



**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y SUPRAMOLECULAR POR MEDIO DE
DIFRACCION DE RAYOS X Y SUPERFICIES DE HIRSHFELD DEL COMPUESTO
ÁCIDO 2-(E)-((4-HIDROXIFENIL) DIAZENIL) BENZOICO**

Camila Andrea García Carreño

Director (a):

PhD. Richard Fernando D'Vries

Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Santiago de Cali, Colombia
2019



ESTUDIO ESTRUCTURAL Y SUPRAMOLECULAR POR MEDIO DE
DIFRACCION DE RAYOS X Y SUPERFICIES DE HIRSHFELD DEL
COMPUESTO ÁCIDO 2-(E)-((4-HIDROXIFENIL) DIAZENIL) BENZOICO

Camila Andrea García Carreño

Trabajo de grado presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:
Químico

Director (a):

PhD. Richard Fernando D'Vries

Línea de Investigación:
Química molecular y supramolecular
Grupo de Investigación:
QUIBIO

Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Santiago de Cali, Colombia
2019



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Santiago de Cali, por su calidad en los procesos de formación, y por haberme permitido culminar mi carrera como química profesional. Y todos los profesores vinculados que me ayudaron en mi formación como profesional

Al Profesor, PhD. Richard Fernando D'Vries, por la oportunidad brindada, el conocimiento compartido y por hacer posible la realización de este proyecto.

Al semillero QUIBIO, por permitirme pertenecer al grupo

Al Instituto de Física de la Universidad de São Paulo, que permitió realizar los diferentes análisis y experimentos cristalográficos en sus instalaciones



IMPACTOS

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Científico	Producto de formación y un documento producto de nuevo conocimiento	Comunidad científica
Tecnológico	Descripción de nuevas estructuras con potencial tecnológico	Comunidad científica y empresas de tecnología
Social	Un nuevo profesional para la sociedad	Comunidad local
Cultural	Generación de una cultura científica en la universidad	Comunidad de la universidad Santiago de Cali



ESTUDIO ESTRUCTURAL Y SUPRAMOLECULAR POR MEDIO DE DIFRACCION DE RAYOS X Y SUPERFICIES DE HIRSHFELD DEL COMPUESTO ÁCIDO 2-(E)-((4-HIDROXIFENIL) DIAZENIL) BENZOICO

Camila Andrea García Carreño¹

¹ Grupo de Investigación QUIBIO. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad Santiago de Cali. Campus Pampalinda Calle 5 # 62-00. Santiago de Cali. Colombia

RESUMEN

La estructura cristalina del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico, se resolvió por medio del método de fase intrínseca usando datos de difracción de rayos X de monocristal, encontrando que la molécula cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial *Pbca*. Dentro de su celda unidad hay cuatro moléculas por unidad asimétrica, las cuales son conformeros moleculares. Estos conformeros forman hélices beta a lo largo de la dirección [0 1 0]. A partir de los datos estructurales se realizó el cálculo de superficies de Hirshfeld determinando a partir de los diagramas de huellas dactilares bidimensionales las interacciones intermoleculares que más contribuyen al empaquetamiento cristalino. Se pudo determinar que la principal contribución a la superficie general se da por los contactos H...H (34,8%), seguida de interacciones O...H/H...O (27%) y C...H/H...C (18,6%). También fueron calculadas las redes energéticas de interacción con un nivel de teoría HF/3-21G, permitiendo cuantificar la alta participación de interacciones de dispersión (-57,5 kJ/mol) en la formación del empaquetamiento cristalino.

Palabras clave: Cristalografía, Superficies de Hirshfeld, rayos X, Celda unidad, fase intrínseca.

ABSTRACT

The crystalline structure of 2-(E)-((4-hydroxyphenyl) diazenil) benzoic acid compound, was resolved by means of the intrinsic phase method using single-crystal X-ray diffraction data. It was found that the molecule crystallizes in the orthorhombic crystalline system with *Pbca* space group. Within its unit cell there are four molecules per asymmetric unit, which are molecular conformers and form beta helix arrangement along [0 1 0] direction. Hirshfeld surface calculation was performed to determine the intermolecular interactions that contribute the most to crystalline packaging. It was possible to observe that the main contribution to the general surface is given by the contacts H...H (34.8%), followed by interactions O...H/H...O (27%) and C...H/H...C (18.6%). The energy interaction networks were calculated at a HF/3-2 level, allowing to quantify the high participation of dispersion interactions (-57.5 kJ/mol) in the formation of crystalline packaging.

Keywords: crystallography, Hirshfeld surfaces, X ray, cell unit, intrinsic phase.

INTRODUCCIÓN

La cristalografía de rayos X de monocristal es una técnica capaz de determinar con precisión la disposición atómica en el espacio 3D¹ que conforman los materiales cristalinos. También proporciona los parámetros de los entornos de los átomos de la molécula en el sistema cristalino, por medio de la interacción radiación-materia², lo cual nos permite elucidar completamente la estructura interna de los cristales³.



La estructura de todos los cristales puede describirse como una red, con un grupo de átomos, moléculas o iones ligados a cada punto de la misma. El grupo se denomina celda unidad, siendo un patrón ordenado y repetitivo que se extiende a lo largo de las tres direcciones espaciales (xyz)⁴; cuando esta se repite ilimitadamente en el espacio se forma la estructura cristalina.⁵ Los parámetros de la celda unitaria se describen por la longitud de sus aristas (a, b y c) y ángulos (α , β y γ) formados entre ellas.⁴ Existen muchas variedades de cristales, tanto naturales como sintéticos (diamantes, copos de nieve y azúcar), y debido a sus diferentes propiedades físico-químicas, tienen innumerables usos en tecnología⁶, farmacéutica, bioquímica, medicina⁷ y procesos supramoleculares.⁸ La formación de los cristales es debida a una combinación de interacciones covalentes y no covalentes, como los enlaces de hidrogeno, ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo, entre otros.⁹ Estas interacciones y la organización de la estructura cristalina son determinantes para entender las propiedades físicas y químicas de los diferentes materiales.

Los cristales se clasifican en siete sistemas cristalinos: triclínico (el menos simétrico), monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico (el más simétrico y simple). Las reglas de simetría determinan la formación de un estado cristalino. Los elementos de simetría son puntos, ejes o planos con respecto a los cuales se realizan las operaciones de simetría, entre las cuales están, la inversión; reflexión, rotoinversión, el plano de deslizamiento y la rotorreflexión.¹⁰ Si el motivo se repite periódicamente en los intervalos a, b y c a lo largo de tres direcciones no coplanares, la geometría de repetición se puede describir completamente mediante una secuencia periódica de puntos, separados por los intervalos a, b y c en las mismas tres direcciones.¹⁰ En los cristales las formas de repetición por traslación tienen que ser compatibles con la simetría puntual. Existen 32 grupos puntuales para cristales tridimensionales, con los cuales se clasifican las moléculas según su simetría¹⁰ y 14 tipos de redes de traslación que son compatibles con las clases cristalinas, denominadas Redes de Bravais. Al combinar los grupos puntuales con las 14 redes de Bravais, nos encontramos con 230 posibilidades de repetir un objeto finito en un espacio tridimensional a las cuales se les denomina grupos espaciales.¹¹ Por ejemplo, el compuesto 7-cloro-2,3-dihidro-5H-tiazolo [3,2- α] pirimidin-5-ona cristaliza en el sistema cristalino triclínico con grupo espacial P-1 con dos moléculas por unidad asimétrica presentando diferentes ángulos de torsión alrededor del anillo de tiazol. Este compuesto fue sintetizado y analizado mediante difracción de rayos x de monocristal obteniendo cristales de color amarillo, a partir de los cuales fue posible determinar sus parámetros de celda y su estructura absoluta.¹²

El análisis supramolecular de superficies de Hirshfeld, se ha convertido en una herramienta valiosa para analizar las interacciones intermoleculares, ya que proporciona información sobre los diferentes tipos de interacciones¹³ no covalentes (ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo, de van der Waals, interacciones π - π de apilamiento y puentes de hidrogeno)¹⁴ presentes dentro de una estructura cristalina, ayuda a visualizar, explorar, analizar y cuantificar⁸ las interacciones para entender como las especies moleculares se mantienen unidas. Un ejemplo de la aplicación de esta herramienta es el compuesto (E)-4-nitro-N'-(piridina-2-ilmetil) benzohidrazida reportado por Gordillo *et.al.*¹⁵, el cual, cristaliza en el sistema cristalino triclínico con grupo espacial P-1. Dentro de su unidad asimétrica se encuentran dos moléculas con características de conformeros, presentado diferentes ángulos de torsión para los grupos nitro y amida, con interacciones de apilamiento tipo π - π entre los anillos piridínicos y de benceno. A partir de los gráficos de huellas dactilares fue posible encontrar las interacciones que más contribuyen a la superficie O...H (33,1%), H...H (29,7%) y C...C (12,1%) y las interacciones más fuertes se dan por contactos O...H y N...H.

El compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico (fig.1), es uno de los derivados del azobenceno utilizado como biomarcador, ya que cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos



aromáticos, el compuesto absorbe radiación electromagnética en el espectro visible presentando coloración. Es por esto que este tipo de compuestos son empleados como colorantes en la industria textil, papelería, alimentaria, etc. Tiene la capacidad de sufrir tautomerismo.¹⁶ debido a esta propiedad se han realizado estudios tautomericos en el grupo azo-hidrazona en diferentes solventes, con el fin de examinar la afinidad de unión con la estreptavidina combinando métodos espectroscópicos y computacionales.¹⁷ Este compuesto puede ser utilizado para determinar la cantidad y la actividad de unión a la biotina de la avidina en solución, ya que la avidina es una glucoproteína antagonista de la biotina, la cual se une con gran afinidad para formar un derivado insoluble que impide su biodisponibilidad.¹⁸ Los derivados de azobenceno han sido investigados para el uso de almacenamiento de datos digitales¹⁹, como interruptores de encendido y apagado de dispositivos nanomoleculares y en canales iónicos²⁰.

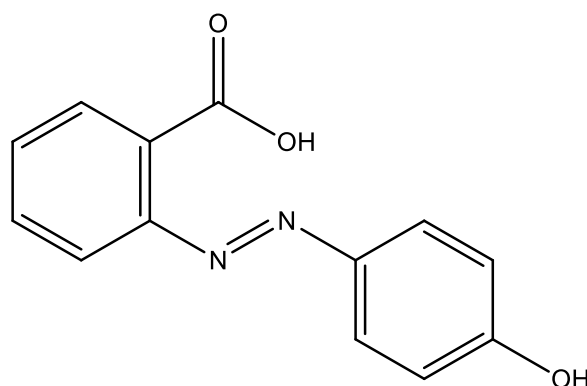


Fig 1. Estructura molecular del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico

Este proyecto se enfoca en el análisis estructural, supramolecular y superficies de Hirshfeld a partir de los datos de difracción de rayos X del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico. Para esto se resolvió la estructura con el programa SHELXT mediante el método de fase intrínseca y se refinó por el método de mínimos cuadrados; posteriormente se realizó el análisis estructural con el software Mercury, comprobando las diferencias estructurales entre los cuatro conformeros dentro de la unidad asimétrica, seguido de un análisis supramolecular mediante superficies de Hirshfeld para analizar los diferentes tipos de contactos y redes energéticas que dan lugar al empaquetamiento cristalino, además se pretende adquirir conocimientos básicos en cristalografía y química supramolecular llevando a cabo cada uno de estos análisis

MATERIALES Y METODOS

Los datos para la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron a temperatura ambiente (293 K) en un difractómetro Rigaku XTALAB MINI usando radiación Mo K α (0.71073 Å) monocromada por grafito. La determinación de la celda y los parámetros de celda finales se obtuvieron con todas las reflexiones usando el software CrysAlisPro²¹. La integración y el escalado de los datos se llevaron a cabo usando el mismo software.

Resolución y refinamiento de la estructura

La resolución de la estructura se realizó a partir de los datos de difracción, usando el software ShelXT,²² dentro de la plataforma de Olex 2.²³ Posteriormente se realizó el refinamiento de la estructura mediante el método de los mínimos cuadrados utilizando ShelXL,²⁴ refinando primero isotrópicamente y luego refinando anisotrópicamente teniendo en cuenta los parámetros térmicos de



cada átomo dentro del cristal. Finalmente se posicionaron todos los átomos de hidrogeno estereoquímicamente y posteriormente fueron refinados.

A partir de la obtención de la estructura refinada es obtenido el archivo de información cristalográfica (.CIF), con el cual se realiza la validación de los datos y el análisis de las superficies de Hirshfeld.

Validación e interpretación del modelo

Usando el software Mercury²⁵, se realizó el análisis comparativo de las cuatro moléculas presentes en la celdilla unidad. Con el Software Platón²⁶ se realiza la validación de los datos, obteniendo la tabla de datos cristalográficos y de refinamiento. Los datos estadísticos y estructurales recogidos en el archivo de información cristalográfica es validado a través de la plataforma online: checkcif.iucr.org, que utiliza el programa Platón. En este paso todos los parámetros deben coincidir para asegurar la confiabilidad de la estructura.

Análisis supramolecular: Superficies de Hirshfeld

Utilizando la función Generate surface del software Crystal Explorer²⁷, y la opción Finger Print Plots se determina y cuantifica el porcentaje de cada interacción intermolecular que estabiliza el cristal. El cálculo de las energías de interacción entre una molécula central de la unidad asimétrica con cada una de las moléculas vecinas, fue realizado utilizando el programa TONTO²⁸ a un nivel de teoría HF/3-21G. A partir d estos datos fue posible obtener las redes energéticas del compuesto.

RESULTADOS

Resolución de la estructura

La resolución de la estructura se realizó con el programa ShelXT²² por el método de fase intrínseca. Este método utiliza una mezcla de métodos directos, superposición de Patterson y de espacio dual como se explicara más adelante.^{29, 30} SHELXT lee el formato estándar de SHELX: ins y archivos hkl. Donde extrae la celda unitaria, el grupo Laue (pero no el grupo espacial) y los elementos que se espera que estén presentes (pero no cuántos átomos de cada uno).

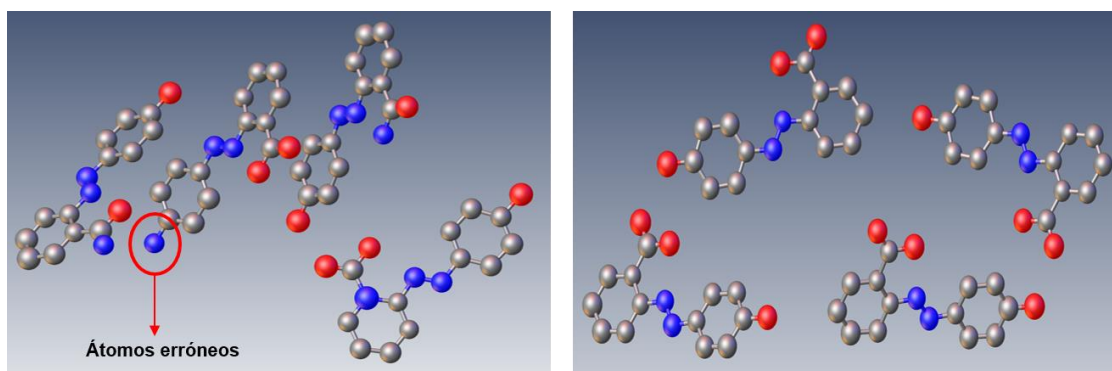


Fig.2. Resolución de la estructura con los datos de difracción de rayos-X de monocristal por medio de SHELXT.

Este método de resolución puede generar átomos erróneos que no tienen sentido químico, además pueden localizar algunas moléculas huésped, con algunos tipos de átomos incorrectos³¹ (ver fig.2). En estos casos, es mejor eliminar estos átomos, realizar ciclos de refinamiento por mínimos cuadrados y determinar si la densidad electrónica recuperada tiene importancia. SHELXT agrega



datos no medidos por encima y por debajo del límite de resolución de los datos en el archivo HKL. Reduce los efectos de los errores de terminación en serie en las síntesis de Fourier, pero tiende a hacer que la integración de densidad electrónica utilizada para asignar los tipos de elementos sea menos confiable.²² La fase intrínseca primero expande el conjunto de datos a P1 triclínico, usando los métodos directos, pero, el proceso de la solución de la estructura inicia con una función de mínimo de superposición de Patterson. Las fases se usan para determinar el grupo espacial con el propósito de mejorar el mapa de densidad electrónica inicial, luego realiza un refinamiento mediante el reciclaje del espacio dual con mapas de omisión aleatorios.³¹ La fase intrínseca asigna tipos de átomos al mapa final en las posiciones de mayor densidad electrónica (Fig. 2).³¹

Refinamiento

Una vez que se han asignado los átomos, se logró realiza un refinamiento isotrópico utilizando una solución de gradiente conjugado de las ecuaciones normales de mínimos cuadrados.²² Las densidades electrónicas son obtenidas por la aplicación de la trasformada de Fourier con el software ShelXL,²⁴ el cual las ubica en el espacio y las nombra de mayor a menor densidad electronica. A partir de ello y conociendo la identidad de los átomos presentes en el compuesto, se realiza una correlación átomo-densidad. Este análisis se denomina refinamiento isotrópico. Luego de obtener una estructura inicial bien definida, se realiza el refinamiento anisotrópico; con esta opción el software utiliza información sobre la vibración y el estado térmico de los diferentes átomos, lo cual es útil para obtener la estructura exacta de la molécula.

