

UCH-FC
DOC-CA
S371c
C.L

**COMPUESTOS DE INCLUSION EN MATRICES MONO- Y
POLIMOLECULARES**

Tesis

entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Ciencias con mención en Química

Facultad de Ciencias

por

Paul Sebastian Jara Vergara

Octubre de 1997

01-0197473



Director de Tesis: Dr. Nicolás Yutronic Sáez

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

PAUL SEBASTIAN JARA VERGARA

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 22 de Julio de 1997.

Director de Tesis:

Dr. Nicolás Yutronic Saéz

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "N. Yutronic Saéz", written over a dotted line.

Comisión de Evaluación de Tesis:

Dr. *Juan Contaminacion*
Dr. *EUGENIA SPODINE*
Dr. *Victor Manriquez*
Dr. *Boris Weiss*
Dr. *Miguel Mardones L.*

Four handwritten signatures in blue ink, each written over a dotted line. The signatures are: "Vergara", "Manriquez", "Boris Weiss", and "Miguel A. Mardones L.".



A MI MADRE

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos a mi Director de Tesis y amigo Dr. Nicolás Yutronic por su incondicional apoyo académico y humano.

Agradezco también los profesores y compañeros que integran el Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica con quienes compartí muchas horas de compañerismo.

Al Dr. Guillermo González por sus oportunas sugerencias que fueron de gran importancia para el enriquecimiento de esta tesis.

Agradezco de especial manera al Dr. Oscar Wittke de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile por haberme recibido en su Laboratorio para realizar los estudios de Difracción de Rayos-X y por su constante disposición a colaborar con mi trabajo.

Al Dr. Víctor Manríquez quien contribuyó en la resolución de estructuras cristalinas, fundamental en la realización de esta tesis.

Al Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid y en especial a la Sra. Isabel Sobrados por su cooperación y facilidades otorgadas para realizar las mediciones de Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico.

A Conicyt por el financiamiento de mis estudios a través de una Beca Doctoral y a Fondecyt (Proyectos 2950022 y 4960008).

Al Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile por su contribución a través del proyecto PG058.

Agradezco a mis padres y hermanos por su comprensión e incondicional apoyo.

INDICE

	RESUMEN	
1	INTRODUCCION	
1.1	Compuestos de Inclusión	2
	Clasificación	3
	Clatratos	5
	Urea y Tiourea	6
	Ciclodextrinas	9
	Objetivos Generales	12
	Referencias	19
2	RESULTADOS Y DISCUSION	
2.1	Compuestos de Inclusión Binarios Polimoleculares	22
2.1.1	Compuestos de Inclusión de Urea con Aminas	22
	Formación del Compuesto de Inclusión	22
	Aspectos Estructurales	25
	Dinámica del Huésped	32
	Efecto del Medio	35
	Migración del Huésped	37
	Materiales y Métodos	38
	Técnicas Instrumentales	39
	Referencias	42
2.1.2	Compuestos de Inclusión de Tiourea con Aminas	44

	Formación del Compuesto de Inclusión	
	Aspectos Estructurales	46
	Efecto del Medio	57
	Dinámica del Huésped	60
	Propiedades Conformacionales del Huésped DCHA	64
	Estabilidad Térmica de los Compuestos	65
	Materiales y Métodos	67
	Técnicas Instrumentales	67
	Referencias	70
2.1.3	Compuestos de Inclusión de Tiourea con Fosfinas	72
	Formación y Aspectos Estructurales del Compuesto de Inclusión	72
	Dinámica del Huésped	73
	Materiales y Métodos	74
	Técnicas Instrumentales	75
	Referencias	76
2.2	Compuestos de Inclusión Ternarios Polimoleculares	78
2.2.1	Una Nueva Matriz Tiourea-Haluro	78
	Aspectos Estructurales	78
	Estudios de Conductividad	84
	Materiales y Métodos	86
	Referencias	87
2.3	Compuestos de Inclusión Binarios Monomoleculares	92

2.3.1	Compuestos de Inclusión de Ciclodextrinas con Aminas	92
	Aspectos Estructurales	92
	Efecto del Medio	95
	Dinámica de los Huéspedes	98
	Materiales y Métodos	98
	Técnicas Instrumentales	100
	Referencias	102
3	CONCLUSIONES	106
4	APENDICE	106
	Espectroscopía de RMN-MAS	107
	Espectroscopía de Impedancia Compleja	109
	Difractogramas de los Compuestos	
	Refinamiento de Parámetros Estructurales e Indexación de los Compuestos	
	Posiciones Atómicas y Factores Térmicos	
	Espectros de ^{13}C -MAS RMN de los Compuestos	
	Diagramas de Impedancia de los Compuestos	
	Termogramas	

Lista de Tablas

1.1	Compuestos de Inclusión	
Tabla 1	Ejemplos de Matrices y Especies Huéspedes en Diferentes Compuestos	4
Tabla 2	Clatratos y Ejemplo de Especies Huéspedes	6
Tabla 3	Ciclodextrinas. Correlación de Tamaño de Matriz y Huéspedes incluidos	10
Tabla 4	Compuestos de Inclusión estudiados en esta Tesis	15
2.1.1	Compuestos de Inclusión de Urea con Aminas	
Tabla 1	Parámetros de Red para la Estructura Hexagonal de la Matriz Urea	26
Tabla 2	(<i>hkl</i>) asignados a las Aminas Huéspedes	27
Tabla 3	Longitud y Periodicidad del Huésped en los Compuestos de Inclusión Dialquilamina/Urea	31
Tabla 4	Corrimientos Químicos y Ancho Medio de Línea de Dialquilaminas en Urea y otro Medio	36
2.1.2	Compuestos de Inclusión de Tiourea con Aminas	
Tabla 1	Parámetros Estructurales del Compuesto DCHA-(2tiourea)	47
Tabla 2	Parámetros Estructurales del Compuesto HMTA-(2tiourea)	48

Tabla 3	Parámetros Estructurales del Compuesto DABCO-(2tiourea)	54
Tabla 4	Corrimientos Químicos de ^{13}C -RMN de las Aminas insertas en Tiourea y otros Medios	58
Tabla 5	Desdoblamiento Dipolar Residual en los Espectros de ^{13}C MAS-RMN en las Aminas incluidas en Tiourea	64
2.2.1	Una Nueva Matriz Tiourea-Haluro	
		84
Tabla 1	Parámetros Estructurales del Compuesto $(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$	
Tabla 2	Conductividades de Compuestos de Inclusión de Matrices Tiourea-Haluro	
2.2.2	Compuestos de Inclusión de Ciclodextrinas con Aminas	
Tabla 1	Parámetros Estructurales de la Matriz Hexagonal de α -Ciclodextrina en los Compuestos de Inclusión con Aminas	95
Tabla 2	Parámetros Estructurales de la Matriz Hexagonal de γ -Ciclodextrina en los Compuestos de Inclusión con Aminas	95

Lista de Figuras

1.1	Compuestos de Inclusión	
Figura 1	Matrices de Urea y Tiourea	7
Figura 2	Estructura de Urea Pura Tetragonal	8
Figura 3	α -, β -, γ -Ciclodextrinas	10
Figura 4	Estructuras de Canal y de Caja de las Matrices Ciclodextrinas	12
Figura 5	Representación Esquemática de la Problemática en los Compuestos de Inclusión	14
2.1.1	Compuestos de Inclusión de Urea con Aminas	
Figura 1	Dialquilaminas Incluidas en Urea	23
Figura 2	Micrografía de un Monocristal de DPA-(9urea)	24
Figura 3	Difractograma Indexado del Compuesto DPA-(9urea)	27
Figura 4	Representación Esquemática de los Canales de la Matriz Urea	28
Figura 5	Gráfica de la Periodicidad de las Aminas Huéspedes	29
Figura 6	Espectro de ^{13}C CP-MAS del Compuesto DPA-(9 urea)	32
Figura 7	Representación de la Inclusión de DBA en Urea	34
Figura 8	Migración de Huéspedes y Formación de Terrazas en los Compuestos de Inclusión de Urea	38

2.1.2	Compuestos de Inclusión de Tiourea con Aminas	
Figura 1	Moléculas de Aminas que formaron Compuestos de Inclusión	45
Figura 2	Estructura del Compuesto DCHA-(6tiourea)	46
Figura 3	Diagrama <i>ORTEP</i> de HMTA-(2tiourea)	47
Figura 4	Estructura Supramolecular de HMTA-(2tiourea)	48
Figura 5	Dos Representaciones Estructurales de las Láminas de Tiourea Matriz en el compuesto HMTA-(2tiourea)	50
Figura 6	Representación Esquemática de la Unidad Dimérica Básica en la Estructura de la Matriz	51
Figura 7	Diagrama <i>ORTEP</i> DE DABCO-(2tiourea)	52
Figura 8	Estructura Supramolecular de DABCO-(2tiourea)	53
Figura 9	Representación de la Estructura Laminar de la Matriz Tiourea en DABCO-(2tiourea)	55
Figura 10	Representación Esquemática de la Unidad Dimérica Básica del Compuesto de Inclusión DABCO-(2tiourea)	56
Figura 11	Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de las Aminas Huéspedes incluidas en Tiourea	61
Figura 12	Estructura de los Compuestos Q-(3tiourea) y ABN-(3tiourea)	62
Figura 13	Espectro de ^{13}C -MAS RMN del Compuesto DCHA-(6tiourea)	65

Figura 14	Micrografía de Cristales del Compuesto HMTA-(2tiourea)	67
2.1.3	Compuestos de Inclusión de Tiourea con Fosfinas	
Figura 1	Representación Esquemática de la Inclusión de Triciclohexilfosfina y Diciclohexilfenilfosfina en Tiourea	73
2.2.1	Una Nueva Matriz Tiourea-Haluro	
Figura 1	Sección Transversal de la Estructura de $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$ mostrando solamente las Unidades de Tiourea	79
Figura 2	Sección Transversal de la Estructura $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$ que muestra las Cavidades definidas por la Red Tiourea-Cloruro	80
Figura 3	Representación Esquemática de la Matriz Tiourea-Cloruro	81
Figura 4	Representación Esquemática de la Estructura Posible del Compuesto $(TU)_2[(12corona-4)_2Li]^+I^-$	83
Figura 5	Dependencia de Conductividad Iónica con la Temperatura Absoluta del Compuesto $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$	85
2.1.1	Compuestos de Inclusión de Ciclodextrinas con Aminas	
Figura 1	Representación Esquemática de los Canales generados por Ciclodextrinas	93

Figura 2	Difractograma Indexado para una Estructura Hexagonal de un Compuesto de Inclusión Típico de Ciclodextrinas con Dialquilaminas (DPA-(2 α -CD))	94
Figura 3	Representación Esquemática de la Inclusión de Dialquilaminas en Ciclodextrinas	96
Figura 4	Espectro de ^{13}C CP-MAS del Compuesto DPA-(2 α -CD)	97

Abreviaturas

ABN	3-Azabicyclo[3.2.2]nonano
α -CD	Alfa-ciclodextrina
β -CD	Beta-ciclodextrina
γ -CD	Gamma-ciclodextrina
CP	Polarización Cruzada
^{13}C -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13
DBA	Dibutilamina
DCHA	Diciclohexilamina
DCHFF	Diciclohexilfenilfosfina
DEA	Dietilamina
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano
DHA	Dihexilamina
DOA	Dioctilamina
DPA	Dipentilamina
DPrA	Dipropilamina
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado

FT-IR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
HMTA	Hexametilentetramina
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
Hz	Hertz
m	Mediana (en IR)
MAS	Rotación en Angulo Mágico
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot
ppm	Partes por millón
Q	Quinuclidina
s	Intensa (en IR)
sh	Hombro (en IR)
TCHF	Triciclohexilfosfina
TMS	Tetrametilsilano
TU	Tiourea
U	Urea
w	Débil (en IR)

RESUMEN

Esta tesis presenta una contribución al conocimiento de la química supramolecular de compuestos de inclusión polimoleculares de urea y tiourea y monomoleculares de α - y γ - ciclodextrinas.

Se sintetizaron compuestos de inclusión polimoleculares de urea con dipropil-, dibutil-, dipentil-, dihexil-, y dioctil-amina. Estos compuestos poseen características propias de clatratos típicos, formados por una matriz que contiene canales hexagonales infinitos en cuyo interior se ubican las dialquilaminas huéspedes, que interactúan con la matriz a través de fuerzas de van der Waals y que se encuentran rotando libremente a lo largo del eje del canal.

La estructura de estos compuestos es conmensurable. Se obtuvieron además compuestos de inclusión de tiourea con dicitclohexilamina, quinuclidina, hexametilentetramina, 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octano, 3-azabicyclo[3.2.2]nonano, triciclohexilfosfina y dicitclohexilfenilfosfina. Los compuestos con 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octano y hexametilentetramina presentan una morfología matricial laminar, permaneciendo las moléculas huéspedes intercaladas entre las laminas con las que interactúa a través de puentes de hidrógeno. Los demás compuestos presentan características de clatrato típico.

Se sintetizaron también compuestos de inclusión monomoleculares de α - y γ -ciclodextrina con dipropil-, dibutil-, dipentil-, dihexil- y dioctil- amina. En estos compuestos las moléculas de ciclodextrinas originan una matriz de canales con naturaleza magnéticamente anisotrópica en cuyo interior se ubican las aminas.

Se obtuvieron nuevas matrices polianiónicas tiourea-haluro que poseen canales donde se hospedan los correspondientes huéspedes contraiones $[(\text{quinuclidina})_2\text{H}]^+$ y $[(12\text{-corona-4})\text{Li}]^+$. Medidas de conductividad muestran que estos compuestos poseen propiedades conductoras iónicas anisótropas, con potenciales aplicaciones en microelectrónica y almacenamiento de información.

Todas las moléculas huéspedes incluidas en los canales matriciales polimoleculares se encuentran de manera ordenada, en su conformación mas estable, menos interaccionadas que en su fase líquida o disueltas en un solvente inerte y rotando a lo largo del eje del canal.

En los compuestos de tipo laminar los huéspedes se encuentran fijos a la matriz a través de uniones por puentes de hidrógeno que impiden su rotación. Así los espectros ^{13}C MAS-RMN muestran mayor interacción dipolar residual ^{13}C - ^{14}N del carbono alfa de la amina huésped que se manifiesta en un mayor ancho medio de línea o aparición de un doblete para el átomo de C_α .

SUMMARY

This thesis constitutes a contribution to the knowledge of supramolecular chemistry in the field of polymolecular inclusion compounds of urea and thiourea and monomolecular inclusion compounds of α -, and γ -cyclodextrin. We have synthesized polymolecular inclusion compounds of urea with dipropyl-, dibutyl-, dipentyl-, dihexyl-, and dioctylamine. The properties of these compounds correspond to typical clathrates, constituted by a matrix with infinite hexagonal channels where the amine molecules are hosted. Host and guest interact through van der Waals forces. The structure of these compounds are commensurate.

We have synthesized inclusion compounds of thiourea with dicyclohexylamine, quinuclidine, hexamethylenetetramine, 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octane, 3-azabicyclo[3.2.2]nonane, tricyclohexylphosphine and dicyclohexylphenylphosphine. The compounds with 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octane and hexamethylenetetramine show a laminar matrix structure, with the intercalated guest molecules interacting with the host through hydrogen bonds. The inclusion compounds with the other guests show typical clathrate structure.

Monomolecular inclusion compounds of α -, and γ -cyclodextrin with

dipropyl-, dibutyl-, dipentyl-, dihexyl- and dioctylamine were also synthesized. The amine molecules are located inside of a magnetically anisotropic channels, which are characteristic of the cyclodextrin host molecules.

A novel polyanionic thiourea-halogenate hosts were prepared with channel cavities where the corresponding counterions $[(\text{quinuclidine})_2\text{H}]^+$ and $[(12\text{-crown-}4)\text{Li}]^+$ are located. Complex impedance measurements of these compounds show anisotropic ionic conductivities with potential applications in microelectronics and storage of information device.

The included guests in the channels of polymolecular hosts exhibit normal free rotation and are ordered in the more stable conformation and the lowest intermolecular interaction, in comparison to its liquid phase or its solutions in an inert solvent.

In the laminar inclusion compounds the rotation of the guest is forbidden due to hydrogen bonds between the host and the guest. The MAS- ^{13}C NMR spectra of these compounds show more ^{13}C - ^{14}N dipolar residual interaction for the α -carbon of the amine guest.

1. INTRODUCCION

1.1 COMPUESTOS DE INCLUSION

La Química Supramolecular, es aquella que "va mas allá de la molécula" [1], pues considera el diseño químico a través de interacciones intermoleculares (fuerzas electrostáticas, enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals), así como lo hace la Química Molecular a través de enlaces covalentes.

Un situación muy peculiar se produce cuando por medio de estas interacciones intermoleculares se generan especies supramoleculares cuyas estructuras poseen cavidades de naturaleza energética y estereoquímica aptas para albergar especies "huéspedes", produciéndose así una unión selectiva cavidad-sustrato, fenómeno que se conoce como "reconocimiento molecular". La estructura supramolecular funciona entonces como un receptor molecular que da origen a un "Compuesto de Inclusión" (anfitrión-huésped) con propiedades que constituyen la base para la comprensión de procesos altamente específicos como son la acción de catalizadores, procesos de transporte de fármacos a través de membranas, neurotransmisión, reconocimiento celular (inmunología), complejos de intercalación de ácidos nucleicos, inclusión de códigos genéticos y otros [1-4].

Los compuestos de inclusión son así, especies químicas constituidas fundamentalmente por una estructura compleja, relativamente rígida (matriz), que contiene cavidades o dominios en los que se albergan especies químicas de menor tamaño y de relativa alta movilidad [2-4].



Resumidamente se mencionan algunas de las características esenciales que presentan los compuestos de inclusión:

1. Las interacciones anfitrión-huésped son menos fuertes que las interacciones químicas normales, identificándolas a menudo como interacciones tipo van der Waals y/o puentes de hidrógeno.
2. Su existencia como agregado supramolecular está marcada por una afinidad y especificidad estructural entre la cavidad del anfitrión (ó matriz) y la geometría del huésped.
3. Las especies huéspedes al interior de la matriz están dotadas de una alta movilidad presentando, sin embargo, restricciones en sus grados de libertad traslacional y rotacional. Así, por ejemplo, especies confinadas en canales y en espacios interlaminares constituyen fases con grados de libertad traslacional mono y bidimensionales, respectivamente.

Clasificación

Existen varias formas de clasificar los compuestos de inclusión diferenciándolos principalmente por el tipo de anfitrión que los conforman y la naturaleza de los intersticios que contienen. Una clasificación conveniente considera: compuestos de inclusión monomoleculares, polimoleculares, de intercalación y

macromoleculares [3-4]. Los monomoleculares son aquellos en que la matriz está constituida por una única molécula que posee una cavidad apta para albergar a la molécula huésped. Los polimoleculares son aquellos en que la matriz está constituida por un conjunto de moléculas organizadas entre sí para conformar una cavidad adecuada para el proceso de inclusión. Los de intercalación son aquellos en que la matriz tiene una morfología laminar y los macromoleculares son aquellos en que la matriz está constituida por una red polimérica infinita (Tabla 1).

Tabla 1. Ejemplos de matrices y especies huéspedes en diferentes tipos de compuestos de inclusión.

MATRIZ	HUESPED
Compuestos de Inclusión Polimoleculares	
Urea	n-Parafinas, hidrocarburos halogenados
Tiourea	Hidrocarburos cíclicos y ramificados
Agua	Hidrocarburos, gases nobles
Compuestos de Inclusión Monomoleculares	
Ciclodextrinas	Ferroceno, éteres,
Criptandos	iones metálicos
Compuestos de Intercalación	
Grafito	Metales alcalinos, haluros de metales alcalinos
Calcogenuros de metales de transición	Metales alcalinos, aminas, especies organometálicas, polioxietileno
Compuestos de Inclusión Macromoleculares	
Zeolitas	Moléculas orgánicas, gases

El primero en observar la formación de un compuesto de inclusión fue Mylius en 1886 encontrando un acomplejamiento inusual entre hidroquinona y diversos compuestos volátiles, siendo Schlenk quien en 1949 denominó a este tipo especial de complejos como compuestos de inclusión.

El libro editado por Atwood, Davies y MacNicol [2], los trabajos de revisión de Frank [3], Bishop y Dance [4] mencionan estos antecedentes, revisando además, aspectos principales de la química actual de los compuestos de inclusión. Se considera, entre otros, el diseño, la síntesis, propiedades y aplicaciones de diversos tipos de compuestos de inclusión tales como clatratos, compuestos con criptofanos y compuestos corona.

Clatratos

El *Chemical Abstracts* y otras fuentes de referencias utilizan el término "clatrato" como una forma general de describir a los compuestos de inclusión cristalinos polimoleculares [3]. Estos sistemas supramoleculares se obtienen, por lo general, al cristalizar una mezcla de los compuestos matriz y huésped. La matriz formada por una sucesión ordenada de unidades moleculares idénticas que originan cavidades y canales de dimensiones bien definidas, es por lo general, estable sólo en presencia de la molécula huésped. En ausencia del huésped la cristalización del compuesto matriz produce estructuras densas que no poseen cavidades adecuadas para el proceso de inclusión (Tabla 2).

Tabla 2. Clatratos y ejemplos de especies huéspedes

MATRIZ	HUESPED
Urea	n-Parafinas, hidrocarburos halogenados, tioxano, ácidos oleicos
Tiourea	Hidrocarburos cíclicos y ramificados, derivados del ciclohexano, adamantano, metalocenos, carbonilos metálicos
Hidroquinona	Metanol, dióxido de azufre, ácido sulfhídrico, HCN, HCl, metano, ácido fórmico
Agua	Hidrocarburos, gases nobles, diclorometano, cloroformo, fosfinas
Dianina	Argón, amoníaco, dióxido de azufre, benceno, etanol, cloroformo
Trifenilmetano	Benceno, pirrol, tolueno
Perhidrotrifenileno	Hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, ácido mono y dicarboxílicos, alcoholes, tetracloruro de carbono, cloroformo, benceno, tetralina

El interés de esta tesis está dirigido tanto a los compuestos de inclusión polimoleculares tipo clatrato con las matrices urea y tiourea como hacia los compuestos de inclusión monomoleculares que forman las ciclodextrinas.

Urea y Tiourea

Es sabido que urea y tiourea forman compuestos de inclusión cristalinos con hidrocarburos de tamaño y forma adecuada. Estudios estructurales realizados por difracción de rayos-X han mostrado que en estos compuestos la urea forma una matriz con estructura de

canales hexagonales infinitos con un diámetro de aproximadamente 5 Å en los cuales quedan ocluidas las moléculas huéspedes [5, 6]. La tiourea forma una matriz topológicamente similar a la de la urea pero con canales de mayor tamaño (diámetro máximo de aproximadamente 9 Å) [7, 9], Figura 1. Como consecuencia de lo anterior la tiourea puede acomodar moléculas mas voluminosas. Así, mientras la urea forma compuestos de inclusión principalmente con hidrocarburos de cadena larga no ramificada, la tiourea lo hace con hidrocarburos cíclicos y ramificados, lo que se ha utilizado para separar hidrocarburos en la industria del petróleo [2-4].

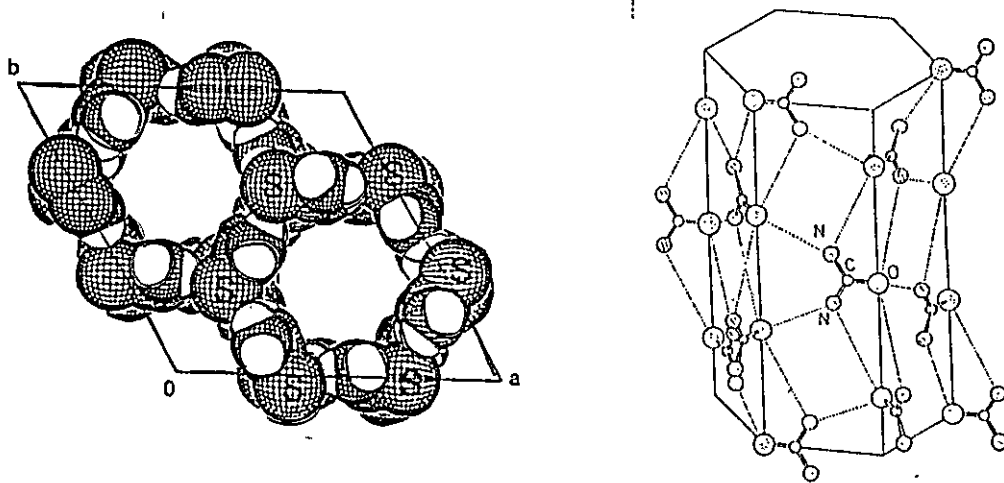


Figura 1. Matrices de tiourea y urea. Vista frontal en una representación de esferas de van der Waals y a lo largo del canal, con sus respectivos ejes cristalográficos

En ausencia de las moléculas huéspedes, la urea y tiourea cristalizan con estructuras tetragonal y ortorrómbica, respectivamente, que no dejan cavidades para albergar moléculas huéspedes [2], Figura 2.

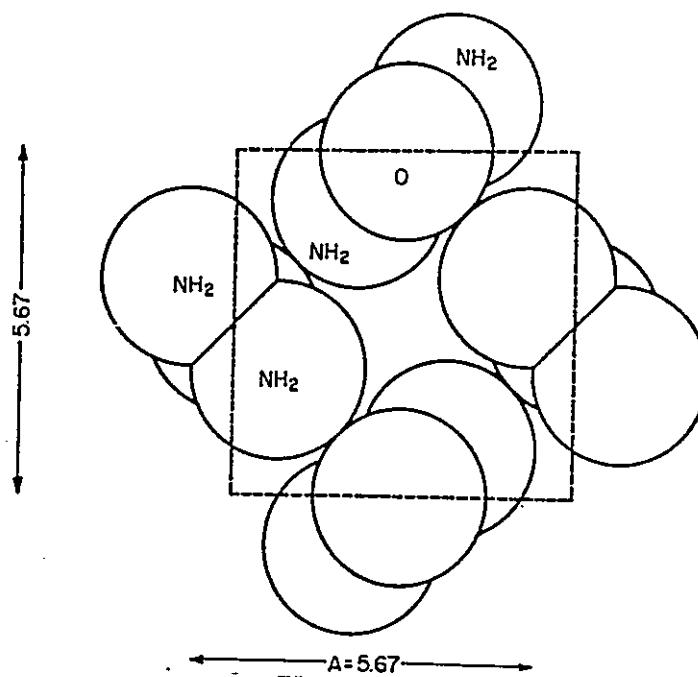


Figura 2. Estructura de la urea tetragonal cuando no forma compuesto de inclusión.

A partir del descubrimiento de los compuestos de inclusión de urea por Bengen y Schlenk [10] y de tiourea por Angla [5] este tipo de compuestos supramoleculares ha sido estudiado en forma continua y amplia siendo un campo de investigación muy activo.

Estudios realizados en compuestos de inclusión de urea con hidrocarburos han determinado que en estos compuestos, los calores de formación aumentan linealmente con el número de grupos $-CH_2-$ presentes en las moléculas huéspedes en aproximadamente 2.8 kcal/mol por grupo metileno debido a interacciones de van der Waals, no teniendo un aporte significativo los grupos $-CH_3$ terminales o sustituyentes de la cadena. Se determina así que este tipo de interacciones son las únicas que aportan energéticamente a la formación de estos compuestos de inclusión. [2-4].

Aunque los trabajos que se refieren a la reinvestigación

estructural mediante difracción de rayos-X de los compuestos de inclusión con hidrocarburos son numerosos [6-9], los estudios sobre la influencia de los grupos funcionales de los huéspedes en la formación de los compuestos de inclusión son escasos. Prácticamente se desconocen compuestos de inclusión con huéspedes que contengan grupos funcionales tales como aminos, derivados fosforados o azufrados. También los trabajos que se refieren a la formación de matrices de morfología diferentes a la tradicional son sólo casos aislados [11]. Estudios acerca de dinámica intramolecular de ciclohexanos monohalogenados en matrices de tiourea, estudiados mediante resonancia magnética nuclear en sólidos, muestran un predominio de las conformaciones axiales del sustituyente halogenado en el compuesto de inclusión, a diferencia de lo que sucede con el hidrocarburo monohalogenado puro en estado líquido, congelado o en solución, en los cuales predomina la conformación ecuatorial [9].

Ciclodextrinas

Los compuestos de inclusión monomoleculares más conocidos son los formados por las ciclodextrinas, conocidas también como cicloamilosas o dextrinas de Schardinger [12-14].

Las ciclodextrinas son polímeros cíclicos no reductores, solubles en agua y constituidos por unidades de glucosa ligadas a través de uniones α -1,4. Ellas son producidas por la degradación y ciclación enzimática del almidón. Las más comunes son la α -, β - y γ -ciclodextrina formadas por seis, siete y ocho unidades de glucosa,

respectivamente, y fueron aisladas por primera vez en 1891 por Villiers siendo caracterizadas como oligosacáridos cíclicos en 1904 por Schardinger. Las cavidades formadas por los anillos tienen un diámetro aproximado de 6, 8 y 10 Å para α -, β - y γ - ciclodextrinas, respectivamente, Figura 3. Moléculas de forma y tamaño adecuados pueden ser incluidas dentro de la cavidad de una ciclodextrina específica mediante interacciones débiles, principalmente fuerzas de van der Waals, Tabla 3. Esto, sumado al hecho de que pueden ser degradadas completamente en corto tiempo hasta CO_2 por el organismo, no presentando problemas de toxicidad, permite su utilización en farmacología e industria de alimentos, visualizándose un amplio campo de aplicaciones [2-4, 12-14].

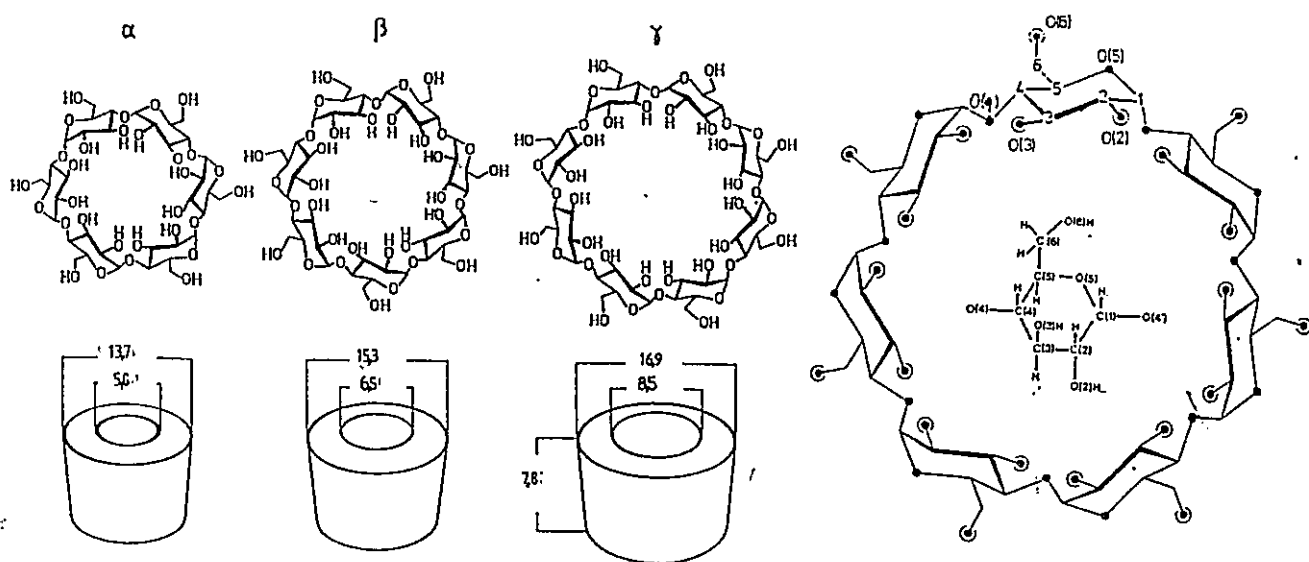


Figura 3. α -, β - y γ - ciclodextrinas y sus correspondientes representaciones de baldes.

Tabla 3. Ciclodextrinas. Correlación de tamaño de matriz y huéspedes incluidos.

Ciclodextrina	Unidades de Glucosa por Anillo	Diámetro Interno del Anillo (Å)	Huéspedes Incluidos
α	6	5.0	Benceno, Fenol
β	7	6.2	Naftaleno
γ	8	8.0	Antraceno

Las ciclodextrinas poseen una estructura con forma de cono o baldes (Figura 3) y los grupos hidroxilos unidos a los átomos de carbono C2- y C3- de los anillos de glucosa, se ubican en el borde mas amplio, formando puentes de hidrógeno entre sí, confiriéndole una mayor estabilidad a la estructura. El grupo hidroxilo unido al átomo de carbono C6- se ubica en el borde de la apertura mas estrecha [12].

Las estructuras de los compuestos de inclusión de ciclodextrinas en solución y en cristal difieren significativamente entre si. En solución, la molécula huésped ocupa la cavidad de la ciclodextrina matriz y el complejo es rodeado y solvatado completamente por moléculas de agua. En el cristal, sin embargo, el huésped puede ser ocluido en un espacio generado por una o más moléculas de ciclodextrina, llegando a formarse en ocasiones compuestos de inclusión no estequiométricos. Dependiendo del tamaño, carácter iónico y molecular del sustrato se pueden formar estructuras de tipo canal o de cajas en donde las moléculas de ciclodextrinas están ordenadas como se muestra en la Figura 4 [12].

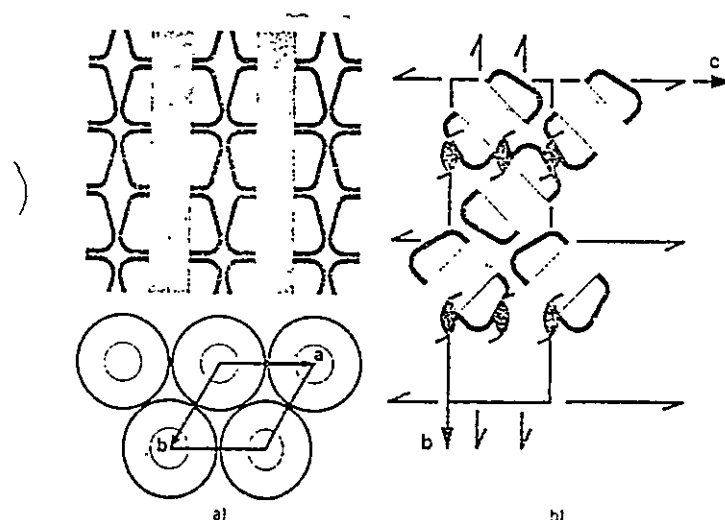


Figura 4. Estructuras de canal (a) y de caja (b) formadas por las ciclodextrinas en sus compuestos de inclusión con sus respectivos ejes cristalográficos.

Objetivos Generales

Con esta tesis se ha intentado aportar al conocimiento de los compuestos de inclusión estudiando y analizando aspectos generales y esenciales, entre ellos:

- Influencia de la reactividad química relativa de anfitriones y huéspedes en la formación de compuestos de inclusión.
- El fenómeno de la inclusión y su efecto sobre las propiedades de las especies huésped y anfitrión.
- Influencia de la naturaleza del huésped para producir cambios estructurales en la matriz.
- Factores que determinan la dinámica de las especies huésped en los compuestos de inclusión.
- Obtención de nuevos compuestos con potenciales aplicaciones en microelectrónica

Para estos estudios se han elegido reacciones de síntesis y posterior caracterización de nuevos compuestos en que los sistemas cavidad-huésped tengan características relacionadas con las existentes en sistemas biológicos, esto es, con huéspedes que posean grupos funcionales con reactividad relativamente alta, o que constituyan especies que puedan generar procesos de conducción iónica o electrónica.

Una proyección significativa de la química de los compuestos de inclusión se visualiza en el hecho que algunas especies químicas, que por su alta energía o reactividad no pueden existir en medios normales, pueden a menudo ser estabilizadas en espacios intersticiales de compuestos de inclusión. La orientación molecular y la existencia de interacciones huésped-matriz específicas y características de tales situaciones son muy favorables para. La obtención de materiales con propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y electrónicas especiales.

Para el cumplimiento de los objetivos enunciados anteriormente, la atención se dirigió específicamente a las ciclodextrinas y compuestos tipo clatratos que forman urea y tiourea en sistemas apropiados que posibilitan investigar y obtener respuestas a interrogantes que han sido consideradas fundamentales en la química de los compuestos de inclusión, tales como:

- ¿ Adopta la matriz una conformación especial para incluir al



huésped?

- ¿ Cuánto se restringe la rotación molecular del huésped al incluirse en la matriz ?
- ¿ Existe migración de huéspedes ?
- ¿ Puede la matriz variar la conformación de los huéspedes ?
- ¿ Son las interacciones huésped-matriz de fortaleza suficiente para mantener un ordenamiento de huéspedes dentro de la cavidad matricial?

Un esquema simplificado para visualizar tres de los aspectos de esta problemática se muestra en la Figura 5.

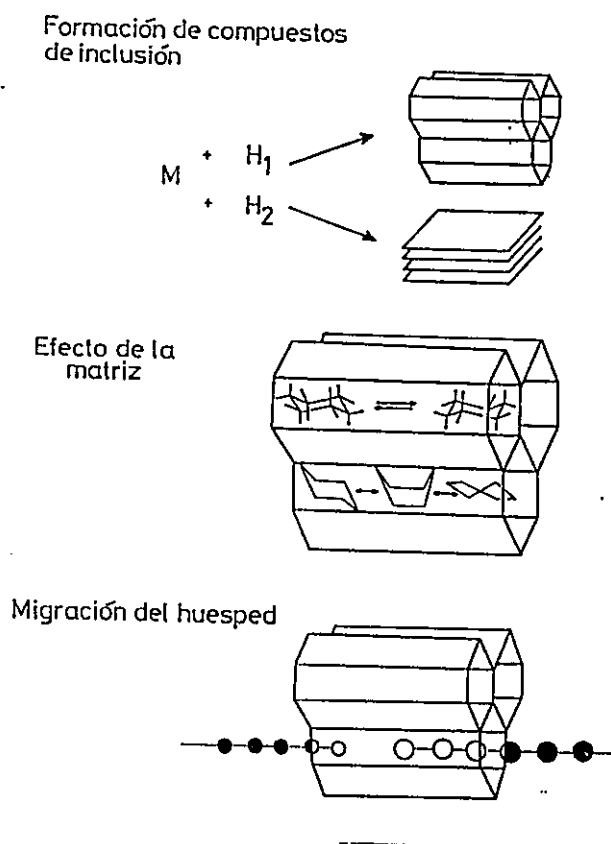


Figura 5. Representación esquemática de la problemática en los compuestos de inclusión.

Las respuestas a las interrogantes anteriores se relacionan directamente con el comportamiento de los compuestos sintetizados.

Para satisfacer en parte estas inquietudes acerca de estos materiales, la investigación se focalizó en el estudio de las propiedades estructurales, dinámicas y químicas de huéspedes orgánicos nitrogenados, oxigenados, fosforados y especies iónicas derivadas de las anteriores ocluidas dentro de una cavidad matricial cristalina. Como matrices a emplear se consideran ciclodextrinas, urea, tiourea, así como nuevas matrices aniónicas generadas a partir de esta última.

Tabla 4. Compuestos de inclusión estudiados en esta tesis

Matriz	Huésped
Urea	Dialquilaminas
Tiourea	Aminas, Fosfinas
Tiourea-haluro	Diquinuclidonio, (Li [12-corona-4])
Ciclodextrinas	Dialquilaminas

1. Formación de Compuestos Anfitrión-Huésped

La investigación desarrollada responde a la hipótesis: "la formación de un compuesto de inclusión depende de las reactividades químicas relativas de las especies que conforman la matriz y el huésped de dicho compuesto".

En el caso de los clatratos sería determinante el hecho que las interacciones homomoleculares necesarias para generar la matriz polimolecular deberían ser mas favorables que las interacciones

heteromoleculares entre la especie precursora de la matriz y el huésped. Así, la posibilidad de formación de un clatrato podría modularse de dos formas:

1. Seleccionando huéspedes suficientemente inertes, o bien, neutralizando el exceso de actividad del huésped por saturación de su capacidad coordinativa mediante la adición de otras especies.
2. Aumentando la estabilidad de la matriz por adición de un tercer componente conducente a la formación de una matriz mixta. Modulaciones podrían ser posibles a través de la variación de la geometría y tamaño del huésped por acomplejamiento del mismo con especies adecuadas.

2. Movilidad de Especies Huéspedes

Las energías de activación asociadas a la migración y, en general, dinámica de las especies huéspedes en compuestos de inclusión estarían determinadas fundamentalmente por dos factores.

1. Interacciones matriz-huésped. Mientras mayor sea la fortaleza y el grado de especificidad de esas interacciones más restringida sería la movilidad del huésped al interior de la matriz.
2. Especificidad estérica de las interacciones anfitrión-huésped. Mientras mayores sean las restricciones geométricas para la formación del complejo matriz-huésped, mas difícil sería alcanzar el estado de transición asociado a la migración del huésped de un sitio a otro de la matriz.

Cambios en la movilidad de las especies huéspedes serían en principio posible por dos vías:

1. Modificación de la naturaleza de la matriz para obtener espacios intersticiales, canales, superficies, o cavidades con diferentes dimensiones.
2. Modificación de la naturaleza del huésped mediante la formación de especies complejas de éste con diferentes grados de labilidad. Se podría así modular, en algunos casos, las interacciones matriz-huésped variando el grado de saturación coordinativa del huésped y, por otro lado, el tamaño y geometría de las especies que migren tras una disociación de los huéspedes complejos.

3. Efectos de Matriz

La influencia de la matriz sobre las propiedades del huésped estarían determinadas fundamentalmente por la naturaleza de las interacciones anfitrión-huésped, tipo de enlace, y restricciones geométricas. Interacciones débiles y geometrías apropiadas pueden ser utilizadas para la estabilización de especies no existentes en otras condiciones.

Objetivos Específicos

Para el cumplimiento de los objetivos generales señalados en la sección anterior, se realizaron específicamente las siguientes actividades:

1. Síntesis y caracterización de nuevos productos de inclusión.

Se consideraron los siguientes sistemas matriz-huésped:

Urea-dialquilaminas (dimetil-, dietil-, dipropil-, dibutil-, dipentil-, dihexil-, y dioctilamina).

Tiourea-aminas cíclicas (díciclohexilamina, quinuclidina, hexametilentetramina, 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octano, 3-azabicyclo[3.2.2]nonano).

Tiourea-fosfinas cíclicas (tríciclohexilfosfina y díciclohexilfenilfosfina).

α - y γ -ciclodextrina-dialquilaminas (dimetil-, dietil-, dipropil-, dibutil-, dipentil-, dihexil-, y dioctilamina).

2. Modificación de la matriz de tiourea.

i) Dependiendo de la funcionalidad y estructura del huésped, puede provocarse la formación de una estructura matriz diferente de aquella clásica que forma canales hexagonales. Esto es, con las moléculas amina huéspedes que poseen más de un átomo o grupo funcional para interactuar por puente de hidrógeno con la matriz, se puede inducir la formación de una matriz de estructura laminar en cuyo interior se alojarán las moléculas huéspedes.

ii) El intento de inclusión de huéspedes con propiedades iónicas, puede producir la generación de una nueva matriz aniónica que poseerá propiedades y estructura diferentes a la matriz clásica.

Se consideraron los siguientes sistemas:

Tiourea-quinuclidina/quinuclidina.HCl; -quinuclidina/quinuclidina.HBr; -quinuclidina/HI y -[12-corona-4]/ LiCl.

3. Movilidad y conductividad en compuestos de inclusion.

Se consideraron fundamentalmente estudios de movilidad rotacional y conformacional en matrices de urea, tiourea y ciclodextrinas así como de conductividad iónica de especies complejas protonadas en las matrices iónicas de tiourea. Estos experimentos se realizaron fundamentalmente mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de rotación en ángulo mágico y espectroscopía de impedancia compleja.

Referencias

1. J.M. Lehn, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 1304, **29** (1990).
2. K. Takemoto, N.Sonoda, *Inclusion Compounds*, J.L.Attwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, Eds.; Academic. Press, New York, Vol. 2 (1984).
3. S. G. Frank, *J. Pharm. Sci.*, **64** (1975).
4. R. Bishop and I. Dance, *Top. Curr. Chem.*, **149**, 137 (1988)
5. B. Angla, *Compt. Rend.*, **224**, **402** (1947).
6. R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen and F. Frey. *Acta Cryst.* B46 **70**, (1990).
7. K. D. M. Harris and J.M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(7), 1095 (1990).
8. P.A. Schofield, K.D.M. Harris, I.J. Shannon and A. J. O. Rennie,

- J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1293 (1993).
9. K. Muller, J. Phys. Chem., **96**, 5733 (1992) y referencias citadas en ésta.
 10. W. Schlenk, Liebigs Ann., Chem. **565**, 204 (1949).
 11. M. D. Hollingsworth, B.D. Santarsiero, H. Oumar-Mahamat and C. Nichols, Chem. Mater. **3**, 23 (1991).
 12. W. Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 344 (1980).
 13. L. Song, P. William, Chem. Rev., **92**, 1457 (1992).
 14. F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, B.G. Teubner Stuttgart (1989).

2. RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 COMPUESTOS DE INCLUSION POLIMOLECULARES BINARIOS

2.1.1 Compuestos de Inclusión de Urea con Aminas

Se realizó la síntesis de compuestos de inclusión de urea con dialquilaminas: dipropil-, dibutil-, dipentil-, dihexil- y dioctilamina, Figura 1. La dimetil- y dietilamina no formaron compuestos de inclusión. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, ^{13}C CP-MAS RMN, ^1H -RMN y microscopía óptica polarizada. Los análisis de difracción de rayos X empleando el método de polvo confirmaron el proceso de inclusión [1, 2].

Formación del Compuesto de Inclusión

El análisis y la caracterización de los productos muestra claramente que las aminas secundarias $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ con $n=2, 3, 4, 5,$ y 7 pueden ser acomodadas en la matriz de urea formando compuestos de inclusión estables a temperatura ambiente, de morfología matricial similar a los que se obtienen de la inclusión de hidrocarburos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ con $n>4$ en las mismas condiciones [3-7].

