

Estudio del enlace de hidrógeno en la P-Dimetilaminobenzofuroína cristalina

N. Sánchez, O. Calderón, Facultad de Química de la Universidad de Oriente; F. Fajardo, Facultad de Física y Matemática Universidad de Oriente; R. Pomés, Academia de Ciencias de Cuba

RESUMEN

En un monocristal de p-dimetilaminobenzofuroína, $C_{14}H_{15}O_3N$ se determina la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas, formando dímeros, a partir de las distancias interatómicas determinadas para difracción de rayos X.

Los enlaces de hidrógeno se caracterizan por las distancias interatómicas y los ángulos de enlace siguientes:

$H_{15} \dots O_2^{\circ}$	2,199 Å	\circ
$O_2 \dots O_3^{\circ}$	2,70 (5) Å	\circ
$O_3 \text{ --- } H_{15}$	0,83 (4) Å	\circ
$O_2^{\circ} \dots H_{15} \text{ --- } O_3$	154 (1)°	
$C_8 \text{ --- } O_3 \text{ --- } H_{15}$	1,03 (2)°	

Se comparan los resultados con los obtenidos por espectroscopía infrarroja en otros estados de agregación.

ABSTRACT

The existence of a hydrogen double bound, between two neighbouring molecules forming dimers, is determined in a crystal of p-dimetilaminobenzofuroin, $C_{14}H_{15}O_3N$, from the interatomic distances determined by X-rays diffraction.

The hydrogen bounds are characterized from the following interatomic distances and bound angles:

H ₁₅O ₂ ¹	2,199 Å	°
O ₂O ₃ ²	2,70 (5) Å	°
O ₃ — H ₁₅	0,83 (4) Å	°
O ₂ ¹H ₁₅ — O ₃	154 (1)°	
C ₈ — O ₃ — H ₁₅	1,03 (2)°	

The results are compared with those obtained by infrared spectroscopy in other aggregation states.

I N T R O D U C C I Ó N

Ha sido estudiado el enlace de hidrógeno intramolecular que presenta la p-dimetilaminobenzofuroína, C₁₄H₁₅O₃N, en soluciones diluidas en tetracloruro de carbono (1), así como la influencia que solventes con diferentes características tienen sobre este enlace de hidrógeno (2) a través de las bandas de absorción de la vibración de valencia de los grupos hidroxílico y cetónico.

En el estudio de la influencia del estado de agregación sobre la naturaleza y fortaleza de los enlaces de hidrógeno, resulta de importancia, la determinación de los mismos en un monocristal del compuesto puro empleando para ello los datos obtenidos en el estudio estructural por difracción de rayos X, o por otro método de difracción.

Se ha estudiado el enlace de hidrógeno en la furoína cristalina (3). El objetivo del presente trabajo es el de efectuar el estudio de los enlaces de hidrógeno en un monocristal de p-dimetilaminobenzofuroína por difracción de rayos X con vistas a su comparación con el efectuado por espectroscopía infrarroja en otros estados de agrupación.

DESARROLLO

La p-dimetilaminobenzofuroína fue sintetizada por el método de condensación benzoínica (4), para lo cual se mezclaron cantidades equimolares (0,1 mol) de furfural y p-dimetilaminobenzaldehído purificado en 11,6 mls. de etanol y 36 mls. de agua destilada, posteriormente se calentó hasta la ebullición añadiéndose 1 gr. de KNC disuelto en 5 mls. de agua destilada, esta mezcla se agitó constantemente durante esta adición, alrededor de tres horas, luego se reflujo durante 25 minutos 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 polvo cristalino de color amarillo claro.

La estructura cristalina de la p-dimetilaminobenzofuroína (5), se determinó empleando un difractómetro manual de rayos X, en un monocris

tal de 0,1 x 0,2 x 0,3 mm, hallándose que poseía simonía ortorrómbica, grupo espacial $P2_12_12_1$, que en la celda elemental se ubican cuatro moléculas con parámetros $a=27,83(1)$, $b=7,415(1)$ y $c=5,831(1)$ Å. La estructura cristalina fue refinada por el método de los mínimos cuadrados, hasta un valor $R=3,2$ %.

En el gráfico No. 1 se muestra la proyección axonométrica de una molécula según la estructura obtenida.