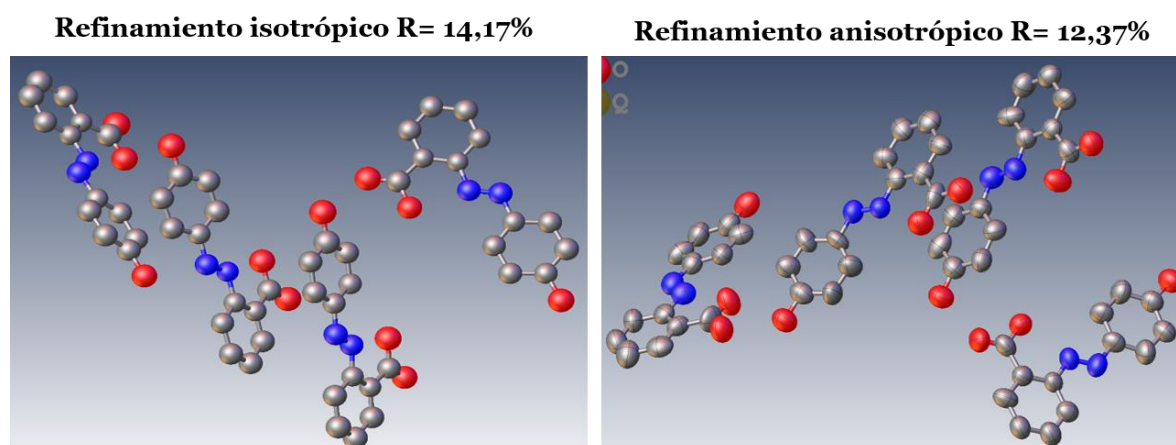


Fig.3. Refinamiento isotrópico y anisotrópico de la estructura

El refinamiento anisotrópico representa un modelo químico más razonable del sistema con respecto a la distribución de electrones, y potencialmente puede reducir las estadísticas de refinamiento de R_1 y wR_2 (fig.3) siempre que se utilicen datos con buena resolución.³¹ Para un modelo de estructura bien refinado, el valor de R se aproxima a un valor pequeño, que corresponde a los errores en los datos experimentales y en el modelo.³² El patrón de difracción se genera por la interacción de los electrones en el cristal con los fotones de rayos X³³, sin embargo los átomos más ligeros como el átomo de hidrogeno son difíciles de localizar, debido a su baja densidad electrónica (un electrón) tiene un efecto muy débil sobre el patrón de difracción, por tanto para posicionarlos en la resolución de la estructura, todos los átomos de hidrogeno se localizaron de manera manual y estereoquímica,



teniendo en cuenta las distancias y enlaces aceptados, y así disminuir el porcentaje de error en la resolución.

Análisis Estructural

Tabla.1. Datos cristalográficos y de refinamiento para la estructura resuelta.

Parámetro	Compuesto
Fórmula Empírica	4(C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃)
Peso formula(g/mol)	968.92
Temperatura/K	298
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	Pbca
a/Å	22.02100 (90)
b/Å	16.56700 (59)
c/Å	25.55500 (140)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen/ Å ³	9323.024 (721)
Z	32
ρ_{calc} g/cm ³	1.381
μ/mm^{-1}	0.100
F (000)	4032
2 θ Rango de la recolección de datos /°	2.9 a 25
Reflexiones recolectadas	8196
Reflexiones independientes	8196
Datos / Restricciones / Parámetros	8196/0/657
Bondad de ajuste F ²	0.88
Índice de correlación Final [$I > 2\sigma(I)$]	0.0996
Pico de mayor y menor densidad/ e.Å ⁻³	0.35/-0.26
wR	0.3501



Se encontró que la estructura del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico cristaliza en el sistema cristalino ortorrómbico (fig.4) donde todos sus ángulos son igual a 90° y todas sus aristas son diferentes (ver tabla 1), su respectivo grupo espacial es *Pbca* y su red de Bravais es de tipo primitiva, donde los puntos reticulares se encuentran en los vértices del paralelepípedo.

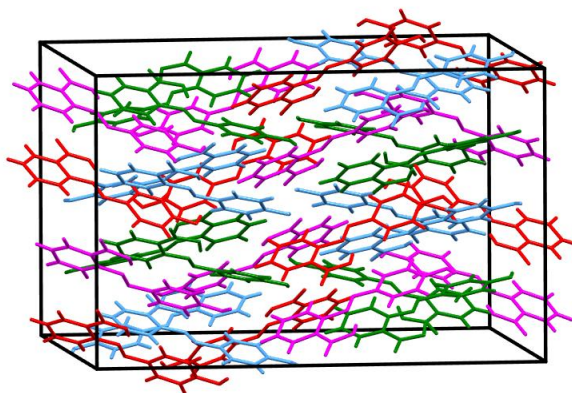


Fig.4. Celdilla unidad ortorrómbica para el compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico.

En la figura 5 se presenta el diagrama de ORTEP para el compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico, para él cual se omitieron los átomos de hidrogeno para una mayor claridad del diagrama.

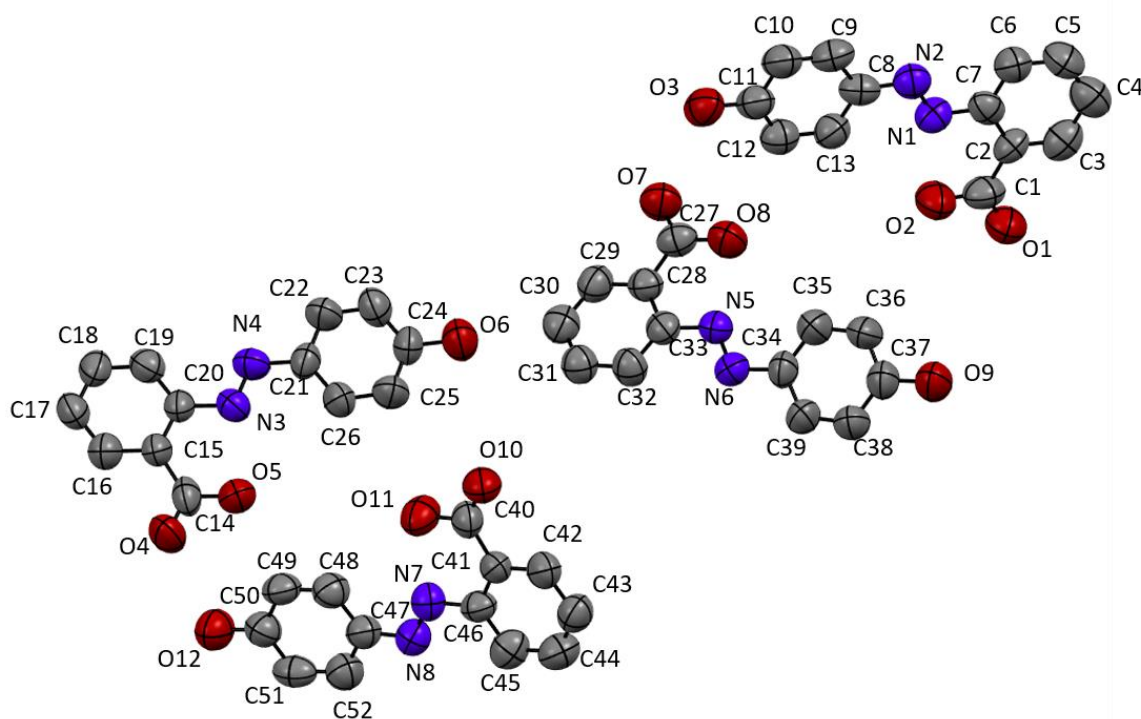




Fig.5. Diagrama de ORTEP del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico

Dentro de la unidad asimétrica se encuentran cuatro moléculas denominadas I, II, III y IV (ver fig.6), las cuales son conformeros entre sí, ya que presentan diferencias estructurales entre ellas (ver tabla 3). Se puede observar que los ángulos formados por los planos que pasan por los anillos aromáticos son diferentes para cada molécula dentro de la unidad asimétrica, al igual que el ángulo formado entre el carbono del anillo aromático y el carbonilo (ver tabla 3, fig. 7). También es posible observar interacciones intermoleculares de hidrogeno (O-H...N) con diferente distancia para cada una de ellas, entre el hidrogeno del carbonilo y los nitrógenos N1, N3, N5 y N7 del grupo azo de los conformeros (Tabla 3).

