

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL P-DIMETILAMINO BENZO- FUROINA $C_{14}H_{15}O_3N$

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 reporta la determinación de la estructura cristalina del p-dimetilaminobenzofuroina* con fórmula química $C_{14}H_{15}O_3N$ usando difracción de rayos X.

La celda elemental posee simetría ortorrómbica con parámetros: $a = 27,83$; $b = 7,415$; $c = 5,83 \text{ \AA}$, grupo espacial $P2_12_12_1$ 727 $F(hkl)$ y $R = 3,2 \%$.

Se determinaron y refinaron las posiciones de todos los átomos incluyendo los 15 átomos de hidrógeno.

* según nomenclatura IUPAC, 1-(4-dimetilaminofenil)-2-(2-furil)-2-hidroxietanona.

ABSTRACT

It reports the crystal structure determination of p-dimethylaminobenzofuroin*, with stoichiometric composition $C_{14}H_{15}O_3N$. X-Ray diffraction was used to obtain crystal structure data.

The unit cell is orthorhombic with space group $P2_12_12_1$ and the unit cell parameters are: $a = 27,83$; $b = 7,415$; $c = 5,83 \text{ \AA}$; $727 F(hkl)$ and $R = 3,2 \%$.

The positions of all atoms, included the 15 hydrogen atoms, were determined and refined.

INTRODUCCIÓN

El producto fue sintetizado mediante el método de condensación benzoínica /1,2/. Para lo cual se mezclaron cantidades equimolares (0,1 mol) de furfural 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/, esta mezcla se agitó constantemente durante esta adición (alrededor de 3 horas) luego se reflujo durante 25 minutos y se neutralizó con ácido acético glacial y se guardó en frío durante 12 horas precipitando un sólido marrón que se cristalizó en etanol obteniéndose un polvo cristalino de color amarillo claro.

El crecimiento de los monocristales para la investigación se realizó mediante la disolución de este polvo cristalino en alcohol etílico a $T = 60^\circ\text{C}$ hasta conseguir una solución saturada; la misma se mantuvo a 40°C hasta conseguir la completa evaporación del alcohol (aproximadamente 30 horas) obteniéndose agujas (monocristalinas) de sección hexagonal y color pardo claro.

Materiales, métodos y resultados

Utilizando un microscopio estereoscópico se seleccionó un monocristal de $0,1 \times 0,2 \times 0,3 \text{ mm}$ aproximadamente en forma de aguja. La determinación de los parámetros y la singonía se efectuó utilizando un difractómetro monocristalino de rayos X manual /4/.

Los resultados de la determinación de los parámetros fue la siguiente:

$$\begin{aligned} a &= 27,83 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 7,415 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 5,831 \pm 0,001 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Mediante el análisis de las extinciones se determinó en forma unívoca que el cristal posee grupo espacial $P2_12_12_1$ (singonía ortorrómbica) /5/. Así como que en la celda elemental se ubican 4 moléculas de $C_{14}H_{15}O_3N$.

La medición de las intensidades integrales de las reflexiones de los planos cristalinos se realizó en un difractómetro automático construido en base al difrac-

tómetro manual descrito en /4/ y al que se le acopló una máquina computadora de dirección M-400 utilizándose el esquema de medición denominado del haz perpendicular con registro por capas. Para la medición se utilizó el método de ω , 2 θ barrido con contador fijo y cristal girando utilizándose radiación de M_0K_α monocromatizada con un cristal de grafito pirolítico.

Automáticamente en el proceso de medición se introdujeron las correcciones correspondientes a la polarización y al factor cinemático. En total fueron medidas 727 reflexiones no nulas y no equivalentes en un campo difraccional de $\sin \theta/\lambda = 0,704 \text{ \AA}^{-1}$, no siendo necesario introducir la corrección correspondiente a la absorción de los rayos X por su pequeño valor.

Los 727 $F^2(hkl)$ fueron normalizados con vistas a la utilización de los métodos directos de determinación de las estructuras cristalinas /6/. El proceso de cálculo de la estructura se realizó por el sistema denominado Röntgen-75 /7/ utilizándose el método multivariante para la determinación de las fases y la construcción de las síntesis de Fourier con los factores normalizados $E(hkl)$.

Para la selección del modelo de la estructura se tomaron en cuenta los factores R y las características cristaloquímicas /8/, este modelo poseía un factor R de 21 % y en él aparecían 16 átomos (de los 18 átomos que existen en posiciones no equivalentes en la celda, sin contar los 15 átomos de hidrógeno).

