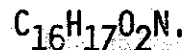


ESTRUCTURA CRISTALINA DE P-DIMETILAMINO BENZOINA



F. Fajardo
Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

Yu. F. Shepelev; A.E. Laptin
Instituto de Química de los Silicatos AC-URSS, Leningrado

R. Pomés
Academia de Ciencias de Cuba

RESUMEN

Se describe el resultado de la investigación de la estructura cristalina del p-dimetilaminobenzoina*, utilizando difracción de rayos X. Los parámetros de la celda elemental son: $a = 7,72$, $b = 28,12$, $c = 6,135$ Å, $\beta = 101,43^\circ$, simetría monoclinica y grupo espacial $P2_1/c$.

Midiéndose 960 $F(hkl)$ no nulas y obteniéndose un valor de $R = 3,1\%$.

Se usaron los métodos directos para la determinación y se reportan las distancias y ángulos interatómicos.

ABSTRACT

It reports the investigation of the crystal structure of the p-dimethylaminobenzoin* using X-Ray diffraction.

* Según nomenclatura IUPAC: 1-(4-dimetilaminofenil)-2-fenil-2-hidroxietanona.

The parameters of the unit cell are; $a = 7,72$,
 $b = 28,12$, $c = 6,135 \text{ \AA}$, $\beta = 101,43^\circ$, monoclinic system
and space group $P2_1/c$, with measurement 960 F(hkl)
different of zero and final R-factor 3,1 %.

The direct method was used for the determination and
reported the interatomic distances and angles.

INTRODUCCIÓN

Para la síntesis de este producto se utilizó el método
de la condensación benzoínica /1,2/.

Se mezclaron cantidades equimolares (0,1 mol) de ben-
zaldehído y paradimetilbenzaldehído purificado en 11,6 ml
de etanol y 36 ml de agua destilada, posteriormente se
calentó hasta la ebullición añadiéndose 1 gr. de KNC
disuelto en 5 ml de agua destilada /3/; la mezcla se
agitó constantemente durante esta adición (aproximadamen-
te 3 horas), reflujiéndose posteriormente durante 25 mi-
nutos y se neutralizó con ácido acético glacial y se
guardó en frío durante 12 horas, precipitándose un sólido
marrón que se recristalizó en etanol obteniéndose un pol-
vo cristalino de color amarillo claro.

Los monocristales para la investigación se obtuvieron
mediante la técnica de disolución y evaporación lenta. Se
preparó una solución alcohólica a 50°C la cual se mantuvo
durante 17 días a temperatura ambiente en el interior de

una desecadora y en ausencia de luz, con lo cual se
consiguieron un conjunto de monocristales en forma de
agujas semitransparentes de sección cuasicilíndrica.

Materiales, Métodos y Resultados

Para la determinación de la estructura cristalina
con ayuda de un microscopio estereoscópico, se seleccio-
nó una "aguja" monocristalina de dimensiones $0,1 \times 0,05$
 $\times 0,2$ aproximadamente, la misma se orientó de forma que
el eje de la aguja fuera paralelo al eje de la cabeza
geométrica y este a su vez perpendicular al plano del
difractómetro manual de rayos X /4/ que se utilizó para
la determinación de la simonía y los parámetros crista-
lográficos de la celda elemental, obteniéndose que la
simetría es monoclinica y los parámetros:

$$a = 7,720 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b = 28,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 6,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 101,430 \pm 0,001^\circ$$

En la computadora M-400 de dirección, se calcularon
las posiciones del contador y del cristal para el regis-
tro de los máximos de difracción, después de lo cual se
analizaron la existencia de reflexiones con conteos no
nulos, lo que permitió, con ayuda de las Tablas Interna-
cionales de Cristalografía /5/, determinar en forma

unívoca que el grupo espacial en que cristaliza este compuesto es el $P2_1/C$. También se calculó que en la celda elemental de este cristal centrosimétrico se ubican 4 moléculas.