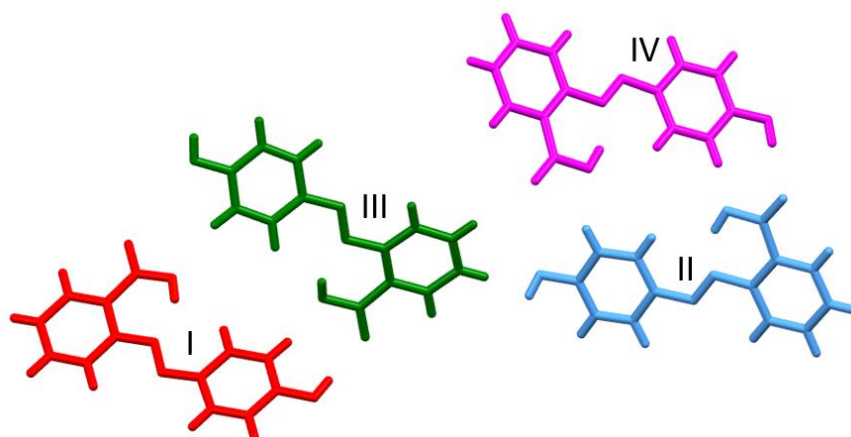


Fig.6. Conformeros observados en la unidad asimétrica para el compuesto 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico

Tabla 3. Diferencias estructurales de las moléculas en la unidad simétrica

	Ángulo formado por los planos	Angulo entre el anillo y el carbonilo	Distancias intramoleculares O-H...N
Conformero I	4,76°	117,47°	2.495(10) Å
Conformero II	19,49°	119,05°	2.543(8) Å
Conformero III	2,76°	115,08°	2.559(9) Å
Conformero IV	5,86°	121,97°	2.518(11) Å

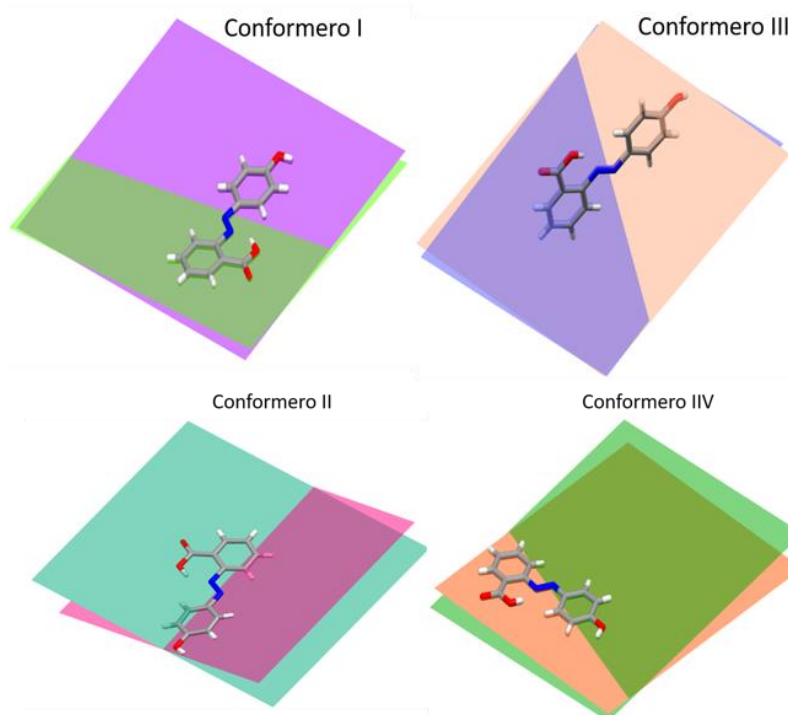


Fig. 7. Planos que pasan por los anillos aromáticos de los Conformeros I, II, III y IV

Validación de la estructura

Se realizó la validación de los datos obtenidos de la estructura resuelta, usando el programa Plátón (checkcif),³⁴ el cual nos informa sobre la consistencia e integridad de los datos reportados en el CIF, donde se observó que los datos coinciden con los parámetros calculados por el software. Aun así, se presentan varias alertas tipo A, B y C (siendo las alerta tipo A las más importantes ya que las B y C se derivan de la alerta tipo A); la alerta tipo A se debe principalmente al valor elevado del R_{int} (0.407), el cual debería ser considerablemente menor a 0.10. Esto puede ser indicativo que los datos obtenidos son de un cristal de baja calidad o que pueden existir problemas con el tratamiento de datos. También estos valores son debidos a que el cristal puede difractar muy débilmente, de modo que una gran parte de las reflexiones esencialmente se podrían estar perdiendo para el refinamiento. Este valor de R_{int} nos indica que la calidad de los datos se considera sospechosa, por lo tanto, lo ideal sería usar un cristal de mejor calidad o una recolecta de datos a baja temperatura.³³

Análisis Supramolecular

Utilizando el software Mercury²⁵ fue posible observar las diferentes interacciones de puente de hidrogeno que dan lugar a la formación del cristal a lo largo de las tres direcciones espaciales (fig.8, 9 y 10) que conforman el empaquetamiento cristalino.

En la celda unidad se encuentran treinta y dos moléculas (ver fig.5) las cuales forman hélices β a lo largo del eje [010] (ver fig.8). Las hélices β se dan por interacciones de puente de hidrogeno en la dirección [100] (fig.9) entre los conformeros I y III (ver fig.7) $O9-H9 \cdots O1$ y $O3-H3 \cdots O7$ con distancias de 2,799 (10) Å y 2,769 (10) Å respectivamente y un ángulo de 159° para cada una. Entre los



conformeros II y IV (ver fig.7) O6-H6...O10 y O12-H12...O4 con distancias de 2,784 (10) Å y 2,793 (10) Å respectivamente y ángulos de 164° y 169°.

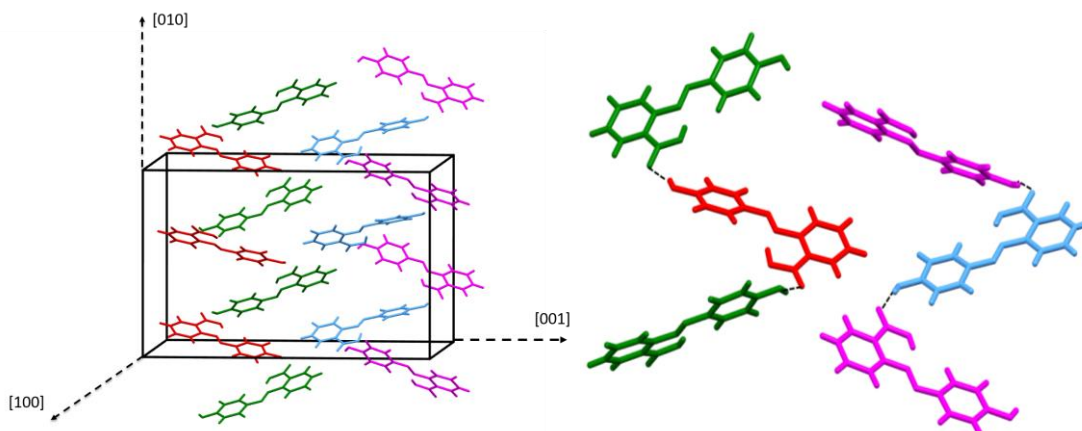


Fig. 8. Empaquetamineto e Interacciones entre los conformeros en la direccion [0,1,0]

En la dirección [100] se observan interacciones de hidrogeno C38-H38...O2 con una distancia de 3,353 (12) Å y un ángulo de 141°, y C23-H23...O11 con una distancia de 3,281 (13) Å y un ángulo de 163°.

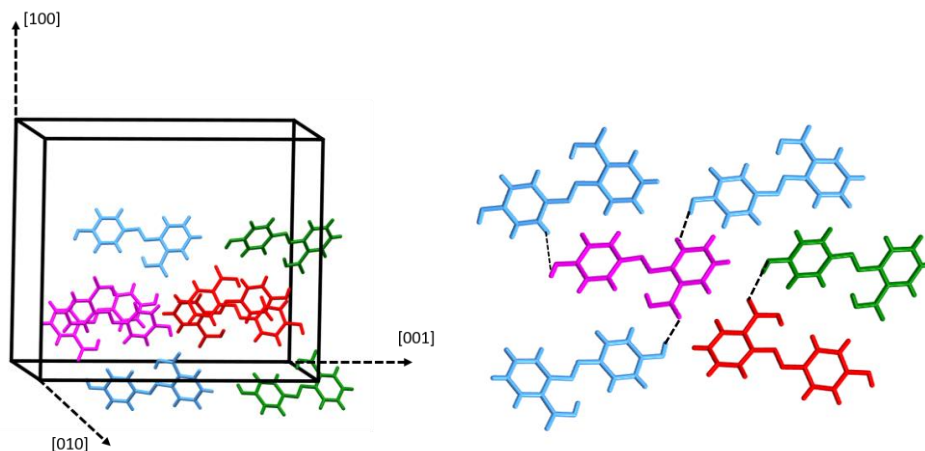


Fig.9. Empaquetamiento e interacciones entre los conformeros la direccion [100]

En la dirección [001] (fig. 10) se observan interacciones de hidrogeno no clásicas entre los conformeros II y III, C30-H30...O6 con una distancia de 3,422 (13) Å y un ángulo de 150°, y entre los conformeros I y II, C16-H16...O1, C3-H3a...O4 y C17-H17...O9, con distancias de 3,405 Å, 3,439 Å y 3,486 Å, y ángulos de 133,97°, 141,55° y 153,55°, respectivamente. Estas interacciones se dan entre las hélices beta a lo largo del eje [001], permitiendo la formación del cristal en esta dirección.

