

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL (2-CIANO, FURFURILIDEN) FENIL HIDRACIDA

R. Pomés Hernández y J. Duque Rodríguez *, H. Novoa de Armas**, R. Alfredo Toscano***

*Centro Nacional de Investigaciones Científicas .**Centro de Química Farmacéutica

***Instituto de Química, UNAM, México .

RESUMEN

La estructura cristalina del (2-Ciano, furfuriliden) - Fenil Hidracida ($C_{14}H_{11}N_3O_2$), con peso molecular $M_r = 253.26$, se determinó mediante métodos directos y refinó hasta un valor de $R = 0.063$, para 836 reflexiones observadas. El compuesto pertenece al sistema monoclinico con grupo espacial de simetría $P2_1/c$. Los parámetros de la celda elemental son: $a = 12.525(2)\text{Å}$, $b = 9.927(3)\text{Å}$, $c = 10.480(2)\text{Å}$, $\beta = 104.78(2)^\circ$; $V = 1259.94(9)\text{Å}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.33\text{ Mg/m}^3$. La radiación utilizada fue $Mo\ K\alpha_1$ (0.71073Å) $m = 0.86\text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 528.0$. El monocristal se obtuvo por recristalización de la muestra en etanol. Las moléculas están empaquetadas en el cristal bajo la acción de fuerzas de van der Waals, formando cadenas infinitas a lo largo de la dirección $[010]$ por la presencia de interacciones de puentes de hidrógeno ($<3.4\text{Å}$ /1/) entre los átomos $N2 \text{---} H2a \cdots O1$ ($H2a \cdots O1 = 1.96(8)\text{Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$) y $N1 \text{---} H1 \cdots N3$ ($H1 \cdots N3 = 2.33(8)\text{Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$).

ABSTRACT

The title compound, $C_{14}H_{11}N_3O_2$ with $M_r = 253.26$, is monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 12.525(2)\text{Å}$, $b = 9.927(3)\text{Å}$, $c = 10.480(2)\text{Å}$, $\beta = 104.78(2)^\circ$; $V = 1259.94(9)\text{Å}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.33\text{ Mg/m}^3$; radiation ($Mo\ K\alpha_1$) = 0.71073Å ; $m = 0.86\text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 528.0$; room temperature. Recrystallized from ethanol. The crystal structure of (2-Cyano, Furfuryliden) - Phenyl Hydracide has been determined by Direct Methods and refined to $R = 0.063$ for 836 observed reflections. The molecules in the crystal are packed under normal van der Waals forces forming infinite chains along the $[010]$ direction. Two intermolecular contacts $< 3.4\text{Å}$ /1/ have been noticed: $N2 \text{---} H2a \cdots O1$ ($H2a \cdots O1 = 1.96(8)\text{Å}$, symmetry code: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$) and $N1 \text{---} H1 \cdots N3$ ($H1 \cdots N3 = 2.33(8)\text{Å}$, symmetry code: $(1-x, 0.5+y, 1.5-z)$).

INTRODUCCIÓN

Uno de los requisitos fundamentales en los estudios de estructura-actividad es el conocimiento de la estructura tridimensional del compuesto o de la familia de compuestos bajo estudio/2/. Como parte de los estudios estructurales de familias de compuestos bioactivos/3,4 y 5/ se determinó la estructura cristalina del (2-Ciano, furfuriliden)-Fenil Hidracida, agente funguicida de amplio espectro/2/.

PARTE EXPERIMENTAL

Los cristales obtenidos por la evaporación lenta, a temperatura ambiente, de la disolución en etanol del (2-Ciano, furfuriliden) - fenil hidracida, son de color amarillo, transparentes y alargados en forma de agujas a lo largo de la dirección cristalográfica $[001]$. El tamaño del

monocristal seleccionado para la medición de las intensidades integradas de los máximos de difracción fue de $0.05 \times 0.10 \times 0.43\text{ mm}$.