Para la determinación de la estructura cristalina se utilizaron las intensidades integrales de las reflexiones de rayos X en los planos cristalinos, las mediciones se efectuaron en un difractómetro automático construido en base al manual /4/, al que se le acopló la computadora M-400, que realiza funciones de dirección del proceso de medición y que simultáneamente realiza las correcciones de los factores cinemáticos y de polarización, no siendo necesario introducir la corrección correspondiente a la absorción por su pequeño valor.

En el proceso de medición se utilizó el método de $\omega, 2\theta$ barrido con contador fijo y cristal girando, utilizando radiación de M_oK_α monocromatizada con cristal de grafito pirolítico y diafragma lo suficientemente ancho frente al contador que permitiese el registro de la intensidad del haz difractado mientras el nudo atraviesa la esfera de Ewald /6/.

En total se midieron 960 reflexiones no nulas y no equivalentes, tomándose como criterio que el conteo mínimo fuese mayor que $2f$ (siendo f el "fondo" medio para dicho intervalo angular), para considerar la reflexión no nula, con un campo difraccional $\text{sen}\theta/\lambda = 0,76 \text{ \AA}^{-1}$.

Para la determinación de los signos de los 960 $F(hkl)$ se normalizaron /7/, utilizándose los métodos directos.

El proceso de cálculo de la estructura se realizó por el sistema Rentgen-75 /8/, utilizándose el método multivariante para la determinación de los modelos y la construcción de las síntesis de Fourier con los factores normalizados $E(hkl)$.

De las 30 mejores variantes calculadas, analizando el factor R y las características cristal químicas /9/, se seleccionó una con $R = 36 \%$ y 19 átomos (sin contar los átomos de hidrógeno).

Las posiciones de los átomos se refinaron en aproximación isotrópica, lo que conllevó a demostrar que 3 átomos del modelo estaban mal determinados (hasta un factor $R = 28 \%$), posteriormente en una síntesis diferencial de Fourier se encontraron las posiciones de los 3 átomos restantes, continuándose el proceso de refinamiento hasta obtener un valor de aproximadamente $R = 8 \%$.

En otra etapa y dada la importancia de la determinación de las posiciones de los átomos de hidrógeno, así como gracias a la elevada exactitud de las mediciones de las intensidades integrales, fue posible encontrar las posiciones de los 17 átomos de hidrógeno de la molécula mediante sucesivas síntesis de Fourier y refinamiento de la estructura.

La estructura se refinó en aproximación anisotrópica, para todos los átomos, excepto los de hidrógeno que se refinaron en aproximación isotrópica, hasta un factor $R = 3,1 \%$. En el proceso de refinamiento se utilizó el método de los mínimos cuadrados y el programa a tal efecto confeccionado por Busing, Martin y Levy /10/, modificado y adaptado a la VESM-6 /11/, el sistema de pesos estadísticos de Cruickshank /12/ y los factores atómicos de los átomos neutrales /13,14/.

Las coordenadas de todos los átomos aparecen en la Tabla No. 1.

Los factores térmicos anisotrópicos de los 16 átomos de carbono, de los 2 de oxígeno y del átomo de nitrógeno, aparecen en la Tabla No. 2.

En la Tabla No. 3 aparecen los factores térmicos isotrópicos de los 17 átomos de hidrógeno.

Las distancias de enlace se presentan en la Tabla 4, y los ángulos de enlace en la Tabla No. 5, los mismos se calcularon con el programa propuesto en /15/ y modificado por Pomés, Shepelev y Smolin /11/.

El valor medio de los enlaces C-C en la estructura es de $1,412 \text{ \AA}$ que es comparable con el que se reporta por Kitaigorodskii /16,17/, así como en los enlaces C-H cuyo valor medio es $0,97 \text{ \AA}$ y C-N es de $1,414 \text{ \AA}$.