Se refinaron las posiciones de estos átomos, así como el factor térmico isotrópico, posteriormente se consiguió en una síntesis diferencial de Fourier encontrar las posiciones de los 2 átomos que no poseía el modelo y se alcanzó un $R = 9,6 \%$. Para el proceso de refinamiento se utilizó el método de los mínimos cuadrados y el programa de Busing, Martin y Levy /9/ modificado y adaptado para la máquina VESM-6 /10/ y el sistema de pesos estadísticos propuestos por Cruickshank /11/, así como los factores atómicos de los átomos neutrales /12,13/.

Posteriormente en la síntesis diferencial de Fourier y gracias a la alta exactitud de las mediciones de las reflexiones fue posible encontrar las posiciones de los 15 átomos de hidrógeno, cuyas coordenadas y factores térmicos isotrópicos se refinaron hasta alcanzar (con los átomos de C, O y N en aproximación anisotrópica) un factor R de 3,2 %.

Las coordenadas de todos los átomos aparecen en la tabla 1. Los factores térmicos anisotrópicos de los átomos de C, O y N aparecen en la tabla 2 y los isotrópicos de los 15 átomos de hidrógeno en la tabla 3.

Las distancias de enlace se presentan en la tabla 4 y los ángulos de enlace en la tabla 5, los mismos se calcularon con el programa propuesto en /14/ y modificado por Pomés, Shepelev y Smolin /10/.

La proyección axonométrica de la estructura fue obtenida con ayuda del programa ORTEP /15/, modificado e instrumentado en la VESM-6 /10/, la cual aparece en la figura 1.

Se procedió a calcular las ecuaciones de los planos de los anillos benzoico y furano obteniéndose:

Anillo Benzoico $- 1,832 X + 6,703 Y - 2,463 Z = - 2,771$

Anillo Furano $- 27,56 X + 0,232 Y + 0,790 Z = 19,444$

El ángulo entre estos planos es de $97,7^\circ$. 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 6.

Conclusiones

Se determinaron las posiciones de todos los átomos en el cristal con fórmula química $C_{14}H_{15}O_3N$.

Se calcularon todas las distancias y ángulos interatómicos encontrándose las mismas dentro de los límites reportados /16/.

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
N ₁	0,45502 (9)	0,4571 (4)	0,4546 (5)
C ₁	0,60360 (10)	0,4663 (4)	0,5911 (6)
C ₂	0,97871 (11)	0,4700 (5)	0,2057 (6)
O ₁	0,18678 (8)	0,3894 (4)	0,3874 (5)
C ₃	0,50302 (10)	0,4606 (4)	0,4989 (6)
C ₄	0,65492 (10)	0,4719 (4)	0,6523 (6)
C ₅	0,93003 (10)	0,4676 (5)	0,2495 (6)
C ₆	0,53678 (11)	0,3907 (5)	0,3412 (6)
O ₂	0,83160 (8)	0,4797 (4)	0,3415 (5)
C ₇	0,08024 (12)	0,4724 (6)	0,1150 (8)
O ₃	0,23802 (6)	0,0222 (4)	0,4480 (5)
C ₈	0,19239 (10)	0,0823 (4)	0,5298 (6)
C ₉	0,69165 (10)	0,2206 (4)	0,4251 (7)
C ₁₀	0,58545 (10)	0,3959 (5)	0,3865 (6)
C ₁₁	0,43598 (13)	0,3853 (6)	0,2425 (8)
C ₁₂	0,30893 (14)	0,4357 (5)	0,9694 (9)
C ₁₃	0,19773 (12)	0,3783 (6)	0,7658 (7)
C ₁₄	0,30275 (13)	0,4388 (6)	0,1979 (9)
H ₁	0,572 (2)	0,134 (1)	0,842 (9)

(TABLA No. 1. Continuación)

Átomos	X	Y	Z
H ₂	0,7012 (12)	0,171 (5)	0,077 (7)
H ₃	0,6065 (12)	0,361 (4)	0,277 (7)
H ₄	0,6864 (12)	0,487 (5)	0,325 (7)
H ₅	0,918 (2)	0,062 (9)	0,257 (7)
H ₆	0,9000 (14)	0,096 (5)	0,773 (7)
H ₇	0,4189 (13)	0,091 (5)	0,608 (7)
H ₈	0,5005 (11)	0,085 (5)	0,689 (7)
H ₉	0,4567 (14)	0,342 (6)	0,131 (9)
H ₁₀	0,5263 (11)	0,349 (4)	0,200 (7)
H ₁₁	0,2994 (14)	0,326 (7)	0,855 (8)
H ₁₂	0,607 (2)	0,051 (9)	0,958 (7)
H ₁₃	0,8122 (16)	0,172 (6)	0,704 (8)
H ₁₄	0,0563 (14)	0,487 (6)	0,652 (9)
H ₁₅	0,2552 (12)	0,028 (5)	0,563 (6)

TABLA No. 4

Distancias interatómicas en Å.

(Las desviaciones standards de los últimos dígitos están dadas entre paréntesis).