Para la evaluación de los posibles enlaces de hidrógeno del tipo intramolecular, se consideraron las distancias interatómicas entre el hidrógeno del grupo hidroxilo H_{15} , con el oxígeno del grupo carbonilo (O_2), con la nube π de los anillos midiendo la distancia mínima posible con los átomos de carbono más cercanos de ambos anillos ($C_1, C_{10}, C_5, C_9, C_{13}$), con el átomo de oxígeno del anillo furánico (O_1), (aunque esta posibilidad se podía descartar por la carga parcial positiva que tiene este átomo debido a la delocalización electrónica de sus electrones "P" en la nube del anillo) y al átomo de N.

Las distancias encontradas se reflejan en la tabla No. 1.

Tabla No. 1

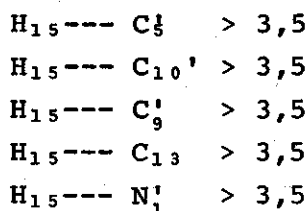
H_{15} --- O_2	3,39 Å
H_{15} --- O_1	3,44
H_{15} --- C_1	> 3,5
H_{15} --- C_5	> 3,5
H_{15} --- C_{10}	> 3,5
H_{15} --- C_9	2,57
H_{15} --- C_{13}	> 3,5
H_{15} --- N_1	> 3,5

En la evaluación del enlace de hidrógeno intermolecular se consideró la distancia entre el hidroxilo de una molécula H_{15} a los mismos puntos considerados para el enlace de hidrógeno intramolecular y al oxígeno del grupo hidroxilo en otra molécula.

Las distancias encontradas se relacionan en la tabla No. 2.

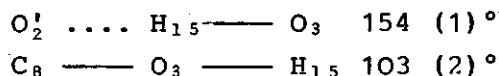
Tabla No. 2

H_{15} --- O_2'	2,199 Å
H_{15} --- O_1'	> 3,5
H_{15} --- O_3'	2,28
H_{15} --- C_1'	> 3,5



De acuerdo con estas distancias y las cargas parciales de los átomos de oxígeno en los grupos hidroxílico y cetónico, se puede establecer la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas entre los grupos hidroxilo y carbonilo. guardando correspondencia con otras distancias determinadas $O_2 \dots O_3^{\circ} 2,70(5) \text{ \AA}$; $O_3 \text{---} H_{15} 0,83 \text{ \AA}$ que corresponden para los enlaces de hidrógeno medios (6) (7).

Los ángulos de estos puentes de hidrógeno son:



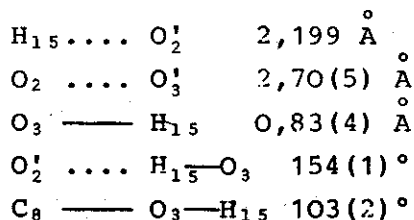
Estos valores están cercanos a los reportados en otros trabajos (8)

Los dos enlaces de hidrógeno evaluados en el monocristal presentan iguales características, siendo del tipo intermolecular soluto-soluto.

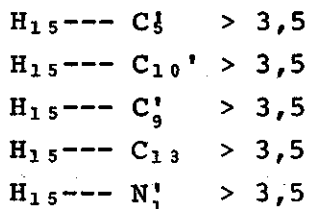
Los resultados obtenidos de los espectros infrarrojos de disoluciones sólidas y líquidas muestran que se modifica la estructura cristalina y que existen interacciones del tipo soluto-solvente e intramolecular, según la concentración y tipo de disolvente.

CONCLUSIONES

1. En un monocristal de p-dimetilaminobenzofuroína $C_{14}H_{15}O_3N$ de simetría ortorrómbica y grupo espacial $P2_12_12_1$ y cuya estructura fue determinada por las siguientes distancias interatómicas y ángulos de enlace

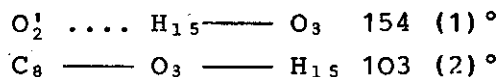


2. En las disoluciones sólidas de p-dimetilaminobenzofuroína, de acuerdo con sus espectros infrarrojos se aprecia que ocurre modificación de la estructura cristalina, con rompimiento de enlaces de hidrógeno intermolecular del tipo soluto-soluto, y en las di-



De acuerdo con estas distancias y las cargas parciales de los átomos de oxígeno en los grupos hidroxílico y cetónico, se puede establecer la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas entre los grupos hidroxilo y carbonilo, guardando correspondencia con otras distancias determinadas $O_2 \cdots O_3' 2,70(5) \text{ \AA}$; $O_3 \cdots H_{15} 0,83 \text{ \AA}$ que corresponden para los enlaces de hidrógeno medios (6) (7).

