

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estructuras cristalinas y moleculares de derivados de 1, 2, 6-tiadizina 1, 1-dióxido

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María del Carmen Esteban Calderón

DIRECTOR:

Martín Martínez Ripoll

Madrid, 2015

María del Carmen Esteban Calderón

TP
1952
105



X-52-044092-9

ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y MOLECULARES DE DERIVADOS DE 1,2,6-
TIADIAZINA 1,1-DIOXIDO.

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 135/82

© María del Carmen Esteban Calderón
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-16199-1982

"ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y MOLECULARES
DE DERIVADOS DE
1,2,6-TIADIAZINA 1,1-DIOXIDO".

TESIS
para optar al grado de Doctor
por
MARIA DEL CARMEN ESTEBAN CALDERON

Esta Memoria ha sido dirigida por el Dr.D. Martín Martínez Ripoll, Colaborador Científico del Departamento de Rayos X del Instituto "Rocasolano" del C.S.I.C. Ante todo quiero agradecer al Dr. Martínez Ripoll su dirección, dedicación y rigor científico, que serán siempre para mí un inestimable ejemplo y recuerdo.

Mi agradecimiento al Prof.Dr.D. Severino García-Blanco, Jefe del Departamento de Rayos X de dicho Instituto, cuyo apoyo y ayuda no podría silenciar.

Asimismo, no quisiera olvidar en esta Memoria a ninguno de mis compañeros del Departamento, los cuales, aún sin citarlos individualmente, no por ello permanecen fuera de mi recuerdo y sincera gratitud, especialmente por su espíritu de compañerismo y de equipo, que han contribuido a hacer más atractiva y grata mi labor.

He de expresar mi deuda y sincero reconocimiento para con la Srta. M^a Isabel Izquierdo Insúa, a cuyo cargo ha corrido la tarea de mecanografiado del texto, reconocimiento que ha de hacerse extensivo tanto al C.S.I.C. en cuanto Institución por la concesión de la beca que me ha permitido culminar esta Memoria, como al Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación, Universidades e Investigación por permitirme la utilización de su ordenador Univac-1108.

Quiero hacer constar que los cristales fueron cedidos por los Drs. Pilar Goya y Manfredo Stud, del Departamento de Química Médica del C.S.I.C., a los cuales quedo profundamente agradecida.

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	1
1.1. DESCRIPCION E INTERES DEL PROBLEMA	2
1.2. DESCRIPCION GENERAL DEL METODO	4
2. PARTE EXPERIMENTAL	7
2.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS PREVIOS	8
2.1.1. Simetría y grupo espacial	9
2.1.2. Parámetros reticulares	10
2.1.3. Densidad y número de moléculas por celdilla	11
2.2. MEDIDAS DE INTENSIDADES DE DIFRACCION	12
2.3. REDUCCION DE DATOS	14
2.4. TEST DE CENTRO DE SIMETRIA	16
3. RESOLUCION Y REFINAMIENTO	17
3.1. ESTRUCTURA APROXIMADA	18
3.1.1. Métodos directos y de Patterson	18
3.1.2. Síntesis sucesivas de Fourier	20
3.2. REFINAMIENTO Y SINTESIS DE DIFERENCIAS	21
4. DESCRIPCION Y DISCUSION DE LAS ESTRUCTURAS	25
4.1. BASES LIBRES 4CN y 4NO2	26
4.2. SALES DERIVADAS DE LA TIADIAZINA 4-NITRO SUBSTITUIDA	32
4.2.1. Sal sódica 4NO2-NA	32
4.2.2. Sal potásica 4NO2-K	34

	<u>Página</u>
4.3. SALES DERIVADAS DE LA TIADIAZINA 4-CIANO SUBSTITUIDA	37
4.3.1. Sal sódica 4CN-NA	37
4.3.2. Sal potásica 4CN-K	39
4.4. CONSIDERACIONES FINALES	41
5. FIGURAS	48
6. TABLAS	69
7. CONCLUSIONES	108
8. BIBLIOGRAFIA	115

- 1 -

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

1.1. DESCRIPCION E INTERES DEL PROBLEMA

El trabajo que se describe en esta memoria se concreta al estudio estructural, mediante técnicas de difracción de rayos X en monocristal, de seis compuestos derivados de 1,2,6-tiadiazina, dos bases libres y sus correspondientes sales sódicas y potásicas:

- 1) 4-ciano-3-hidroxi-6H-1,2,6-tiadiazina 1,1-dióxido
(abreviado en adelante como 4CN)
- 2) 4-nitro-3-hidroxi-6H-1,2,6-tiadiazina 1,1-dióxido
(abreviado como 4NO2)
- 3) sal monosódica de 4CN dihidratada (4CN-NA)
- 4) sal monopotásica de 4CN monohidratada (4CN-K)
- 5) sal monosódica de 4NO2 monohidratada (4NO2-NA)
- 6) sal monopotásica de 4NO2 monohidratada (4NO2-K)

Estos compuestos, esquematizados en la Fig.1^{**}, fueron sintetizados en el Instituto de Química-Médica del C.S.I.C., formando parte de la exploración de antimetabolitos potenciales de posible uso en la quimioterapia del cáncer. La síntesis de análogos estructurales de sustancias que intervienen en la biosíntesis o utilización de los ácidos nucleicos o de sus precursores, viene siendo una de las directrices más fructíferas en la solución de los problemas de quimio

terapia mencionados. En concreto, los compuestos aquí descritos son derivados de bases estructuralmente relacionados con las púricas y pirimidínicas, en las cuales se ha introducido una sustitución bioisómera de un grupo CO por el grupo SO₂, sustitución que encaja con el concepto amplio de isosterismo de Friedman (1). Los antecedentes concretos sobre la síntesis de estos compuestos y su respuesta a mecanismos de glicosidación y alquilación regioselectiva, están recogidos ampliamente en los trabajos de Goya (2), Goya y Stud (3) y Martínez (4).

Las estructuras de los compuestos que se describen en la presente Memoria, han sido resueltas con el objeto de poder proporcionar una información completa, tanto a nivel molecular como cristalina, que pueda ayudar a la interpretación de los siguientes hechos:

- 1) En el transcurso de la síntesis de estos derivados, se observó que algunos de ellos presentan una gran capacidad de retención de iones alcalinos. Así, en el caso de los compuestos 4CN-NA y 4NO₂-NA, la retención de los iones Na⁺ es totalmente irreversible, no pudiendo ser desplazadas las correspondientes bases libres de sus complejos sódicos ni por tratamiento ácido ni por intercambio iónico. En las sales potásicas, sin embargo, dicho proceso es reversible.
- 2) La influencia que el conjunto ligando-metal tiene sobre la reactividad del anillo de tiadiazina en los mecanismos de N-alquilación regioselectiva de estos compuestos. La alquilación en medio alcalino de estos derivados se realiza exclusivamente a través del N-2 del anillo de tiadiazina (Fig.1^{*}).

(*)NOTA.- Por razones de claridad, se ha optado por presentar todas las figuras y tablas que se mencionan en el texto, ordenadas de forma correlativa, en las últimas páginas de esta Memoria (ver Índice).

1.2. DESCRIPCION GENERAL DEL METODO

En este apartado se resume el método utilizado en la determinación de las estructuras cristalinas de estos compuestos.

Las determinaciones estructurales aquí descritas han sido realizadas a partir de la interpretación y estudio de los espectros de difracción obtenidos al hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre los correspondientes monocristales de estos compuestos.

Un cristal está compuesto de átomos, o grupos atómicos, distribuidos en el espacio de acuerdo con ciertos mecanismos de repetición que constituyen los elementos de simetría del grupo espacial a que pertenece.

La investigación de una estructura cristalina consta de dos aspectos fundamentales:

a) Determinación de la geometría de repetición del "motivo" asimétrico que constituye el cristal en las tres direcciones del espacio. El estudio de este aspecto se realiza a partir de la geometría de distribución de intensidades en los espectros de difracción.

b) Cálculo de las posiciones atómicas que constituyen la unidad asimétrica del cristal. Este es, en realidad, el verdadero objeto de un estudio de este tipo.

La radiación X provoca, al incidir sobre los electrones de los átomos, el nacimiento sobre éstos de nuevos centros emisores (centros de "scattering"). Dada la similitud entre las magnitudes de la longitud de onda de los rayos X y las distancias interatómicas del cristal, el conjunto de ondas engendradas en los electrones son capaces de interactuar entre sí: leyes de Laue y Bragg (5,6). De este modo, el "scattering" cooperativo (interferencia no destructiva) de todas las ondas dispersadas, da lugar a un espectro de difracción.

Las intensidades relativas de los máximos de difracción $I(hkl)$, dependen de las posiciones de los átomos contenidos en la celdilla elemental. Estas intensidades son proporcionales al cuadrado del módulo de las magnitudes denominadas "factores de estructura" (7):

$$I(hkl) \propto |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Los factores de estructura, F_{hkl} , son números complejos, y de ellos sólo puede determinarse, por medida directa, un valor proporcional al cuadrado de su módulo, quedando por tanto, sus fases desconocidas. Tal como puede comprenderse, el problema fundamental que se plantea es la determinación de las fases mencionadas.

Los métodos actuales para la evaluación aproximada del conjunto de fases de los haces de difracción se clasifican en dos grandes grupos: los métodos vectoriales y los probabilísticos, descritos básicamente en numerosos textos y artículos (8,9,10,11).

Conocida, por alguno de estos métodos, la distribución de fases de difracción, la solución de una estructura cristalina es directa como consecuencia de que la función de densidad electrónica, $\rho(x,y,z)$ es la transformada de Fourier (7) del conjunto de factores de estructura expresados en términos de módulos, $|F_{hkl}|$, y fases, α_{hkl} :

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha_{hkl})]$$

en donde V representa el volumen de la celdilla elemental.

Con objeto de evitar errores de terminación del desarrollo en serie de Fourier, de la función de densidad electrónica, se utilizan métodos matemáti-

cos de refinamiento, generalmente basados en los métodos de mínimos cuadrados y consistentes en minimizar, a expensas de pequeños cambios en las coordenadas atómicas, la función diferencia entre los módulos de los factores de estructura observados y calculados (7).

Por último, la estimación del acuerdo existente entre los módulos de los factores de estructura observados y calculados, a lo largo de la marcha del estudio, se obtiene calculando lo que se conoce con el nombre de "factor de discrepancia, R". Este valor equivale, en cierto modo, a un error relativo, y se determina mediante la expresión:

$$R = \frac{\Sigma(|F_{obs}| - |F_{cal}|)}{\Sigma|F_{obs}|}$$

Una descripción general y de alto valor didáctico de la metodología y teoría de difracción utilizada en este estudio está recogida en la obra de Glusker y Trueblood (12).

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los aspectos experimentales necesarios que conducen al conocimiento estructural de los compuestos estudiados, distinguiendo tres pasos fundamentales:

a) obtención de datos cristalográficos previos, simetría, parámetros reticulares y contenido de la celdilla a través de la observación de diagramas de difracción sobre película y medidas de ángulos de difracción mediante un goniómetro de cuatro círculos,

b) medida de la intensidad de difracción sobre cada nudo de la red recíproca a través del uso de un difractómetro de cuatro círculos controlado por computador, y

c) tratamiento de los datos de intensidad mediante algunas correcciones, necesarias para obtener los módulos de los factores de estructura de cada haz difractado.

2.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS PREVIOS

El estudio inicial está encaminado a determinar de forma aproximada, tamaño, simetría, y contenido de la celdilla unidad que se repite periódicamente en el espacio.

Los monocristales seleccionados para este estudio están caracterizados en la Fig.2, en donde se muestran dimensiones, hábito e índices, de los mismos.

Los cristales de todos los compuestos presentan formas prismáticas, siendo 4CN, 4NO₂, 4CN-NA, 4CN-K y 4NO₂-NA incoloros y transparentes, y 4NO₂-K amarillento, algo más opaco.

2.1.1. Simetría y grupo espacial

De la observación de los espectros de difracción obtenidos para cada monocristal se determinó su simetría más probable. Para ello, se obtuvieron diagramas de oscilación, Weissenberg y precesión (7,13), utilizando en todos los casos radiación filtrada MoK_α de longitud de onda $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$.

Los diagramas de difracción de los compuestos 4CN, 4NO₂, 4NO₂-NA y 4NO₂-K, presentan el mismo tipo de simetría: un eje binario y un plano de reflexión perpendicular a él, simetría de Laue 2/m, propia del sistema monoclinico.

Sin embargo los diagramas de difracción correspondientes a los compuestos 4CN-NA y 4CN-K, sólo presentan el centro de simetría, propio del efecto de difracción (ley de Friedel) y por tanto indican sistema cristalino triclinico.

La información acerca de la posible existencia de redes centradas y de elementos de simetría translacional se dedujo a partir del estudio de las extinciones sistemáticas, que en caso condujo al establecimiento de los correspondientes grupos espaciales:

a) Los compuestos 4CN, 4NO₂, 4NO₂-NA, 4NO₂-K presentan idéntica sistemática de extinciones:

<u>reflexiones</u>	<u>condiciones de no extinción</u>
h0l	$l = 2n$
(00l)	$(l = 2n)$
0k0	$k = 2n$

lo que conduce inequívocamente a la admisión del grupo espacial $P2_1/c$, centrosimétrico y con cuatro puntos equivalentes de coordenadas (14):

$$\begin{array}{ll} x & y & z & x, & 1/2-y, & 1/2+z \\ \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} & \bar{x}, & 1/2+y, & 1/2-z \end{array}$$

b) Los compuestos 4CN-NA y 4CN-K no presentan extinción alguna, lo que conduce a los posibles grupos espaciales $P1$ ó $P\bar{1}$ (triclínicos no-centrosimétrico y centrosimétrico, respectivamente). La ambigüedad de estos grupos espaciales se resolvió en etapas posteriores a partir de tratamientos estadísticos de datos de intensidad y a través del propio estudio estructural. Tal como se mencionará más adelante, este estudio condujo a la admisión para estos dos compuestos del grupo espacial $P\bar{1}$, centrosimétrico.

2.1.2. Parámetros reticulares

A partir de los diagramas de Weissenberg y precesión, obtenidos para cada compuesto se hizo un cálculo previo de las constantes reticulares.

Posteriormente, para obtener valores más precisos y haciendo uso de medidas realizadas en el difractómetro de cuatro círculos PHILIPS PW 1100, se determinaron las posiciones angulares de los centros de gravedad (15) de 34 máximos de difracción en cada caso. Estas medidas se realizaron sobre valores positivos y negativos del ángulo de difracción, θ , con objeto de eliminar el error de cero del aparato.

Los ángulos de difracción así obtenidos se ajustaron por mínimos cuadrados, lo que proporcionó los valores reticulares que aparecen en las Tablas I y II. La estimación de su precisión viene indicada por las desviaciones típicas, expresadas entre paréntesis.

2.1.3. Densidad y número de moléculas por celdilla

El número de moléculas contenidas en la celdilla unidad está relacionado con la densidad del compuesto según la expresión:

$$Z = \frac{V d}{M (1.66)}$$

en donde:

Z = número de moléculas por celdilla

V = volumen de la celdilla unidad en \AA^3

d = densidad gr cm^{-3}

M = masa molecular

El número de átomos no H contenidos en la celdilla unidad, para compuestos orgánicos, puede ser estimado por la relación (16):

$$N = \frac{V}{18}$$

siendo V el volumen de la celdilla unidad en \AA^3 .

Dividiendo este valor, N, entre el número de átomos no hidrógenos contenidos en la fórmula de cada compuesto, obtendremos el número de moléculas por celdilla unidad.

Teniendo en cuenta los volúmenes que aparecen en las Tablas I y II, se concluye que existen 4 moléculas por celdilla en los compuestos 4NO_2 , $4\text{NO}_2\text{-Na}$, $4\text{NO}_2\text{-K}$ y 4CN y 2 moléculas por celdilla unidad en el caso de los compuestos 4CN-NA y 4CN-K .

Utilizando ahora la primera expresión de este apartado, se obtienen los valores de densidad calculada que figuran en las mencionadas Tablas I y II.

2.2. MEDIDAS DE INTENSIDADES DE DIFRACCION

La evaluación cuantitativa del espectro de difracción de los cristales objeto de este estudio, se realizó con un difractómetro de cuatro círculos PHILIPS PW 1100 (15), controlado por computador y equipado con contador de centelleo y discriminador de impulsos.

La medida de las intensidades de difracción se realizó con el método de barrido $\omega/2\theta$, tomando medidas estacionarias de los fondos a ambos lados del pico y utilizando el mismo tiempo de barrido para cada reflexión. De esta forma se obtienen las intensidades netas para cada reflexión, según la expresión:

$$I_{\text{neta}} = 60 \cdot v \cdot f [P - (F_1 + F_2)]$$

v = velocidad de barrido en ω , grados s^{-1}

f = factor de filtro de atenuación para intensidades grandes

P = intensidad integrada del pico o máximo, obtenida durante el barrido

F_1 y F_2 = intensidades de fondos, obtenidas a ambos lados del pico, durante un tiempo total igual al usado en el barrido.

Un resumen de las condiciones experimentales de medida de las intensidades de difracción está recogido en la Tabla III.

Con objeto de controlar posibles inestabilidades en la muestra o en el equipo de medida, en cada compuesto y cada 90 minutos, se realizó la medida de dos reflexiones de referencia, cuya variación de intensidad se analizó posteriormente. En ningún caso se observaron variaciones significantes, pero en cualquier caso, los datos de intensidades del espectro se escalaron adecuadamente a partir de las mencionadas variaciones.

El número de reflexiones recogidas en cada compuesto figura en la Tabla III, así como el ángulo de difracción máximo explorado. En cada caso, se midió exclusivamente la parte asimétrica del espacio recíproco, que en los compuestos monoclinicos corresponde a $1/4$ del volumen del espacio recíproco observable hasta un determinado valor de θ , y en los compuestos triclinicos equivale a $1/2$ del volumen mencionado.

2.3. REDUCCION DE DATOS

Las magnitudes fundamentales necesarias para abordar el estudio estructural son las denominadas factores de estructura, F_{hkl} , cuyos módulos se relacionan con las intensidades experimentales, I_{hkl} , a través de la expresión (7):

$$|F_{hkl}| = K \cdot \sqrt{\frac{I_{hkl}}{L_p}} \cdot A$$

en donde:

K = factor de escala para referir F_{hkl} a una escala absoluta

A = factor de corrección por efectos de absorción

L_p = factor geométrico de Lorentz-polarización que depende de la dirección del haz difractado.

La corrección del factor L_p se realizó en este estudio teniendo en cuenta también la incidencia del monocromador. Dicha corrección está descrita ampliamente en algunas publicaciones (17).

La corrección de absorción depende de la radiación y del tamaño y forma del cristal. En estos compuestos, y debido a la existencia de átomos de S, Na y K, se consideró necesaria dicha corrección. Para ello se calcularon los coeficientes lineales de absorción según (7):

$$\mu = d \cdot \sum \left(\frac{P_i}{100} \right) (\mu/d)_i$$

siendo:

d = densidad del compuesto gr cm^{-3}

P_i = tanto por ciento másico de cada elemento en la fórmula

$(\mu/d)_i$ = coeficientes de absorción elemental por unidad de masa ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$),

que se encuentran tabulados en las Tablas Internacionales (14).

Los valores calculados para los coeficientes lineales de absorción (μ) de cada uno de los compuestos aparecen tabulados en las Tablas I y II. Por último, el cálculo del coeficiente de absorción, A, se realizó teniendo en cuenta los dis tintos caminos recorridos por cada haz difractado, lo cual puede obtenerse a partir del hábito cristalino (Fig.2).

La evaluación aproximada del factor de escala, K, que transforma los módulos de los factores de estructura a una escala absoluta:

$$|F_{obs}| = K |F_{relat.}|$$

se realizó en todos los casos por el método de Wilson (18), obteniéndose además una estimación del factor de temperatura homogéneo e isotrópico para cada una de las estructuras (Tabla IV).

2.4. TEST DE CENTRO DE SIMETRÍA

Tal como se describió en el apartado 2.1.1., en el caso de los compuestos 4CN-NA y 4CN-K existía ambigüedad respecto a los grupos espaciales triclínicos $P1$ o $P\bar{1}$ (no centrosimétrico o centrosimétrico, respectivamente).

Esta indeterminación se puede resolver en algunos casos a través de un estudio de la distribución estadística de los valores de los módulos de los factores de estructura normalizados, $|E|$, (19). A partir de dicha distribución se pueden comparar los valores experimentales promedio de algunos estimadores ($|E|^2$, $|E^2-1|$ y $|E|$) con los correspondientes valores teóricos obtenidos para distribuciones atómicas no centrosimétricas y centrosimétricas.

En los dos casos mencionados (Tabla V), las distribuciones observadas de los estimadores indican, para los compuestos 4CN-NA y 4CN-K, mayor concordancia con las distribuciones teóricas que ocurren en estructuras centrosimétricas, por lo que se eligió para estos compuestos el grupo espacial centrosimétrico $P\bar{1}$. En cualquier caso, la convergencia obtenida en la resolución estructural de ambos compuestos, confirmó la elección del mencionado grupo espacial.

3. RESOLUCION Y REFINAMIENTO

3.1. ESTRUCTURA APROXIMADA

Una vez obtenidos los módulos de los factores de estructura para cada haz difractado, corregidos por algunos factores (apartado 2.3), se trata ahora de localizar, de forma aproximada, las posiciones atómicas dentro de la celdilla elemental. La solución a este problema implica estimar, de algún modo, un conjunto de fases que aplicados a los módulos de los factores de estructura puedan ofrecer la solución directa de la función de la densidad electrónica a través de la transformada de Fourier:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \exp[-2\pi i(hx+ky+lz-\alpha_{hkl})]$$

3.1.1. Métodos directos y de Patterson

La evaluación aproximada de la distribución de fases para los compuestos descritos en esta Memoria se ha realizado por dos métodos: una variante de los llamados métodos directos y a través de la función de Patterson.

La función de Patterson (8) es analíticamente similar a la función de densidad electrónica, pero con la diferencia que utiliza como coeficientes, del desarrollo en serie, los cuadrados de los módulos de los factores de estructura observados:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx+ky+lz)$$

El estudio de esta función proporciona información acerca de las distancias interatómicas en el cristal, de tal forma que cada máximo de esta función se corresponde con el extremo de un vector equipolente con el vector entre dos átomos determinados.

Los métodos directos o probabilísticos se basan en relaciones explícitas entre los módulos de los factores de estructura y las fases más probables, bien a través de relaciones necesarias de desigualdad entre factores de estructura (9) o por consideraciones estadísticas, que manejan relaciones entre fases que tienen un cierto grado de probabilidad para ser ciertas.

En los métodos directos se parte de los denominados factores de estructura normalizados, E , definidos por:

$$|E_{hkl}|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\epsilon \sum_i f_i}$$

en donde f_i son los factores de scattering atómicos y ϵ es un número entero que depende de las extinciones sistemáticas del grupo espacial (20).

En el presente estudio se ha utilizado la variante de métodos directos denominada de multisolución y estimación iterativa de fases a través de la fórmula tangente, descrita con amplitud en numerosos artículos (21,22).

La aplicación del método de Patterson a los compuestos $4\text{NO}_2\text{-K}$ y 4CN-K proporcionó la información suficiente para localizar en estas estructuras los átomos pesados de K. Sin embargo, tanto en estos compuestos, como en los restantes se hizo también uso del método de multisolución, llegándose a una solución estructural previa, variable entre el 50% de átomos no hidrógenos en el caso del compuesto $4\text{NO}_2\text{-K}$ y la totalidad de átomos en el compuesto 4CN (Tabla VI). En todos los casos la solución verdadera coincidió con los mejores valores de los distintos estimadores de este proceso.

3.1.2. Síntesis sucesivas de Fourier

Una vez conocidas las posiciones aproximadas de todos o algunos de los átomos de la estructura, o lo que es equivalente, conocido un modelo de fases con cierta probabilidad, se procede a calcular, mediante sucesivas síntesis de Fourier, las posiciones de los restantes átomos. Es un proceso típico de fil - traje de información:

A partir de la posición de los átomos conocidos se calculan factores de estructura, en módulo y fase. Tomando ahora como ciertas las fases calculadas y aplicándolas a los módulos de los factores de estructura observados, se calcula la función de densidad electrónica. La interpretación de este mapa dará lugar, en general, a nuevas posiciones atómicas con las que se itera el proceso. La bondad de las nuevas posiciones atómicas se comprueba en cada caso a través del índice de desacuerdo R , definido en el apartado 1.2., que refleja la similitud entre los módulos de los factores de estructura experimentales y los calculados con las distintas aproximaciones sucesivas.

