37600	0.14130	0.0600
H25C	-0.58040	0.39000	0.21280	0.0600
H26A	-0.53800	0.63100	0.25640	0.0600
H26B	-0.70320	0.64230	0.25280	0.0600
H26C	-0.64910	0.77540	0.21090	0.0600
H27A	-0.66040	0.52070	0.02270	0.0600
H27B	-0.80370	0.65060	-0.01010	0.0600
H27C	-0.82380	0.55600	0.06700	0.0600
H28A	-0.86720	0.90650	0.10120	0.0600
H28B	-0.94930	0.79080	0.11470	0.0600
H28C	-0.92920	0.88560	0.03770	0.0600

El factor de temperatura tiene la forma de  $\exp(-T)$   
donde  $T = 8(\pi^2)U(\sin(\theta)/\lambda)^2$  para átomos isotrópicos

Tabla S4 – Parámetros de Desplazamiento Anisotrópico. para [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2

Atomo	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
N1	0.038(3)	0.043(4)	0.039(4)	-0.011(3)	-0.002(3)	-0.024(3)
N2	0.039(4)	0.044(4)	0.039(4)	0.000(3)	-0.003(3)	-0.017(3)
C1	0.039(4)	0.031(4)	0.038(4)	-0.005(3)	-0.004(3)	-0.014(3)
C2	0.056(5)	0.051(5)	0.047(5)	-0.003(4)	0.003(4)	-0.027(4)
C3	0.091(8)	0.068(6)	0.037(5)	0.009(4)	-0.023(5)	-0.042(6)
C4	0.057(6)	0.063(6)	0.058(6)	-0.007(5)	-0.020(5)	-0.013(5)
C5	0.050(6)	0.101(9)	0.076(7)	0.003(6)	-0.029(5)	-0.029(6)
C6	0.048(6)	0.121(10)	0.089(8)	0.026(7)	-0.021(6)	-0.045(6)
C7	0.056(6)	0.097(8)	0.046(5)	0.011(5)	-0.005(4)	-0.043(6)
C8	0.049(5)	0.044(5)	0.041(5)	0.002(4)	-0.007(4)	-0.020(4)
C9	0.040(4)	0.036(4)	0.042(5)	-0.011(4)	-0.002(4)	-0.012(4)
C10	0.035(4)	0.048(5)	0.046(5)	0.002(4)	-0.010(4)	-0.009(4)
C11	0.057(5)	0.059(6)	0.059(6)	-0.013(4)	-0.009(4)	-0.031(5)
C12	0.050(5)	0.056(6)	0.063(6)	-0.020(5)	-0.022(4)	-0.005(4)
C13	0.069(6)	0.083(7)	0.039(5)	-0.011(5)	-0.003(4)	-0.025(6)
C14	0.060(6)	0.054(6)	0.072(6)	0.008(5)	-0.016(5)	-0.031(5)
N3	0.045(4)	0.051(4)	0.030(3)	0.000(3)	-0.010(3)	-0.021(3)
N4	0.033(3)	0.036(4)	0.052(4)	-0.010(3)	-0.010(3)	-0.004(3)
C15	0.043(5)	0.043(5)	0.045(5)	-0.002(4)	-0.003(4)	-0.023(4)
C16	0.066(6)	0.086(7)	0.060(6)	0.020(5)	-0.026(5)	-0.048(6)
C17	0.052(6)	0.108(9)	0.088(8)	0.008(7)	-0.023(6)	-0.045(6)
C18	0.064(6)	0.083(8)	0.068(7)	0.004(6)	-0.004(5)	-0.048(6)
C19	0.078(7)	0.066(6)	0.043(5)	-0.010(5)	0.006(5)	-0.040(6)
C20	0.101(9)	0.079(7)	0.042(5)	0.022(5)	-0.023(6)	-0.050(7)
C21	0.073(6)	0.074(7)	0.039(5)	0.009(5)	-0.020(4)	-0.035(5)
C22	0.054(5)	0.039(5)	0.040(5)	-0.008(4)	-0.002(4)	-0.017(4)
C23	0.049(5)	0.042(5)	0.029(4)	-0.008(3)	-0.004(3)	-0.023(4)
C24	0.050(5)	0.048(5)	0.043(5)	-0.009(4)	0.002(4)	-0.025(4)
C25	0.049(6)	0.044(6)	0.118(9)	0.020(6)	-0.022(6)	-0.018(5)
C26	0.092(8)	0.095(8)	0.044(5)	-0.023(5)	-0.003(5)	-0.045(7)
C27	0.085(7)	0.098(8)	0.051(6)	-0.019(5)	0.004(5)	-0.062(7)
C28	0.054(6)	0.067(7)	0.084(8)	0.012(6)	0.001(5)	0.008(5)
Br1	0.0634(6)	0.0804(7)	0.0559(6)	-0.0277(5)	-0.0045(5)	-0.0319(5)
Br2	0.0479(5)	0.0711(7)	0.0578(6)	-0.0218(5)	0.0117(4)	-0.0249(5)
Br3	0.0593(6)	0.0610(6)	0.0660(6)	-0.0012(5)	-0.0091(5)	-0.0342(5)
Br4	0.0470(5)	0.0637(6)	0.0651(6)	-0.0017(5)	-0.0084(4)	-0.0085(5)
Cu1	0.0376(5)	0.0486(6)	0.0428(6)	-0.0096(5)	-0.0022(4)	-0.0170(5)

El factor de temperatura tiene la forma de  $\exp(-T)$  Donde

$T = 8(\pi^2)U(\sin(\theta)/\lambda)^2$  para átomos isotrópicos

$T = 2(\pi^2)\sum_{ij}h_i h_j U_{ij} A_i^* A_j^*$ , para átomos anisotrópicos.

$A_i^*$  son longitudes recíprocas axiales y  $h_i$  son índices de reflexión.

**Tabla S5** - Distancias de Enlace (Å) para: [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2

Br1-Cu1	2.3951(15)	C1-C2	1.355(11)
Br2-Cu1	2.3946(15)	C2-C3	1.410(15)
Br3-Cu1	2.3835(15)	C3-C4	1.344(17)
Br4-Cu1	2.3820(16)	C4-C10	1.413(12)
N1-C1	1.461(11)	C5-C6	1.345(16)
N1-C11	1.471(12)	C5-C10	1.399(15)
N1-C12	1.472(11)	C6-C7	1.383(16)
N2-C8	1.465(11)	C7-C8	1.386(14)
N2-C13	1.467(12)	C8-C9	1.408(11)
N2-C14	1.473(11)	C22-C23	1.409(14)
N2-H2A	0.97(10)	C23-C24	1.428(12)
N3-C26	1.465(12)	C15-C23	1.420(11)
N3-C25	1.491(12)	C15-C16	1.370(15)
N3-C15	1.473(11)	C16-C17	1.382(16)
N4-C28	1.459(13)	C17-C18	1.349(16)
N4-C27	1.475(13)	C18-C24	1.411(15)
N4-C22	1.450(12)	C19-C20	1.335(18)
N3-H3A	0.98(10)	C19-C24	1.383(12)
C9-C10	1.430(12)	C20-C21	1.407(16)
C1-C9	1.428(12)	C21-C22	1.377(11)