Para la medición de los parámetros de la red se utilizaron 30 reflexiones independientes medidas en el intervalo $3 < 2\theta < 40$. Los parámetros de la celda fueron refinados por el método de mínimos cuadrados. Estas mediciones, al igual que la de las intensidades integradas, se hicieron en un difractor de cuatro círculos SIEMENS P3/PC, con radiación monocromática de $Mo\ K\alpha_1$ (0.71073Å). Las intensidades se registraron mediante el método de barrido $\theta/2\theta$, con $2\theta < 45$. Los índices de Miller variaron en los siguientes intervalos: $-14 < h < 14$, $-11 < k < 1$ y $-1 < l < 12$. Fueron registradas 2900 reflexiones, de las cuales 2194 resultaron independientes y 836 cumplieron con la condición de que su intensidad integrada fuese mayor que 4σ (I),

utilizándose las mismas en el proceso de determinación de la estructura y en su refinamiento. A estas mediciones se les introdujeron las correcciones correspondientes a los factores de Lorentz y polarización /6/, no así correcciones por la absorción de los rayos x en el cristal, dado su pequeño valor. Tres reflexiones de referencia fueron seleccionadas para ser medidas cada 100 observaciones con vistas a valorar la variación de las intensidades que fue inferior al 3%, ($R_{int} = 0.027$).

La estructura se determinó mediante el uso de métodos directos /7,8/, con $E > 1.2$ y un 94 % de probabilidad en la determinación de las fases. De la mejor variante se calculó la síntesis $E(x,y,z)$ a partir de la cual se obtuvieron la mayoría de los átomos de la molécula con excepción de aquellos con gran movimiento térmico y los átomos de hidrógeno, que se encontraron en sucesivas síntesis de diferencias de Fourier de la densidad electrónica $\Gamma(x,y,z)$. Los átomos no hidrógenos se refinaron mediante mínimos cuadrados en aproximación anisotrópica, y los átomos de hidrógeno en aproximación isotrópica, hasta un valor de $R = 0.063$. Para todos los cálculos se usó el sistema de programas para cálculos cristalográficos **SHELXTL PC** /9/. Para el refinamiento se utilizaron los factores de estructura (F^2), con sistema de pesos estadísticos $w = (\sigma^2(F) + 0.004151F^2)$, obteniéndose un factor de desacuerdo $wR = 0.087$, para los 207 parámetros refinados. La diferencia de densidad electrónica residual observada fue $\Gamma_{max} = 0.231 \text{ e/Å}^3$ y $\Gamma_{min} = -0.216 \text{ e/Å}^3$.

Todos los cálculos se desarrollaron en una IBM PC AT-486DX. Los gráficos se obtuvieron en una impresora laser, utilizando el programa **MOLGRAPH** /10/.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La muestra es poco soluble en agua, pero muy soluble en etanol, acetona, cloroformo, benceno y sus mezclas. La densidad experimental fue determinada por el método picnométrico, $D_m = 1.31 \text{ Mg/m}^3$ a 20°C . El compuesto cristaliza en el sistema Monoclínico; grupo espacial $P2_1/c$, siendo los parámetros cristalográficos $a = 12.525(2) \text{ Å}$, $b = 9.927(3) \text{ Å}$, $c = 10.480(2) \text{ Å}$, $\beta = 104.78(2)^\circ$; $V =$

$1259.94(9) \text{ Å}^3$; $Z = 4$; $D_x = 1.33 \text{ Mg/m}^3$. La radiación utilizada fue $\text{Mo K}\alpha 1$ (0.71073 Å); $m = 0.86 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 528.0$.

Las coordenadas atómicas de los átomos no-hidrógenos están dadas en la Tabla 1; las distancias de enlace y ángulos de enlace aparecen en la Tabla 2. Las distancias y ángulos de enlace que caracterizan los puentes de hidrógeno intermoleculares se detallan en la Tabla 3. Las coordenadas posicionales y térmicas de los átomos de hidrógeno, los factores térmicos anisotrópicos de los átomos no hidrógenos y los factores de estructura de cada reflexión medida pueden ser obtenidos a pedido en la *Base de Datos de Estructuras del CENIC* /11/ o desde el *Cambridge Structural Database* /12/.

La conformación molecular del compuesto aparece en la Figura 1, en la Figura 2 se presenta el empaquetamiento de la molécula en la celda elemental. Los átomos N(1)—H(1), de uno de los grupos amino, forman un puente de hidrógeno intermolecular con el N(3) del grupo ciano de la molécula vecina ($H1 \cdots N3 = 2.33(8) \text{ Å}$, simetría $1-x, 0.5+y, 1.5-z$), así como los átomos N(2)—H(2a) del otro grupo amino con el átomo de oxígeno O(1) del grupo carbonilo ($H2a \cdots O1 = 1.98(8) \text{ Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$), estas distancias de enlace están acordes con las de la literatura para este tipo de interacciones/13/.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del (2-Ciano, furfuralideno)-fenil hidracida, con un valor de $R = 0.063$. La molécula presenta dos puentes de hidrógeno intermoleculares entre los átomos N(1)—H(1) de uno de los grupos amino con el N(3) del grupo ciano de la molécula vecina ($H1 \cdots N3 = 2.33(8) \text{ Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$), así como los átomos de N(2)—H(2a) del segundo grupo amino con el átomo de oxígeno O(1) del grupo carbonilo ($H2a \cdots O1 = 1.98(8) \text{ Å}$, simetría: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$). No existen distancias intramoleculares, ni ángulos de enlace inusuales. Ambos anillos presentes en la estructura son planos, siendo las desviaciones de los átomos al plano que conforma cada anillo inferiores a 0.006 Å .