Mediante este método se completaron las estructuras descritas en esta Memoria, llegándose en cada caso a obtener las posiciones cristalográficas de todos los átomos no hidrógenos de los compuestos, con índices de desacuerdo recogidos en la Tabla VII.

3.2. REFINAMIENTO Y SINTESIS DE DIFERENCIAS

Una vez alcanzado un valor aceptable en el factor de acuerdo, se supone que la hipótesis del modelo es correcta y puede iniciarse un proceso de refinamiento de los valores de las coordenadas atómicas, los factores de temperatura y el factor de escala.

El método empleado en el refinamiento es el de mínimos cuadrados, consistente en minimizar la función:

$$D = \sum_{hkl} w \cdot (K|F_{obs}| - |F_{cal}|)^2$$

en donde w es un factor de peso asignado a cada reflexión hkl , y K es el factor de escala que hace comparables los módulos $|F_{obs}|$ frente a $|F_{cal}|$. Para hacer mínima la función D se hacen cero las derivadas parciales de D con respecto a cada parámetro variable.

Como parámetros variables iniciales se introducen:

- a) Parámetros posicionales de todos los átomos (x, y, z) .
- b) Factores de temperatura isotrópicos $T = B(\sin\theta/\lambda)^2$. En un primer refinamiento se considera un valor único de B para todos los átomos. El valor inicial de B se calcula por el método de Wilson (18), tal como se indicó en el apartado 2.3., que considera que todos los átomos vibran esféricamente y con la misma amplitud. Un refinamiento posterior considera ya un valor de B individual para cada átomo, aunque permanece la hipótesis de vibración isotrópica.
- c) Factores de temperatura anisotrópicos. Se introducen seis parámetros por átomo que definen un tensor que determina la amplitud y orientación de la distribución elipsoidal de vibración. El factor de temperatura anisotrópico viene dado por la expresión:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}k1b^*c^*)]$$

en donde U_{ij} son los componentes del tensor de vibración y a^* , b^* , c^* los parámetros recíprocos de la red.

d) Factor de escala aplicable a $|F_{obs}|$.

e) Otros factores, dependientes de cada estructura en particular, tales como efectos de extinción isotrópica, ocupaciones parciales, etc.

La aplicación de factores de pesos, w , se lleva a cabo con el objeto de evitar posibles dependencias o sesgos en la función $\Delta F = ||F_{obs}| - |F_{cal}||$ frente a $|F_{obs}|$ o $\sin\theta/\lambda$. La aplicación de un esquema de pesado no debe, necesariamente, modificar de manera significativa los parámetros atómicos, pero las desviaciones típicas de los mismos suelen disminuir substancialmente. Con ello se consigue un aumento de la precisión de las magnitudes derivadas, distancias y ángulos de enlace.

En una de las etapas finales del proceso de refinamiento descrito en los párrafos anteriores, y con el fin de facilitar la localización de los átomos más ligeros, en general átomos de H, se procede al uso de la función de densidad electrónica diferencia, denominada también "síntesis de diferencias". Esta función es equivalente analíticamente a una síntesis de Fourier cuyos coeficientes son las diferencias entre los módulos de los factores de estructura observados, $|F_{obs}|$, y los calculados, $|F_{cal}|$:

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_{obs}| - |F_{cal}|) \cdot \exp[-2\pi i(hx+ky+lz+\alpha_{cal})]$$

La primera etapa de refinamiento de las estructuras de los compuestos aquí descritos se efectuó utilizando matriz completa y pesos unidad ($w=1$), considerando vibración térmica individual isotrópica, primero, y anisotrópica des-

pués, hasta alcanzar valores de desacuerdo del orden de $R \sim 0.05$ para cada una de las estructuras. En este punto, la localización de todos los átomos de hidrógeno en cada uno de los compuestos se efectuó a través de respectivas síntesis de diferencias calculadas con las reflexiones contenidas en una esfera de radio $\text{sen}\theta/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. En todos los casos, la localización de los átomos de H correspondió a los máximos más intensos de los mapas de diferencias mencionados, apareciendo con densidades en el rango entre 0.7 y 0.4 e\AA^{-3} .

Los átomos de hidrógeno así localizados se introdujeron en el modelo, asignándoles un factor de temperatura isotrópico fijo equivalente al mismo factor del átomo al que se encontraba unido (23).

Del análisis de las correspondientes dependencias de $\langle \Delta F \rangle$ frente a $\langle F_{\text{obs}} \rangle$ y $\langle \text{sen}\theta/\lambda \rangle$ se eligió, en cada caso, una función de pesado del tipo:

$$w = w_1 \cdot w_2$$

siendo:

$$w_1 = K_1 / (a + b \cdot |F_{\text{obs}}|)^2$$

$$w_2 = K_2 / (c + d \cdot \text{sen}\theta/\lambda)$$

con coeficientes dados en las Figs. 3,4,5,6,7 y 8. Tales esquemas se consideraron como válidos por satisfacer la condición de que el estimador $\langle w \cdot \Delta^2 F \rangle$ no muestra dependencia significativa frente a $\langle F_{\text{obs}} \rangle$ y $\langle \text{sen}\theta/\lambda \rangle$.

El último paso del refinamiento consistió, en todos los casos, en ajustar también las coordenadas y factores térmicos isotrópicos de los átomos de hidrógeno, haciendo uso de los esquemas de pesado descritos anteriormente. La máxima convergencia del proceso se obtuvo correspondiendo a los índices de desacuerdo, convencional R (descrito en el apartado 1.2.) y pesado R_w , definido como:

$$R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w |F_{obs}|^2)^{1/2}$$

que se muestran en la Tabla VIII, junto con el número de reflexiones y variables utilizadas en cada caso. Los parámetros térmicos posicionales y factores térmicos están recogidos en las Tablas IX...XX, correlativamente.

4. DESCRIPCION Y DISCUSION DE LAS ESTRUCTURAS

4. DESCRIPCION Y DISCUSION DE LAS ESTRUCTURAS

En los apartados siguientes se describen y discuten los resultados estructurales de los compuestos estudiados, atendiendo primero a las bases libres [tiadiazinas substituidas, 4-nitro (4NO₂) y 4-ciano (4CN)], y posteriormente a las sales sódicas y potásicas de ambas bases [(4CN-NA), (4CN-K), (4NO₂-NA), (4NO₂-K)].

4.1. BASES LIBRES (4CN y 4NO₂)

Los parámetros atómicos (coordenadas y factores térmicos) de la tiadiazina 4-ciano substituida (4CN), están recogidos en las Tablas IX, X. Del mismo modo, las Tablas XV, XVI, muestran los correspondientes parámetros para la base 4-nitro substituida (4NO₂).

La Fig.9 muestra una representación en perspectiva de algunos detalles de las estructuras molecular y cristalina del compuesto 4CN. En ella se muestra la unidad molecular que constituye la parte cristalográficamente asimétrica, con la numeración de los átomos que la forman. Asimismo, en dicha figura se han incluido algunos fragmentos del entorno mas inmediato de la molécula de 4CN. Los superíndices de las numeraciones atómicas se refieren a algunos operadores de simetría, cuyo significado puede encontrarse descrito en la Tabla XXI.

El edificio cristalino del compuesto 4CN está mantenido fundamentalmente por enlaces de hidrógeno, que se muestran en la Fig.9 mediante líneas de tra

zos, de tal forma que cada molécula de 4CN está unida a otras cuatro moléculas a través de contactos del tipo $\text{N-H}\dots\text{N}$ y $\text{O-H}\dots\text{O}$. Prescindiendo de los requerimientos energéticos, el enlace de hidrógeno ($\text{X-H}\dots\text{Y}$) se caracteriza geométricamente por los parámetros de distancias X-H , $\text{H}\dots\text{Y}$ y angular $\text{X-H}\dots\text{Y}$. El parámetro adicional $\text{X}\dots\text{Y}$, denominado generalmente longitud del enlace de hidrógeno, está claramente determinado por los anteriores. La Tabla XXI muestra la geometría de los enlaces de hidrógeno del compuesto 4CN de acuerdo con los parámetros mencionados. Los criterios utilizados en esta Memoria para la denominación de "enlace de hidrógeno" son los generalmente aceptados en base a requerimientos geométricos y se fundamentan en la comparación de la distancia $\text{H}\dots\text{Y}$ frente a la suma de los radios de van der Waals (29) de los átomos implicados, así como en la consideración del parámetro angular $\text{X-H}\dots\text{Y}$, aunque con menor significado restrictivo que el parámetro de distancia aludido (24,25,26).

Además de los enlaces de hidrógeno, las moléculas de 4CN presentan otros contactos intermoleculares del tipo de van der Waals, cuya geometría está descrita, junto con la de los primeros, en la Tabla XXI. Dos de estos contactos son del tipo $\text{C-H}\dots\text{O}$ y en la Tabla XXI se muestra su geometría, de forma similar a como se ha hecho con los enlaces de hidrógeno. En relación con estos contactos ($\text{C-H}\dots\text{O}$), existe numerosa literatura acumulada (27) en el sentido de su posible aceptación como verdaderos enlaces de hidrógeno. Sin embargo, posteriormente (25) "parece" llegarse a la conclusión que ninguno de los ejemplos conocidos hasta 1968, cumple las condiciones necesarias para la aceptación de tales contactos como enlaces de hidrógeno. En cualquier caso, en este compuesto, 4CN , y de acuerdo con el criterio de la distancia $\text{H}\dots\text{O}$ frente a la suma de los radios de van der Waals (2.5 \AA), los dos contactos a que nos referimos deben ser considerados como interacciones de van der Waals o, en su caso, como enlaces de polarización (28). A este respecto, es interesante resaltar que las distancias $\text{C}\dots\text{O}$ en ambos contactos son menores que la suma de ambos radios de van der

Waals (3.20 Å), de lo que se deduce que la consideración de este parámetro adicional de distancia (X...Y), no es razón suficiente para la admisión como enlace de hidrógeno de un determinado contacto, especialmente en los casos en los que la localización de los átomos de H no se haya llevado a cabo.

La Fig.10 muestra los detalles de la estructura molecular y cristalina de la base libre nitrada 4NO₂. En dicha figura se muestra la parte asimétrica cristalográfica y algunos fragmentos de moléculas vecinas, con la numeración de los átomos. Los superíndices de algunas numeraciones se refieren a operadores de simetría, cuyo significado está descrito en la Tabla XXII.

Cada molécula del compuesto 4NO₂ presenta un enlace de hidrógeno intramolecular del tipo O(3)-H...O(5) (Fig.10), que con el grupo substituyente NO₂, da lugar a la aparición de un anillo plano de seis miembros. La geometría implicada en dicho enlace de hidrógeno está recogida en la Tabla XXII, y las desviaciones de los átomos al plano mencionado están recogidas en la Tabla XXV. Enlaces de hidrógeno intramoleculares similares han sido descritos en las estructuras de otros compuestos, tales como los orto-nitrofenoles (30,31,32,33).

La Fig.10 también muestra, mediante líneas de trazos, los contactos intermoleculares que las moléculas del compuesto 4NO₂ mantienen con unidades vecinas. Así, el mencionado enlace intramolecular O(3)-H...O(5) forma parte de un enlace de hidrógeno más complejo, bifurcado y asimétrico, tal como muestra la Fig.10 en su parte superior. La geometría implicada en dicho contacto está en la Tabla XXII, y para su definición como "bifurcado y asimétrico" se ha hecho uso del criterio basado en la comparación de las distancias interatómicas observadas con las obtenidas a partir de la suma de los radios de van der Waals (25). Otro contacto intermolecular interesante a resaltar en este compuesto, es uno de los raros ejemplos de enlace de hidrógeno trifurcado, exactamente el que atiende el grupo N(1)-H con tres átomos de oxígeno del grupo SO₂ de moléculas ve

cinas (Fig.10, parte inferior derecha). La geometría de dichos enlaces se muestra en la Tabla XXII. Las distancias H...O implicadas varían en el rango de 2.27 a 2.52 Å, siendo esta última el límite aceptable para suponer interacción (25); del mismo modo, los ángulos \angle N(1)-H...O varían en un amplio rango, tal como ocurre en el compuesto $N_2H_6SO_4$ (34), que de forma similar presenta un enlace de hidrógeno trifurcado de este mismo tipo.

Además de los contactos arriba mencionados, el compuesto 4NO2 presenta otras interacciones intermoleculares cuya geometría está descrita en la Tabla XXII. Tres de ellas son claramente interacciones van der Waals del tipo O...O. El cuarto contacto intermolecular es del tipo C(1)-H...O(1). No hay criterios claros ni opiniones coincidentes sobre la verdadera significancia de los contactos C...O. Algunos ejemplos de este tipo han sido recopilados en la literatura (27) y la mayoría de las veces ocurren en moléculas heterocíclicas y en compuestos con un sistema de dobles enlaces conjugados. Se ha sugerido (27), la evaluación de los ángulos implicados en este contacto como un posible criterio para su aceptación como verdaderos enlaces de hidrógeno. Sin embargo, la consideración de dichos ángulos como único criterio debe ser utilizada con precaución, ya que existen otros factores de incidencia clara, tal como puedan ser la direccionalidad del átomo de H hacia el par de electrones aislados del oxígeno, o la resistencia a la distorsión de los ángulos de enlace covalentes (35).

Por otra parte, la negación rotunda de algún autor (25) a estos contactos C-H...O como posibles enlaces de hidrógeno, parece excesivamente aventurada. Existen, al menos, dos ejemplos descritos en las estructuras de algunas oximas heterocíclicas (36,37) en los que la existencia de tales interacciones se refleja en un aumento de la temperatura de fusión y por tanto de la estabilidad cristalina. En el presente compuesto, 4NO2, la geometría del contacto C(1)-H...O(1) implica no sólo un ángulo al átomo de H muy favorable (170°), sino también una

distancia H...O de 2.35 Å, menor que la correspondiente suma de radios de van der Waals (26). Por estas razones, esta interacción podría claramente ser considerada, al menos en términos geométricos, como enlace de hidrógeno.

La geometría molecular de las bases libres 4CN y 4NO₂ (Figs. 9 y 10), se muestra de forma comparativa en las Tablas XXIII y XXIV. De la observación de las distancias y ángulos de enlace de ambos compuestos, se deduce una considerable deslocalización electrónica dentro de los respectivos anillos de tiadiazina. Así, en el compuesto 4CN, la longitud del enlace S-N(1), 1.665 Å, es próxima al valor para un enlace simple S-N (38). También en este compuesto, la distancia S-N(2) de 1.558 Å, implica un orden de enlace de ~ 1.5 . El valor medio de ambas distancias S-N predice (103°), con muy buena aproximación, el ángulo N-S-N observado (105°), de acuerdo con la correlación empírica descrita recientemente para compuestos heterocíclicos (39). Las longitudes de enlace S-O observadas en el compuesto 4CN son típicas de la mayoría de los compuestos derivados de tiadiazinas (40), e indican un tipo de enlace intermedio entre doble y sencillo, aunque más aproximadamente (43) un orden de enlace de 1.7. A partir de estas consideraciones y de la distribución de longitudes de enlace entre los átomos restantes de la molécula de 4CN se propone la distribución electrónica mayoritaria que muestra la Fig.11 de acuerdo con el modelo de Linnett (41). Conclusiones muy similares a las obtenidas para el compuesto 4CN, pueden obtenerse también para la otra base libre, 4NO₂ (Tablas XXIII y XXIV), lo que da lugar a la distribución electrónica mayoritaria que muestra la Fig.12.

La similitud de distancias de enlace en la parte común de las moléculas de ambos compuestos, 4CN y 4NO₂, se comprobó de forma cuantitativa a través de un análisis de distribución seminormal de probabilidad (42). Este análisis conduce a la obtención de una línea recta que pasa por el origen, pendiente 3.4 y coeficiente de correlación 0.99, datos que soportan la similitud mencionada.

Las Tablas XXV y XXVI muestran las desviaciones atómicas (44) a algunos planos moleculares escogidos y los ángulos de torsión de ambos compuestos 4CN y 4NO₂. De acuerdo con estos datos y con un modelo conformacional para anillos de seis miembros (45), los anillos triadiazínicos de estos compuestos pueden ser descritos como sobres 2,3-diplanares con los siguientes parámetros conformacionales (45):

	(4CN)	(4NO ₂)
E ₁	-0.26	-0.43
E ₂	8.29, 10.14, 8.25	12.30, 15.13, 11.86
E ₃	24.88 > 1	150.37 > 1
E ₄	0.77 < 1	0.65 < 1
τ _m	4.45	6.55
Σ	67.16	68.10
δ	56.43	91.42
q	5.05	9.38
φ _m	9.5	15.93

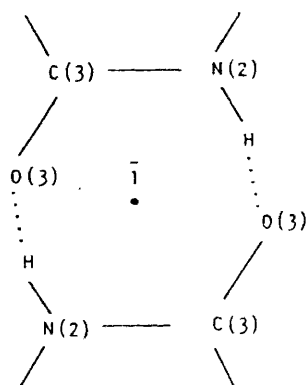
4.2. SALES DERIVADAS DE LA TIADIAZINA 4-NITRO SUSTITUIDAS (4NO2-NA y 4NO2-K).

Las Tablas XVII y XVIII muestran las coordenadas y factores térmicos de los átomos componentes de la parte asimétrica de la sal sódica monohidratada de la tiadiazina 4-nitro substituida (4NO2-NA).

Del mismo modo, los parámetros atómicos de la sal potásica monohidratada (4NO2-K), corresponden a las Tablas XIX y XX.

4.2.1. Sal sódica 4NO2-NA

La Fig.12 muestra una perspectiva de los detalles fundamentales de las estructuras molecular y cristalina del compuesto 4NO2-NA, así como la numeración atómica con algunos superíndices que representan operaciones de simetría cuyo significado está en la Tabla XXVII. La estructura cristalina de este compuesto está mantenida en parte por enlaces de hidrógeno intermoleculares de dos tipos: N(2)-H...O(3) de acuerdo con el siguiente esquema



que produce moléculas dimeras a través de centros de simetría, y otros a través

de las moléculas de agua O(6), Fig.13. La geometría, expresada en distancias interatómicas y ángulos, de los enlaces de hidrógeno mencionados se muestra en la parte superior de la Tabla XXVII, la cual a su vez recoge otros contactos interatómicos de tipo van der Waals.

Parte fundamental del edificio cristalino de 4NO₂-NA, está mantenido por los átomos de Na que conectan entre sí las moléculas de tiadiazina substituidas y también a través de las moléculas de agua (Fig.13). Esta situación da lugar a que cada átomo de Na esté rodeado de seis átomos de oxígeno, dos de ellos [O(3), O(5)] pertenecientes a una misma unidad molecular que componen un ligando bidentado, otros dos [O(1), O(2)] correspondientes a distintas moléculas de tiadiazina y dos moléculas de agua [O(6)], todos ellos distribuidos en los vértices de un octaedro distorsionado (Fig.13). Las distancias Na—O varían en el rango de 2.337 a 2.487 Å, si bien un séptimo átomo de oxígeno, O(4)^{VII} (Fig.13, parte inferior) se aproxima al átomo de Na a una distancia de 3.139 Å, que aunque supone un 31% de elongación respecto al promedio de los otros seis enlaces Na-O, quizá tome alguna parte en la coordinación.

La geometría interna de la molécula de tiadiazina del compuesto 4NO₂-NA, así como la geometría implicada alrededor de los átomos de Na están descritas en las Tablas XXIX y XXX. De la comparación de las distancias de enlace del compuesto 4NO₂-NA con las de la correspondiente base libre 4NO₂ (Tablas XXIX y XXIII, respectivamente) se deducen fuertes modificaciones electrónicas en el anillo de tiadiazina como consecuencia de la formación de la sal. Las máximas alteraciones ocurren alrededor de los átomos O(3), C(3), N(2), S y N(1), lo que da lugar a una distribución electrónica (41) mayoritaria (Fig.15) muy distinta de la expuesta para la base libre nitrada 4NO₂ (Fig.12).

La Tabla XXXI muestra las desviaciones atómicas (44) a algunos planos moleculares del compuesto 4NO₂-NA. La Tabla XXXII recoge algunos ángulos de tor-

si3n seleccionados para el mismo compuesto. La conformaci3n molecular del anillo de este compuesto ha sido evaluada en t3rminos del modelo conformacional citado anteriormente (45), y puede ser descrita como la correspondiente a un anillo 2,4-diplanar, lo que es equivalente a un sobre muy distorsionado. Un hecho a resaltar en esta sal s3dica es que el conjunto de 3tomos O(3), C(3), C(2), N(3) y O(5) pierde substancialmente la coplanaridad que mostraba en el compuesto 4NO2 (Tablas XXXI y XXV, respectivamente).

Resulta interesante resaltar el hecho que en la reacci3n de la formaci3n de la sal 4NO2-NA a partir de la base libre 4NO2, uno de los 3tomos de hidr3geno, el unido al O(3) o m3s probablemente el unido a N(1) (Fig.10), migra al 3tomo N(2) (Fig.13). Este hecho justifica el diferente comportamiento de la base libre, 4NO2, y de su sal, 4NO2-NA, frente a agentes alquilantes, tal como ha sido descrito recientemente (2,4).

4.2.2. Sal pot3sica 4NO2-K

La Fig.14 muestra un fragmento de la estructura cristalina de la sal pot3sica monohidratada de la tiadiazina 4-nitro substituida, 4NO2-K. Como en compuestos anteriormente descritos, por motivos de claridad, en esta figura se ha representado algo m3s de la unidad cristalogr3ficamente independiente, de tal forma que los super3ndices en guarismos romanos corresponden a las operaciones de simetría cuyo significado muestra la Tabla XXVIII. El empaquetamiento cristalino de esta sal pot3sica es muy similar al ya descrito en el caso de la sal s3dica 4NO2-NA, es decir a trav3s de enlaces de hidr3geno N(2)-H...O(3) que producen mol3culas d3meras a trav3s de centros de simetría cristalogr3ficos (Fig.14; parte superior izquierda), a trav3s de enlaces de hidr3geno con mol3culas de agua y por medio de enlaces O-K-O. Las caracter3sticas geom3tricas de los enlaces de hidr3geno mencionados se muestran en la Tabla XXVIII, en donde hay que

destacar la existencia de un enlace de hidrógeno bifurcado "dudoso", que tiende la molécula de agua O(6) con sendos átomos O(1) y N(1) de una misma molécula de tiadiazina. El apelativo "dudoso" se deriva del criterio descrito en la literatura (25), basado en la comparación de las distancias H...O y H...N observadas con la suma de los radios de van der Waals, que en este caso concreto son próximas al límite aceptable (Tabla XXVIII). En esta misma tabla se muestran también otros contactos interatómicos del tipo de interacciones de van der Waals.

El índice de coordinación del catión K^+ , en la estructura de 4NO2-K, es superior al que presenta el catión Na^+ en la estructura de la correspondiente sal sódica, 4NO2-NA. En efecto, cada átomo de potasio está rodeado fundamentalmente de siete átomos de oxígeno, seis de ellos dispuestos en los vértices de un prisma trigonal y el séptimo perpendicular a una de las caras laterales. Cinco de ellos corresponden a distintas moléculas de tiadiazina y otros dos a sendas moléculas de agua, con distancias oscilando entre 2.783 y 3.011 Å, si bien un octavo átomo de oxígeno, O(5) [que forma parte del ligando bidentado O(3), O(5)], se aproxima al átomo de potasio a una distancia de 3.169 Å, que representa un 10% de elongación respecto al promedio de las otras distancias K-O. Todas las distancias y ángulos implicados en los enlaces alrededor del catión K^+ están resumidas en las Tablas XXIX y XXX.

La geometría molecular, expresada en distancias y ángulos de enlace del compuesto 4NO2-K, se muestra de forma comparativa con la sal sódica 4NO2-NA en las Tablas XXIX y XXX. De la observación de dichas tablas se deduce fácilmente la similitud de ambas moléculas. En efecto la comparación estadística en términos de probabilidad seminormal (42) da lugar a una línea aceptablemente recta con ordenada en el origen nula, pendiente 2.7 y coeficiente de correlación 0.98. Por lo tanto, la deslocalización electrónica que se mencionó en la descripción del compuesto 4NO2-NA es válida también en la estructura de la sal

potásica 4NO₂-K, lo que da lugar al esquema de distribución electrónica mayoritaria (41) que, para este último compuesto, se muestra en la Fig.16. Tan sólo hay que destacar una ligera diferencia que se localiza en el grupo substituyente NO₂, concretamente en la diferente posición del doble enlace implicado en este grupo (comparar Figs. 15 y 16). Esto se traduce en que en el compuesto 4NO₂-NA, parte de la carga aniónica está localizada sobre los átomos terminales O(3) y O(5) del ligando bidentado, mientras que en la sal potásica 4NO₂-K, tal ligando deja de comportarse como bidentado. Quizá esta circunstancia sea la responsable del diferente comportamiento que presentan ambas sales frente a agentes intercambiadores de iones (2,4): la retención del ión Na⁺ es un proceso totalmente irreversible después de la formación del compuesto 4NO₂-NA, no pudiendo obtenerse la base libre 4NO₂, ni por tratamiento ácido ni por intercambio iónico. Sin embargo, en el compuesto 4NO₂-K, dicho proceso es reversible, pudiéndose obtener la base libre a partir de la sal.