**Tabla S6** – Ángulos de Enlace (Grados) para [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2

Br1 -Cu1 -Br3	129.32(5)	C2 -C3 -C4	120.0(9)
Br1 -Cu1 -Br4	99.64(5)	C3 -C4 -C10	20.9(10)
Br2 -Cu1 -Br3	99.00(5)	C6 -C5 -C10	121.3(11)
Br2 -Cu1 -Br4	130.56(5)	C5 -C6 -C7	120.6(11)
Br3 -Cu1 -Br4	101.44(6)	C6 -C7 -C8	120.1(9)
Br1 -Cu1 -Br2	101.17(6)	N2 -C8 -C9	119.0(8)
C11 -N1 -C12	111.9(7)	N2 -C8 -C7	119.9(7)
C1 -N1 -C12	111.8(6)	C7 -C8 -C9	121.1(8)
C1 -N1 -C11	112.8(6)	C1 -C9 -C8	125.2(8)
C8 -N2 -C14	111.6(7)	C8 -C9 -C10	117.2(8)
C8 -N2 -C13	113.0(7)	C1 -C9 -C10	117.5(7)
C13 -N2 -C14	112.2(6)	C4 -C10 -C5	120.7(9)
C13 -N2 -H2A	109(5)	C4 -C10 -C9	119.7(9)
C8 -N2 -H2A	111(6)	C5 -C10 -C9	119.6(8)
C14 -N2 -H2A	99(5)	C15 -C16 -C17	119.7(9)
C25 -N3 -C26	112.2(7)	C16 -C17 -C18	21.1(11)
C15 -N3 -C26	111.9(8)	C17 -C18 -C24	121.0(10)
C15 -N3 -C25	112.3(7)	C20 -C19 -C24	120.5(10)
C22 -N4 -C27	112.2(6)	C19 -C20 -C21	121.6(9)
C22 -N4 -C28	113.1(7)	C20 -C21 -C22	119.6(10)
C27 -N4 -C28	110.3(8)	N4 -C22 -C23	118.9(7)
C26 -N3 -H3A	108(6)	N4 -C22 -C21	121.0(9)
C15 -N3 -H3A	103(6)	C21 -C22 -C23	119.9(9)
C25 -N3 -H3A	109(5)	C15 -C23 -C24	116.5(8)
C2 -C1 -C9	120.3(8)	C22 -C23 -C24	118.4(7)
N1 -C1 -C9	118.6(6)	C15 -C23 -C22	125.1(8)
N1 -C1 -C2	121.1(8)	C19 -C24 -C23	119.9(9)
C1 -C2 -C3	121.5(9)	C18 -C24 -C19	120.5(9)
C16 -C15 -C23	122.2(8)	C18 -C24 -C23	119.5(8)
N3 -C15 -C23	118.6(8)		
N3 -C15 -C16	119.2(7)		

**Tabla S7** – Ángulos de Torsión (Grados) para: [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2

C11 -N1 -C1 -C2	64.0(10)	N2 -C8 -C9 -C10	179.3(7)
C11 -N1 -C1 -C9	-118.0(8)	C7 -C8 -C9 -C1	-175.9(8)
C12 -N1 -C1 -C2	-63.1(10)	N2 -C8 -C9 -C1	3.8(12)
C12 -N1 -C1 -C9	114.9(8)	C8 -C9 -C10 -C5	2.0(12)
C13 -N2 -C8 -C7	-68.5(10)	C8 -C9 -C10 -C4	-178.2(8)
C13 -N2 -C8 -C9	111.8(8)	C1 -C9 -C10 -C5	177.8(8)
C14 -N2 -C8 -C7	59.1(10)	C1 -C9 -C10 -C4	-2.3(11)
C14 -N2 -C8 -C9	-120.6(8)	N3 -C15 -C16 -C17	179.1(9)
C26 -N3 -C15 -C16	69.2(11)	C23 -C15 -C16 -C17	1.6(15)
C26 -N3 -C15 -C23)	-113.1(9)	N3 -C15 -C23 -C24	-178.3(7)
C25 -N3 -C15 -C16	-58.0(10)	C16 -C15 -C23 -C22	178.0(9)
C25 -N3 -C15 -C23	119.6(8)	C16 -C15 -C23 -C24	-0.7(12)
C28 -N4 -C22 -C23	122.3(9)	N3 -C15 -C23 -C22	0.4(12)
C27 -N4 -C22 -C23	-112.2(9)	C15 -C16 -C17 -C18	-1.2(17)
C28 -N4 -C22 -C21	-62.8(10)	C16 -C17 -C18 -C24	0.0(17)
C27 -N4 -C22 -C21	62.7(10)	C17 -C18 -C24 -C19	-179.2(10)
C2 -C1 -C9 -C8	177.2(8)	C17 -C18 -C24 -C23	0.8(15)
C9 -C1 -C2 -C3	0.2(13)	C20 -C19 -C24 -C18	-179.6(10)
N1 -C1 -C9 -C8	-0.8(11)	C20 -C19 -C24 -C23	0.5(14)
C2 -C1 -C9 -C10	1.7(11)	C24 -C19 -C20 -C21	-2.3(16)
N1 -C1 -C2 -C3	178.1(8)	C19 -C20 -C21 -C22	2.8(15)
N1 -C1 -C9 -C10	-176.3(6)	C20 -C21 -C22 -C23	-1.5(13)
C1 -C2 -C3 -C4	-1.6(14)	C20 -C21 -C22 -N4	-176.4(8)
C2 -C3 -C4 -C10	0.9(15)	N4 -C22 -C23 -C15	-3.9(12)
C3 -C4 -C10 -C5	-179.1(10)	C21 -C22 -C23 -C15	-178.9(8)
C3 -C4 -C10 -C9	1.0(14)	C21 -C22 -C23 -C24	-0.2(12)
C6 -C5 -C10 -C9	-4.4(15)	N4 -C22 -C23 -C24	174.8(7)
C6 -C5 -C10 -C4	175.8(10)	C15 -C23 -C24 -C18	-0.4(12)
C10 -C5 -C6 -C7	5.1(18)	C22 -C23 -C24 -C18	-179.2(8)
C5 -C6 -C7 -C8	-3.5(17)	C22 -C23 -C24 -C19	0.7(12)
C6 -C7 -C8 -N2	-178.5(9)	C15 -C23 -C24 -C19	179.5(8)
C6 -C7 -C8 -C9	1.2(15)		
C7 -C8 -C9 -C10	-0.5(12)		

**Tabla S9** – Enlaces de Hidrógeno (Angstrom, Grados) para: [HDMAN][CuBr<sub>4</sub>], 2

D-H ..... A	D-H	H....A	D ... A	D-H ... A	Posición eq.
N2 -- H2A .. N1	0.97(10)	1.75(9)	2.590(9)	143(8)	
N3 -- H3A .. N4	0.98(10)	1.65(10)	2.579(10)	157(9)	
C25 -- H25C .. Br3	0.9605	2.9217	3.720(11)	141.25	-1+x,y,z

**Compuesto [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3.**

**Tabla S1 - Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de la Estructura para [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3.**

Datos del Cristal

Fórmula	Cl <sub>4</sub> Zn, 2(C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> )
Peso Fórmula	637.81
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo Espacial	C2/c (No. 15)
a, b, c [Å]	15.237(3) 11.774(2) 17.443(4)
α, β, γ [°]	90 94.113(4) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3121.2(11)
Z	4
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.357
μ(MoKα) [ /mm ]	1.153
F(000)	1328
Tamaño del cristal [mm]	0.40 x 0.50 x 0.60

Colección de Datos

Temperatura (K)	203
Radiación [Å]	MoKα 0.71073
θ Min-Max [°]	2.2, 28.2
Conjunto de datos	-19: 19 ; -15: 15 ; -21: 22
Tot., Uniq. Data, R(int)	10043, 3443, 0.019
Datos observados [I > 2.0 σ(I)]	2683

Refinamiento

Nref, Npar	3443, 168
R, wR2, S	0.0397, 0.1126, 1.09
w =	1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )+(0.0613P) <sup>2</sup> +1.4091P] where P=(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.49, 1.06

**Tabla S2** - Coordenadas Finales y Parámetros de Desplazamiento Isotrópicos Equivalentes para los átomos diferentes de Hidrógeno para: [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

Atomo	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
Zn1	0	0.97601(3)	1/4	0.0422(1)
Cl1	0.05797(6)	0.86229(7)	0.34436(4)	0.0745(3)
Cl2	0.10753(5)	1.09051(7)	0.20880(5)	0.0662(3)
N1	0.04762(10)	1.23916(14)	0.48705(10)	0.0339(5)
N2	0.11070(11)	1.35287(15)	0.60505(10)	0.0358(5)
C1	0.09341(13)	1.31622(17)	0.43759(12)	0.0334(6)
C2	0.08715(15)	1.3004(2)	0.35993(13)	0.0418(7)
C3	0.13144(16)	1.3735(2)	0.31199(14)	0.0477(8)
C4	0.17995(16)	1.4610(2)	0.34240(15)	0.0476(8)
C5	0.23862(15)	1.5728(2)	0.45451(17)	0.0469(8)
C6	0.24829(15)	1.5883(2)	0.53174(17)	0.0503(9)
C7	0.20727(15)	1.51541(19)	0.58170(16)	0.0444(7)
C8	0.15542(13)	1.42739(18)	0.55389(13)	0.0351(6)
C9	0.14435(12)	1.40658(17)	0.47286(13)	0.0335(6)
C10	0.18756(14)	1.48091(19)	0.42288(14)	0.0393(7)
C11	0.0816(2)	1.1212(2)	0.48436(17)	0.0567(9)
C12	-0.04953(15)	1.2464(3)	0.47116(15)	0.0613(9)
C13	0.17280(18)	1.2862(3)	0.65681(17)	0.0622(10)
C14	0.04589(18)	1.4141(2)	0.64835(16)	0.0558(9)