Los ángulos de estos puentes de hidrógeno son:



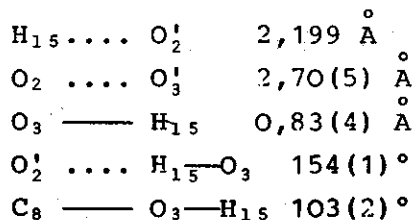
Estos valores están cercanos a los reportados en otros trabajos (8)

Los dos enlaces de hidrógeno evaluados en el monocristal presentan iguales características, siendo del tipo intermolecular soluto-soluto.

Los resultados obtenidos de los espectros infrarrojos de disoluciones sólidas y líquidas muestran que se modifica la estructura cristalina y que existen interacciones del tipo soluto-solvente e intramolecular, según la concentración y tipo de disolvente.

CONCLUSIONES

1. En un monocristal de p-dimetilaminobenzofuroína $C_{14}H_{15}O_3N$ de simetría ortorrómbica y grupo espacial $P2_12_12_1$ y cuya estructura fue determinada por las siguientes distancias interatómicas y ángulos de enlace



2. En las disoluciones sólidas de p-dimetilaminobenzofuroína, de acuerdo con sus espectros infrarrojos se aprecia que ocurre modificación de la estructura cristalina, con rompimiento de enlaces de hidrógeno intermolecular del tipo soluto-soluto, y en las di-

soluciones líquidas se forman enlaces de hidrógeno soluto-soluto, soluto-solvente e intramolecular, según las concentraciones y tipo de solvente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sánchez, N.; O. Calderón; J. Ibarra
Memoria IX Conferencia de Química. Página 69. Universidad de Oriente, 1982.
2. Sánchez, N; O. Calderón
Memoria IX Conferencia de Química. Página 89. Universidad de Oriente, 1982.
3. Sánchez, N.; F. Fajardo; O. Calderón y R. Pomés
Revista Cubana de Física. Vol. 1, No. 3, 1981.
4. Hartman, W.W.; J.B. Dickey
J. Am. Chem. Soc., 55. 1228, 1933.
5. Fajardo, F.; Yu. F. Shepelev, A. E. Laptin; R. Pomés
Revista Cubana de Física (en imprenta).
6. Sokolov, N. D.;
Nekotone Baprocí Teori Bodorodnni Sviazi, Izd. Nauka, Moskva, 1964.
7. Bokii, G. B.
Kristalofimía, Izd. Nauka, Moskva, 1971.
8. Smolin, Yu. I.; Yu. F. Shepelev; R. Pomés
Uspieji Jimii Silikatov Leningrad, 1978.