La conformación del anillo tiadiazínico del compuesto 4NO₂-K se calcula (45), como la correspondiente a la de un 2,4-diplanar, lo que es equivalente a la conformación deducida en el compuesto 4NO₂-NA. Las Tablas XXXI y XXXII contienen la información de ángulos de torsión y planaridad molecular necesaria para dicha deducción en ambos compuestos. Los parámetros conformacionales (45) en ambos casos son:

	(4NO ₂ -NA)	(4NO ₂ -K)
E ₁	2.44	1.8
E ₂	25.01, 29.92, 23.27	15.59, 19.68, 14.46
E ₃	1149.43 > 1	876.42 > 1
E ₄	0.32 < 1	0.20 < 1
τ _m	13.03	8.29
Σ	33.62	31.62
δ	111.76	127.64
q	23.23	18.79
Φ _M	36.26	10.5

4.3. SALES DERIVADAS DE LA TIADIAZINA 4-CIANO SUBSTITUIDAS (4CN-NA y 4CN-K)

Las coordenadas y factores térmicos atómicos de la sal sódica dihidratada de la tiadiazina 4-ciano substituida, 4CN-NA, se muestran en las Tablas XI y XII. Los parámetros atómicos correspondientes a la sal potásica monohidratada, 4CN-K, corresponden a las Tablas XIII y XIV.

4.3.1. Sal sódica 4CN-NA

Un amplio fragmento de la estructura cristalina del compuesto 4CN-NA se muestra en perspectiva en la Fig.17. De forma similar a como se hizo en compuestos anteriores, los superíndices de las numeraciones atómicas que aparecen en esta figura se corresponden a operaciones de simetría que se muestran en la Tabla XXXIII. La estructura cristalina de este compuesto es muy similar a la ya descrita en los casos de los compuestos 4NO₂-NA y 4NO₂-K, es decir, el edificio cristalino está mantenido fundamentalmente por enlaces de hidrógeno que implican, en algunos casos, a moléculas de agua, y por átomos de sodio que interconectan unas moléculas con otras. De forma similar a como ocurría en los compuestos 4NO₂-NA y 4NO₂-K, también en el presente, 4CN-NA, existen las moléculas de tiadiazina dímeras que se forman a través de dos enlaces de hidrógeno centrosimétricos del tipo N(2)-H...O(3) (Fig.17, parte superior izquierda). La Tabla XXIII muestra la geometría implicada en los enlaces de hidrógeno del compuesto 4CN-NA, todos ellos con distancias y ángulos normales y respondiendo a tres tipos distintos: O-H...O, O-H...N y N-H...O. Asimismo, en dicha tabla se muestran algunos contactos e interacciones de tipo van der Waals.

La coordinación de los iones de Na⁺ en la estructura del compuesto 4CN-NA es muy similar a la ya descrita en el caso de 4NO₂-NA. Cada ión Na⁺ está rodeado de seis vecinos dispuestos en los vértices de un octaedro ligeramente

distorsionado: tres átomos de oxígeno de grupos SO_2 de moléculas distintas, un átomo de nitrógeno del grupo CN de otra molécula de tiadiazina y dos moléculas de agua cristalográficamente independientes. Las distancias Na-O y Na-N, así como los ángulos de enlace implicados en la esfera de coordinación de Na^+ , se muestran en las Tablas XXXV y XXXVI, de los que se deduce una situación geométrica muy similar a la descrita en el compuesto $4\text{NO}_2\text{-NA}$ (Fig.13 y Tablas XXIX y XXX), si bien en el presente compuesto no existe un séptimo posible ligando.

Las Tablas XXXV y XXXVI muestran respectivamente listas de las distancias y ángulos de enlace involucrados en la molécula de tiadiazina del compuesto 4CN-NA . En el paso de 4CN a 4CN-NA se observan los mismos cambios electrónicos drásticos que ya se pusieron de manifiesto en el compuesto $4\text{NO}_2\text{-NA}$ frente a su correspondiente base libre 4NO_2 . De acuerdo con el modelo electrónico ya mencionado (41) y atendiendo a las distancias de enlace observadas, se puede concluir la distribución electrónica mayoritaria que, para el compuesto 4CN-NA , muestra la Fig.19. Una diferencia fundamental de este compuesto respecto a $4\text{NO}_2\text{-NA}$ es el hecho de que la carga aniónica que en $4\text{NO}_2\text{-NA}$ estaba localizada sobre el extremo bidentado O(3), O(5) (Fig.15), en 4CN-NA el átomo de oxígeno O(3) deja fundamentalmente de funcionar como extremo aniónico, siendo el átomo de nitrógeno N(3) del sustituyente CN el portador básico de dicha carga. Sin embargo, el ión Na^+ mantiene cierta relación con el átomo de oxígeno O(3) a través de una molécula de agua O(4) (ver Fig.17).

La conformación del anillo del compuesto 4CN-NA puede deducirse de las desviaciones atómicas a los planos moleculares que se muestran en la Tabla XXXVII, así como de los ángulos de torsión de la Tabla XXXVIII, concluyéndose una conformación de tipo sobre, 2,3-diplanar, de acuerdo con un modelo conformacional (45).

En la formación del compuesto 4CN-NA a partir de 4CN ocurre una migra-

ción protónica similar a la mencionada en el compuesto 4NO2-NA. Uno de los protones, el unido a O(3) o el unido a N(1) (ver Fig.9), se localiza sobre el átomo de nitrógeno N(2) (ver Fig.17), lo que justifica el diferente comportamiento frente a agentes alquilantes de 4CN y 4CN-NA (2,4).

La retención de sodio que presenta el compuesto 4CN-NA, es un proceso totalmente irreversible y similar al que se mencionó en el caso del compuesto 4NO2-NA.

4.3.2. Sal potásica 4CN-K

La Fig.18 muestra la unidad cristalográficamente independiente de la estructura cristalina del compuesto 4CN-K, así como algunos grupos atómicos vecinos cuyo operador de simetría viene expresado como superíndice en guarismos romanos de la numeración atómica y que se muestra en la Tabla XXXIV. Los contactos intermoleculares en 4CN-K son similares a los ya descritos anteriormente en las estructuras de 4NO2-NA, 4NO2-K y 4CN-NA, es decir, a través de enlaces de hidrógeno y a través de iones K^+ que interconectan unas moléculas con otras (Fig.18). También en este caso se presenta la dimerización de moléculas de tiadiazina a través de dos enlaces de hidrógeno N(2)-H...O(3), relacionados por un centro de simetría cristalográfico (Fig.18, parte superior izquierda). La Tabla XXXIV muestra las distancias y ángulos implicados en los enlaces de hidrógeno de este compuesto, en donde hay que mencionar la existencia de un enlace bifurcado, dudoso según el criterio basado en la comparación de distancias observadas con la suma de radios de van der Waals de los átomos implicados (25). Asimismo en dicha tabla se indican otros contactos interatómicos o interacciones de van der Waals.

La esfera de coordinación del ión K^+ en 4CN-K está ocupada por siete átomos vecinos dispuestos en los vértices de una bipirámide pentagonal

(Fig.18). Los parámetros geométricos, distancias y ángulos, alrededor de cada átomo de K se muestran en las Tablas XXXV y XXXVI.

Las distancias y ángulos de enlace interatómicos en la molécula de tiadiazina se muestran de forma comparativa, frente a 4CN-NA, en las Tablas XXXV y XXXVI. Una comparación estadística en términos de probabilidad seminormal (42) revela una similitud relativamente aceptable entre ambos compuestos (recta de ordenada en el origen nula, pendiente 1.7 y coeficiente de correlación 0.96), con exclusión de una de las distancias S-N. En cualquier caso, la geometría de los anillos tiadiazínicos en 4NO2-NA y 4NO2-K son ligeramente más comparables entre sí de lo que lo son 4CN-NA y 4CN-K, pero aún así, las distancias de enlace observadas en estos dos últimos compuestos sugieren una idéntica distribución electrónica fundamental (41), que se muestra en la Fig.19.

El anillo de tiadiazina del compuesto 4CN-K adopta una conformación de sobre muy similar a la que muestran los anillos en 4NO2-NA y 4NO2-K. La Tabla XXXVII muestra las desviaciones de algunos átomos de 4CN-K a planos moleculares seleccionados (44), de forma comparativa con 4CN-NA. La Tabla XXXVIII muestra también una lista comparativa de ángulos de torsión. El modelo conformacional (45) para anillos de seis miembros conduce a los parámetros siguientes:

	(4CN-NA)	(4CN-K)
E_1	0.37	1.87
E_2	5.72, 6.9, 5.42	24.47, 29.05, 23.05
E_3	27.64 > 1	645.01 > 1
E_4	0.52 < 1	0.41 < 1
τ_m	57.89	12.76
Σ	87.91	49.14
δ	272.06	100.71
q	4.17	20.00
ϕ_M	7.17	32.76

4.4. CONSIDERACIONES FINALES

Los aniones 4CN^- y 4NO_2^- actúan como ligandos fuertes, ya que, además de poseer los correspondientes puntos aniónicos, contienen átomos neutros donantes. De esta forma el ligando actúa como neutralizante de carga y al mismo tiempo satisface los requisitos de coordinación del catión. Los aniones derivados del ácido etilen-diamino-tetraacético (EDTA) pertenecen también a este grupo y actúan como verdaderos secuestradores iónicos.

La carga de un anión orgánico mono-negativo puede, en muchos de los casos, distribuirse a través de una deslocalización de enlaces, provocando así la aparición de nuevos puntos aniónicos. Esta situación se presenta claramente en los compuestos descritos en esta Memoria, los cuales enlazan con los iones Na^+ y K^+ a través de varios puntos aniónicos (ver Figs. 15, 16 y 19). Otros ejemplos de este tipo son los acetil-acetonatos (acac).

Por otra parte, el diferente comportamiento de cationes alcalinos, o alcalinotérreos, con distinta densidad de carga, es patente en las estructuras de numerosos complejos. Así, en los compuestos $\text{Na}|\text{Mg}(\text{acac})_3|$ (46) y $\text{Na}_2|\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{EDTA}|\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (48), el catión de mayor densidad de carga (Mg^{2+}) está rodeado de un entorno aniónico, mientras que el catión de menor densidad de carga (Na^+) actúa como neutralizante de carga para la entidad aniónica total. Este comportamiento es una manifestación más de la regla general que concluye que, cuando dos cationes tales como M^+ y M^{2+} están implicados en un mismo complejo, es M^{2+} quien interacciona más fuertemente con la parte aniónica (47). Tal preferencia de los cationes de mayor densidad de carga por rodearse de un entorno aniónico se ha puesto también de manifiesto en los complejos $\text{MNa}(\alpha\text{-D-galacturonato})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+}) (49,50). En ellos, el catión divalente posee índice de coordinación nueve e implica sitios aniónicos, mientras que el Na^+ está coordinado octaédricamente sólo con oxígenos hidroxílicos. En los com

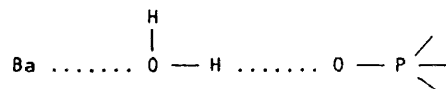
puestos K(D-glucorato) (51) y Ca(D-glucorato)(H₂O)₄ (52), los cationes K⁺ y Ca²⁺ presentan el mismo índice de coordinación ocho, sin embargo, K⁺ emplea seis ligandos mono-aniónicos distintos, mientras que Ca²⁺, permitiendo una mayor participación de moléculas de H₂O, implica sólo dos ligandos dianiónicos.

Los compuestos 4CN-NA, -K y 4NO₂-NA, -K, descritos en esta Memoria, son también ejemplos claros en donde se puede comprobar que la interacción catión-anión aumenta con la densidad de carga del catión. Así en 4NO₂-NA y 4CN-NA, el ión Na⁺ se rodea de cuatro puntos aniónicos (Figs. 13-15 y Figs. 17-19), mientras que en los compuestos 4NO₂-K y 4CN-K, el catión K⁺ se rodea de cinco puntos aniónicos (Figs. 14-16 y Figs. 18-19) y en ambos casos, tanto Na⁺ como K⁺ neutralizan la misma cantidad de carga negativa total. De ello se deduce una mayor intensidad de interacción en los enlaces Na-O, -N que en los K-O, -N, lo que da cuenta del hecho experimental de retención de iones Na⁺ frente a la intercambiabilidad de iones K⁺ en estos compuestos.

En relación con el proceso de retención iónica que se produce en la sal 4NO₂-NA frente a 4NO₂-K, y prescindiendo del tipo individual de interacción catión-oxígeno que pueda existir, podría deducirse que el mecanismo de retención está ligado al contacto de ligando bidentado que se presenta en 4NO₂-NA (Fig.13), dando lugar a la formación de un heteroanillo de seis miembros, situación muy similar a la que se presenta en la estructura de un complejo de Ca (52), que también actúa como secuestrador iónico. Dicho contacto no se produce en el caso del compuesto 4NO₂-K (Fig.14), aunque con toda seguridad por razones independientes del tamaño catiónico. Si la distancia O(3)-O(5) (Fig.14) fuera extremadamente pequeña para poder satisfacer los requisitos de coordinación del ión K⁺, tal situación podría remediarse a través del ángulo de torsión a lo largo del enlace C(2)-N(3), ya observado en la estructura del picrato potásico (53), en donde el grupo substituyente NO₂ presenta un ángulo de torsión de ~26°, permitiendo así

una mayor accesibilidad al ión K^+ , situación que también se da en otros complejos (54,55). Sin embargo, la situación de coplanaridad mencionada no parece ser obstáculo para la coordinación, ya que en el orto-nitro-fenolato potásico, el grupo NO_2 es coplanar con el anillo fenólico, y a su vez el catión K^+ enlaza a través del ligando bidentado (56).

Si la razón de retención iónica que se presenta en $4NO_2$ -NA fuera consecuencia de la interacción por ligando bidentado, y tal situación fuera extrapolable al compuesto $4CN$ -NA, habríamos de admitir que en éste último, la interacción de tipo bidentado se realizaría indirectamente a través de la molécula de agua O(4) (Fig.17), de tal forma que el catión Na^+ enlaza directamente con el átomo de nitrógeno N(3) e indirectamente con O(3) a través de la molécula de agua mencionada. Tal situación de interacción indirecta se ha descrito también en el compuesto $Ba(\text{uridina 5-fosfato})(H_2O)_n$ (57), en el que el ión Ba^{2+} interacciona con el anión fosfato indirectamente a través de moléculas de agua según el esquema:



como también ocurre en el complejo $Ba(\alpha\text{-ribosa-5-fosfato})(H_2O)_5$ (58). En el compuesto $4CN$ -K, sin embargo, ya no hay relación $K \dots O(3)$ a través de la molécula de agua O(4) (Fig.18), lo que en este caso justificaría el distinto comportamiento de este catión frente a Na^+ .

Prescindiendo del hecho de si la retención catiónica se realiza o no a través de la interacción con el ligando bidentado, bien de forma directa como en $4NO_2$ -NA o indirecta a través de H_2O como en $4CN$ -NA, la diferencia de intensidad de interacción entre los enlaces $Na-O, -N$ frente a $K-O, -N$ puede justificarse de un modo algo más cuantitativo comparando las distancias observadas $Na^+-O, Na^+-N, K^+-O, K^+-N$ con las esperadas para un modelo de interacción catión-dipolo.

En efecto, tomando como radios iónicos y de van der Waals los valores:

	<u>radio iónico</u>	<u>radio de van der Waals</u>
Na ⁺	0.97 Å	-
K ⁺	1.33	-
O	-	1.40 Å
N	-	1.50

se obtienen las siguientes distancias para una interacción del tipo mencionado:

Na ⁺ -O	2.37 Å
Na ⁺ -N	2.47
K ⁺ -O	2.73
K ⁺ -N	2.83

Las distancias observadas Na⁺-O,-N y K⁺-O,-N pueden compararse con las anteriores. El valor medio de las distancias de enlace entre cada catión y cada átomo vecino de su entorno supera a las distancias esperadas (para el comportamiento de interacción mencionado) en los siguientes porcentajes:

(4NO ₂ -Na)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4NO ₂ -K)
1.1%	1.5%	3.8%	5.5%

lo que implicaría una disminución de la intensidad de interacción catión-ligando en el orden creciente del porcentaje anterior. Los valores individuales de las distancias catión ligando (Tablas XXIX y XXXV) son siempre más comparables a los valores esperados, para una interacción catión-dipolo, en los compuestos sódicos que en los potásicos, siendo en estos últimos notablemente superiores a los esperados.

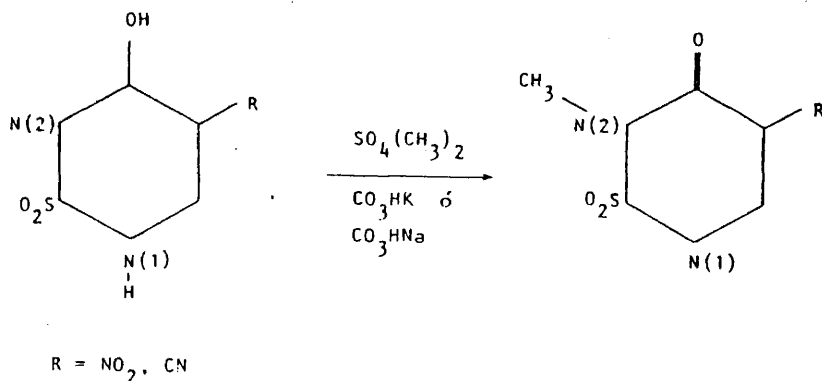
Prescindiendo de las moléculas de H₂O, los compuestos 4NO₂-NA y 4CN-NA

presentan distancias catión-punto aniónico equivalentes a las distancias esperadas; sin embargo, en los compuestos potásicos 4NO₂-K y 4CN-K, todas las distancias observadas son, como mínimo, superiores en un 3% a las esperadas; y considerando valores medios se obtienen los siguientes porcentajes de alargamiento de los valores observados frente a los esperados:

(4NO ₂ -NA)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4NO ₂ -K)
0.8%	2.6%	4.5%	6.8%

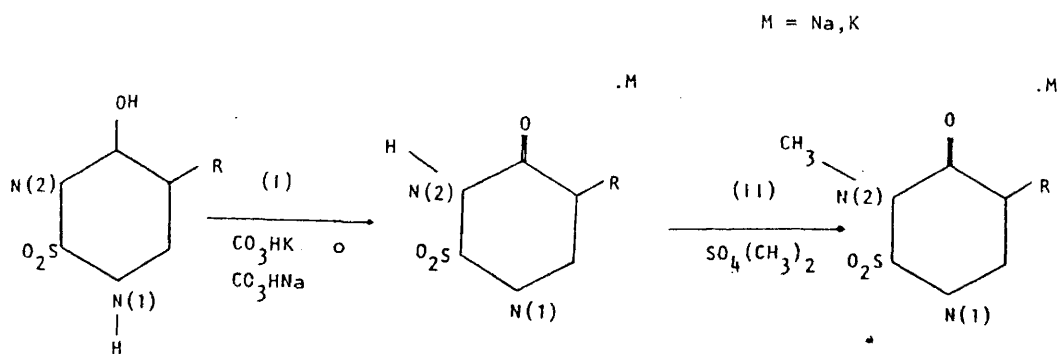
que indican una intensidad de interacción catión-molécula de tiadiazina en orden inverso al que expresan los porcentajes calculados. Quizá estos números puedan servir para una justificación semicuantitativa de la clara diferencia de comportamiento de estos compuestos frente a agentes intercambiadores de iones (2,4): 4NO₂-NA y 4CN-NA retienen sodio de forma irreversible, mientras que 4CN-K y 4NO₂-K liberan sin dificultad las bases libres 4CN y 4NO₂, respectivamente.

El proceso de metilación de los compuestos descritos en esta Memoria, en medio alcalino da lugar exclusivamente a derivados metilados en la posición de N(2):

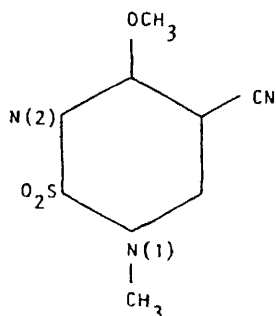


lo cual es consecuencia de la existencia de un paso intermedio en esta reacción, mediante el cual, la base libre en medio alcalino genera la correspondiente sal

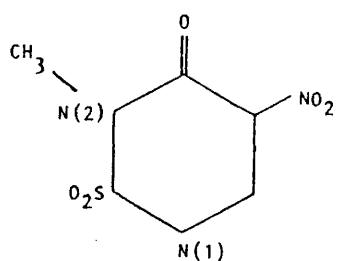
(reacción I):



y esta última se metila a través del átomo N(2), que es el que estructuralmente contiene un átomo de hidrógeno (reacción II). A este respecto, resulta interesante mencionar que la diferencia de intensidad de interacción Na^+ -molécula de tiadiazina que se observa entre 4NO₂-NA (α 1/0.8%, ver anteriormente) y 4CN-NA (α 1/2.6%) probablemente refleja el hecho experimental (4) de que en alguna circunstancia, la metilación de 4CN-NA da lugar a un 7% de derivado dimetilado del tipo:

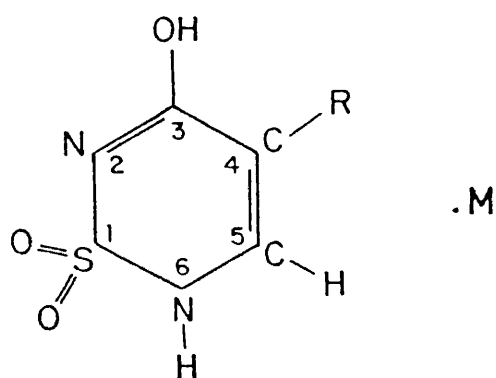


lo que implica la admisión necesaria de un porcentaje equivalente de base libre 4CN, coexistente con la sal sódica en un medio alcalino de bicarbonato sódico, o dicho de otro modo, que la reacción I no está totalmente desplazada hacia la derecha. Sin embargo, la metilación de 4NO₂-NA sólo da lugar a un único derivado metilado del tipo:



es decir, consistente con el 100% de desplazamiento de la reacción I hacia la derecha.

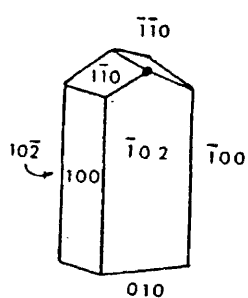
Esta diferencia de comportamiento entre 4CN-NA y 4NO₂-NA puede en parte explicarse admitiendo la hipótesis de retención catiónica a través del ligando bidentado, ya que en 4CN-NA parte de dicha interacción se realiza indirectamente a través de una molécula de agua y consecuentemente debe ser de menor intensidad que en 4NO₂-NA, en donde dicho contacto es directo.



Compuesto

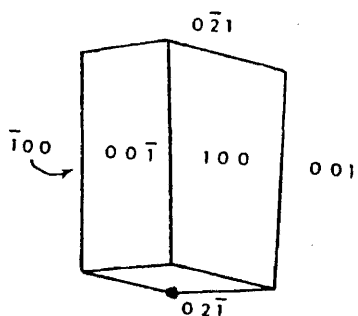
4CN	R = CN
4NO ₂	R = NO ₂
4CN-NA	R = CN , M = Na.2H ₂ O
4CN-K	R = CN , M = K.H ₂ O
4NO ₂ -NA	R = NO ₂ , M = Na.H ₂ O
4NO ₂ -K	R = NO ₂ , M = K.H ₂ O

Fig.1. Representación esquemática de los compuestos estudiados.