U(eq) = 1/3 de la traza de tensor ortogonalizado U

**Tabla S3** - Posición de los átomos de Hidrógeno y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico para [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

Atomo	x	y	z	U(iso) [Ang <sup>2</sup> ]
H1	0.06370	1.26680	0.53860	0.0410
H2	0.05670	1.23830	0.33920	0.0500
H3	0.13020	1.35830	0.25980	0.0570
H4	0.21210	1.51370	0.31300	0.0570
H5	0.26900	1.62410	0.41530	0.0560
H6	0.27990	1.64900	0.54700	0.0610
H7	0.21770	1.52770	0.63700	0.0530
H11A	0.05500	1.07590	0.52220	0.0680
H11B	0.06730	1.08980	0.43420	0.0680
H11C	0.14430	1.12160	0.49490	0.0680
H12A	-0.06550	1.21730	0.42060	0.0730
H12B	-0.07800	1.20230	0.50850	0.0730
H12C	-0.06780	1.32420	0.47400	0.0730
H13A	0.20400	1.33650	0.69260	0.0750
H13B	0.14060	1.23160	0.68450	0.0750
H13C	0.21400	1.24760	0.62690	0.0750
H14A	0.01250	1.36050	0.67580	0.0670
H14B	0.07600	1.46520	0.68420	0.0670
H14C	0.00700	1.45640	0.61330	0.0670

El factor de temperatura tiene la forma de  $\exp(-T)$   
 donde  $T = 8(\pi^2)U(\sin(\theta)/\lambda)^2$  para átomos isotrópicos

**Tabla S4** - Parámetros de Desplazamiento Anisotrópico para: [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

Atomo	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Zn1	0.0492(2)	0.0453(2)	0.0324(2)	0	0.0058(2)	0
Cl1	0.0910(6)	0.0753(5)	0.0532(4)	0.0238(4)	-0.0232(4)	-0.0152(4)
Cl2	0.0515(4)	0.0716(5)	0.0791(5)	0.0168(4)	0.0299(3)	0.0042(3)
N1	0.0297(9)	0.0354(9)	0.0368(9)	-0.0032(8)	0.0028(7)	-0.0037(7)
N2	0.0346(9)	0.0360(9)	0.0366(10)	0.0003(8)	0.0014(7)	0.0014(7)
C1	0.0286(10)	0.0343(10)	0.0375(11)	0.0023(9)	0.0032(8)	0.0027(8)
C2	0.0403(12)	0.0432(12)	0.0416(12)	-0.0003(10)	0.0015(10)	0.0001(9)
C3	0.0475(13)	0.0575(15)	0.0382(12)	0.0077(11)	0.0034(10)	0.0031(11)
C4	0.0398(12)	0.0523(14)	0.0515(14)	0.0171(12)	0.0089(11)	0.0042(10)
C5	0.0336(11)	0.0391(12)	0.0688(17)	0.0084(12)	0.0088(11)	-0.0006(9)
C6	0.0321(11)	0.0380(12)	0.081(2)	-0.0071(12)	0.0059(12)	-0.0071(9)
C7	0.0339(11)	0.0413(12)	0.0572(15)	-0.0090(11)	-0.0013(10)	-0.0010(9)
C8	0.0274(10)	0.0334(10)	0.0443(12)	0.0002(9)	0.0021(9)	0.0042(8)
C9	0.0254(9)	0.0315(10)	0.0437(12)	0.0029(9)	0.0023(8)	0.0044(8)
C10	0.0271(10)	0.0382(11)	0.0529(14)	0.0089(10)	0.0042(9)	0.0038(8)
C11	0.0774(18)	0.0289(11)	0.0663(17)	-0.0023(12)	0.0232(14)	-0.0029(11)
C12	0.0313(12)	0.107(2)	0.0454(14)	0.0068(15)	0.0006(10)	-0.0136(13)
C13	0.0566(16)	0.0627(17)	0.0639(17)	0.0184(14)	-0.0199(14)	-0.0071(13)
C14	0.0592(15)	0.0528(15)	0.0581(16)	-0.0149(13)	0.0227(13)	-0.0060(12)

El factor de temperatura tiene la forma de  $\exp(-T)$  Donde

$T = 8(\pi^2)U(\sin(\theta)/\lambda)^2$  para átomos isotrópicos

$T = 2(\pi^2)\sum_{ij} h_i h_j U_{ij} A^*_i A^*_j$ , para átomos anisotrópicos.

$A^*_i$  son longitudes recíprocas axiales y  $h_i$  son índices de reflexión.

**Tabla S5** - Distancias de Enlace (Å) para: [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

Zn1-Cl1	2.2524(10)	C9-C10	1.429(3)
Zn1-Cl2	2.2776(10)	C2-H2	0.9255
N1-C1	1.463(3)	C3-H3	0.9266
N1-C11	1.484(3)	C4-H4	0.9613
N1-C12	1.489(3)	C5-H5	1.0451
N2-C8	1.455(3)	C6-H6	0.8917
N2-C13	1.485(4)	C7-H7	0.9771
N2-C14	1.474(3)	C11-H11A	0.9606
N1-H1	0.9710	C11-H11B	0.9604
C1-C2	1.364(3)	C11-H11C	0.9599
C1-C9	1.430(3)	C12-H12A	0.9610
C2-C3	1.406(3)	C12-H12B	0.9605
C3-C4	1.354(3)	C12-H12C	0.9597
C4-C10	1.420(4)	C13-H13A	0.9612
C5-C10	1.421(3)	C13-H13B	0.9598
C5-C6	1.357(4)	C13-H13C	0.9591
C6-C7	1.402(4)	C14-H14	0.9599
C7-C8	1.371(3)	C14-H14B	0.9604
C8-C9	1.432(3)	C14-H14C	0.9597

**Tabla S6** - Ángulos de Enlace (°) para: [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

C11 -Zn1 -Cl2	109.22(3)	C1 -C9 -C10	116.9(2)
C11 -Zn1 -Cl1_a	107.05(3)	C4 -C10 -C5	120.9(2)
C11 -Zn1 -Cl2_a	112.00(3)	C4 -C10 -C9	119.6(2)
C11_a -Zn1 -Cl2	112.00(3)	C5 -C10 -C9	119.5(2)
Cl2 -Zn1 -Cl2_a	107.41(3)	C2 -C1 -C9	121.7(2)
C11_a -Zn1 -Cl2_a	109.22(3)	C1 -C2 -C3	120.3(2)
C1 -N1 -C11	112.30(17)	C2 -C3 -C4	120.3(2)
C1 -N1 -C12	111.38(18)	C3 -C4 -C10	121.1(2)
C11 -N1 -C12	113.1(2)	C6 -C5 -C10	120.4(2)
C8 -N2 -C13	112.69(18)	C5 -C6 -C7	120.9(2)
C8 -N2 -C14	112.32(17)	C6 -C7 -C8	121.0(2)
C13 -N2 -C14	111.61(19)	N2 -C8 -C7	121.5(2)
N1 -C1 -C2	119.91(18)	N2 -C8 -C9	118.34(18)
N1 -C1 -C9	118.35(18)	C7 -C8 -C9	120.2(2)
C1 -C9 -C8	125.01(19)	C8 -C9 -C10	118.06(19)