Tabla 1: Coordenadas ($\times 10^4$)Å y factores térmicos de los átomos (las desviaciones estándares aparecen entre paréntesis)

Átomos	x	y	z	U _{eq}
O(1)	5152 (4)	563 (5)	8038 (5)	65 (2)
O(2)	2430 (4)	2348 (6)	10532 (6)	82 (3)
N(1)	6033 (5)	2528 (6)	6848 (6)	54 (3)
N(2)	5295 (5)	2776 (7)	7627 (6)	57 (3)
N(3)	3726 (6)	4582 (8)	9283 (8)	80 (4)
C(1)	7138 (6)	2849 (7)	7434 (8)	49 (3)
C(2)	7948 (7)	2230 (9)	6931 (10)	73 (4)
C(3)	9056 (8)	2571 (12)	7415 (12)	88 (5)
C(4)	9362 (9)	3496 (14)	8389 (12)	97 (6)
C(5)	8575 (10)	4109 (11)	8876 (10)	89 (5)
C(6)	7478 (8)	3790 (9)	8417 (9)	69 (4)
C(7)	4874 (6)	1732 (8)	8145 (7)	48 (3)
C(8)	4028 (5)	2074 (7)	8895 (7)	46 (3)
C(9)	3490 (6)	1071 (9)	9327 (7)	54 (3)
C(10)	2676 (6)	1130 (8)	10046 (8)	58 (3)
C(11)	2045 (9)	177 (10)	10402 (11)	86 (5)
C(12)	1373 (8)	811 (12)	11086 (10)	88 (5)
C(13)	1633 (9)	2093 (12)	11178 (11)	89 (5)
C(14)	3840 (6)	3471 (9)	9138 (8)	55 (3)

* U equivalente isotrópico definido como un tercio de la traza del tensor U(i,j) ortogonalizado.

Tabla 2: Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y algunos ángulos de torsión del $C_{14}H_{11}N_3O_2$ (las desviaciones estándar aparecen entre paréntesis).

Distancias de enlace (Å)			
O(1) - C(7)	1.225 (9)	O(2) - C(10)	1.38 (1)
O(2) - C(13)	1.37 (1)	N(1) - N(2)	1.40 (1)
N(1) - C(1)	1.401 (9)	N(2) - C(7)	1.34 (1)
N(3) - C(14)	1.13 (1)	C(1) - C(2)	1.40 (1)
C(1) - C(6)	1.37 (1)	C(2) - C(3)	1.39 (1)
C(3) - C(4)	1.35 (2)	C(4) - C(5)	1.36 (2)
C(5) - C(6)	1.37 (2)	C(7) - C(8)	1.51 (1)
C(8) - C(9)	1.34 (1)	C(8) - C(14)	1.44 (1)
C(9) - C(10)	1.41 (1)	C(10) - C(11)	1.35 (1)
C(11) - C(12)	1.39 (2)	C(12) - C(13)	1.31 (2)

Ángulos de enlace (°)

C(10)-O(2)-C(13)	106.4(7)	N(2)-N(1)-C(1)	115.4(6)
N(1)-N(2)-C(7)	119.1(7)	N(1)-C(1)-C(2)	117.7(7)
N(1)-C(1)-C(6)	124.4(8)	C(2)-C(1)-C(6)	117.7(8)
C(1)-C(2)-C(3)	120.5(9)	C(2)-C(3)-C(4)	120.3(11)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(10)	C(4)-C(5)-C(6)	121.4(10)
C(1)-C(6)-C(5)	120.7(10)	O(1)-C(7)-N(2)	123.0(8)
O(1)-C(7)-C(8)	121.0(7)	N(2)-C(7)-C(8)	116.0(7)
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(7)	C(7)-C(8)-C(14)	118.5(7)
C(9)-C(8)-C(14)	122.3(8)	C(8)-C(9)-C(10)	129.8(8)
O(2)-C(10)-C(9)	119.6(7)	O(2)-C(10)-C(11)	108.2(8)
C(9)-C(10)-C(11)	132.3(9)	C(10)-C(11)-C(12)	107.5(9)
C(11)-C(12)-C(13)	107.8(10)	O(2)-C(13)-C(12)	110.0(10)
N(3)-C(14)-C(8)	176.3(9)		