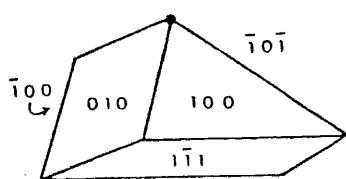
(4CN)

<u>hkl</u>	<u>d(cm)</u>
100	0.0067
010	0.0087
110	0
110	0
102	0
102	0
102	0.0333



(4CN-NA)

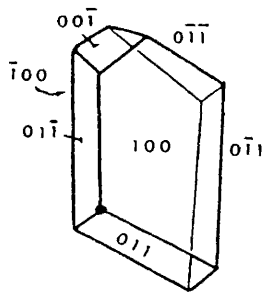
<u>hkl</u>	<u>d(cm)</u>
100	0.0288
100	0
001	0
001	0.0240
021	0.0352
021	0



(4CN-K)

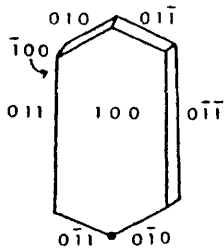
<u>hkl</u>	<u>d(cm)</u>
100	0
010	0
101	0
100	0.018
111	0.023

Fig.2. Dimensiones, hábito e índices de las caras de los monocristales de los distintos compuestos. Las dimensiones se refieren a las distancias en cm, desde el origen arbitrario marcado con un círculo negro, a las distintas caras.



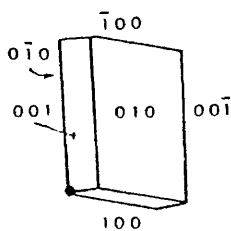
(4NO2)

hkl	$d(\text{cm})$
100	0
$\bar{1}00$	0.016
$00\bar{1}$	0.024
011	0
$0\bar{1}\bar{1}$	0
$0\bar{1}\bar{1}$	0.032
$0\bar{1}\bar{1}$	0.032



(4NO2-NA)

hkl	$d(\text{cm})$
100	0
$0\bar{1}\bar{1}$	0
$0\bar{1}0$	0
011	0.0083
$0\bar{1}\bar{1}$	0.0083
010	0.030
$0\bar{1}\bar{1}$	0.030
$\bar{1}00$	0.0096



(4NO2-K)

hkl	$d(\text{cm})$
100	0
$0\bar{1}0$	0
001	0
$\bar{1}00$	0.030
010	0.014
$00\bar{1}$	0.020

Fig.2. (Cont.). Dimensiones, hábito e índices de las caras de los monocristales de los distintos compuestos. Las dimensiones se refieren a las distancias en cm, desde el origen arbitrario marcado con un círculo negro, a las distintas caras.

$$w = K/|f(F_0)|^2 f(\text{sen}\theta/\lambda) \text{ con } K = 0.59$$

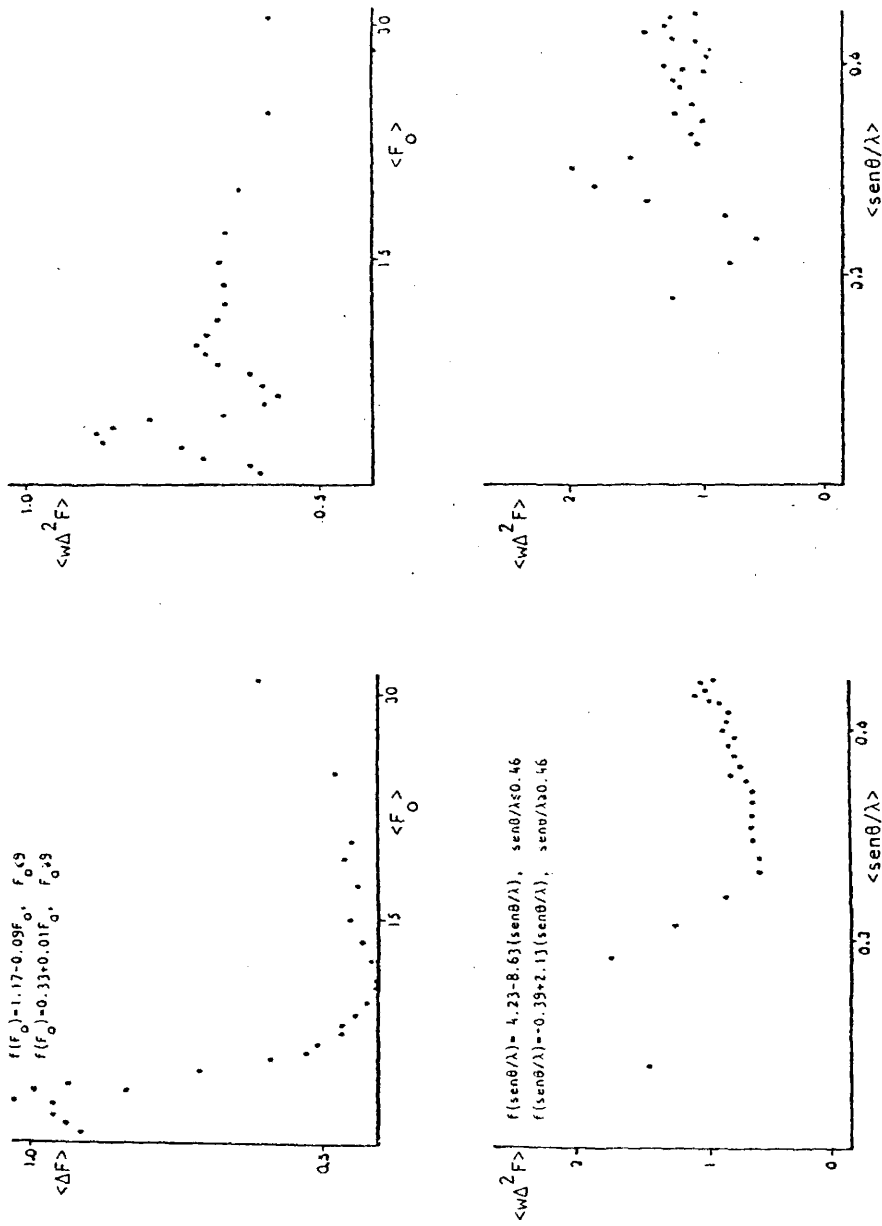


Fig.3. Análisis de esquema de pasado: (HCN)

$$W = K / |f(F_0)|^2 f(\text{sen}\theta/\lambda) \quad \text{con } K = 0.42$$

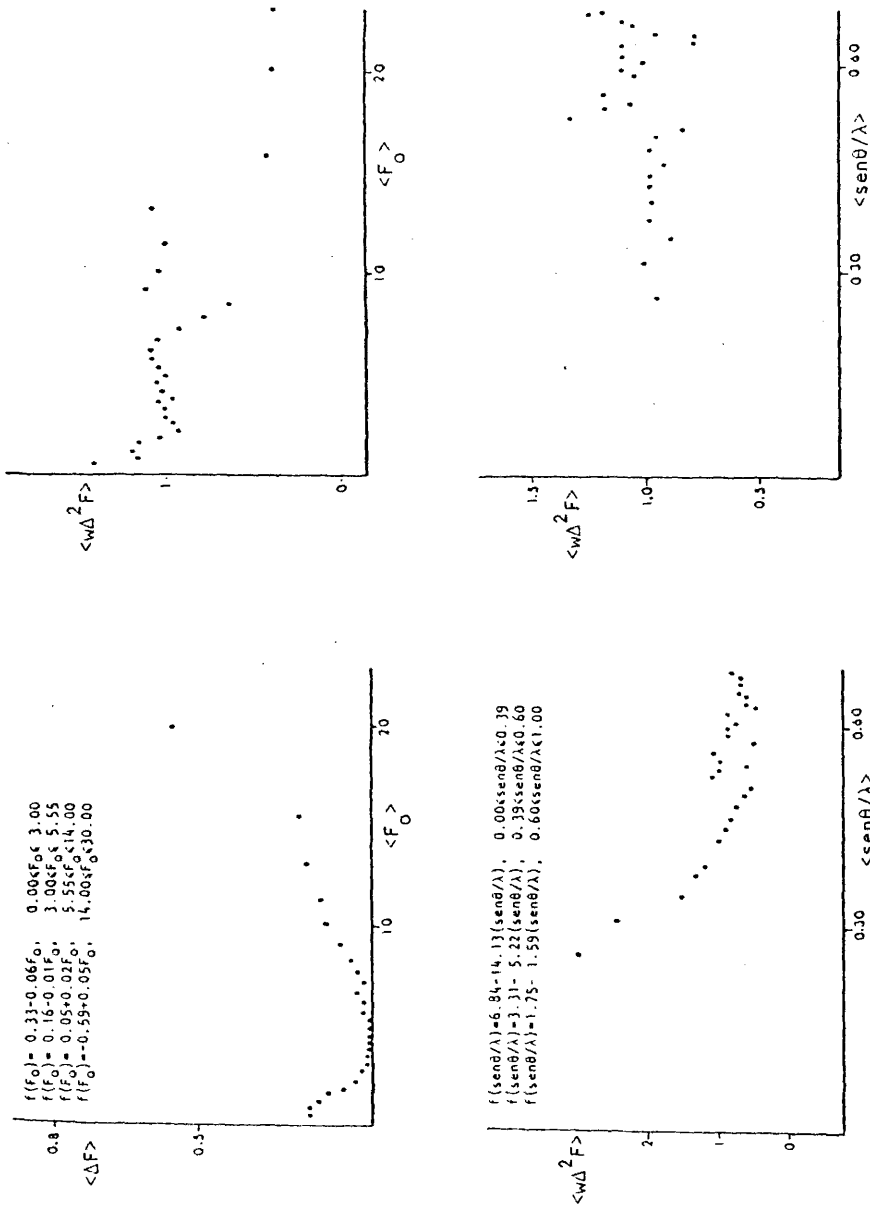


Fig. 4. Análisis de esquema de pesado: (4CN-NA)

$$w = K/|f(F_0)|^2 f(\text{sen}\theta/\lambda) \text{ con } K = 0.58$$

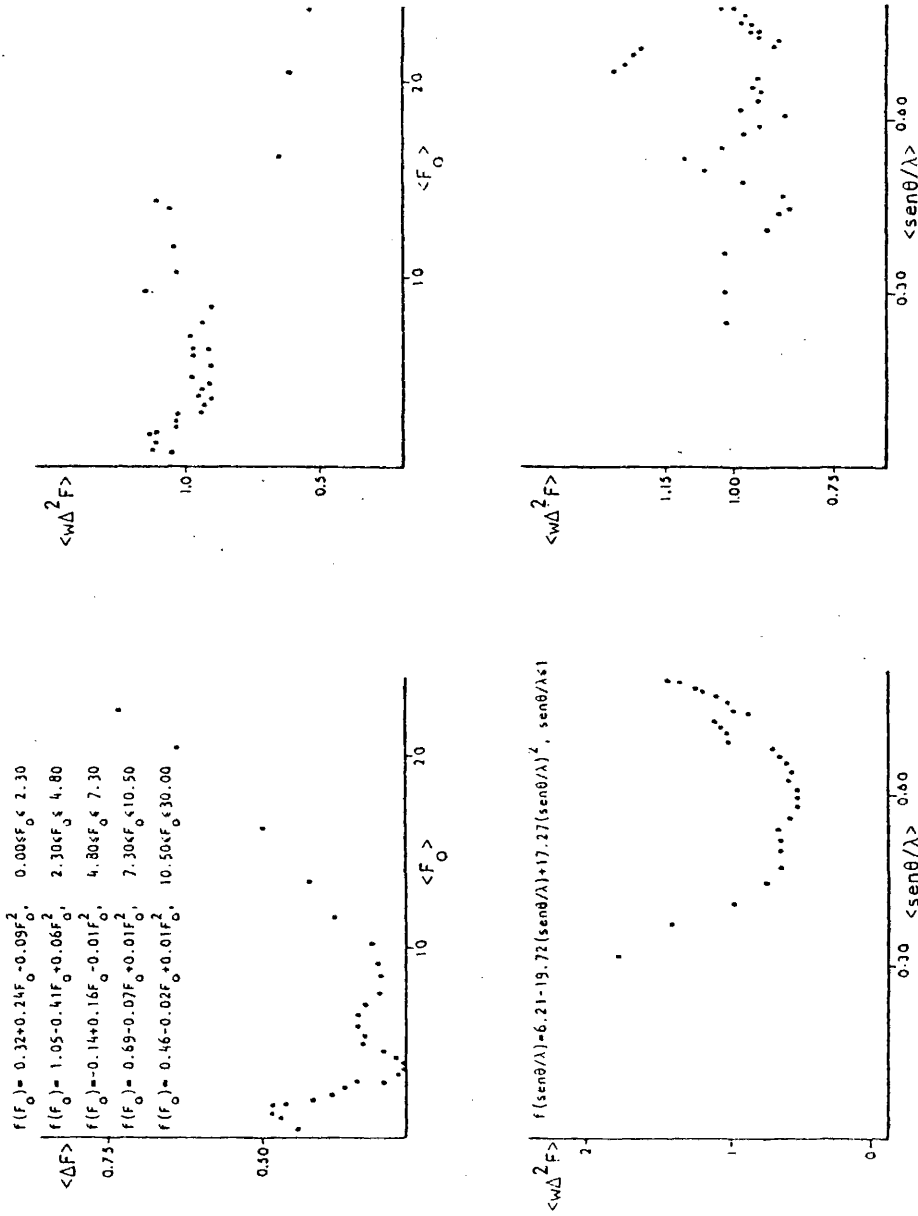


Fig. 5. Análisis de esquema de pesado: (4CN-K)

$$w = K/|f(F_0)|^2 f(\text{sen}\theta/\lambda) \text{ con } K = 0.56$$

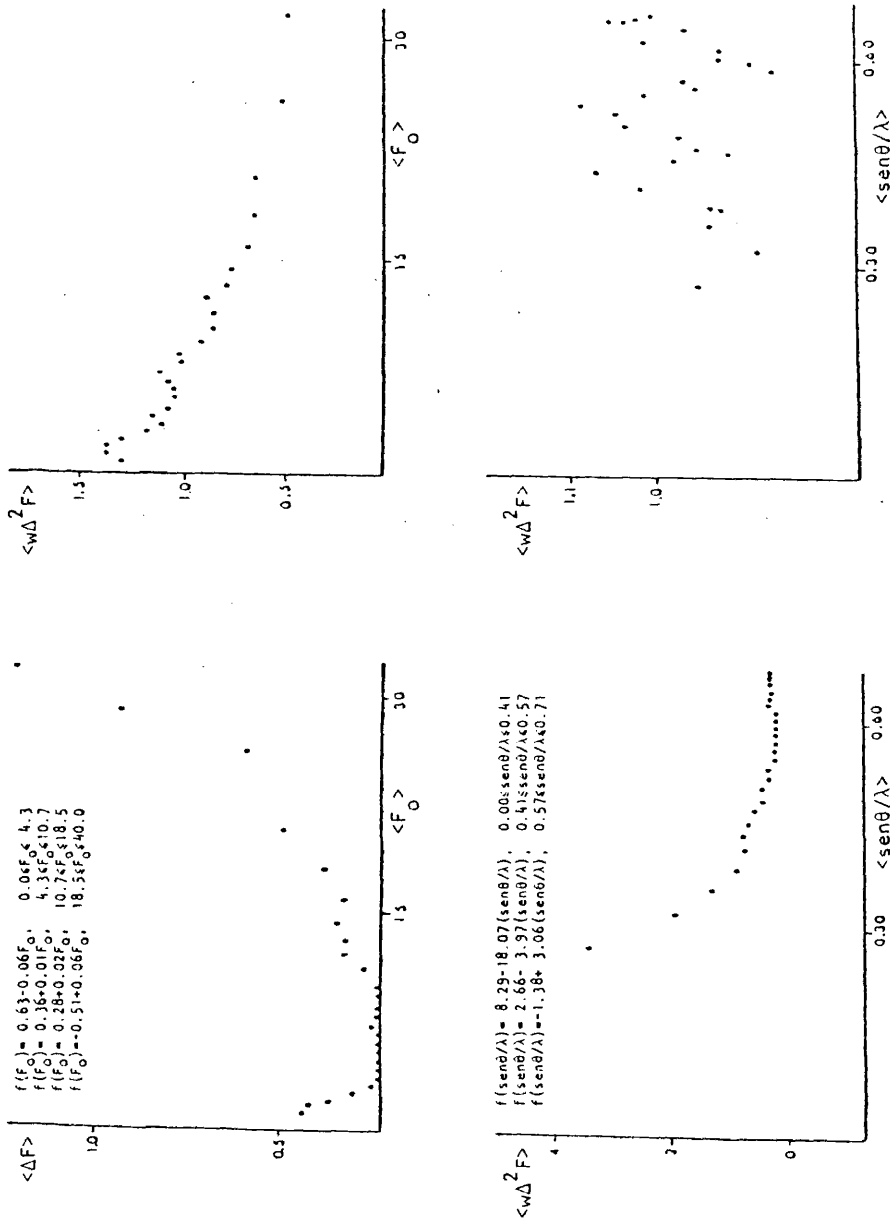


Fig. 6. Análisis de esquema de pesado: (4N02)

$$w = K / |f(F_0)|^2 f(\text{sen}\theta/\lambda) \text{ con } K = 0.59$$

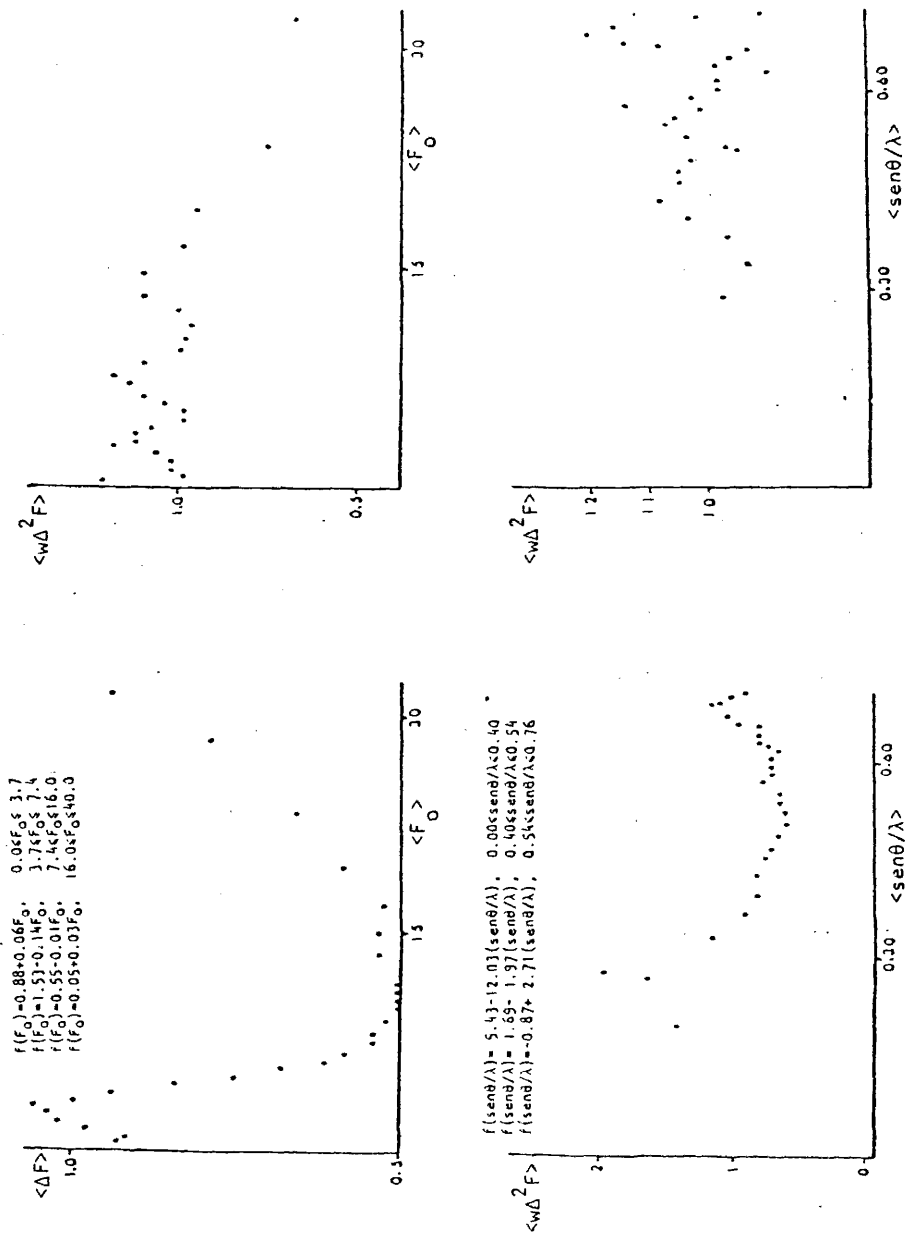
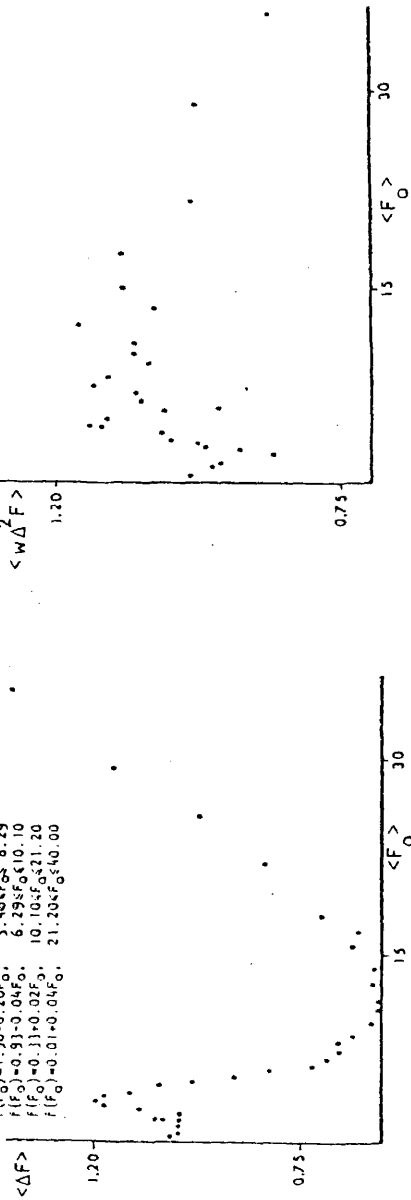


Fig. 7. Análisis de esquema de pesado: (4N02-NA)

$$w = K / |f(F_0)|^2 f(\text{sen}\theta/\lambda) \quad \text{con } K = 0.63$$

$f(F_0) = 1.01 - 0.01F_0, \quad 0.00 \leq F_0 \leq 2.48$
 $f(F_0) = 0.71 + 0.15F_0, \quad 2.48 \leq F_0 \leq 3.48$
 $f(F_0) = 1.30 - 0.20F_0, \quad 3.48 \leq F_0 \leq 6.29$
 $f(F_0) = 0.91 - 0.04F_0, \quad 6.29 \leq F_0 \leq 10.10$
 $f(F_0) = 0.11 + 0.02F_0, \quad 10.10 \leq F_0 \leq 21.20$
 $f(F_0) = 0.01 + 0.04F_0, \quad 21.20 \leq F_0 \leq 40.00$



$f(\text{sen}\theta/\lambda) = 1.68 - 1.92(\text{sen}\theta/\lambda), \quad \text{sen}\theta/\lambda \leq 0.54$
 $f(\text{sen}\theta/\lambda) = 0.64 + 2.43(\text{sen}\theta/\lambda), \quad \text{sen}\theta/\lambda \geq 0.54$

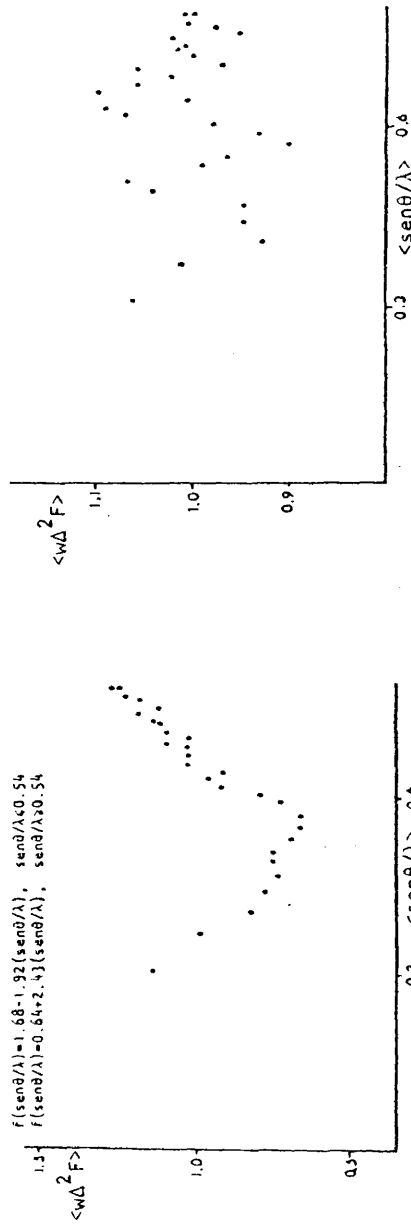


Fig. 8. Análisis de esquema de pesado: (H102-K)