**Tabla S7** - Ángulos de Torsión (°) para: [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

C11 -N1 -C1 -C2	64.2(3)	C3 -C4 -C10 -C9	0.9(3)
C11 -N1 -C1 -C9	-115.4(2)	C6 -C5 -C10 -C4	-177.4(2)
C12 -N1 -C1 -C2	-63.8(3)	C6 -C5 -C10 -C9	1.7(3)
C12 -N1 -C1 -C9	116.5(2)	C10 -C5 -C6 -C7	-1.0(4)
C13 -N2 -C8 -C7	-64.2(3)	C5 -C6 -C7 -C8	-0.8(4)
C13 -N2 -C8 -C9	115.6(2)	C6 -C7 -C8 -C9	1.8(3)
C14 -N2 -C8 -C7	62.9(3)	C6 -C7 -C8 -N2	-178.4(2)
C14 -N2 -C8 -C9	-117.3(2)	N2 -C8 -C9 -C1	-1.1(3)
N1 -C1 -C2 -C3	-179.5(2)	C7 -C8 -C9 -C1	178.7(2)
C9 -C1 -C2 -C3	0.1(3)	C7 -C8 -C9 -C10	-1.0(3)
N1 -C1 -C9 -C10	-179.44(17)	N2 -C8 -C9 -C10	179.24(18)
C2 -C1 -C9 -C8	-178.8(2)	C1 -C9 -C10 -C4	-1.4(3)
C2 -C1 -C9 -C10	0.9(3)	C8 -C9 -C10 -C4	178.3(2)
N1 -C1 -C9 -C8	0.9(3)	C8 -C9 -C10 -C5	-0.8(3)
C1 -C2 -C3 -C4	-0.7(4)	C1 -C9 -C10 -C5	179.54(19)
C2 -C3 -C4 -C10	0.2(4)		
C3 -C4 -C10 -C5	179.9(2)		

**Tabla S9** - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: [HDMAN][ZnCl<sub>4</sub>], 3

D-H ..... A	D-H	H...A	D ... A	D-H ... A	Posición eq
N1 -- H1 .. N2	0.9710	1.6626	2.582(3)	156.54 .	
C12 -- H12A .. Cl2	0.9610	2.7433	3.689(3)	167.91	-x,y,1/2-z
C12 -- H12B .. Cl1	0.9605	2.6733	3.474(3)	141.15	-x,2-y,1-z

**Compuesto [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.**Tabla S1 - Datos del Cristal y Detalles de la Determinación de la Estructura para [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.

## Datos del Cristal

Fórmula	Cl <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> , 2(C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> )
Peso Fórmula	770.42
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo Espacial	C2/c (No. 15)
a, b, c [Å]	14.816(3) 12.460(2) 18.734(3)
α, β, γ [°]	90 93.95(3) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3450.2(11)
Z	4
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.483
μ(MoKα) [ /mm ]	1.722
F(000)	1576
Tamaño del cristal [mm]	22.00 x 24.00 x 36.00

## Colección de Datos

Temperatura (K)	293
Radiación [Å]	MoKa 0.71073
θ Min-Max [°]	2.1, 25.0
Conjunto de datos	0: 17 ; 0: 14 ; -22: 22
Tot., Uniq. Data, R(int)	3178, 3049, 0.027
Datos observados [I > 2.0 σ(I)]	1779

## Refinamiento

Nref, Npar	3049, 185
R, wR2, S	0.0594, 0.1633, 1.01
w =	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.65, 1.04

**Tabla S2** - Coordenadas Finales y Parámetros de Desplazamiento Isotrópicos Equivalentes para los átomos diferentes de Hidrógeno para: [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.

Atomo	x	y	z	U(eq) [Ang <sup>2</sup> ]
Cu	-0.28389(5)	0.74019(6)	0.41380(4)	0.0414(3)
Cl1	-0.42075(11)	0.72964(16)	0.36001(10)	0.0590(7)
Cl2	-0.20405(12)	0.7381(2)	0.31927(10)	0.0713(8)
Cl3	-0.17104(18)	0.6686(2)	0.48808(11)	0.0956(10)
N1	-0.1634(3)	0.1270(4)	0.3700(3)	0.0362(17)
N2	-0.1605(3)	0.3350(4)	0.3702(3)	0.0376(17)
C1	-0.2612(4)	0.1307(5)	0.3689(3)	0.037(2)
C2	-0.3113(5)	0.0399(6)	0.3663(4)	0.059(3)
C3	-0.4066(5)	0.0426(6)	0.3645(4)	0.066(3)
C4	-0.4490(5)	0.1383(6)	0.3643(4)	0.057(3)
C5	-0.4466(5)	0.3358(6)	0.3633(4)	0.055(3)
C6	-0.4010(5)	0.4277(6)	0.3643(4)	0.060(3)
C7	-0.3067(5)	0.4288(6)	0.3672(4)	0.052(3)
C8	-0.2601(4)	0.3332(5)	0.3690(3)	0.036(2)
C9	-0.3043(4)	0.2331(5)	0.3685(3)	0.0326(17)
C10	-0.4018(4)	0.2363(6)	0.3653(3)	0.044(2)
C11	-0.1222(5)	0.0788(7)	0.4368(4)	0.067(3)
C12	-0.1311(5)	0.0743(5)	0.3052(4)	0.050(3)
C13	-0.1258(5)	0.3885(6)	0.3066(4)	0.055(3)
C14	-0.1171(5)	0.3789(6)	0.4384(4)	0.061(3)

U(eq) = 1/3 de la traza de tensor ortogonalizado U

**Tabla S3** - Posición de los átomos de Hidrógeno y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico para: [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.

Atomo	x	y	z	U(iso) [Ang <sup>2</sup> ]
H1	-0.154(5)	0.255(6)	0.370(4)	0.0600
H2	-0.28210	-0.02610	0.36570	0.0600
H3	-0.43970	-0.02090	0.36360	0.0600
H4	-0.51180	0.13970	0.36340	0.0600
H5	-0.50950	0.33730	0.36120	0.0600
H6	-0.43250	0.49230	0.36290	0.0600
H7	-0.27560	0.49360	0.36790	0.0600
H11A	-0.05760	0.07810	0.43530	0.0600
H11B	-0.14380	0.00670	0.44130	0.0600
H11C	-0.13860	0.12040	0.47710	0.0600
H12A	-0.06620	0.07390	0.30820	0.0600
H12B	-0.15320	0.11320	0.26330	0.0600
H12C	-0.15310	0.00190	0.30240	0.0600
H13A	-0.13470	0.46460	0.31000	0.0600
H13B	-0.15780	0.36180	0.26400	0.0600
H13C	-0.06240	0.37350	0.30490	0.0600
H14A	-0.12260	0.45560	0.43840	0.0600
H14B	-0.05420	0.35950	0.44240	0.0600
H14C	-0.14650	0.34970	0.47820	0.0600

El factor de temperatura tiene la forma de  $\exp(-T)$   
donde  $T = 8(\pi^2)U(\sin(\theta)/\lambda)^2$  para átomos isotrópicos

**Tabla S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.**

Atomo	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu	0.0419(5)	0.0427(5)	0.0395(4)	-0.0020(4)	0.0010(3)	0.0047(4)
Cl1	0.0390(10)	0.0666(13)	0.0712(12)	-0.0097(10)	0.0014(9)	-0.0016(9)
Cl2	0.0429(10)	0.1215(19)	0.0501(10)	0.0032(12)	0.0071(8)	0.0043(12)
Cl3	0.1031(19)	0.127(2)	0.0545(12)	-0.0197(13)	-0.0109(12)	0.0707(17)
N1	0.024(3)	0.041(3)	0.043(3)	0.000(2)	-0.001(2)	0.004(2)
N2	0.037(3)	0.038(3)	0.038(3)	-0.004(2)	0.005(2)	-0.001(2)
C1	0.036(4)	0.033(3)	0.043(4)	0.003(3)	0.003(3)	0.001(3)
C2	0.051(5)	0.038(4)	0.088(6)	-0.005(4)	0.015(4)	-0.001(3)
C3	0.043(5)	0.053(5)	0.101(7)	-0.005(4)	0.007(5)	-0.026(4)
C4	0.032(4)	0.059(5)	0.081(6)	0.005(4)	0.008(4)	-0.005(4)
C5	0.030(4)	0.062(5)	0.073(5)	0.001(4)	0.002(4)	0.012(4)
C6	0.045(5)	0.048(5)	0.087(6)	0.009(4)	0.007(4)	0.020(4)
C7	0.051(5)	0.041(4)	0.064(5)	0.002(4)	0.009(4)	0.011(3)
C8	0.028(4)	0.036(4)	0.043(4)	-0.001(3)	0.006(3)	-0.003(3)
C9	0.026(3)	0.036(3)	0.036(3)	0.002(3)	0.004(2)	0.002(3)
C10	0.030(3)	0.054(4)	0.047(4)	0.001(3)	0.001(3)	0.000(3)
C11	0.048(5)	0.093(6)	0.060(5)	0.019(5)	-0.003(4)	0.005(4)
C12	0.045(4)	0.042(4)	0.065(5)	-0.006(3)	0.012(4)	0.007(3)
C13	0.043(4)	0.059(5)	0.063(5)	-0.002(4)	0.014(4)	-0.012(4)
C14	0.052(5)	0.069(5)	0.060(5)	-0.024(4)	-0.008(4)	-0.011(4)

El factor de temperatura tiene la forma de  $\exp(-T)$  Donde

$T = 8(\pi^2)U(\sin(\theta)/\lambda)^2$  para átomos isotrópicos

$T = 2(\pi^2)\sum_{ij}h_i h_j U_{ij} A^* A^*_j$ , para átomos anisotrópicos.