Se encontró que la urea no forma compuestos de inclusión con dimetil- y dietilamina sino sólo a partir de dipropilamina. Algo similar ocurre con los hidrocarburos, la urea no forma compuestos de inclusión con pentano pero sí con hexano o hidrocarburos superiores [3, 4]. Recordemos que, como se mencionó en la sección anterior, en los compuestos de inclusión de urea con hidrocarburos los calores de

formación aumentan linealmente con el número de grupos $-CH_2-$ presentes en la molécula huésped debido a las interacciones de van der Waals, existiendo el mínimo de cuatro grupos metilénicos presentes en las moléculas huéspedes que satisfacen el requerimiento energético para la formación de los compuestos de inclusión [3-5]. Los resultados sugieren que los grupos $-NH-$ que interrumpen la cadena alquílica en los huéspedes de los compuestos estudiados no tienen un aporte energético significativo en la formación de estos compuestos.

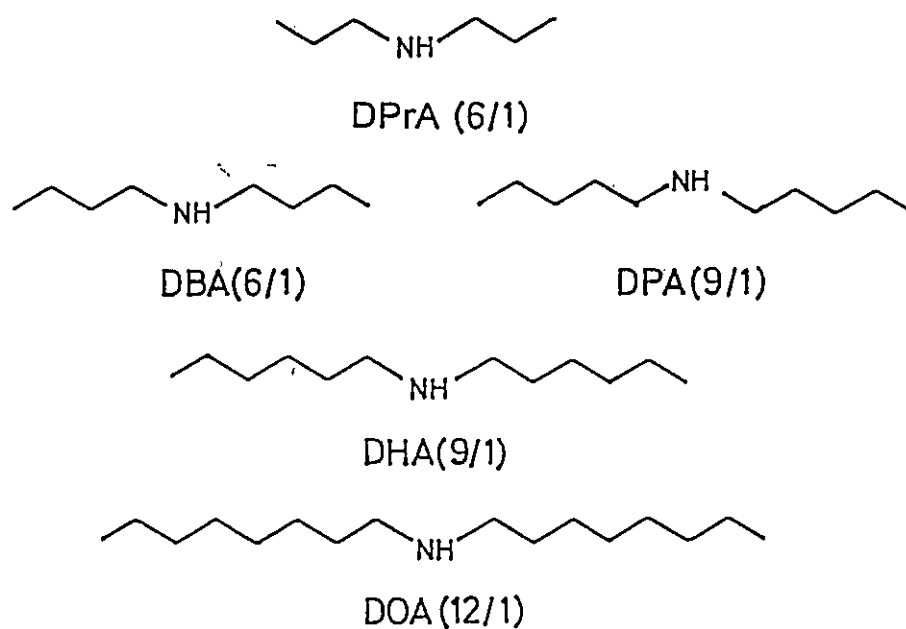


Figura 1. Dialquilaminas incluidas en urea con su respectiva relación estequiométrica urea/amina en su conformación mas estirada (zig-zag).

Mediante microscopía óptica polarizada se observa que en todos los casos los cristales de estos compuestos presentan una morfología prismática hexagonal, Figura 2, y se distinguen fácilmente, de los cristales prismáticos tetragonales de urea pura (urea tetragonal: $a = 5.651 \text{ \AA}$, $c = 4.707 \text{ \AA}$, $P42_1m$). Estos cristales muestran, en general caras hexagonales regulares perfectas, contrastando con las que presenta los compuestos de urea con hidrocarburos en los cuales se observan usualmente, caras hexagonales distorsionadas [6].

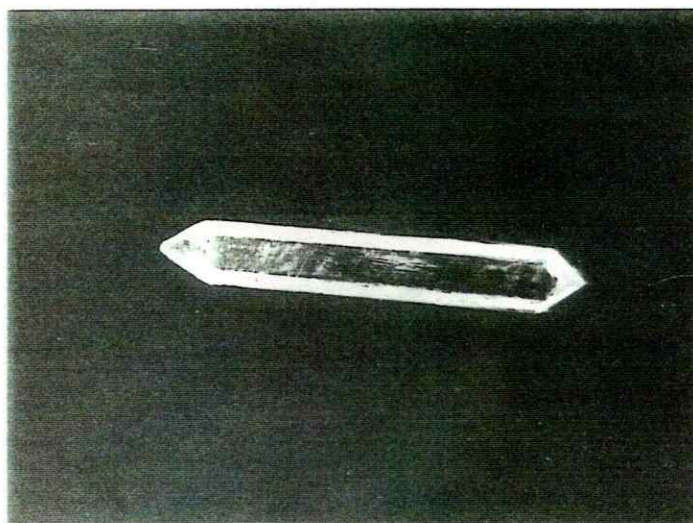


Figura 2. Micrografía un monocristal del compuesto DPA-(9urea)

Una manera fácil de corroborar la formación de estos compuestos de inclusión consiste en poner un cristal en contacto con agua o dimetilsulfóxido. La progresiva desintegración del compuesto de inclusión permite una rápida salida de la amina huésped del interior de la cavidad matricial lo que produce un visible efecto motriz. Esto se puede visualizar de mejor forma al agregar al agua gotas de solución de fenolftaleína. El movimiento del cristal en la superficie de

la solución produce una estela coloreada debido a la basicidad de la amina.

Aspectos Estructurales

Para todos los compuestos de inclusión obtenidos los difractogramas indican ausencia de otra fase cristalina además de la correspondiente a los compuestos de inclusión sintetizados, excepto para el compuesto DPrA-(6 urea), cuyo difractograma muestra la presencia de aproximadamente un setenta por ciento de la fase urea pura tetragonal (ver apéndice), por lo que la estequiometría del compuesto se calculó sólo a partir de parámetros cristalográficos.

Estudios de fotografía de oscilación realizados en compuestos de inclusión de urea con hidrocarburos, han mostrado que las líneas en el patrón de difracción de rayos X de estos compuestos, con excepción de las $(hk0)$, pueden ser clasificadas como pertenecientes a la matriz $(h)^*$ o al huésped $(g)^*$ (con la consideración que cada patrón contiene alguna contribución de la otra sub-estructura) [8-11]. Así, las características estructurales de estos compuestos se pueden analizar contemplando dos subredes; la correspondiente a la matriz, representada por los parámetros $|a_h|$, $|b_h|$, $|c_h|$ y la del huésped, caracterizada con los parámetros $|a_g|$, $|b_g|$, $|c_g|$. La mayoría de los picos en los difractogramas de los compuestos de inclusión de urea con aminas pueden ser indexados, independientemente de la amina huésped, sobre la base de una red teórica hexagonal para la matriz con parámetros de $|a_h| = |b_h| \approx 8.2 \text{ \AA}$, $|c_h| \approx 11.0 \text{ \AA}$ y $\alpha_h = \beta_h = 90^\circ$, $\gamma_h = 120^\circ$ como se muestra en la Tabla 1 [1]. Ver en Apéndice

difractogramas y cálculos estructurales de los compuestos de inclusión obtenidos.

Tabla 1. Parámetros de red para la estructura hexagonal con grupo espacial $P6_322$ de la matriz urea a temperatura ambiente en los diferentes compuestos de inclusión de urea con dialquilaminas.

Compuesto de inclusión	$ a_h $ (Å)	$ b_h $ (Å)	$ c_h $ (Å)
DPrA-(6urea)	8.292 (9)	8.292 (9)	11.046 (9)
DBA-(6urea)	8.230 (3)	8.230 (3)	11.033 (9)
DPA-(9urea)	8.244 (9)	8.244 (9)	11.010 (9)
DHA-(9urea)	8.227 (2)	8.227 (2)	11.032 (5)
DOA-(12 urea)	8.230 (3)	8.230 (3)	11.041 (8)

La Figura 3 muestra un difractograma indexado del compuesto de inclusión DPA-(9 urea). Al igual que el resto de los difractogramas éste muestra algunos picos que no pertenecen a la estructura de la matriz y que son correspondientes a las reflexiones del huésped. Estos picos son indexados a los planos $(001)_g$ y $(101)_g$ de la especie huésped como fue propuesto para los sistemas con hidrocarburos [8-11]. La Tabla 2 muestra los valores del espaciamiento interplanar d para estas reflexiones.

* h y g de la nomenclatura en inglés host y guest respectivamente

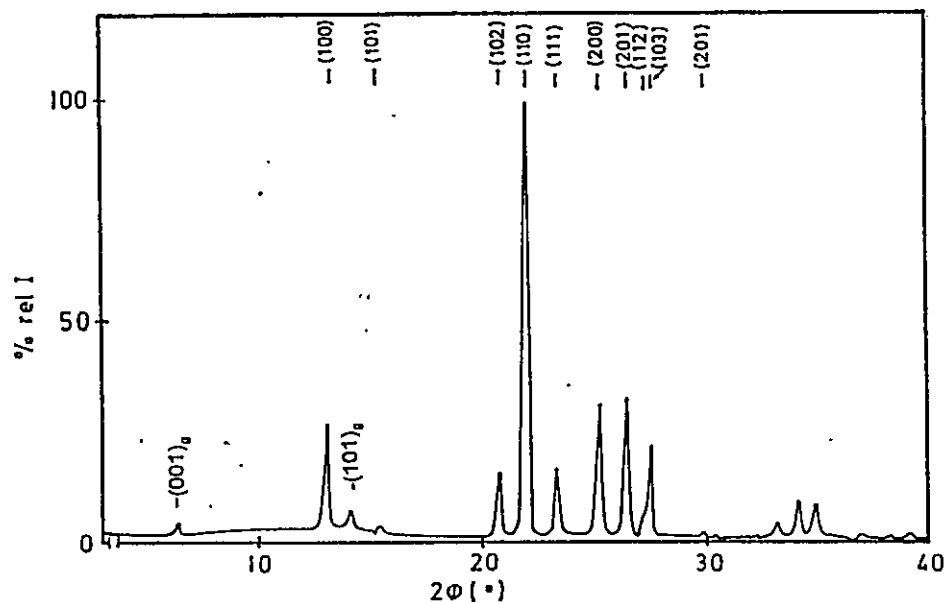


Figura 3. Difractograma indexado del compuesto DPA-(9urea)

Tabla 2. (hk) , asignados a las aminas huéspedes.

Compuesto de inclusión de urea	$(001)_g$ (d, Å)	$(101)_g$ (d, Å)
DPrA-(6urea)	11.090	7.029
DBA-(6urea)	13.464	6.978
DPA-(9urea)	16.262	7.263
DHA-(9urea)	18.521	7.263
DOA-(12urea)	22.546	7.452

Con pocas excepciones los compuestos de inclusión de urea descritos en literatura [8] son incommensurables, esto es, no hay una correlación estructural entre la subestructura de la matriz y la del

huésped. Expresado de otra manera, no hay números enteros razonablemente pequeños (en el rango de los valores de los parámetros de celda) de n y m que satisfagan la relación $nc_h = mc_g$. Esto se puede representar también esquemáticamente en la Figura 4 en donde se muestra que, además de la periodicidad unidimensional del huésped a lo largo del canal, existe una correlación o desplazamiento uniforme entre los huéspedes de canales vecinos denotado por Δ_g , cuyo valor constante da cuenta de la conmensurabilidad de los compuestos.

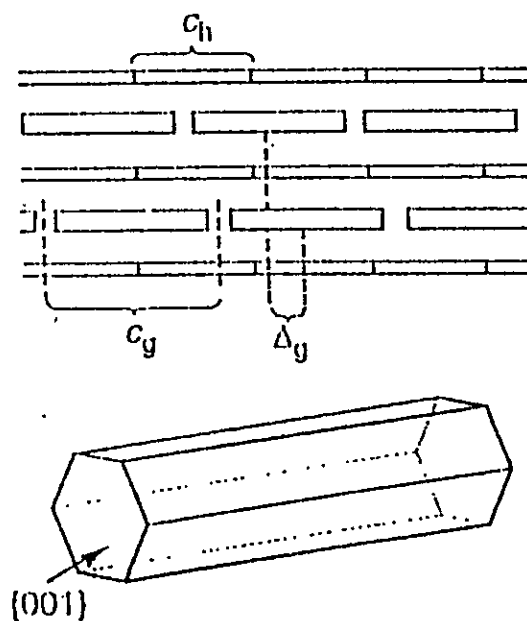


Figura 4. Representación esquemática de los canales de la urea matriz y los correspondientes parámetros estructurales.

La figura 5 muestra la gráfica de distancia de repetición de las moléculas aminas huéspedes a lo largo del canal (c_g) versus el largo de la cadena de dichos huéspedes. La existencia de números que satisfacen esta relación y de valores para $(hkl)_g$, dan cuenta de la conmensurabilidad presente en los compuestos de inclusión de urea con dialquilaminas. De lo anteriormente expuesto se puede deducir entonces, que para estos compuestos de inclusión se pueden dar dos situaciones: que Δ_g sea igual a cero, implicando con esto que las moléculas amina huéspedes no se encuentran desplazadas respecto de aquellas de los canales vecinos y la otra posibilidad es que Δ_g sea diferente de cero, situación que debe satisfacer la condición que el desplazamiento sea acompañado por un elemento de simetría. Esta última posibilidad correlaciona las dos subestructuras, de la matriz y del huésped.

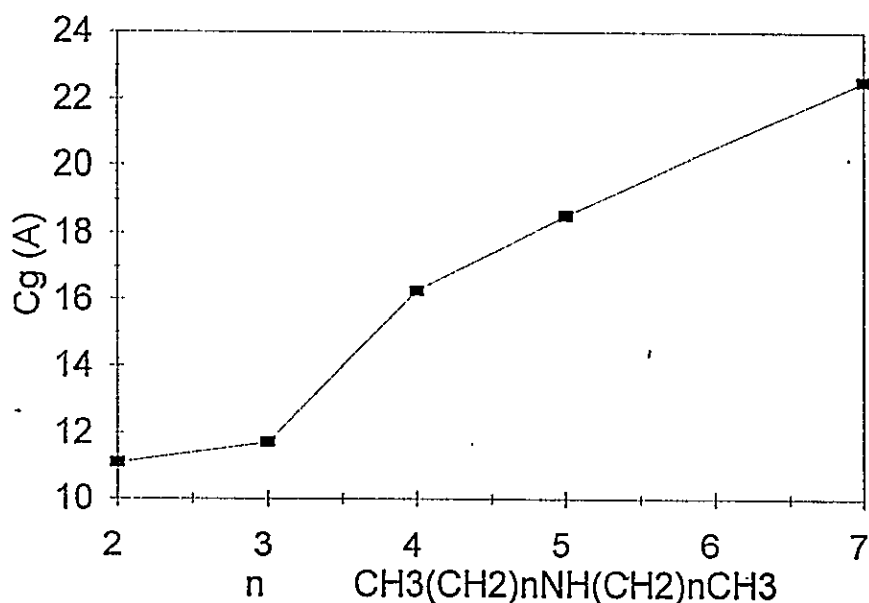


Figura 5. Gráfica de la periodicidad de las aminas huéspedes en función del largo de la cadena.

De la relación estequiométrica amina-urea, que en todos los casos satisface la relación $1 : 3n$ ($n = 2, 3$ ó 4), se deriva que una molécula de amina huésped, dependiendo de su longitud molecular, puede ocupar aproximadamente 1, 1.5, ó 2 unidades de canal de la matriz. Las periodicidades espaciales de las especies huéspedes (c_g) a lo largo de los canales, que debido a la buena calidad de los difractogramas, pueden obtenerse inequívocamente para los compuestos estudiados, son comparables con la longitud de las moléculas huéspedes en su conformación mas estirada (zig-zag). De acuerdo a modelos moleculares ésta es la conformación mas estable, tal como se muestra en la Figura 1. En la Tabla 3 se muestran los parámetros estructurales de las aminas huéspedes. Los valores $|c_g|$ son aproximadamente múltiplos de $1/4$ de $|c_h|$. Estos factores son concordantes con los correspondientes a una estructura conmesurable en la que la amina huésped está confinada en los canales de la urea matriz ocupando un espacio formado por un número entero múltiplo de unidades equivalentes cristalográficamente (3 moléculas de urea con una longitud de aproximadamente 5.5 \AA constituyendo la mitad de una unidad cristalográfica), Figura 1 de la sección 1.1.

Tabla 3. Longitud y periodicidad del huésped y su relación con las dimensiones de la matriz en los compuestos de inclusión dialquilamina/urea.

Compuesto de inclusión de urea	Longitud del huésped (Å)	$ c_g $ (Å)	$ c_g / c_h $
DPrA-(6urea)	9.209	11.090	1.006
DBA-(6urea)	11.724	13.464	1.220
DPA-(9urea)	14.239	16.262	1.477
DHA-(9urea)	16.754	18.521	1.679
DOA-(12urea)	21.783	22.546	2.041

El hecho que los compuestos de inclusión de urea con dialquilaminas sean conmensurables es novedoso. Sólo se conocen escasos ejemplos de compuestos de inclusión de urea, principalmente con alquilacetona [8], que resultan ser conmensurables debido a la existencia de interacciones matriz-huésped a través de puentes de hidrógeno que fuerzan al huésped a ocupar siempre el mismo sitio en el canal. En los compuestos con dialquilaminas, sin embargo, la posible existencia de puentes de hidrógeno matriz-huésped está descartada según los estudios de ^{13}C -MAS CP RMN, que se comentarán mas adelante en la sección Dinámica de Huéspedes, por lo que la cadena metilénica de las aminas huéspedes es reconocida por la cavidad matricial existiendo interacciones matriz-huésped sólo de naturaleza van der Waals. Esto podría extenderse a otros huéspedes simétricos que posean grupos funcionales que no interaccionen con la matriz a través de puentes de hidrógeno. La presencia de grupos funcionales que interrumpen la cadena alquílica en las moléculas huéspedes inducirían a que estos ocupasen sitios preferenciales en la cavidad de la matriz para optimizar las

interacciones de los grupos metilénicos del huésped con la matriz.

Dinámica de los Huéspedes.

Mayor información acerca de los huéspedes se obtiene de los espectros de RMN de los productos. Los espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de los sólidos a temperatura ambiente muestran un patrón que, en principio, es similar al de la amina líquida pura o disuelta en tetracloruro de carbono [2]. Estos espectros presentan además, una resonancia alrededor de los 163 ppm (con un ancho de línea de 70 Hz) debido al átomo de carbono de la molécula de urea, Figura 6 (ver en apéndice los espectros de los demás compuestos).

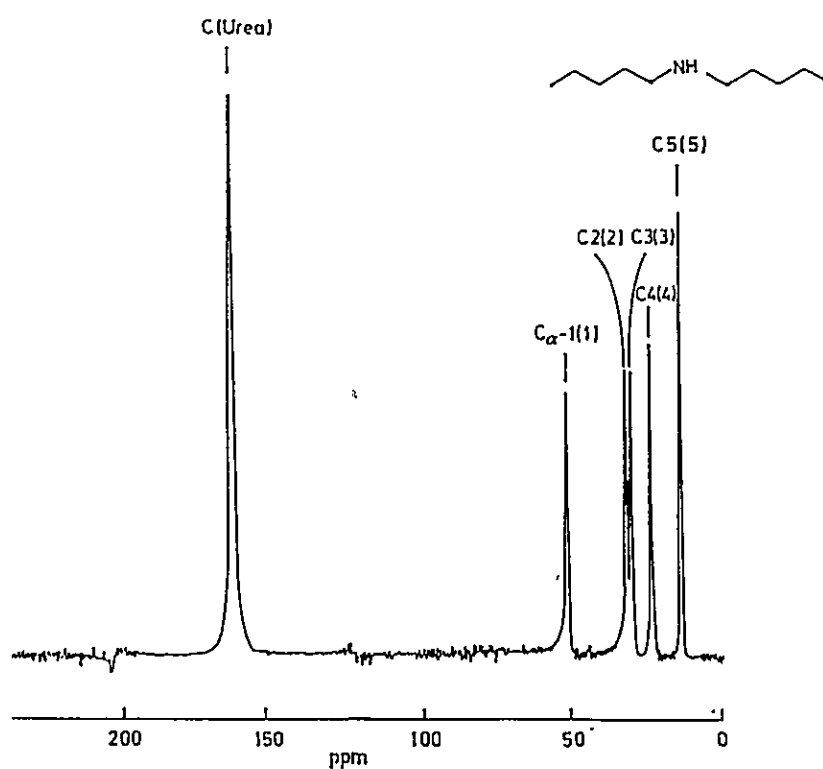


Figura 6. Espectro de ^{13}C CP-MAS RMN del compuesto DPA-(9urea)

En general, todos los espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de sólidos que contienen enlaces ^{13}C - ^{14}N presentan dobletes asimétricos debido a la interacción dipolar residual entre dichos núcleos, la cual no es promediada a cero por ángulo mágico (ver apéndice) [12-16]. Sin embargo, la gran amplitud de movimiento de las moléculas de amina huéspedes en el interior del canal promedia la interacción dipolar residual entre ^{13}C - ^{14}N a menos de 25 Hz para el compuesto DPA-(9 urea), 31 Hz para DHA-(9 urea) y 39 Hz para DOA-(12 urea), no observándose dicho doblete en ninguno de los casos. Del valor del diámetro de la cavidad de la matriz urea y de los parámetros estructurales de las aminas huéspedes obtenidos a través de modelos moleculares y minimización de energía, se desprende que no existe impedimento estérico para que éstas puedan rotar libremente a lo largo de sus propios ejes en el interior de los canales, Figura 7. Se observa, sin embargo, un aumento del ancho de línea para el C_α a medida que aumenta el peso molecular de las aminas en aproximadamente 2-3 Hz por grupo $-\text{CH}_2-$. Se puede concluir entonces que el aumento del largo de la cadena (y con ello el número de grupos $-\text{CH}_2-$ e interacciones van der Waals) disminuye el movimiento de la amina en la cavidad matricial. Aunque no se observa desdoblamiento, existiría un aumento de la interacción dipolar residual ^{13}C - ^{14}N en los espectros de RMN de ^{13}C de ángulo mágico al aumentar el peso molecular del huésped en estos compuestos.

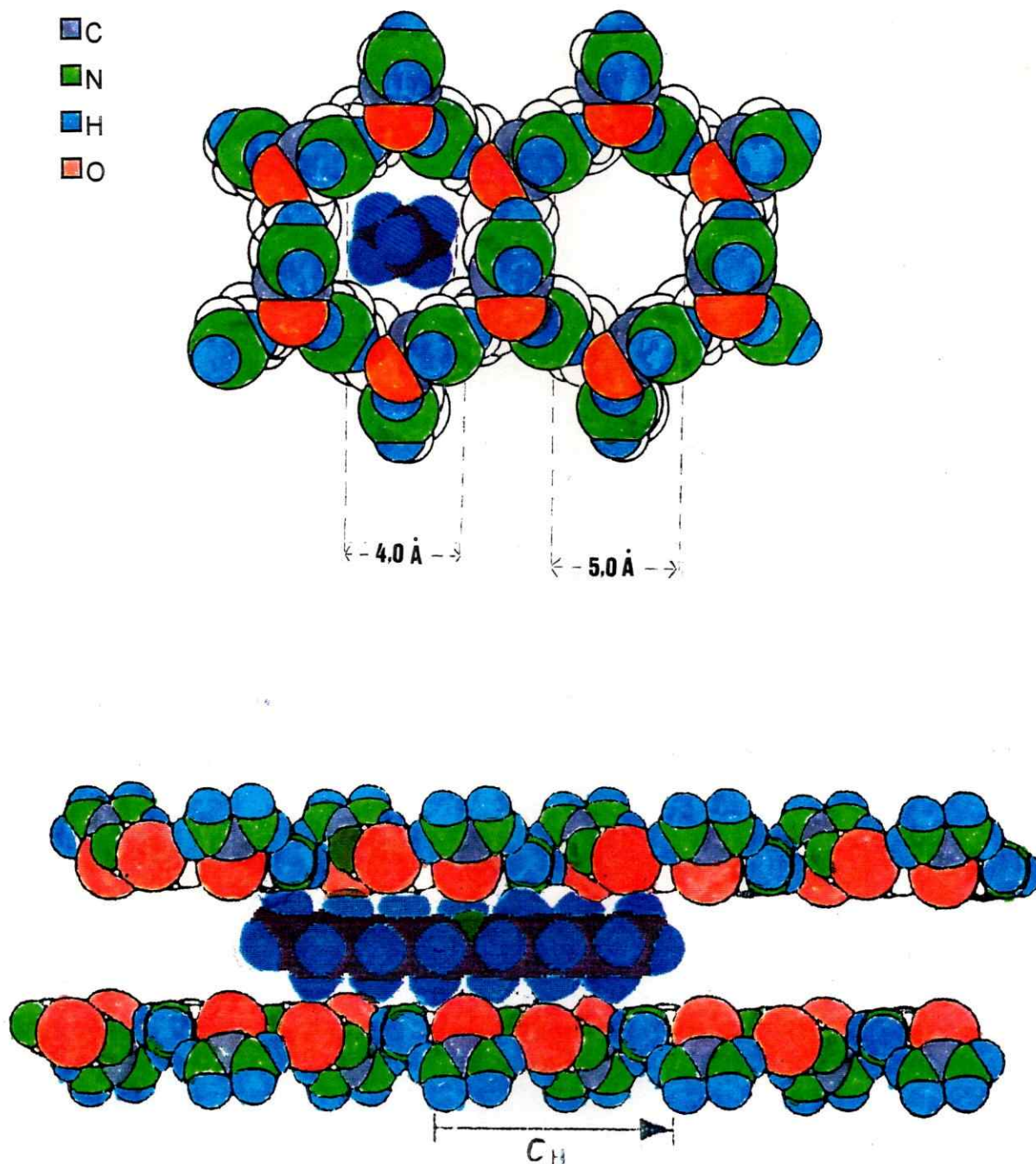


Figura 7. Representación de la inclusión de DBA en la matriz urea realizada mediante modelos moleculares en la representación de esferas de van der Waals con los correspondientes parámetros estructurales.

Efecto del Medio

Se esperaría que el comportamiento de especies ocluidas en cavidades matriciales difiriese de aquel en otra fase [17, 18].

El efecto de autoasociación de las aminas sobre los corrimientos químicos se puede apreciar observando los corrimientos de la amina pura y de la amina disuelta en tetracloruro de carbono [19, 20]. La Tabla 4 muestra los corrimientos químicos de las aminas incluidas en la matriz urea y disueltas en tetracloruro de carbono. Los corrimientos químicos de ^{13}C de las aminas insertas en urea sugerirían que estos huéspedes se encuentran menos interaccionados en las cavidades matriciales que cuando se encuentran disueltos en un solvente inerte. Así los canales de urea se comportarían como cavidades de van der Waals perfectas con estas aminas secundarias [1, 2].

Tabla 4. Corrimientos químicos (ppm) y ancho de línea del C_{α} (Hz) de las dialquilaminas insertas en la matriz urea comparados con aquellos de las aminas en otro medio.

Asignación	Huésped en Urea Matriz	Ancho de Línea	Huésped en CCl_4 (10%v/v)
Dipentilamina			
$C_{\alpha}1(1)$	52.6	25	49.5
C2(2)	32.6		29.6
C3(3)	31.2		29.2
C4(4)	24.5		22.1
C5(5)	14.6		13.2
Dihexilamina			
$C_{\alpha}1(1)$	53.1	31	50.2
C2(2)	33.8		31.9
C3(3)	32.4		30.3
C4(4)	29.8		27.2
C5(5)	24.7		22.7
C6(6)	14.4		14.0
Dioctilamina			
$C_{\alpha}1(1)$	53.1	39	51.0
C2(2)	34.1		32.7
C3(3)	32.6		31.1
C4(4)	32.6		30.4
C5(5)	32.6		30.1
C6(6)	30.1		28.3
C7(7)	24.7		23.5
C8(8)	14.4		14.9

Migración del Huésped

Al analizar la morfología de los cristales llama la atención que éstas posean formas de agujas hexagonales cortas con puntas prácticamente perfectas, considerando que según lo informado para compuestos con hidrocarburos se obtienen largas agujas normalmente mal conformadas. Muy recientemente [8] se ha informado, en un trabajo de urea con dialquilcetonas, que la mal conformación de los cristales es una característica propia de los compuestos inconmensurables y que los compuestos conmensurables presentarían en sus cristales una morfología de agujas cortas sin punta o de placas. Se ha postulado además, que un crecimiento rápido de los cristales (control cinético) permitiría la modulación de la morfología del cristal, esto mediante los desplazamientos de los huéspedes hacia el exterior del cristal, lo que permite un crecimiento con formación de terrazas que al ser pequeñas constituyen la punta de cristales. Nosotros creemos que la conmensurabilidad de los compuestos descritos en este trabajo junto con la preparación relativamente rápida favorece la migración de huéspedes con desplazamientos siempre múltiplos de C_g , como se muestra en la Figura 8, lo que determina la forma de estos cristales.

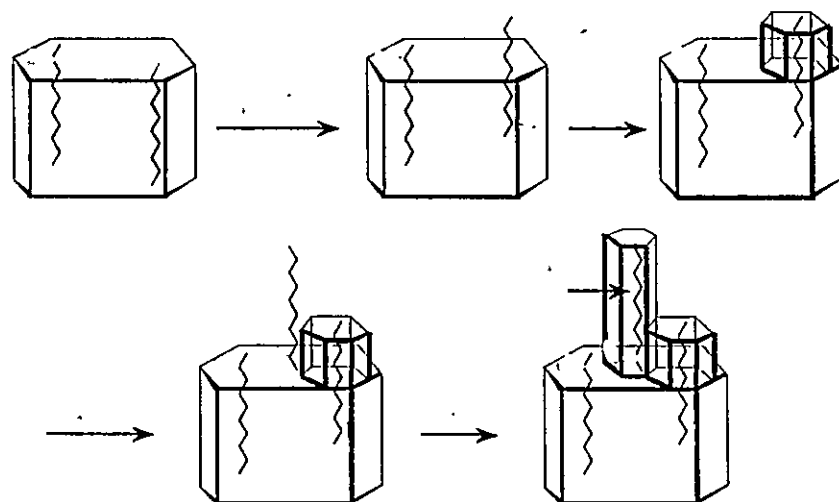


Figura 8. Migración de huéspedes y formación de terrazas en los compuestos de inclusión de urea

Materiales y Métodos

Reactivos de Partida

Urea (Merck p.a.), aminas (Fluka p.a.) y solvente (metanol Merck p.a.) son disponibles comercialmente y, excepto las aminas, fueron usados tal como fueron recibidos. Cada una de las dialquilaminas fue purificada agregando sodio metálico en trozos pequeños y reflujiando, aproximadamente, durante 48 horas para ser posteriormente destiladas.

Síntesis de los Compuestos de Inclusión

Los productos fueron obtenidos al mezclar soluciones de amina y de urea en metanol y posterior evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente. En los experimentos se utilizaron relaciones estequiométricas amina:urea algo mayores que las esperadas para estos productos. Después de aproximadamente 48 horas, se separaron cristales prismáticos hexagonales de caras bien formadas que fueron lavados con metanol frío y secados a vacío por aproximadamente 12 horas.

Relación estequiométrica utilizada en la preparación de los productos. Todos los sólidos fueron disueltos hasta completar 50ml de solución

Compuesto	m moles de urea	m moles de amina
DPrA-(6 urea)	16,65 (1,00 g)	8,33 (1,40 ml)
DBA-(6 urea)	16,65 (1,00 g)	8,33 (1,40 ml)
DPA-(9 urea)	16,65 (1,00 g)	5,55 (1,10 ml)
DHA-(9urea)	16,65 (1,00 g)	5,55 (1,30 ml)
DOA-(12 urea)	16,65 (1,00 g)	4,16 (1,20 ml)

Técnicas Instrumentales

Análisis Elemental

Las relaciones urea:amina que se muestran en la Figura 1 se determinaron tanto por microanálisis elemental de C, N, H en un microanalizador Elemental Perkin Elmer 240C como por

Espectroscopía ^1H -RMN en soluciones de dimetilsulfóxido d_6 .

Compuesto	Experimental %			Teórico %		
	C	N	H	C	N	H
DBA-(6 urea)	33,20	34,82	7,21	32,70	35,42	7,59
DPA-(9 urea)	31,88	38,53	8,28	32,26	37,63	7,68
DHA-(9 urea)	35,12	35,89	8,18	34,79	36,64	8,67
DOA-(12 urea)	35,41	35,91	7,21	34,92	36,38	6,96

Microscopía Óptica

Todos los productos fueron examinados y caracterizados por microscopía óptica polarizada (Microscopio Rossbach provisto de polarizadores) y Microscopía Electrónica de Barrido (Microscopio Philips EM 300).

Resonancia Magnética Nuclear en Solución

Los espectros de RMN alta resolución de ^1H y ^{13}C se midieron en un espectrómetro Bruker AMX-300.

Resonancia Magnética Nuclear en Sólido de Rotación en Angulo Mágico

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de Rotación en Angulo Mágico por el método de Polarización Cruzada

(CP-MAS) se midieron en un Espectrómetro Bruker MSL-100 a una frecuencia de 100,63 MHz para ^{13}C . El número de acumulaciones varió entre 200 y 1200, con pulsos de 90° (5.5) μs , tiempo de contacto de 1 ms de polarización cruzada, tiempo de adquisición durante el desacoplamiento de protones de 41 ms y 5 s de relajamiento. Los polvos policristalinos se agitaron a una frecuencia de 4 KHz usando una sonda Bruker CP-MAS. Los corrimientos químicos son relativos a tetrametilsilano (TMS), determinados con el uso de estándares internos.

Difracción de rayos-X de Muestras Policristalinas

Los difractogramas de rayos-X de polvos policristalinos se midieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu-K_α (40 KV y 30 mA), provisto de un monocromador de grafito ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) a 298 K. El rango de medida fue de $2^\circ > 2\theta > 50^\circ$. Todas las muestras fueron molidas hasta un polvo fino en orden a reducir la probabilidad que los microcristales presentasen una orientación preferencial.

En el refinamiento de los parámetros estructurales se utilizó el programa Finax y en la construcción de modelos moleculares y minimización de energía el programa Alchemy III.

Referencias

1. P. Jara, N. Yutronic and G. Gonzalez, *J.Inc.Phenom.*, **22**, 203 (1995).
2. P. Jara, N. Yutronic, C. Nuñez and G. González, *Bol.Soc.Chil.Quím.*, **39**, 347 (1994).
3. K. Takemoto, N. Sonoda, *Inclusion Compounds*, Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. Academic Press, New York, V.2 (1984).
4. A.E. Smith, *Acta Crystallogr.*, **5**, 224 (1952).
5. R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen and F. Frey, *Acta Crystallogr.*, **B46**,70 (1990).
6. K.D.M. Harris, and J.M.Thomas, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2985 (1990).
7. R. Bishop and I. Dance, *Top.Curr.Chem.*, **149**, 137 (1988).
8. B.M.D. Hollingsworth, M.E. Brawn, A.C. Hillier, B.D. Santarsiero, J.D. Chaney, *Science*, **273**, 1355 (1996).
9. K.D.M. Harris, I. Gameson and J.M. Thomas, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3135 (1990).
10. K.D.M. Harris, S.P. Smart and M.D. Hollingsworth, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3423 (1991).
11. M.D. Hollingsworth, R. Santarsiero and K.D.M. Harris, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **33**, 649 (1994).
12. R.K. Harris, A.C. Olivieri, *Magn.Reson.Chem.*, **24**, 435 (1992)
13. J.F. Haw, R.A. Crook, R.C. Crosby, *J.Magn.Reson.*, **66**, 551 (1986).
14. M.D. Hollingsworth, and A.R. Palmer, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**,

- 5881 (1993).
15. A.E.A. Aliev, and K.D.M. Harris, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 6369 (1993).
 16. E.Gelerinter, Z. Iuz, R. Pouko, and H. Zimmermann, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5391 (1990).
 17. K. Muller: *J. Phys.Chem.*, **96**, 5733 (1992).
 18. R. Clément, M. Gourji, L. Guibé, *Molec.Phys.*, **21**, 247 (1971).
 19. V.Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum Press, New York (1978).
 20. G. González, B. Bogdanov, N. Yutronic, and J. Manzur, *Spectrochim. Acta* **38A**, 591 (1982); G. González, and N.Yutronic, *Spectrochim.Acta*, **39A**, 269 (1983); G. González, N. Yutronic, and M. Jara, *Spectrochim. Acta*, **46A**, 1729 (1990).

2.1.2 Compuestos de Inclusión de Tiourea con Aminas

Se estudió la formación de compuestos de inclusión de tiourea con aminas de diferente naturaleza, encontrando que aquellas que los forman son del tipo secundarias, cíclicas o con sustituyentes cíclicos. Aminas aromáticas o con un mayor número de grupos funcionales no forman compuestos de inclusión. Un exceso de densidad electrónica hacia el interior de la cavidad desestabilizaría este sistema de interacciones sutiles impidiendo su formación [1, 2]. Cuando no se produjo la inclusión en tiourea, ésta precipitó separándose en su fase ortorrómbica. Se encontró sin embargo, que cuando el huésped posee un número mayor de grupos funcionales con una disposición simétrica que al no poder acomodarse en la matriz puede conducir a la formación de un compuesto de inclusión con una morfología matricial diferente.

Se obtuvieron compuestos de inclusión con las siguientes aminas: 1-azabicyclo[2.2.2]octano (quinuclidina, Q), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 3-azabicyclo[3.2.2]nonano (ABN), 1,3,5,7-tetrazaadamantano (hexametilentetramina, HMTA) y dicitclohexilamina (DCHA), Figura 1. No formaron compuestos: piperidina, 1,2 ciclohexandiamina, 2,2 bis(4,5)dimetilimidazol, dibencilamina, anilina, morfolina y diisopropilamina [1]. Los compuestos fueron estudiados mediante difracción de rayos X por el método de polvo y ^{13}C MAS-RMN, análisis térmico diferencial, análisis térmico gravimétrico y examinados mediante microscopía óptica polarizada y microscopía electrónica de barrido. Los difractogramas revelan la formación de una matriz de tiourea de clatrato típico con

canales infinitos hexagonales en cuyas cavidades se encuentran confinadas las moléculas huéspedes excepto para HMTA-(2tiourea) y DABCO-(2tiourea) que mostraron un patrón diferente correspondiente a una estructura básicamente laminar. Los compuestos con HMTA, DABCO y DCHA se estudiaron además, mediante difracción de rayos X de monocristal. La morfología matricial de los compuestos y la naturaleza y fortaleza de la interacción huésped-matriz depende de la funcionalidad y simetría de las aminas huéspedes. Esto se refleja además, en la razón estequiométrica matriz/huésped. Como se aprecia en la Figura 1, las aminas que formaron clatrato típico poseen una relación estequiométrica matriz/huésped 3/1 ó 6/1 y las que formaron una estructura diferente (matriz laminar) poseen una la relación 2/1.

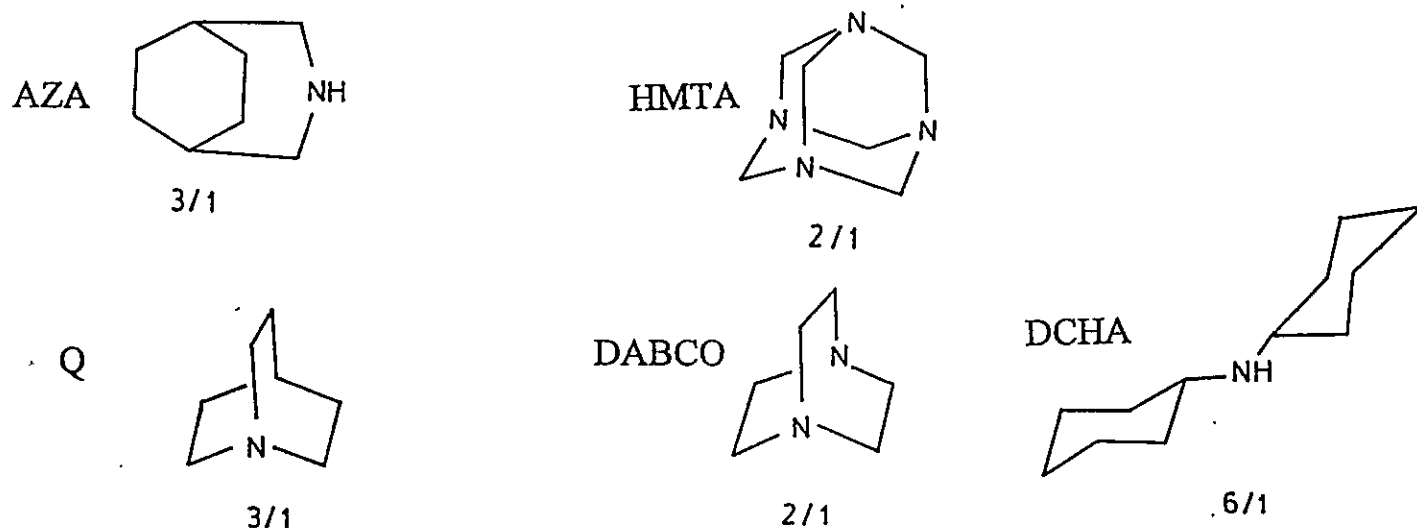


Figura 1. Moléculas de aminas que formaron compuestos de inclusión con sus respectivas relaciones estequiométricas matriz/huésped. La relación 2:1 corresponde a compuestos con matriz laminar y las relaciones 1:3 ó 1:6 corresponden a aquellos con matriz de canales hexagonales.

Aspectos Estructurales

DCHA-(6 Tiourea)

Se estudió las propiedades y aspectos estructurales del compuesto de inclusión dicitclohexilamina-(6 tiourea). La estructura fue determinada por difracción de rayos-X de monocristal a temperatura ambiente [3]. Esta estructura revela la formación de canales hexagonales lineales infinitos de diámetro 9.2 Å semejantes a los que forma la tiourea en los clatratos típicos con hidrocarburos. Las moléculas huésped de dicitclohexilamina se encuentran rotando en el interior de las cavidades por lo que en la estructura se observa una posición promedio de dicho movimiento, como lo muestra la Figura 2. En la Tabla 1 se muestran los parámetros estructurales del compuesto. Las posiciones atómicas se entregan en Tabla 1 del Apéndice.

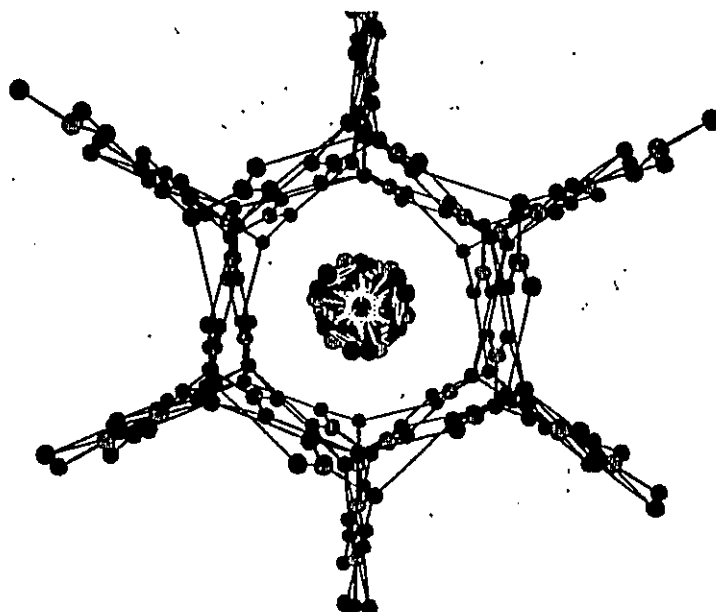


Figura 2. Estructura del compuesto DCHA-(6 tiourea) vista en el eje del canal. Al centro del canal. La molécula huésped se ubica al centro del canal mostrando gran agitación.

Tabla 1. Parámetros estructurales para la matriz tiourea en el compuesto DCHA-(6tiourea) e información relacionada con el refinamiento de la estructura.

Grupo espacial	R3c	
Parámetros de red del sistema trigonal	a=15.797Å, b=15.797Å, c= 12.456Å; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	
no. de reflexiones únicas con $I > 4\sigma(I)$	833	
R	0.0 81	
Longitud de enlace (Å)	C-S	1.76 (3)
	C-N	1.30 (2)
Angulos de enlace (°)	S-C-N	119 (2)
	N-C-N	122 (3)

HMTA-(2tiourea)

Se realizó una determinación estructural completa de este compuesto mediante difracción de rayos-x de monocristal. En la Figura 3 se muestra una representación *ORTEP* indicándose además algunas distancias de no enlace.

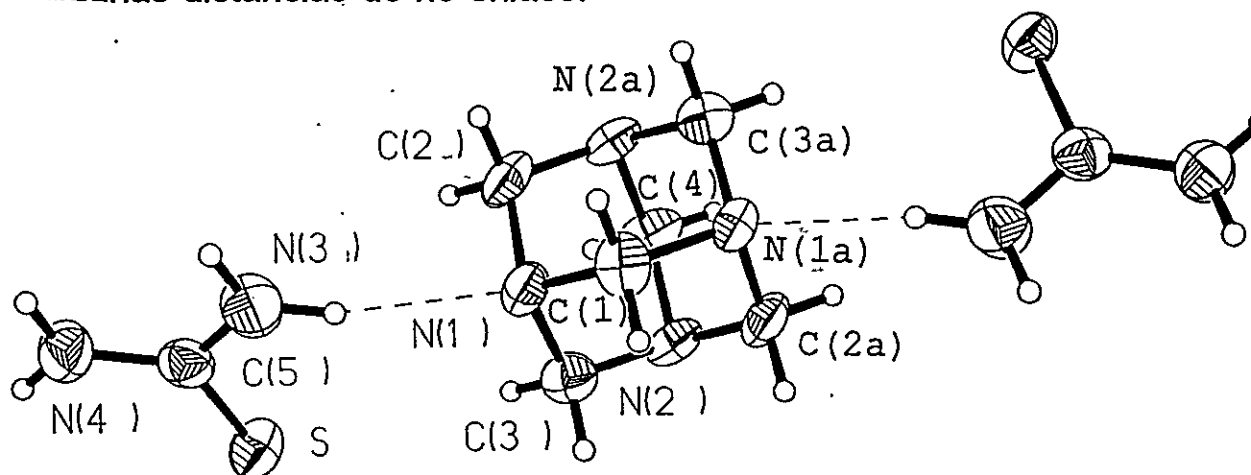


Figura 3. Diagrama *ORTEP* de HMTA-(2tiourea). Las moléculas de tiourea y hexametilentetramina se encuentran asociadas regularmente. Cada hexametilentetramina está unida a dos moléculas de tiourea diferentes a través de puentes de hidrógeno ($N_{\text{matriz}}(3)\text{-H}\dots N_{\text{huésped}}(1) = 3.073 \text{ \AA}$).