Ángulos de torsión (°)

C13 O2 C10 C9	-179.6(0.7)	C13 O2 C10 C11	-0.4(0.9)
C10 O2 C13 C12	-1.3(1.0)	C1 N1 N2 C7	-107.4(0.7)
N2 N1 C1 C2	158.9(0.7)	N2 N1 C1 C6	-25.2(1.1)
N1 N2 C7 O1	4.5(1.0)	N1 N2 C7 C8	-176.1(0.5)
N1 C1 C2 C3	175.9(0.9)	O2 C10 C11 C12	1.7(1.0)
C6 C1 C2 C3	-0.2(1.4)	N1 C1 C6 C5	-175.6(0.8)
C2 C1 C6 C5	0.2(1.3)	C1 C2 C3 C4	0.7(1.7)
C2 C3 C4 C5	-1.1(1.9)	C3 C4 C5 C6	1.2(1.8)
C4 C5 C6 C1	-0.7(1.6)	C11 C12 C13 O2	2.3(1.1)
O1 C7 C8 C9	-7.2(1.0)	O1 C7 C8 C14	171.9(0.6)
N2 C7 C8 C9	173.4(0.6)	N2 C7 C8 C14	-7.6(0.9)
C7 C8 C9 C10	179.7(0.7)	C14 C8 C9 C10	0.7(1.1)
C7 C8 C14 N3	10.3(1.8)	C9 C8 C14 N3	-170.6(1.4)
C8 C9 C10 O2	-7.7(1.1)	C8 C9 C10 C11	173.2(0.9)
C9 C10 C11 C12	-179.1(0.8)	C10 C11 C12 C13	-2.5(1.1)

Tabla 3: Distancias, simetría y ángulos que caracterizan los puentes de hidrógeno intermoleculares en el $C_{14}H_{11}N_3O_2$.

Distancias

N(1)—H(1)···N(3)		N(2)—H(2a)···O(1)	
(1-x, 0.5+y, 1.5-z)		(1-x, 0.5+y, 1.5-z)	
N(1)···N(3)	3.20(1) Å	N(2)···O(1)	2.87(1) Å
H(1)···N(3)	2.33(8) Å	H(2a)···O(1)	1.98(8) Å
N(1)—H(1)	0.91(8) Å	N(2)—H(2a)	0.96(8) Å

Ángulos

N(1)—H(1)···N(3)	136(2)°	N(2)—H(2a)···O(1)	148(5)
------------------	---------	-------------------	--------

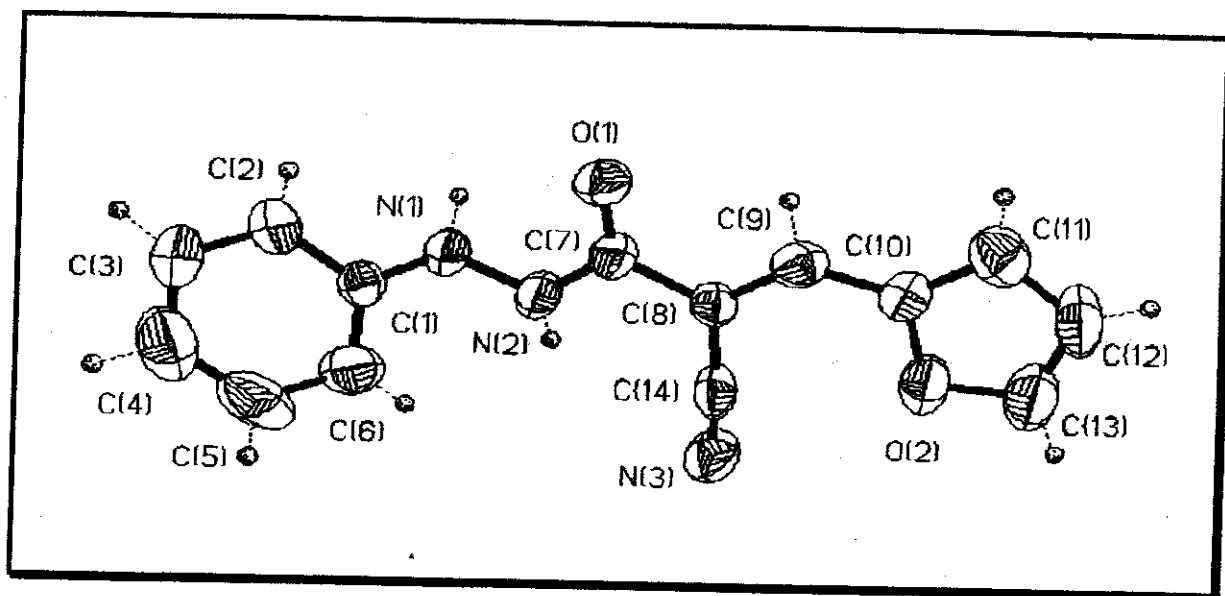


Figura 1: Conformación molecular del $C_{14}H_{17}N_3O_2$.