$A^*$  son longitudes recíprocas axiales y  $h_i$  son índices de reflexión.

**Tabla S5 - Distancias de Enlace (Å) para: [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.**

Cu -Cl1	2.2052(19)	C1 -C2	1.352(10)
Cu -Cl2	2.197(2)	C1 -C9	1.427(9)
Cu -Cl3	2.282(3)	C2 -C3	1.410(11)
Cu -Cl3 <sub>a</sub>	2.299(2)	C3 -C4	1.348(11)
N1 -C1	1.448(7)	C4 -C10	1.407(10)
N1 -C11	1.481(9)	C5 -C10	1.406(10)
N1 -C12	1.488(9)	C5 -C6	1.329(11)
N2 -C8	1.474(7)	C6 -C7	1.395(11)
N2 -C13	1.488(9)	C7 -C8	1.376(10)
N2 -C14	1.494(9)	C8 -C9	1.408(9)
N2 -H1	1.00(8)	C9 -C10	1.442(8)

**Tabla S6** - Ángulos de Enlace (°) para: [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.

Cl1 -Cu -Cl2	99.22(8)	C8 -C9 -C10	116.1(6)
Cl1 -Cu -Cl3	150.16(9)	C1 -C9 -C8	125.7(5)
Cl1 -Cu -Cl3 a	94.95(9)	C1 -C9 -C10	118.1(6)
Cl2 -Cu -Cl3	94.26(9)	C4 -C10 -C5	122.1(6)
Cl2 -Cu -Cl3 a	148.51(10)	C4 -C10 -C9	118.2(6)
Cl3 -Cu -Cl3 a	86.94(9)	C5 -C10 -C9	119.7(6)
Cu -Cl3 -Cu a	93.06(10)	C1 -N1 -C12	112.3(5)
C1 -N1 -C11	112.2(5)	C11 -N1 -C12	111.9(5)
C8 -N2 -C13	113.3(5)	N1 -C1 -C9	118.4(5)
C8 -N2 -C14	113.0(5)	C2 -C1 -C9	120.2(6)
C13 -N2 -C14	111.6(5)	C1 -C2 -C3	121.8(7)
C8 -N2 -H1	95(4)	C2 -C3 -C4	119.1(7)
C13 -N2 -H1	114(4)	C3 -C4 -C10	122.5(7)
C14 -N2 -H1	109(4)	C6 -C5 -C10	121.4(7)
N1 -C1 -C2	121.3(6)	C5 -C6 -C7	121.1(7)
N2 -C8 -C9	118.6(5)	C6 -C7 -C8	119.5(7)
C7 -C8 -C9	122.3(6)	N2 -C8 -C7	119.2(6)

**Tabla S7** - Ángulos de Torsión (°) para: [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.

Cl1 -Cu -Cl3 -Cu a	-94.61(17)	N1 -C1 -C9 -C8	0.1(9)
Cl2 -Cu -Cl3 -Cu a	148.46(10)	C1 -C2 -C3 -C4	1.0(11)
Cl3 a -Cu -Cl3 -Cu a	0.00(10)	C2 -C3 -C4 -C10	0.5(11)
Cl1 -Cu -Cl3 a -Cu a	150.14(9)	C3 -C4 -C10 -C5	178.4(7)
Cl2 -Cu -Cl3 a -Cu a	-93.17(17)	C3 -C4 -C10 -C9	-1.6(10)
Cl3 -Cu -Cl3 a -Cu a	0.00(10)	C6 -C5 -C10 -C4	180.0(7)
C11 -N1 -C1 -C2	-66.7(8)	C6 -C5 -C10 -C9	0.0(10)
C11 -N1 -C1 -C9	115.1(6)	C10 -C5 -C6 -C7	0.2(11)
C12 -N1 -C1 -C2	60.4(8)	C5 -C6 -C7 -C8	0.1(11)
C12 -N1 -C1 -C9	-117.7(6)	C6 -C7 -C8 -C9	-0.4(10)
C13 -N2 -C8 -C7	-60.1(8)	C6 -C7 -C8 -N2	178.4(6)
C13 -N2 -C8 -C9	118.8(6)	N2 -C8 -C9 -C1	-0.1(9)
C14 -N2 -C8 -C7	68.1(7)	C7 -C8 -C9 -C1	178.7(6)
C14 -N2 -C8 -C9	-113.0(6)	C7 -C8 -C9 -C10	0.6(9)
N1 -C1 -C2 -C3	-179.4(6)	N2 -C8 -C9 -C10	-178.3(5)
C9 -C1 -C2 -C3	-1.2(10)	C1 -C9 -C10 -C4	1.3(8)
N1 -C1 -C9 -C10	178.2(5)	C8 -C9 -C10 -C4	179.7(6)
C2 -C1 -C9 -C8	-178.1(6)	C8 -C9 -C10 -C5	-0.3(8)
C2 -C1 -C9 -C10	0.0(9)	C1 -C9 -C10 -C5	-178.7(6)

**Tabla S9** – Enlaces de Hidrógeno (Å, °) para: [HDMAN][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>], 4.

D-H ..... A	D-H	H....A	D ... A	D-H ... A	Posición eq
N2 -- H1 .. N1	1.00(8)	1.60(8)	2.592(7)	169(7)	

---

# Demonstrating the Importance of Hydrogen Bonds through the Absence of Hydrogen Bonds

---

Jesús Valdés-Martínez, Marisa Del Rio-Ramirez,  
Simón Hernández-Ortega, Christer B. Aakeröy, and Brian Helfrich

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, D.F.,  
México, and Department of Chemistry, Kansas State University,  
Manhattan, Kansas 66506-3701, USA

# CRYSTAL GROWTH & DESIGN

Reprinted from  
Volume 1, Number 6, Pages 485–489

# Demonstrating the Importance of Hydrogen Bonds through the Absence of Hydrogen Bonds

Jesús Valdés-Martínez,<sup>\*,‡</sup> Marisa Del Rio-Ramírez,<sup>‡</sup> Simón Hernández-Ortega,<sup>‡</sup> Christer B. Aakeröy,<sup>‡</sup> and Brian Helfrich<sup>‡</sup>

*Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, D.F., México, and Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506-3701, USA*

Received July 13, 2001; Revised Manuscript Received September 24, 2001

Ⓜ This paper contains enhanced objects available on the Internet at <http://pubs.acs.org/crystal>.

**ABSTRACT:** Only recently have noncovalent interactions (notably hydrogen bonds) been used in deliberate strategies for connecting coordination complexes into extended networks. The significance of such intermolecular forces is further demonstrated in this structural study of four different 1,8-bis(dimethylamino)naphthalenium, [HDMAN]<sup>+</sup>, halo-metalates. The cation is unable to engage in any strong hydrogen-bond interactions and the resulting structures do not display any repeating topologies or motifs. This is in stark contrast with previous work on halo-metalates with cations capable of forming directional hydrogen bonds, e.g., 4,4-bipyridinium(2+); those structures contain charge-assisted MX...HN<sup>+</sup> interactions between anions and cations resulting in well-defined 1-D and 2-D motifs. The [HDMAN]<sup>+</sup> structures presented here, however, are determined by close-packing principles; no repeating motifs are observed, which emphasizes that hydrogen bonding is an effective tool for directed assembly of substantial coordination complexes.