La proyección axonométrica de la estructura fue obtenida con ayuda del programa ORTEP /18/, modificado e instrumentado en la VESM-6 /11/, la cual aparece en la figura 1.

Las ecuaciones de los planos de los anillos benzoicos son:

Para el anillo benzoico con radical:

$$7,429 X - 6,842 Y - 1,901 Z = 3,643$$

Para el anillo benzoico sin radical:

$$-0,572 X + 26,688 Y + 1,931 Z = 5,307$$

El ángulo entre los planos es de $109,8^\circ$. Las desviaciones de los centros de "gravedad" de la densidad electrónica de los átomos con respecto a los planos anteriores, se dan en la Tabla No. 6.

Conclusiones

Se determinó y refinó la estructura del $C_{16}H_{17}O_2N$ hasta obtener un factor $R = 3,1 \%$.

El análisis de las distancias interatómicas, corresponde a los valores medios que se reportan en las estructuras orgánicas.

TABLA No. 1

Coordenadas de los átomos en fracciones de período.
(las desviaciones estandar de los últimos dígitos está
dada entre paréntesis.)

Átomos	X	Y	Z
C ₁	0,8342 (3)	0,10805 (8)	0,9493 (4)
C ₂	0,7609 (3)	0,01078 (8)	0,0153 (5)
C ₃	0,8732 (3)	0,15774 (8)	0,9032 (5)
C ₄	0,9336 (3)	0,19242 (8)	0,0963 (4)
C ₅	0,7608 (4)	0,07873 (9)	0,7723 (4)
C ₆	0,8668 (3)	0,08786 (8)	0,1619 (4)
C ₇	0,7237 (4)	0,03157 (9)	0,8030 (5)
C ₈	0,8342 (4)	0,04041 (9)	0,1948 (5)
C ₉	0,1997 (4)	0,17482 (8)	0,3923 (4)
C ₁₀	0,1311 (3)	0,18900 (7)	0,1767 (4)
C ₁₁	0,4945 (4)	0,18581 (9)	0,3301 (5)
C ₁₂	0,4278 (4)	0,19972 (10)	0,1132 (5)
C ₁₃	0,2335 (4)	0,05811 (11)	0,7384 (6)
O ₁	0,8619 (3)	0,17149 (6)	0,7112 (3)
O ₂	0,8808 (2)	0,23816 (6)	0,0092 (3)
N ₁	0,2736 (3)	0,03584 (7)	0,9537 (4)
C ₁₄	0,3803 (4)	0,17292 (10)	0,4672 (5)
C ₁₅	0,2469 (3)	0,20129 (8)	0,0373 (4)
C ₁₆	0,3493 (4)	0,06606 (10)	0,1385 (6)

(TABLA No. 1. Continuación)

Átomos	X	Y	Z
H ₁	0,872 (3)	0,1866 (8)	0,226 (4)
H ₂	0,202 (3)	0,2112 (7)	0,895 (4)
H ₃	0,671 (3)	0,0127 (8)	0,669 (4)
H ₄	0,461 (3)	0,0535 (9)	0,227 (5)
H ₅	0,428 (3)	0,1662 (8)	0,620 (4)
H ₆	0,504 (4)	0,2100 (9)	0,020 (5)
H ₇	0,119 (4)	0,1669 (9)	0,488 (5)
H ₈	0,860 (3)	0,0280 (8)	0,349 (4)
H ₉	0,919 (3)	0,1062 (9)	0,289 (5)
H ₁₀	0,625 (4)	0,1844 (20)	0,391 (5)
H ₁₁	0,122 (4)	0,0533 (11)	0,685 (5)
H ₁₂	0,736 (3)	0,0907 (8)	0,609 (4)
H ₁₃	0,267 (5)	0,0688 (13)	0,237 (6)
H ₁₄	0,262 (6)	0,0925 (17)	0,736 (8)
H ₁₅	0,379 (6)	0,0970 (16)	0,090 (8)
H ₁₆	0,329 (5)	0,0510 (14)	0,663 (7)
H ₁₇	0,885 (4)	0,2440 (10)	0,627 (5)