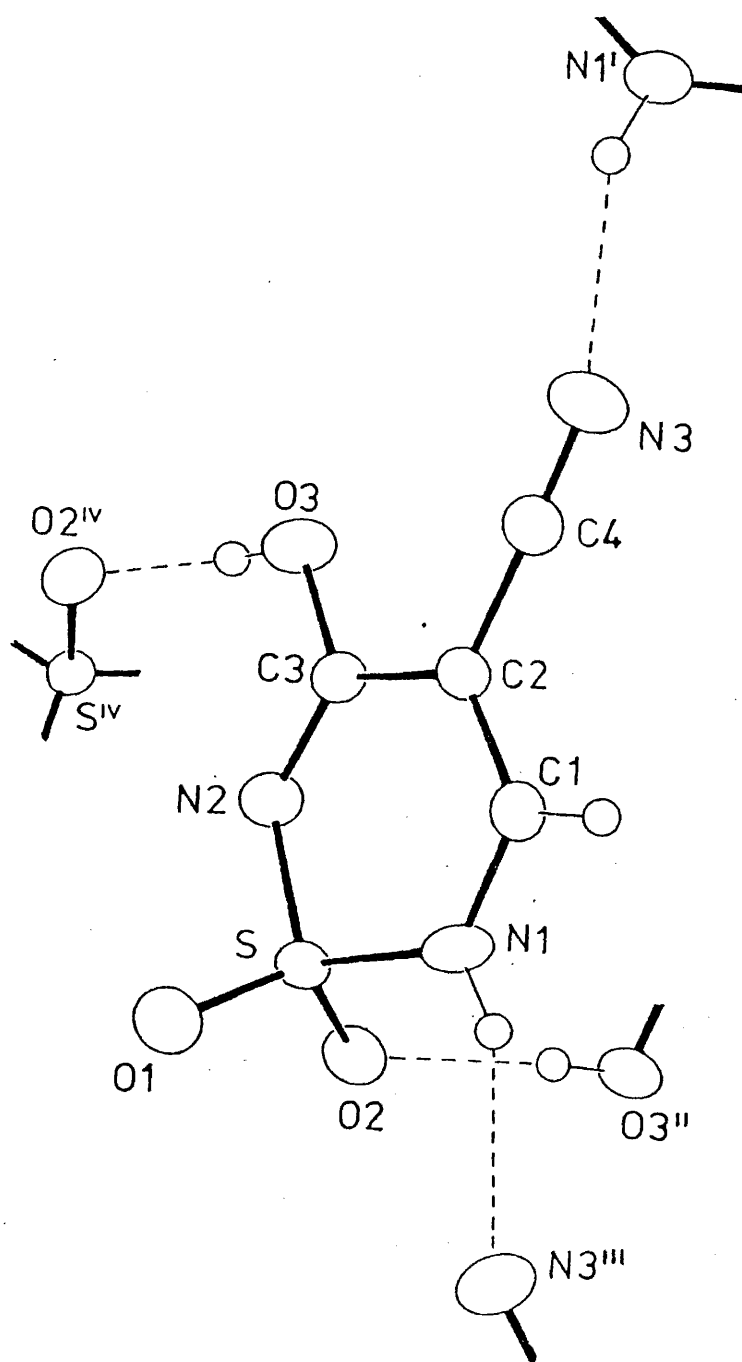


Fig. 9. Detalle de la estructura cristalina de (4CN).

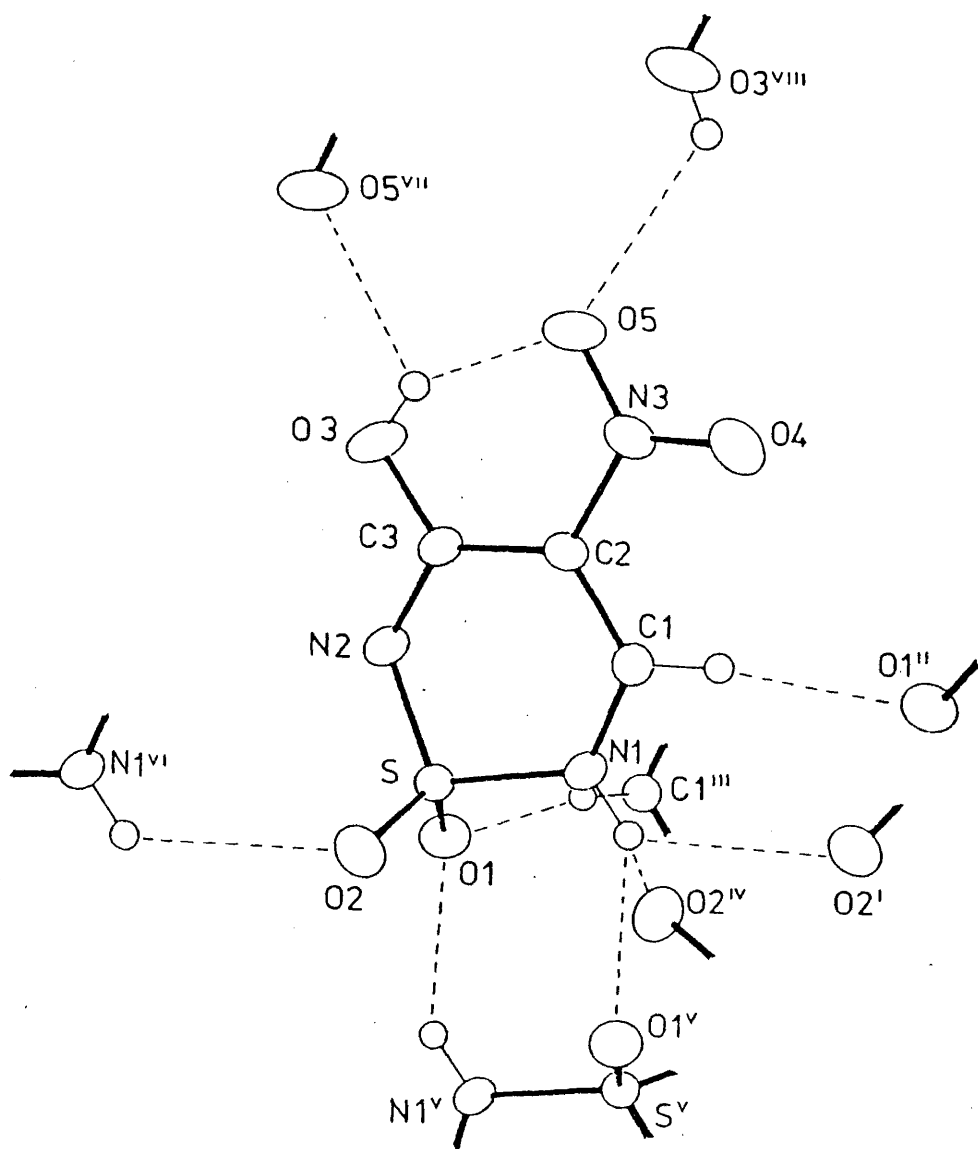


Fig. 10. Detalle de la estructura cristalina de (4NO₂).

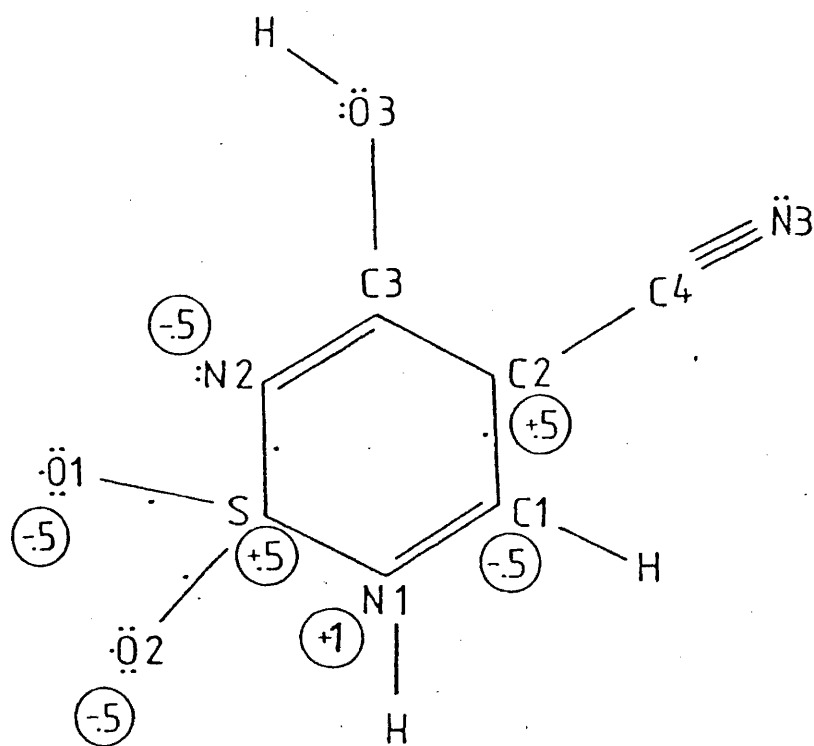


Fig. 11. Distribución electrónica mayoritaria en (4CN).

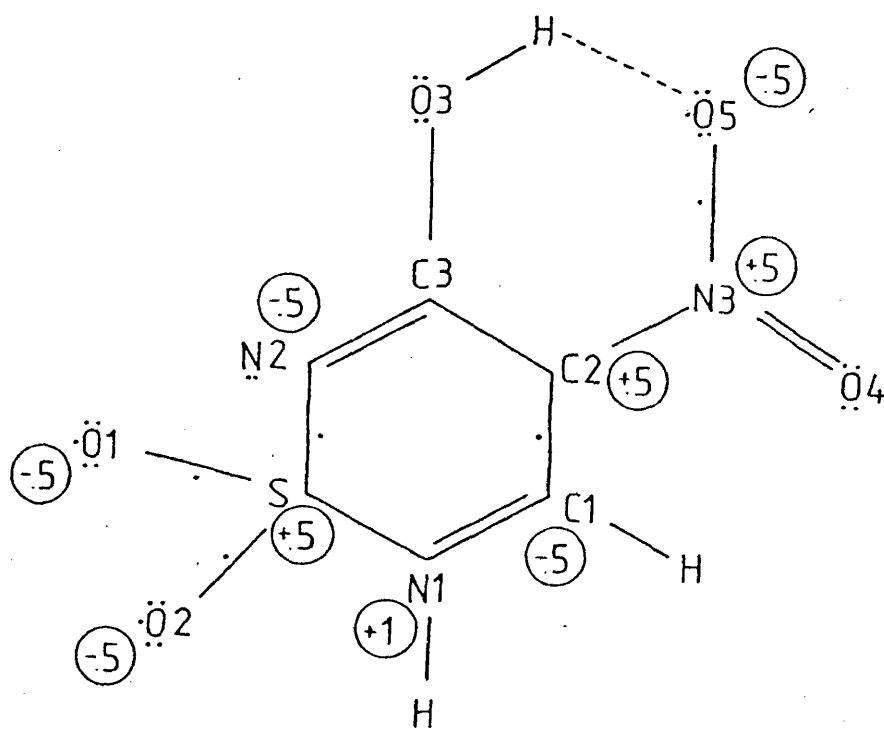
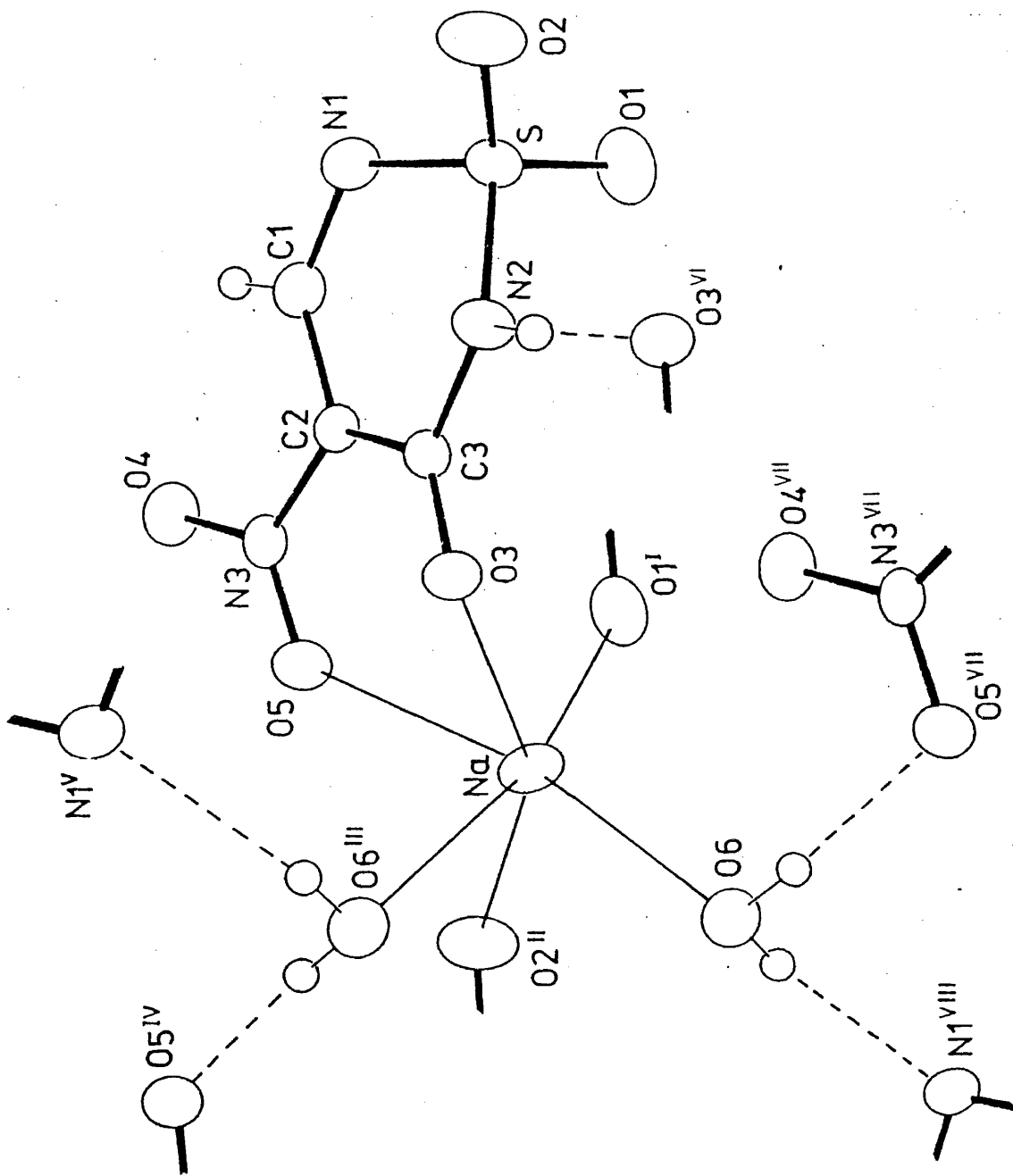


Fig. 12. Distribución electrónica mayoritaria en (4N02).



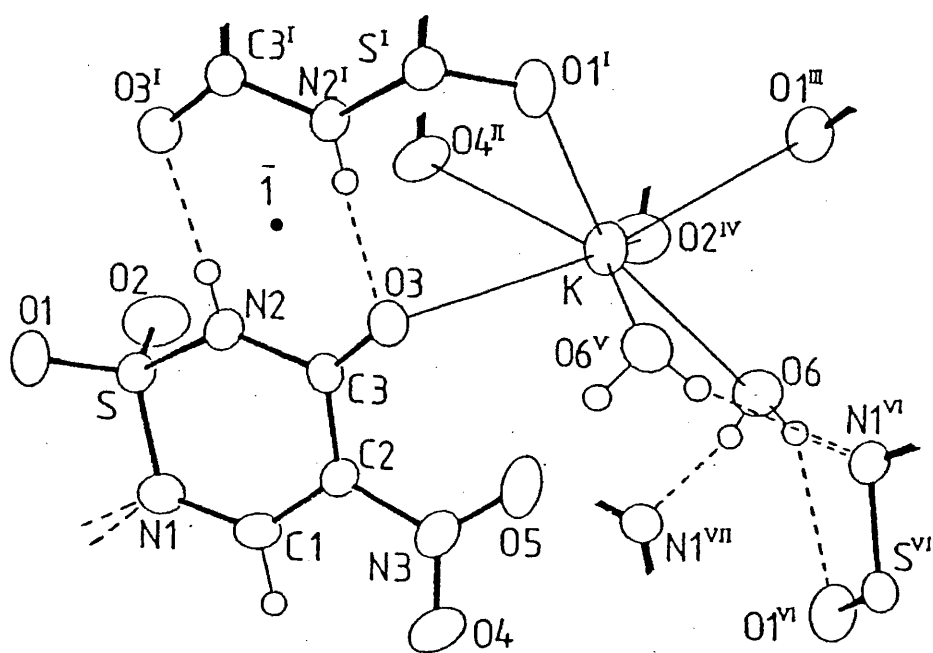


Fig. 14. Detalle de la estructura cristalina de (4NO2-K).

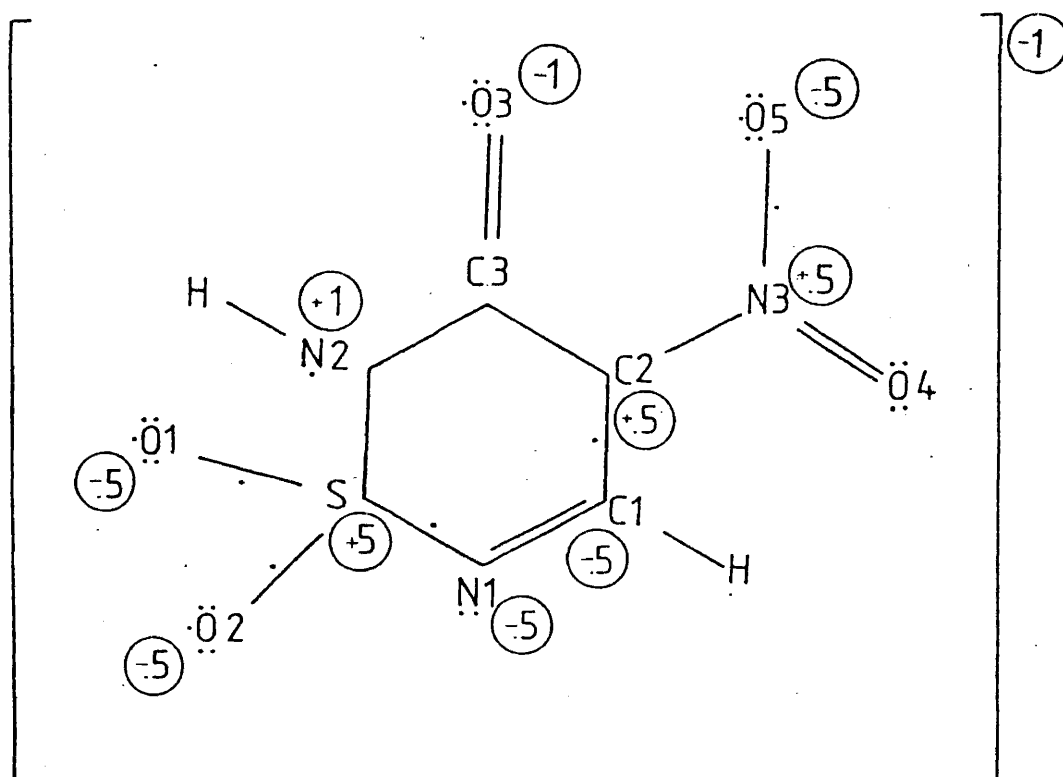


Fig. 15. Distribución electrónica mayoritaria en (4NO₂-NA).

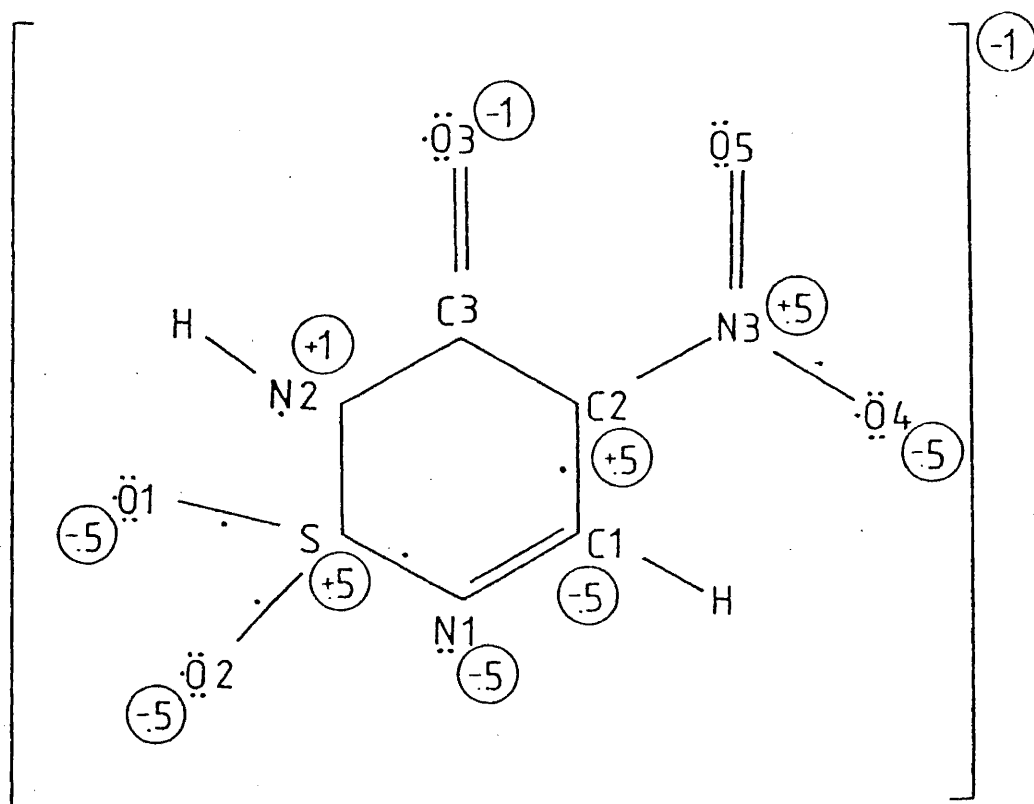


Fig. 16. Distribución electrónica mayoritaria en (4NO₂-K).

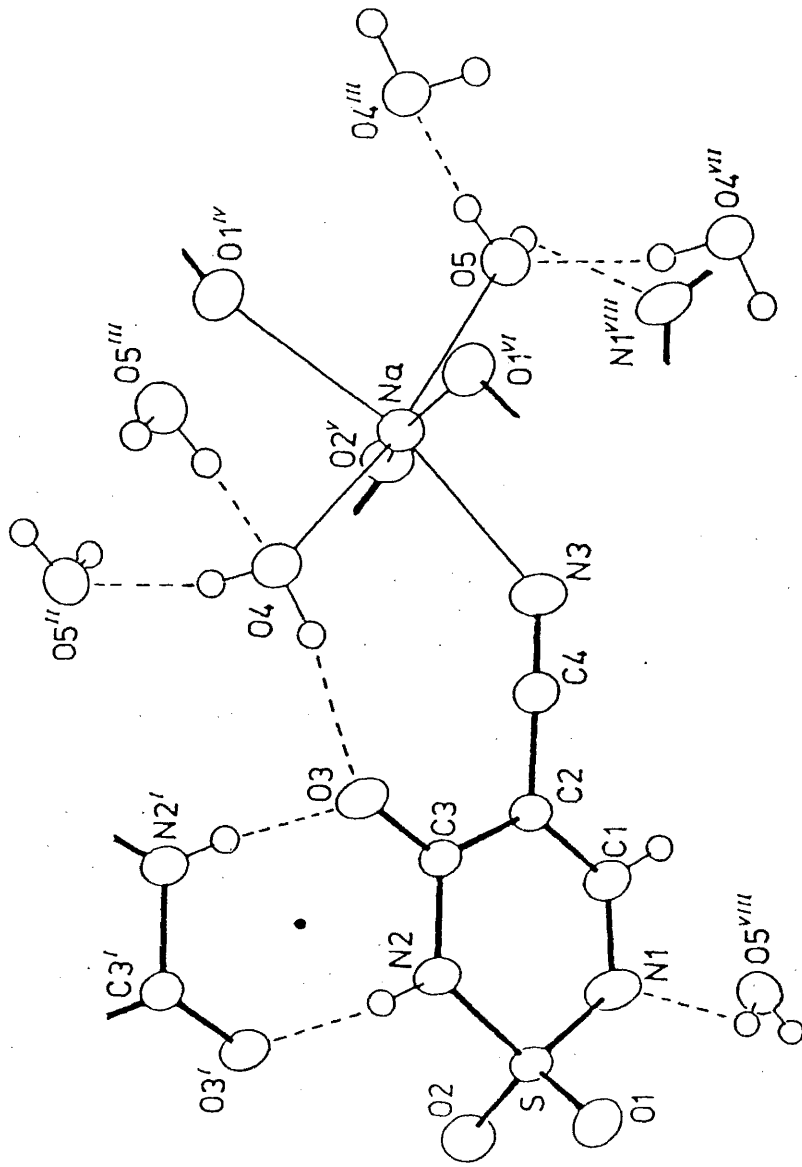


Fig. 17. Detalle de la estructura cristalina de (4CN-NA).