N ₁ - C ₃	1,360 (4)	C ₆ - H ₁₀	0,93 (4)
N ₁ - C ₇	1,453 (5)	C ₇ - H ₁	0,86 (5)
N ₁ - C ₁₁	1,446 (5)	C ₇ - H ₅	2,00 (6)
O ₁ - C ₉	1,371 (5)	C ₇ - H ₁₂	0,88 (6)
O ₁ - C ₁₂	1,387 (5)	C ₈ - C ₉	1,485 (5)
O ₂ - C ₄	1,219 (5)	C ₈ - H ₄	1,00 (4)
O ₃ - C ₈	1,428 (4)	C ₉ - C ₁₃	1,344 (6)
O ₃ - H ₁₅	0,83 (4)	C ₁₀ - H ₃	0,91 (4)
C ₁ - C ₄	1,473 (2)	C ₁₁ - H ₆	1,01 (4)
C ₁ - C ₅	1,403 (4)	C ₁₁ - H ₉	0,93 (5)
C ₁ - C ₁₀	1,397 (5)	C ₁₁ - H ₁₄	1,10 (4)
C ₂ - C ₃	1,405 (5)	C ₁₂ - C ₁₄	1,343 (8)
C ₂ - C ₅	1,379 (4)	C ₁₂ - H ₁₁	1,08 (5)
C ₃ - C ₆	1,413 (5)	C ₁₃ - C ₁₄	1,413 (6)
C ₄ - C ₈	1,542 (5)	C ₁₃ - H ₂	0,99 (4)
C ₆ - C ₁₀	1,381 (4)	C ₁₄ - H ₁₃	1,04 (4)

TABLA No. 5.

Ángulos de enlaces interatómicos en grados.

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

C ₃	-	N ₁	-	C ₇	122,2	(3)
C ₃	-	N ₁	-	C ₁₁	121,9	(3)
C ₇	-	N ₁	-	C ₁₁	115,8	(3)
C ₉	-	O ₁	-	C ₁₂	105,8	(3)
C ₈	-	O ₃	-	H ₁₅	102	(2)
C ₄	-	C ₁	-	C ₅	118,5	(3)
C ₄	-	C ₁	-	C ₁₀	124,6	(3)
C ₅	-	C ₁	-	C ₁₀	116,8	(3)
C ₃	-	C ₂	-	C ₅	121,2	(3)
C ₅	-	C ₂	-	H ₈	119	(2)
N ₁	-	C ₃	-	C ₂	121,7	(3)
C ₂	-	C ₃	-	C ₆	116,8	(3)
N ₁	-	C ₃	-	C ₆	121,4	(3)
O ₂	-	C ₄	-	C ₁	121,7	(3)
O ₂	-	C ₄	-	C ₈	119,5	(3)
C ₁	-	C ₄	-	C ₈	118,8	(3)
C ₁	-	C ₅	-	C ₂	121,9	(3)
C ₁	-	C ₅	-	H ₇	119	(2)
C ₂	-	C ₅	-	H ₇	117	(2)
C ₃	-	C ₆	-	C ₁₀	121,1	(3)
C ₃	-	C ₆	-	H ₁₀	119	(2)
C ₁₀	-	C ₆	-	H ₁₀	119	(2)

(TABLA No. 5. Continuación)

H ₁	-	C ₇	-	H ₅	113	(4)
H ₁	-	C ₇	-	H ₁₂	100	(5)
H ₅	-	C ₇	-	H ₁₂	116	(5)
N ₁	-	C ₇	-	H ₁	110	(3)
N ₁	-	C ₇	-	H ₅	106	(3)
N ₁	-	C ₇	-	H ₁₂	109	(4)
O ₃	-	C ₈	-	C ₄	106,8	(3)
O ₃	-	C ₈	-	C ₉	112,2	(3)
O ₃	-	C ₈	-	H ₄	105	(2)
C ₄	-	C ₈	-	C ₉	111,6	(3)
C ₄	-	C ₈	-	H ₄	109	(2)
C ₉	-	C ₈	-	H ₄	110	(2)
O ₁	-	C ₉	-	C ₁₃	110,4	(3)
O ₁	-	C ₉	-	C ₈	116,5	(3)
C ₉	-	C ₉	-	C ₁₃	133,0	(3)
C ₄	-	C ₁₀	-	C ₆	121,9	(3)
C ₁	-	C ₁₀	-	H ₃	118	(2)
C ₆	-	C ₁₀	-	H ₃	119	(2)
H ₆	-	C ₁₁	-	H ₉	127	(3)
H ₆	-	C ₁₁	-	H ₁₄	92	(3)
H ₉	-	C ₁₁	-	H ₁₄	81	(4)
N ₁	-	C ₁₁	-	H ₆	112	(2)
N ₁	-	C ₁₁	-	H ₉	120	(3)
N ₁	-	C ₁₁	-	H ₁₄	91	(2)
O ₁	-	C ₁₂	-	C ₁₄	109,7	(4)