TABLA No. 2

Coefficiente del factor térmico anisotrópico de los átomos (excluyendo átomos de hidrógeno)

Los coeficientes B_{ij} están definidos por:

$$T = \exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)$$

Donde: T es el factor térmico (valores $\times 10^4$)

Átomos	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C ₁	114	8	103	2	36	- 1
C ₂	128	8	123	- 7	48	- 3
C ₃	76	9	112	2	5	1
C ₄	125	7	98	- 1	25	0
C ₅	173	8	84	- 1	25	- 2
C ₆	145	9	87	- 6	- 2	- 3
C ₇	196	9	90	- 7	13	-10
C ₈	164	10	107	- 6	18	6
C ₉	137	8	102	- 2	31	- 8
C ₁₀	93	5	103	- 4	23	- 7
C ₁₁	117	11	213	- 1	- 2	- 6
C ₁₂	115	11	241	- 6	44	- 1
C ₁₃	223	13	250	-11	57	16
O ₁	198	10	97	- 6	2	6
O ₂	178	7	206	9	18	- 2
N ₁	220	8	166	- 9	44	- 3
C ₁₄	161	12	102	2	-15	- 2
C ₁₅	135	7	115	- 1	25	3
C ₁₆	263	9	272	- 6	64	-11

TABLA No. 3

Factores térmicos isotrópicos de los átomos de hidrógeno. El coeficiente B está definido por:

$$\exp [- B \text{Sen}^2\theta/7], \text{ se expresa en } \text{Å}^2$$

Átomos	Bisot
H ₁	0,3
H ₂	-1,06
H ₃	-0,73
H ₄	2,05
H ₅	-0,25
H ₆	1,09
H ₇	0,55
H ₈	0,21
H ₉	0,75
H ₁₀	2,57
H ₁₁	3,16
H ₁₂	-0,08
H ₁₃	5,67
H ₁₄	8,20
H ₁₅	6,65
H ₁₆	9,09
H ₁₇	4,17

TABLA No. 4

Distancias interatómicas en Å

(Las desviaciones estandar de los últimos dígitos está dada entre paréntesis.)

N ₁ - C ₂	1,359 (3)	C ₈ - H ₈	0,99 (3)
N ₁ - C ₁₃	1,439 (5)	C ₉ - C ₁₀	1,383 (4)
N ₁ - C ₁₆	1,444 (4)	C ₉ - C ₁₄	1,380 (4)
O ₁ - C ₃	1,226 (4)	C ₉ - H ₇	0,96 (3)
O ₂ - C ₄	1,421 (3)	C ₁₀ - C ₁₅	1,398 (4)
O ₂ - H ₁₇	0,88 (3)	C ₁₁ - C ₁₂	1,385 (5)
C ₁ - C ₃	1,469 (3)	C ₁₁ - C ₁₄	1,382 (5)
C ₁ - C ₅	1,391 (4)	C ₁₁ - H ₁₀	1,00 (3)
C ₁ - C ₆	1,399 (4)	C ₁₂ - C ₁₅	1,382 (4)
C ₂ - C ₇	1,404 (4)	C ₁₂ - H ₆	0,90 (2)
C ₂ - C ₈	1,407 (4)	C ₁₃ - H ₁₁	0,87 (3)
C ₃ - C ₄	1,534 (4)	C ₁₃ - H ₁₄	0,99 (5)
C ₄ - C ₁₀	1,510 (4)	C ₁₃ - H ₁₆	0,96 (5)
C ₄ - H ₁	1,02 (2)	C ₁₄ - H ₅	0,96 (2)
C ₅ - C ₇	1,378 (4)	C ₁₅ - H ₂	0,92 (2)
C ₅ - H ₁₂	1,04 (3)	C ₁₆ - H ₄	0,99 (2)
C ₆ - C ₈	1,380 (4)	C ₁₆ - H ₁₃	0,96 (4)
C ₆ - H ₉	0,95 (2)	C ₁₆ - H ₁₅	0,96 (5)
C ₇ - H ₃	0,99 (2)		

TABLA No. 5

Ángulos de enlaces interatómicos en grados.