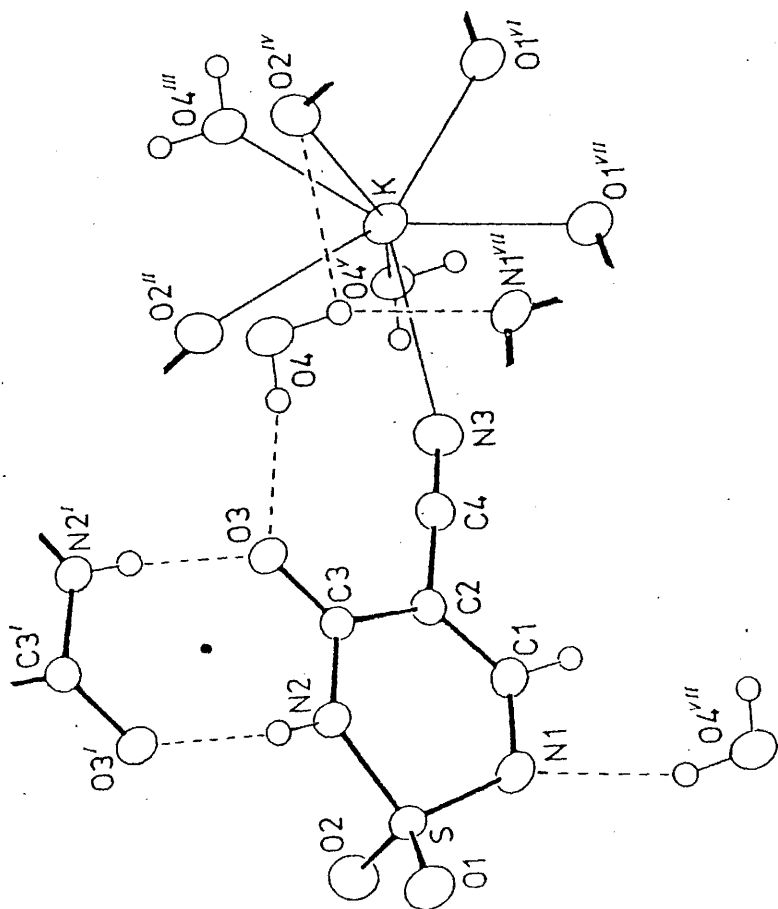


Fig. 18. Detalle de la estructura cristalina de (4CN-K).

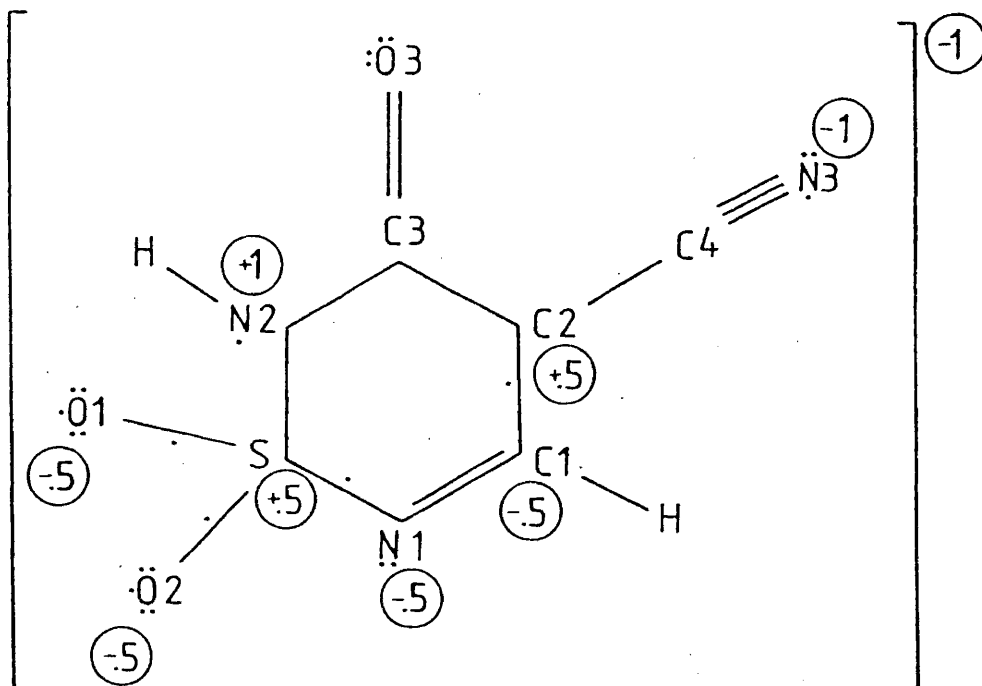


Fig. 19. Distribución electrónica mayoritaria en (4CN-NA) y (4CN-K).

Tabla I. Datos cristalográficos

Las desviaciones típicas se indican entre paréntesis.

Temperatura 22°C, radiación MoK α monocromatizada (grafito) $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$

	(4CN)	(4CN-NA)	(4CN-K)
Formula	C ₄ H ₂ N ₂ O ₃ S	C ₄ H ₂ N ₂ O ₃ Na \cdot 2H ₂ O	C ₄ H ₂ N ₂ O ₃ SK \cdot H ₂ O
Peso molecular	173.16	231.11	229.27
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	4	2	2
a	8.519 (1) \AA	10.384(1) \AA	9.811(1) \AA
b	5.5024(2)	7.138(1)	7.296(1)
c	14.791 (2)	6.305(1)	5.858(1)
α	90°	108.65(1)°	103.06(1)°
β	114.50(1)	102.37(1)	94.56(2)
γ	90	95.63(1)	100.51(2)
V	630.9 (2) \AA^3	425.4 (1) \AA^3	398.4 (1) \AA^3
d_{cal}	1.82 gr cm $^{-3}$	1.80 gr cm $^{-3}$	1.91 gr cm $^{-3}$
μ , Coef. de absorc. (MoK α)	4.62 cm $^{-1}$	4.34 cm $^{-1}$	8.98 cm $^{-1}$
F(000)	352	236	232

Tabla II. Datos cristalográficos

Las desviaciones típicas se indican entre paréntesis.
 Temperatura 22°C, radiación MoK_α monocromatizada (grafito) $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$

	(4N02)	(4N02-NA)	(4N02-K)
Formula	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{SK}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Peso molecular	193.2	233.2	249.3
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	4	4	4
a	12.796 (1) \AA	6.2914 (3) \AA	6.0744 (4) \AA
b	5.2427 (1)	14.001 (1)	18.533 (2)
c	9.7408 (3)	8.9204 (3)	7.497 (1)
β	103.272 (3)°	95.382 (4)°	91.68 (1)°
d_{cal}	2.02 gr cm^{-3}	1.98 gr cm^{-3}	1.82 gr cm^{-3}
V	636.0 (1) \AA^3	782.3 (1) \AA^3	843.7 (1) \AA^3
μ , Coef. de absorc. (MoK_α)	4.94 cm^{-1}	4.83 cm^{-1}	8.75 cm^{-1}
F(000)	392	472	464

Tabla III. Condiciones experimentales de medida de intensidades de difracción.
 En todos los casos se usó radiación MoK α y 22°C de temperatura ambiental.

	(4CN)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4N02)	(4N02-NA)	(4N02-K)
Reflex. referencia	202,202	303,303	222,222	312,312	222,222	080,080
Velocidad de barrido (grados s ⁻¹)	.027	.040	.040	.035	.038	.044
Anchura de barrido (grados)	1.30	1.20	1.20	1.40	1.50	1.30
Límites en 2 θ	2-60°	4-64°	2-70°	4-60°	4-64°	4-70°
Reflex. indep. medidas	1832	2979	3525	1807	2668	3715
Reflex. observadas I>2 σ (I)	1331	2672	2835	1642	1945	2006

Tabla IV. Correcciones de absorción (A). Estimación de factor de escala (K) y factor de temperatura isotrópico general (B).

	(4CN)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4NO2)	(4NO2-NA)	(4NO2-K)	
A {	máximo	1.0510	1.133	1.250	1.160	1.074	1.177
	mínimo	1.0270	1.097	1.124	1.078	1.043	1.122
K	0.5081	0.1443	0.2120	0.2015	0.5688	0.3978	
B (A')	1.985	1.769	2.188	1.609	1.732	2.298	

Tabla V. Test de centro de simetría

Estimadores	$\langle E^2 \rangle$	$\langle E^2-1 \rangle$	$\langle E \rangle$
<u>4CN-Na</u>			
Experimental	1.000	0.910	0.819
Teórico	céntrico	1.000	0.968
	acéntrico	1.000	0.736
<u>4CN-K</u>			
Experimental	1.000	0.923	0.816
Teórico	céntrico	1.000	0.968
	acéntrico	1.000	0.736

Tabla VI. Resultados del método de multisolución

	(4CN)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4NO2)	(4NO2-NA)	(4NO2-K)
Reflexiones de origen	1,1,1 $\bar{2}$ 3,2, 1 3,3, 5	1,8,0 11,5,1 8,7,4	3,2,3 10,0,3 1,3,4	9,1,6 1,2,4 4,2,7	0, 1,8 1, 3,1 1, 6,6	1,14,4 4, 7,3 2, 2,7
Reflexiones de fase conocida (relaciones Σ_1)	0,2, 0	-	-	-	0, 4,0 0,12,0 4,12,4	0,16,0 4, 0,2
Reflexiones de arranque	5,3, 7 5,2, 1 1,4, 6	4,1,5 7,3,4 5,3,3	5,9,1 4,0,4 4,2,4	10,0,4 2,2,8 5,4,3	4, 6,2 1, 0,8 2, 8,5	4,12,3 2,14,8
Nº reflexiones incluidas	120	200	200	120	250	152
Cantidad de átomos no-H encontrados	~ 100%	86%	62%	92%	64%	50%

Tabla VII. Índices de desacuerdo $R = \frac{\sum ||F_{obs} - F_{cal}||}{\sum |F_{obs}|}$ al

final del proceso iterativo de síntesis de Fourier.

	(4CN)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4NO2)	(4NO2-NA)	(4NO2-K)
R	0.17	0.19	0.20	0.19	0.18	0.21

Tabla VIII. Condiciones de refinamiento y factores de desacuerdo finales.

	(4CN)	(4CN-NA)	(4CN-K)	(4NO2)	(4NO2-NA)	(4NO2-K)
Nº total de reflexiones	1832	2979	3525	1807	3668	3715
Nº de reflexiones observadas $I > 2\sigma(I)$	1331	2672	2835	1642	1945	2006
Variabiles en refinamiento	112	151	134	121	143	143
Nº de reflex.obser./Nº de variables	12	19	21	14	14	14
R	0.043	0.035	0.042	0.034	0.041	0.039
R _w	0.041	0.035	0.049	0.034	0.042	0.050

Tabla IX. Parámetros atómicos para (4CN). Coordenadas y

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j).$$

	x/a	y/b	z/c	Ueq (x10 ⁵)
S	.19409(7)	.34641(10)	.70276(4)	225(2)
C(1)	.34116(29)	.70541(42)	.82846(17)	257(8)
C(2)	.29040(28)	.60836(38)	.89649(16)	225(7)
C(3)	.18688(29)	.39274(40)	.87288(16)	248(7)
C(4)	.33866(30)	.72030(43)	.99096(17)	272(8)
N(1)	.29906(29)	.60861(41)	.73897(15)	315(7)
N(2)	.13635(28)	.27676(38)	.78868(15)	300(7)
N(3)	.38054(34)	.80776(49)	1.06754(17)	414(9)
O(1)	.31161(24)	.17098(37)	.69648(14)	370(7)
O(2)	.04620(22)	.39568(33)	.61236(12)	313(6)
O(3)	.14101(28)	.31539(41)	.94200(14)	381(7)
				U(x10 ³)
H(C1)	.405(4)	.844(7)	.840(2)	9(7)
H(N1)	.332(5)	.672(7)	.699(3)	19(8)
H(O3)	.090(5)	.195(8)	.925(3)	14(8)

Tabla X. Parámetros térmicos anisotrópicos para (4CN), en la forma $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+\dots+2U_{12}hka^*b^*+\dots)] \cdot 10^4$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	253(2)	226(2)	208(2)	-9(2)	109(1)	-18(2)
C(1)	272(10)	222(10)	285(10)	-21(8)	126(8)	-5(7)
C(2)	240(9)	219(10)	223(9)	4(7)	104(7)	-13(7)
C(3)	284(10)	250(10)	236(9)	8(8)	136(8)	19(7)
C(4)	290(10)	267(10)	282(10)	-15(8)	144(8)	-10(8)
N(1)	413(11)	352(11)	240(8)	-145(8)	196(8)	-18(7)
N(2)	384(10)	271(10)	285(9)	-126(8)	179(8)	-40(7)
N(3)	507(13)	459(13)	298(10)	-24(11)	190(9)	-90(9)
O(1)	382(9)	370(9)	391(9)	113(8)	197(7)	34(8)
O(2)	299(8)	338(9)	267(7)	15(6)	85(6)	-38(6)
O(3)	536(11)	377(10)	311(8)	-167(9)	259(8)	-27(7)

Tabla XI. Parámetros atómicos para (4CN-NA). Coordenadas

$$y \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j).$$

	x/a	y/b	z/c	Ueq (x10 ⁵)
S	.80659(2)	.28548(3)	.37824(4)	2167(7)
C(1)	.69744(10)	.41034(18)	.70909(18)	3076(30)
C(2)	.57123(9)	.30297(15)	.58288(16)	2441(26)
C(3)	.54346(9)	.18242(14)	.34263(16)	2296(25)
C(4)	.46307(10)	.30646(17)	.68839(18)	2864(29)
N(1)	.80673(10)	.41677(19)	.63336(19)	3935(32)
N(2)	.64932(8)	.17656(15)	.24353(15)	2816(26)
N(3)	.37342(11)	.30370(21)	.76757(21)	4052(37)
O(1)	.88564(8)	.13125(13)	.38194(16)	3132(26)
O(2)	.84933(10)	.41190(15)	.26005(19)	3711(32)
O(3)	.43127(8)	.08588(15)	.22157(14)	3418(26)
O(4)	.16728(8)	.07308(15)	.25262(16)	3316(28)
O(5)	.04213(9)	.25437(14)	.94854(15)	3232(26)
Na	.12699(5)	.22204(7)	.62360(8)	2902(14)
				U(x10 ³)
H(C1)	.711(2)	.486(4)	.864(4)	24(5)
H(N2)	.630(2)	.101(3)	.101(4)	18(4)
H1(O4)	.252(3)	.079(4)	.260(5)	35(6)
H2(O4)	.141(3)	.126(5)	.150(6)	40(7)
H1(O5)	-.031(3)	.183(5)	.888(5)	34(6)
H2(O5)	.033(3)	.351(5)	1.044(6)	42(7)

Tabla XII. Parámetros térmicos anisotrópicos para (4CN-NA), en la forma $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)] \cdot 10^5$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	1736(10)	2121(10)	2388(11)	179(6)	630(7)	439(7)
C(1)	2210(39)	3550(49)	2319(40)	147(34)	447(31)	-299(36)
C(2)	2001(35)	2822(41)	2087(36)	269(29)	608(28)	311(31)
C(3)	1799(34)	2528(38)	2124(35)	195(28)	457(28)	322(30)
C(4)	2321(40)	3396(47)	2286(38)	320(34)	588(31)	275(34)
N(1)	2191(37)	4507(55)	3030(43)	-460(35)	620(32)	-1098(39)
N(2)	1905(32)	3477(42)	2123(34)	-109(28)	566(26)	-130(31)
N(3)	2812(43)	5262(63)	3443(48)	294(41)	1308(36)	479(44)
O(1)	2707(34)	2768(34)	3779(40)	790(26)	588(29)	1037(30)
O(2)	3276(40)	3489(41)	4941(51)	231(31)	1262(36)	2225(38)
O(3)	1827(30)	4545(45)	2515(34)	-217(28)	404(25)	-248(31)
O(4)	2372(34)	4328(45)	3177(37)	261(30)	668(27)	1355(34)
O(5)	3204(38)	3438(40)	2584(34)	117(31)	759(29)	565(31)
Na	2595(20)	2973(21)	2858(20)	181(15)	828(15)	666(16)

Tabla XIII. Parámetros atómicos para (4CN-K). Coordenadas

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)$$

	x/a	y/b	z/c	Ueq (x10 ⁵)
S	.19327(3)	.20481(5)	.68985(6)	2345(9)
C(1)	.31636(16)	.06106(22)	.35545(26)	2919(38)
C(2)	.43943(14)	.19578(19)	.43323(23)	2349(32)
C(3)	.46465(13)	.32188(18)	.66597(23)	2174(30)
C(4)	.55164(15)	.20108(21)	.29456(25)	2820(37)
N(1)	.20404(14)	.03859(20)	.46725(25)	3341(37)
N(2)	.35620(12)	.30976(18)	.79974(21)	2615(31)
N(3)	.64513(18)	.20840(27)	.18777(31)	4188(49)
O(1)	.13105(13)	.12507(19)	.86912(23)	3578(36)
O(2)	.12478(14)	.34265(21)	.61433(27)	3906(40)
O(3)	.57834(11)	.43114(17)	.75232(20)	2983(30)
O(4)	.85499(13)	.38514(21)	.77485(31)	4133(43)
K	.94745(4)	.28567(5)	.18821(7)	3564(11)
				U(x10 ³)
H(C1)	.310(4)	-.030(5)	.205(6)	26(7)
H(N2)	.368(2)	.382(3)	.934(4)	13(4)
H1(O4)	.771(4)	.389(6)	.739(7)	39(9)
H2(O4)	.858(7)	.267(10)	.674(11)	56(16)

Tabla XIV. Parámetros térmicos anisotrópicos para (4CN-K), en la forma $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)] \cdot 10^5$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	1838(14)	2433(15)	2532(15)	198(10)	353(10)	305(10)
C(1)	2785(59)	2804(59)	2488(57)	121(47)	275(46)	-351(47)
C(2)	2316(50)	2366(50)	2162(49)	434(40)	423(39)	129(39)
C(3)	1898(45)	2125(47)	2358(49)	452(37)	249(37)	241(38)
C(4)	2782(59)	2907(58)	2588(57)	579(47)	541(45)	234(46)
N(1)	2639(53)	3171(58)	3105(58)	-459(44)	318(44)	-626(46)
N(2)	1968(44)	2933(51)	2294(49)	23(37)	319(35)	-315(40)
N(3)	3526(69)	4906(84)	3870(73)	683(60)	1602(57)	302(63)
O(1)	3090(52)	3857(57)	3617(57)	-102(43)	1094(43)	997(46)
O(2)	3145(55)	4008(62)	4751(69)	1232(46)	16(49)	1228(52)
O(3)	1945(40)	3326(49)	2904(48)	-20(35)	236(33)	-337(38)
O(4)	2340(48)	3660(61)	6177(85)	361(42)	478(50)	980(58)
K	2869(16)	3491(17)	4166(19)	117(11)	134(12)	1138(13)

Tabla XV. Parámetros atómicos para (4NO2). Coordenadas

$$y \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* \cdot a_j^* \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)$$

	x/a	y/b	z/c	Ueq (x10 ⁵)
S	.12600 (2)	.80074 (5)	.96395 (3)	1874 (9)
C(1)	.19050 (9)	1.15234 (21)	.80834 (12)	2194 (27)
C(2)	.28482 (8)	1.02349 (21)	.81613 (11)	2111 (26)
C(3)	.31091 (9)	.80094 (21)	.90427 (12)	2297 (28)
N(1)	.11766 (8)	1.07845 (19)	.87733 (11)	2460 (26)
N(2)	.24467 (8)	.70747 (20)	.97576 (12)	2694 (28)
N(3)	.35636 (9)	1.12473 (22)	.73570 (11)	2674 (28)
O(1)	.10817 (7)	.85692 (19)	1.10096 (9)	2693 (24)
O(2)	.05076 (8)	.62952 (19)	.87966 (10)	2989 (26)
O(3)	.40184 (9)	.67797 (25)	.91981 (14)	4034 (34)
O(4)	.32793 (10)	1.30638 (23)	.65817 (13)	3913 (33)
O(5)	.44476 (9)	1.02135 (26)	.74758 (15)	4239 (36)
				U(x10 ³)
H(03)	.434 (3)	.743 (7)	.869 (4)	28 (6)
H(N1)	.062 (3)	1.162 (6)	.868 (3)	23 (6)
H(C1)	.175 (2)	1.304 (5)	.755 (3)	13 (5)

Tabla XVI. Parámetros térmicos anisotrópicos para (4N02), en la forma $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)] \cdot 10^5$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	1969(14)	1923(15)	1939(14)	105(8)	881(8)	96(8)
C(1)	2247(45)	2023(44)	2415(44)	91(35)	750(35)	243(35)
C(2)	2019(43)	2258(44)	2270(42)	-116(35)	937(34)	120(35)
C(3)	2121(45)	2407(47)	2554(45)	476(37)	929(36)	243(37)
N(1)	2084(42)	2335(41)	3213(44)	678(33)	1125(34)	751(35)
N(2)	2410(42)	2709(46)	3334(48)	914(35)	1421(37)	1034(37)
N(3)	2481(44)	2868(45)	2953(46)	-530(37)	1201(36)	29(37)
O(1)	2913(40)	3317(43)	2138(36)	158(33)	1174(29)	-207(30)
O(2)	3308(44)	2791(41)	2906(41)	-729(34)	791(34)	-507(33)
O(3)	2919(46)	4708(61)	5121(60)	1853(42)	2253(44)	1807(50)
O(4)	3998(52)	3966(55)	4181(53)	-356(42)	1776(43)	1478(43)
O(5)	2920(48)	4709(61)	5931(66)	351(43)	2753(48)	972(52)

Tabla XVII. Parámetros atómicos para (4NO2-NA). Coordenadas

$$y \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)$$

	x/a	y/b	z/c	Ueq (x10 ⁴)
S	.26433(8)	.33766(4)	.72348(5)	226(1)
C(1)	.58400(31)	.33321(16)	.57634(23)	244(5)
C(2)	.47493(28)	.37528(14)	.44901(20)	194(4)
C(3)	.27340(29)	.42362(13)	.45559(20)	183(4)
N(1)	.51318(29)	.31976(14)	.70845(21)	285(5)
N(2)	.19264(28)	.41793(13)	.59385(19)	239(4)
N(3)	.58838(26)	.38284(13)	.31903(19)	218(4)
O(1)	.14692(31)	.25183(13)	.68954(24)	400(6)
O(2)	.23788(35)	.38076(15)	.86523(19)	416(6)
O(3)	.17848(23)	.47400(11)	.35712(16)	238(4)
O(4)	.77869(24)	.36107(13)	.32754(20)	341(5)
O(5)	.49396(25)	.41165(13)	.19905(18)	309(4)
O(6)	-.21240(27)	.42583(14)	-.02803(20)	330(5)
Na	.12300(15)	.40958(7)	.10616(10)	300(3)
				u(x10 ³)
H(C1)	.720(5)	.312(2)	.570(3)	0(6)
H(N2)	.078(7)	.454(3)	.606(4)	25(9)
H1(O6)	-.304(8)	.425(3)	.036(5)	35(11)
H2(O6)	-.260(7)	.394(3)	-.103(5)	29(10)