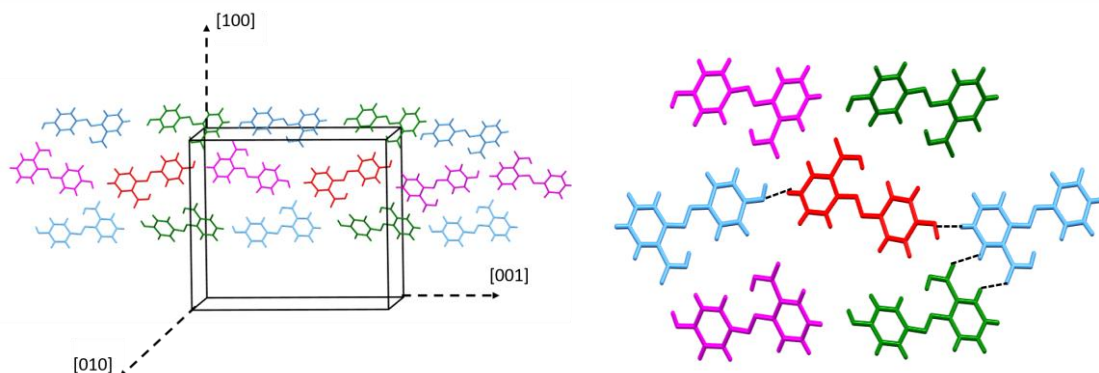
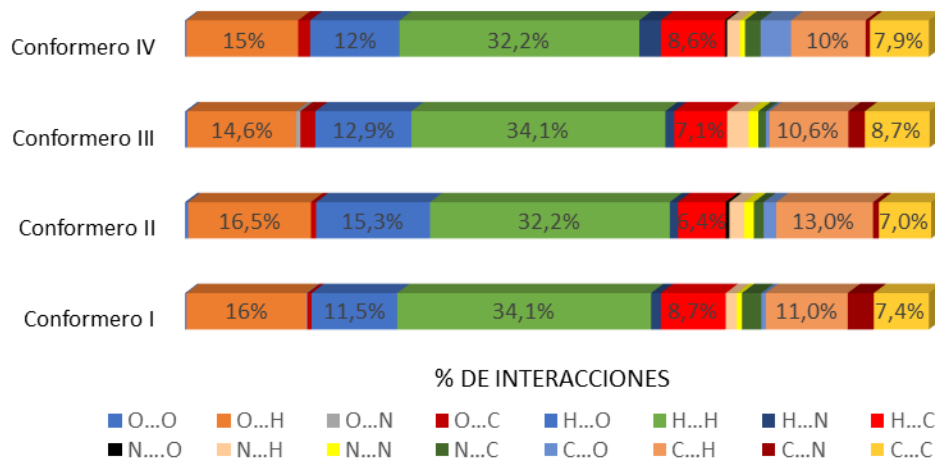


Fig.10. Empaquetamiento e Interacciones entre conformeros en la dirección [001]

Superficies de Hirshfeld

Las gráficas de huellas dactilares bidimensionales son usadas para analizar la superficie de Hirshfeld calculada de una molécula. En la gráfica 1 se observan los diferentes tipos de interacciones para cada conformero donde se encuentra bastante similitud entre ellos. Las interacciones tipo $H\cdots H$ predominan con un 34,1% para los conformeros I y III, y 32,2% para los conformeros II y IV, seguidas de contactos tipo $O\cdots H$, $H\cdots O$ y $C\cdots H$, con porcentajes menores en el valor total de la superficie (Gráfica 1).



Grafica 1. Contribuciones porcentuales de cada conformero al total de la superficie de Hirshfeld

En la fig.11 se observan las contribuciones más representativas para la superficie del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico el cual llamaremos **AEHDB**. En la fig.11(a) se puede ver la gráfica de la huella dactilar bidimensional general, la cual abarca todos los contactos intermoleculares y es la suma de las gráficas b-c, que se basan en interacciones más específicas.³⁵ Para **AEHDB**, la principal contribución a la superficie general se da por los contactos $H\cdots H$ (fig.11(c)), seguida de interacciones $O\cdots H/H\cdots O$ (fig.11 (b)), $C\cdots H/H\cdots C$ (fig.11. (d)).



En la evaluación de las huellas dactilares, se observan picos más intensos y con valores bajos de d_e en función de d_i para los contactos de $O\cdots H/H\cdots O$ (fig.11 (b)); por lo que se debe a la presencia de un tipo de contactos fuertes. En los contactos para la fig.11 (c) el pico observado es más denso con valores más altos de d_i que corresponden a interacciones más débiles de dispersión.

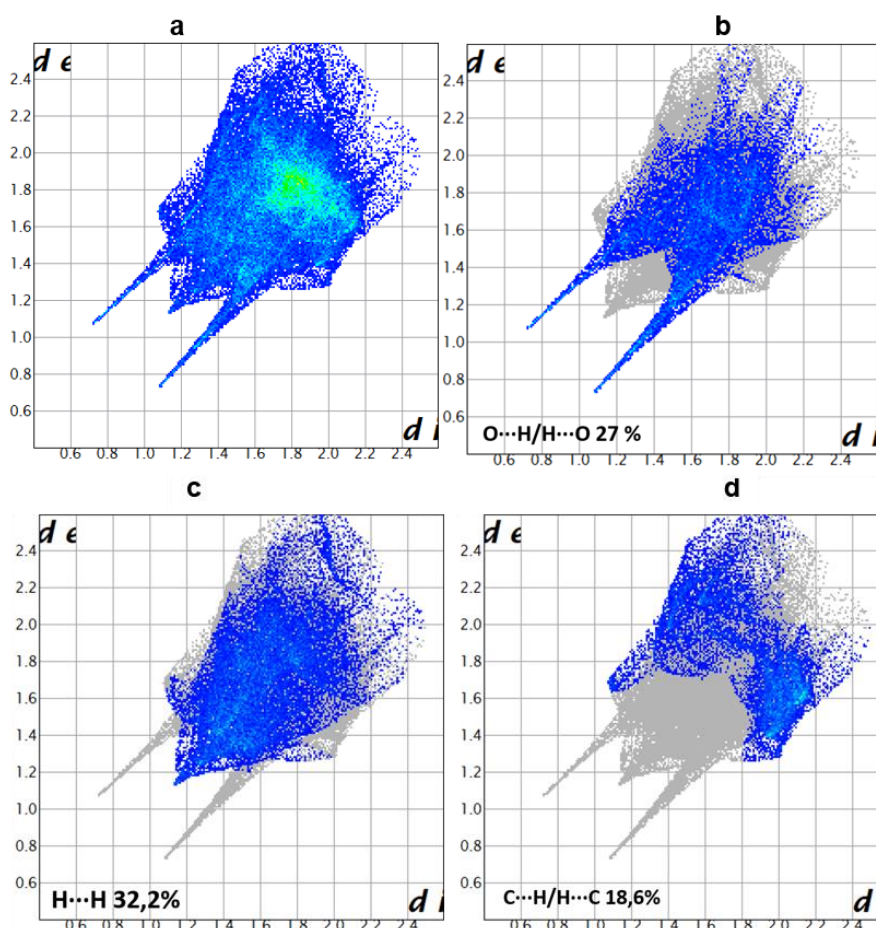
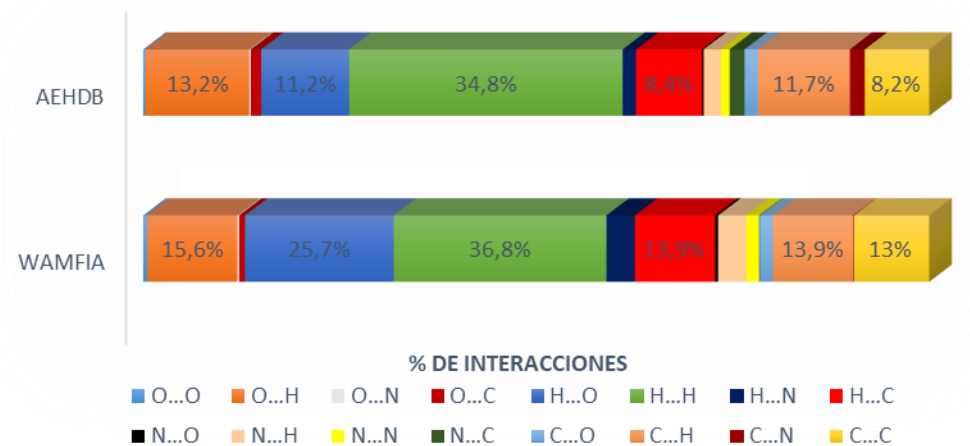


Fig. 11. Diagrama de huellas dactilares más representativas para el compuesto de estudio

Se realizó una búsqueda en la base de datos CCDC,³⁶ donde se encontró una molécula (WAMFIA) estructuralmente similar al compuesto de estudio (AEHDB). En la tabla 4 se reportan los datos cristalográficos para el compuesto WAMFIA. En la gráfica 2, se compararon los diagramas de huellas dactilares de ambos compuestos, donde se observa que los principales contactos se dan por interacciones tipo $H\cdots H$, con porcentajes de contribución total a la superficie supramolecular de 34,8% para AEHDB y 36,8% para WAMFIA. También son observados contactos tipo $O\cdots H$, $H\cdots O$ y $C\cdots H$ (gráfica 2) con contribuciones representativas a la superficie total. El compuesto de azobenceno y WAMFIA son polimorfos, ambos cristalizan en el sistema ortorrómbico pero con grupo espacial diferente $Pbca$ y $P2_12_12_1$ respectivamente. WAMFIA en su unidad asimétrica tiene una molécula del derivado de azobenceno y una molécula de agua³⁷, mientras que AEHDB tiene cuatro moléculas tipo conformeros en su unidad simétrica.