La estructura corresponde a un ordenamiento supramolecular laminar de moléculas de tiourea, en cuyas láminas se intercalan las moléculas de hexametilentetramina como lo muestra la Figura 4.

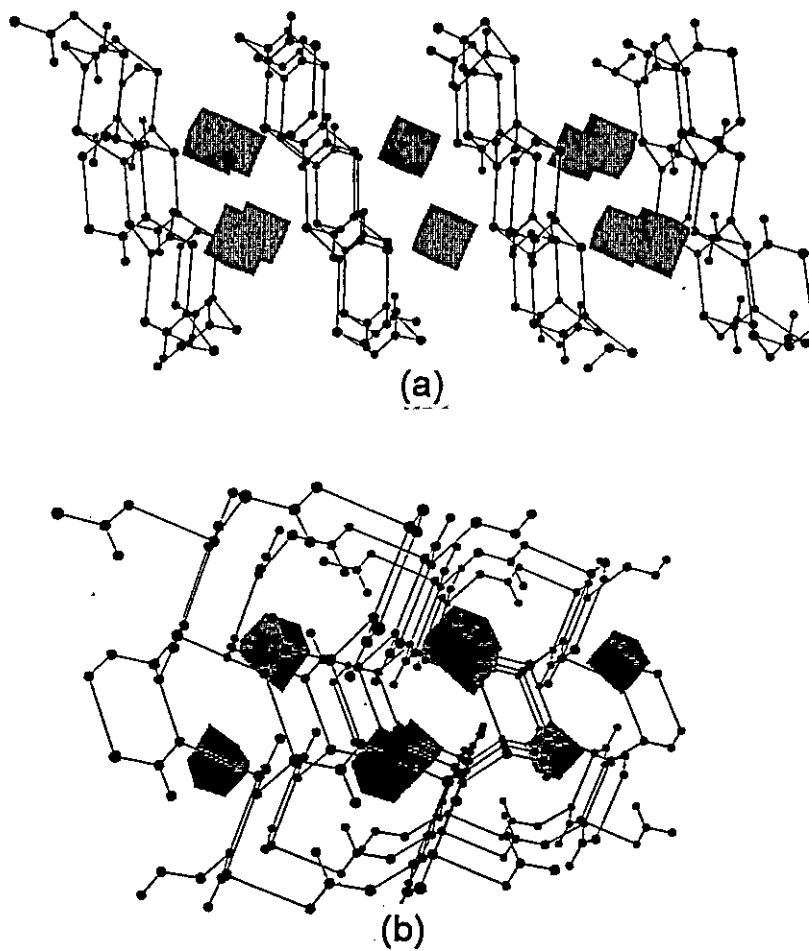


Figura 4. Estructura supramolecular de HMTA-(2tiourea). Ilustración del ordenamiento de tiourea laminar y la intercalación de las moléculas de hexametilentetramina. (a) Vista en la dirección de las láminas. (b) Vista perpendicular al plano de las láminas. Las moléculas de hexametilentetramina son representadas por poliedros.

En la siguiente Tabla se presentan los parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace de este compuesto. Las posiciones atómicas y factores térmicos se entregan en Tabla 2 del Apéndice.

Tabla 2. Parámetros estructurales del compuesto HMTA-(2tiourea) y otra información relacionada con el refinamiento de la estructura cristalina.

Grupo espacial	C2/c		
Parámetros de red	a=18.424(4)Å, b=8.39(2)Å, c=9.485(11)Å; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=109.85(3)^\circ$		
no. de reflexiones únicas con $I > 4\sigma(I)$	548		
R	0.0514		
Longitud de enlace (Å)			
S-C(5)	1.708(1)	N(3)-C(5)	1.334(1)
N(4)-C(5)	1.323(1)	N(1)-C(2)	1.471(1)
N(1)-C(3)	1.479(1)	N(1)-C(1)	1.483(1)
N(2)-C(3)	1.474(1)	N(2)-C(4)	1.474(1)
N(2)-C(2A)	1.471(1)	C(2)-N(2a)	1.471(1)
C(4)-N(2A)	1.474(1)	C(1)-N(1A)	1.483(1)
Angulo de enlace ($^\circ$)			
C(2)-N(1)-C(3)	108.1(1)	C(2)-N(1)-C(1)	107.9(1)
C(3)-N(1)-C(1)	107.6(1)	C(3)-N(2)-C(4)	107.9(1)
C(3)-N(2)-C(2a)	107.3(1)	C(4)-N(2)C(2A)	107.8(1)
S-C(5)-C(3)	119.9(1)	S-C(5)-N(4)	121.3(1)
N(3)-C(5)-N(4)	118.8(1)	N(1)-C(2)N(2A)	113.1(1)
N(1)-C(3)-N(2)	112.8(1)	N(2)-C(4)N(2A)	113.1(1)
N(1)-C(1)-N(1A)	111.8(1)		

La forma de los espacios intramoleculares y la estructura laminar puede visualizarse de mejor manera en la ilustración de la Figura 5.

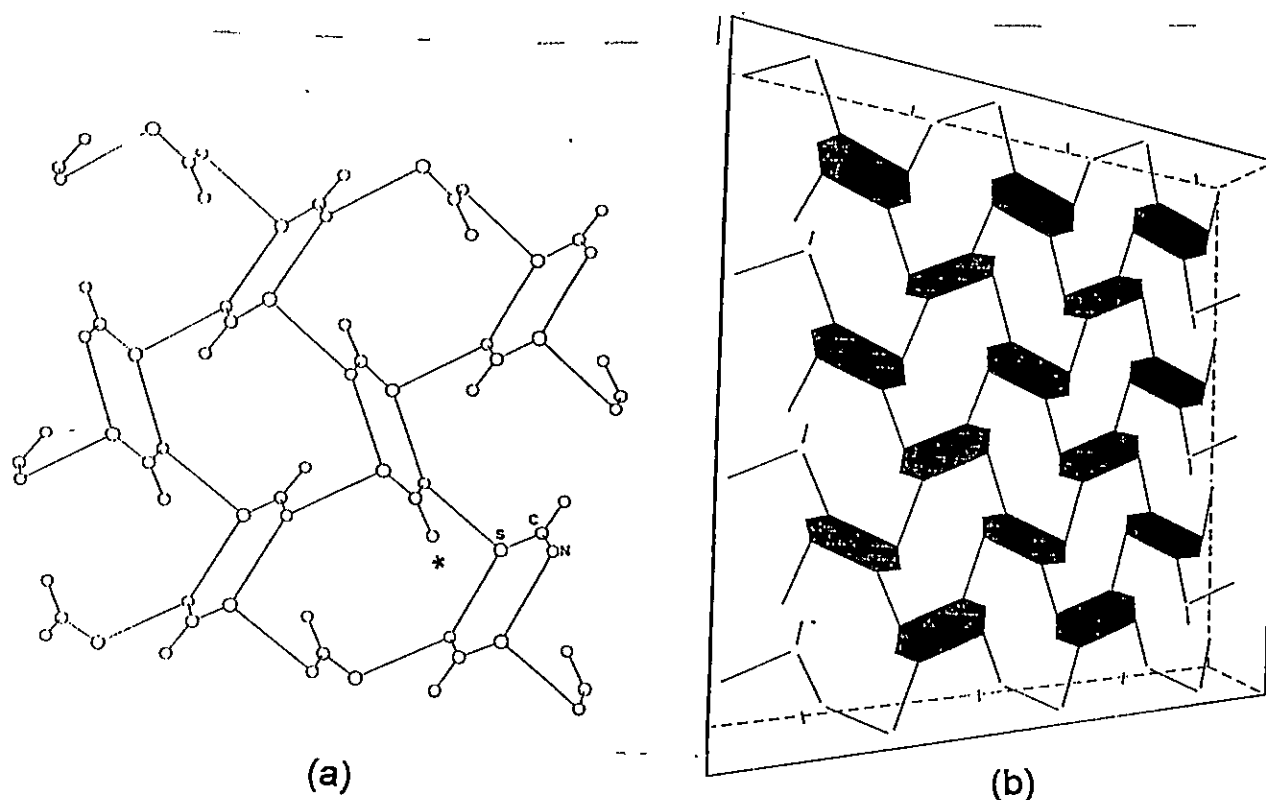


Figura 5. Dos representaciones estructurales de las láminas de la tiourea matriz para el compuesto HMTA-(2tiourea). En (b) la unidad dimérica básica esta representada por hexágonos.

La unidad básica de este tipo de matriz la constituye un dímero formado por dos moléculas de tiourea unidas entre sí a través de puentes de hidrógeno vía sus protones N-H cis al átomo de azufre como se ilustra en la Figura 6. Tanto las moléculas de tiourea como los dímeros son especies prácticamente planares (desviación promedio de los átomos a la planaridad, aproximadamente 0,002 Å).

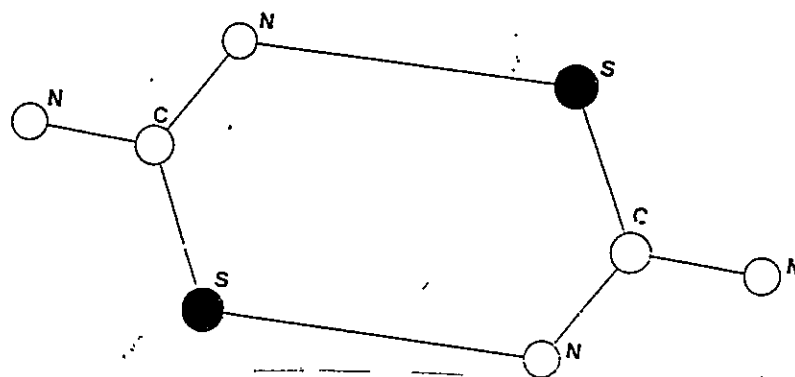


Figura 6. Representación esquemática de la unidad dimérica básica en la estructura de la matriz. Distancia de puentes de hidrógeno (N-H...S) = 3.45 Å.

Cada unidad dimérica se une mediante puentes de hidrógeno a otras cuatro orientadas perpendicularmente para formar una superficie zig-zag como lo muestra la Figura 5. Un protón de uno de los grupos NH_2 señalado con * en la Figura 5, no participa en la formación de la red de tiourea. Debido a la geometría del sistema el otro protón de ese mismo grupo queda dirigido directamente hacia la cavidad en donde están localizadas las moléculas huéspedes.

De esta manera las moléculas huéspedes de hexametilentetramina se localizan en los espacios interlaminares definidos por las superficies zig-zag de las moléculas de tiourea antes descritas. Cada molécula de amina está unida mediante puentes de hidrógeno a dos moléculas tiourea del pliego adyacente conduciendo de esta manera a la estructura sólida periódica.

DABCO-(2tiourea)

Se realizó una determinación estructural completa de este compuesto mediante difracción de rayos-x de monocristal [4]. La Figura 7 muestra una representación *ORTEP* y algunas distancias de no enlace relevantes.

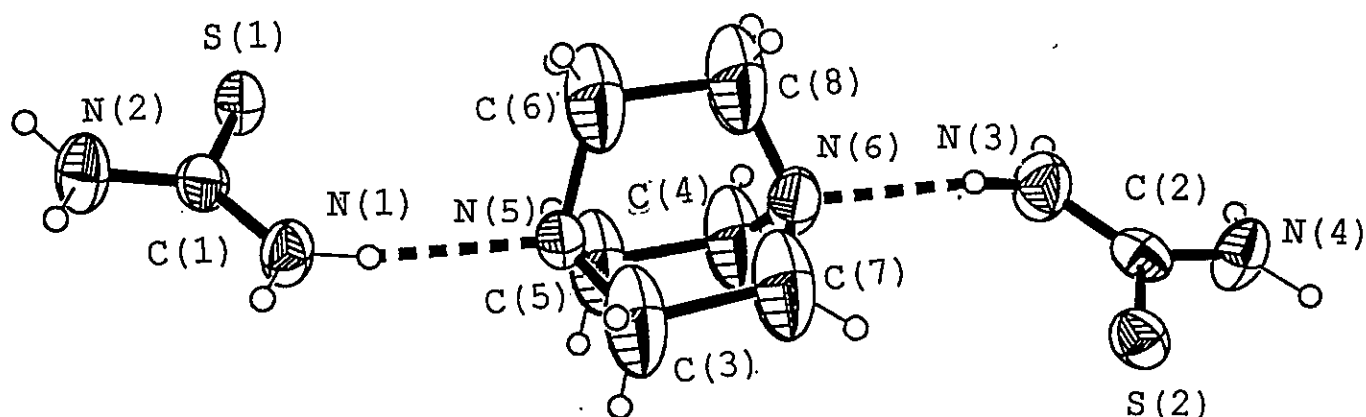


Figura 7. Diagrama *ORTEP* de DABCO-(2tiourea). Cada una de las moléculas de DABCO está unida a dos moléculas de tiourea a través de puentes de hidrógeno ($N_{matriz}(1)-H...N_{huésped}(5) = 3,055 \text{ \AA}$).

La estructura corresponde a un ordenamiento supramolecular laminar de tiourea en cuyo interior son intercaladas las moléculas de DABCO como lo muestra la Figura 8.

Parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 3. Posiciones atómicas y factores térmicos se entregan en Tabla 3 del Apéndice.

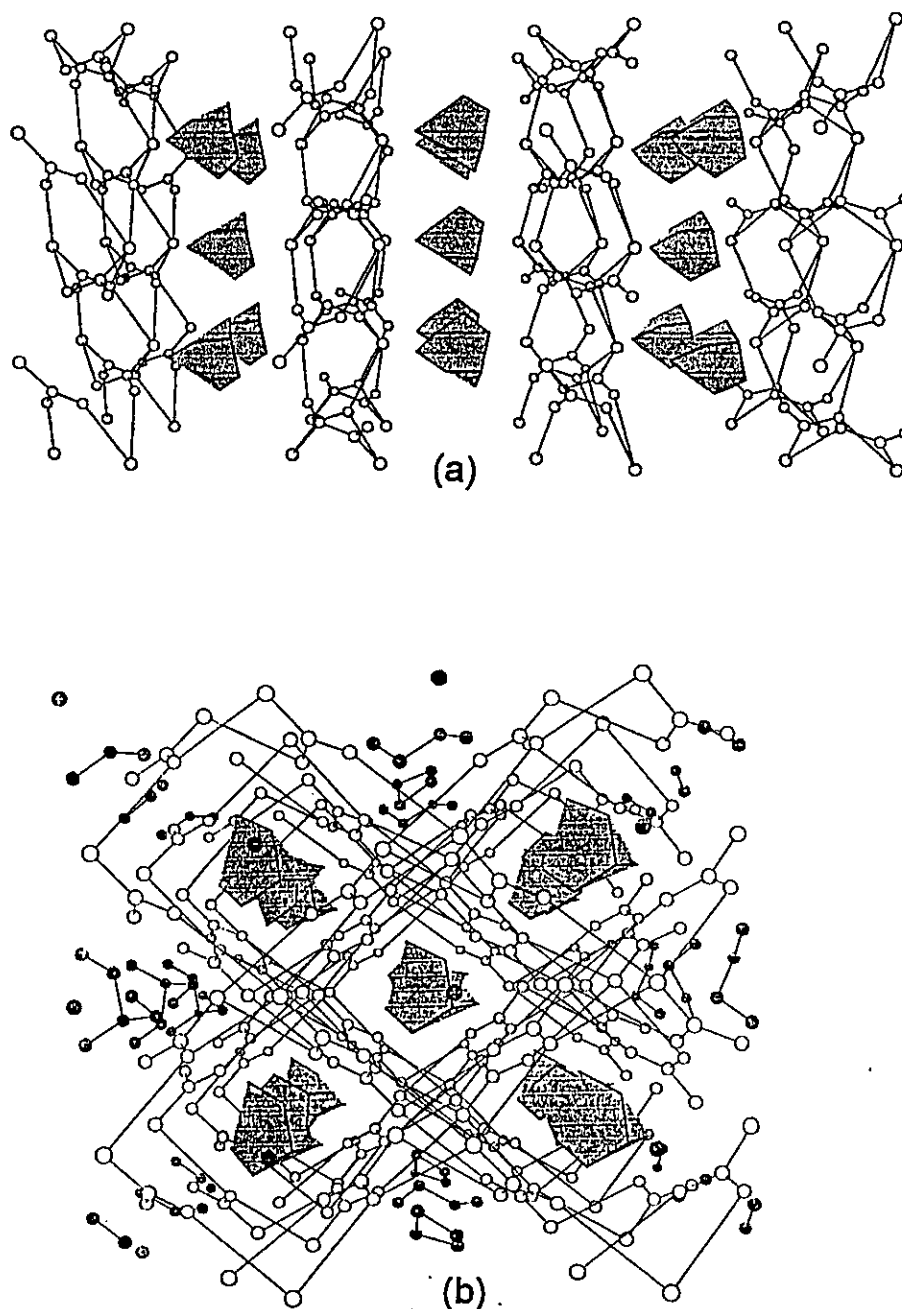


Figura 8. Estructura supramolecular de DABCO-(2tiourea) mostrando el ordenamiento laminar de las moléculas de tiourea en donde las moléculas huéspedes DABCO se encuentran intercaladas. (a) Vista en el plano direccional de las láminas. (b) Vista perpendicular al plano de las láminas.

Tabla 3. Parámetros estructurales y otra información relacionada con el refinamiento de la estructura cristalina de DABCO-(2tiourea).

Grupo espacial	C/c		
Parámetros de red	$a=9.680(3)\text{Å}$, $b=7.870(3)\text{Å}$, $c=18.254(6)\text{Å}$; $\beta=95.27(3)^\circ$		
no. de reflexiones únicas con $I > 2\sigma(I)$	919		
R	0.055		
Longitud de enlace(Å)			
S-C(5)	1.708(1)	N(3)-C(5)	1.334(1)
N(4)-C(5)	1.323(1)	N(1)-C(2)	1.471(1)
N(1)-C(3)	1.479(1)	N(1)-C(1)	1.483(1)
N(2)-C(3)	1.474(1)	N(2)-C(4)	1.474(1)
N(2)-C(2A)	1.471(1)	C(2)-N(2a)	1.471(1)
C(4)-N(2A)	1.474(1)	C(1)-N(1A)	1.483(1)
Angulo de enlace (°)			
C(2)-N(1)-C(3)	108.1(1)	C(2)-N(1)-C(1)	107.9(1)
C(3)-N(1)-C(1)	107.6(1)	C(3)-N(2)-C(4)	107.9(1)
C(3)-N(1)-C(1)	107.3(1)	C(4)-N(2)C(2A)	107.8(1)
S-C(5)-C(3)	119.9(1)	S-C(5)-N(2A)	121.3(1)
N(3)-C(5)-N(4)	118.8(1)	N(1)-C(2)C(2A)	113.1(1)
N(1)-C(3)-N(2)	112.8(1)	N(2)-C(4)N(2A)	113.1(1)
N(1)-C(1)-N(1A)	111.8(1)		

La forma de las láminas y de los espacios intramoleculares se pueden apreciar en la Figura 9.

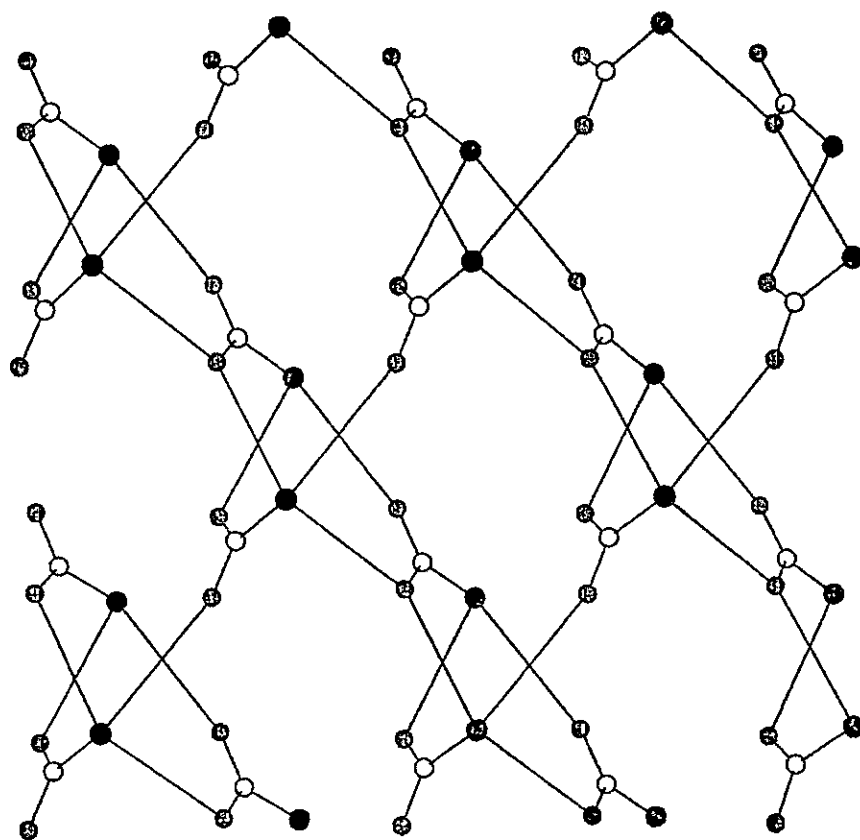


Figura 9. Representación de la estructura laminar de la matriz tiourea en el compuesto DABCO-(2tiourea).

La unidad básica es un anillo de siete centros formado por dos moléculas de tiourea unidas por puentes de hidrógeno a través los protones N-H cis al átomo de azufre. El séptimo centro es un átomo de azufre de una molécula de tiourea orientada perpendicularmente respecto a las anteriores, como se muestra en la Figura 10.

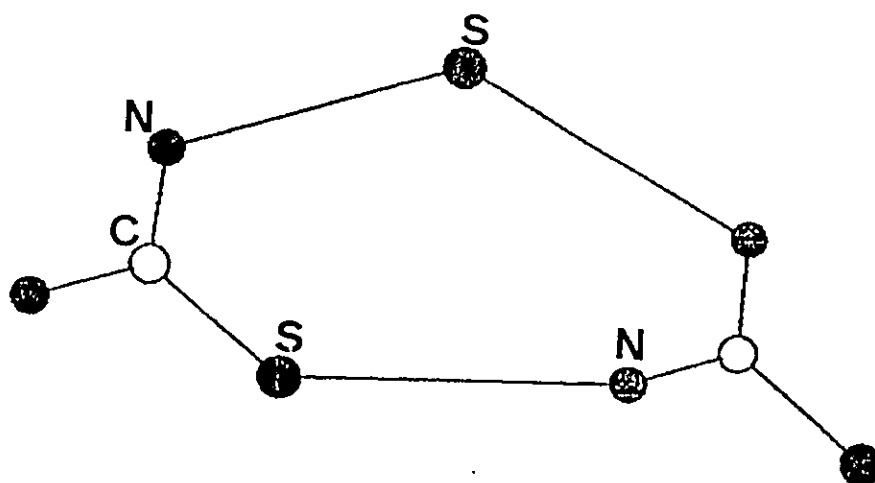


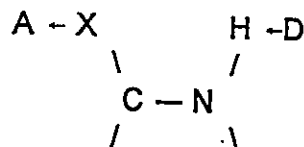
Figura 10. Representación esquemática de la unidad dimérfica básica del compuesto de inclusión DABCO-(2tiourea). Distancia N-H...S = 3.45 Å.

Esa unidad genera cintas planares que se unen a otras orientadas paralelamente. Uno de los protones de un grupo NH_2 , Figura 9, no participa en la formación de la red de tiourea. Sin embargo, debido a la geometría del sistema, un protón de otro grupo ONH_2 queda dirigido directamente hacia la cavidad donde se localiza la especie huésped. La molécula huésped DABCO queda entonces intercalada al unirse a dos moléculas de tiourea mediante puentes de hidrógeno.

Efecto del Medio

Los espectros de ^{13}C CP MAS-RMN de los sólidos antes descritos muestran un patrón similar al de la amina pura, disuelta en cloroformo o tetracloruro de carbono (excepto para los compuesto con HMTA y DABCO, según se discutirá mas abajo), y una línea de resonancia extra, relativamente ancha (ancho de línea de 140-200 Hz) alrededor de 180-182 ppm correspondiente al átomo de carbono de la matriz tiourea. Valores similares de desplazamientos químicos se han encontrado en los compuestos de inclusión de tiourea con hidrocarburos. Nuestras mediciones de ^{13}C -RMN de tiourea cristalina pura (ortorómbica) y disuelta en CDCl_3 (10% p/v) muestran líneas de resonancia a 180.8 y 184,5 ppm, respectivamente.

La influencia de los puentes de hidrógeno sobre los desplazamientos químicos de ^{13}C se puede entender, en general, mediante el efecto electrónico sigma [5] que puede describirse a través del siguiente esquema:



Este muestra un desplazamiento de carga producido por solventes dadores (D) o aceptores (A) mediante asociación por puentes de hidrógeno. Interesantes son los desplazamientos químicos de ^{13}C de algunas estas aminas insertas en tiourea, pues corresponderían a aminas libres o a aminas disueltas en un medio mas inerte que CDCl_3 o CCl_4 , por lo que los canales de tiourea, se comportarían en estos casos como cavidades de van der Waals perfectas [6].

Tabla 4. Corrimientos químicos de ^{13}C CP MAS-RMN (ppm) de las aminas insertas en la matriz tiourea, en soluciones de CDCl_3 (1% p/v^a y saturado^b) y CCl_4 .

Compuesto	Medio	Corrimientos Químicos ^{13}C		
		C_α	C_β	C_γ
Q	TU	48.3	27.8	21.7
	CDCl_3^a	47.8	26.8	20.8
	CDCl_3^b	47.3	26.8	20.9
	CCl_4	47.9	27.4	21.3
ABN	TU	52.2	31.0	25.6
	CDCl_3^a	55.8	32.8	25.4
	CDCl_3^b	55.8	32.8	25.3
	CCl_4	54.6	31.6	24.4
DCHA	TU	54,2	36.2	26,5*
	CDCl_3^b	53,2	34.5	26.3 25.4**
DABCO	TU	47.4		
	CDCl_3^a	47.4		
	CDCl_3^b	47.4		
	CCl_4	47.9		
HMTA	TU	74.0 75,8***		
	CDCl_3	74.9		
	CDCl_3	74.9		
	CCl_4	75.8		

*C3 y C4**, C4, *** Doblete de intensidad 2:1

De acuerdo al concepto de hibridación isovalente [6], la interacción del átomo de nitrógeno básico de quinuclidina con un solvente ácido debería inducir a un incremento del carácter-s de los orbitales híbridos de C_{α} produciendo un corrimiento a mayor campo en ^{13}C -RMN. El corrimiento químico, relativamente bajo, correspondiente al C_{α} de la quinuclidina confinada en los canales de la matriz de tiourea es indicativo de la baja interacción matriz-huésped, lo que es válido también para el huésped de DCHA. Los valores de los corrimientos químicos de DABCO incluido en tiourea son similares a los encontrados en CDCl_3 y algo menores que en CCl_4 indicando que las interacciones matriz-huésped en este caso son mayores que las antes mencionadas. Un argumento similar se puede aplicar para los compuestos HMTA-(2tiourea) y ABN-(3tiourea).

Dinámica del Huésped

La noción de grupos funcionales y escalas de reactividad son el fundamento sobre el cual los químicos orgánicos racionalizan y sistematizan las reacciones. En la química supramolecular, que se preocupa de la organización de moléculas para obtener un determinado ordenamiento, el grupo funcional cumple un rol fundamental. Pero la carencia de una escala de energías de interacción apropiada tiene como consecuencia que sólo se tenga una noción aproximada de la fortaleza de éstas interacciones débiles [7]. Al respecto, en este trabajo se ha encontrado que la Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico se transforma en una herramienta muy poderosa para describir sistemas supramoleculares

con enlaces de ^{13}C - ^{14}N . Para los núcleos de ^{13}C enlazados directamente a nitrógeno (^{14}N $I=1$), esta técnica entrega, frecuentemente, patrones de polvo que consisten en dobletes de intensidades 1:2 (ó 2:1) debido a la interacción dipolar residual entre ^{13}C - ^{14}N , la cual no se promedia totalmente a cero debido a que el eje de cuantización del núcleo de ^{14}N está inclinado respecto de la dirección del campo magnético estático como una consecuencia de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear de ^{14}N y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo ^{14}N [8, 9]. (ver en apéndice).

La Figura 11 muestra los espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de los huéspedes confinados en la matriz tiourea.

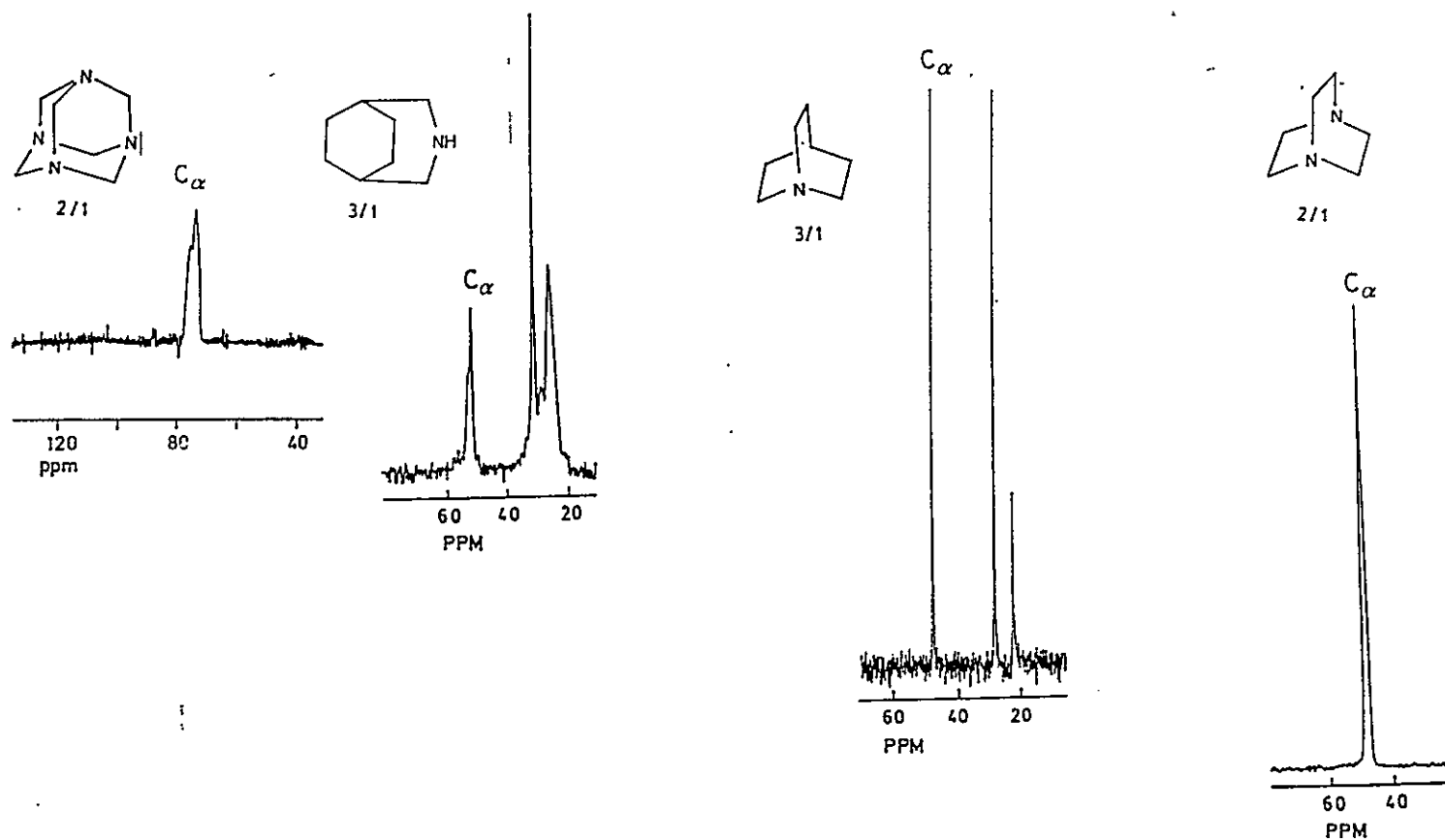
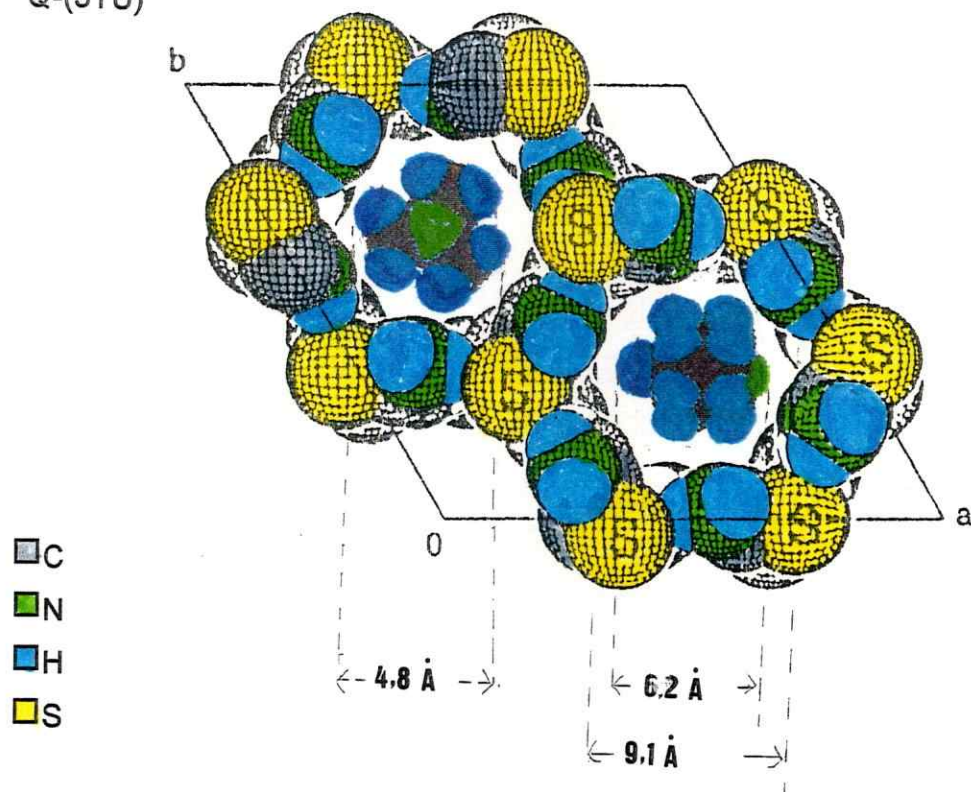


Figura 11. Espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de las aminas huéspedes incluidas en tiourea.

Del espectro del compuesto Q-(3tiourea) se desprende que el gran movimiento de la molécula amina huésped en el interior del canal de la matriz tiourea promedia la interacción entre ^{13}C - ^{14}N a menos de 10 Hz, mostrando el espectro una única línea aguda para el C_α de la amina, no observándose el típico doblete asimétrico. Este efecto es semejante al que produciría una alta simetría de distribución electrónica en torno al átomo de N. En Figura 12 se ilustra la libertad de movimiento del huésped mediante una representación de la

estructura del compuesto a partir de modelos moleculares.

Q-(3TU)



ABN-(3TU)

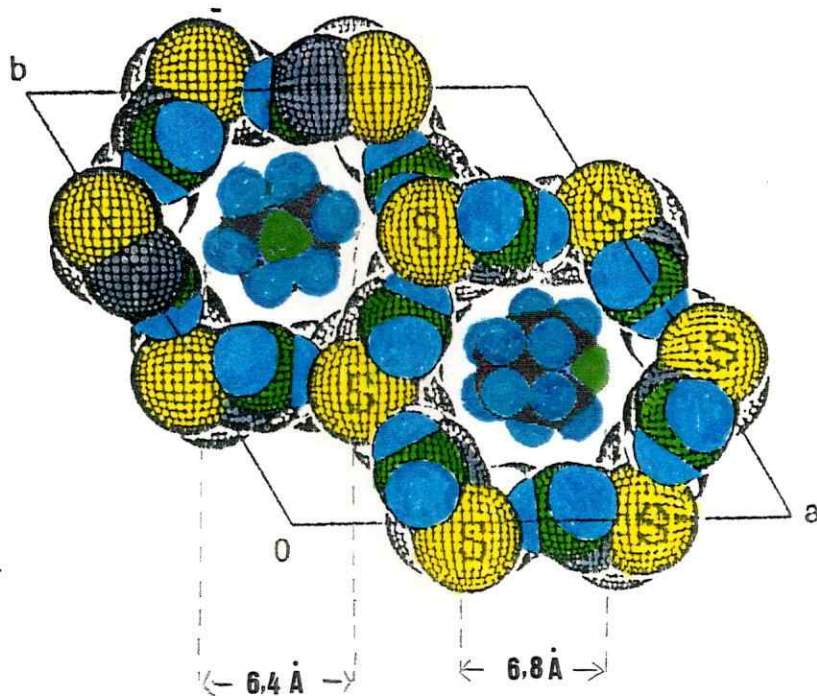


Figura 12. Estructura de los compuestos Q-(3tiourea) y ABN-(3tiourea) y parámetros estructurales calculados en modelos moleculares. (Representación por esferas de van der Waals).

Para el huésped mas simétrico, DABCO, se observa una mayor interacción de ^{13}C - ^{14}N probablemente debido a la formación de puente de hidrógeno matriz-huésped, sin embargo, no se aprecia el doblete, comportamiento similar al que presenta en su estado sólido puro a 355 K mostrando el espectro de ^{13}C CP-MAS una sola señal. El espectro obtenido a temperatura ambiente muestra el típico doblete [8]. El huésped ABN es el que presenta la mayor interacción respecto de los otros clatratos típicos observándose un incipiente doblete para el C_α de la amina. Esto puede explicarse por el mayor tamaño de la amina que produce una mayor restricción de su movimiento como lo muestra la Figura 12 o a la presencia de puentes de hidrógeno presentes entre matriz-huésped, anteriormente comentado.

El compuesto HMTA-(2TU), presenta la mayor interacción residual dipolar. El espectro de ^{13}C CP MAS-RMN de este compuesto muestra para su átomo de carbono C_α (seis átomos de carbono equivalentes) un doblete de intensidades 2:1 con un acoplamiento de 249 Hz. En este compuesto, en contraste con los compuestos de inclusión clatratos típicos, hay puentes de hidrógenos extra entre la matriz y el huésped y estos serían la causa dominante de la restricción del movimiento de la amina, lo que produce un mayor desdoblamiento dipolar residual en los espectros de ^{13}C MAS-RMN.

Se puede concluir que la interacción residual dipolar ^{13}C - ^{14}N de las moléculas amina huéspedes se puede modular por el movimiento de éstas que es dependiente principalmente de la existencia y fortaleza de puentes de hidrógeno huésped-matriz, teniendo presente el aporte del factor de asimetría η [7] (ver apéndice). Así CP-MAS entrega información acerca de la dinámica del huésped y de la

simetría del campo eléctrico a través del acoplamiento dipolar ^{13}C - ^{14}N residual.

Tabla 5. Desdoblamiento dipolar residual en los espectros de ^{13}C MAS-RMN de las moléculas aminas huéspedes incluidas en tiourea.

Compuesto de Inclusión	$\Delta\nu$ (Hz)
Q-(3TU)	$> 10^*$
ABN-(3TU)	171**
DCHA-(6TU)	$> 25^*$
HMTA-(2TU)	249
DABCO-(2TU)	$> 80^*$

* Ancho medio de línea

** Obtenido por deconvolución

Propiedades Conformacionales del Huésped DCHA

El compuesto de inclusión de tiourea con dicitclohexilamina tiene un interés particular debido que se ha demostrado que los ciclohexanos-monohalogenados confinados en tiourea tienden a exhibir una conformación no característica [9, 10]. Se conoce que estas especies presentan generalmente un equilibrio de las conformaciones axial y ecuatorial respecto de las orientaciones del sustituyente con una conformación de silla del anillo ciclohexilo en ambos casos. En fases líquida y vapor estas especies presentan un exceso del conformero ecuatorial mientras que en sólido, a temperaturas suficientemente bajas o a altas presiones exhiben solamente esta conformación. Sin embargo, cuando se incluyen ciclohexanos halogenados en los canales de la tiourea matriz presentan predominantemente la conformación axial. El espectro de

^{13}C -MAS RMN del compuesto DCHA-(6tiourea) (Figura 13), muestra de manera diferente que las líneas correspondientes a los átomos de

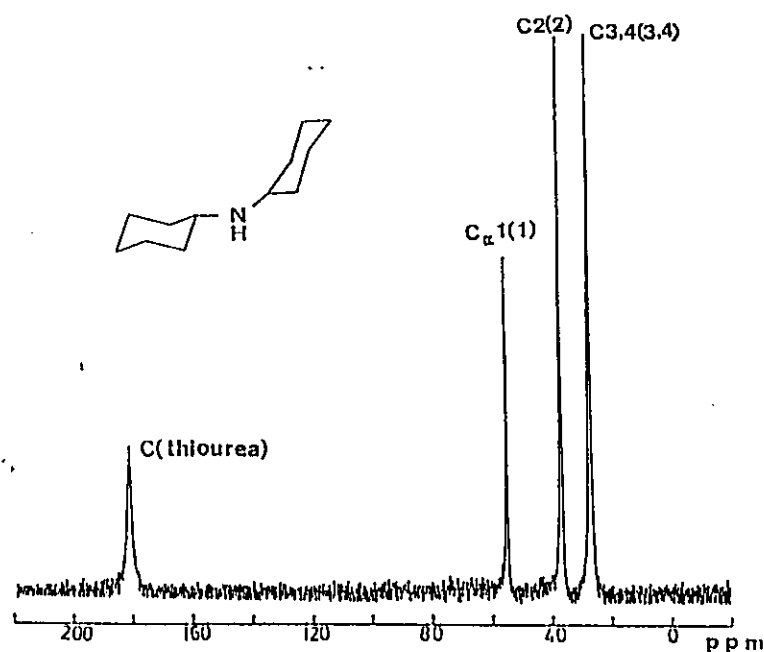
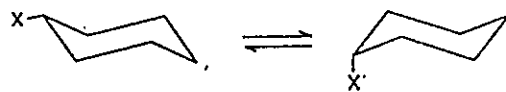


Figura 13. Espectro de ^{13}C -MAS RMN del compuesto DCHA-(6tiourea)

carbono C3 y C4 de los anillos ciclohexilo se encuentran no resueltas lo que podría indicar una rápida conversión del anillo en sus conformaciones silla-silla [11].



Estabilidad Térmica de los Compuestos

Un estudio mediante análisis térmico diferencial y análisis térmico gravimétrico revela que la matriz, en todos estos compuestos, no descompone antes de fundir, mostrando los termogramas un único pico debido a la desintegración y fusión del compuesto, observándose

solamente una pérdida parcial de huésped de aproximadamente un 25 % (ver termograma en Apéndice). En cambio, los compuestos de inclusión con hidrocarburos presentan un pico de desintegración total del compuesto antes de fundir [11].

Materiales y Métodos

Reactivos de Partida

Tiourea (Merck p.a.), quinuclidina (Aldrich p.a.), hexametilentetramina (Merck p.a.), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (Aldrich p.a.), 3-azabicyclo[3.2.2]nonano y metanol (Merck p.a.) son disponibles comercialmente y fueron usados tal cual se recibieron.

Síntesis de los Compuestos de Inclusión

Los compuestos se prepararon mezclando soluciones de amina y de tiourea en metanol con posterior evaporación lenta de solvente a temperatura ambiente. Las relaciones estequiométricas amina:tiourea utilizadas fueron algo mayor que las esperadas para dichos productos. Después de aproximadamente 48 horas se separaron cristales prismáticos hexagonales, excepto para los compuestos con HMTA y DABCO que dieron cristales con forma de láminas hexagonales (Figura 14) y que fueron lavados con metanol frío y secados a vacío por aproximadamente 12 horas.



Relación estequiométrica utilizada en la preparación de los productos. Los reactivos fueron disueltos hasta completar 50 ml de solución.

Compuesto	m moles de tiourea	m moles de amina
DCHA-(6tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (1,3 ml)
ABN-(3tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,82 g)
Q-(3tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,73 g)
DABCO-(2tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,72 g)
HMTA-(2tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,92 g)

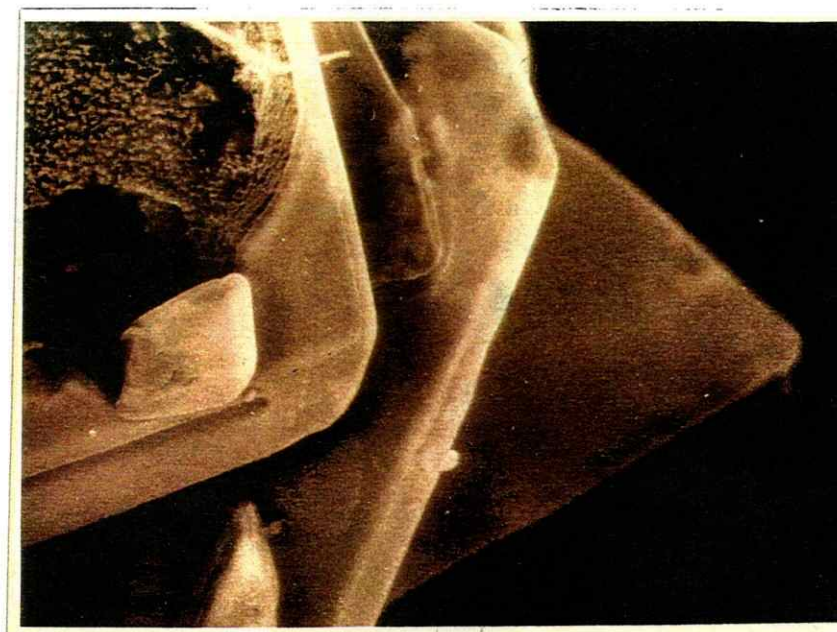


Figura 14. Micrografía de cristales del compuesto HMTA-(2tiourea).

Técnicas Instrumentales

Análisis Elemental

Las relaciones estequiométricas se determinaron tanto por microanálisis elemental de C, N, H en un microanalizador elemental

Perkin Elmer 240C como por espectroscopía ^1H -RMN en soluciones de dimetilsulfóxido- d_6 .