(La desviación estandar de los últimos dígitos está dada entre paréntesis.)

C ₂ - N ₁ - C ₁₃	122,4 (2)
C ₂ - N ₁ - C ₁₆	121,2 (3)
C ₁₃ - N ₁ - C ₁₆	116,4 (2)
C ₄ - O ₂ - H ₁₇	104 (1)
C ₃ - C ₁ - C ₅	118,8 (2)
C ₃ - C ₁ - C ₆	124,0 (2)
C ₅ - C ₁ - C ₆	117,2 (2)
N ₁ - C ₂ - C ₇	121,4 (2)
N ₁ - C ₂ - C ₈	121,4 (3)
C ₇ - C ₂ - C ₈	117,1 (2)
O ₁ - C ₃ - C ₁	120,4 (2)
O ₁ - C ₃ - C ₄	119,6 (2)
C ₁ - C ₃ - C ₄	119,9 (2)
O ₂ - C ₄ - C ₃	105,3 (2)
O ₂ - C ₄ - C ₁₀	112,1 (2)
O ₂ - C ₄ - H ₁	107 (1)
C ₃ - C ₄ - C ₁₀	110,1 (2)
C ₃ - C ₄ - H ₁	112 (1)
C ₁₀ - C ₄ - H ₁	109 (1)
C ₁ - C ₅ - C ₇	121,8 (3)
C ₁ - C ₅ - H ₁₂	121 (1)
C ₇ - C ₅ - H ₁₂	116 (1)

(TABLA No. 5. Continuación)

C ₁ - C ₆ - C ₈	121,6	(2)
C ₁ - C ₆ - H ₉	120	(1)
C ₈ - C ₆ - H ₉	117	(1)
C ₂ - C ₇ - C ₅	121,2	(2)
C ₂ - C ₇ - H ₃	121	(1)
C ₅ - C ₇ - H ₃	117	(1)
C ₂ - C ₈ - C ₆	120,9	(3)
C ₂ - C ₈ - H ₈	120	(1)
C ₆ - C ₈ - H ₈	118	(1)
C ₁₀ - C ₉ - C ₁₄	120,0	(3)
C ₁₀ - C ₉ - H ₇	118	(1)
C ₄ - C ₁₀ - C ₉	120,1	(2)
C ₄ - C ₁₀ - C ₁₅	120,8	(2)
C ₉ - C ₁₀ - C ₁₅	119,1	(2)
C ₁₂ - C ₁₁ - C ₁₄	119,9	(3)
C ₁₂ - C ₁₁ - H ₁₀	122	(2)
C ₁₄ - C ₁₁ - H ₁₀	119	(2)
C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₅	119,4	(3)
C ₁₁ - C ₁₂ - H ₆	118	(1)
C ₁₅ - C ₁₂ - H ₆	122	(2)
N ₁ - C ₁₃ - H ₁₁	107	(2)
N ₁ - C ₁₃ - H ₁₄	115	(2)
N ₁ - C ₁₃ - H ₁₆	107	(2)
H ₁₁ - C ₁₃ - H ₁₄	110	(3)
H ₁₁ - C ₁₃ - H ₁₆	125	(3)
H ₁₄ - C ₁₃ - H ₁₆	90	(4)

(TABLA No. 5. Continuación)

C ₉ - C ₁₄ - C ₁₁	120,8	(3)
C ₉ - C ₁₄ - H ₅	120	(1)
C ₁₁ - C ₁₄ - H ₅	118	(1)
C ₁₀ - C ₁₅ - C ₁₂	120,8	(3)
C ₁₀ - C ₁₅ - H ₂	119	(1)
C ₁₂ - C ₁₅ - H ₂	119	(1)
N ₁ - C ₁₆ - H ₄	113	(2)
N ₁ - C ₁₆ - H ₁₃	109	(2)
N ₁ - C ₁₆ - H ₁₅	112	(2)
H ₄ - C ₁₆ - H ₁₃	107	(3)
H ₄ - C ₁₆ - H ₁₅	105	(3)
H ₁₃ - C ₁₆ - H ₁₅	110	(4)

TABLA No. 6

Desviación (D) de los centros de "gravedad" de la densidad electrónica para los planos calculados.