Tabla XVIII. Parámetros térmicos anisotrópicos para (4N02-NA), en la forma $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^{*2} + \dots)] \cdot 10^4$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	265(2)	222(2)	194(2)	15(2)	39(1)	16(2)
C(1)	204(8)	239(8)	286(9)	30(7)	6(7)	8(8)
C(2)	176(7)	209(8)	197(8)	4(7)	16(6)	-19(6)
C(3)	195(7)	159(7)	196(7)	-9(6)	28(6)	-20(6)
N(1)	252(8)	329(9)	268(8)	39(7)	-18(6)	64(7)
N(2)	248(8)	259(8)	217(7)	73(7)	58(6)	26(6)
N(3)	178(7)	232(7)	249(8)	-22(6)	37(6)	-42(6)
O(1)	397(10)	260(8)	544(11)	-70(7)	56(8)	31(8)
O(2)	574(12)	489(11)	199(7)	85(9)	103(7)	-28(7)
O(3)	227(6)	274(7)	211(6)	56(5)	21(5)	22(5)
O(4)	192(7)	468(10)	371(8)	45(6)	72(6)	-25(7)
O(5)	266(7)	435(9)	231(6)	19(7)	57(5)	42(6)
O(6)	283(8)	453(10)	259(8)	-21(7)	44(6)	-20(7)
Na	329(4)	329(5)	231(4)	48(4)	-36(3)	7(3)

Tabla XIX. Parámetros atómicos para (4N02-K). Coordenadas

$$y \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j).$$

	x/a	y/b	z/c	Ueq (x10 ⁴)
S	.27423(9)	.35984(3)	.19101(7)	258(1)
C(1)	-.06368(38)	.42832(14)	.28209(33)	296(6)
C(2)	.02983(36)	.49532(12)	.25231(30)	255(5)
C(3)	.22975(36)	.50408(11)	.15556(28)	236(5)
N(1)	.02466(35)	.36460(12)	.25249(33)	340(6)
N(2)	.32892(35)	.43966(10)	.11093(30)	292(5)
N(3)	-.09606(38)	.55745(12)	.29784(28)	328(6)
O(1)	.28971(40)	.30962(11)	.04659(31)	449(6)
O(2)	.41806(38)	.34526(15)	.33959(31)	491(7)
O(3)	.30754(31)	.56099(9)	.10012(26)	332(5)
O(4)	-.29072(36)	.54883(14)	.33400(37)	527(8)
O(5)	-.00943(48)	.61713(12)	.30303(38)	560(8)
O(6)	.19639(36)	.75358(13)	.53897(32)	412(6)
K	.47096(11)	.68364(3)	.29905(7)	363(2)
				U(x10 ³)
H(C1)	-.210(6)	.427(2)	.342(5)	13(8)
H(N2)	.434(6)	.442(2)	.042(5)	7(7)
H1(O6)	.117(10)	.727(3)	.581(8)	54(17)
H2(O6)	.099(10)	.783(3)	.505(8)	50(15)

Tabla XX. Parámetros térmicos anisotrópicos para (4N02-K), en la forma $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^{*} + \dots)] \cdot 10^4$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	278(2)	205(2)	293(3)	21(2)	28(2)	36(2)
C(1)	231(9)	332(11)	328(11)	7(8)	30(8)	21(9)
C(2)	244(9)	249(9)	269(9)	42(7)	-6(8)	-2(7)
C(3)	257(9)	223(8)	226(8)	5(7)	-25(7)	-6(7)
N(1)	297(9)	258(9)	470(11)	-17(8)	71(8)	57(8)
N(2)	309(9)	196(8)	378(10)	8(7)	111(8)	19(7)
N(3)	356(10)	340(10)	285(9)	96(8)	-16(8)	-42(8)
O(1)	562(12)	276(9)	516(12)	-34(8)	138(10)	-100(8)
O(2)	415(11)	607(14)	447(11)	91(10)	-66(9)	205(10)
O(3)	358(9)	223(7)	417(9)	-16(6)	64(7)	-2(7)
O(4)	328(10)	536(13)	719(16)	127(9)	66(10)	-99(12)
O(5)	702(16)	276(9)	714(16)	44(10)	224(13)	-98(10)
O(6)	358(10)	385(10)	491(11)	30(9)	-16(9)	25(9)
K	476(3)	287(2)	325(3)	31(2)	2(2)	-26(2)

Tabla XXI. Contactos intermoleculares del compuesto (4CN).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

Enlaces de hidrógeno

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	< X-H...Y
N1-H...N3 ^{III}	2.930(4) Å	0.83(5) Å	2.16(5) Å	156(4) ^o
O3-H...O2 ^{IV}	2.731(3)	0.78(4)	1.96(4)	176(5)

Otros contactos

C1-H...O1 ^V	3.135(4)	0.91(4)	2.84(4)	100(3)
C1-H...O1 ^{VI}	3.167(3)	0.91(4)	2.64(4)	118(2)
C4...O2 ^{II}	3.140(3)			

Operadores de simetría

I	x,	1.5-y,	0.5+z
II	-x,	0.5+y,	1.5-z
III	x,	1.5-y,	-0.5+z
IV	-x,	-0.5+y,	1.5-z
V	1-x,	0.5+y,	1.5-z
VI	x,	1+y,	z

Tabla XXII. Contactos intermoleculares del compuesto (4NO₂). Desviaciones típicas entre paréntesis.

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	< X-H...Y
<u>Enlaces de hidrógeno</u>				
Intramolecular				
*O(3)-H...O(5)	2.604(2) Å	.79(4) Å	1.90(4) Å	148(4)°
Intermolecular				
**N(1)-H...O(2) IV	2.916(1)	.83(3)	2.52(3)	111(2)
**N(1)-H...O(1) V	2.965(1)	.83(3)	2.27(3)	143(3)
**N(1)-H...O(2) I	3.015(1)	.83(3)	2.46(3)	126(3)
*O(3)-H...O(2) VII	2.942(2)	.79(4)	2.42(4)	125(3)
<u>Otros contactos</u>				
C(1)-H...O(1) I	3.291(1)	.95(2)	2.35(2)	170(2)
O(1)...O(2) IX	2.972(1)			
O(5)...O(2) VII	2.973(2)			
O(5)...O(4)	3.057(2)			

Operadores de simetría

(I)	x, 1+y, z	(V)	-x, 2-y, 2-z
(II)	x, 2.5-y, -0.5+z	(VI)	x, -1+y, z
(III)	x, 2.5-y, 0.5+z	(VII)	1-x, -0.5+y, 1.5-z
(IV)	-x, 0.5+y, 1.5-z	(VIII)	1-x, 0.5+y, 1.5-z
		(IX)	x, 1.5-y, 0.5+z

* enlace de hidrógeno bifurcado asimétrico

** enlace de hidrógeno posiblemente trifurcado

Tabla XXIII. Distancias de enlace (\AA) para (4CN) y (4N02). Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4CN)	(4N02)
S-O(1)	1.421(2)	1.435(1)
S-O(2)	1.432(1)	1.430(1)
S-N(1)	1.665(2)	1.674(1)
S-N(2)	1.588(3)	1.574(1)
N(1)-C(1)	1.331(3)	1.326(2)
N(1)-H	0.83(5)	0.83(3)
N(2)-C(3)	1.303(3)	1.309(2)
N(3)-C(2)	-	1.436(2)
N(3)-C(4)	1.143(3)	-
N(3)-O(4)	-	1.218(2)
N(3)-O(5)	-	1.236(2)
C(1)-C(2)	1.358(4)	1.370(2)
C(1)-H	0.91(4)	0.95(2)
C(2)-C(3)	1.432(3)	1.442(2)
C(2)-C(4)	1.423(3)	-
C(3)-O(3)	1.308(4)	1.308(2)
O(3)-H	0.78(4)	0.79(4)

Tabla XXIV. Angulos de enlace (°) para (4CN) y (4NO2).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4CN)	(4NO2)
O(1)-S-O(2)	116.0(1)	115.7(1)
O(1)-S-N(1)	108.1(1)	106.6(1)
O(1)-S-N(2)	110.4(1)	110.6(1)
O(2)-S-N(1)	106.5(1)	107.5(1)
O(2)-S-N(2)	110.4(1)	111.0(1)
N(1)-S-N(2)	104.8(1)	104.8(1)
S-N(1)-C(1)	123.7(2)	122.6(1)
S-N(1)-H	116 (3)	118 (2)
C(1)-N(1)-H	120 (3)	119 (2)
S-N(2)-C(3)	123.9(2)	125.2(1)
C(2)-N(3)-O(4)	-	119.4(1)
C(2)-N(3)-O(5)	-	118.1(1)
O(4)-N(3)-O(5)	-	122.5(1)
N(1)-C(1)-C(2)	122.8(2)	122.7(1)
N(1)-C(1)-H	114 (2)	116 (2)
C(2)-C(1)-H	123 (2)	121 (2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(2)	120.8(1)
C(1)-C(2)-C(4)	120.4(2)	-
C(3)-C(2)-C(4)	119.7(2)	-
N(3)-C(2)-C(1)	-	116.8(1)
N(3)-C(2)-C(3)	-	122.3(1)
N(2)-C(3)-C(2)	124.4(3)	122.0(1)
N(2)-C(3)-O(3)	120.0(2)	114.9(1)
C(2)-C(3)-O(3)	115.6(2)	123.1(1)
C(2)-C(4)-N(3)	178.6(3)	-
C(3)-O(3)-H	109 (3)	107 (2)

Tabla XXV. Desviaciones atómicas en Å a algunos planos moleculares para (4CN) y (4N02). Desviaciones típicas entre paréntesis. Átomos marcados con * no están incluidos en el cálculo de los planos.

Plano 1	(4CN)	Plano 2	(4CN)
C(1)	-0.001(3)	O(1)	0.000(1)
C(2)	-0.001(3)	O(2)	0.000(2)
C(3)	0.003(3)	S	0.000(2)
N(1)	0.001(3)		
N(2)	-0.002(2)		
*S	-0.124(2)		
*C(4)	0.002(3)		
*N(3)	0.023(3)		
*O(3)	0.032(3)		

Angulo entre los planos 1 y 2 = 90.23°

Plano 1	(4N02)	Plano 2	(4N02)
C(1)	0.002(2)	O(3)	-0.004(3)
C(2)	-0.009(3)	C(3)	-0.000(3)
C(3)	0.012(3)	C(2)	0.009(2)
N(1)	0.002(2)	N(3)	-0.014(2)
N(2)	-0.007(2)	O(5)	0.010(3)
*S	-0.212(2)	*O(4)	-0.066(3)
*O(3)	0.059(2)	*H-O(3)	-0.060(3)
*N(3)	-0.010(3)		
*O(4)	-0.089(2)		
*O(5)	0.062(2)		

Angulo entre los planos 1 y 2 = 2.2°

Tabla XXVI. Angulos de torsión (°) en (4CN) y (4N02).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4CN)	(4N02)
N(2)-S-N(1)-C(1)	8.7(2)	14.5(1)
S-N(1)-C(1)-C(2)	-5.3(3)	-8.1(1)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.1(3)	-1.6(1)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	0.5(3)	2.6(1)
C(2)-C(3)-N(2)-S	4.8(3)	7.0(1)
C(3)-N(2)-S-N(1)	-8.4(2)	-13.9(1)
O(3)-C(3)-N(2)-S	-176.2(2)	-
O(3)-C(3)-C(2)-C(4)	1.1(3)	-
C(1)-C(2)-N(3)-O(5)	-	175.7(1)
C(1)-C(2)-N(3)-O(4)	-	-4.9(1)
O(3)-C(3)-C(2)-N(3)	-	1.4(1)
C(3)-C(2)-N(3)-O(5)	-	-2.8(1)
O(1)-S-N(1)-C(1)	-109.0(2)	-
C(3)-N(2)-S-O(2)	-122.6(2)	-
O(2)-S-N(1)-C(1)	125.7(2)	-

Tabla XXVII. Contactos intermoleculares del compuesto (4N02-NA).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	< X-H...Y
<u>Enlaces de hidrógeno</u>				
N(2)-H.....O(3) VI	2.850(2) Å	.89(4) Å	1.96(4) Å	176(4)°
O(6)-H(1)...O(5) VII	2.874(2)	.85(5)	2.03(5)	174(4)
O(6)-H(2)...N(1) VIII	3.154(3)	.83(5)	2.35(4)	164(4)
<u>Otros contactos</u>				
Na.....O(4) VII	3.139(2)			
Na.....C(3)	3.177(2)			
Na.....N(3)	3.358(2)			
Na.....Na II	3.441(1)			
O(5)...O(6) IX	2.874(2)			
O(3)...O(4) VII	2.962(2)			
O(3)...C(1) X	3.115(3)			

Operadores de simetría

(I)	x, 0.5-y, -0.5+z	(VI)	-x, 1-y, 1-z
(II)	x, y, -1+z	(VII)	-1+x, y, z
(III)	-x, 1-y, -z	(VIII)	-1+x, y, -1+z
(IV)	1-x, 1-y, -z	(IX)	1+x, y, z
(V)	1-x, 1-y, 1+z	(X)	1-x, 1-y, 1-z

Tabla XXVIII. Contactos intermoleculares del compuesto (4M02-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	< X-H...Y
<u>Enlaces de hidrógeno</u>				
N(2)-H.....O(3)VI	2.754(3) Å	.83(4) Å	1.93(4) Å	174(3)°
O(6)-H(1)...N(1)VI	3.028(3)	.77(6)	2.29(6)	163(6)
*O(6)-H(2)...O(1)VI	3.178(3)	.84(6)	2.43(6)	149(5)
*O(6)-H(2)...N(1)VI	3.262(3)	.84(6)	2.55(6)	144(5)
<u>Otros contactos</u>				
O(3)...O(4)	2.971(3)			
C(1)...O(3)VI	3.193(3)			
K.....O(5)	3.169(3)			
K.....O(2)	3.248(3)			
K.....O(5)	3.388(3)			

Operadores de simetría

(I)	1-x, 1-y, -z	(V)	x, 1.5-y, -0.5+z
(II)	1+x, y, z	(VI)	-x, 0.5+y, 0.5-z
(III)	1-x, 0.5+y, 0.5-z	(VII)	-x, 1-y, 1-z
(IV)	1-x, 1-y, 1-z	(VIII)	-x, 1-y, -z

* enlace de hidrógeno bifurcado dudoso

Tabla XXIX. Distancias de enlace (Å) para (4N02-NA) y (4N02-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4N02-NA)	(4N02-K)
S-O(1)	1.428(2)	1.433(2)
S-O(2)	1.425(2)	1.421(2)
S-N(1)	1.603(2)	1.600(2)
S-N(2)	1.645(2)	1.634(2)
N(1)-C(1)	1.312(3)	1.319(3)
C(1)-C(2)	1.401(3)	1.386(3)
C(1)-H	0.91(3)	1.01(4)
C(2)-C(3)	1.443(3)	1.442(3)
C(2)-N(3)	1.421(3)	1.429(3)
C(3)-N(2)	1.380(3)	1.383(3)
C(3)-O(3)	1.236(2)	1.233(3)
N(2)-H	0.89(4)	0.83(4)
N(3)-O(4)	1.231(2)	1.231(3)
N(3)-O(5)	1.242(2)	1.225(3)
O(6)-H(1)	0.85(5)	0.77(6)
O(6)-H(2)	0.83(5)	0.84(6)

	(4N02-NA)	(4N02-K)
Na-O(6)	2.337(2)	K-O(6) ^V 2.783(2)
Na-O(2) ^{III}	2.366(2)	K-O(6) 2.806(2)
Na-O(1) ^I	2.380(2)	K-O(2) ^{IV} 2.824(2)
Na-O(5)	2.402(2)	K-O(3) 2.879(2)
Na-O(3)	2.408(2)	K-O(4) ^{II} 2.896(3)
Na-O(6) ^{III}	2.487(2)	K-O(1) ^{III} 2.967(2)
		K-O(1) ^I 3.011(2)

Tabla XXX. Angulos de enlace (°) para (4N02-NA) y (4N02-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4N02-NA)	(4N02-K)		(4N02-NA)	(4N02-K)	
O(1)-S-O(2)	116.3(1)	114.6(1)	O(3)-Na-O(5)	67.9(1)	O(6)-K-O(6) ^V	84.3(1)
O(1)-S-N(1)	109.9(1)	109.7(1)	O(3)-Na-O(6) ^{III}	84.1(1)	O(6)-K-O(3)	119.6(1)
O(1)-S-N(2)	108.9(1)	107.0(1)	O(3)-Na-O(2) ^{II}	151.5(1)	O(6)-K-O(4) ^{II}	130.2(1)
O(2)-S-N(1)	109.7(1)	110.5(1)	O(3)-Na-O(6)	119.0(1)	O(6)-K-O(1) ^I	147.5(1)
O(2)-S-N(2)	106.7(1)	109.5(1)	O(3)-Na-O(1) ^I	93.8(1)	O(6)-K-O(1) ^{III}	71.4(1)
N(1)-S-N(2)	104.7(1)	105.1(1)	O(5)-Na-O(6) ^{III}	81.2(1)	O(6)-K-O(2) ^{IV}	66.6(1)
S-N(1)-C(1)	118.0(2)	119.5(2)	O(5)-Na-O(2) ^{II}	86.9(1)	O(6) ^V -K-O(3)	77.1(1)
S-N(2)-C(3)	124.6(1)	126.7(2)	O(5)-Na-O(6)	167.6(1)	O(6) ^V -K-O(4) ^{II}	135.4(1)
S-N(2)-H	118 (3)	116 (2)	O(5)-Na-O(1) ^I	82.7(1)	O(6) ^V -K-O(1) ^I	71.0(1)
C(3)-N(2)-H	117 (3)	117 (2)	O(6) ^{III} -Na-O(2) ^{II}	78.9(1)	O(6) ^V -K-O(1) ^{III}	102.8(1)
C(2)-N(3)-O(4)	119.4(2)	118.2(2)	O(6) ^{III} -Na-O(6)	89.1(1)	O(6) ^V -K-O(2) ^{IV}	150.8(1)
C(2)-N(3)-O(5)	119.4(2)	120.2(2)	O(6) ^{III} -Na-O(1) ^I	163.4(1)	O(3)-K-O(4) ^{II}	61.9(1)
O(4)-N(3)-O(5)	121.2(2)	121.6(3)	O(2) ^{II} -Na-O(6)	83.7(1)	O(3)-K-O(1) ^I	75.8(1)
N(1)-C(1)-C(2)	127.4(2)	127.2(2)	O(2) ^{II} -Na-O(1) ^I	96.1(1)	O(3)-K-O(1) ^{III}	168.7(1)
N(1)-C(1)-H	114 (2)	115 (2)	O(6)-Na-O(1) ^I	106.3(1)	O(3)-K-O(2) ^{IV}	114.6(1)
C(2)-C(1)-H	118 (2)	117 (2)			O(4) ^{II} -K-O(1) ^I	82.0(1)
C(1)-C(2)-C(3)	122.0(2)	122.5(2)			O(4) ^{II} -K-O(1) ^{III}	113.9(1)
N(3)-C(2)-C(1)	116.6(2)	117.3(2)			O(4) ^{II} -K-O(2) ^{IV}	69.2(1)
N(3)-C(2)-C(3)	120.6(2)	119.6(2)			O(1) ^I -K-O(1) ^{III}	93.4(1)
N(2)-C(3)-O(3)	118.3(2)	118.9(2)			O(1) ^I -K-O(2) ^{IV}	136.5(1)
C(2)-C(3)-N(2)	114.1(2)	113.8(2)			O(1) ^{III} -K-O(2) ^{IV}	71.0(1)
C(2)-C(3)-O(3)	127.3(2)	127.1(2)				
H(1)-O(6)-H(2)	109 (4)	96 (6)				

Tabla XXXI. Desviaciones atómicas en (Å) a algunos planos moleculares para (4NO2-NA) y (4NO2-K). Desviaciones típicas entre paréntesis. Átomos marcados con * no están incluidos en el cálculo de los planos.

Plano 1	(4NO2-NA)	(4NO2-K)	Plano 2	(4NO2-NA)	(4NO2-K)
C(1)	0.044(2)	0.044(2)	O(3)	0.061(2)	0.084(2)
C(2)	-0.030(2)	-0.034(2)	C(3)	-0.046(3)	-0.071(2)
C(3)	0.003(2)	-0.009(2)	C(2)	-0.039(3)	-0.043(3)
N(1)	-0.027(3)	-0.024(2)	N(3)	0.108(2)	0.139(3)
N(2)	0.010(2)	0.006(2)	O(5)	-0.083(2)	-0.110(2)
*S	-0.469(2)	-0.355(3)	*O(4)	0.426(2)	0.529(2)
*O(3)	0.129(2)	0.142(2)	*Na	0.720(3)	-
*N(3)	0.093(2)	0.080(2)	*K	-	-1.557(3)
*O(4)	0.378(1)	-0.374(2)			
*O(5)	-0.083(2)	-0.244(2)			

	(4NO2-NA)	(4NO2-K)
Angulo entre los planos 1 y 2 =	1.6°	4.4°

Tabla XXXII. Angulos de torsión (°) en (4N02-NA) y (4N02-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4N02-NA)	(4N02-K)
N(2)-S-N(1)-C(1)	-28.0(2)	-20.3(2)
S-N(1)-C(1)-C(2)	10.3(3)	5.7(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	9.7(3)	10.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-4.7(2)	-5.8(3)
C(2)-C(3)-N(2)-S	-19.7(2)	-14.0(3)
C(3)-N(2)-S-N(1)	34.7(2)	25.9(2)
C(1)-C(2)-N(3)-O(5)	173.7(2)	167.8(2)
C(1)-C(2)-N(3)-O(4)	-6.7(2)	-11.1(3)
O(3)-C(3)-C(2)-N(3)	0.2(2)	-2.1(3)
C(3)-C(2)-N(3)-O(5)	-16.8(2)	-21.1(3)

Tabla XXXIII. Contactos intermoleculares para el compuesto (4CN-NA).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	<X-H...Y
<u>Enlaces de hidrógeno</u>				
O(4)-H(1)...O(3)	2.784(1) Å	0.87(3) Å	1.93(3) Å	171(3)°
O(4)-H(2)...O(5)	2.809(2)	0.86(4)	1.97(4)	166(4)
O(5)-H(1)...O(4)	2.780(1)	0.82(3)	2.01(3)	158(3)
O(5)-H(2)...N(1)	2.910(1)	0.79(4)	2.35(3)	130(3)
N(2)-H.....O(3)	2.817(1)	0.86(2)	1.96(2)	156(2)

Otros contactos

O(4)-H(2)...H(2)-O(5)	2.24(6) Å
O(4)-H(2)...H(1)-O(5)	2.29(5)
O(4)-H(2)...H(1)-O(5)	2.33(5)
O(5)-H(2)...O(2)1X	2.56(4)
N(3).....H-C(1)VIII	2.71(3)
Na.....H-C(1)VIII	3.21(2)
Na.....H(1)-C(5)III	3.44(3)
Na.....SIV	3.494(1)

Operadores de simetría

I	1-x, -y, -z	V	1-x, 1-y, 1-z
II	x, y, -1+z	VI	1-x, -y, 1-z
III	-x, -y, 1-z	VII	x, y, 1+z
IV	-1+x, y, z	VIII	-1+x, y, 1+z

Tabla XXXIV. Contactos intermoleculares del compuesto (4CN-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

X-H...Y X...Y X-H H...Y <X-H...Y

Enlaces de hidrógeno

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y	<X-H...Y
N(2)-H.....O(3) I	2.814(2) Å	0.83(2) Å	1.99(2) Å	173(2)°
O(4)-H(1)...O(3) IV	2.791(2)	0.85(4)	1.97(4)	164(4)
*O(4)-H(2)...O(2) VII	2.924(2)	0.94(6)	2.64(6)	98(6)
*O(4)-H(2)...N(1) VI	3.023(2)	0.94(6)	2.15(6)	155(6)

Otros contactos

	Å
K.....H(2)-O(4) V	3.04(6)
K.....H(1)-O(4) III	3.23(4)
K.....H-C(1) VI	3.26(3)
K.....H(1)-O(4) V	3.34(4)
K.....H(2)-O(4) III	3.36(6)
C(1)-H...O(1) V	3.07(4)
O(4).....O(2) IV	2.924(2)
C(1).....H(2)-O(4) VII	2.64(2)
C(2).....O(3) I	3.178(2)
N(1).....O(4) VI	3.023(2)
N(2).....O(3) I	2.814(2)
N(3).....H-C(1) VI	2.49(4)