Compuesto	Experimental %			Teórico %		
	C	N	H	C	N	H
DCHA-(6tiourea)	33,86	27,73	7,73	33,82	28,51	7,20
ABN-(3tiourea)	37,33	25,72	7,69	37,11	25,18	7,57
Q-(3tiourea)	35,00	28,73	7,59	35,31	28,36	7,36
DABCO-(2tiourea)	36,21	32,00	7,50	36,12	31,62	7,53
HMTA-(2tiourea)	33,13	37,97	7,78	32,86	38,32	7,89

Microscopía Óptica

Todos los productos fueron examinados y caracterizados por microscopía óptica polarizada (Microscopio Rossbach provisto de polarizadores) y Microscopía Electrónica de Barrido (Microscopio Philips EM 300).

Resonancia Magnética Nuclear en Solución

Los espectros de ^1H -RMN de alta resolución se midieron en un espectrómetro Bruker AMX-300.

Resonancia Magnética Nuclear en Sólido de Rotación en Angulo Mágico.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de

Rotación en Angulo Mágico por el método de Polarización Cruzada (CP-MAS) se midieron en un Espectrómetro Bruker MSL-100 a una frecuencia de 100,63 MHz para ^{13}C . El número de acumulaciones varió entre 200 y 1200, con pulsos de 90° (5.5 μs), tiempo de contacto de 1 ms de polarización cruzada, tiempo de adquisición durante el desacoplamiento de protones de 41 ms y 5 s de relajamiento. Los polvos policristalinos se agitaron a una frecuencia de 4 KHz usando una sonda Bruker CP-MAS. Los corrimientos químicos son relativos a tetrametilsilano (TMS), determinados con el uso de estándares internos.

Difracción de rayos X de Muestras Policristalinas

Los difractogramas de rayos-X de polvos policristalinos se midieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu-K_α (40 KV y 30 mA), provisto de un monocromador de grafito ($\lambda=1.5418$ Å) a 298 K. El rango de medida fue de $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Todas las muestras fueron molidas hasta polvo fino en orden a reducir la probabilidad de que los microcristales presentasen una orientación preferencial.

Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico

Los ATD y ATG se realizaron en un analizador STA 409 NETZSCH con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en el rango de temperatura ambiente y 220°C

Difracción de Rayos-X de Monocristal

Determinación de las Estructuras Cristalinas.- Las mediciones fueron realizadas en un difractómetro de rayos-X Siemens R3m/v usando un monocromador de grafito para radiación MoK_α . Las intensidades fueron corregidas por el factor de polarización de Lorenz, pero no por absorción. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinadas por el método mínimos-cuadrados full-matrix, usando un programa Siemens SHELXTL-PLUS (PC versión 4.2) G.M. Sheldrick, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., 1991. Las posiciones de los átomos de H se calcularon geoméricamente utilizando un modelo riding con factores de temperatura isotrópicos fijos. Los factores de scattering atómicos, corrección de dispersión y coeficientes de absorción fueron provistos por las *International Tables for Crystallography* (1992, Vol.C).

Referencias

1. N. Yutronic, G.Gonzalez and P.Jara, Bol. Soc.Chil. Quím., 37, 39 (1992)
2. N. Yutronic, P. Jara, V. Manríquez, G.Gonzalez y O. Wittke, V Congreso Americano de Química Inorgánica, pag 87, Saltillo, México (1995)
3. P. Jara, N. Yutronic, G. González, J. Inc. Phenom. Mol. (manuscrito en preparación)
4. P. Jara, N. Yutronic, G. González, J. Inc. Phenom. Mol. (manuscrito en preparación)

5. K.F. Purcell, J.C. Kotz, Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Company, Philadelphia (1978); G. González, B. Bogdanov, N. Yutronic, J. Manzur, Spectrochim. Acta 1982, **38A**, 591 (1982); G. González, N. Yutronic, N. Spectrochim. Acta, **39A**, 269 (1983); G. González, N. Yutronic, M. Jara, Spectrochim. Acta, **46A**, 1729 (1990).
6. P. Jara, N. Yutronic, G. González, Supramol. Chem. (en prensa)
7. M.D. Hollingsworth, A.R. Palmer, J. Am. Chem. Soc., **115**, 5881 (1993)
8. R.K. Harris, A.C. Olivieri, Magn. Reson. Chem., **24**, 435 (1992); J.F.Haw, R.A. Crook, R.C. Crosby, J. Magn. Reson., **66**, 551 (1986).
9. A.E.A. Aliev, K.D.M. Harris, J. Am. Chem. Soc., **115**, 6369 (1993); J. Roziere, C. Belin, M.S. Lehman, J. Chem. Commun., 388 (1982)
10. E. Gelerinter, Z. Luz, R. Pouko, H. Zimmermann, J. Phys. Chem., **94**, 5391 (1990); Clément, R.; Gourji, M.; L. Guibé, Molec. Phys., **21**, 247 (1971)
11. K. Muller, J. Phys. Chem., **96**, 5733 (1992)

2.1.3 Compuestos de Inclusión de Tiourea con Fosfinas.

Como se mencionó en la primera sección existe un desconocimiento acerca de la inclusión en matrices de tiourea de huéspedes que poseen ciertos grupos funcionales [1,2], constituyendo las fosfinas un tipo potencial de huéspedes. En base a la experiencia alcanzada en los estudios con aminas, acerca de los requerimientos estructurales que deben presentar los huéspedes con grupos funcionales (aminas secundarias o terciarias con sustituyentes cíclicos no aromáticos) [3] se seleccionó la triciclohexilfosfina (TCHF) y la dicitclohexilfenilfosfina (DCHFF), obteniéndose los compuestos de inclusión TCHF-(6TU) y DCHFF-(6TU).

Formación y Aspectos Estructurales del Compuesto de Inclusión

Mediante espectroscopía de ^1H -RMN y difracción de rayos X (ver apéndice) de muestras policristalinas, se determinó la formación de compuestos de inclusión y se encontró que la matriz presente en estos compuestos es la de clatratos típicos de tiourea.

Aunque el tamaño de estas moléculas huéspedes pueden estar cerca a los valores de diámetro de van der Waals conocido en matrices de tiourea, la elasticidad dimensional mostrada en ocasiones por esta matriz [1,2] confirman la factibilidad de inclusión de este tipo de huéspedes.

La inclusión de dicitclohexilfenilfosfina en los canales de la matriz tiourea constituye un hecho novedoso. Como se mencionó anteriormente, moléculas de aminas que poseen grupos aromáticos

no generan compuestos de inclusión. La formación de este nuevo compuesto se explica al analizar la conformación de menor energía de esta molécula. Un estudio realizado en modelos moleculares muestra que el plano del anillo aromático de esta molécula huésped puede ubicarse en la dirección del canal de la matriz, permaneciendo los anillos ciclohexilo expuestos hacia las paredes matriciales para interactuar mediante de fuerzas de van der Waals con la matriz, como se muestra en la Figura 1.

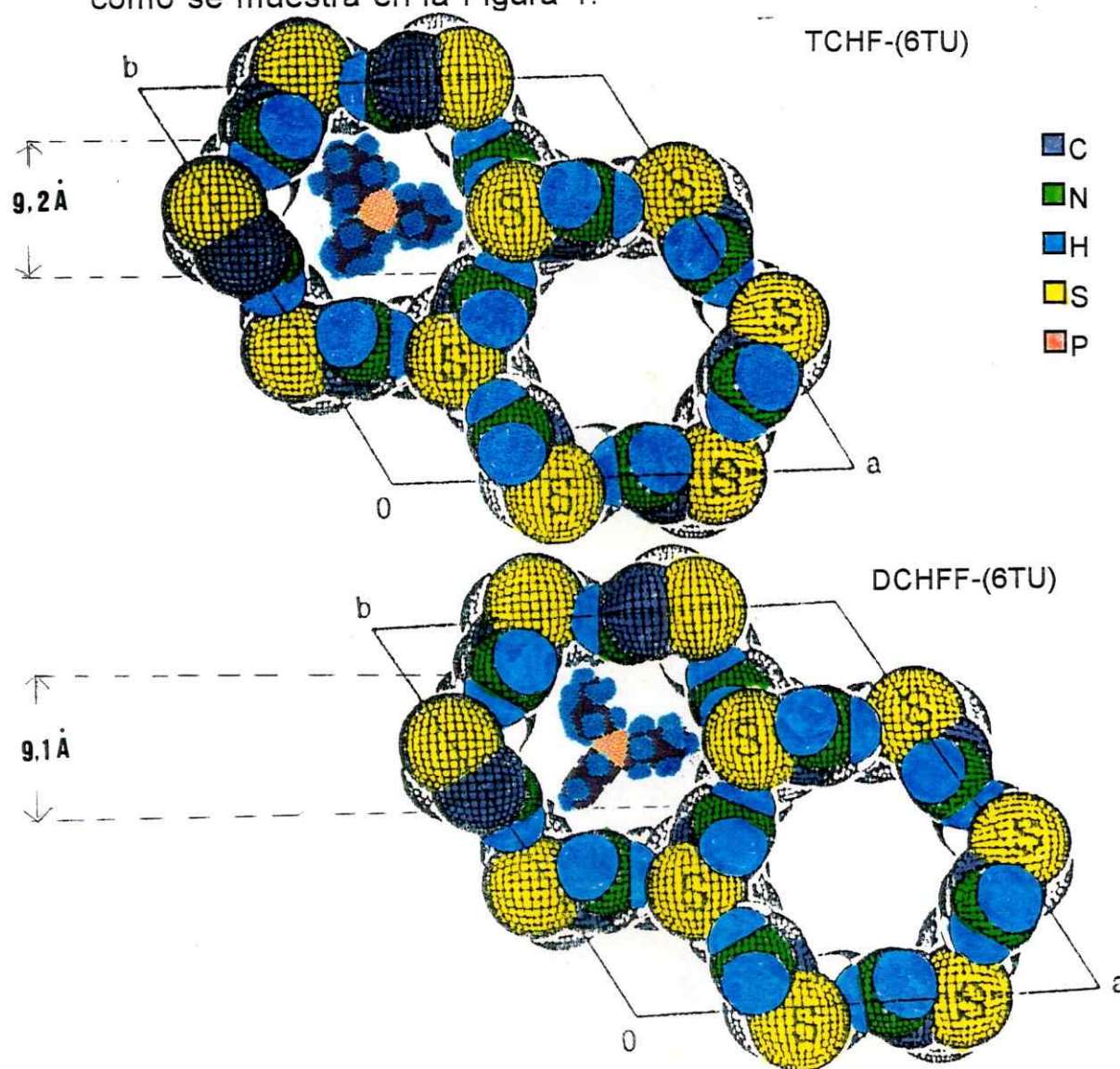


Figura 1. Representación esquemática de la inclusión de triciclohexilfosfina y dicrohexilfenilfosfina en tiourea y parámetros estructurales de estos huéspedes.

Dinámica del Huésped

Lamentablemente y a diferencia de lo que ocurre con los sólidos nitrogenados los núcleos presentes en las fosfinas no presentan una interacción dipolar residual frente a la Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico (^{31}P $I=1/2$), no pudiéndose obtener información acerca de la movilidad de estos huéspedes al interior de la cavidad matricial. Sin embargo, un análisis de modelos moleculares predicen una restricción de movimiento de las moléculas de fosfinas huéspedes. Como se observa en la Figura 1 sólo debería ser posible una rotación en el eje del canal, en la orientación que allí se muestra.

Materiales y Métodos

Reactivos

Triciclohexilfosfina (Aldrich p.a) y dicitclohexilfenilfosfina Aldrich p.a) son disponibles comercialmente y se utilizaron tal como fueron recibidas. La reacción se realizó en metanol (Merck p.a.)

Síntesis de los Compuestos de Inclusión

Cada uno de los compuestos se preparó mezclando soluciones metanólicas de tiourea y fosfina a temperatura ambiente. Las estequiometrías tiourea-fosfina utilizadas fueron algo mayor que la esperada para estos compuestos. Los cristales formados se

recogieron después de aproximadamente 24 horas secándolos al vacío por aproximadamente 12 horas.

Relaciones estequiométricas utilizadas. Los sólidos fueron disueltos hasta completar 50ml de solución.

Compuesto	mmoles de tiourea	mmoles de fosfina
DCHFF-(6 tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (1,80 g)
TCHF-(6 tiourea)	13,1 (1,00 g)	6,5 (1,82 g)

Técnicas Instrumentales

Análisis Elemental

Las relaciones tiourea:fosfina se determinaron tanto por microanálisis elemental de C, H en un microanalizador elemental Perkin Elmer 240C como por espectroscopía ^1H -RMN en soluciones de dimetilsulfóxido d_6 .

Compuesto	% Experimental			% Teórico		
	C	N	H	C	N	H
DCHFF-(6 tiourea)	31,10	22,27	7,02	30,39	22,98	6,98
TCHFF-(6 tiourea)	39,87	22,12	7,13	39,07	22,79	7,73

Microscopía Óptica

Todos los productos fueron examinados y caracterizados por microscopía óptica polarizada (Microscopio Rossbach provisto de polarizadores) y Microscopía Electrónica de Barrido (Microscopio Philips EM 300) encontrándose cristales de morfología hexagonal

pero de calidad no apta para estudios de monocristal.

Resonancia Magnética Nuclear en Solución

Los espectros de RMN de alta resolución de ^1H se midieron en un espectrómetro Bruker AMX-300.

Difracción de rayos X de Muestras Policristalinas

Los difractogramas de rayos-X de polvos policristalinos se midieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu-K_α (40 KV y 30 mA), provisto de un monocromador de grafito ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) a 298 K. El rango de medida fue de $2^\circ > 2\theta > 50^\circ$. Las muestras fueron molidas hasta polvo fino en orden a reducir la probabilidad que los microcristales presentasen una orientación preferencial.

En la construcción de modelos moleculares y minimización de energía se utilizó el programa Alchemy III.

Referencias

1. K. Takemoto, N. Sonoda, Inclusion Compounds of Urea, Thiourea and Seleneurea. Inclusion Compounds, Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, pp. 47-67, Academic Press, New York, vol. 2 (1984)
2. R. Bishop, I. Dance, Top. Curr. Chem., **149**, 137 (1988).
5. N. Yutronic, G. González, P. Jara, Bol. Soc. Chil. Quím., **37**, 39 (1992).

6. Inclusión de Derivados Cíclicos en Tiourea, N. Yutronic, G .
González, P. Jara. XX Congreso Latinoamericano de Química
Libro Resúmenes, Ps-052, p.93 Santo Domingo Rep.
Dominicana, Mayo (1994).

2.2 COMPUESTOS DE INCLUSION TERNARIOS

2.2.1 Una Nueva Matriz Tiourea-Haluro

Ampliando el conocimiento acerca de la versatilidad de la molécula de tiourea en la formación de matrices y tratando de obtener compuestos de inclusión con propiedades de conducción iónica se prepararon nuevos compuestos a partir de tiourea con haluros de quinuclidonio y con complejos de litio con éter 12-corona-4. Se sintetizaron los compuestos: $(\text{Tiourea})_2[(\text{Quinuclidina})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$, $(\text{Tiourea})_2[(\text{Quinuclidina})_2\text{H}]^+\text{Br}^-$, $(\text{Tiourea})[(\text{Quinuclidina})_2\text{H}]^+\text{I}^-$, $(\text{Tiourea})_2[(12\text{-corona}4)\text{Li}]^+\text{I}^-$. Estos fueron caracterizados por análisis elemental, ^1H RMN, espectroscopía de impedancia compleja, difracción de rayos-X de muestras policristalinas. Al compuesto formado por tiourea con cloruro de quinuclidonio se le determinó, además, su estructura completa por difracción de rayos-x de monocristal. Este estudio muestra que la especie formada constituye un nuevo tipo de complejo supramolecular cuya estructura puede ser descrita en términos de la inclusión de diquinuclidonio en una nueva matriz tiourea-haluro con interesantes propiedades conductoras iónicas protónicas anisotrópas [1].

Aspectos Estructurales

La determinación estructural del compuesto $(\text{Tiourea})_2[(\text{Quinuclidina})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$ mediante estudios de difracción de rayos-x de monocristal (Tabla 1) [1] muestra la presencia de una

estructura supramolecular, que puede ser descrita como la de una nueva matriz polianiónica constituida por cadenas de moléculas de tiourea unidas entre si por puentes de hidrógeno. Estas cadenas se unen a su vez a través iones cloruro, formando canales polianiónicos en donde se hospedan los contraiones diquinuclidonio $[Q_2H]^+$.

Tabla 1. Parámetros estructurales y otra información relacionada con el refinamiento de la estructura cristalina de $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$.

Grupo espacial	C2/c		
Parámetros de red	$a=13.355(3)\text{Å}$, $b=11.386(2)\text{Å}$, $c=14.573(3)\text{Å}$; $\beta=99.13(3)^\circ$		
no. de reflexiones únicas con $I > 3\sigma(I)$	2194		
R	0.036		
Longitud de enlace(Å)			
S-C(8)	1.698(2)	N(1)-C(1)	1.485(2)
N(1)-C(6)	1.505(2)	N(3)-C(8)	1.330(2)
N(2)-C(8)	1.479(1)	C(5)-C(4)	1.538(1)
C(2)-C(3)	1.529(3)	C(3)-C(4)	1.522(3)
C(1)-C(2)	1.535(3)	C(3)-C(7)	1.528(2)
C(4)-C(7)	1.535(3)		

Angulo de enlace
(°)

C(5)-N(1)-C(1)	109.8(1)	C(5)-N(1)-C(6)	109.3(1)
C(1)-N(1)-C(6)	109.3(1)	N(2)-C(8)-S	121.4(1)
N(2)-C(8)-N(3)	117.0(2)	N(2)-C(5)-C(4)	110.0(1)
S-C(8)-N(3)	121.7(1)	C(4)-C(3)-C(7)	108.2(1)
C(4)-C(3)-C(2)	108.8(2)	N(1)-C(1)-C(2)	110.8(1)
C(2)-C(3)-C(7)	109.4(1)	C(3)-C(7)-C(6)	108.7(1)
C(3)-C(4)-C(5)	109.4(1)		

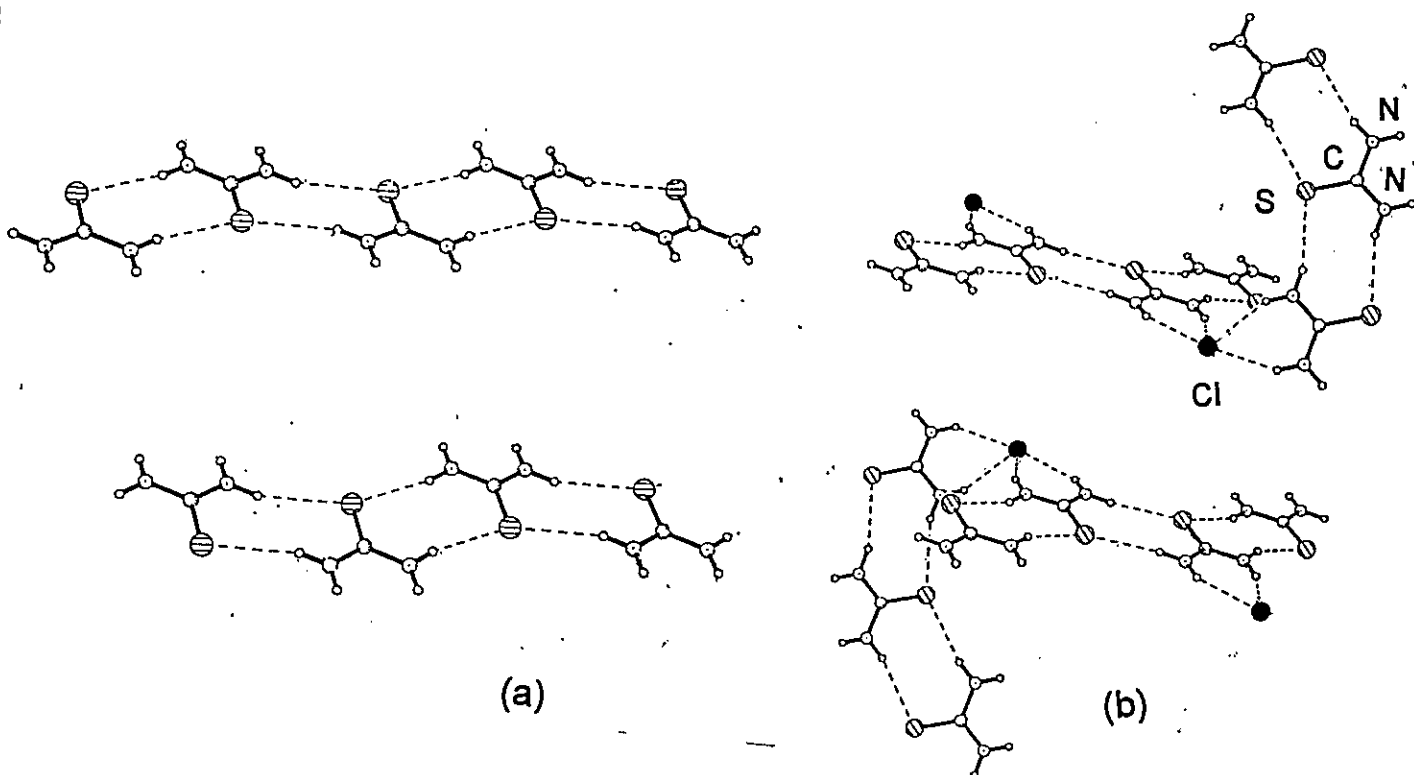


Figura 1. (a) Sección transversal de la estructura de $(TU)_2[(Q)_2H^+]Cl^-$ mostrando solamente las unidades de tiourea que se unen por puentes de hidrógeno para formar cintas prácticamente planas. (b) Unidas a otras orientadas transversalmente, mediante iones cloruro.

Como lo muestra la Figura 1a moléculas de tiourea (prácticamente planares) se encuentran unidas entre si mediante

puentes de hidrógeno a través de los protones N-H cis al átomo de azufre. Esto conduce a la formación de cintas de tiourea, no existiendo ninguna conexión entre estas bandas paralelas, las que están espaciadas entre si en aproximadamente $9,6 \text{ \AA}$. Sin embargo, cada una de estas bandas está unida a otras dos bandas perpendiculares por medio de iones cloruro, Figura 1b. Tal ordenamiento define cavidades con una sección transversal de aproximadamente 137 \AA^2 ($9,6$ por $13,4 \text{ \AA}$), (Figuras 2a y 3) en donde la especie compleja $[\text{Q}_2\text{H}]^+$ se encuentra confinada con una periodicidad de $11,3 \text{ \AA}$, Figura 2b. El complejo $[\text{Q}_2\text{H}]^+$ parece mantenerse en la cavidad matricial solamente por débiles interacciones de van der Waals, puesto que las distancias entre los centros activos del complejo (átomos de N y protones N-H) y átomos de la matriz son todos algo mayores a 3 \AA [2]. Sin embargo, estas interacciones son lo suficientemente fuerte para impedir una libre rotación del catión.

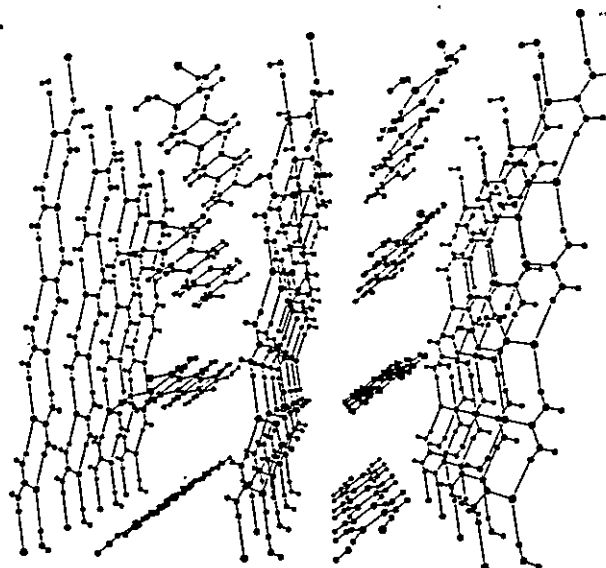


Figura. 2 Sección transversal de la estructura de $(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$ que muestra la cavidades definidas por la red tiourea-cloruro.

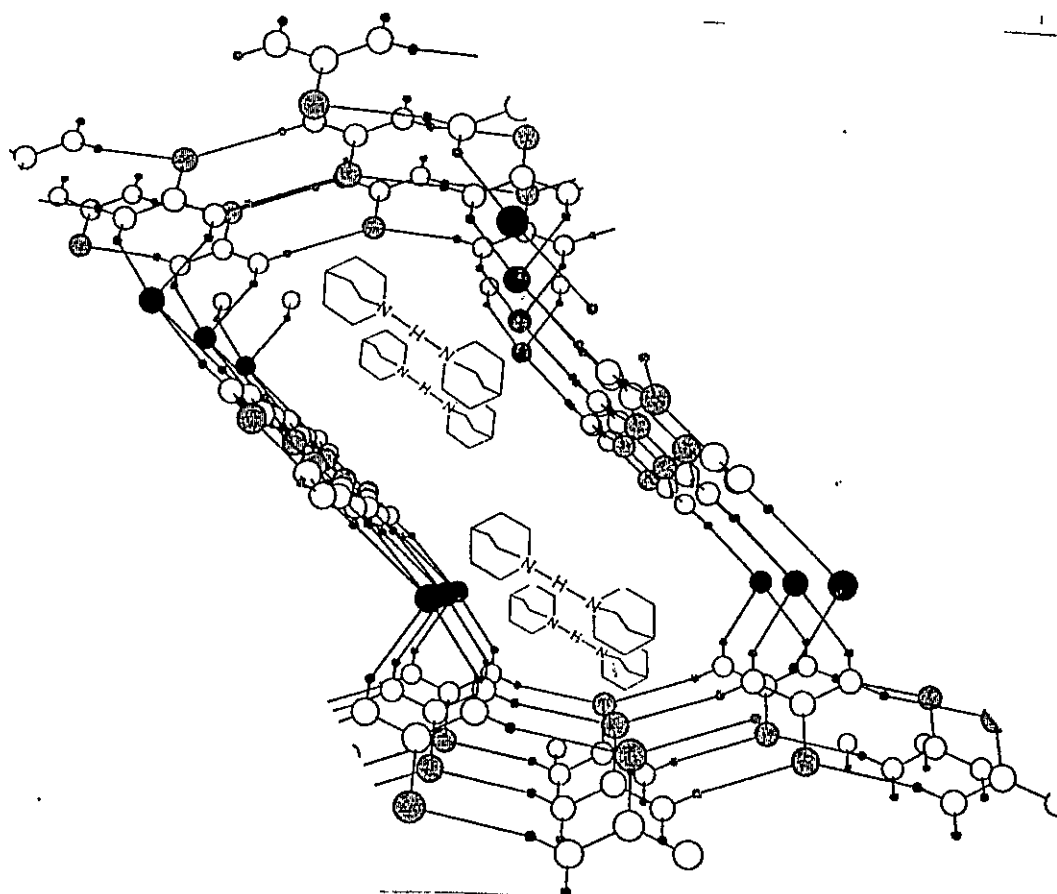


Figura 3. Representación esquemática de la matriz tiourea-cloruro.

La especie huésped $[Q_2H]^+$ corresponde a un aducto de una base heterocíclica con su catión conjugado con un ordenamiento lineal simétrico. La distancia $N...H...N$, considerablemente corta (1,335 Å), obtenida para el compuesto descrito aquí, es similar a la determinada mediante estudios de difracción de neutrones para el compuesto de la sal de perclorato del catión homo conjugado de dinuclidinona ($d(N-H) = 1,317$ Å, ángulo $N-H-N = 175.7^\circ$) [3]. Aunque el átomo de hidrógeno puente en $[Q_2H]^+$ aparece localizado en un centro de simetría cristalográfico, este exhibe un movimiento térmico notablemente mayor en una dirección preferencial. De esta manera el eje principal de la elipsoide forma un ángulo de 150° con la

dirección de N-N. El desplazamiento del protón a lo largo del eje del puente de hidrógeno parece ser indicativo de una disposición desordenada con dos posibles sitios estrechamente espaciados para el hidrógeno puente. Esta delocalización dual del átomo de hidrógeno ha sido predicha para este tipo de sistemas a partir de un estudio *ab initio* para el complejo $[\text{NH}_3\text{-H-NH}_3]^+$ [4], el cual deduce la existencia de un pozo de doble potencial para la transferencia del protón. Por otro lado el análisis vibracional de esta especie hipotética predice absorciones para el modo vibracional de estiramiento simétrico a 668 cm^{-1} y para la vibración de transferencia antisimétrica a 2798 y 1260 cm^{-1} . Esto es concordante con lo encontrado en el espectro IR de $[\text{Q}_2\text{H}]^+$ presente en el compuesto descrito, él que exhibe una banda de absorción relativamente intensa a 667 cm^{-1} , así como un hombro a 2805 cm^{-1} y una débil absorción a 1259 cm^{-1} . Uno de los aspectos mas importantes que presenta este compuesto es su propiedad potencial de transporte de carga anisotrópico. El análisis estructural del compuesto prevee la existencia de dicho fenómeno esperándose una conductividad protónica asimétrica, debido al transporte de carga a través de migración de protones en la dirección del eje del canal, lo que motivó el estudio de conductividad descrito mas abajo.

Los diagramas de polvos de los compuestos $(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Br}^-$, $(\text{TU})[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{I}^-$ y $(\text{TU})_2[(12\text{-Corona-4})\text{Li}]^+\text{I}^-$ muestran que en estos sólidos se encuentra presente solamente la fase del compuesto señalado verificándose la ausencia de tiourea pura (ortorrómbica) y de la fase clatrato que forma la tiourea con quinuclidina [5].

La estequiometría de los compuestos $(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Br}^-$ y $(\text{TU})_2[(12\text{-Corona-4})\text{Li}]^+\text{I}^-$ sugiere una estructura semejante a la del

compuesto $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$ ya descrito, en donde la matriz tiourea - haluro incluye en sus cavidades a la especie compleja. La estequiometría que presenta $(TU)[(Q)_2H]^+I^-$ sugiere una estructura diferente. Esta podría ser comparable a la del único compuesto de esta naturaleza informado en literatura $(TU)[(18\text{-corona-}6)K]^+I^-$ [5] que presenta una estructura en donde una única cinta de tiourea-ioduro interacciona con el complejo que forma el éter 18-corona-6 con K^+ , Figura 4.

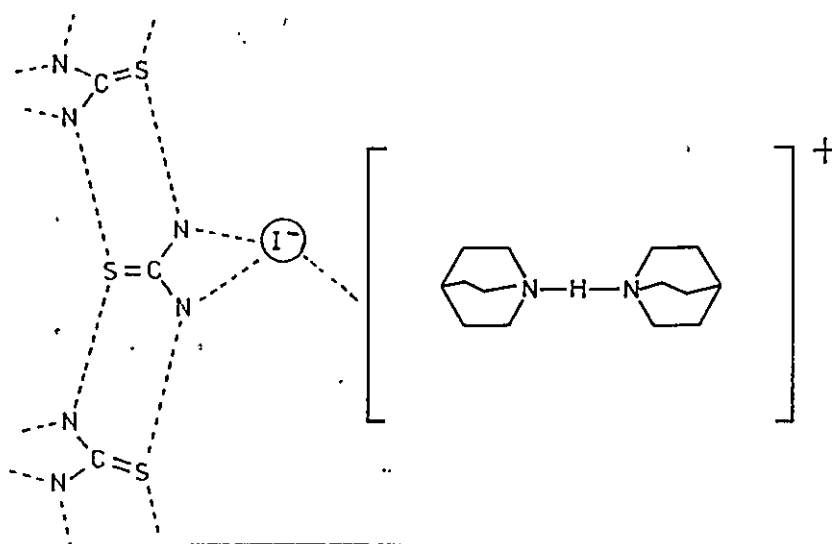


Figura 4. Representación esquemática de la estructura posible del compuesto $(TU)[(Q)_2H]^+I^-$.

Estudios de Conductividad

Se realizaron estudios de conductividad mediante espectroscopía de impedancia compleja en muestras policristalinas de todos estos compuestos ternarios y en monocristales para el compuesto $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$. Lamentablemente la no obtención de

monocristales de calidad y tamaño adecuado no permitieron realizar este último estudio con el resto de los compuestos. Todos presentan propiedades semiconductoras iónicas protónicas para los compuestos con huéspedes de quinuclidonio y de Li^+ para el respectivo compuesto litiado como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Conductividades de compuestos de inclusión de matrices tiourea-haluro.

Compuesto de Inclusión	Conductividad σ (Ωcm) ⁻¹	
	Monocristal	Pastilla
$(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$	1.10 ^{-6*} 5.10 ^{-5**}	2.10 ⁻⁶
$(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Br}^-$		3.10 ⁻⁶
$(\text{TU})[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{I}^-$		4.10 ⁻⁶
$(\text{TU})_2[(12\text{-corona-4})\text{Li}]^+\text{I}^-$		9.10 ⁻⁵

* En el eje del canal, **perpendicular al eje del canal

La mayor conductividad de los compuestos con Br^- y I^- se puede explicar considerando que esos iones mas voluminosos producen mayores defectos en la estructura de los compuestos lo que favorece la movilidad iónica protónica. La alta movilidad conocida del ion litio [8] es consecuente con el valor de conductividad encontrada con el el compuesto litiado. Sin embargo, el desconocimiento de los factores anisotrópicos involucrados en estos sistemas impiden una descripción mas detallada de estas propiedades.

Para el compuesto $(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$ se determinó su energía de activación, 0.7 eV de gap, obtenida de la dependencia de la

conductividad con la temperatura como se muestra en la Figura 5.

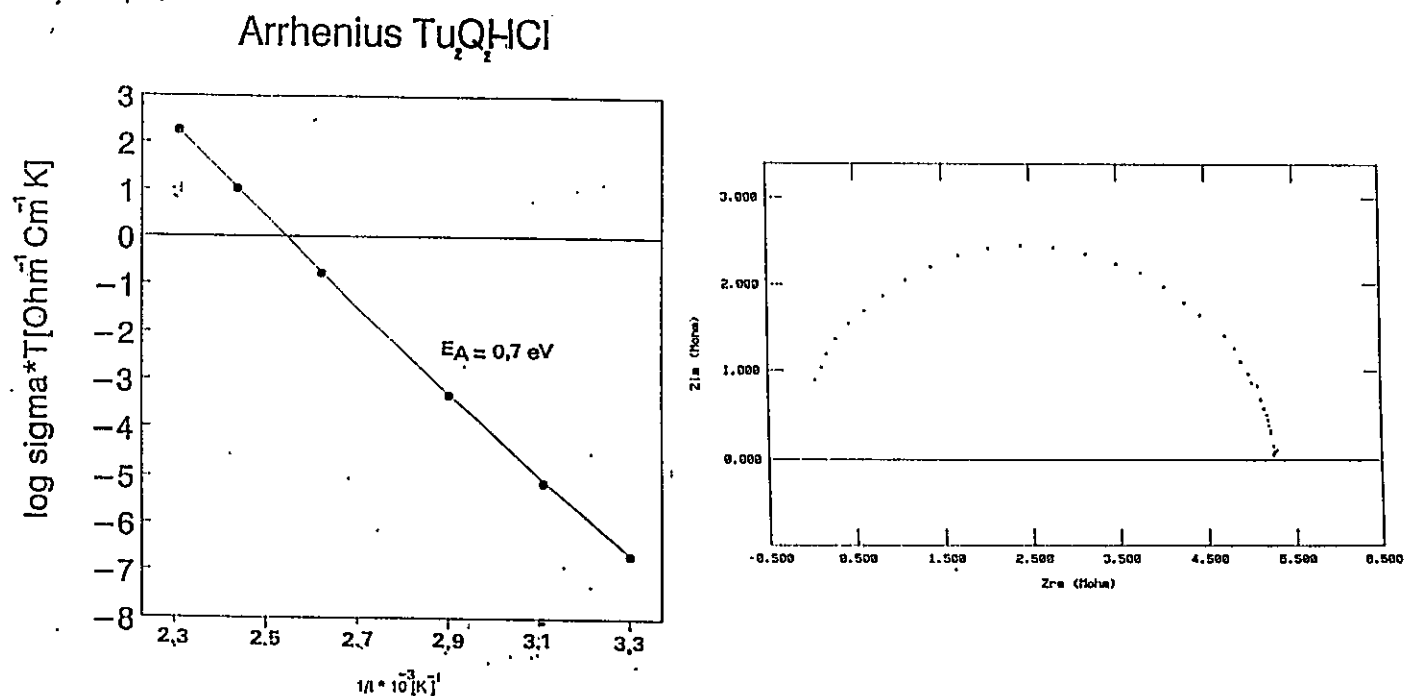


Figura 5. (a) Dependencia de la conductividad iónica con la temperatura absoluta del compuesto $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$. (b) Diagrama de Impedancia a 25 °C.

Como se mencionó mas arriba fue posible obtener cristales suficientemente grandes de este compuesto que permitieron realizar mediciones de las conductividades de dos caras perpendiculares entre sí. El mayor valor de conductividad correspondió a la cara perpendicular al eje del canal que como se explicó en la descripción estructural, corresponde aproximadamente al eje de agitación del protón puente del huésped que se encuentra espaciado regularmente. Así las propiedades de delocalización y consecuentemente migración del protón de $[Q-H-Q]^+$ facilitarían el transporte de carga en esa dirección cristalina. Un monocristal de $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$ constituye de esta manera un *device* semiconductor con posibles aplicaciones en

almacenamiento de información y microelectrónica.

Materiales y Métodos

Reactivos de Partida

Tiourea (Merck p.a.), quinuclidina, quinuclidina.HCl, quinuclidina.HBr, quinuclidina.HI (Aldrich p.a.), metanol (Merck p.a.) 12-corona-4 (Aldrich p.a.), LiI (Aldrich p.a.), fueron disponibles comercialmente y fueron usados tal como se recibieron.

Síntesis de los Compuestos de Inclusión

Los productos de $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$, $(TU)_2[(Q)_2H]^+Br^-$ y $(TU)[(Q)_2H]^+I^-$ fueron obtenidos al mezclar bajo corriente de argón soluciones de quinuclidina con el respectivo haluro de quinuclidonio en metanol y mezclados luego con una solución de tiourea en metanol y posterior evaporación lenta de solvente a temperatura ambiente.

El compuesto $(TU)_2[(12\text{-corona-4})Li]^+I^-$ fue preparado al mezclar bajo corriente de argón soluciones de ioduro de litio y éter 12-corona-4 en metanol con una solución de tiourea a temperatura ambiente en sus correspondientes relaciones estequiométricas como se indica en la siguiente Tabla. Después de aproximadamente 48 horas, se separaron cristales que fueron lavados con metanol frío y secados a vacío por aproximadamente 12 horas.

Relación estequiométrica utilizada en la preparación de los productos. Los milimoles fueron disueltos hasta completar 50 ml.

Compuesto	mm Tiourea	mm Quinuclidina	mm Quinuclidina. HCl, HBr, HI
$(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,73 g)	6,5 (0,97 g)
$(TU)_2[(Q)_2H]^+Br^-$	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,73 g)	6,5 (1,20 g)
$(TU)[(Q)_2H]^+I^-$	13,1 (1,00 g)	6,5 (0,73 g)	6,5 (1,50 g)

Compuesto	mm Tiourea	mm 12-corona-4	Lil
$(TU)_2[(12\text{-corona-4})Li]^+I^-$	13.1 (1,00 g)	6,5 (0,75 ml)	6,5 (0,87 g)

Para la preparación de los cristales de $(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$ utilizados en las mediciones de conductividad todas las cantidades empleadas fueron aumentadas en un factor de 4, obteniéndose cristales de unos pocos milímetros en aproximadamente siete días.

Técnicas Instrumentales

Análisis Elemental

Las relaciones estequiométricas se determinaron tanto por microanálisis elemental de C, N, H en un microanalizador elemental Perkin Elmer 240C como por espectroscopía 1H -RMN en soluciones de dimetilsulfóxido- d_6 .

Compuesto	Experimental %				Teórico %			
	C	N	H	Li	C	N	H	Li
$(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$	46,31	20,55	8,55		46,08	20,15	8,21	
$(TU)_2[(Q)_2H]^+Br^-$	44,31	15,71	8,40		44,81	16,36	8,16	
$(TU)[(Q)_2H]^+I^-$	41,82	12,82	7,25		42,22	13,13	7,26	
$(TU)_2[(12\text{-corona-4})Li]^+I^-$	25,31	-	5,83	1,44	25,96	-	5,19	1,50

La determinación de litio se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica (espectrómetro Perkin Elmer 360). Los sólidos fueron disueltos en agua (10 mg) hasta un volumen de 50ml. Se utilizó una curva de calibración con rango de 2-10 μm y con un patrón de Li_2CO_3 (Merck p.a.).

Microscopía Óptica

Todos los productos fueron examinados y caracterizados por microscopía óptica polarizada (Microscopio Rossbach provisto de polarizadores) y Microscopía Electrónica de Barrido (Microscopio Philips EM 300).

Resonancia Magnética Nuclear en Solución

Los espectros de RMN alta resolución de ^1H se midieron en un espectrómetro Bruker AMX-300.

Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas

Los difractogramas de rayos-X de polvos policristalinos se midieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu-K α (40 KV y 30 mA) provisto de un monocromador de grafito ($\lambda=1.5418$ Å) a 298 K. El rango de medida fue de $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Todas las muestras fueron molidas hasta un polvo fino en orden a reducir la probabilidad que los microcristales presentasen una orientación preferencial.

Difracción de Rayos-X de Monocristal

Determinación de la Estructura Cristalina.- Las mediciones fueron realizadas en un cristal con dimensiones de 0.44 x 0.46 x 0.54 mm. con un difractómetro Siemens R3m/v X-ray usando un monocromador de grafito para radiación MoK α . Los datos de intensidad para 3612 reflexiones (h: -8 to 18; k= 0 to 16; l: -20 to 20) fueron recogidos en un $2\theta/\theta$ mode scanning en el rango de $3^\circ < \theta < 50^\circ$. 3204 reflexiones fueron independientes ($R_{int}=1.66\%$), se observaron 2194 con $I > 3\sigma(I)$. Tres reflexiones no mostraron una variación significativa durante la exposición. Las intensidades fueron corregidas por el factor de polarización de Lorentz, pero no por absorción.

Datos de Cristal para C₁₆ H₃₅ Cl N₆ S₂ ((TU)₂[(Q)₂H]⁺Cl⁻). La unidad fue M=205.5. La simetría fue monoclinica con grupo espacial (C2/c)(N^o 13). Los parámetros fueron $a=13.355(4)$, $b=11.386(3)$, $c=14.573(3)$ Å; $\beta=99.13(3)$ Å con $V=2187$ Å³ y $z=8$, $D_c=1.248$ g.cm⁻³, $F(000)=896$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.378$ mm⁻¹.

La estructura fue resuelta por métodos directos y refinada por

el método mínimos-cuadrados full-matrix usando un programa Siemens SHELXTL-PLUS (PC versión 4.2) G.M. Sheldrick, Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., 1991. Las posiciones para los átomos de H se calcularon geoméricamente utilizando un modelo "riding" con factores de temperatura isotrópicos fijos. Los factores de errores finales fueron $R=0,036$ y $R_w=0,048$. La densidad electrónica máxima en la diferencia final de la síntesis de Fourier fue $0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Los factores de scattering atómicos, corrección de dispersión y coeficientes de absorción fueron proporcionados por las *International Tables for Crystallography* (1992, Vol.C).

Espectroscopía de Impedancia Compleja

Las conductividades fueron determinadas mediante mediciones de impedancia-AC en el rango de $1\text{-}10^5$ Hz (Electrochemical Impedance Analyzer PARC model 6310). Los contactos eléctricos fueron provistos por láminas de oro de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$ de espesor evaporadas a ambos lados de las pastillas y de los cristales.

Espectroscopía Infrarroja

Los espectros infrarrojos fueron medidos en un Espectrofotómetro FT-IR Perkin- Elmer 2000. Las principales absorciones de $(\text{TU})_2[(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$ (cm^{-1}) son: 3341 s, 3283 s, 3180 sh, 3139 s, 2952 m, 2873 m, 2810 sh, 2690 w, 1610 s, 1489 w, 1485 m, 1437 s, 1333 m, 1280 w, 1165 m, 1084 m, 1048 m, 1003 w, 978 w, 865 w, 825 w, 770 m, 744 m, 667 m, 601 s, 549 m, 493 s.

Referencias

1. N. Yutronic, P. Jara, V. Manríquez, G. González and O. Wittke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (sometido).
Cambridge Crystallographic Data Centre. N° de depósito 100.256; N. Yutronic, P. Jara, V. Manríquez, G. González and O. Wittke, *Latin-American Inorganic Chemistry Meeting*, pag. 396, Santiago de Compostela España (1993)
2. A. Bondi, *J. Phys. Chem*, **68**, 441 (1964)
3. J. Roziere, C. Belin, M. Lehman, *J. Chem. Commun.*, 38 (1982).

and B. J. Bunker, *J. Am. Chem.*

Jara, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **37**, 39

Muller, *Top. Curr. Chem.*, **98**, 137

Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20,

J. Roos, *Fast Ion Transport in*
d, Inc. (1979)



2.1 COMPUESTOS DE INCLUSION MONOMOLECULARES BINARIOS

2.1.1 Compuestos Inclusión de Ciclodextrinas con Aminas

Como se comentó en la primera sección, dentro de la categoría de compuestos de inclusión monomoleculares más ampliamente estudiados están los que forman las ciclodextrinas. Sin embargo, la mayoría de dichos estudios corresponden a compuestos de inclusión formados en solución que como se conoce difieren significativamente de aquellos que se forman en estado sólido [1-3]. Como una manera de ampliar el conocimiento acerca de estos compuestos en estado sólido y de investigar el comportamiento de especies huéspedes incluidas en otro tipo de sistemas anfitriones como los que constituyen las matrices monomoleculares, se sintetizaron y estudiaron nuevos compuestos de inclusión de ciclodextrinas con dialquilaminas. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, ^{13}C CP-MAS RMN, ^1H -RMN y microscopía óptica polarizada. Los análisis de difracción de rayos-X por el método de polvo confirmaron el proceso de inclusión [4].