(Signo negativo de la desviación indica que el átomo está por debajo.)

Anillo benzoico con radical		Anillo benzoico sin radical	
Átomo	D(Å) (x 10 ⁴)	Átomo	D(Å) (x 10 ⁴)
C ₂	- 101	C ₉	- 21
C ₂	- 59	C ₁₀	- 35
C ₅	- 16	C ₁₁	- 66
C ₆	138	C ₁₂	9
C ₇	96	C ₁₄	72
C ₈	- 58	C ₁₅	41

BIBLIOGRAFÍA

1. Harman, W.W. and J.B. Dickey
J. Am. Chem. Soc. 55, 1228, 1933.
2. Ide B.S. and J. Buck
The Synthesis of Benzoines, Organic Reaction,
Jhon Wiley and Sons Incorporation. Second
Edition, England, 1949.
3. Goff, S.S.
Tesis en opción al Título de Lic. en Química
Facultad de Química, Universidad de Oriente,
1980.
4. Pomes, R.
Tesis en opción al Grado de Doctor en Ciencias,
Universidad de Humboldt, Berlín, 1982.
5. International Tables for X-Ray Crystallography,
Birmingham, The Kynoch Press, England, Vol. 1,
1959.
6. James, R.W.
The optical principles of the diffraction of X-
Ray, London, G. Bell and Sons, Ltd., 1962.
7. Woolfson, M.M.
Direct Method in Crystallography, Oxford
University Press, England, 1961.
8. Andrianov, V.I.; Z. Ch. Safina; B.L. Tarnopolskii
Ch. Strukturnoi Jimii, 15, 911, 1974.
9. Andrianov, V.I.; Z. Ch. Safina; B.L. Tarnopolskii
Rentgen-75, Automatizirovannaia Sistema Programm
Ilia Raschifrouski Struktur Kristallov, Otdel
Instituta Jimicheskoi-Fiziki Akad. Nauk. SSSR,
1975.
10. Busing, W.R.; K.O. Martin and H.A. Levy
Oak Ridge National Lab. Report, ORNL-TM-305, Te-
nesse, 1962.
11. Pomés, R.; Yu. F. Shepelev.; Yu. I. Smolin
Revista Ciencias Naturales y Matemáticas, 1, No.
2, 44, 1977.
12. Cruickshank, D.J.W. and D.E. Philling
Computing Methods and the phase problems in
X-Ray Cryst. Anal., Pergamon Press, England, 1967.
13. Cromer, D.T. and J.T. Waber
Act. Cryst., 18, 104, 1965.
14. International Tables for X-Ray Crystallography, Birmi-
ghan, The Kynoch Press, England, Vol. 4, 1974.
15. Bussing, W.R.; K.O. Martin and M.A. Levy
Oak Ridge National Lab. Report ORNL-TM-306,
Tennessee, 1962.

16. Kitaigorodskii, A.I.; P.M. Zorkii; B.K. Belskii
Stroenie Organicheskovo Vechestva, Tzda Tektvo,
Nauka, Mosckva, 1980.

17. Kitaigorodskii, A.I.
Molekuliarnie Kristalli, Izdatelstvo Nauka,
Moskva, 1971.

18. Johnson, C.K.
ORTEP, A. Fortran Therman Ellipsoid Plot
Program for Crystal Structur Illustrations.,
Oak Ridge National Lab., 1965.