Recibido: 5/octubre/1983

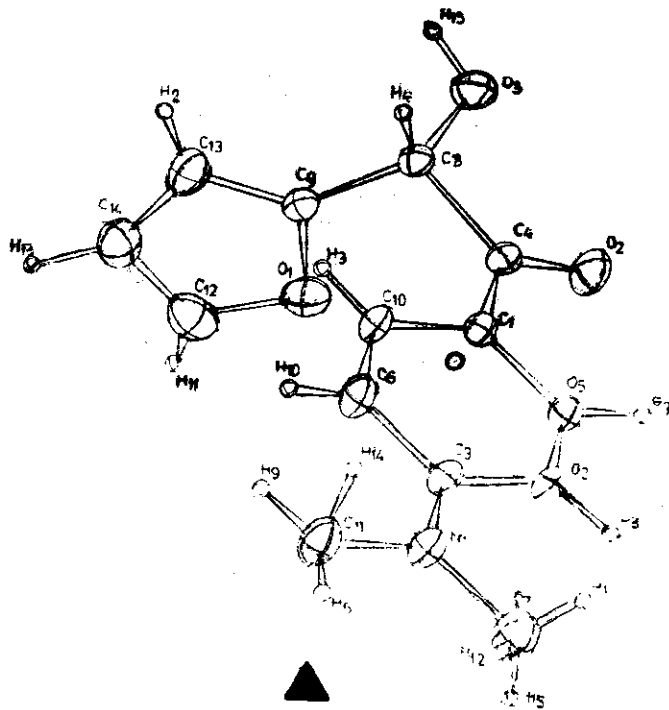


Gráfico No. 1. Proyección axonométrica de la p-dimetilaminobenzofuroína

soluciones líquidas se forman enlaces de hidrógeno soluto-soluto, soluto-solvente e intramolecular, según las concentraciones y tipo de solvente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Sánchez, N.; O. Calderón; J. Ibarra
Memoria IX Conferencia de Química. Página 69. Universidad de Oriente, 1982.
2. Sánchez, N; O. Calderón
Memoria IX Conferencia de Química. Página 89. Universidad de Oriente, 1982.
3. Sánchez, N.; F. Fajardo; O. Calderón y R. Pomés
Revista Cubana de Física. Vol. 1, No. 3, 1981.
4. Hartman, W.W.; J.B. Dickey
J. Am. Chem. Soc., 55. 1228, 1933.
5. Fajardo, F.; Yu. F. Shepelev, A. E. Laptin; R. Pomés
Revista Cubana de Física (en imprenta).
6. Sokolov, N. D.;
Nekotone Baprocí Teori Bodorodnni Sviasi, Izd. Nauka, Moskva, 1964.
7. Bokii, G. B.
Kristalofimía, Izd. Nauka, Moskva, 1971.
8. Smolin, Yu. I.; Yu. F. Shepelev; R. Pomés
Uspieji Jimii Silikatov Leningrad, 1978.

Recibido: 5/octubre/1983

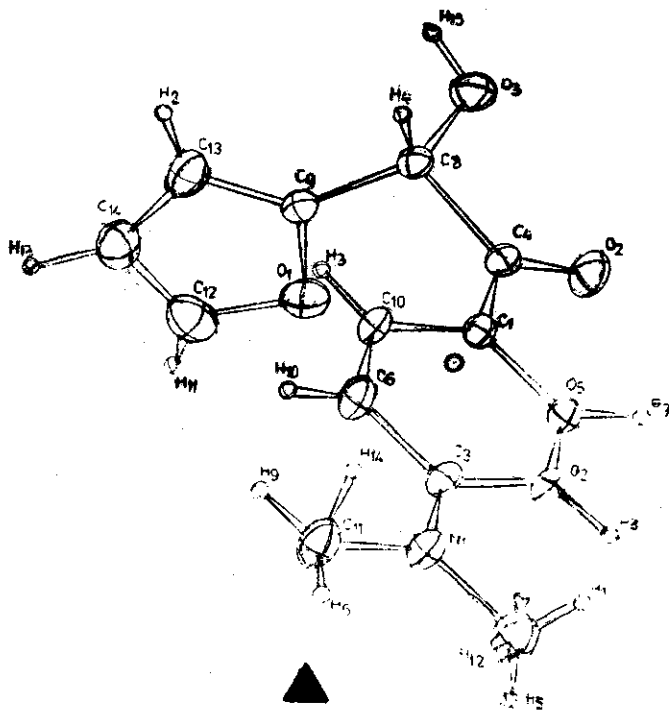


Gráfico No. 1. Proyección axonométrica de la p-dimetilaminobenzofuroína

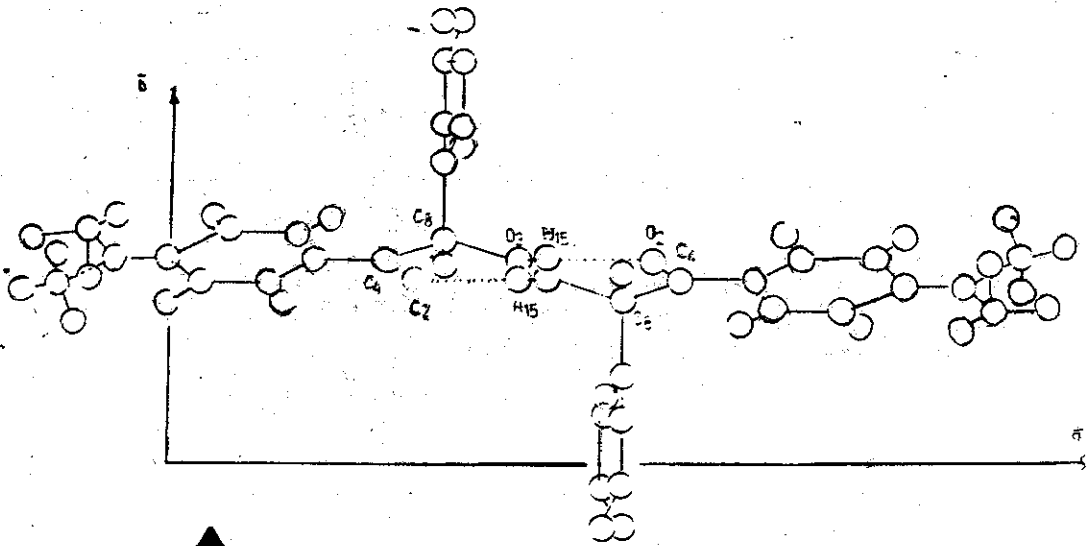


Gráfico No. 2. Proyección a lo largo del eje c de dos moléculas vecinas, donde se muestran los enlaces de hidrógeno.