Aspectos Estructurales

En general, las ciclodextrinas al formar compuestos de inclusión sólidos, lo hacen con un tipo determinado de ordenamiento en el cristal dependiendo del tamaño y naturaleza iónica o molecular de los huéspedes. En nuestro caso, en que los huéspedes son moléculas

neutras, las ciclodextrinas cristalizan con estructura hexagonal disponiéndose de manera tal, que se generan canales producidos por una unidad básica equivalente de dos ciclodextrinas y en las cuales las moléculas huésped quedan ocluidas según se muestra en la Figura 1.

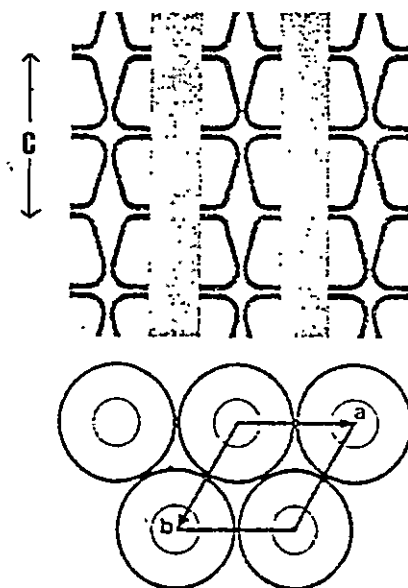


Figura 1. Representación esquemática de los canales generados por las ciclodextrinas al formar compuestos de inclusión en estado sólido.

El análisis de los difractogramas de los compuestos de inclusión de α - y γ -ciclodextrina con las dialquilaminas muestra que todos los picos pueden ser indexados, independientemente de la amina huésped, sobre la base de una red teórica hexagonal para la matriz

(Figura 2), con parámetros para α -ciclodextrina de $|a_h| = |b_h| \approx 27 \text{ \AA}$, $|c_h| \approx 16 \text{ \AA}$ y $\alpha_h = \beta_h = 90^\circ$, $\gamma_h = 120^\circ$ y para γ -ciclodextrina de $|a_h| = |b_h| \approx 37 \text{ \AA}$, $|c_h| \approx 16 \text{ \AA}$ y $\alpha_h = \beta_h = 90^\circ$, $\gamma_h = 120^\circ$ [3, 5, 6], como se muestra en la Tabla 1 y 2 [1] (Ver en Apéndice difractogramas y cálculos estructurales de los compuestos de inclusión obtenidos). En los difractogramas de estos compuestos no es posible identificar picos que tengan una contribución principal del huésped, a diferencia de lo que ocurre con los compuestos de urea, y cualquier información referente al huésped queda sujeta a un estudio mediante ^{13}C CP-MAS RMN. Los difractogramas de los sólidos con β -ciclodextrina revelaron que ésta no forma compuestos de inclusión con dialquilaminas o, que estos presentaban mayoritariamente la fase de β -ciclodextrina pura lo que impide cualquier análisis.

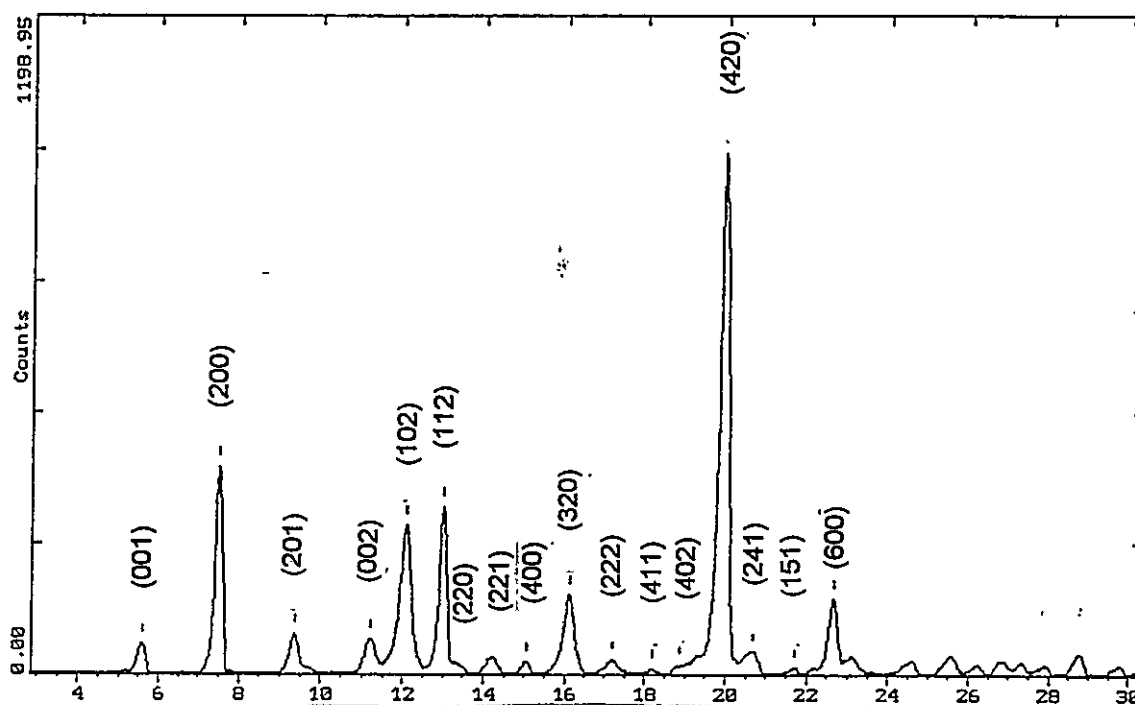


Figura 2. Difractograma indexado para una estructura hexagonal de un compuesto de inclusión típico de ciclodextrinas con dialquilaminas, DPA-(2- α CD).

Parámetros de red para la estructura hexagonal de la matriz α -ciclodextrina en los compuestos de inclusión con dialquilaminas a temperatura ambiente.

Compuesto de inclusión	$ a_h $ (Å)	$ b_h $ (Å)	$ c_h $ (Å)
DBA-(2 α -CD)	27.38	27.38	16.24
DPA-(2 α -CD)	27.27	27.27	15.78
DHA-(2 α -CD)	27.30	27.30	15.81
DOA-(3 α -CD)	27.62	27.62	16.07

Parámetros de red para la estructura hexagonal de la matriz γ -ciclodextrina en los compuestos de inclusión con dialquilaminas a temperatura ambiente.

Compuesto de inclusión	$ a_h $ (Å)	$ b_h $ (Å)	$ c_h $ (Å)
DPrA-(2 γ -CD)	37.02	37.02	16.45
DBA-(2 γ -CD)	37.21	37.21	16.51
DPA-(2 γ -CD)	37.18	37.18	16.50
DHA-(2 γ -CD)	37.23	37.23	16.81
DOA-(3 γ -CD)	37.28	37.28	16.89

Efecto del Medio

Los canales generados por las ciclodextrinas al formar los compuestos de inclusión, a diferencia de los que forman la urea y tiourea, tienen una cavidad no homogénea. Recordemos que las moléculas de ciclodextrinas poseen una estructura con forma de cono ubicándose los grupos hidroxilos unidos a los átomos de carbono C2- y C3- de los anillos de glucosa, formando puentes de hidrógeno entre sí, en el borde mas amplio y el grupo hidroxilo unido al átomo de carbono C6- se ubica en el borde mas estrecho de la apertura. Esto

tiene como consecuencia que los entornos de la cavidad de la ciclodextrinas sean ricos en densidad electrónica y consecuentemente el interior de la cavidad posea una naturaleza hidrofóbica, Figura 3, sección 1.1. En la formación de los canales las ciclodextrinas se ubican enfrentando bordes semejantes e interaccionando entre sí a través de fuerzas de van der Waals.

Al formarse el compuesto de inclusión el grupo $-NH-$ de la dialquilamina huésped se debe ubicar en uno de los bordes de una molécula de ciclodextrina quedando una de las cadenas alquílicas hacia el interior de la cavidad y la otra permanece entre el borde de ésta y el de la ciclodextrina vecina, Figura 3.

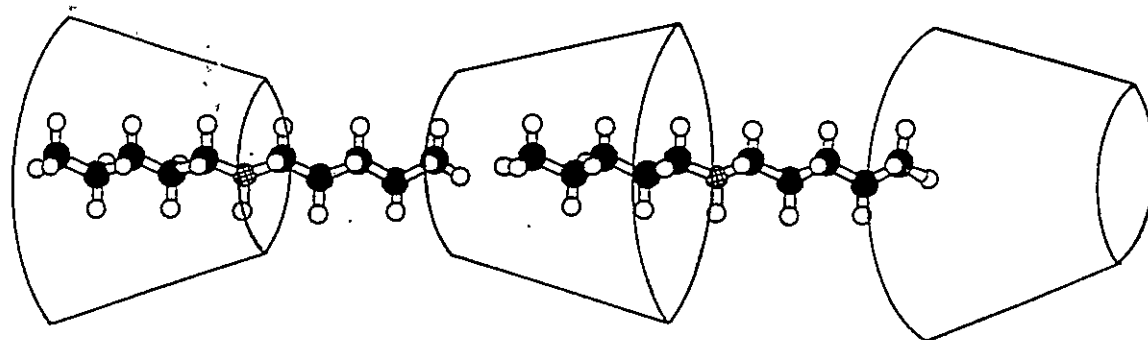


Figura 3. Representación esquemática de la inclusión de dialquilaminas en ciclodextrinas.

El efecto de estos dos entornos magnéticamente diferentes se evidencia en los espectros de ^{13}C CP-MAS RMN de estos compuestos de inclusión. Como se muestra en la Figura 4, los átomos de carbono magnéticamente equivalentes de las dialquilaminas muestran dos señales diferentes al encontrarse en un medio magnéticamente anisotrópico. Una señal a campos mas bajos correspondiente al átomo de carbono de la cadena que se encuentra hacia el interior de la cavidad y otra señal a campos mayores correspondiente al átomo de carbono de la cadena que se encuentra entre los bordes de las ciclodextrinas. Los átomos de carbono alfa, aparentemente, experimentarían un entorno semejante posiblemente debido a que ambos se encuentran cercanos a los bordes de la ciclodextrinas.

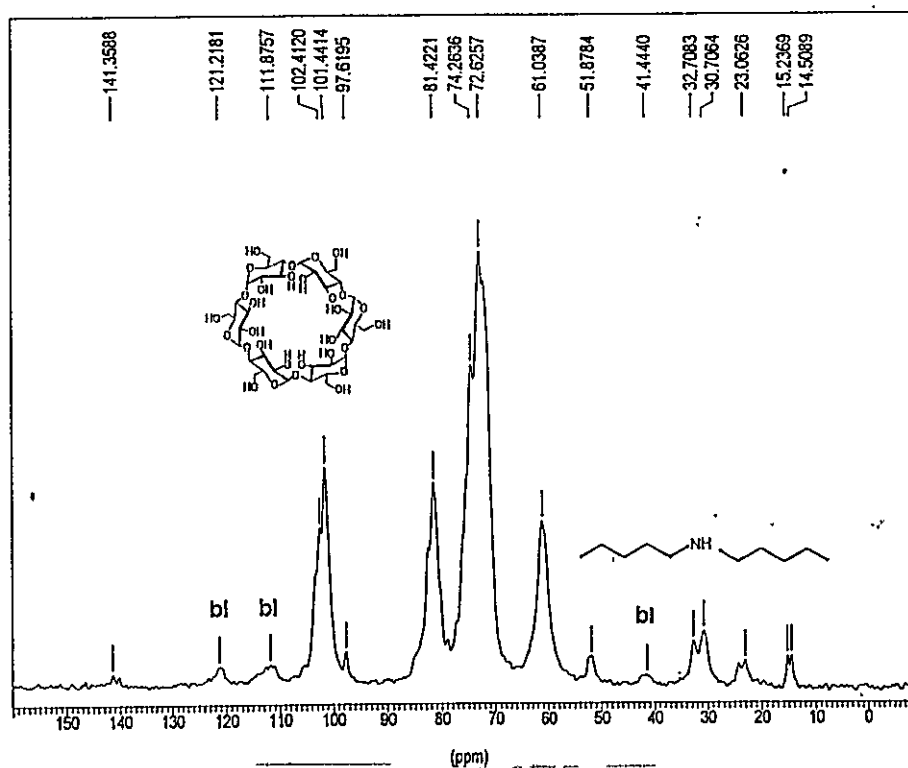


Figura 4. Espectro de ^{13}C CP-MAS RMN del compuesto de inclusión de DPA-(2 α -CD). bl = banda lateral.

Dinámica de huéspedes

Aunque los parámetros dimensionales de las cavidades de las moléculas de ciclodextrinas comparados con aquellos que ocuparían las dialquilaminas, de acuerdo a modelos moleculares, predicen una libre rotación de las moléculas huéspedes en el interior de los canales, existe la posibilidad que el grupo amino del huésped forme puentes de hidrógeno con uno los grupos hidroxilos libres de los átomos de carbono C6- de cada uno los anillos de glucosa en las ciclodextrinas, lo cual impediría dicha rotación. Lamentablemente la calidad de los espectros no es lo suficientemente buena como para permitir una evaluación cuantitativa de la restricción de movimiento, mediante la magnitud de la interacción residual dipolar ^{13}C - ^{14}N en los espectros ^{13}C CP-MAS RMN de los compuestos; ni tampoco cualitativa, mediante el análisis de la forma de las bandas de resonancia de los carbonos alfa.

Materiales y Métodos

Reactivos de Partida

Ciclodextrinas (Aldrich p.a.), aminas (Fluka p.a.) y solvente (metanol Merck p.a.) son disponibles comercialmente y, excepto las aminas, fueron usados tal como fueron recibidos. Cada una de las dialquilaminas fue purificada agregando sodio metálico en trozos pequeños y refluendo, aproximadamente, durante 48 horas para ser posteriormente destiladas.

Síntesis de los Compuestos de Inclusión

Los productos fueron obtenidos al mezclar soluciones de amina y de ciclodextrina en metanol produciéndose una inmediata precipitación del producto a temperatura ambiente. Estos fueron lavados con acetona caliente y secados a vacío por aproximadamente 24 horas. En los experimentos se utilizaron relaciones estequiométricas amina:ciclodextrina algo mayores que las esperadas para estos productos.

Relación estequiométrica utilizada en la preparación de los productos. Todos los sólidos fueron disueltos hasta completar 20 ml, obteniéndose soluciones cercanas a la saturación.

Compuesto	m moles de ciclodextrina	m moles de amina
DBA-(2 α CD)	1,03 (1,00 g)	3,0 (0,5 ml)
DPA-(2 α CD)	1,03 (1,00 g)	3,0 (0,6 ml)
DHA-(2 α CD)	1,03 (1,00 g)	3,0 (0,7 ml)
DOA-(3 α CD)	1,03 (1,00 g)	3,0 (0,9 ml)
DPrA-(2 γ CD)	0,77 (1,00 g)	3,0 (0,4 ml)
DBA-(2 γ CD)	0,77 (1,00 g)	3,0 (0,5 ml)
DPA-(2 γ CD)	0,77 (1,00 g)	3,0 (0,6 ml)
DHA-(2 γ CD)	0,77 (1,00 g)	3,0 (0,7 ml)
DOA-(3 γ CD)	0,77 (1,00 g)	3,0 (0,9 ml)

Técnicas Instrumentales

Análisis Elemental

Las relaciones ciclodextrina:amina se determinaron tanto por microanálisis elemental de C, H en un microanalizador elemental Perkin Elmer 240C como por espectroscopía ^1H -RMN en soluciones de DMSO d_6 .

Como se muestra en la Tabla siguiente, todos estos compuestos de inclusión contienen diferente número de moléculas de agua en su estructura. Similares resultados se ha encontrado en otros compuestos de inclusión con ciclodextrinas [8].

Compuesto	% Experimental			% Teórico		
	C	N	H	C	N	H
DBA-(2 α CD).12H ₂ O	41,86	0,65	6,77	41,90	0,61	7,10
DPA-(2 α CD).14H ₂ O	41,70	0,61	7,40	41,78	0,59	7,26
DHA-(2 α CD).30H ₂ O	37,76	0,36	7,71	37,73	0,52	7,74
DOA-(3 α CD).8H ₂ O	45,62	0,45	6,99	45,04	0,42	6,99
DPrA-(2 γ CD).28H ₂ O	38,64		7,16	38,25		7,20
DBA-(2 γ CD).24H ₂ O	39,42		7,16	39,55		7,19
DPA-(2 γ CD).10H ₂ O	43,40		7,06	43,38		6,92
DHA-(2 γ CD).18H ₂ O	41,74		6,03	41,75		7,18
DOA-(3 γ CD).30H ₂ O	41,04		6,75	41,08		7,18

Microscopía Óptica

Todos los productos fueron examinados y caracterizados por microscopía óptica polarizada (Microscopio Rossbach provisto de polarizadores) y Microscopía Electrónica de Barrido, (Microscopio Philips EM 300). Estos muestran una morfología de finas láminas transparentes para todos los compuestos informados.

Resonancia Magnética Nuclear en Solución

Los espectros de RMN de alta resolución de ^1H y ^{13}C se midieron en un espectrómetro Bruker AMX-300.

Resonancia Magnética Nuclear de Rotación en Angulo Mágico

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de Rotación en Angulo Mágico por el método de Polarización Cruzada (CP-MAS) se midieron en un Espectrómetro Bruker MSL-100 a una frecuencia de 100,63 MHz para ^{13}C . El número de acumulaciones varió entre 200 y 1200, con pulsos en 90° de 5.5 μs , tiempo de contacto de 1ms de polarización cruzada, tiempo de adquisición durante el desacoplamiento de protones de 41 ms y 5 s de relajamiento. Los polvos policristalinos se agitaron a una frecuencia de 4 KHz usando una sonda Bruker CP-MAS. Los corrimientos químicos son relativos a tetrametilsilano (TMS), determinados con el uso de estándares internos.

Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas

Los difractogramas de rayos-X de polvos policristalinos se midieron en un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu-K α (40 KV y 30 mA), provisto de un monocromador de grafito ($\lambda=1.5418$ Å) a 298 K. El rango de medida fue de $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$. Todas las muestras fueron molidas hasta un polvo fino en orden a reducir la probabilidad de una orientación preferencial de los microcristales.

En el refinamiento de los parámetros estructurales se utilizó el programa Finax y en la construcción de modelos moleculares y minimización de energía, el programa Alchemy III.

Referencias

1. W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 344 (1980).
S. G. Frank, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1585 (1975).
R. Bishop and I. Dance, *Top. Curr. Chem.*, **149**, 137 (1988).
2. L. Song, P. William, *Chem. Rev.*, **92**, 1457 (1992).
3. F. Vögtle, *Supramoleculare Chemie*, B.G. Teubner Stuttgart (1989).
4. P. Jara, N. Yutronic, I. Sobrados, *J. Incl. Phenom. Mol. Rec.* (sometido).
5. K. Takeo, T. Kuge, *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 2615 (1972)
6. (45-11919) JCPDS-International Centre for Diffraction Data (1995).
7. B. Klingert and G. Rihs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2749 (1991).

3. CONCLUSIONES

- El interés principal de esta tesis ha estado orientado a la obtención de respuestas a interrogantes consideradas fundamentales para la comprensión del comportamiento supramolecular presente en los compuestos de inclusión. Para ello se han elegido sistemas apropiados empleando matrices monomoleculares como las que forman las ciclodextrinas y polimoleculares como aquellas de urea y tiourea.

- Respecto a si la matriz adopta una conformación especial para incluir a un determinado huésped, nuestros resultados nos permiten concluir que la tiourea presenta un comportamiento semejante al conocido tradicionalmente para los compuestos clatratos típicos (matriz con canales hexagonales infinitos), en presencia de especies huéspedes heterocíclicas nitrogenadas monofuncionales como Q, ABN o DCHA. Sin embargo, frente a aminas como HMTA y DABCO que poseen mas de un grupo funcional con una distribución simétrica, la matriz adopta una disposición que puede ser descrita estructuralmente como laminar, permaneciendo las moléculas huéspedes intercaladas entre dichas capas polimoleculares con interacciones huésped-matriz tipo puentes de hidrógeno. Así, considerando el número y disposición de los átomos de nitrógeno presentes en las moléculas de amina huéspedes se puede inducir a la formación de matrices tipo canal o laminar, hecho importante para el diseño de compuestos con diferentes morfologías matriciales.

Por otro lado, se debe mencionar que los compuestos de inclusión que forman las ciclodextrinas son generalmente monomoleculares y en algunos casos bimoleculares, sin embargo, se

encontró que al emplear dialquilaminas como huéspedes, las unidades de ciclodextrinas se disponen de manera tal que generan un canal matricial polimolecular en cuyo interior se albergan las dialquilaminas. Dicho ordenamiento permite que estas aminas, similarmente a lo encontrado en los compuestos con urea, alcancen su conformación mas estirada (zig-zag) para optimizar estéricamente sus interacciones con la matriz a través de fuerzas tipo van der Waals.

La versatilidad de la molécula de tiourea se manifiesta además, en la obtención de una nueva matriz polianiónica que se ha denominado tiourea-haluro, la cual posee canales donde se incluye una especie iónica. En estos compuestos se produce un reconocimiento molecular de la nueva matriz hacia el contraión, un huésped catiónico, constituyendo un método fácil de preparación de materiales con potenciales propiedades especiales.

- En relación a posibles restricciones de movimiento del huésped al interior en la matriz, como por ejemplo, rotación molecular, se observó que para los compuestos de inclusión de urea y tiourea con aminas fue posible correlacionar el movimiento de las moléculas huéspedes ocluidas con variables físicas obtenidas a través de CP-MAS RMN. Los estudios realizados nos permitieron concluir que la interacción residual dipolar ^{13}C - ^{14}N de las moléculas amina huéspedes puede modularse por el movimiento de éstas que es dependiente principalmente de la existencia y fortaleza de los puentes de hidrógeno existentes entre el huésped y la matriz. Así, la Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico entrega información acerca de

la dinámica del huésped a través del acoplamiento dipolar ^{13}C - ^{14}N residual como también contribuye a cuantificar la fortaleza de estas interacciones débiles, lo cual puede ser aplicado en otros sistemas.

- En cuanto a la posible migración de huéspedes, de los resultados obtenidos en esta tesis se puede postular que un crecimiento rápido de los cristales (control cinético) en los compuestos clatratos típicos permite una modulación de la morfología del cristal mediante los desplazamientos de los huéspedes hacia el exterior del cristal. Esto permitiría un crecimiento cristalino con formación de terrazas que al ser pequeñas constituyen la punta del cristal. La conmensurabilidad de los compuestos descritos en esta tesis junto con la preparación relativamente rápida de estos cristales favorecen la migración de huéspedes con desplazamientos siempre múltiplos de C_g , lo que conduce a la formación de cristales con forma de agujas prácticamente perfectas.

Uno de los aspectos de mayor interés para los compuestos de inclusión estudiados era la factibilidad de que estos presentasen propiedades de transporte anisótropas a través de la migración de huéspedes iónicos. La conductividad anisótropa encontrada en el compuesto $[\text{TU}_2(\text{Q})_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$ en una de sus direcciones cristalinas reveló la existencia de migración protónica de potenciales aplicaciones en microelectrónica y almacenamiento de información.

- Referente a si la matriz puede variar la conformación de los huéspedes, esto ha podido ser demostrado mediante el estudio del comportamiento de las dialquilaminas como huéspedes que presentan

un interés particular debido a las posibles conformaciones que puedan adoptar y la factibilidad de extrapolar sus propiedades en relación a las que puedan presentar especies oligoméricas o poliméricas al ser incluidos en estos sistemas matriciales.

Las periodicidades espaciales de estas especies huéspedes (c_g) encontradas en los compuestos con urea y probablemente presentes también en sus compuestos con ciclodextrinas permitieron concluir que ellas se encuentran en el interior de las cavidades matriciales adoptando su conformación mas estirada (zig-zag). La obtención de compuestos de inclusión con huéspedes que contengan exclusivamente dicha conformación puede encontrar aplicaciones como por ejemplo en la química de polímeros.

- Otro aspecto de especial interés ha sido el conocer si las interacciones huésped-matriz son de fortaleza suficiente para mantener un ordenamiento de huéspedes dentro de la cavidad matricial. Mediante espectroscopía MAS-RMN y difracción de rayos X de monocristal se determinó que las moléculas huéspedes presentan gran movimiento en el interior de las cavidades matriciales, sin embargo, mediante difracción de rayos x por el método de polvo se pudo determinar que para el caso de los compuestos de inclusión de urea con dialquilaminas las moléculas huéspedes presentan un ordenamiento unidimensional y posiblemente bi y tridimensional concluyendo con esto que las interacciones de van der Waals presentes en estos sistemas son suficientes para mantener un ordenamiento dinámico, que impide el grado de libertad traslacional de los huéspedes. Se debe mencionar además que para los

compuestos de inclusión de urea la difracción de rayos X por el método de polvo constituye una herramienta muy útil para determinar las posibles periodicidades de las moléculas huéspedes presentes en estos sistemas.

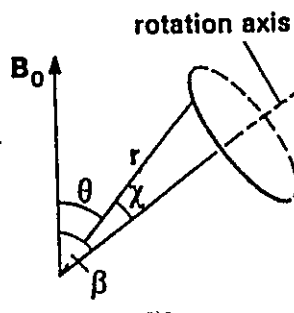
4. APENDICE

Espectroscopía de RMN-MAS

Los primeros experimentos de RMN de Rotación en Angulo Mágico (MAS) se realizaron en los años cincuenta por Andrew y colaboradores, y consistieron en reducir sustancialmente el ancho de las líneas de resonancias en sólidos al promediar los efectos anisotrópicos, acoplamiento dipolar e interacciones cuadrupolares. Esto ocurre debido a que el término principal del Hamiltoniano para todos estos fenómenos contiene un factor geométrico $(3\cos^2\Theta-1)$, donde Θ es el ángulo entre el eje principal del tensor correspondiente y el campo magnético aplicado B_0 . La rotación rápida de la muestra sólida generalmente policristalina, en el cual están presentes todos los valores de Θ , alrededor de un eje, forma un ángulo β con B_0 , produciendo la igualdad de acuerdo a la ecuación:

$$\langle 3\cos^2\Theta-1 \rangle = 1/2(3\cos^2\beta-1)(3\cos^2\chi-1)$$

donde χ es el ángulo mínimo entre el eje de rotación y el eje principal z del tensor correspondiente. Debido a que el polvo contiene todos los valores de Θ (y así todos los valores de χ) el patrón de polvo presenta toda la gama posible para $1/2(3\cos^2\beta-1)$. El ángulo β se puede fijar experimentalmente y cuando corresponde al valor de $54^\circ 44'$ ($\cos^{-1}(1/\sqrt{3})$) el término del paréntesis se hace cero, eliminando así todos los efectos anisotrópicos.



Interacción dipolar residual ^{13}C - ^{14}N

Para los núcleos de ^{13}C enlazados directamente a nitrógeno (^{14}N $I=1$), el ángulo mágico entrega, frecuentemente, patrones de polvo que consisten en dobletes de intensidades 1:2 (ó 2:1) debido a la interacción dipolar residual entre ^{13}C - ^{14}N que no se promedia a cero por MAS-RMN debido a que el eje de cuantización del núcleo de ^{14}N está inclinado de la dirección del campo magnético estático como una consecuencia de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear de ^{14}N y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo ^{14}N . La forma de la línea y la magnitud del desdoblamiento dependen de la fortaleza del campo magnético estático, del signo y de la magnitud de la constante de acoplamiento cuadrupolar, del parámetro de asimetría del campo eléctrico (η), y de la distancia internuclear carbono-nitrógeno (r_{CN}) como también de los ángulos entre los ejes principales del tensor de interacción cuadrupolar y del vector r_{CN} . El desdoblamiento $\Delta\nu$ para un núcleo de ^{13}C enlazado a un núcleo ^{14}N se puede expresar como:

$$\Delta\nu = (9DX/20Z_N)(3\cos^2\Theta - 1 + \eta\sin^2\Theta\cos 2\phi)$$

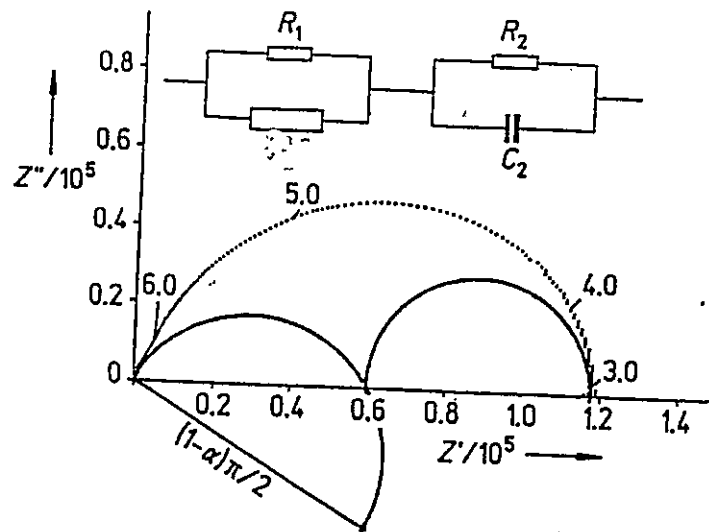
donde $D = \gamma_C\gamma_N h/4\pi^2 r_{\text{CN}}^3$ es la constante de acoplamiento dipolo-dipolo directa, $x = e^2 Qq/h$ es la constante de acoplamiento cuadrupolar y $Z_N = \gamma_N H_0/2\pi$ es la frecuencia Larmor. Los ángulos Θ y ϕ fijan la localización del vector del enlace C-N con respecto al eje principal de la gradiente del campo eléctrico en el núcleo ^{14}N .

Espectroscopía de Impedancia Compleja.

La espectroscopía de impedancia compleja permite estudiar sistemas electroquímicos y consiste básicamente en medir la respuesta de un sistema cuando se le aplica una corriente eléctrica sinusoidal de amplitud pequeña en un rango determinado de frecuencias (generalmente 10^{-3} - 10^6 Hz). La señal de respuesta sinusoidal es de igual período, pero de amplitud diferente y con un cierto desfase.

La relación entre la señal de la corriente aplicada y la de respuesta define la impedancia Z del sistema para una frecuencia específica. El par de valores Z generados determinan el vector de impedancia Z que se puede representar en coordenadas cartesianas según la expresión $Z = Z' + Z'' i$, donde $i = \sqrt{-1}$, $Z' = |Z| \cos\theta$ y $Z'' = |Z| \sin\theta$.

La variación de la impedancia con la frecuencia en una celda electroquímica, se puede representar por un circuito eléctrico, denominado equivalente, constituido por componentes eléctricos ideales (condensador, resistencia, etc.) que reproduce el comportamiento de ese sistema, como se ejemplifica en el siguiente esquema.

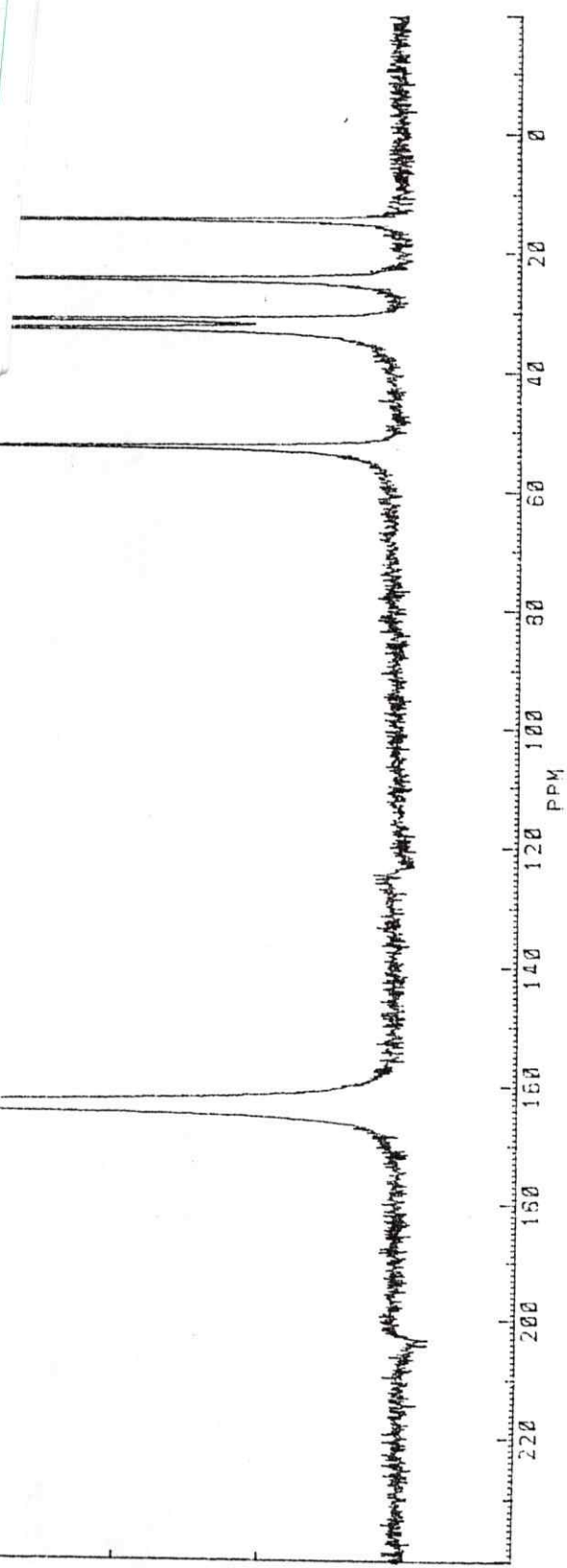
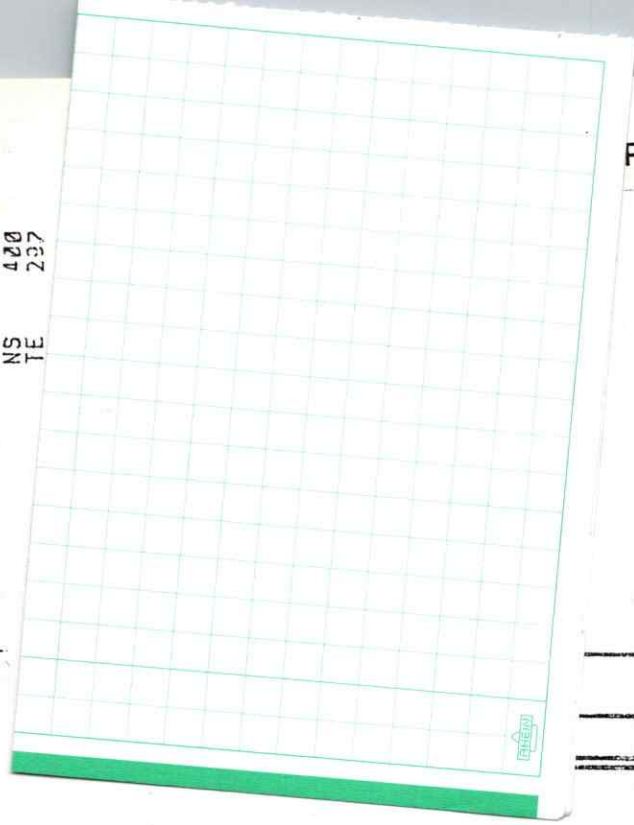


Resultado de una medida de impedancia para una muestra determinada. Gráfica de la parte real de la impedancia z' versus su parte imaginaria z'' en el plano complejo. En la parte superior se muestra el circuito equivalente para comportamiento eléctrico de la muestra.

ID 4030
SW 50000.000
HZ/PT 6.104

NS 420
TE 237

PA-(9urea)



DATE 10-1-95

SF 100.650
O1 -2500.000
SI 16384
TD 8192
SW 100000.000
HZ/PT 12.207

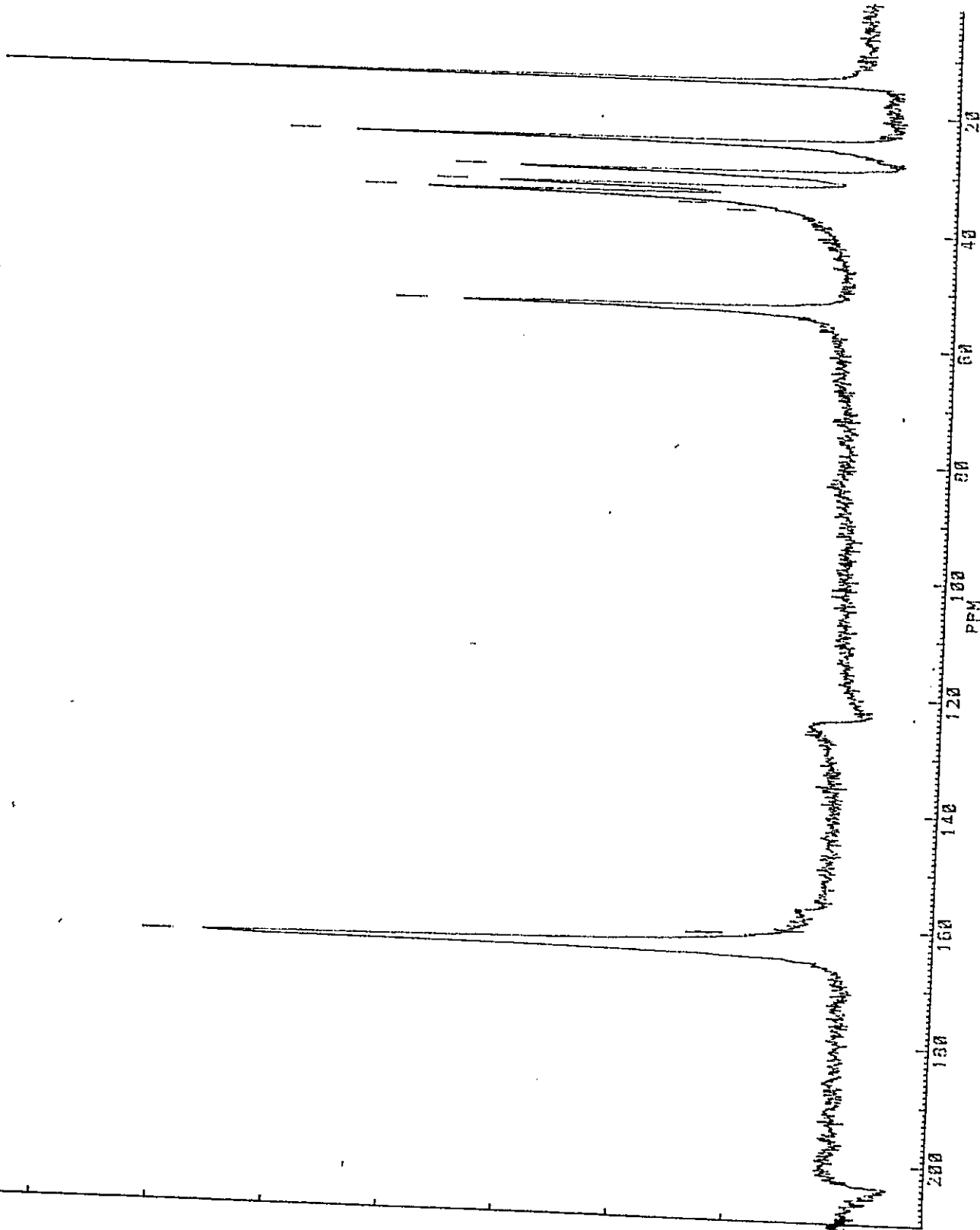
RG 20
NE 1
NS 664
TE 287

OM 5.0
FW 50000
OZ -1500.000
DP 10H 00

D0 5.0005
D1 5.0000
D2 11.0000
D3 50.0000
D4 1.0000

LB 0.0
GB 0.0
NC 4
CX 21.00
CY 15.00
SR -1662.57
SN 90

DHA-(9urea)



CMIC06.M02

QU:

QUP1

PPG:

LOSS.PC

DATE 19-1-85

SF 100.650

SI -2500.000

FD 16561

SK 8192

SK 100000.000

HZ/PT 12.287

RG 20

NE 1

NS 1272

TE 297

DW 5.0

FW 50000

Q2 -1500.000

OP 10H 00

Q0 5.0005

Q1 5.0000

Q2 11.0000

Q3 50.0000

Q4 1.0000

LB 0.0

GB 0.0

NC 4

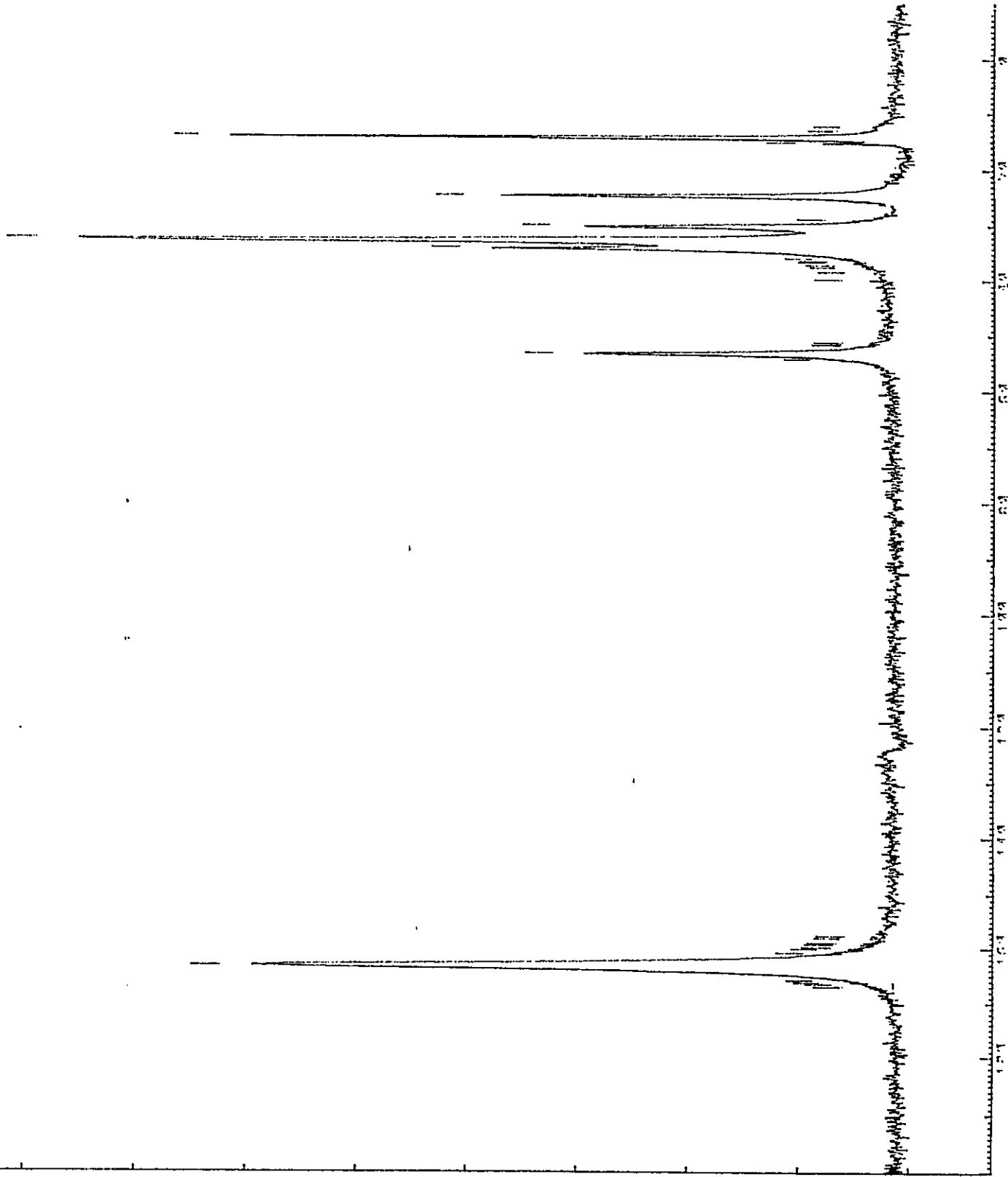
CX 21.00

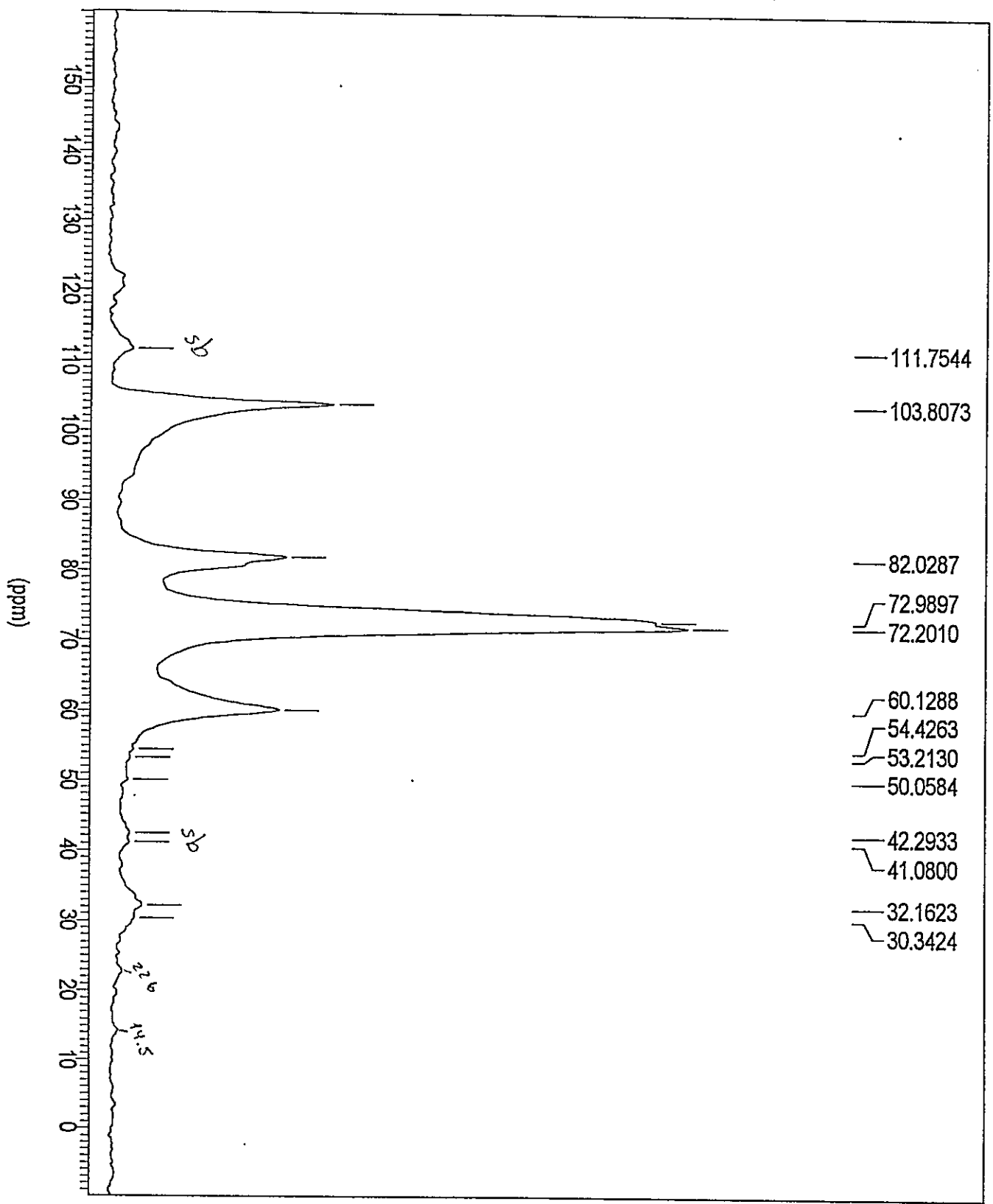
CY 15.00

SR -16602.57

S/N= 15

DOA-(12 urea)