(TABLA No. 5. Continuación)

O ₁ - C ₁₂ - H ₁₁	120	(3)
C ₁₄ - C ₁₂ - H ₁₁	126	(2)
C ₉ - C ₁₃ - C ₁₄	106,9	(4)
C ₉ - C ₁₃ - H ₂	125	(2)
C ₁₄ - C ₁₃ - H ₂	128	(2)
C ₁₂ - C ₁₄ - C ₁₃	107,2	(4)
C ₁₂ - C ₁₄ - H ₁₃	120	(2)
C ₁₃ - C ₁₄ - H ₁₃	128	(2)

TABLA No. 6

Desviación 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

$D(\text{Å}) \cdot 10^4$

C ₁	- 45
C ₂	- 26
C ₃	45
C ₅	95
C ₆	- 93
C ₁₀	24

Anillo furano

$D(\text{Å}) \cdot 10^4$

O ₁	- 50
C ₉	58
C ₁₂	12
C ₁₃	32
C ₁₄	- 62

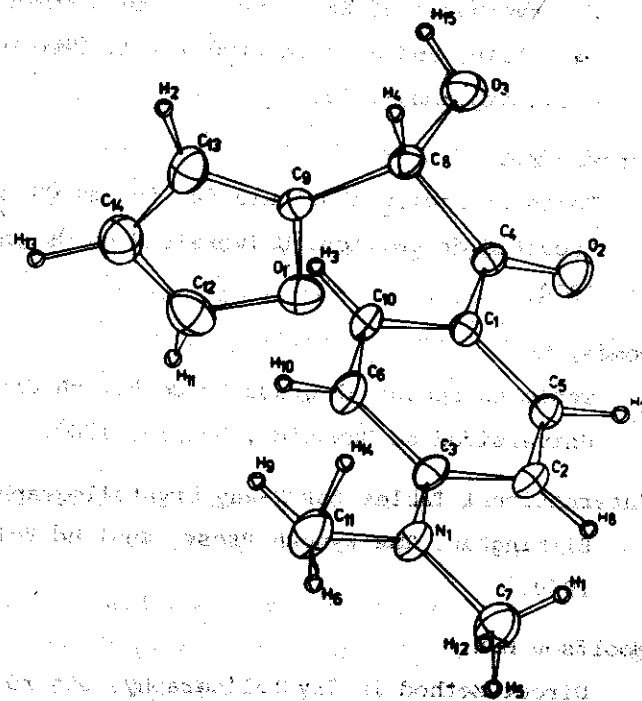


Figura 1. Proyección axonométrica de la estructura

BIBLIOGRAFÍA

1. Hartman W.W. and Dickey J.B.
J. Am Chem. Soc. 55, 1228, 1933.
2. Ide B. S. and J. Buck
The synthesis of Benzoines, Organic Reaction.
John Wiley and Sons Incorporation. Second edition, England, 1949.
3. Méndez, M.C.
Tesis en opción al título de Lic. en Química,
Facultad de Química, Universidad de Oriente,
1978.
4. Pomés, 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. Woolfson M.M.
Direct Method in Crystallography, Oxford University Press, England, 1961.
7. Andrianov, V.I.; Z.Ch. Safina; B.L. Tarnopolskii
Ch. Strukturnoi Jimii, 15, 911 1974.
8. Andrianov, V.I.; Z.Ch. Safina; B.L. Tarnopolskii
Rentgen 75, Automatizirovannaia Sistema Programm
dlia Raschifrouski Struktur Kristallov, Otdel
Instituta Jimicheskoi-Fiziki Akad Nauk SSSR, 1975.
9. Busing W.R.; K.O.X. Martin and H.A. Levy
Oak Ridge National Lab. Report, ORNL-TN-305,
Tennessee, 1962.
10. Pomés, R.; Yu. F. Shepelev; Yu. I. Smolin
Revista Ciencias Naturales y Matemáticas, 1,
No. 2, 44, 1977.
11. Cruickshank D.J.W. and D.E. Philling
Computing Methods and the phase problem in X-Ray
Cryst. Anal., Pergamon Press, England 1967.
12. Cromer, D.T. and J.T. Waber
Acta Cryst., 18, 104, 1965.
13. International Tables of X-Ray Crystallography, Birmingham The Kynoch Press, England, Vol. 4, 1974.
14. Busing, W.R.; K.O. Martin and M.A. Levy
Oak Ridge National. Lab. Report ORNL-TM-306,
Tennessee, 1962.
15. Johnson C.K.
ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot program
for crystal structure illustrations., Oak Ridge
National Lab., 1965.

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