Operadores de simetría

I	1-x, 1-y, 2-z	V	x, y, -1+z
II	1-x, 1-y, 1-z	VI	1+x, y, -1+z
III	2-x, 1-y, 1-z	VII	1-x, -y, 1-z
IV	1+x, y, z		

*: enlace de hidrógeno bifurcado dudoso

Tabla XXXV. Distancias de enlace (Å) para (4CN-NA) y (4CN-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4CN-NA)	(4CN-K)
S-O(1)	1.439(1)	1.436(2)
S-O(2)	1.435(1)	1.435(2)
S-N(1)	1.581(1)	1.593(1)
S-N(2)	1.651(1)	1.650(1)
N(1)-C(1)	1.324(2)	1.329(2)
N(2)-C(3)	1.374(1)	1.372(2)
N(2)-H	0.86 (2)	0.83 (2)
N(3)-C(4)	1.148(2)	1.151(2)
C(1)-C(2)	1.380(1)	1.382(2)
C(1)-H	0.92 (2)	0.96 (3)
C(2)-C(3)	1.431(1)	1.436(2)
C(2)-C(4)	1.421(2)	1.419(2)
C(3)-O(3)	1.241(1)	1.241(1)
O(4)-H(1)	0.87 (3)	0.84 (4)
O(4)-H(2)	0.86 (4)	0.94 (6)
O(5)-H(1)	0.82 (3)	
O(5)-H(2)	0.79 (3)	

	(4CN-NA)		(4CN-K)
Na-O(5)	2.353(1)	K-O(4) ^{III}	2.752(1)
Na-O(4) ^V	2.386(1)	K-O(4) ^V	2.810(2)
Na-O(2) ^V	2.449(1)	K-O(2) ^{IV}	2.830(2)
Na-N(3)	2.467(1)	K-O(1) ^{VII}	2.889(1)
Na-O(1) ^{VI}	2.501(1)	K-O(1) ^{VI}	2.903(2)
Na-O(1) ^{IV}	2.537(1)	K-N(3)	2.916(2)
		K-O(2) ^{II}	2.934(2)

Tabla XXXVI. Angulos de enlace (°) para (4CN-NA) y (4CN-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4CN-NA)	(4CN-K)
O(1)-S-O(2)	113.1(1)	114.7(1)
O(1)-S-N(1)	110.4(1)	110.7(1)
O(1)-S-N(2)	108.5(1)	106.9(1)
O(2)-S-N(1)	110.3(1)	109.8(1)
O(2)-S-N(2)	108.1(1)	108.9(1)
N(1)-S-N(2)	106.2(1)	105.4(1)
S-N(1)-C(1)	121.7(1)	118.2(1)
S-N(2)-C(3)	126.2(1)	123.7(1)
S-N(2)-H	119 (2)	116 (2)
C(3)-N(2)-H	114 (2)	118 (2)
N(1)-C(1)-C(2)	126.9(1)	127.2(1)
N(1)-C(1)-H	114 (2)	115 (2)
C(2)-C(1)-H	119 (2)	118 (2)
C(1)-C(2)-C(3)	122.0(1)	121.6(1)
C(1)-C(2)-C(4)	120.9(1)	120.9(1)
C(3)-C(2)-C(4)	117.1(1)	117.2(1)
N(2)-C(3)-C(2)	116.7(1)	116.2(1)
N(2)-C(3)-O(3)	119.1(1)	119.8(1)
C(2)-C(3)-O(3)	124.2(1)	123.9(1)
C(2)-C(4)-N(3)	177.7(1)	178.1(1)
H(1)-O(4)-H(2)	102 (3)	99 (5)
H(1)-O(5)-H(2)	107 (3)	-

	(4CN-NA)	(4CN-K)	
O(4)-Na-N(3)	84.97(4)	O(2) ^{IV} -K-N(3)	119.71(5)
O(4)-Na-O(1) ^{VI}	81.93(4)	O(2) ^{IV} -K-O(4) ^{III}	73.50(5)
O(4)-Na-O(5)	159.62(4)	O(2) ^{IV} -K-O(4) ^V	154.03(4)
O(4)-Na-O(2) ^V	112.24(5)	O(2) ^{IV} -K-O(1) ^{VI}	97.32(4)
O(4)-Na-O(1) ^{IV}	81.95(3)	O(2) ^{IV} -K-O(2) ^{III}	87.81(4)
N(3)-Na-O(1) ^{VI}	93.84(4)	O(2) ^{IV} -K-O(1) ^{VII}	93.46(4)
N(3)-Na-O(5)	106.70(4)	N(3)-K-O(4) ^{III}	133.51(5)
N(3)-Na-O(2) ^V	82.36(4)	N(3)-K-O(4) ^V	77.97(5)
N(3)-Na-O(1) ^{IV}	166.03(5)	N(3)-K-O(1) ^{VI}	133.30(4)
O(1) ^{VI} -Na-O(5)	80.68(4)	N(3)-K-O(2) ^{III}	73.81(5)
O(1) ^{VI} -Na-O(2) ^V	164.78(4)	N(3)-K-O(1) ^{VII}	75.21(5)
O(1) ^{VI} -Na-O(1) ^{IV}	89.18(3)	O(4) ^{III} -K-O(4) ^V	80.55(5)
O(5)-Na-O(2) ^V	86.28(4)	O(4) ^{III} -K-O(1) ^{VI}	81.17(4)
O(5)-Na-O(1) ^{IV}	87.24(4)	O(4) ^{III} -K-O(2) ^{III}	61.80(4)
O(2) ^V -Na-O(1) ^{IV}	98.05(4)	O(4) ^{III} -K-O(1) ^{VII}	151.27(4)
		O(4) ^V -K-O(1) ^{VI}	78.50(5)
		O(4) ^V -K-O(2) ^{III}	78.85(5)
		O(1) ^{VI} -K-O(2) ^{III}	139.51(4)
		O(1) ^{VI} -K-O(1) ^{VII}	75.14(4)
		O(2) ^{III} -K-O(1) ^{VII}	144.89(4)
		O(1) ^{VII} -K-O(4) ^V	110.28(4)

Tabla XXXVII. Desviaciones atómicas en (Å) a algunos planos moleculares para (4CN-NA) y (4CN-K). Desviaciones típicas entre paréntesis. Átomos marcados con * no están incluidos en el cálculo de los planos.

Plano 1	(4CN-NA)	(4CN-K)	Plano 2	(4CN-NA)	(4CN-K)
C(1)	0.003(2)	0.024(2)	O(3)	0.005(1)	0.003(2)
C(2)	-0.004(2)	-0.021(2)	C(3)	-0.010(1)	-0.006(2)
C(3)	0.003(1)	0.013(2)	C(2)	0.007(1)	0.004(2)
N(1)	0.000(2)	-0.009(2)	C(4)	0.005(2)	-0.002(2)
N(2)	-0.001(1)	-0.002(2)	N(3)	-0.010(2)	-0.000(2)
*S	-0.092(1)	-0.429(1)	*Na	0.542(1)	-
*C(4)	-0.030(2)	0.039(2)	*K	-	0.716(1)
*N(3)	-0.064(2)	0.097(2)			
*O(3)	0.017(1)	0.112(2)			

Plano 3	(4CN-NA)	(4CN-K)
S	0.000(1)	0.000(1)
O(1)	0.000(1)	0.000(2)
O(2)	0.000(1)	0.000(2)

	(4CN-NA)	(4CN-K)
Ángulos (°) entre los planos 1 y 2 =	1.1	4.3
1 y 3 =	90.0	90.0
2 y 3 =	89.4	93.4

Tabla XXXVIII. Angulos de torsión (°) en (4CN-NA) y (4CN-K).
Desviaciones típicas entre paréntesis.

	(4CN-NA)	(4CN-K)
N(2)-S-N(1)-C(1)	6.2(2)	27.4(2)
S-N(1)-C(1)-C(2)	-3.5(2)	-13.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.8(2)	-6.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-N(2)	0.8(1)	4.3(2)
C(2)-C(3)-N(2)-S	3.4(2)	16.0(2)
C(3)-N(2)-S-N(1)	-6.5(1)	-30.4(2)
C(3)-C(2)-C(4)-N(3)	16.0(4)	-12.0(6)
O(3)-C(3)-N(2)-S	-177.0(1)	-167.3(2)
O(3)-C(3)-C(2)-C(4)	1.7(2)	1.3(3)
O(1)-S-N(1)-C(1)	-111.2(1)	142.6(2)
C(3)-N(2)-S-O(2)	-124.9(1)	87.3(2)
O(2)-S-N(1)-C(1)	123.1(1)	-89.8(2)
O(1)-S-N(2)-C(3)	112.1(1)	-148.3(2)

7. CONCLUSIONES

1.- Se han estudiado estructuralmente, mediante técnicas de difracción de rayos-X con monocristal, seis compuestos derivados de 1,2,6-tiadiazina 1,1-dióxido: dos bases libres y sus correspondientes sales sódicas y potásicas,

4-ciano-3-hidroxi-6H-1,2,6-tiadiazina 1,1-dióxido: (4CN)
4-nitro-3-hidroxi-6H-1,2,6-tiadiazina 1,1-dióxido: (4NO₂)
sal monosódica de 4CN dihidratada: (4CN-NA)
sal monopotásica de 4CN monohidratada: (4CN-K)
sal monosódica de 4NO₂ monohidratada: (4NO₂-NA)
sal monopotásica de 4NO₂ monohidratada: (4NO₂-K)

2.- Las estructuras cristalinas de las bases libres 4CN y 4NO₂ están mantenidas fundamentalmente por enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O, N-H...O y N-H...N.

3.- En el compuesto 4NO₂, se ha comprobado la existencia de enlaces de hidrógeno bifurcados O-H...O (inter- e intramolecular) y trifurcados N-H...O (intermolecular).

4.- En la estructura cristalina de 4NO₂, se concluye la existencia de un controvertido enlace de hidrógeno del tipo C-H...O. En el compuesto

4CN se han detectado interacciones similares, si bien en este caso, y en términos de distancias H...O, sólo pueden ser consideradas como contactos de van der Waals o enlaces de polarización.

- 5.- De la observación de distancias y ángulos de enlace en las bases libres 4CN y 4NO₂, se deduce una considerable deslocalización electrónica sobre los respectivos anillos de tiadiazina, que conduce a la proposición de una distribución electrónica mayoritaria, en la que se admiten órdenes de enlace intermedios entre simple y doble. La similitud de ambas geometrías moleculares, se ha justificado cuantitativamente en términos de un análisis de probabilidad seminormal.
- 6.- Del análisis conformacional en 4CN y 4NO₂ se concluyen conformaciones de sobre 2,3-diplanar para los respectivos anillos de tiadiazina, siendo el átomo de S el que se separa del plano molecular.
- 7.- Los edificios cristalinos de las sales sódicas y potásicas (4NO₂-NA, -K y 4CN-NA, -K) están mantenidos por enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O, O-H...N y N-H...O. Del mismo modo, los iones alcalinos conectan, junto con moléculas de H₂O, las moléculas de tiadiazina sustituidas.
- 8.- En las cuatro estructuras cristalinas de las sales ocurre dimerización de las moléculas de tiadiazina a través de dos enlaces de hidrógeno, del tipo N-H...O, relacionados por un centro de simetría cristalográfico.

- 9.- En las sales potásicas $4\text{NO}_2\text{-K}$ y 4CN-K se han detectado enlaces de hidrógeno $\text{O-H}\dots\text{O}$ y $\text{O-H}\dots\text{N}$ bifurcados.
- 10.- La geometría de distribución de los primeros vecinos de los iones Na^+ en las estructuras de $4\text{NO}_2\text{-NA}$ y 4CN-NA es muy similar. El ión Na^+ se localiza en el centro de un octaedro ligeramente distorsionado. La esfera de coordinación de este catión en $4\text{NO}_2\text{-NA}$ está constituida por cuatro átomos de oxígeno, pertenecientes a tres moléculas distintas - de tiadiazina, y dos moléculas de H_2O cristalográficamente equivalentes. Un séptimo átomo de oxígeno se aproxima al ión Na^+ a una distancia superior a un 31% del promedio de los otros vecinos. En 4CN-NA , dicha esfera la ocupan tres átomos de oxígeno y uno de nitrógeno, pertenecientes a cuatro unidades moleculares distintas, y dos moléculas de H_2O , cristalográficamente independientes que completan el octaedro de coordinación.
- 11.- El índice de coordinación del ión K^+ en las sales $4\text{NO}_2\text{-K}$ y 4CN-K es siete, si bien, en $4\text{NO}_2\text{-K}$ existe un octavo vecino a una distancia 10% superior al promedio de los restantes vecinos, que sin duda toma alguna parte en la coordinación. La geometría de la distribución de los siete primeros vecinos es, sin embargo, distinta en cada caso. En $4\text{NO}_2\text{-K}$, seis átomos (cinco oxígenos de moléculas de tiadiazina distintas y una molécula de H_2O) se distribuyen en los vértices de un prisma trigonal y el séptimo vecino, una molécula de H_2O , en la perpendicular a una de sus caras laterales. En 4CN-K , los vecinos del ión K^+ forman una bipirámide pentagonal (cuatro oxígenos y un nitrógeno de moléculas de tiadiazina distintas, y dos moléculas de H_2O equivalentes cristalográficamente).



- 12.- Los valores de distancias y ángulos de enlace observados en las moléculas de tiadiazina de las sales $4\text{NO}_2\text{-NA,-K}$ y 4CN-NA,-K , comparados a través de un análisis de probabilidad seminormal, conducen a una misma distribución electrónica mayoritaria, muy modificada respecto a la propuesta para las estructuras de las bases libres 4NO_2 y 4CN . Entre $4\text{NO}_2\text{-NA}$ y $4\text{NO}_2\text{-K}$ hay que destacar una ligera diferencia que se localiza en el grupo sustituyente NO_2 , concretamente en la diferente posición de un doble enlace implicado en este grupo.
- 13.- Del análisis conformacional de los anillos de tiadiazina en las estructuras de las sales sódicas y potásicas se deduce conformación de sobre 2,3-diplanar en 4CN-NA y 4CN-K . Los anillos tiadiazínicos en $4\text{NO}_2\text{-NA}$ y $4\text{NO}_2\text{-K}$ presentan igualmente conformación de sobre con el átomo de S fuera del plano, aunque muy distorsionados y describibles como anillos 2,4-diplanares.
- 14.- De la localización de los átomos de hidrógeno en 4CN y 4NO_2 frente a 4CN-NA,-K y $4\text{NO}_2\text{-NA,-K}$, se deduce que en las reacciones de formación de las sales sódicas y potásicas a partir de las bases libres, ocurre una migración protónica en el anillo de tiadiazina, que justifica el comportamiento de estos compuestos frente a agentes alquilantes.
- 15.- Los compuestos salinos descritos en esta Memoria son ejemplos claros en los que, una vez más, se comprueba la dependencia entre la interacción catión-anión y la densidad de carga del catión. En las estructuras de $4\text{NO}_2\text{-NA}$ y 4CN-NA , el ión Na^+ se rodea de cuatro puntos aniónicos, mientras que en los compuestos $4\text{NO}_2\text{-K}$ y 4CN-K , el catión K^+ interacciona con cinco puntos aniónicos, y en ambos casos se neutraliza la

misma cantidad de carga total. De ello se deduce una mayor intensidad de interacción en los enlaces Na-O,-N que en los K-O,-N, lo cual está de acuerdo con el hecho experimental de retención de iones Na^+ frente a la intercambiabilidad de iones K^+ en estos compuestos.

16.- Aunque no hay evidencia clara sobre la razón de la retención de iones Na^+ , se propone que ésta sea consecuencia de la unión catión-ligando bidentado que se presenta en $4\text{NO}_2\text{-NA}$ y que da lugar a la formación de un heteroanillo de seis miembros. Admitida esta hipótesis, y para explicar la retención iónica que ocurre en 4CN-NA , se deduce una interacción Na—O indirecta a través de una molécula de H_2O . Reforzando ésta hipótesis, el ión K^+ , que no presenta interacción de tipo catión-ligando bidentado, no está sujeto a dicha retención. Por otra parte, la ausencia de este tipo de contacto en las sales potásicas no es consecuencia del mayor tamaño del ión K^+ frente a Na^+ .

17.- Con independencia de la hipótesis de retención catiónica a través del ligando bidentado, la diferencia de intensidad de interacción ^{*} en los enlaces Na-O,-N frente a K-O,-N, que da cuenta de la retención que sufren los iones Na^+ , puede justificarse semi-cuantitativamente en términos de un modelo de interacción catión-dipolo. Las distancias observadas K-O,-N superan en un 5% el valor esperado para aquel modelo, y ésta circunstancia no se observa en las distancias Na-O,-N.

18.- De acuerdo con el modelo de interacción catión-dipolo y prescindiendo de las moléculas de agua del entorno de Na^+ , se deduce para 4CN-NA una intensidad de interacción ^{*} inferior en un 3% a la observada en $4\text{NO}_2\text{-NA}$. Esto puede justificar semi-cuantitativamente pequeñas diferen

cias de comportamiento de ${}^4\text{CN-NA}$ y ${}^4\text{NO}_2\text{-NA}$ frente a agentes alquilantes, las cuales implican la admisión de un pequeño porcentaje de intercambiabilidad catiónica en ${}^4\text{CN-NA}$. Por otra parte, estas diferencias de comportamiento están de acuerdo con la hipótesis de retención catiónica a través del ligando bidentado, ya que en ${}^4\text{CN-NA}$ parte de dicha interacción se realiza indirectamente a través de una molécula de agua y consecuentemente debe ser de menor intensidad que en ${}^4\text{NO}_2\text{-NA}$, en donde dicho contacto es directo.

(*) En base a una supuesta proporcionalidad inversa entre intensidad de interacción y alargamiento de distancias de enlace frente a las esperadas para un modelo catión-dipolo.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1) Friedman, H.L. (1951). "Influence of Isosteric Replacements upon Biological Activity". National Acad. of Sci., National Research Council, Publication n° 206, Washington DC, p. 295.
- 2) Goya Laza, P. (1977). "Síntesis y glicosidación de derivados de 1,2,6-tiadiazina". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- 3) Goza, P. y Stud, M. (1978). J.Heterocyclic Chem. 15, 253.
- 4) Martínez Martínez, M.P. (1980). "Alquilación regioselectiva de los 1,1-Dioxidos de 1,2,6-tiadiazinas". Memoria de Licenciatura en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.
- 5) Lipson, K. y Cochran, W. (1953). "The determination of Crystal Structures". Bell & Sons: London.
- 6) Buerger, M.J. (1942). "X-ray Crystallography". John Wiley & Sons: New York.
- 7) Stout, G.H. y Jensen, L.H. (1968). "X-ray Structure Determination. A Practical Guide". Macmillan: London.
- 8) Buerger, M.J. (1959). "Vector Space". John Wiley & Sons: New York.

- 9) Sayre, D. (1952). Acta Cryst. 5, 60.
- 10) Zachariasen, W.H. (1952). Acta Cryst. 5, 68.
- 11) Cochran, W. (1952). Acta Cryst. 5, 65.
- 12) Glusker, J.P. y Trueblood, K.N. (1972). "Crystal Structure Analysis. A Primer". Oxford University Press: New York.
- 13) Buerger, M.J. (1964). "The Precession Method". John Wiley & Sons: New York.
- 14) International Tables for X-ray Crystallography. (1974). Vol.1., Kynoch Press: Birmingham.
- 15) Hornstra, J. y Vossers, H. (1973). Philips Technical Review, 33(3), 61.
- 16) Kempster, C.J.E. y Lipson, H. (1972). Acta Cryst. B28, 3674.
- 17) Arndt, V.W. y Willis, B.T.H. (1966). "Single Crystal Diffractometry", Cambridge University Press: London.
- 18) Wilson, A.J.C. (1949). Acta Cryst. 2, 318.
- 19) Karle, I.L., Dragonette, K.S. y Brenner, S.A. (1965). Acta Cryst. 19, 713.
- 20) Stewart, J.M. y Karle, J. (1976). Acta Cryst. A32, 1005.
- 21) Main, P., Lessinger, L., Woolfson, M.M., Germain, G. y Declercq, J.P. (1977). Multan. Universidades de York, Inglaterra y Lovaina, Belgica.
- 22) Germain, G., Main, P. y Woolfson, M.M. (1971). Acta Cryst. A27, 368.

- 23) Hamilton, W.C. (1959). Acta Cryst. 12, 609.
- 24) Hamilton, W.C., Ibers, A.J. (1968). "Hydrogen Bonding in Solids".
W.A.Benjamin, inc. New York.
- 25) Donohue, J. (1968). Structural Chemical and Molecular Biology.
Rich, A. y Davidson, N., Freeman y Co., San Francisco,
p. 456.
- 26) Schuster, P., Zundel, G. y Sandorfy, C. (1976). "The Hydrogen Bond".
Olorsson, I. y Jonsson, P.G. North Holland, p. 394.
- 27) Sutor, D.J. (1963). J.Chem.Soc. I, 1105.
- 28) Santis, P. De, Giglio, E. y Liquozi, A.M. (1960). Nature, Lond.
46, 188.
- 29) Bondi, A. (1964). J.Phys.Chem. 68, 441.
- 30) Andersen, E.K. y Andersen, I.G.K. (1975). Acta Cryst. B31, 387.
- 31) Neustadt, R.J. y Cagle, F.W. (1975). Acta Cryst. B31, 2727.
- 32) Iwasaki, F., Sato, M. y Aihara, A. (1976). Acta Cryst. B32, 102.
- 33) Iwasaki, F. y Kawano, Y. (1977). Acta Cryst. B33, 2455.
- 34) Jönsson, P.G. y Hamilton, W.C. (1970). Acta Cryst. B26, 536.
- 35) Hamilton, W.C. (1961). Acta Cryst. 14, 95.
- 36) Martínez-Ripoll, M. y Lorenz, H.P. (1974). Acta Cryst. B30, 793.
- 37) Martínez-Ripoll, M., y Lorenz, H.P. (1976). Acta Cryst. B32, 2325.

- 38) Gillespie, R.J., Ireland, P.R. y Vekris, J.E. (1975). *Can.J.Chem.* 53, 3147.
- 39) Banister, A.J. y Durrant, J.A. (1978). *J.Chem.Research.*, 152.
- 40) Cabezuelo, M.D., Cano, F.H., Foces-Foces, C. y García-Blanco, S. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3598. (Ver también citas aquí indicadas).
- 41) Linnett, J.W. (1966). *The Electronic Structure of Molecules. A New Approach.* Methuen: London.
- 42) Abrahams, S.C. y Keve, E.T. (1971). *Acta Cryst.* A27, 157.
- 43) Cruickshank, D.W.J. (1961). *J.Chem.Soc.*, 5486.
- 44) Nardelli, M., Musatti, A., Domiano, P. y Andreotti, G. (1965). *Ric.Sci.* 35, 807.
- 45) Cano, F.H., Foces-Foces, C. y García-Blanco, S. (1977). *Tetrahedron*, 33, 797.
- 46) Van Uitert, L.G., Fernelius, W.C. y Douglas, B.E. (1953). *J.Am.Chem.Soc.*, 75, 2736.
- 47) Poonia, N.S. y Bajaj, A.V. (1979). *Chem.Rev.*, 79, 389.
- 48) Stezowski, J.J., Countryman, R. y Hoard, J.L. (1973). *Inorg.Chem.*, 12, 1749.
- 49) Gould, S.E.B., Gould, R.O., Ress, D.A. y Scott, W.E. (1975). *J.Chem.Soc. Perkin trans.*, 2, 237.

- 50) Thanomkul, S., Hjortas, J.A. y Sorum, H. (1976). Acta Cryst. B32, 920.
- 51) Taga, T., Kuroda, Y. y Osaki, K. (1977). Bull.Chem.Soc. Jpn., 50, 3079.
- 52) Taga, T. y Osaki, K. (1976). Bull.Chem.Soc. Jpn., 49, 1517.
- 53) Maartmann-Moe, K. (1969). Acta Cryst., B25, 1452.
- 54) Weber, G. y Saenger, W. (1980). Acta Cryst., B36, 61.
- 55) Suh, I.H., Weber, G. y Saenger, W. (1980). Acta Cryst., B36, 946.
- 56) Kroch Andersen, E. y Kroch Andersen, I.G. (1975). Acta Cryst., B31, 391.
- 57) Shefter, E. y Trueblood, K.N. (1965). Acta Cryst., 18, 1067.
- 58) Furberg, S. y Mostad, A. (1962). Acta Chem.Scand. 16, 1627.