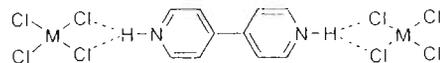
## Introduction

The notion that hydrogen bonds can be employed in the directed assembly of extended organic networks has become an important tenet in crystal engineering.<sup>1</sup> Furthermore, hydrogen bond-based strategies for the deliberate construction of inorganic-organic hybrid materials are also gaining widespread acceptance.<sup>2</sup>

Normally, the structural importance of certain hydrogen bond interactions is inferred from their mere presence in a series of crystal structures of related compounds. If a repeating motif is observed through crystallographic means, it is usually taken as proof positive that a certain supramolecular interaction or synthon is responsible for that particular structural feature. However, it is of course possible that a specific structural motif may appear repeatedly due to a set of "packing forces" working in concert. To discard this explanation and provide further evidence that synthons are sufficiently directional to create reproducible structural motifs, it might be worthwhile to examine a system where the synthon in question cannot be formed. If, in the latter case, there are no recognizable and reproducible structural motifs, then we have added further support to the notion that a few selective hydrogen bond interactions can, indeed, overcome a collection of less directional "packing forces".

**Structures with and without Hydrogen Bonds: Model Systems.** Recently, Orpen<sup>3</sup> and Brammer<sup>3e,4</sup> concluded (based upon some elegant work on several perhalometalate salts) that charge-assisted MX...HN<sup>+</sup> interactions were responsible for the recurring extended

## Chart 1. Alternating Cations/Anions Linked by Charge Assisted MX...HN<sup>+</sup> Interactions



motifs containing, for example, alternating pyridinium-anion building blocks, Chart 1.

Conventional geometric criteria (typically employed for verifying the existence of hydrogen bonds) were met for all the observed N-H...Cl contacts, and it seemed perfectly reasonable to credit these particular interactions for the observed structural features. However, is it possible that comparable motifs can be generated with structurally similar but *non-hydrogen* bonding building blocks? What if these motifs appear as a result of a far more complicated and obscure balance between intermolecular forces? Is it just too simplistic to ascribe the presence of specific extended motifs to one or two hydrogen-bond interactions?

To address these questions (that clearly lie close to the very foundation of supramolecular synthesis), we decided to examine crystal structures of a set of compounds that had as many chemical similarities (size, aromaticity, etc.) to the Orpen set as possible, with one major exception. Our compounds do not have the possibility to engage in charge-assisted N-H...Cl interactions (or any other strong hydrogen bonds for that matter). The hypothesis is that in the absence of selective and directional intermolecular forces the resulting crystal structures will not display recurring motifs. Instead, by changing, for example, the volume of the building blocks, less anisotropic "packing forces" could have dramatic effects upon the structures and prevent the repeated formation of well-defined low-dimensional motifs.

\* To whom correspondence should be addressed. Phone: +52 (55) 56 22 45 14. Fax: +52 (55) 56 16 22 17. E-mail: [jvaldes@servidor.unam.mx](mailto:jvaldes@servidor.unam.mx).

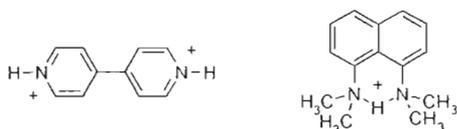
<sup>‡</sup> Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>‡</sup> Kansas State University.

Table 1. Crystal Data for 1–4

	1	2	3	4
empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>4</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> Br <sub>4</sub> CuN <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> C <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Zn	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> C <sub>13</sub> CuN <sub>2</sub>
mol wt	635.96	813.80	637.79	385.20
crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P1	P1	C2/c	C2/c
a (Å)	9.900(4)	9.6535(9)	15.237(3)	14.816(3)
b (Å)	9.926(2)	9.721(1)	11.774(2)	12.460(2)
c (Å)	16.705(3)	19.395(2)	17.443(4)	18.734(2)
α (deg)	83.82(1)	75.645(9)	90.00	90.00
β (deg)	86.67(2)	77.522(6)	94.113(4)	93.95(3)
γ (deg)	71.39(2)	65.741(9)	90.00	90.00
volume (Å <sup>3</sup> )	1546.2(7)	1594.1(4)	3121(1)	3450(1)
Z	2	2	4	8
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.366	1.696	1.357	1.483
F(000)	662	806	1328	1576
M (Mo–Kα), mm <sup>-1</sup>	1.076	5.722	1.153	1.722
temp (K)	293(2)	293(2)	203(2)	293(2)
R1/wR2 (obsd data)	0.0546/0.1006	0.0534/0.0902	0.0397/0.1064	0.0594/0.1343
R1/wR2 (all data)	0.1139/0.1208	0.1254/0.1109	0.0518/0.1126	0.1200/0.1633
S	1.001	0.990	1.085	1.014

Chart 2. Cations with, and without, Hydrogen Bond Capabilities



To facilitate a structural comparison, the anions in our family of compounds are similar (or identical) to the anions used by Orpen. The cation in our compounds, 1,8-dimethylnaphthalenium, [HDMAN]<sup>+</sup>, is similar to 4,4'-bipyridinium, in that both species are planar with two aromatic rings, but only 4,4'-bipyridinium(2+), [4,4'-H<sub>2</sub>bipy]<sup>2+</sup>, can form directional N–H···Cl hydrogen bonds, Chart 2. DMAN is a proton sponge, but the acidic proton in [HDMAN]<sup>+</sup> cannot participate in hydrogen bonding for steric reasons. We have also examined the crystal structures (obtained from the CSD) of three halometalates containing a highly relevant dicationic species, *N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridinium, [DM-4,4'-H<sub>2</sub>bipy]<sup>2+</sup>. In this paper, we describe the syntheses and crystal structures of four compounds: [HDMAN]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] **1**, [HDMAN]<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>] **2**, [HDMAN]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] **3**, and [HDMAN]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] **4** to determine the role of intermolecular interactions in the assembly of solid-state structures of coordination complexes.

## Experimental Section

The commercially available starting materials were used without further purification and solvents were distilled before use.

**General Procedure for the Synthesis of 1–4.** 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene, DMAN, (428.6 mg; 2.00 mmol) was dissolved in 40 mL of a MeOH/HX solution (10:1 by volume) and stirred for 15 min with a solution of the metal salt dissolved in the necessary amount of the same MeOH/HX mixture. The solution obtained was left undisturbed until crystals formed. All compounds 1–4 decompose above 300 °C. [HDMAN]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] **1** and [HDMAN]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] **4**. CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (170.5 mg; 1.00 mmol) and DMAN (2.00 mmol) were dissolved in methanol/HCl (36.5%). From the green solution obtained, yellow crystals of **1** and green crystals of **4** were obtained in the same beaker. [HDMAN]<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>] **2**. CuBr<sub>2</sub> (223.4 mg; 1.00 mmol) and DMAN (2.00 mmol) were dissolved in methanol/HBr (48%). Dark green crystals were obtained from a green solution upon evaporation of the solvent.

[HDMAN]<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] **3**. ZnCl<sub>2</sub> (136.3 mg; 1.00 mmol) and DMAN (2.00 mmol) were dissolved in methanol/HCl (36.5%). Colorless crystals were obtained from a colorless solution upon evaporation.

**X-ray Crystallography.** Details of data collections and structure refinements for 1–4 are given in Table 1. The molecular geometries, thermal ellipsoids (30%), and numbering scheme are shown in Figure 1.

**Crystal Structure Determinations.** Crystals of **1**, **2**, and **4** were mounted in a random orientation on glass fibers. Crystal data were collected using a Siemens P4/PC four-circle diffractometer with graphite monochromator MoKα (λ = 0.71073 Å) radiation. Lorentz, polarization, and absorption corrections (Ψ-scans) were applied. The structures were solved by direct methods, and the non-hydrogen atoms were found by successive full-matrix least-squares refinement on *F*<sup>2</sup> and refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atom positions were either located from difference Fourier maps or placed at idealized positions and refined with a fixed isotropic temperature factor, *U* = 0.06 Å<sup>2</sup> (see Supporting Information).