Grafica 2. Porcentaje de interacciones calculadas para el compuesto de estudio (AEHDB) y un sistema cristalino semejante (WAMFIA)

Tabla 4. Datos cristalográficos para las estructuras en el análisis comparativo.

Parámetro	WAMFIA ³⁷
Fórmula Empírica	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃ , H ₂ O
Temperatura/K	293
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P212121
a/Å	3.775(1)
b/Å	14.438(3)
c/Å	22.472(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
ρ _{calc} g/cm ³	1.411
Índice de correlación Final [I>2σ(I)]	6.70

Las gráficas de huellas dactilares bidimensionales para las interacciones más significativas de WAMFIA, se muestran en la fig. 12, donde se observan las interacciones O...H/H...O (fig.12(a)), con picos muy definidos, evidenciando contactos de hidrogeno fuertes, para las demás contribuciones a la superficie total, no se observan picos definidos, por tanto esta es una de las diferencias principales



entre AEHDB y WAMFIA, ya que en AEHDB, los contactos H...H, son débiles pero se puede observar el pico en las huellas dactilares (fig.11(c)), mientras que para WAMFIA esto no ocurre (fig.12(b)).

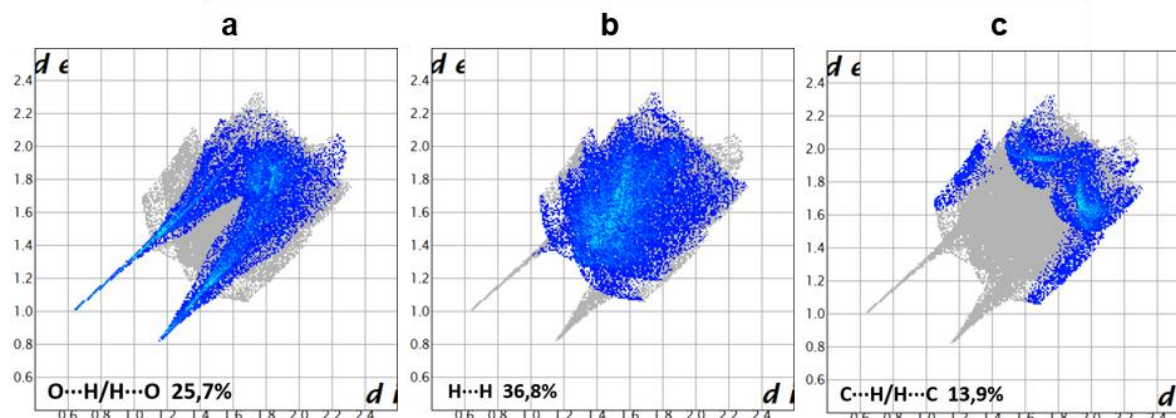


Fig. 12. Diagrama de huellas dactilares más representativas para el compuesto WAMFIA

Análisis de interacciones energéticas

Las energías de interacción son calculadas con precisión, entre una molécula central de la unidad asimétrica, con cada una de las moléculas vecinas, para obtener la interpretación supramolecular de las interacciones presentes, las cuales llevan a la formación del cristal y sus redes energéticas.¹³ Estas energías se expresan en términos de energía electrostática (E_{ele}), polarización (E_{pol}), dispersión (E_{dis}) y repulsión (E_{rep}).³⁸

Las energías de interacción calculadas a un nivel de teoría HF/3-21G para el compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico, se presentan en la tabla 5, donde N es el número de moléculas que comparten la misma simetría y energías de interacción equivalentes y R es la distancia entre los centroides moleculares (posición atómica media) en Å. Las energías para un grupo de moléculas alrededor de una molécula seleccionada, se calculan en un radio de 3,8 Å, el cual es apropiado para la mayoría de cristales orgánicos.³⁹

Tabla 5. Energías de interacción calculadas para la formación del cristal por HF/3-21G

	N	R	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
	1	3,97	14,3	-3,8	-57.5	18,7	-24,6
	1	4,58	-8,3	-2,1	-41.6	14,4	-35,6
	1	12,91	-1,7	-1,4	-6,1	4,6	-4,5
	1	8,24	-1,6	-0,4	-0,6	0,0	-2,5
	1	6,09	-1,4	-0,1	-0,1	0,0	-1,5
	1	9,36	-3,9	-0,3	-1,4	0,0	-5,4
	2	13,15	2,2	-0,5	-3,2	0,4	-0,6
	1	8,13	-2,3	-0,1	-0,4	0,0	-2,8
	1	10,59	-2,3	-0,1	-0,4	0,0	-2,8
	1	9,36	-0,2	-0,0	-0,0	0,0	-0,2
	1	9,79	0,5	-0,1	-0,2	0,0	0,3
	1	12,95	-4,4	-1,2	-5,3	3,4	-7,3



Los factores de escala de las densidades electrónicas para el modelo usado (HF/3-21G) son: E_{ele} : 1.019, E_{pol} : 0,651, E_{dis} : 0.901 y E_{rep} : 0.811. Se usa un color para ayudar en la identificación de la energía de interacción de cada molécula en particular con la molécula central (tabla 5 y fig.13).

La energía total más alta de interacción es -35,6 kJ/mol, entre la molécula de la unidad asimétrica y la molécula naranja al costado (fig.13), donde la mayor contribución se da en términos de energía de dispersión (-41,6 kJ/mol), seguida de una baja energía electrostática (-8,3 kJ/mol). La primera interacción energética se debe a contactos débiles de van Der Waals y la segunda a posibles contacto dipolo-dipolo.

La segunda interacción más fuerte tiene una energía E_{tot} : -24,6 kJ/mol, la cual tiene la interacción de energía de dispersión más alta de todas las energías calculadas E_{dis} : -57,5 kJ/mol, consecuencia de los contactos tipo H...H, tal como se observó anteriormente en las huellas dactilares donde las contribuciones predominantes provenían de contactos tipo H...H. Cabe anotar que en ambos casos, los valores de energía de repulsión están entre 14-18 kJ/mol, los cuales afectan la estabilidad del empaquetamiento cristalino.

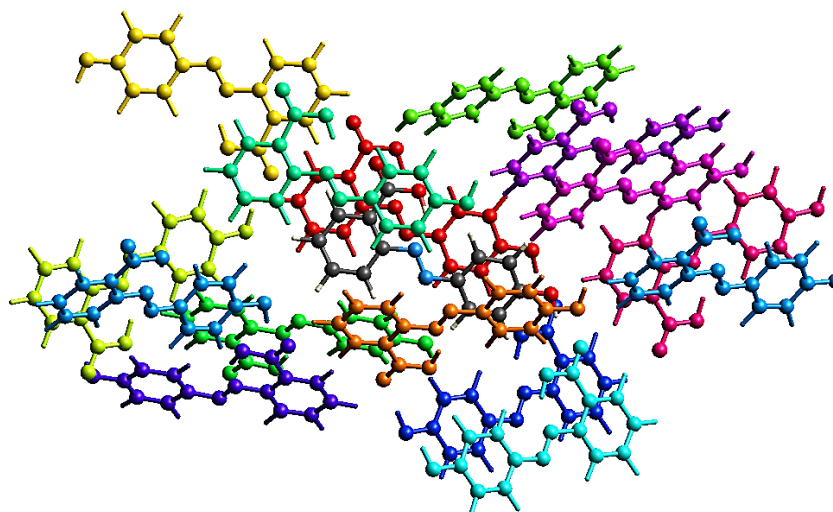


Fig.13. Diagrama de redes de interacciones energéticas

La red de energías vecinas más cercanas muestra las interacciones intermoleculares en un cristal, mediante un marco de cilindros cuyo ancho es proporcional a la fuerza de la interacción,⁴⁰ los cilindros que componen el marco representan las fortalezas en el empaquetamiento molecular. Para el compuesto de estudio se tiene que las interacciones que más contribuyen en el empaquetamiento cristalino son las de dispersión (fig.14 (b)), seguidas de enlaces de hidrogeno; confirmadas por los porcentajes calculados en las huellas dactilares, donde la principal contribución a la superficie general se da por los contactos débiles de H...H.