*** Current Data Parameters ***
 NAME : gamma7cd
 EXPNO : 1
 PROCNO : 1

*** Processing Parameters ***
 SF : 100.6106711 MHz

*** 1D NMR Plot Parameters ***
 SR : -1932 39 Hz

*** Aspect 3000 Parameters ***

NM : GAMMA7CD.001
 SWPCOM : 800
 TDSIZE : 2048
 DWELLT : 10.00
 FWIDTH : 50000 Hz
 SPWIDTH : 50000 Hz
 O1 : -2000.00 Hz
 O2 : -7300.00 Hz
 SFREQ : 100.6300000 MHz
 PPGNM : CPCYCL.PC
 CPCLNM : CPCYCL.PPG
 DI01 : 5000000.000 us
 DI03 : 10.000 us
 DI05 : 1000.000 us
 DI07 : 35000.000 us
 DI11 : 5.500 us
 DI14 : 1.000 us
 DI17 : 1.000 us
 AQTN : 20480.000 us
 S/N = 4LS

DOA-(3-gamma-CD)

*** Current Data Parameters **
 NAME :
 EXPNO : 3
 PROCNO : 1

*** Processing Parameters ***
 SF : 100.6125157 M

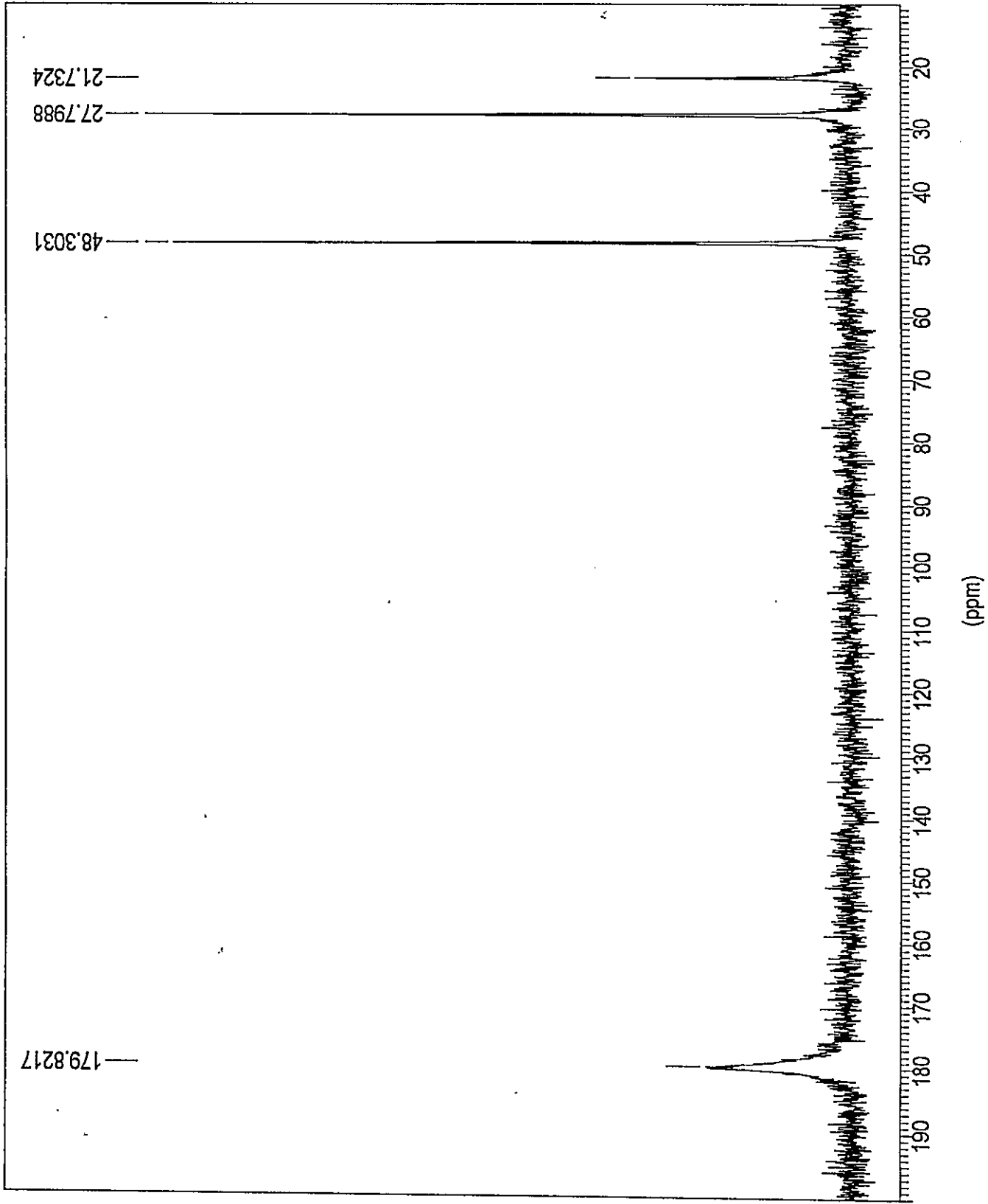
*** 1D NMR Plot Parameters *
 SR : -17484.26 H

*** Aspect 3000 Parameters **

NM :
 SWPCOM : 800
 TDSIZE : 8192
 DWELLT : 10.00 u
 FWIDTH : 60000 H
 SPWIDTH : 50000.00 H
 O1 : -1400.00 H
 O2 : 1400.00 H
 SFREQ : 100.6300000 N
 PPGNM : TCSS.PC
 CPPNM : TOSS.PPG
 D[0] : 5000000.000 u
 D[3] : 50.000 u
 D[5] : 1000.000 u
 D[7] : 82000.000 u
 D[11] : 5.500 u
 D[14] : 1.000 u
 D[17] : 1.000 u
 AQTN : 81920.000 u

SN : 40

Q-(3TU)



*** Current Data Parameters ***
 NAME : cricolas
 EXPNO : 2
 PROCNO : 1

*** Processing Parameters ***
 SF : 100.6125157 MH

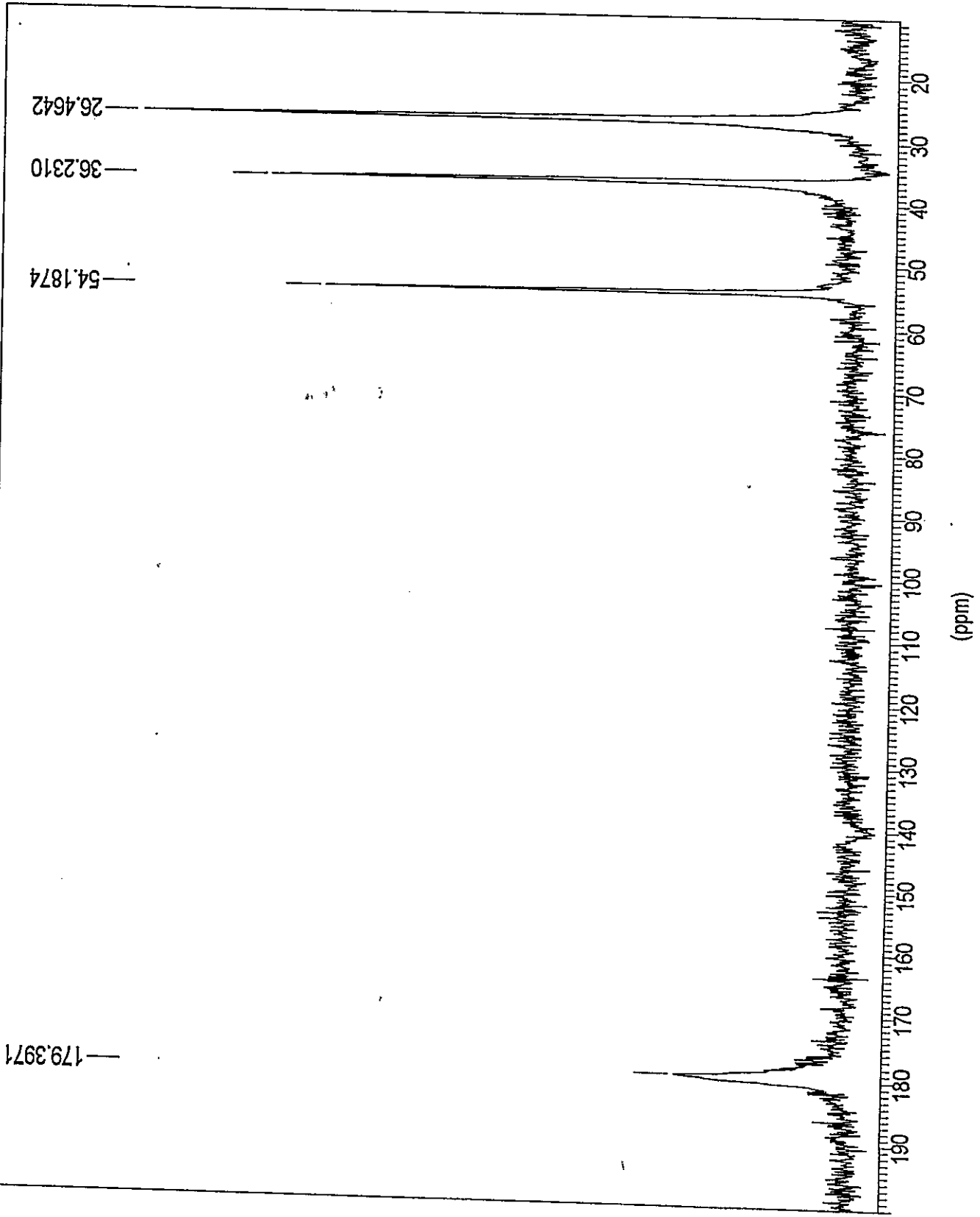
*** 1D NMR Plot Parameters ***
 SR : -17484.26 Hz

*** Aspect 3000 Parameters ***

NM
 SWPCOM : 400
 TDSIZE : 4096
 DWELLT : 10.00 usec
 FWIDTH : 60000 Hz
 SPWIDTH : 50000.00 Hz
 O1 : -1400.00 Hz
 O2 : 1400.00 Hz
 SFREQ : 100.6300000 MHz
 PPGNM : TOSS.PC
 CPPNM : TOSS.PPG
 D10 : 500000.000 usec
 D13 : 50.000 usec
 D15 : 1000.000 usec
 D17 : 41000.000 usec
 D111 : 5.500 usec
 D114 : 1.000 usec
 D117 : 1.000 usec
 AQTN : 40960.000 usec

S N = 40

DCHA-(6TU)



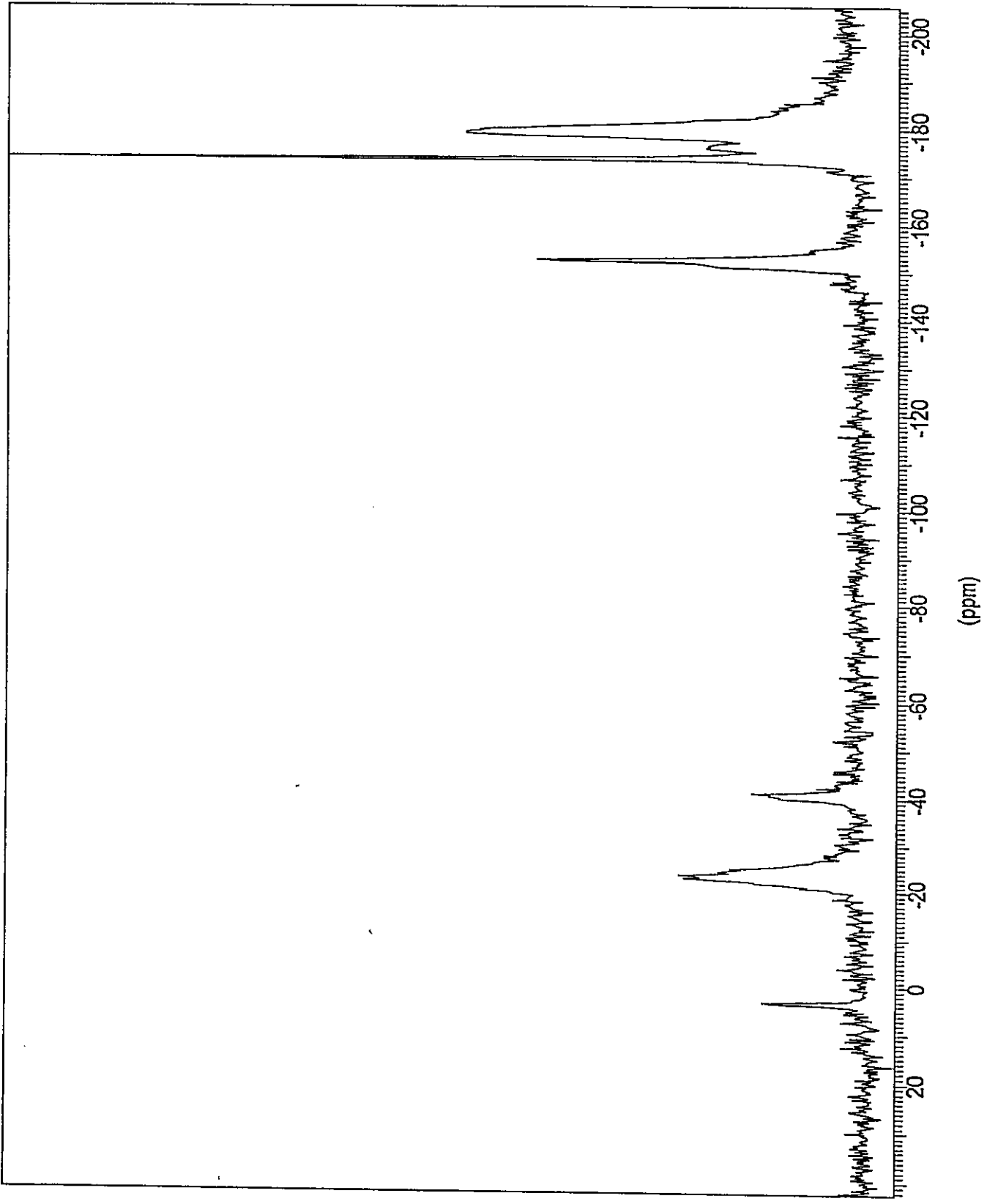
*** Current Data Parameters ***
 NAME : c95nol3
 EXPNO : 2
 PROCNO : 1

*** Processing Parameters ***
 SF : 100.6320000 MHz

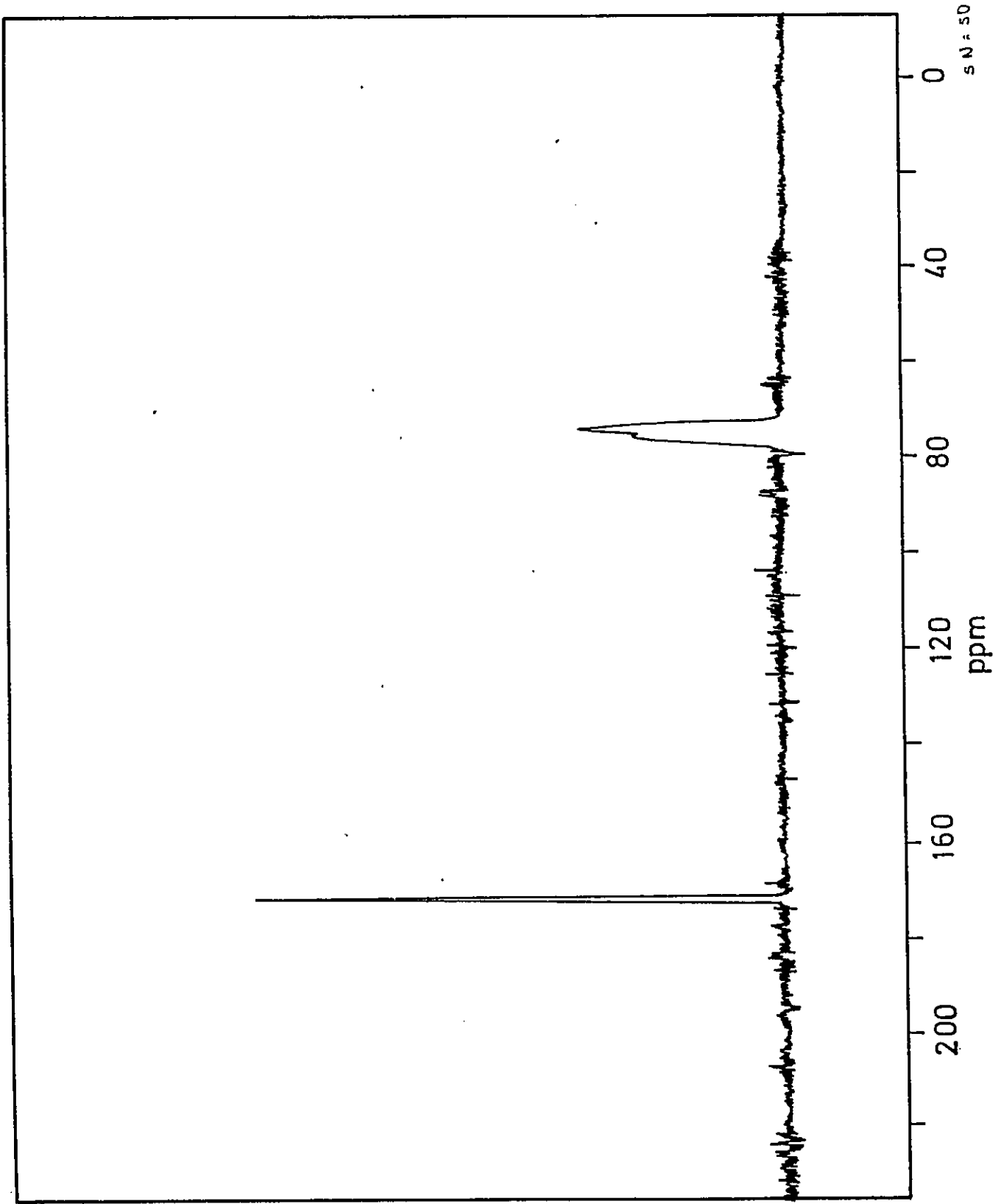
*** 1D NMR Plot Parameters ***
 SR : 2000.00 Hz

*** Aspect 3000 Parameters ***
 NM : C95NOL3.002
 SWPCOM : 200
 TDSIZE : 4096
 DWELLT : 5.00 usec
 FWIDTH : 50000 Hz
 SPWIDTH : 100000.00 Hz
 O1 : -2500.00 Hz
 O2 : -1500.00 Hz
 SFREQ : 100.6300000 MHz
 PPGNM : TOSS.PC
 CPPNM : TOSS.PPG
 D10 : 500000.000 usec
 D13 : 50.000 usec
 D15 : 1000.000 usec
 D17 : 11000.000 usec
 D111 : 5.500 usec
 D114 : 1.000 usec
 D117 : 1.000 usec
 AQTN : 20480.000 usec
 SN : 50

3(TU)(ABN)

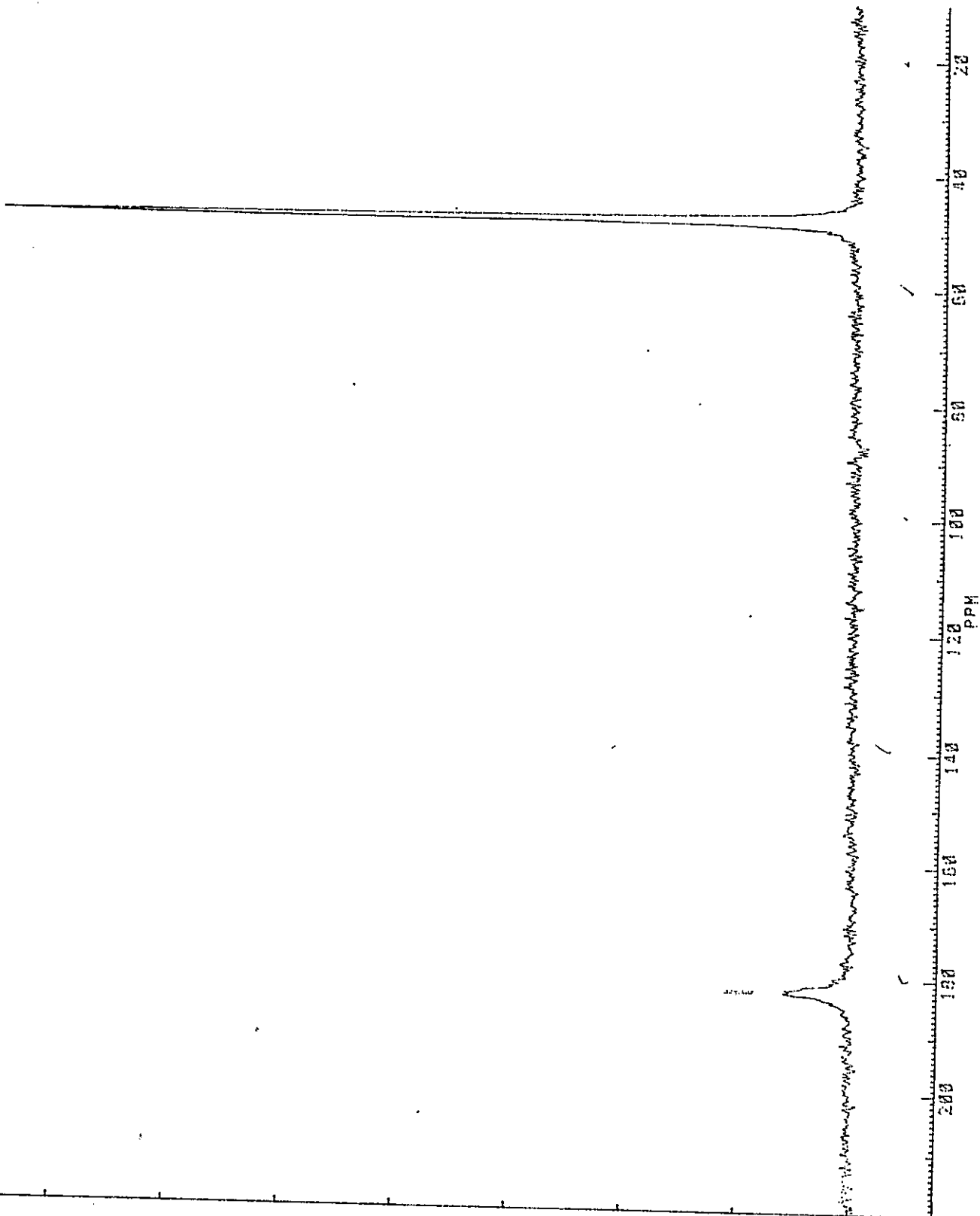


HMTA-(2TU)



DABCO-(2TU)

00 100.000
01 -2500.000
01 0192
TD 4000
SW 10000.000
HZ/FT 24.414
RG 20
INZ 1
NG 160
TE 207
DW 5.0
FW 50000
DZ -1500.000
DP 10H 00
00 5.000S
01 5.0000U
02 11.0000U
03 50.0000U
04 1.0000U
LB 0.0
0B 0.0
NC 3
CX 21.00
CY 15.00
SR -10002.57
SN 95



$(TU)_2[(Q)_2H]^+Cl^-$

Model 398 Electrochemical Impedance Software , v. 1.10
Filename: c:\m398\data\tu1902
Pstat: M263 I901 Ver 210, #SC29F4
Analyzer: M6310 Ver 29107
SS Single sine EIS Z(f)
Date Run: 10-16-96

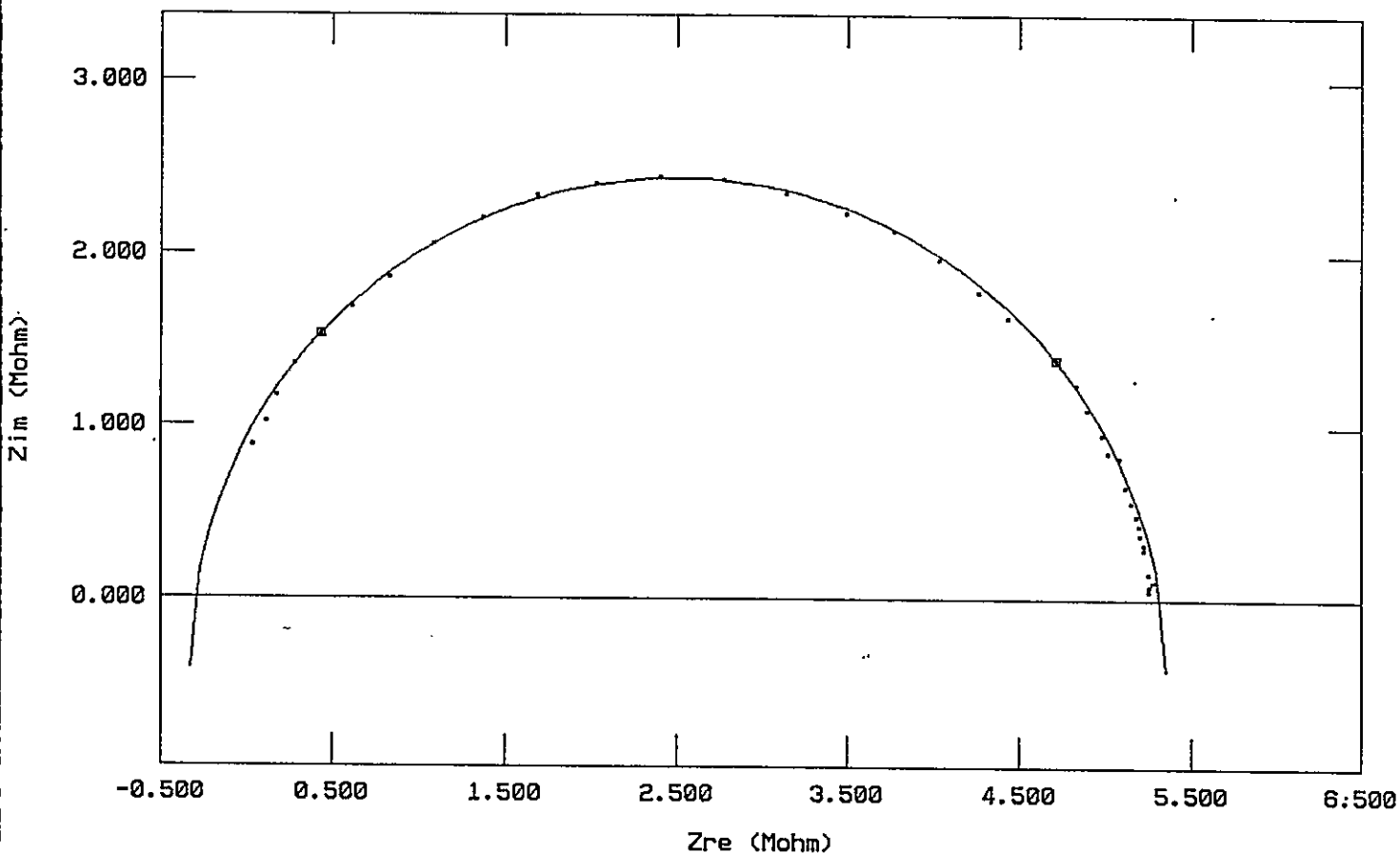
File Status: EDITED
Time Run: 11:16:53

Cond. Time	CT	pass	s	Initial Freq.	IF	10.00 k	Hz
Cond. Pot.	CP	pass	V	Final Freq.	FF	10.00	Hz
Initial Delay	ID	pass	s	Point Spacing	PS	Log	
Equil. Time	ET	pass	s	Points/Decade	PD	15	
DC Potential	DC	0.0000	V oc	No. of Points	NP	42	
Measure Delay	MD	pass		AC Amplitude	AC	5.000	mV rms
Data Quality	DQ	4		Curr. Range	CR	Auto	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	User 0.0000 V	
Elec. Area	AR	1.000	cm ²	Open Circuit	OC	-437.0E-3	V

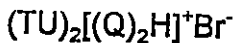
SEMICIRCLE FIT:

Diameter = 5.676 M	Angle = -8.1 deg
Intercept 1 = -0.2986 Mohm	Intercept 2 = 5.320 Mohm
Center X = 2.511 Mohm	Center Y = -0.4017 Mohm
Begin = 4.712 Mohm	End = 0.4347 Mohm

..... TU1902



Diagramas de Impedancia Compleja



Model 398 Electrochemical Impedance Software , v. 1.10

Filename: c:\m398\data\tu3001

Pstat: M263 [90] Ver 210, #5C29F4

Analyzer: M6310 Ver 29107

SS Single sine EIS Z(f)

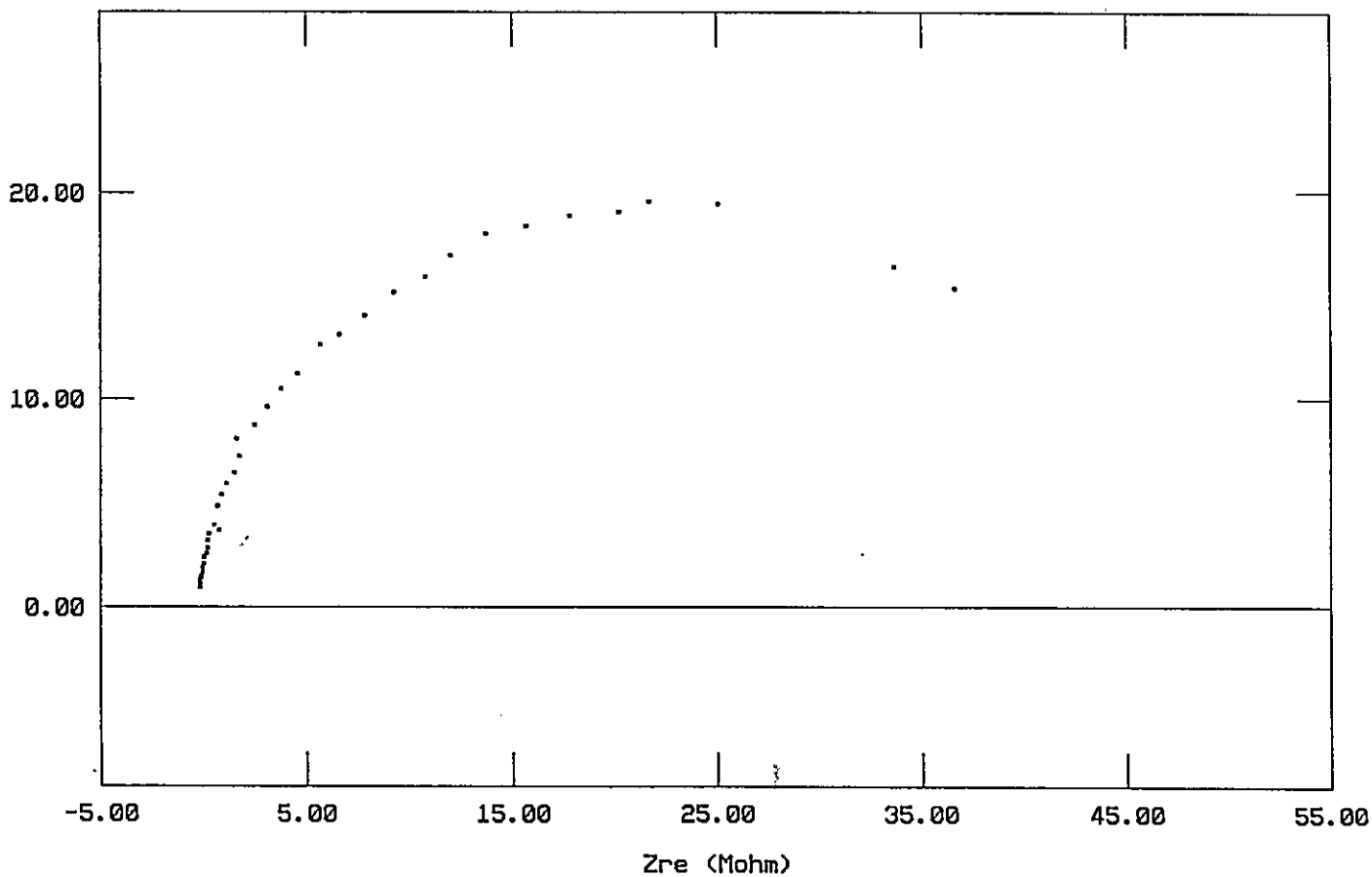
Date Run: 10-16-96

File Status: EDITED

Time Run: 15:05:34

Cond. Time	CT	pass	s	Initial Freq.	IF	10.00 k	Hz
Cond. Pot.	CP	pass	V	Final Freq.	FF	10.00	Hz
Initial Delay	ID	pass	s	Point Spacing	PS	Log	
Equil. Time	ET	pass	s	Points/Decade	PD	20	
DC Potential	DC	0.0000	V oc	No. of Points	NP	51	
Measure Delay	MD	pass		AC Amplitude	AC	5.000	mV rms
Data Quality	DQ	4		Curr. Range	CR	Auto	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	User 0.0000	V
Elec. Area	AR	1.000	cm ²	Open Circuit	OC	-513.0E-3	V

..... TU3001



(TU)₂[(12-corona-4)Li]⁺I⁻

Model 398 Electrochemical Impedance Software, v. 1.10

Filename: c:\m398\data\tu33802

Pstat: M263 [90] Ver 210, #5C29F4

Analyzer: M6310 Ver 29107

SS Single sine EIS Z(f)

Date Run: 10-23-96

File Status: EDITED

Time Run: 15:10:09

Cond. Time	CT	pass	s	Initial Freq.	IF	10.00 k	Hz
Cond. Pot.	CP	pass	V	Final Freq.	FF	10.00	Hz
Initial Delay	ID	pass	s	Point Spacing	PS	Log	
Equil. Time	ET	pass	s	Points/Decade	PD	15	
DC Potential	DC	0.0000	V oc	No. of Points	NP	37	
Measure Delay	MD	pass		AC Amplitude	AC	10.00	mV rms
Data Quality	DQ	4		Curr. Range	CR	Auto	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	User 0.0000 V	
Elec. Area	AR	1.000	cm ²	Open Circuit	OC	-519.0E-3	V

SEMICIRCLE FIT:

Diameter = 13.62 M

Intercept 1 = -0.4016 Mohm

Center X = 6.303 Mohm

Begin = 12.51 Mohm

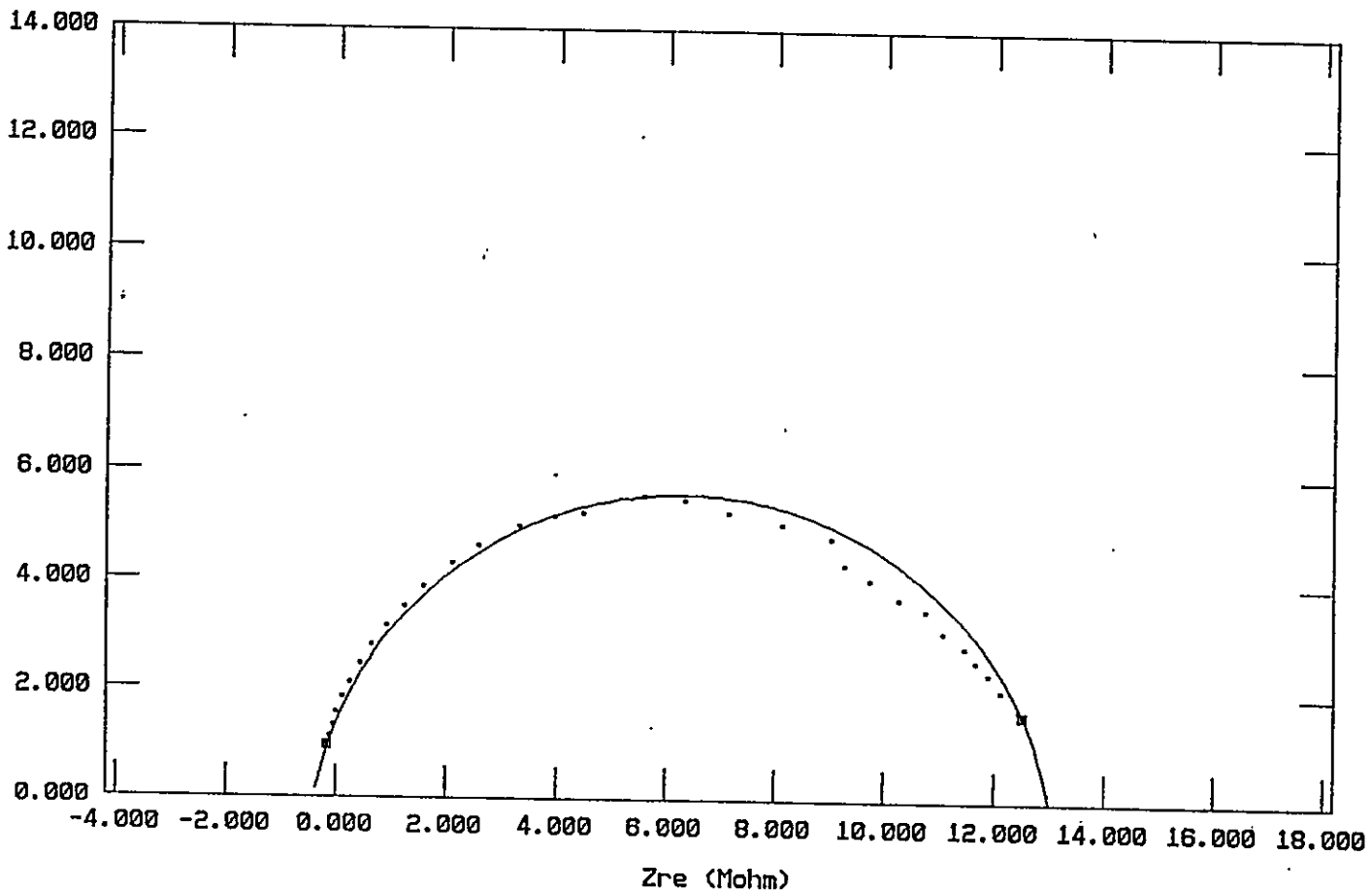
Angle = -10.1 deg

Intercept 2 = 13.01 Mohm

Center Y = -1.189 Mohm

End = -0.1539 Mohm

..... TU33802



(TU)₂[(12-corona-4)Li]⁺I⁻

Model 398 Electrochemical Impedance Software , v. 1.10
Filename: c:\m398\data\tu33802
Pstat: M263 [90] Ver 210, #5C29F4
Analyzer: M6310 Ver 29107
SS Single sine EIS Z(f)
Date Run: 10-23-96

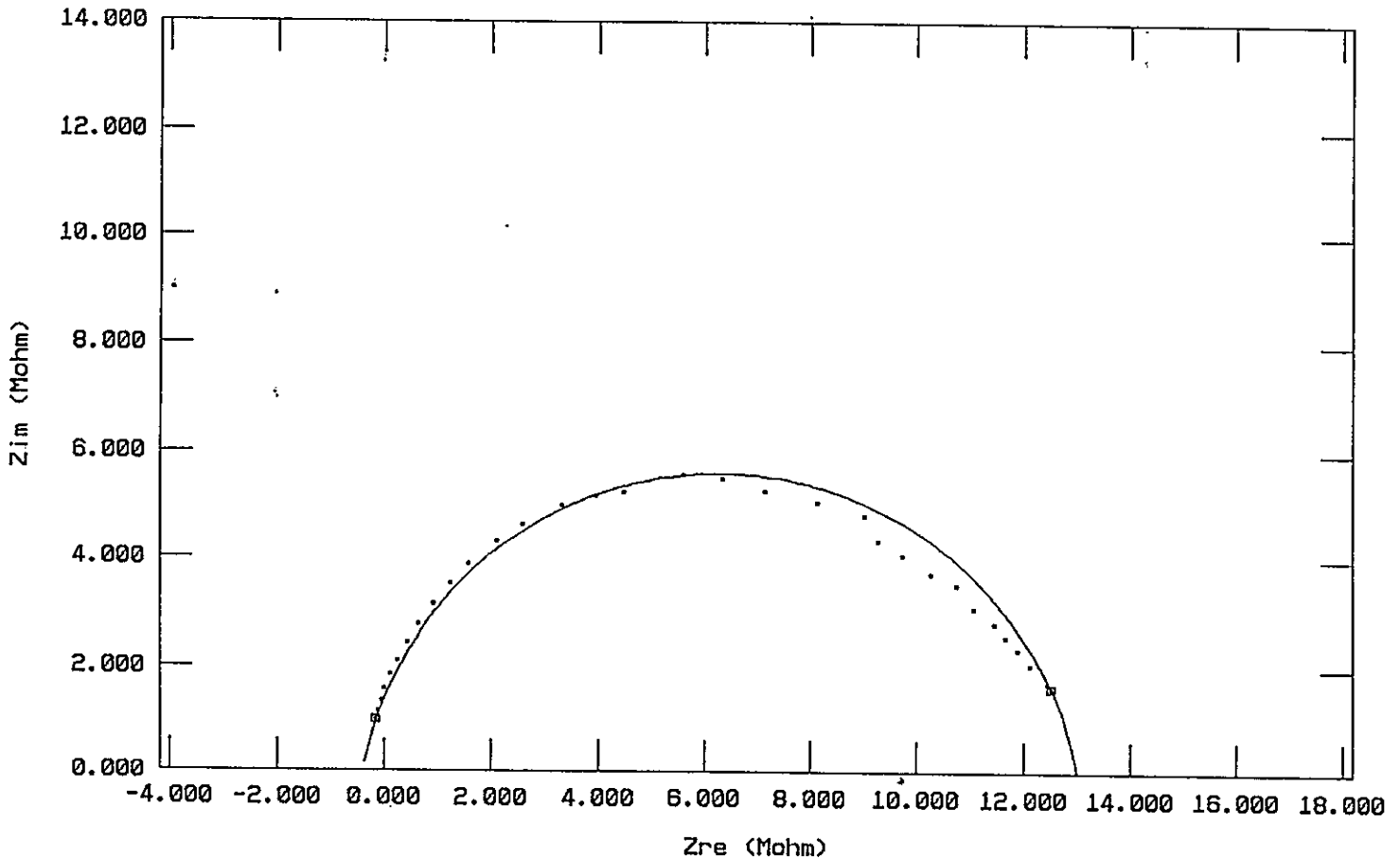
File Status: EDITED
Time Run: 15:10:09

Cond. Time	CT	pass	s	Initial Freq.	IF	10.00 k	Hz
Cond. Pot.	CP	pass	V	Final Freq.	FF	10.00	Hz
Initial Delay	ID	pass	s	Point Spacing	PS	Log	
Equil. Time	ET	pass	s	Points/Decade	PD	15	
DC Potential	DC	0.0000	V oc	No. of Points	NP	37	
Measure Delay	MD	pass		AC Amplitude	AC	10.00	mV rms
Data Quality	DQ	4		Curr. Range	CR	Auto	
Working Elec.	WE	Solid		Ref. Elec.	RE	User 0.0000	V
Elec. Area	AR	1.000	cm ²	Open Circuit	OC	-519.0E-3	V

SEMICIRCLE FIT:

Diameter = 13.62 M	Angle = -10.1 deg
Intercept 1 = -0.4016 Mohm	Intercept 2 = 13.01 Mohm
Center X = 6.303 Mohm	Center Y = -1.189 Mohm
Begin = 12.51 Mohm	End = -0.1539 Mohm

..... TU33802



Posiciones Atómicas y Factores Térmicos

Tabla 1

DCHA-(6TU)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Host			
S	0.2985	0.9992	0.2502
C	0.4064	0.9976	0.2505
N(1)	0.4597	1.0180	0.3418
N(2)	0.4412	0.9813	0.1591
Guest			
N	0.0614	0.9623	0.9709
C(1)	-0.0707	0.9118	0.7320
C(2)	-0.0767	0.9960	0.6803
C(4)	0.0000	1.000	0.6283
C(5)	0.0000	1.000	0.9193
C(6)	-0.0276	0.9321	0.8665

Tabla 2

HMTA-(2tiourea)

Atomo	x	y	z	$U_{11}/\text{\AA}^2$ $U_{23}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$ $U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$ $U_{12}/\text{\AA}^2$
S	0.3451(1)	0.2528(1)	0.2028(1)	0.035(1) 0.007(1)	0.043(1) 0.012(1)	0.049(1) -0.002(1)
N(1)	0.4513(1)	0.1592(1)	0.6238(1)	0.023(1) 0.002(1)	0.045(1) 0.008(1)	0.040(1) 0.001(1)
N(2)	0.5517(1)	0.3662(1)	0.6954(1)	0.027(1) 0.000(1)	0.041(1) 0.022(1)	0.057(1) -0.002(1)
N(3)	0.3097(1)	0.0390(1)	0.3731(1)	0.054(1) 0.004(1)	0.051(1) 0.017(1)	0.044(1) -0.013(1)
N(4)	0.2169(1)	0.0838(1)	0.1453(1)	0.048(1) -0.001(1)	0.066(1) 0.014(1)	0.045(1) -0.020(1)
C(1)	0.5000	0.0601(1)	0.7500	0.043(1) 0.000(1)	0.034(1) 0.008(1)	0.043(1) 0.000(1)
C(2)	0.4030(1)	0.2623(1)	0.6811(1)	0.020(1) 0.011(1)	0.049(1) 0.011(1)	0.053(1) 0.004(1)
C(3)	0.5034(1)	0.2622(1)	0.5747(1)	0.041(1) 0.003(1)	0.052(1) 0.018(1)	0.043(1) -0.002(1)
C(4)	0.5000	0.4630(1)	0.7500	0.043(1) 0.000(1)	0.037(1) 0.035(1)	0.077(1) 0.000(1)
C(5)	0.2859(1)	0.1168(1)	0.2428(1)	0.044(1) -0.007(1)	0.036(1) 0.018(1)	0.039(1) -0.001(1)