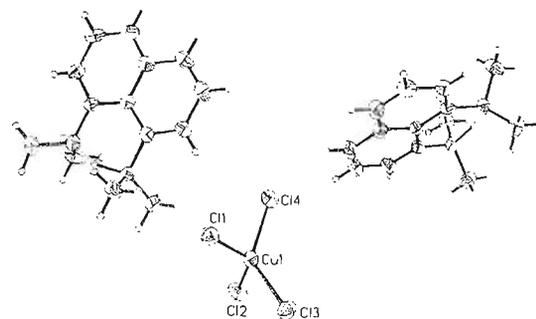
Crystals of **3** were placed in inert oil, mounted on a glass pin, and transferred to the cold gas stream of the diffractometer. Crystal data were collected and integrated using a Bruker SMART 1000 system, with graphite-monochromated MoKα (λ = 0.71073 Å) radiation at 173 K. The structure was solved by direct methods and refined using SHELXS-97.<sup>6</sup> Non-hydrogen atoms were found by successive full-matrix least-squares refinement on *F*<sup>2</sup> and refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atom positions were located from difference Fourier maps, and a riding model with fixed thermal parameters (*u*<sub>ij</sub> = 1.2[*U*<sub>ij</sub>(eq)] for the atom to which they are bonded) was used for subsequent refinements.

## Results

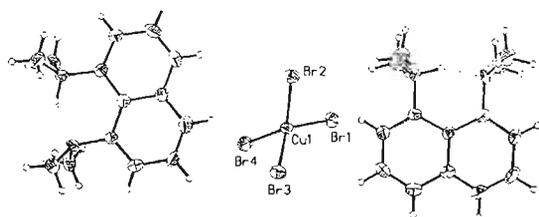
A representative part of the crystal structure of **1** is shown in Figure 2. The compound contains two monoprotonated cations for each slightly distorted tetrahedral anion. The cations are positioned in columns with no remarkable short-contacts within the columns. Adjacent columns are arranged almost perpendicular with respect to each other. The metal ions are isolated from each other by these cationic columns.

A representative part of the crystal structure of **2** is shown in Figure 3. As expected, there are two cations per anion, and the anions display a distorted tetrahedral geometry. The cations are positioned within columns with no significantly short intercation distances. However, the columns are all arranged along the same direction.

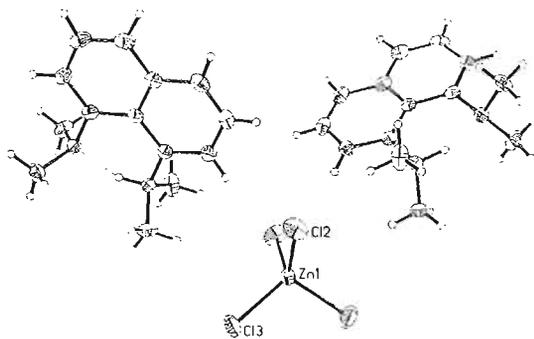
A representative part of the crystal structure of **3** is shown in Figure 4. As in **1** and **2**, there are two



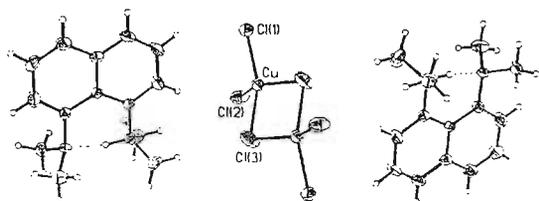
(a)



(b)



(c)

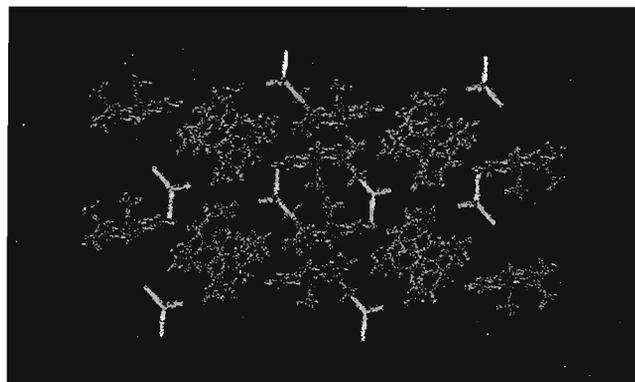


(d)

**Figure 1.** Labeling schemes and thermal ellipsoids (30%) for **1** (a), **2** (b), **3** (c), **4** (d).

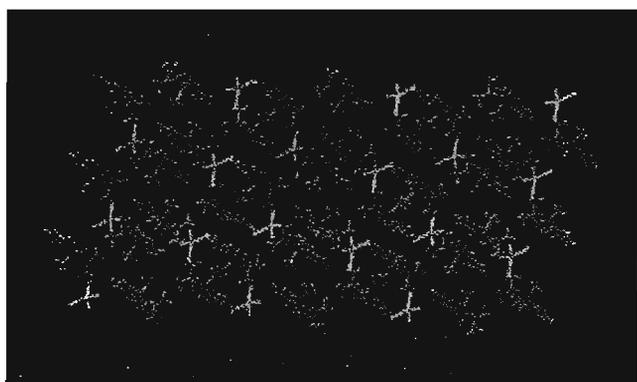
protonated cations per anion, and the anion displays a somewhat distorted tetrahedral geometry. The anions are isolated from each other by columns of cations, but adjacent columns are positioned almost perpendicular with respect to each other (as in **1**).

A representative part of the crystal structure of **4** is shown in Figure 5. The crystal structure of **4** revealed the presence of discrete dinuclear  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  species where the geometry around each metal ion is that of a distorted tetrahedron. The crystal structure of this material is significantly different from those displayed



**Figure 2.** An overview of the packing in the crystal structure of **1**. Alternating columns of cations (in red) arranged in the plane and perpendicular to the plane.

Ⓜ A 3D rotatable image of the packing structure in WRL format is available.



**Figure 3.** An overview of the packing in the crystal structure of **2**. All columns of cations (in red) are parallel with respect to each other

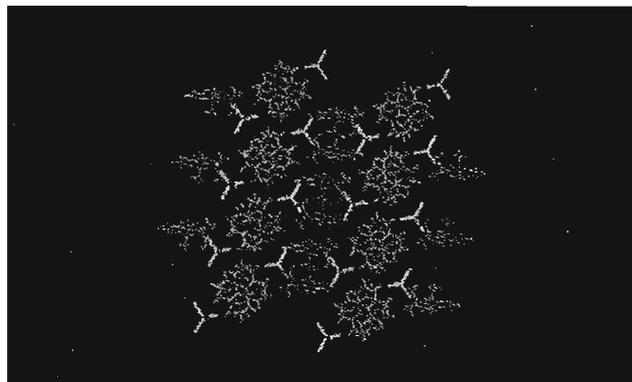
Ⓜ A 3D rotatable image of the packing structure in WRL format is available.

by either of **1–3**. Instead of columns of cations, they are arranged in pairs.

## Discussion

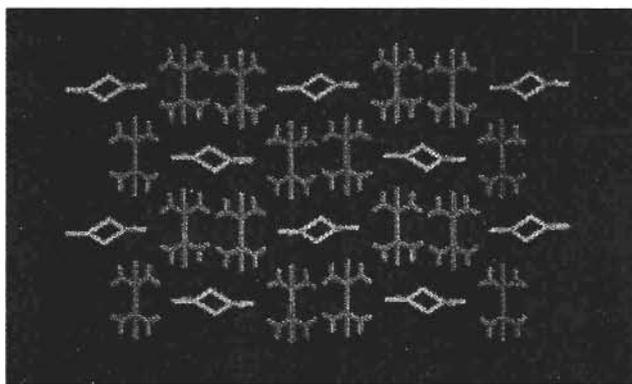
Upon examination of the crystal structures of **1–4**, it becomes clear that no well-defined, repeating anion... cation motifs or directional intermolecular interactions are present. The observed changes in structure and packing in **1–4** are probably best ascribed to the different sizes and geometries of the anions, but no unambiguous or particularly insightful conclusion can be presented that will adequately explain these structures. Even the compounds that contain anions that are most similar in size ( $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ; **1** and  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ; **3**) have similar packing, but they are not isostructural, and **2** displays a structure that is significantly different from those of **1** and **3** despite the fact that the shape of the three anions are the same. Clearly, it is not possible to accommodate the much larger  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$  ions within the lattice adopted by **1** and **3**, which leads to a much different structure, particularly regarding the arrangement of cationic columns.

When the anions display a different shape (as in **4**), the structure takes on a completely different appear-



**Figure 4.** An overview of the packing in the crystal structure of **3**. The columns of cations (in red) alternate (in plane/perpendicular) in their orientation.

Ⓜ A 3D rotatable image of the packing structure in WRL format is available.