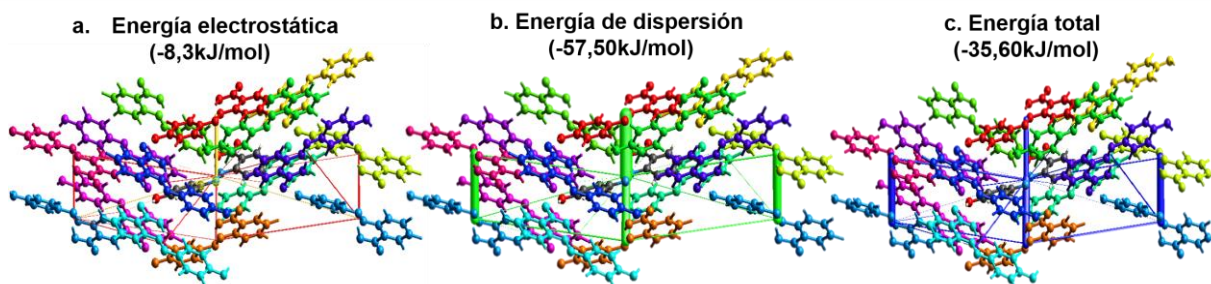


Fig.14. Marcos energéticos para la estructura cristalina de ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico

CONCLUSIONES

El compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico cristaliza en el sistema ortorrómbico con parámetros de celda de 22,021 (90) Å, 16,567 (59) Å, 25,555 (140) Å; para a, b y c respectivamente, con todos sus ángulos α , β , y γ igual a 90° y su correspondiente grupo espacial (*Pbca*). En la unidad simétrica se encontraron cuatro moléculas con características de conformeros, ya que se puede evidenciar sus diferencias estructurales, como el ángulo formado entre los planos que pasan por los anillos el cual es diferentes para cada una de ellas. Otra diferencia observada entre los conformeros está en las gráficas de huellas dactilares bidimensionales, observando diferentes porcentajes de contribución en todos sus tipos de contactos.

Desde el punto de vista del empaquetamiento cristalino, a lo largo de la dirección [010], se observó la formación de hélices beta por medio de interacciones de hidrogeno que se dan en la dirección [100], entre los conformeros I y III y entre los conformeros II y IV. Las cadenas de las hélices presentan interacciones de puente de hidrogeno entre ellas en la dirección [001]......

La validación de los datos en el software Platón, mostró una alerta principal tipo A, debido al alto valor obtenido del R_{int} (0,407), ya que los datos usados para el análisis pueden ser de un cristal de baja calidad o pueden existir problemas con el tratamiento de los datos

Con las superficies de Hirshfeld y las redes de interacciones energéticas tridimensionales, se determinó que las interacciones responsables del empaquetamiento cristalino son principalmente interacciones de dispersión, seguidas de enlaces de hidrogeno.

Se logró alcanzar conocimientos básicos en el área de cristalografía, elucidación estructural, tratamiento de datos y química supramolecular; obteniendo un análisis cristalográfico y supramolecular para un compuesto orgánico.

PROYECCIONES Y RECOMENDACIONES

Realizar nuevos experimentos de la síntesis del compuesto azobenzoico con el objetivo de obtener cristales de mejor calidad y por consiguiente una mejor recogida de los datos durante el experimento de difracción de rayos X

Llevar a cabo ensayos en el laboratorio tales como el estudio de isomerización del compuesto, acoplamiento con metales para generar un compuesto coordinación, o con moléculas biológicas,



entre otros ensayos, con el fin de buscar nuevas aplicaciones del compuesto ácido 2-(E)-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico

REFERENCIAS

- (1) Molčanov, K.; Stilinovič, V. Chemical Crystallography before X-Ray Diffraction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (3), 638–652. <https://doi.org/10.1002/anie.201301319>.
- (2) Mendoza, M. C. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica Doctorado En Biología Molecular, INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C., 2015.
- (3) Cortés Hernández, H. F.; Martínez Yépes, P. N.; Valencia Sánchez, H. A. *Fundamentos de Cristalografía*; Elizcom S.A.S pag 79-83: Colombia, 2006.
- (4) Martinez Ripoll, M. Cristalografía <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>.
- (5) Charles, K. *Introducción a La Física Del Estado Sólido*, reimpresa.; Reverte, Ed.; 1995.
- (6) Blumenthal, J. A.; Surwit, R. S. *Encyclopedia of Behavioral Medicine*; Gellman, M. D., Turner, J. R., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1005-9>.
- (7) Zhuang, W.-R.; Wang, Y.; Cui, P.-F.; Xing, L.; Lee, J.; Kim, D.; Jiang, H.-L.; Oh, Y.-K. Applications of π - π Stacking Interactions in the Design of Drug-Delivery Systems. *J. Control. Release* **2019**, 294, 311–326. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.12.014>.
- (8) Gumus, I.; Solmaz, U.; Binzet, G.; Keskin, E.; Arslan, B.; Arslan, H. Hirshfeld Surface Analyses and Crystal Structures of Supramolecular Self-Assembly Thiourea Derivatives Directed by Non-Covalent Interactions. *J. Mol. Struct.* **2018**, 1157, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.017>.
- (9) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry: Echegoyen Appointed / Organic Chemistry: Curran Honored / Organic Chemistry: Huisgen Honored*; 2009; Vol. 45. <https://doi.org/10.1002/anie.200602363>.
- (10) Dünkel, L. *Fundamentals of Crystallography*; 1997; Vol. 198. https://doi.org/10.1524/zpch.1997.198.Part_1_2.273.
- (11) Shmueli, U. SPGGGEN: A Computer Program for Retrieval of Space-Group Information in Several Settings and Generator-Containing Space-Group Symbols. *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49 (4), 1370–1376. <https://doi.org/10.1107/S1600576716007330>.
- (12) Carmona-Vargas, C.; Ellena, J.; D'Vries, R.; Chaur, M. When Serendipity Knocks on the Door: Synthesis and Physicochemical Characterization of 7-Chloro-2,3-Dihydro-5H-Thiazolo[3,2-a]Pyrimidin-5-One. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, 00 (00), 1–8. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190043>.
- (13) McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, No. 37, 3814–3816. <https://doi.org/10.1039/b704980c>.
- (14) Lehn, J.-M. Towards Complex Matter: Supramolecular Chemistry and Self-Organization. *Eur. Rev.* **2009**, 17 (2), 263–280. <https://doi.org/10.1017/s1062798709000805>.
- (15) Gordillo, M. A.; Soto-Monsalve, M.; Gutiérrez, G.; D'Vries, R. F.; Chaur, M. N. Theoretical and Experimental Comparative Study of a Derivative from 2-Pyridinecarboxaldehyde Which Exhibits Configurational Dynamics. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1119, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.055>.
- (16) Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, ilustrada.; John Wiley & Sons, Ed.; 2003.
- (17) Farrera, J. A.; Canal, I.; Hidalgo-Fernández, P.; Pérez-García, M. L.; Huertas, O.; Luque, F. J. Towards a Tunable Tautomeric Switch in Azobenzene Biomimetics: Implications for the



- Binding Affinity of 2-(4'-Hydroxyphenylazo)Benzoic Acid to Streptavidin. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, 14 (7), 2277–2285. <https://doi.org/10.1002/chem.200701407>.
- (18) Green, N. M. Advances in Protein Chemistry Volume 29. *Adv. Protein Chem.* **1975**, 29, 85–133. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60411-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60411-8).
 - (19) Natansohn, A.; Rochon, P. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (11), 4139–4176. <https://doi.org/10.1021/cr970155y>.
 - (20) Loudwig, S.; Bayley, H. Photoisomerization of an Individual Azobenzene Molecule in Water: An on-off Switch Triggered by Light at a Fixed Wavelength. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (38), 12404–12405. <https://doi.org/10.1021/ja0642818>.
 - (21) CrysAlisPro. Agilent Technologies Ltd. Yarnton, Oxfordshire, England. 2014.
 - (22) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, 71 (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
 - (23) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42 (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>.
 - (24) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71 (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>.
 - (25) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41 (2), 466–470. <https://doi.org/10.1107/s0021889807067908>.
 - (26) Spek, A. L. Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36 (1), 7–13. <https://doi.org/10.1107/s0021889802022112>.
 - (27) Turner, M.; McKinnon, J.; Wolff, S.; Grimwood, D.; Spackman, P.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. CrystalExplore17. *Univ. West. Aust.* **2017**.
 - (28) Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J. Tonto: A Fortran Based Object-Oriented System for Quantum Chemistry and Crystallography. *Lect. Notes Comput. Sci. (including Subser. Lect. Notes Artif. Intell. Lect. Notes Bioinformatics)* **2003**, 2660, 142–151. https://doi.org/10.1007/3-540-44864-0_15.
 - (29) Sheldrick, G. . *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.
 - (30) Ruf, M.; Noll, B. . SC-XRD 503: Intrinsic Phasing–Advanced Structure Solution in APEX2. *Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.* **2014**.
 - (31) Ramadhar, T. R.; Zheng, S. L.; Chen, Y. S.; Clardy, J. Analysis of Rapidly Synthesized Guest-Filled Porous Complexes with Synchrotron Radiation: Practical Guidelines for the Crystalline Sponge Method. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, 71 (1), 46–58. <https://doi.org/10.1107/S2053273314019573>.
 - (32) Ladd, Mark, Palmer, R. *By X-Ray Crystallography Second Edition*, 2nd ed.; New York, 1985. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7939-7>.
 - (33) Muller, P.; Herbst-Irmer, R.; Spek, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R. Crystal Structure Refinement. In *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL* Peter; Muller, P., Ed.; Oxford NewYork, 2005; pp 26–37.
 - (34) CheckCIF/PLATON (Basic Structural Check). 2019.
 - (35) Tan, S. L.; Jotani, M.; Tiekink, E. R. T. Utilizing Hirshfeld Surface Calculations, Non-Covalent Interaction (NCI) Plots and the Calculation of Interaction Energies in the Analysis of Molecular Packing. *Research Communications.* **2019**, 308–318. <https://doi.org/10.1107/S2056989019001129>.
 - (36) The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
 - (37) Huifen, Q.; Wei, H. Molecular and Crystal Structures of Two Matrices for MALDI-TOF-MS: 2-



- (4-Hydroxyphenylazo)Benzoic Acid and 3,5-Dimethoxy-4-Hydroxycinnamic Acid. **2005**, 1–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.001>.
- (38) Turner, M. J.; Grabowsky, S.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Accurate and Efficient Model Energies for Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (24), 4249–4255. <https://doi.org/10.1021/jz502271c>.
- (39) Gavezzotti, A. Calculation of Lattice Energies of Organic Crystals: The PIXEL Integration Method in Comparison with More Traditional Methods. *Zeitschrift fur Krist.* **2005**, 220 (5–6), 499–510. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.499.65063>.
- (40) Turner, M. J.; Thomas, S. P.; Shi, M. W.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Energy Frameworks: Insights into Interaction Anisotropy and the Mechanical Properties of Molecular Crystals. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (18), 3735–3738. <https://doi.org/10.1039/C4CC09074H>.