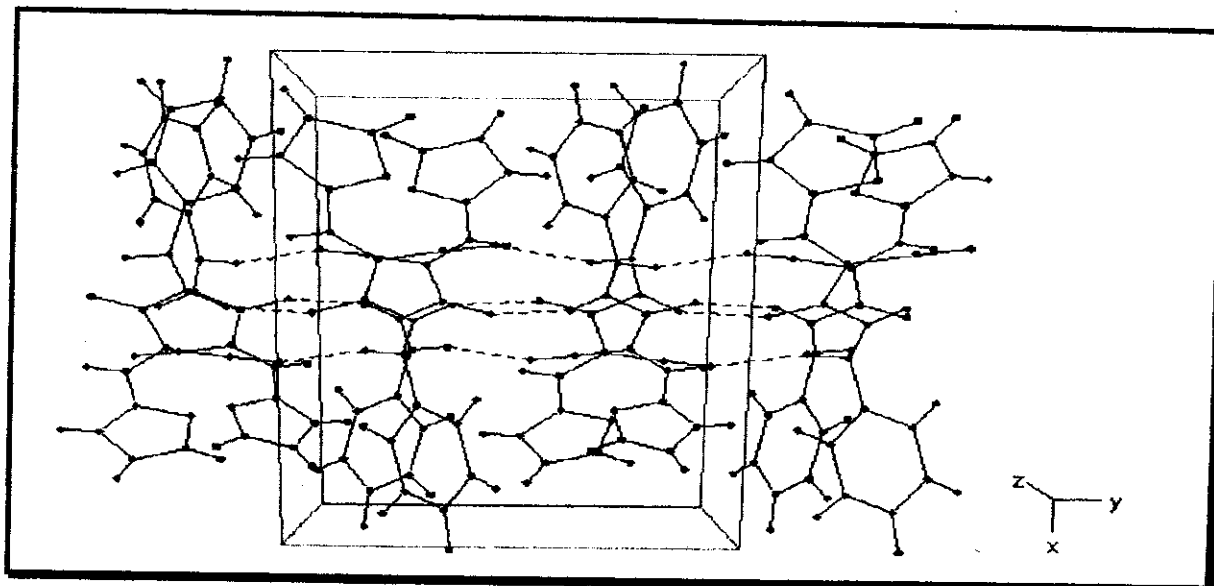


Figura 2: Empaquetamiento de la molécula en la celda elemental, con líneas de puntos se representan los puentes de hidrógeno intermoleculares.

REFERENCIAS

- Sutor, D. J., *Nature*, **195**, 68-69, (1962)
- Bartoli, R., (1985) Ph. D. Dissertation, Univ. of Villaclara. Cuba.
- Fajardo, F., Shepelev, Yu., Smolin, Yu. y Pomés, R. *Rev. Cubana de Física*, (1984), **2**, 17-24.
- Duruthy, O., Pomés, R., Fajardo, F. y Dago, A., *Rev. Ciencias Técnicas, Físicas y Matemáticas*, (1989), **8**, 27-37
- Pomés, R., Novoa, H., Duque, J., Toscano, R. A., *Acta Crystallographica* (1994); in press.
- Pomés, R., (1982), Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias. Univ. de Humboldt, Alemania.
- Hauptman, H., *Sciences*, (1986), **233**, 178
- _____ *Chemica Scripta*, (1986), **26**, 277
- SHELXTL PC**. Siemens Crystallographic Research (USA), (1992)
- Granovsky, G. I. **MOLGRAPH**, *Interactive Molecular Graphics*, Neosoft-GG (USA), (1991)
- Base de Datos de Estructuras Orgánicas, Inorgánicas y Organometálicas del CENIC*. Lab. de Difracción de Rayos-X, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. La Habana, Cuba.
- Cambridge Structural Database*. Univ. of Cambridge. U. K.
- Taylor, R., Kennard, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 5063-5070.