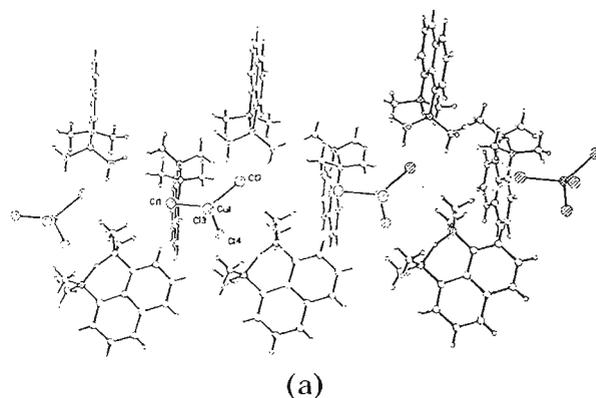
**Figure 5.** An overview of the packing in the crystal structure of **4**. The anions (green) are separated by pairs of cations (in red).

Ⓜ A 3D rotatable image of the packing structure in WRL format is available.

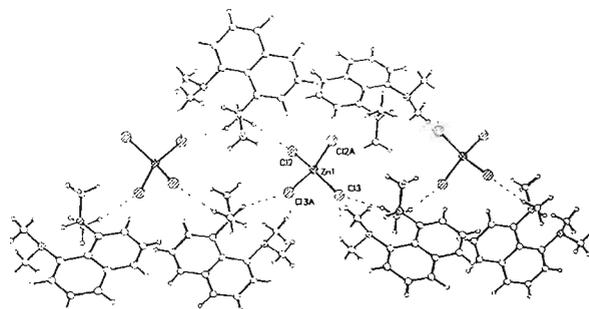
ance. This time, the cations have abandoned the columnar arrangements (observed in **1–3**) in favor of a discrete pairwise assembly. Clearly, relatively minor changes to the shape and size of one of the components in these structures, the anion, produces dramatic and unpredictable structural changes.

Given the fact that we are looking at solids that contain  $M_xCl_y$  ions, a large section of the “internal surface area” of the crystal will be occupied by halides. Consequently, there will be many  $C-H\cdots Cl$  that can be considered to be close to, or even below, the combined van der Waals radii. Examination of the shorter  $C-H\cdots Cl$  contact in the structures reveals no significant pattern. For example, in the structure of **1**, three of the chlorine atoms engage in short  $C-H\cdots Cl$  contacts, but in **3** all the chlorine atoms participate in short contacts, Figure 6, indicating that these interactions do not remain intact despite close similarities of the chemical characteristics of the two compounds. The  $C-H\cdots Cl$  interactions are seemingly not strong enough to be transferable between these systems and are therefore unlikely to exert a controlling influence over these structures.

Three  $[MCl_n]^{2-}$  structures have been reported with  $[DM-4,4'-H_2bipy]^{2+}$ . In two of them the metal anion has



(a)



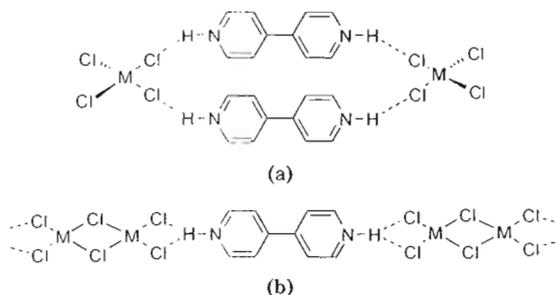
(b)

**Figure 6.** Chain generated through short  $C-H\cdots Cl$  contacts in **1** (a) and **3** (b).

a tetrahedral geometry,  $M = Cu(II)^7$  and  $Co(II),^8$  and in one square planar,  $M = Pd(II).^7$  The  $Cu(II)$  and  $Co(II)$  are not isostructural but have similar packing. The change in the geometry from tetrahedral to square planar in the  $Pd(II)$  compound affects not only the arrangements of the molecules in the crystal but even the planarity of the cation (the two pyridine rings are twisted by  $51^\circ$  with respect to each other).

The lack of recurring motifs in these two families of compounds stands in sharp contrast to the structural behavior displayed by the anionic metal halides with  $[4,4'-H_2bipy]^{2+}$  cations studied by Orpen<sup>3</sup> and Brammer<sup>4</sup>. In those compounds, the presence of charge-assisted intermolecular  $MX\cdots HN^+$  hydrogen bonds was enough to maneuver cations and anions into reproducible motifs regardless of the specific characteristics of the anion. The  $[4,4'-H_2bipy]^{2+}$  cation was able to act as a predictable supramolecular bridge between a variety of halo-metalate ions. Square planar ions  $[MX_4]^{2-}$  ( $M = Pd, Pt$ ), form ribbonlike motifs, Chart 1. Tetrahedral ions  $[MX_4]^{2-}$  ( $M = Co, Zn, Hg, X = Cl$  and  $M = Co, Zn, X = Br$ ) engage in cyclic dimers, Chart 3a.<sup>9</sup> Very similar polymeric structures are present in  $[4,4'-H_2bipy][Cu(\mu-X)_2X_4]$  ( $X = Cl, Br$ ),<sup>10–12</sup> Chart 3b, which illustrates the transferability of this synthon in the directed assembly of specific supramolecular motifs.

A comparison of two sets of crystal structures of related compounds, with one significant difference (presence or absence of hydrogen-bond opportunities), underlines the structural importance of anisotropic hydrogen bond interactions. The lack of recognizable and reproducible structural motifs in structures with the  $[HDMAN]^+$  and  $[DM-4,4'-H_2bipy]^{2+}$  cations, and the presence of well-defined supramolecular motifs in com-

**Chart 3. Examples of Motifs Involving Halo-metalate Ions**

plexes with the 4,4'-bipyridinium(2+) cation, show that selective hydrogen bond interactions are able to overcome the influence of a collection of less directional "packing forces"

**Acknowledgment.** We are grateful for financial support from Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA) and NSF (CHE-0078996).

**Supporting Information Available:** X-ray crystallographic information files (CIF) for compounds 1–4. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

### References

- (1) (a) Aakerøy, C. B. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 569. (b) Desiraju, G. R. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*; Elsevier: Amsterdam, 1989. (c) Zaworotko,

M. J. *Nature* **1997**, *386*, 220. (d) *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*; Braga, D., Grepioni, F., Orpen, A. G., Eds., NATO Science Series, Vol. 538; Kluwer: Dordrecht, 1999.

- (2) (a) Aakerøy, C. B.; Beatty, A. M.; Helfrich, B. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1943. (b) Rivas, J. C. M.; Brammer, L. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1315. (c) Aakerøy, C. B.; Beatty, A. M.; Leinen, D. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1815. (d) Aakerøy, C. B.; Beatty, A. M. *Chem. Commun.* **1998**, 1067. (e) Aakerøy, C. B.; Beatty, A. M.; Leinen, D. S.; Lorimer, K. R. *Chem. Commun.* **2000**, 935.
- (3) (a) Angeloni, A.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **2001**, 343. (b) Gillon, A. L.; Lewis, G. R.; Orpen, A. G.; Rotter, S.; Starbuck, J.; Wang, X.-M.; Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3897. (c) Gillon, A. L.; Orpen, A. G.; Starbuck, J.; Wang, X.-M.; Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez, C. *Chem. Commun.* **1999**, 2287. (d) Lewis, G. R.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **1998**, 1873. (e) Aullón, G.; Bellamy, D.; Brammer, L.; Bruton, E. A.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **1998**, 653.
- (4) Rivas, J. C. M.; Brammer, L. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4756.
- (5) Allen, F. H.; Kennard, O. *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- (6) Sheldrick, G. M., University of Göttingen, Göttingen, Germany.
- (7) Russell, J. H.; Wallwork, S. C. *Acta Crystallogr. B* **1969**, 1520.
- (8) Prout, C. K.; Murray-Rust, P. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1520.
- (9) Barbour, L. J.; MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry* **1996**, *7*, 167.
- (10) Bukowska-Strzyzewska, M.; Tosik, A. *Pol. J. Chem.* **1979**, *53*, 2423.
- (11) Tosik, A.; Bukowska-Strzyzewska, M.; Mrozinski, M. *J. Coord. Chem.* **1990**, *21*, 253.
- (12) Näther, C.; Jess, I.; Bolte, M. *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m78.

CG0155393