ANEXOS

Tabla 1- Enlaces de hidrogeno (Å, °)

Tipo de contacto	Distancia de enlace			Angulo
O2 -- H2 .. N1	0.8200	1.7500	2.495(10)	150
O3 -- H3 ... O7	0.8200	1.9900	2.769(10)	159.00
O5 -- H5 .. N3	0.8200	1.7900	2.543(8)	152.00
O6 -- H6 .. O10	0.8200	1.9900	2.784(10)	164.00
O8 -- H8 .. N5	0.8200	1.8500	2.559(9)	144.00
O9 -- H9 .. O1	0.8200	2.0200	2.799(10)	159.00
O11 -- H11 .. N7	0.8200	1.7500	2.518(11)	155.00
O12 -- H12 .. O4	0.8200	1.9800	2.793(10)	169.00
C16 -- H16 .. O4	0.9300	2.4500	2.783(12)	101.00
C23 -- H23 .. O11	0.9300	2.3800	3.281(13)	163.00
C29 -- H29 .. O7	0.9300	2.4600	2.782(14)	100.00
C30 -- H30 .. O6	0.9300	2.5800	3.422(13)	150.00
C38 -- H38 .. O2	0.9300	2.5800	3.353(12)	141.00
C42 -- H42 .. O10	0.9300	2.4500	2.778(13)	101.00



VALIDACION DE LA ESTRUCTURA

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) shelxs97

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: shelxs97

Bond precision: C-C = 0.0154 Å Wavelength=0.71070
Cell: a=22.02100 b=16.56700 c=25.55500
alpha=90 beta=90 gamma=90
Temperature: 298 K

	Calculated	Reported
Volume	9323.024	9323
Space group	P b c a	P b c a
Hall group	-P 2ac 2ab	-P 2ac 2ab
Moiety formula	C13 H10 N2 O3	C13 H10 N2 O3
Sum formula	C13 H10 N2 O3	C13 H10 N2 O3
Mr	242.23	242.23
Dx, g cm ⁻³	1.381	1.381
Z	32	32
Mu (mm ⁻¹)	0.100	0.100
F000	4032.0	4032.0
F000'	4034.03	
h, k, lmax	26, 19, 30	26, 19, 30
Nref	8211	8196
Tmin, Tmax	0.992, 0.995	
Tmin'	0.985	

Correction method= Not given

Data completeness= 0.998 Theta(max)= 24.996

R(reflections)= 0.0996(1645) wR2(reflections)= 0.3501(8196)

S = 0.884 Npar= 657

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name ALERT alert-type alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.



Alert level A

RINTA01_ALERT_3 A The value of Rint is greater than 0.25
Rint given 0.407
PLAT020_ALERT_3 A The Value of Rint is Greater Than 0.12 0.407 Report
PLAT026_ALERT_3 A Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low .. 20% Check

Alert level B

PLAT340_ALERT_3 B Low Bond Precision on C-C Bonds 0.0154 Ang.
PLAT910_ALERT_3 B Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 13 Note

Alert level C

PLAT052_ALERT_1 C Info on Absorption Correction Method Not Given Please Do !
PLAT084_ALERT_3 C High wR2 Value (i.e. > 0.25) 0.35 Report
PLAT141_ALERT_4 C s.u. on a - Axis Small or Missing 0.00000 Ang.
PLAT142_ALERT_4 C s.u. on b - Axis Small or Missing 0.00000 Ang.
PLAT143_ALERT_4 C s.u. on c - Axis Small or Missing 0.00000 Ang.
PLAT151_ALERT_1 C No s.u. (esd) Given on Volume Please Do !
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference O1 --C1 . 0.16 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C2 --C3 . 0.18 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C2 --C7 . 0.22 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference O4 --C14 . 0.17 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference O5 --C14 . 0.19 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference O6 --C24 . 0.18 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference N4 --C21 . 0.18 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C14 --C15 . 0.20 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C17 --C18 . 0.17 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C21 --C22 . 0.18 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C23 --C24 . 0.16 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C24 --C25 . 0.17 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference N6 --C34 . 0.16 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C41 --C42 . 0.16 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C45 --C46 . 0.18 Ang.
PLAT234_ALERT_4 C Large Hirshfeld Difference C51 --C52 . 0.20 Ang.
PLAT242_ALERT_2 C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C2 Check
PLAT242_ALERT_2 C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C24 Check
PLAT260_ALERT_2 C Large Average Ueq of Residue Including O1 0.107 Check
PLAT260_ALERT_2 C Large Average Ueq of Residue Including O7 0.103 Check
PLAT260_ALERT_2 C Large Average Ueq of Residue Including O10 0.103 Check
PLAT334_ALERT_2 C Small Aver. Benzene C-C Dist C34 -C39 1.36 Ang.
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 102.761 Check
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 2.707 Check
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 24.385 Check
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 8.583 Check
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 2.995 Check
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 5.949 Check
PLAT906_ALERT_3 C Large K Value in the Analysis of Variance 2.186 Check
PLAT911_ALERT_3 C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.595 3 Report
PLAT978_ALERT_2 C Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

Alert level G

PLAT007_ALERT_5 G Number of Unrefined Donor-H Atoms 8 Report
PLAT072_ALERT_2 G SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large 0.14 Report
PLAT908_ALERT_2 G Max. Perc. Data with I > 2*s(I) per Res.Shell . 69.79% Note

3 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
2 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
37 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight



3 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

9 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

14 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low

19 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion

1 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 07/08/2019; check.def file version of 30/07/2019



BUSQUEDA EN LA BASE DE DATOS CCDC

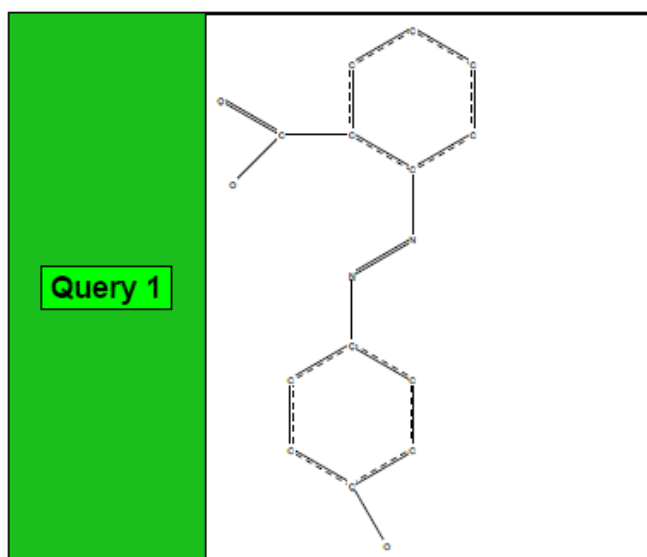
Search Overview

Search: search1
Date/Time done: Wed Dec 05 17:27:07 2018
Database(s): CSD version 5.39 updates (Nov 2017)
 CSD version 5.39 (November 2017)
 CSD version 5.39 (November 2017)
 CSD version 5.39 updates (Feb 2018)
 CSD version 5.39 updates (May 2018)
 CSD version 5.39 updates (Aug 2018)
Restriction Info: No refcode restrictions applied
Filters: None
Percentage Completed: 100%
Number of Hits: 35

Single query used. Search found structures that:

match

Query 1



WAMFIA

Reference: Hufen Qian, Wei Huang (2005) *J.Mol.Struct.* 743,191
Formula: C₁₃H₁₀N₂O₅H₂O
Compound Name: 2-(4-Hydroxyphenyl)azo)benzoic acid monohydrate
Space Group: P212121 Cell: a 3.775(1) b 14.438(3) c 22.472(5)
Space Group No.: 19 (A₁) α 90.00 β 90.00 γ 90.00
R-Factor (%): 6.70 **Temperature(K)**: 293 **Density(g/cm³)**: 1.411