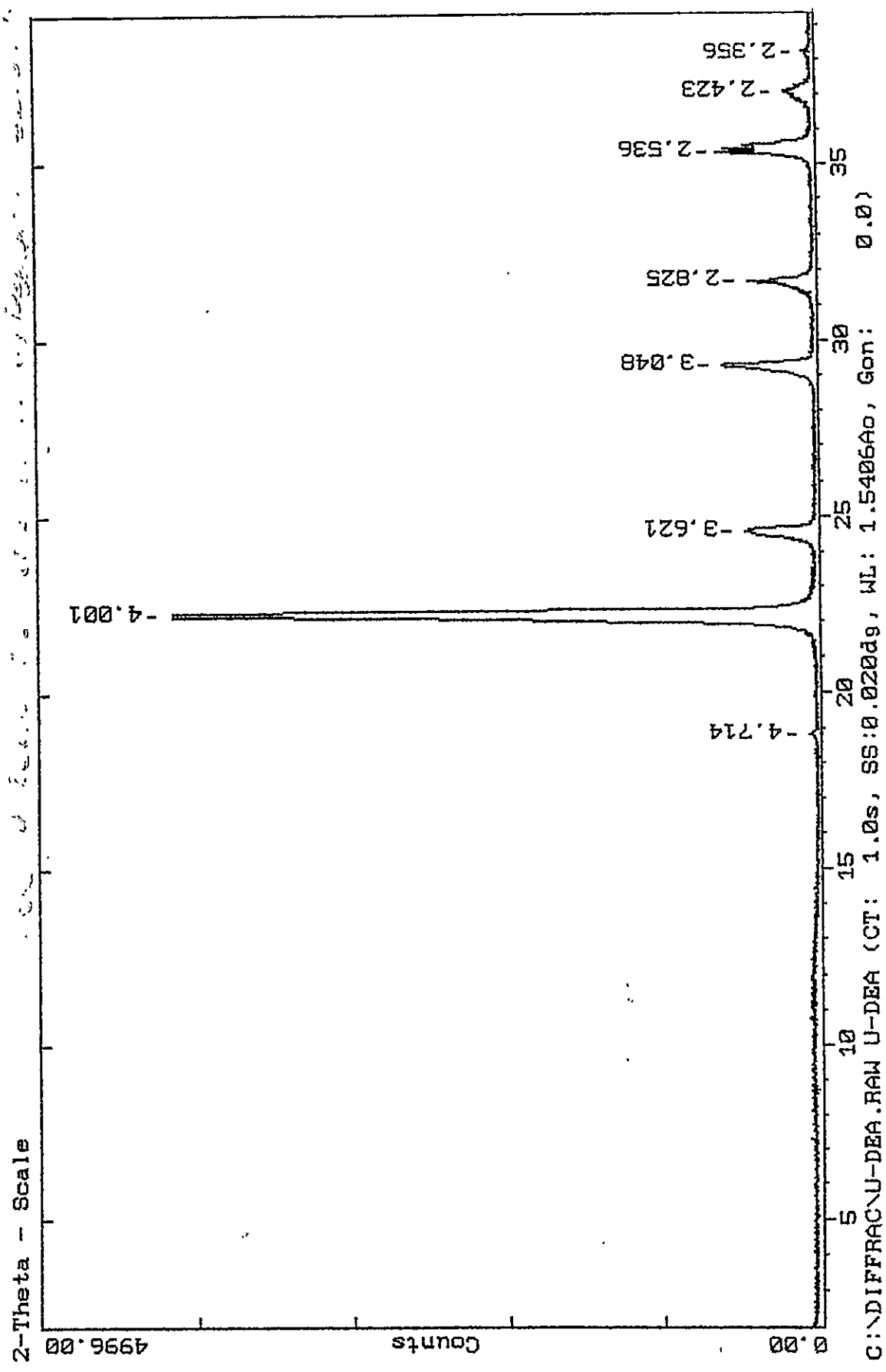
Tabla 3

DABCO-(2tiourea)

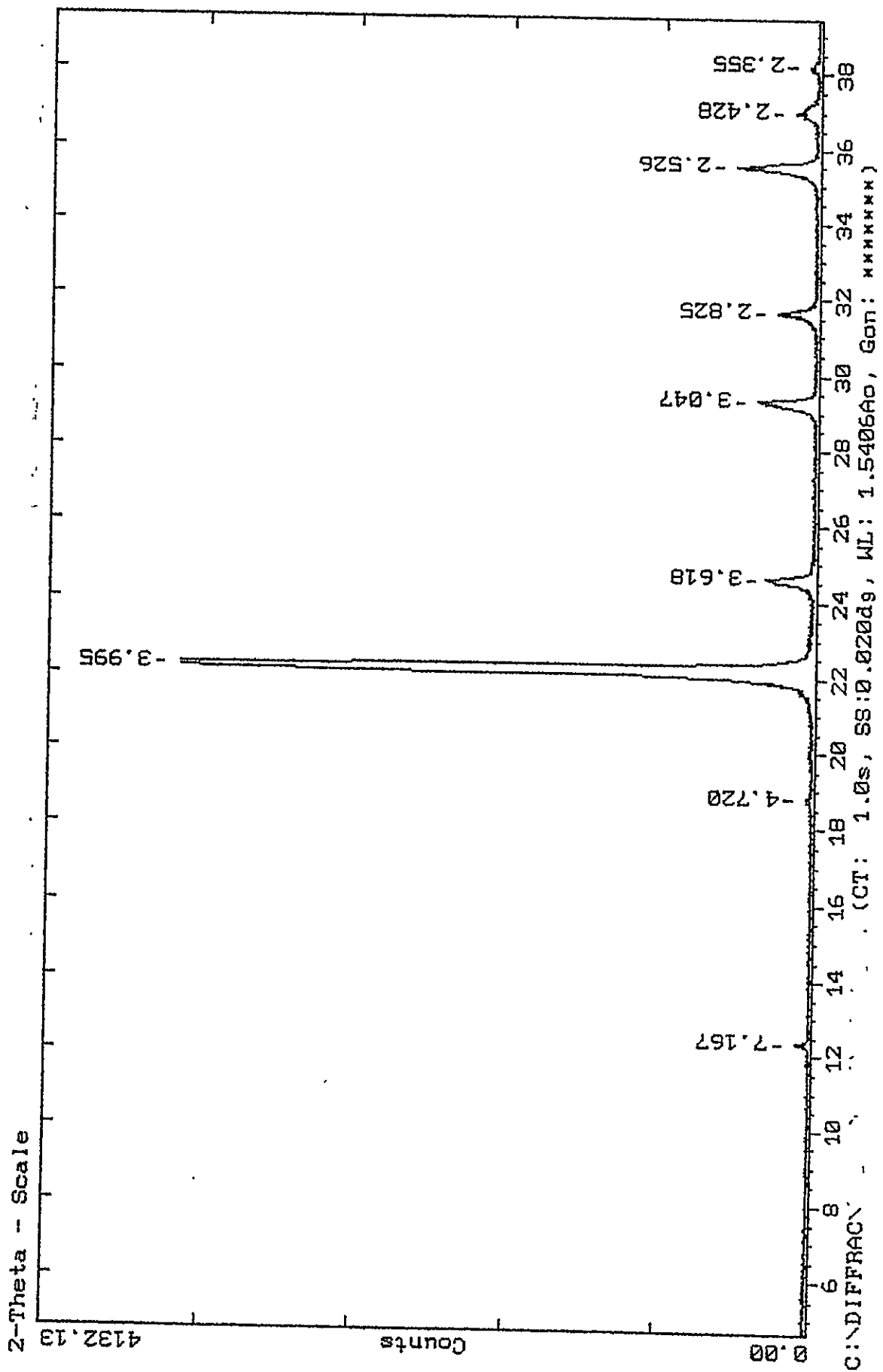
Atomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11}/\text{\AA}^2$ $U_{23}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$ $U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$ $U_{12}/\text{\AA}^2$
S(1)	0.87529	0.2528(1)	0.2028(1)	0.035(1) 0.007(1)	0.043(1) 0.012(1)	0.049(1) -0.002(1)
S(2)	0.4513(1)	0.1592(1)	0.6238(1)	0.023(1) 0.002(1)	0.045(1) 0.008(1)	0.040(1) 0.001(1)
N(1)	0.5517(1)	0.3662(1)	0.6954(1)	0.027(1) 0.000(1)	0.041(1) 0.022(1)	0.057(1) -0.002(1)
N(2)	0.3097(1)	0.0390(1)	0.3731(1)	0.054(1) 0.004(1)	0.051(1) 0.017(1)	0.044(1) -0.013(1)
N(3)	0.2169(1)	0.0838(1)	0.1453(1)	0.048(1) -0.001(1)	0.066(1) 0.014(1)	0.045(1) -0.020(1)
N(4)	0.5000	0.0601(1)	0.7500	0.043(1) 0.000(1)	0.034(1) 0.008(1)	0.043(1) 0.000(1)
N(5)	0.4030(1)	0.2623(1)	0.6811(1)	0.020(1) 0.011(1)	0.049(1) 0.011(1)	0.053(1) 0.004(1)
N(6)	0.5034(1)	0.2622(1)	0.5747(1)	0.041(1) 0.003(1)	0.052(1) 0.018(1)	0.043(1) -0.002(1)
C(4)	0.5000	0.4630(1)	0.7500	0.043(1) 0.000(1)	0.037(1) 0.035(1)	0.077(1) 0.000(1)
C(5)	0.2859(1)	0.1168(1)	0.2428(1)	0.044(1) -0.007(1)	0.036(1) 0.018(1)	0.039(1) -0.001(1)

Difractogramas

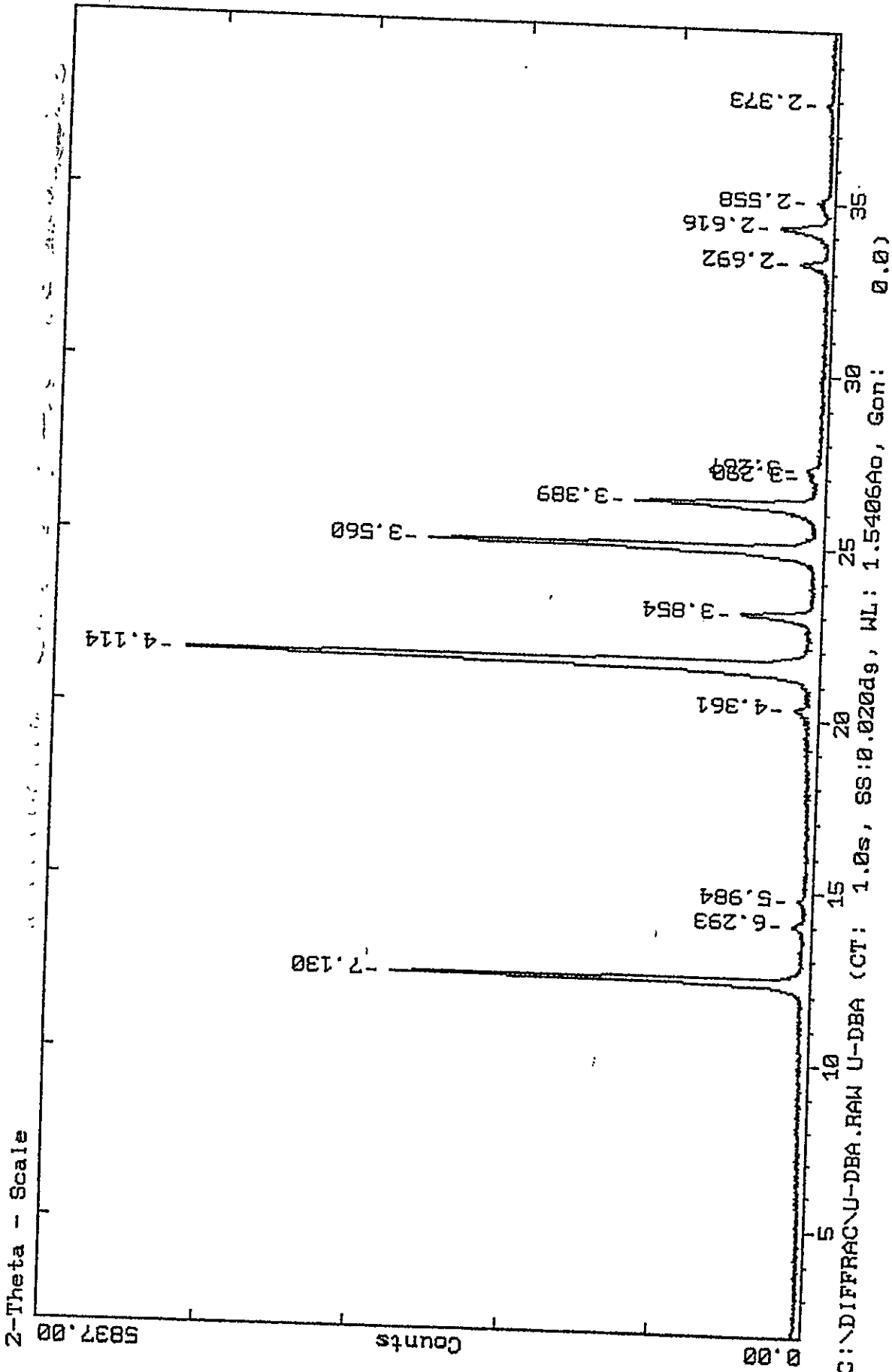
Urea (de urea + DEA)



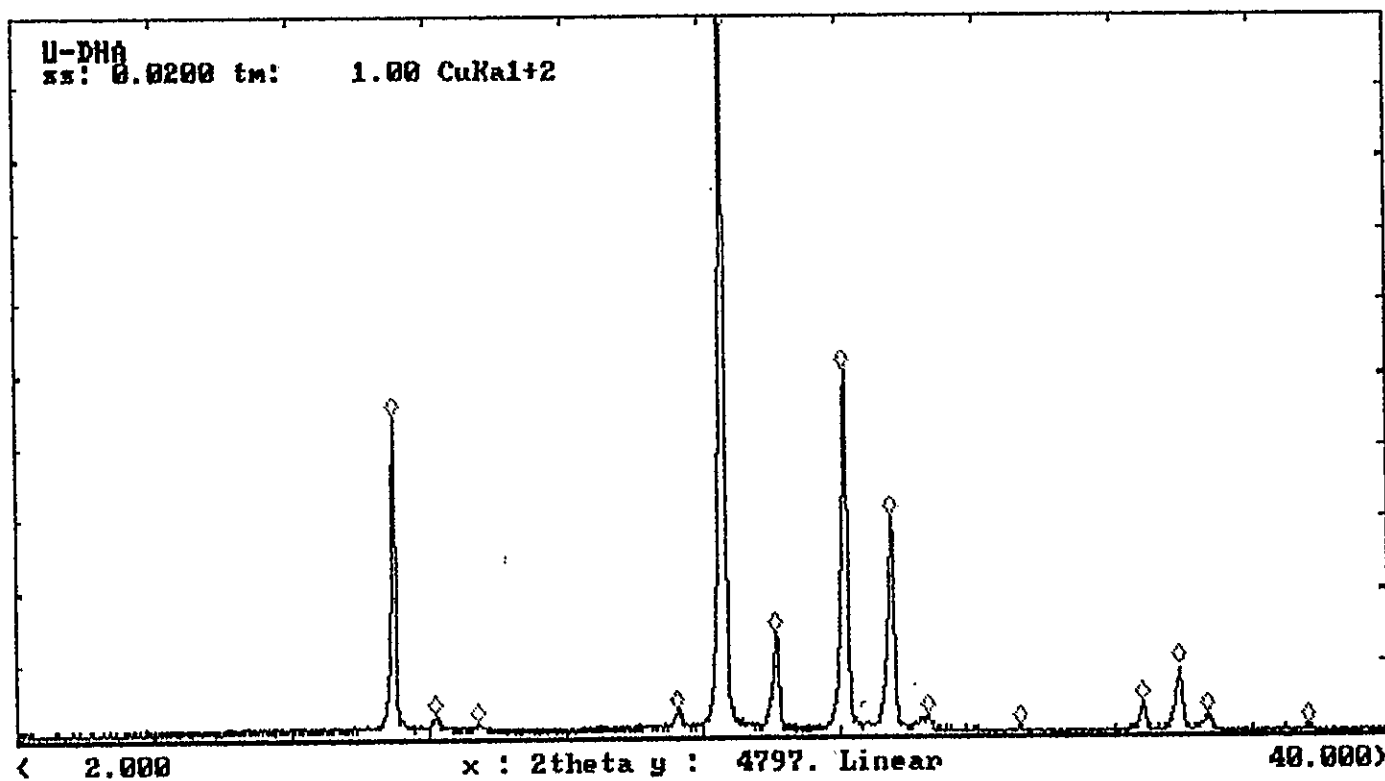
DPrA-(6urea)



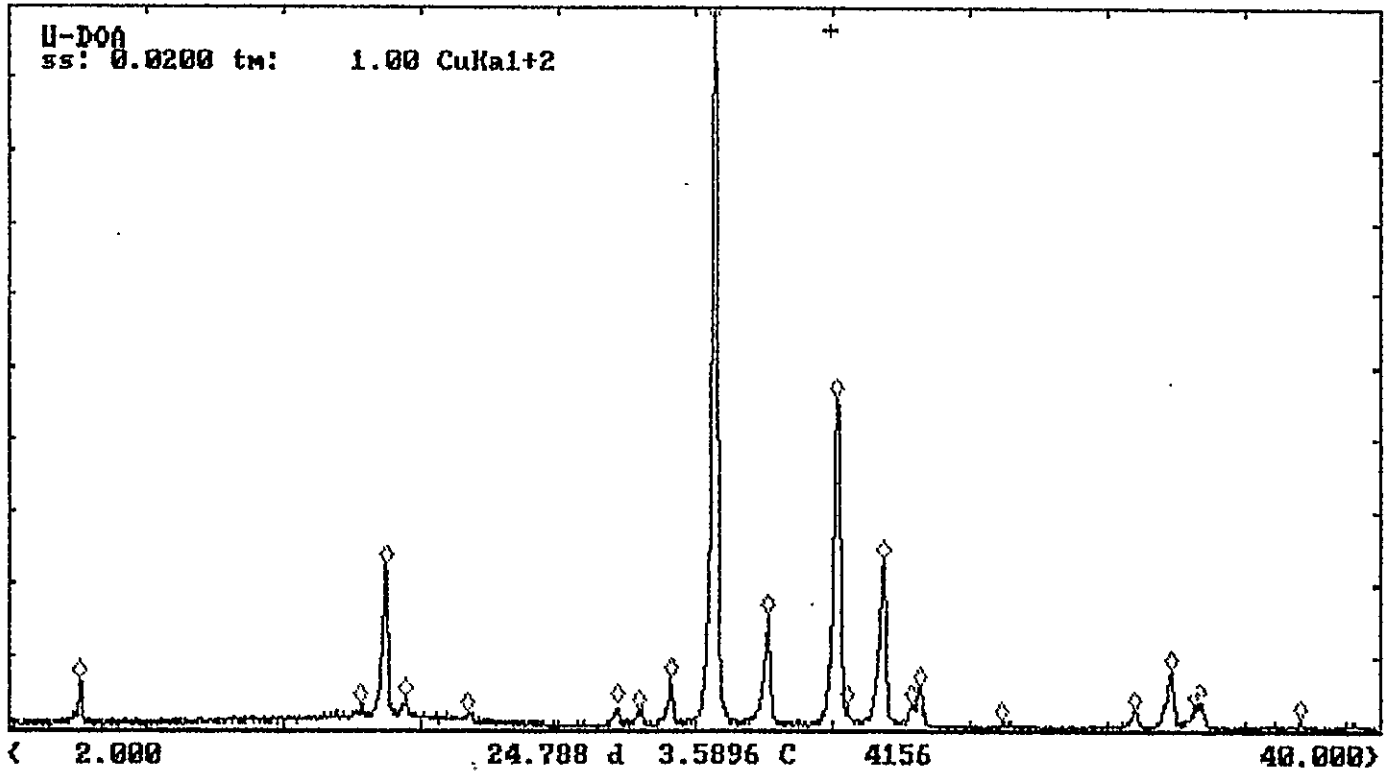
DBA-(6urea)

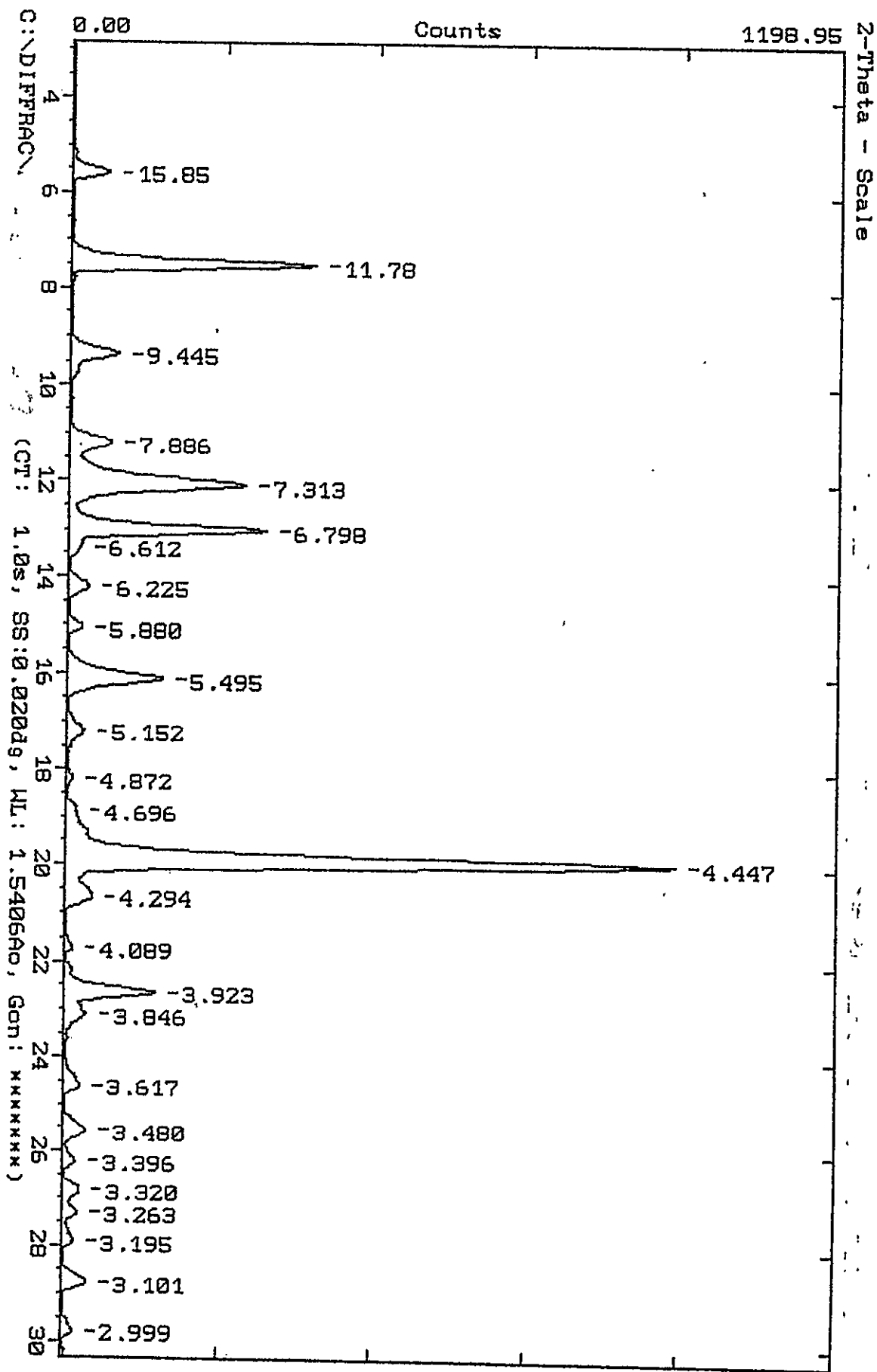


DHA-(9urea)

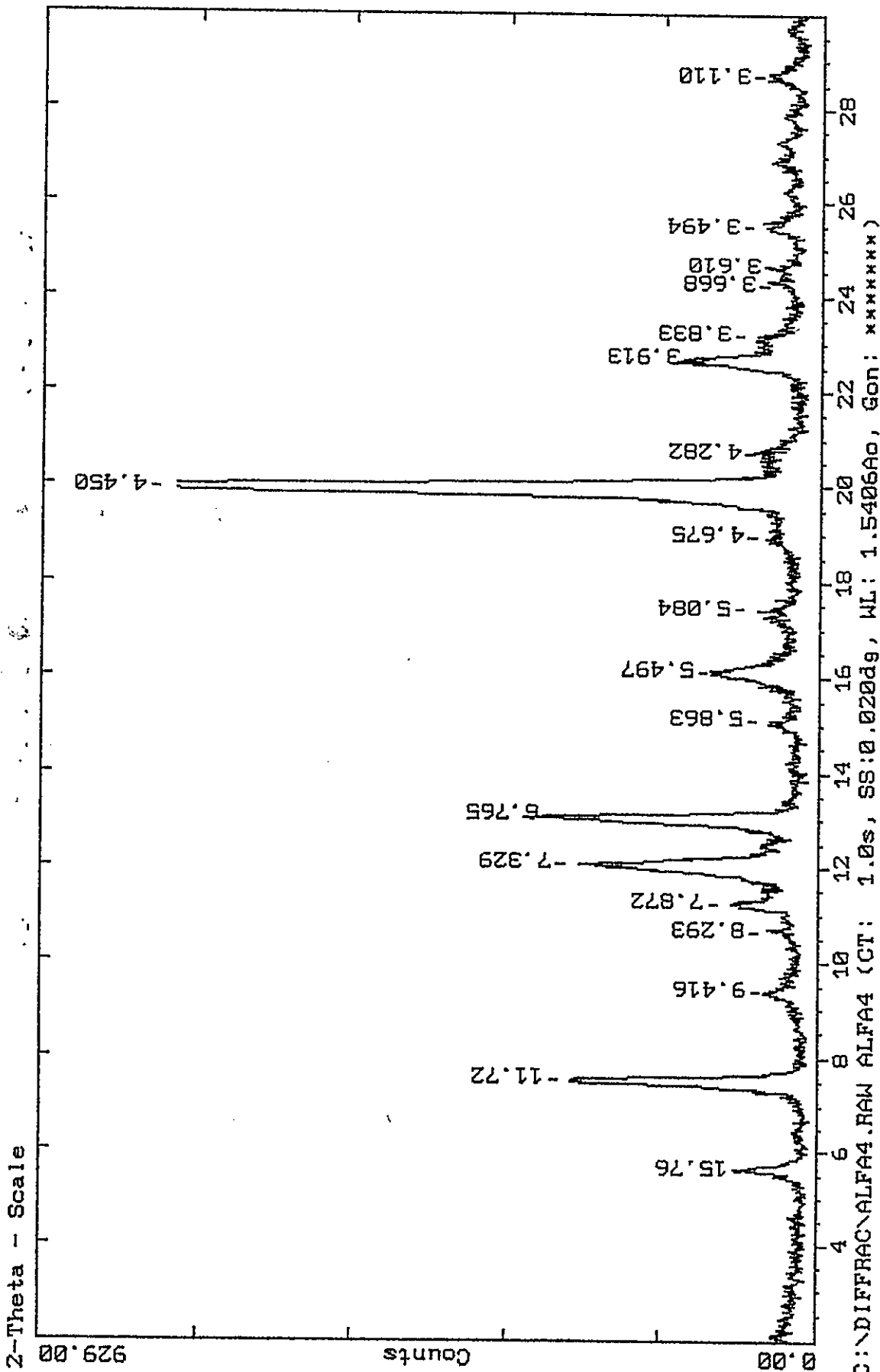


DOA-(12urea)

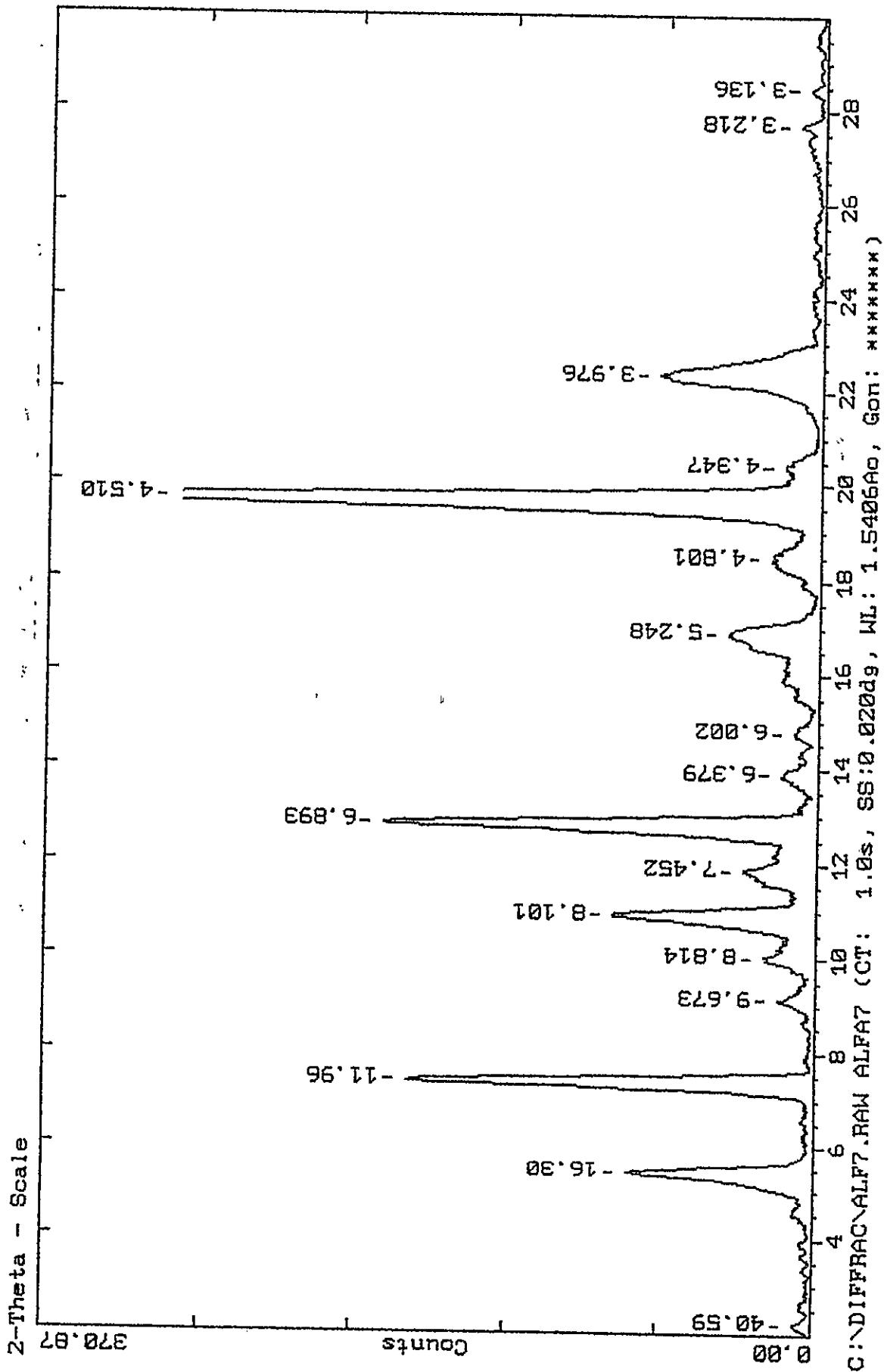




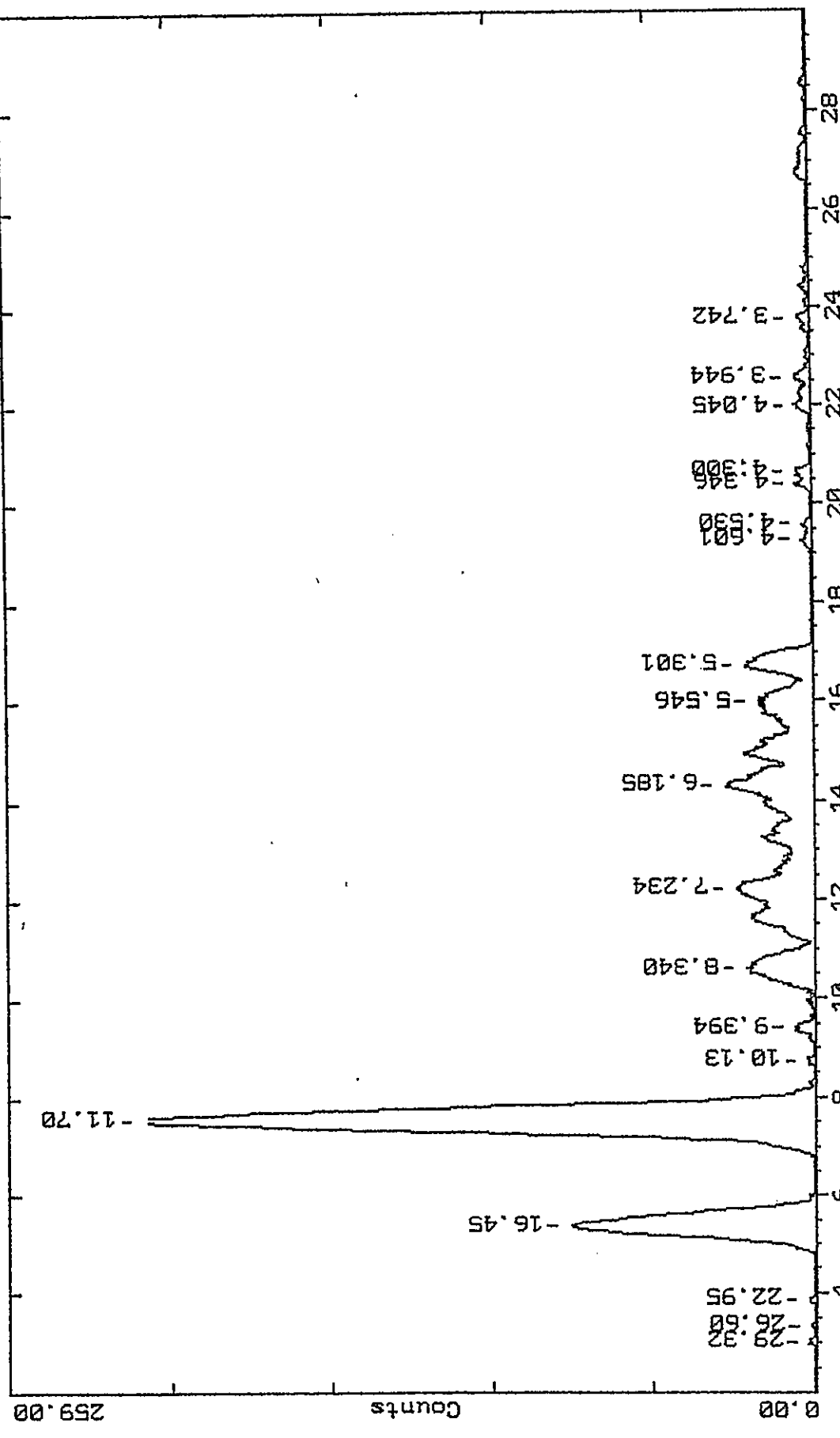
DPA-(2αCD).14H₂O



DOA-(3 α CD).8H₂O

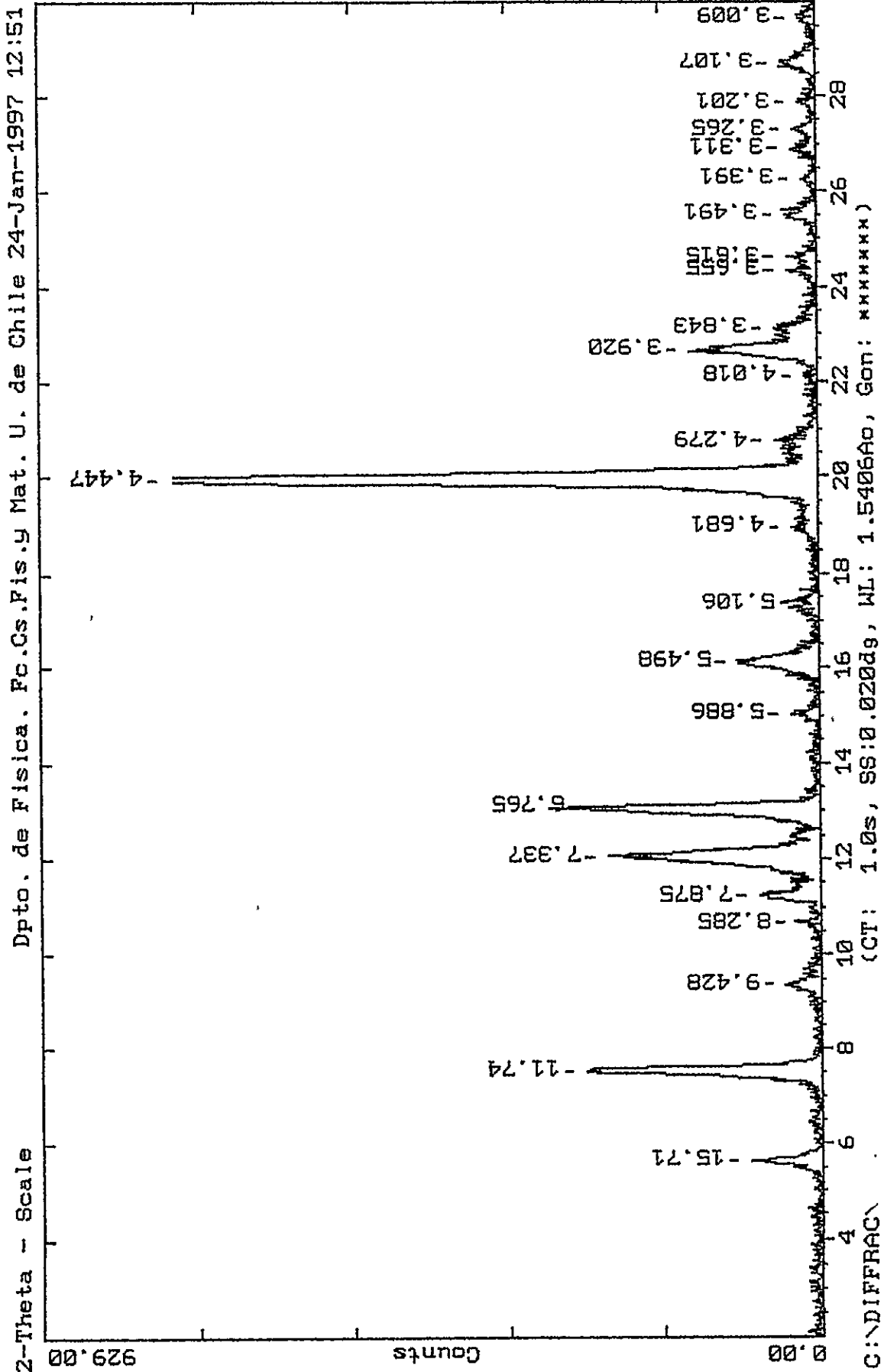


Dpto. de Física. Fc.Cs.Fis.y Mat. U. de Chile 24-Jan-1997 14:08

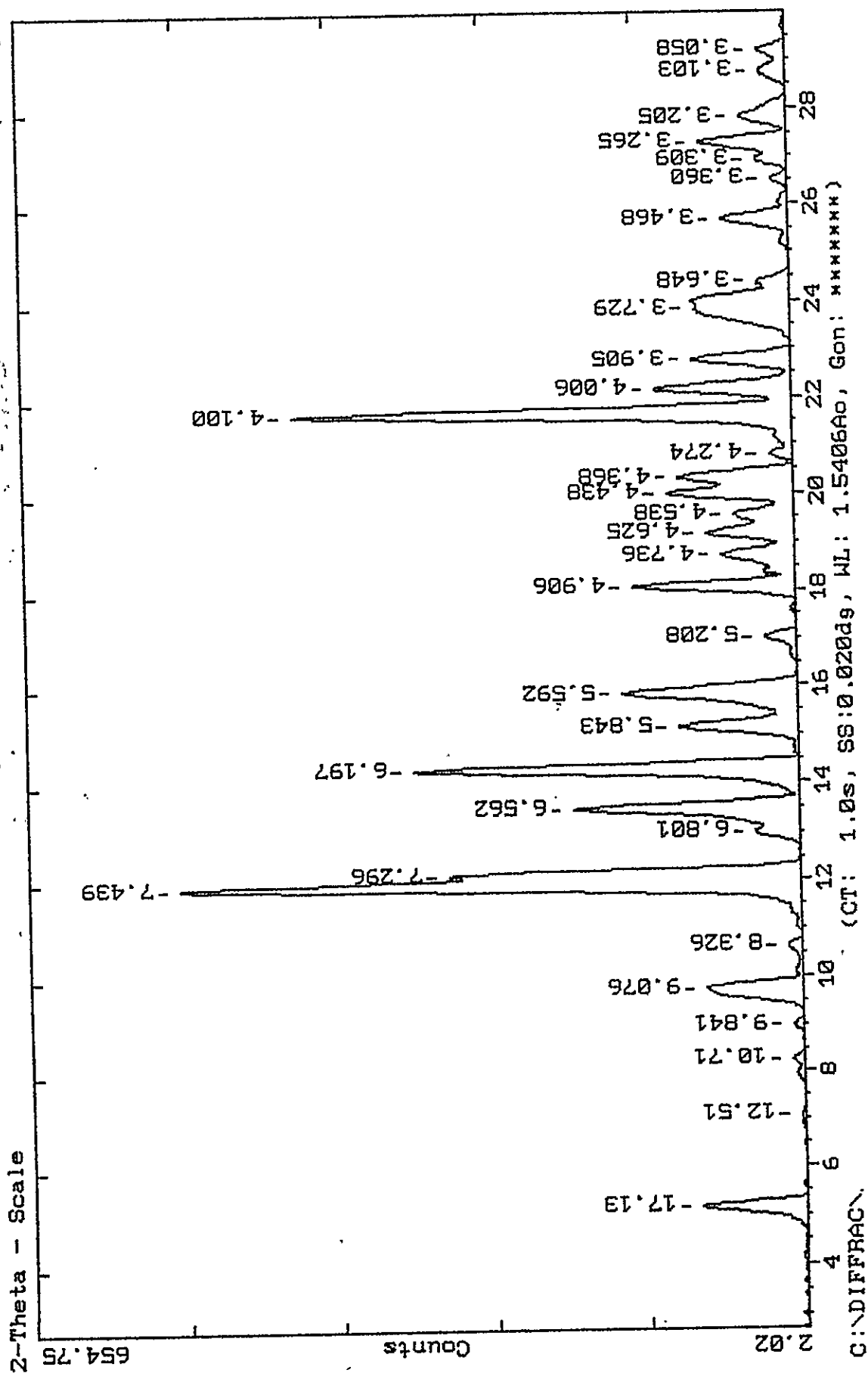


C:\DIFFRAC\GAMMA2.RAW GAMMA2 (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406A0, Gon: *****)

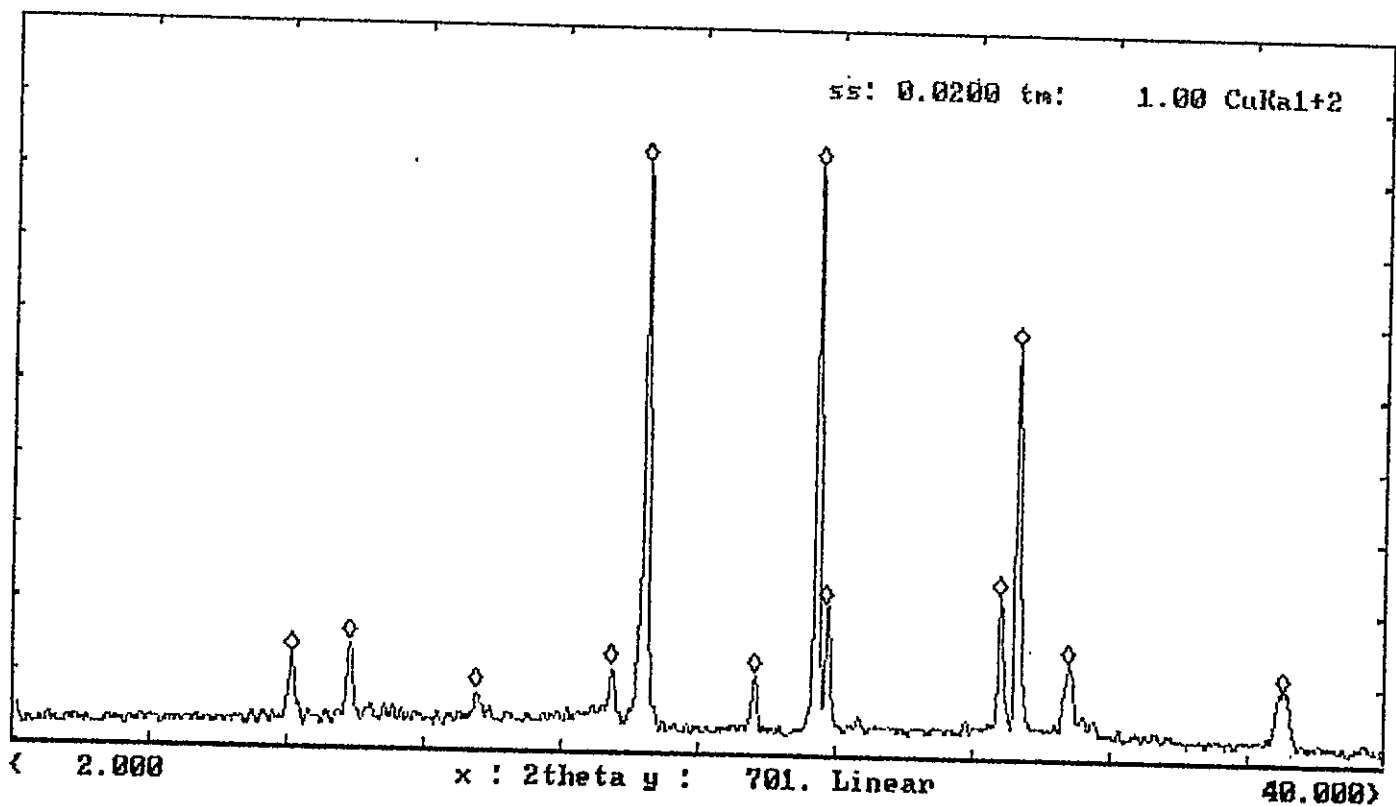
DBA-(2γCD).24H₂O



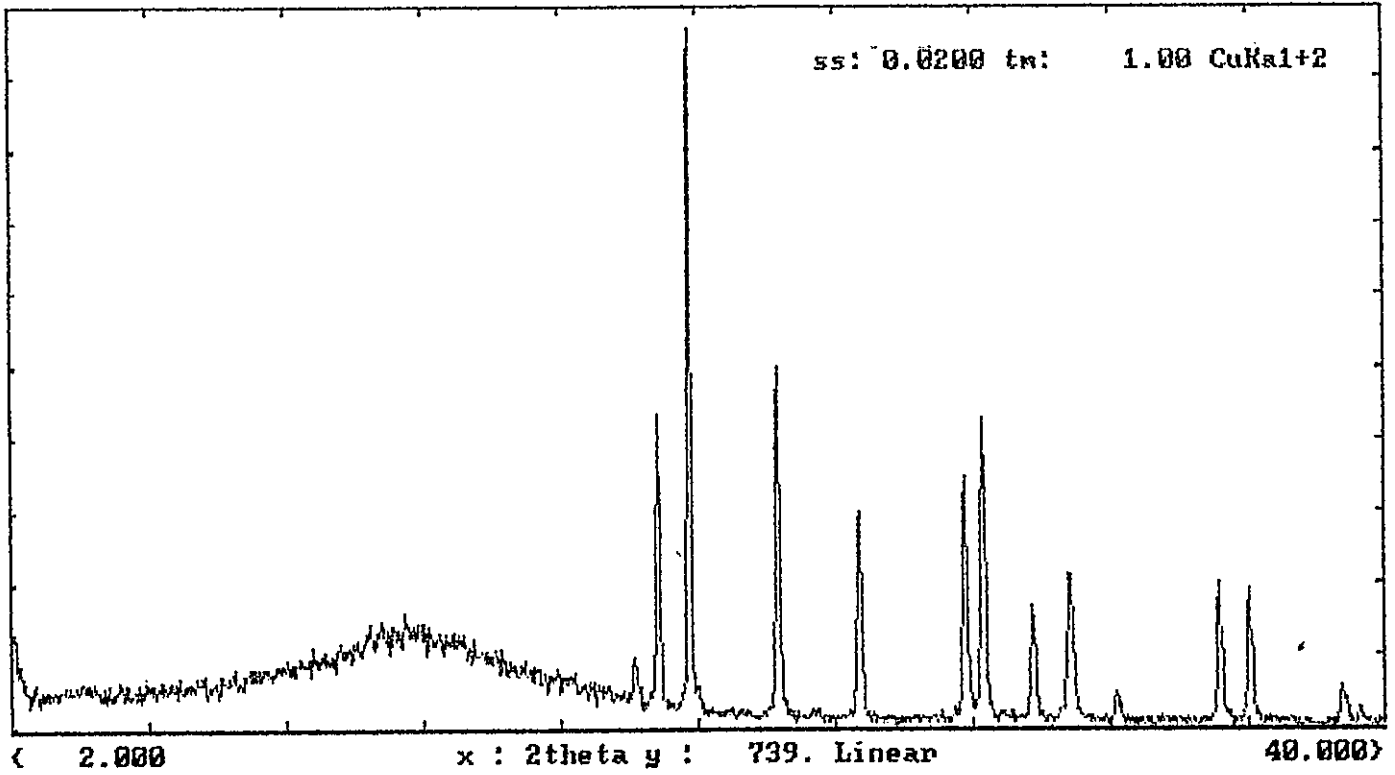
DPA-(2γCD).10H₂O



3(TU)(Q)

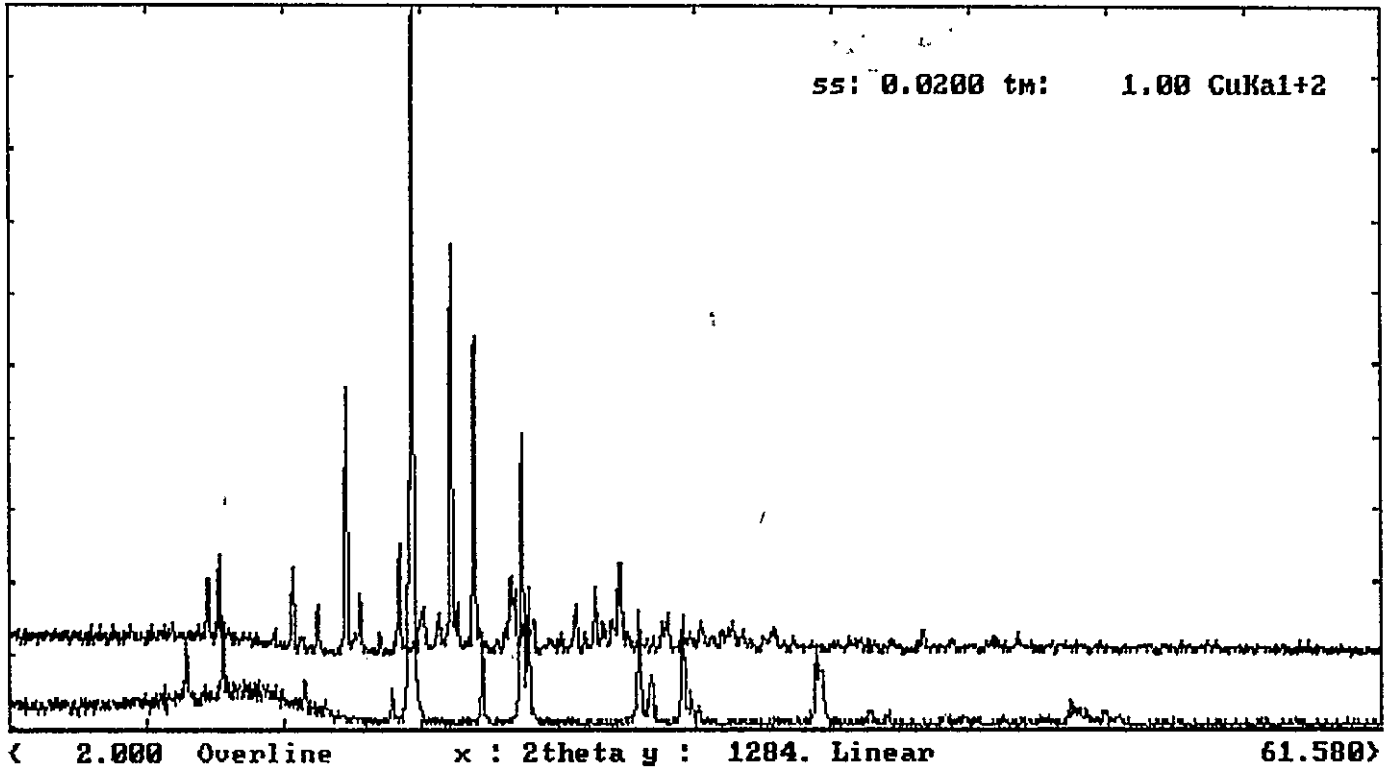


3(TU)(ABN)

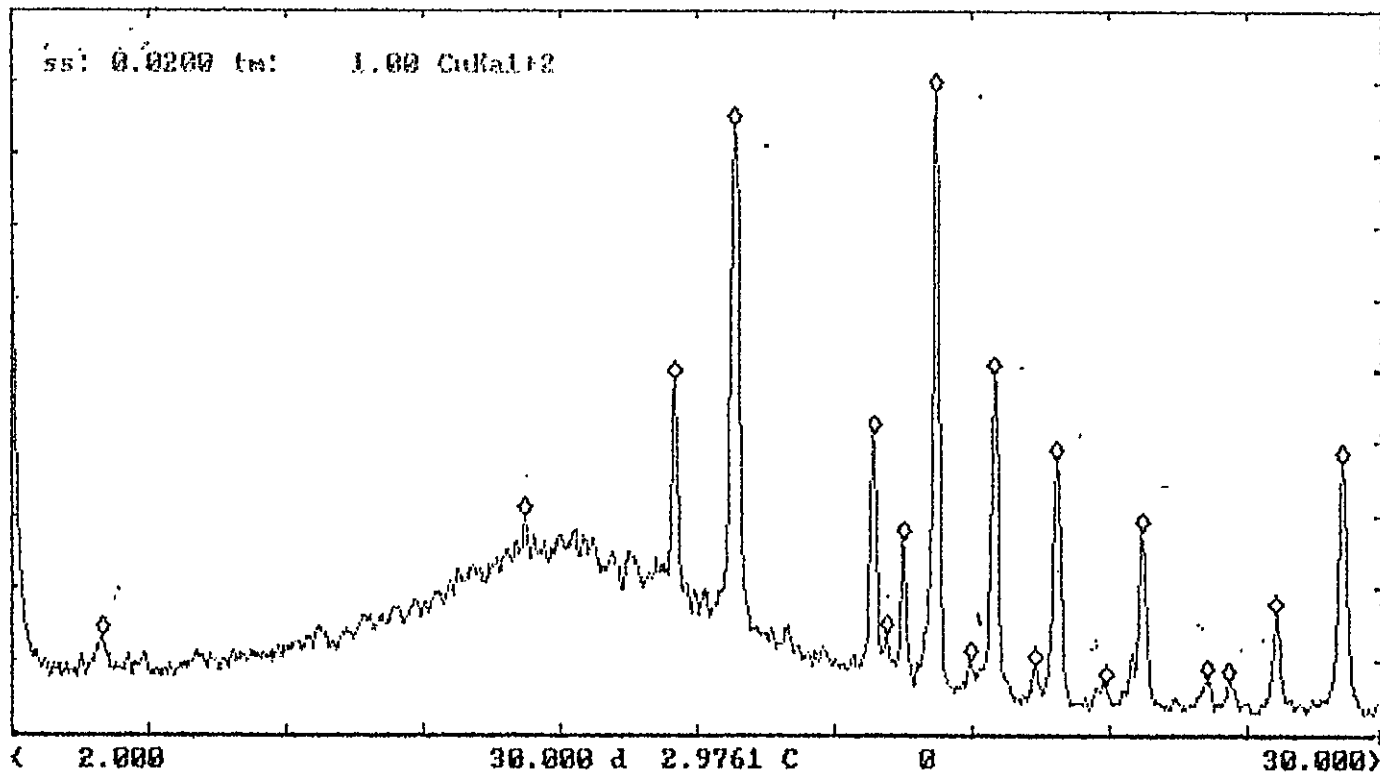
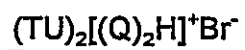


DCHFF-(6 tiourea)

TCHF-(6 tiourea)



?help Zoom Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> F



Refinamiento de Parámetros Estructurales e Indexación

for cd-dba

DBA-(2 α CD).12H₂O

Initial cell parameters are:

a = 27.400 alpha = 90.000
 b = 27.400 beta = 90.000
 c = 14.700 gamma = 120.000

Hexagonal structure P

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
C	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters

Correlation coefficients

		b	c	alpha	beta	gamma
a	27.3888	0.0000	-0.2498	0.0000	0.0000	0.0000
b	27.3888		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	16.2493			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

Volume *****(****)

Calculation between 0.0 and 12.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
none

Correction for anomalous dispersion will be made

refl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
	1	0	0	6	0.0	1.06	23.7194	3.72		
1	0	0	1	2	0.0	2.25	16.2493	5.44	5.45	-0.02
	1	1	0	6	0.0	3.17	13.6944	6.45		
	1	0	1	12	0.0	3.31	13.4053	6.59		
2	2	0	0	6	0.0	4.23	11.8597	7.45	7.40	0.06
	1	1	1	12	0.0	5.42	10.4716	8.44		
3	2	0	1	12	0.0	6.48	9.5796	9.23	9.37	-0.14
4	2	1	0	6	0.0	7.39	8.9651	9.87	10.03	-0.16
	1	2	0	6	0.0	7.39	8.9651	9.87		
5	0	0	2	2	0.0	9.00	8.1247	10.89	10.91	-0.02
	3	0	0	6	0.0	9.51	7.9065	11.19		
	1	2	1	12	0.0	9.64	7.8497	11.27		
	2	1	1	12	0.0	9.64	7.8497	11.27		
6	1	0	2	12	0.0	10.06	7.6863	11.51	12.17	-0.66
	3	0	1	12	0.0	11.76	7.1095	12.45		
	1	1	2	12	0.0	12.17	6.9875	12.67		
7	2	2	0	6	0.0	12.68	6.8472	12.93	12.77	0.16
	2	0	2	12	0.0	13.23	6.7027	13.21		
	3	1	0	6	0.0	13.73	6.5786	13.46		
	1	3	0	6	0.0	13.73	6.5786	13.46		
8	2	2	1	12	0.0	14.93	6.3099	14.04	13.53	0.51
	1	3	1	12	0.0	15.98	6.0978	14.53		
	3	1	1	12	0.0	15.98	6.0978	14.53		
	2	1	2	12	0.0	16.40	6.0203	14.71		
	1	2	2	12	0.0	16.40	6.0203	14.71		

	3	0	2	12	0.0	18.51	5.6663	15.64		
	4	0	1	12	0.0	19.15	5.5705	15.91		
	3	2	0	6	0.0	20.07	5.4416	16.29		
	2	3	0	6	0.0	20.07	5.4416	16.29		
	0	0	3	2	0.0	20.26	5.4164	16.36		
	1	0	3	12	0.0	21.31	5.2805	16.79		
10	2	2	2	12	0.0	21.68	5.2358	16.93	15.89	1.04
	4	1	0	6	0.0	22.18	5.1760	17.13		
	1	4	0	6	0.0	22.18	5.1760	17.13		
	3	2	1	12	0.0	22.32	5.1600	17.18		
	2	3	1	12	0.0	22.32	5.1600	17.18		
	1	3	2	12	0.0	22.73	5.1127	17.34		
	3	1	2	12	0.0	22.73	5.1127	17.34		
	1	1	3	12	0.0	23.43	5.0368	17.61		
	4	1	1	12	0.0	24.43	4.9318	17.99		
	1	4	1	12	0.0	24.43	4.9318	17.99		
	2	0	3	12	0.0	24.48	4.9269	18.00		
11	4	0	2	12	0.0	25.90	4.7898	18.52	18.67	-0.14
	5	0	0	6	0.0	26.41	4.7439	18.70		
	2	1	3	12	0.0	27.65	4.6360	19.14		
	1	2	3	12	0.0	27.65	4.6360	19.14		
	3	3	0	6	0.0	28.52	4.5648	19.45		
	5	0	1	12	0.0	28.66	4.5538	19.49		
	3	2	2	12	0.0	29.07	4.5212	19.63		
	2	3	2	12	0.0	29.07	4.5212	19.63		
12	4	2	0	6	0.0	29.58	4.4826	19.81	19.95	-0.14
	2	4	0	6	0.0	29.58	4.4826	19.81		
	3	0	3	12	0.0	29.76	4.4684	19.87		
	3	3	1	12	0.0	30.77	4.3947	20.21		
	4	1	2	12	0.0	31.19	4.3654	20.34		
	1	4	2	12	0.0	31.19	4.3654	20.34		

efl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
	2	4	1	12	0.0	31.83	4.3211	20.55		
	4	2	1	12	0.0	31.83	4.3211	20.55		
	1	5	0	6	0.0	32.75	4.2601	20.85		
	5	1	0	6	0.0	32.75	4.2601	20.85		
	2	2	3	12	0.0	32.93	4.2480	20.91		
	1	3	3	12	0.0	33.99	4.1815	21.25		
	3	1	3	12	0.0	33.99	4.1815	21.25		
	1	5	1	12	0.0	35.00	4.1209	21.56		
	5	1	1	12	0.0	35.00	4.1209	21.56		
	5	0	2	12	0.0	35.41	4.0967	21.69		
	0	0	4	2	0.0	36.01	4.0623	21.88		
	1	0	4	12	0.0	37.07	4.0040	22.20		
	4	0	3	12	0.0	37.16	3.9992	22.23		
	3	3	2	12	0.0	37.52	3.9797	22.34		
13	6	0	0	6	0.0	38.03	3.9532	22.49	22.82	-0.33
	4	2	2	12	0.0	38.58	3.9248	22.65		
	2	4	2	12	0.0	38.58	3.9248	22.65		
	3	4	0	6	0.0	39.08	3.8995	22.80		
	4	3	0	6	0.0	39.08	3.8995	22.80		
	1	1	4	12	0.0	39.18	3.8946	22.83		
	2	0	4	12	0.0	40.24	3.8431	23.14		
	6	0	1	12	0.0	40.28	3.8412	23.15		
	3	2	3	12	0.0	40.33	3.8389	23.17		
	2	3	3	12	0.0	40.33	3.8389	23.17		
	2	5	0	6	0.0	41.20	3.7981	23.42		
	5	2	0	6	0.0	41.20	3.7981	23.42		
	4	3	1	12	0.0	41.33	3.7918	23.46		
	3	4	1	12	0.0	41.33	3.7918	23.46		
	1	5	2	12	0.0	41.75	3.7729	23.58		

or cd-dpa DPA-(2αCD).14H₂O

Initial cell parameters are:
 a = 27.400 alpha = 90.000
 b = 27.400 beta = 90.000
 c = 14.700 gamma = 120.000

hexagonal structure P

Atom positions:
 Element x y z Btemp Occup
 C 0.0000 0.0000 0.0000 1.000 1.000

wavelength used is 1.54180 Angstroms

	Parameters	Correlation coefficients				
		b	c	alpha	beta	gamma
a	27.2724	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
b	27.2724		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	15.7802			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

Volume *****(****)

Calculation between 0.0 and 20.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:

Correction for anomalous dispersion will be made

h	k	l	J	I	sin ² * 1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
1	0	0	6	0.0	1.07	23.6186	3.74		
0	0	1	2	0.0	2.39	15.7802	5.60		
1	1	0	6	0.0	3.20	13.6362	6.48		
1	0	1	12	0.0	3.45	13.1211	6.74		
2	0	0	6	0.0	4.26	11.8093	7.49	7.51	-0.02
1	1	1	12	0.0	5.58	10.3177	8.57		
2	0	1	12	0.0	6.65	9.4549	9.35		
2	1	0	6	0.0	7.46	8.9270	9.91		
1	2	0	6	0.0	7.46	8.9270	9.91		
0	0	2	2	0.0	9.55	7.8901	11.21	11.21	0.00
3	0	0	6	0.0	9.59	7.8729	11.24		
1	2	1	12	0.0	9.84	7.7699	11.39		
2	1	1	12	0.0	9.84	7.7699	11.39		
1	0	2	12	0.0	10.61	7.4836	11.83		
3	0	1	12	0.0	11.97	7.0448	12.56		
1	1	2	12	0.0	12.74	6.8293	12.96		
2	2	0	6	0.0	12.78	6.8181	12.98	13.02	-0.03
2	0	2	12	0.0	13.81	6.5605	13.50		
3	1	0	6	0.0	13.85	6.5506	13.52		
1	3	0	6	0.0	13.85	6.5506	13.52		
2	2	1	12	0.0	15.17	6.2589	14.15		
1	3	1	12	0.0	16.24	6.0500	14.64		

refl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
4	3	1	1	12	0.0	16.24	6.0500	14.64		
	2	1	2	12	0.0	17.00	5.9119	14.99		
	1	2	2	12	0.0	17.00	5.9119	14.99		
	4	0	0	6	0.0	17.05	5.9046	15.00	15.05	-0.04
	3	0	2	12	0.0	19.13	5.5730	15.90		
	4	0	1	12	0.0	19.43	5.5302	16.03		
5	3	2	0	6	0.0	20.24	5.4185	16.36	16.13	0.23
	2	3	0	6	0.0	20.24	5.4185	16.36		
	0	0	3	2	0.0	21.48	5.2601	16.85		
	2	2	2	12	0.0	22.33	5.1588	17.19		
	1	4	0	6	0.0	22.37	5.1540	17.20		
	4	1	0	6	0.0	22.37	5.1540	17.20		
	1	0	3	12	0.0	22.54	5.1343	17.27		
	3	2	1	12	0.0	22.63	5.1248	17.30		
	2	3	1	12	0.0	22.63	5.1248	17.30		
	1	3	2	12	0.0	23.40	5.0400	17.60		
	3	1	2	12	0.0	23.40	5.0400	17.60		
	1	1	3	12	0.0	24.67	4.9076	18.08		
	4	1	1	12	0.0	24.76	4.8993	18.11		
	1	4	1	12	0.0	24.76	4.8993	18.11		
	2	0	3	12	0.0	25.74	4.8050	18.46		
	4	0	2	12	0.0	26.59	4.7274	18.77		
	5	0	0	6	0.0	26.63	4.7237	18.79		
	3	3	0	6	0.0	28.76	4.5454	19.53		
	2	1	3	12	0.0	28.94	4.5319	19.59		
	1	2	3	12	0.0	28.94	4.5319	19.59		
	5	0	1	12	0.0	29.02	4.5253	19.62		
	3	2	2	12	0.0	29.79	4.4666	19.88		
	2	3	2	12	0.0	29.79	4.4666	19.88		
6	4	2	0	6	0.0	29.83	4.4635	19.89	19.95	-0.05
	2	4	0	6	0.0	29.83	4.4635	19.89		
	3	0	3	12	0.0	31.07	4.3737	20.30		
	3	3	1	12	0.0	31.15	4.3678	20.33		
	4	1	2	12	0.0	31.92	4.3150	20.58		
	1	4	2	12	0.0	31.92	4.3150	20.58		
	2	4	1	12	0.0	32.22	4.2950	20.68		
	4	2	1	12	0.0	32.22	4.2950	20.68		
	1	5	0	6	0.0	33.03	4.2420	20.94		
	5	1	0	6	0.0	33.03	4.2420	20.94		
	2	2	3	12	0.0	34.26	4.1647	21.33		
	1	3	3	12	0.0	35.33	4.1014	21.67		
	3	1	3	12	0.0	35.33	4.1014	21.67		
	1	5	1	12	0.0	35.41	4.0966	21.69		
	5	1	1	12	0.0	35.41	4.0966	21.69		
	5	0	2	12	0.0	36.18	4.0529	21.93		
	0	0	4	2	0.0	38.18	3.9451	22.54		
	3	3	2	12	0.0	38.31	3.9386	22.57		
7	6	0	0	6	0.0	38.35	3.9364	22.59	22.65	-0.06
	4	0	3	12	0.0	38.52	3.9276	22.64		
	1	0	4	12	0.0	39.25	3.8912	22.85		
	4	2	2	12	0.0	39.38	3.8849	22.89		
	2	4	2	12	0.0	39.38	3.8849	22.89		
	3	4	0	6	0.0	39.42	3.8829	22.90		
	4	3	0	6	0.0	39.42	3.8829	22.90		
	6	0	1	12	0.0	40.74	3.8194	23.29		
	1	1	4	12	0.0	41.38	3.7897	23.47		
	5	2	0	6	0.0	41.55	3.7820	23.52		
	2	5	0	6	0.0	41.55	3.7820	23.52		
	2	3	3	12	0.0	41.72	3.7742	23.57		
	3	2	3	12	0.0	41.72	3.7742	23.57		
	3	1	4	12	0.0	41.80	3.7704	23.60		

for cd-dha

DHA-(2 α CD).30H₂O

Initial cell parameters are:

a = 27.400 alpha = 90.000
 b = 27.400 beta = 90.000
 c = 14.700 gamma = 120.000

Hexagonal structure P

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
C	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters

Correlation coefficients

		b	c	alpha	beta	gamma
a	27.3082	0.0000	-0.2503	0.0000	0.0000	0.0000
b	27.3082		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	15.8153			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

Volume *****(****)

Calculation between 0.0 and 12.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
none

Correction for anomalous dispersion will be made

refl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
	1	0	0	6	0.0	1.06	23.6496	3.74		
1	0	0	1	2	0.0	2.38	15.8153	5.59	5.61	-0.03
	1	1	0	6	0.0	3.19	13.6541	6.47		
	1	0	1	12	0.0	3.44	13.1466	6.72		
2	2	0	0	6	0.0	4.25	11.8248	7.48	7.52	-0.04
	1	1	1	12	0.0	5.56	10.3352	8.56		
3	2	0	1	12	0.0	6.63	9.4704	9.34	9.37	-0.03
4	2	1	0	6	0.0	7.44	8.9387	9.90	10.03	-0.13
	1	2	0	6	0.0	7.44	8.9387	9.90		
5	0	0	2	2	0.0	9.50	7.9077	11.19	11.23	-0.04
	3	0	0	6	0.0	9.56	7.8832	11.22		
	1	2	1	12	0.0	9.81	7.7818	11.37		
	2	1	1	12	0.0	9.81	7.7818	11.37		
6	1	0	2	12	0.0	10.57	7.4995	11.80	12.05	-0.25
	3	0	1	12	0.0	11.94	7.0553	12.55		
	1	1	2	12	0.0	12.69	6.8429	12.94		
7	2	2	0	6	0.0	12.75	6.8270	12.97	13.03	-0.07
	2	0	2	12	0.0	13.75	6.5733	13.47		
	3	1	0	6	0.0	13.81	6.5592	13.50		
	1	3	0	6	0.0	13.81	6.5592	13.50		
8	2	2	1	12	0.0	15.13	6.2680	14.13	13.78	0.35
	1	3	1	12	0.0	16.19	6.0588	14.62		
	3	1	1	12	0.0	16.19	6.0588	14.62		
	2	1	2	12	0.0	16.94	5.9227	14.96		

refl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
9	4	0	0	6	0.0	17.00	5.9124	14.98	15.03	-0.05
	3	0	2	12	0.0	19.07	5.5829	15.87		
	4	0	1	12	0.0	19.38	5.5381	16.00		
	3	2	0	6	0.0	20.19	5.4256	16.34		
	2	3	0	6	0.0	20.19	5.4256	16.34		
	0	0	3	2	0.0	21.38	5.2718	16.82		
10	2	2	2	12	0.0	22.25	5.1676	17.16	16.88	0.28
	1	4	0	6	0.0	22.31	5.1608	17.18		
	4	1	0	6	0.0	22.31	5.1608	17.18		
	1	0	3	12	0.0	22.45	5.1455	17.23		
	3	2	1	12	0.0	22.56	5.1320	17.28		
	2	3	1	12	0.0	22.56	5.1320	17.28		
	1	3	2	12	0.0	23.32	5.0485	17.57		
	3	1	2	12	0.0	23.32	5.0485	17.57		
	1	1	3	12	0.0	24.57	4.9179	18.04		
	4	1	1	12	0.0	24.69	4.9062	18.08		
	1	4	1	12	0.0	24.69	4.9062	18.08		
	2	0	3	12	0.0	25.63	4.8149	18.43		
11	4	0	2	12	0.0	26.50	4.7352	18.74	18.67	0.07
	5	0	0	6	0.0	26.56	4.7299	18.76		
	3	3	0	6	0.0	28.69	4.5514	19.50		
	2	1	3	12	0.0	28.82	4.5409	19.55		
	1	2	3	12	0.0	28.82	4.5409	19.55		
	5	0	1	12	0.0	28.94	4.5316	19.59		
	3	2	2	12	0.0	29.69	4.4738	19.84		
	2	3	2	12	0.0	29.69	4.4738	19.84		
12	4	2	0	6	0.0	29.75	4.4694	19.86	19.95	-0.08
	2	4	0	6	0.0	29.75	4.4694	19.86		
	3	0	3	12	0.0	30.95	4.3822	20.26		
	3	3	1	12	0.0	31.06	4.3739	20.30		
	4	1	2	12	0.0	31.82	4.3218	20.55		
	1	4	2	12	0.0	31.82	4.3218	20.55		
	2	4	1	12	0.0	32.13	4.3009	20.65		
	4	2	1	12	0.0	32.13	4.3009	20.65		
	1	5	0	6	0.0	32.94	4.2476	20.91		
	5	1	0	6	0.0	32.94	4.2476	20.91		
	2	2	3	12	0.0	34.13	4.1726	21.29		
	1	3	3	12	0.0	35.20	4.1091	21.63		
	3	1	3	12	0.0	35.20	4.1091	21.63		
	1	5	1	12	0.0	35.31	4.1022	21.66		
	5	1	1	12	0.0	35.31	4.1022	21.66		
	5	0	2	12	0.0	36.07	4.0592	21.90		
	0	0	4	2	0.0	38.02	3.9538	22.49		
	3	3	2	12	0.0	38.19	3.9446	22.54		
13	6	0	0	6	0.0	38.25	3.9416	22.56	22.66	-0.10
	4	0	3	12	0.0	38.38	3.9348	22.60		
	1	0	4	12	0.0	39.08	3.8997	22.80		
	4	2	2	12	0.0	39.26	3.8909	22.86		
	2	4	2	12	0.0	39.26	3.8909	22.86		
	3	4	0	6	0.0	39.31	3.8880	22.87		
	4	3	0	6	0.0	39.31	3.8880	22.87		
	6	0	1	12	0.0	40.63	3.8246	23.26		
	1	1	4	12	0.0	41.20	3.7978	23.42		
	5	2	0	6	0.0	41.44	3.7870	23.49		
	2	5	0	6	0.0	41.44	3.7870	23.49		
	2	3	3	12	0.0	41.57	3.7809	23.53		
	3	2	3	12	0.0	41.57	3.7809	23.53		
	3	4	1	12	0.0	41.69	3.7756	23.56		
	4	3	1	12	0.0	41.69	3.7756	23.56		
	2	0	4	12	0.0	42.27	3.7498	23.73		
	1	5	2	12	0.0	42.44	3.7419	23.78		

Initial cell parameters are:
 a = 27.400 alpha = 90.000
 b = 27.400 beta = 90.000
 c = 14.700 gamma = 120.000

Hexagonal structure P

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
C	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

	Parameters	Correlation coefficients				
		b	c	alpha	beta	gamma
a	27.6205	0.0000	-0.2502	0.0000	0.0000	0.0000
b	27.6205	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	16.0759		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000			0.0000	0.0000	0.0000
beta	90.0000				0.0000	0.0000
gamma	120.0000					0.0000

Volume *****(****)

Calculation between 0.0 and 12.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
 none

Correction for anomalous dispersion will be made

hkl	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
1	1	0	0	6	0.0	1.04	23.9200	3.69		
	0	0	1	2	0.0	2.30	16.0759	5.50	5.42	0.08
	1	1	0	6	0.0	3.12	13.8102	6.40		
2	1	0	1	12	0.0	3.34	13.3426	6.62		
	2	0	0	6	0.0	4.15	11.9600	7.39	7.39	0.01
	1	1	1	12	0.0	5.42	10.4756	8.44		
3	2	0	1	12	0.0	6.45	9.5957	9.22	9.14	0.08
4	2	1	0	6	0.0	7.27	9.0409	9.78	10.03	-0.24
	1	2	0	6	0.0	7.27	9.0409	9.78		
5	0	0	2	2	0.0	9.20	8.0379	11.01	10.91	0.09
	3	0	0	6	0.0	9.35	7.9733	11.10		
	1	2	1	12	0.0	9.57	7.8802	11.23		
	2	1	1	12	0.0	9.57	7.8802	11.23		
6	1	0	2	12	0.0	10.24	7.6193	11.61	11.87	-0.25
	3	0	1	12	0.0	11.65	7.1430	12.39		
	1	1	2	12	0.0	12.31	6.9470	12.74		
7	2	2	0	6	0.0	12.46	6.9051	12.82	12.83	-0.01
	2	0	2	12	0.0	13.35	6.6713	13.27		
	3	1	0	6	0.0	13.50	6.6342	13.35		
	1	3	0	6	0.0	13.50	6.6342	13.35		
8	2	2	1	12	0.0	14.76	6.3446	13.96	13.78	0.18
	1	3	1	12	0.0	15.80	6.1325	14.44		
	3	1	1	12	0.0	15.80	6.1325	14.44		
	2	1	2	12	0.0	15.47	6.2000	14.35		

	3	0	2	12	0.0	18.55	5.6607	15.65		
	4	0	1	12	0.0	18.92	5.6048	15.81		
	3	2	0	6	0.0	19.73	5.4876	16.15		
	2	3	0	6	0.0	19.73	5.4876	16.15		
	0	0	3	2	0.0	20.70	5.3586	16.54		
10	2	2	2	12	0.0	21.66	5.2378	16.93	16.88	0.05
	1	0	3	12	0.0	21.73	5.2290	16.96		
	4	1	0	6	0.0	21.81	5.2198	16.99		
	1	4	0	6	0.0	21.81	5.2198	16.99		
	3	2	1	12	0.0	22.03	5.1934	17.07		
	2	3	1	12	0.0	22.03	5.1934	17.07		
	1	3	2	12	0.0	22.70	5.1166	17.33		
	3	1	2	12	0.0	22.70	5.1166	17.33		
	1	1	3	12	0.0	23.81	4.9957	17.75		
	4	1	1	12	0.0	24.11	4.9646	17.87		
	1	4	1	12	0.0	24.11	4.9646	17.87		
	2	0	3	12	0.0	24.85	4.8902	18.14		
11	4	0	2	12	0.0	25.82	4.7979	18.49	18.47	0.03
	5	0	0	6	0.0	25.97	4.7840	18.55		
	2	1	3	12	0.0	27.97	4.6098	19.25		
	1	2	3	12	0.0	27.97	4.6098	19.25		
	3	3	0	6	0.0	28.04	4.6034	19.28		
	5	0	1	12	0.0	28.27	4.5853	19.36		
	3	2	2	12	0.0	28.93	4.5321	19.59		
	2	3	2	12	0.0	28.93	4.5321	19.59		
12	4	2	0	6	0.0	29.08	4.5205	19.64	19.67	-0.03
	2	4	0	6	0.0	29.08	4.5205	19.64		
	3	0	3	12	0.0	30.04	4.4475	19.96		
	3	3	1	12	0.0	30.34	4.4255	20.06		
	4	1	2	12	0.0	31.01	4.3777	20.28		
	1	4	2	12	0.0	31.01	4.3777	20.28		
refl						sin**2	d	2theta	2theta	
nr	h	k	l	J	I	*1000	calc.	calc.	obs.	diff.
	2	4	1	12	0.0	31.38	4.3517	20.41		
	4	2	1	12	0.0	31.38	4.3517	20.41		
	1	5	0	6	0.0	32.20	4.2962	20.67		
	5	1	0	6	0.0	32.20	4.2962	20.67		
	2	2	3	12	0.0	33.16	4.2334	20.98		
	1	3	3	12	0.0	34.20	4.1686	21.31		
	3	1	3	12	0.0	34.20	4.1686	21.31		
	1	5	1	12	0.0	34.50	4.1505	21.41		
	5	1	1	12	0.0	34.50	4.1505	21.41		
	5	0	2	12	0.0	35.16	4.1110	21.62		
	0	0	4	2	0.0	36.79	4.0190	22.12		
	3	3	2	12	0.0	37.24	3.9947	22.25		
	4	0	3	12	0.0	37.31	3.9908	22.28		
13	6	0	0	6	0.0	37.39	3.9867	22.30	22.34	-0.04
	1	0	4	12	0.0	37.83	3.9634	22.43		
	4	2	2	12	0.0	38.28	3.9401	22.57		
	2	4	2	12	0.0	38.28	3.9401	22.57		
	3	4	0	6	0.0	38.43	3.9324	22.61		
	4	3	0	6	0.0	38.43	3.9324	22.61		
	6	0	1	12	0.0	39.69	3.8695	22.98		
	1	1	4	12	0.0	39.91	3.8589	23.05		
	2	3	3	12	0.0	40.43	3.8339	23.20		
	3	2	3	12	0.0	40.43	3.8339	23.20		
	5	2	0	6	0.0	40.51	3.8303	23.22		
	2	5	0	6	0.0	40.51	3.8303	23.22		
	3	4	1	12	0.0	40.73	3.8198	23.29		
	4	3	1	12	0.0	40.73	3.8198	23.29		
	2	0	4	12	0.0	40.85	3.8096	23.35		
	1	5	2	1	0.0	41.2	3.889	23.48		

for U-DPrA DPrA-(6urea)

Initial cell parameters are:
a = 8.227 alpha = 90.000
b = 8.227 beta = 90.000
c = 11.017 gamma = 120.000

Hexagonal structure P6122

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
C	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters	Correlation coefficients				
	b	c	alpha	beta	gamma
a	8.2924	0.0000	-0.4543	0.0000	0.0000
b	8.2924	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	11.0463	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000			0.0000	0.0000
beta	90.0000				0.0000
gamma	120.0000				

Volume 657.82(4.46)

Calculation between 0.0 and 20.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
00l with l=6n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
	1	1	0	0	6	1000.0	11.52	7.1815	12.32	12.33	0.00
	2	1	0	1	12	0.0	16.39	6.0209	14.71	14.79	-0.08
	3	1	0	2	12	0.0	31.00	4.3781	20.28	20.35	-0.06
	4	1	1	0	6	236.5	34.57	4.1462	21.43	21.43	0.00
	5	1	1	1	12	0.0	39.44	3.8818	22.91	22.92	-0.01
	6	2	0	0	6	151.8	46.09	3.5907	24.79	24.88	-0.09
	7	2	0	1	12	0.0	50.96	3.4148	26.09	26.17	-0.08
	8	1	1	2	12	0.0	54.05	3.3159	26.89	27.08	-0.19
	9	1	0	3	12	0.0	55.36	3.2765	27.22	27.24	-0.02
	10	2	0	2	12	0.0	65.57	3.0105	29.67	29.26	0.42
		1	1	3	12	0.0	78.40	2.7532	32.52		
		2	1	0	12	114.3	80.66	2.7143	33.00		
		2	1	1	24	0.0	85.53	2.6359	34.01		
		1	0	4	12	0.0	89.45	2.5776	34.80		
		2	0	3	12	0.0	89.93	2.5707	34.90		
		2	1	2	24	0.0	100.14	2.4361	36.90		
		3	0	0	6	34.9	103.71	2.3938	37.57		
		3	0	1	12	0.0	108.58	2.3395	38.48		
		1	1	4	12	0.0	112.50	2.2984	39.19		

Initial cell parameters are: DBA-(Gurea)

a = 8.227 alpha = 90.000
b = 8.227 beta = 90.000
c = 11.017 gamma = 120.000

Hexagonal structure P6122

Atom positions:

Element x y z Btemp Occup
C 0.0000 0.0000 0.0000 1.000 1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters

Correlation coefficients

		b	c	alpha	beta	gamma
a	8.2299	0.0000	-0.3843	0.0000	0.0000	0.0000
b	8.2299		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	11.0333			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

The error of fit is 2.122

Volume 647.19(0.57)

Calculation between 0.0 and 20.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
00l with l=6n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
1	1	0	0	6	1000.0	11.70	7.1273	12.42	12.40	0.01
2	1	0	1	12	0.0	16.58	5.9868	14.80	14.79	0.00
3	1	0	2	12	0.0	31.23	4.3625	20.36	20.35	0.01
4	1	1	0	6	235.5	35.10	4.1150	21.60	21.58	0.01
5	1	1	1	12	0.0	39.98	3.8555	23.07	23.06	0.01
6	2	0	0	6	150.8	46.80	3.5637	24.99	24.99	-0.01
7	2	0	1	12	0.0	51.68	3.3912	26.28	26.27	0.01
8	1	1	2	12	0.0	54.62	3.2984	27.03	27.08	-0.05
9	1	0	3	12	0.0	55.64	3.2683	27.29	27.27	0.01
	2	0	2	12	0.0	66.32	2.9934	29.85		
	1	1	3	12	0.0	79.03	2.7422	32.66		
	2	1	0	12	113.1	81.89	2.6939	33.26		
	2	1	1	24	0.0	86.77	2.6170	34.26		
	1	0	4	12	0.0	89.81	2.5724	34.88		
	2	0	3	12	0.0	90.73	2.5593	35.06		
	2	1	2	24	0.0	101.42	2.4207	37.14		
	3	0	0	6	34.5	105.29	2.3758	37.87		
	3	0	1	12	0.0	110.17	2.3225	38.77		
	1	1	4	12	0.0	113.21	2.2912	39.32		

Initial cell parameters are:

a = 8.227 alpha = 90.000
 b = 8.227 beta = 90.000
 c = 11.017 gamma = 120.000

Hexagonal structure P6122

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
C	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters

Correlation coefficients

		b	c	alpha	beta	gamma
a	8.2444	0.0000	-0.4543	0.0000	0.0000	0.0000
b	8.2444		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	11.0108			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

Volume 648.13(1.92)

Calculation between 0.0 and 20.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:

00l with l=6n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
	1	1	0	0	6	1000.0	11.66	7.1398	12.40	12.38	0.02
	2	1	0	1	12	0.0	16.56	5.9906	14.79	14.68	0.11
	3	1	0	2	12	0.0	31.27	4.3598	20.37	20.35	0.02
	4	1	1	0	6	235.7	34.97	4.1222	21.56	21.59	-0.03
	5	1	1	1	12	0.0	39.88	3.8605	23.04	23.02	0.02
	6	2	0	0	6	151.0	46.63	3.5699	24.94	24.92	0.02
	7	2	0	1	12	0.0	51.53	3.3959	26.24	26.20	0.04
	8	1	1	2	12	0.0	54.58	3.2997	27.02	27.19	-0.17
	9	1	0	3	12	0.0	55.77	3.2642	27.32	27.29	0.03
	10	2	0	2	12	0.0	66.24	2.9953	29.83	29.82	0.01
		1	1	3	12	0.0	79.09	2.7412	32.67		
		2	1	0	12	113.4	81.61	2.6986	33.20		
		2	1	1	24	0.0	86.51	2.6210	34.21		
		1	0	4	12	0.0	90.09	2.5684	34.93		
		2	0	3	12	0.0	90.75	2.5590	35.06		
		2	1	2	24	0.0	101.21	2.4231	37.10		
		3	0	0	6	34.6	104.92	2.3799	37.80		
		3	0	1	12	0.0	109.82	2.3262	38.71		
		1	1	4	12	0.0	113.40	2.2892	39.36		

DHA-(9urea)

Initial cell parameters are:

a = 8.227 alpha = 90.000
 b = 8.227 beta = 90.000
 c = 11.017 gamma = 120.000

Hexagonal structure P6122

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
c	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters

Correlation coefficients

		b	c	alpha	beta	gamma
a	8.2362	0.0000	-0.3296	0.0000	0.0000	0.0000
b	8.2362		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	11.0215			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

The error of fit is 2.910

Volume 647.48(0.51)

Calculation between 0.0 and 20.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
 00l with l=6n only

Correction for anomalous dispersion will be made

hkl	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
1	1	0	0	6	1000.0	11.68	7.1328	12.41	12.42	-0.01
2	1	0	1	12	0.0	16.57	5.9882	14.79	14.74	0.06
3	1	0	2	12	0.0	31.25	4.3608	20.36	20.35	0.02
4	1	1	0	6	235.6	35.04	4.1181	21.58	21.57	0.01
5	1	1	1	12	0.0	39.94	3.8576	23.06	23.05	0.01
6	2	0	0	6	150.9	46.72	3.5664	24.97	24.98	-0.01
7	2	0	1	12	0.0	51.62	3.3932	26.26	26.25	0.01
8	1	1	2	12	0.0	54.61	3.2988	27.03	27.09	-0.06
9	1	0	3	12	0.0	55.71	3.2661	27.31	27.28	0.03
	2	0	2	12	0.0	66.29	2.9941	29.84		
	1	1	3	12	0.0	79.07	2.7415	32.66		
10	2	1	0	12	113.2	81.77	2.6959	33.23	33.24	-0.01
11	2	1	1	24	0.0	86.66	2.6187	34.24	34.24	0.00
12	1	0	4	12	0.0	89.96	2.5703	34.91	34.93	-0.03
13	2	0	3	12	0.0	90.75	2.5590	35.07	35.05	0.02
	2	1	2	24	0.0	101.34	2.4217	37.12		
	3	0	0	6	34.5	105.13	2.3776	37.84		
	3	0	1	12	0.0	110.02	2.3241	38.74		
	1	1	4	12	0.0	113.32	2.2900	39.34		

DUA-(12urea)

Initial cell parameters are:

a = 8.227 alpha = 90.000
 b = 8.227 beta = 90.000
 c = 11.017 gamma = 120.000

Hexagonal structure P6122

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
C	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.000

Wavelength used is 1.54180 Angstroms

Parameters

Correlation coefficients

		b	c	alpha	beta	gamma
a	8.2361	0.0000	-0.4544	0.0000	0.0000	0.0000
b	8.2361		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
c	11.0317			0.0000	0.0000	0.0000
alpha	90.0000				0.0000	0.0000
beta	90.0000					0.0000
gamma	120.0000					

The error of fit is 2.415

Volume 648.06(0.62)

Calculation between 0.0 and 20.0 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:
 00l with l=6n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta calc.	2theta obs.	diff.
1	1	0	0	6	1000.0	11.68	7.1327	12.41	12.38	0.03
2	1	0	1	12	0.0	16.56	5.9897	14.79	14.77	0.02
3	1	0	2	12	0.0	31.21	4.3633	20.35	20.31	0.04
4	1	1	0	6	235.6	35.04	4.1181	21.58	21.57	0.01
5	1	1	1	12	0.0	39.93	3.8580	23.05	23.06	-0.01
6	2	0	0	6	150.9	46.73	3.5663	24.97	24.97	0.00
7	2	0	1	12	0.0	51.61	3.3934	26.26	26.28	-0.02
8	1	1	2	12	0.0	54.58	3.2998	27.02	27.06	-0.03
9	1	0	3	12	0.0	55.63	3.2684	27.28	27.29	-0.01
10	2	0	2	12	0.0	66.26	2.9949	29.83	29.83	0.00
	1	1	3	12	0.0	78.99	2.7429	32.65		
	2	1	0	12	113.2	81.77	2.6959	33.23		
	2	1	1	24	0.0	86.65	2.6188	34.24		
	1	0	4	12	0.0	89.81	2.5723	34.88		

Termogramas

DCHA-(6TU)

