

ESTRUCTURA CRISTALINA DE N-ISOBUTIL, 2-CIANO, 3(5'NITROFURIL) ACRILAMIDA

R. Pomés Hernández * y J. Duque Rodríguez, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

H. Novoa de Armas, Centro de Química Farmacéutica, La Habana, Cuba

R. A. Toscano, Instituto de Química, UNAM, México

RESUMEN

El compuesto, $C_{12}H_{13}N_3O_4$, $M_r = 263.25$, triclínico, P-1, $a = 5.453(1) \text{ \AA}$, $b = 22.873(5) \text{ \AA}$, $c = 4.893(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.47(3)^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $\gamma = 86.27(3)^\circ$, $V = 603.64(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.45 \text{ Mg/m}^3$, radiación (Cu $K_{\alpha 1}$) = 1.54178 \AA , $\mu = 0.89 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 276$. La estructura del N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5' Nitrofuril) Acrilamida se determinó por métodos directos y refinada hasta alcanzar un valor final de $R = 0.086$ para 797 reflexiones observadas. Las moléculas en el cristal están empaquetadas por fuerzas de van der Waals. Dos contactos intermoleculares, C—H...O y C—H...N, $< 3.4 \text{ \AA}$ /1/ se reportan.

Palabras clave: estructura cristalina, métodos directos, componentes bioactivos, derivados furánicos.

ABSTRACT

Compound $C_{12}H_{13}N_3O_4$, $M_r = 263.25$, triclinic, P-1, $a = 5.453(1) \text{ \AA}$, $b = 22.873(5) \text{ \AA}$, $c = 4.893(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.47(3)^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $\gamma = 86.27(3)^\circ$, $V = 603.64(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.45 \text{ Mg/m}^3$, radiation (Cu $K_{\alpha 1}$) = 1.54178 \AA , $\mu = 0.89 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 276$, room temperature. The crystal structure of N-Isobutyl, 2-Cyano, 3(5' Nitrofuril) acrylamide has been determined by Direct Methods and refined to $R = 0.086$ for 797 observed reflections. The molecules in the crystal are packed at normal Van der Waals forces. Two C—H...O and C—H...N intermolecular contact $< 3.4 \text{ \AA}$ /1/ are noted.

Keywords: crystal structure, direct methods, bioactive compounds, furanic derivatives.

INTRODUCCION

Los derivados furánicos son compuestos que presentan gran interés ya que poseen un conjunto de propiedades bioactivas que posibilitan su uso como fungicidas, bactericidas, agentes farmacológicos y anticorrosivos que hacen muy variada su aplicación en la agricultura y muy especialmente en la industria médico farmacéutica /2/. Sin embargo, no existen en la literatura suficientes trabajos dedicados a estudios estructurales por difracción de rayos-X de los mismos.

En trabajos anteriores se realizaron determinaciones de estructuras cristalinas de varios de estos derivados /3,4 y 5/. En el presente trabajo se reporta la estructura cristalina del N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5'Nitrofuril) Acrilamida.

PARTE EXPERIMENTAL

Los cristales de N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5'Nitrofuril) Acrilamida son amarillos, transparentes y alargados en forma de listón a lo largo de la dirección

cristalografica [001]. El tamaño del monocristal seleccionado para la medición de las intensidades integrales de los máximos de difracción fue de $0.02 \times 0.08 \times 0.30 \text{ mm}$. Para la medición de los parámetros de la red se utilizaron 25 reflexiones independientes medidas en el intervalo $16 < 2\theta < 40$. Estas mediciones al igual que la de las intensidades integrales se realizaron en un difractómetro de cuatro círculos SIEMENS P3/PC, con radiación filtrada (filtro de Ni) Cu $K_{\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$. Las intensidades se registraron mediante el método de barrido $\theta/2\theta$ con $2\theta < 50$. Los índices de Miller se variaron en los siguientes intervalos: $0 < h < 5$, $-22 < k < 22$ y $-4 < l < 4$. Fueron registradas 1417 reflexiones de las cuales 1249 resultaron independientes y 797 cumplieron con la condición de que su intensidad integral fuese mayor que $3\sigma(I)$, utilizándose las mismas en el proceso de determinación de la estructura y su refinamiento. A estas mediciones se le introdujeron las correcciones correspondientes a los factores de Lorentz y polarización /6/ no así correcciones por la

absorción de los rayos X dado su pequeño valor. Tres reflexiones de referencia fueron seleccionadas para ser medidas cada 50 observaciones con vistas a valorar la variación de las intensidades, este parámetro fue inferior a 3 % ($R_{\text{int}} = 0.022$).

La estructura se determinó mediante el uso de los 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 de $E(x,y,z)$ a partir de la cual se obtuvo la mayoría de los átomos de la molécula con excepción de aquellos con gran movimiento térmico y los átomos de hidrógeno. Los restantes átomos y los átomos de hidrógeno 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 $R = 0.086$. Para todos los cálculos se utilizó el sistema de programas para cálculos cristalográficos **SHELXS TM Plus /9/**.

Para el refinamiento se utilizaron los factores de estructura (F^2), con sistema de pesos estadísticos $w = (\sigma^2 F + 0.0001227 F^2)^{-1}$, obteniéndose un factor de mérito $wR = 0.104$, para los 167 parámetros refinados. La diferencia de densidad electrónica residual observada es $\Gamma_{\text{max}} = 0.31e/\text{Å}^3$ y $\Gamma_{\text{min}} = -0.22e/\text{Å}^3$. Todos los cálculos se desarrollaron en una IBM PC AT 486 DX. Los gráficos se obtuvieron en una impresora laser utilizando el programa Molgraph implementado en el sistema **SHELXL TM Plus /9/**.

RESULTADOS Y DISCUSION

El compuesto estudiado cristaliza en el sistema triclínico; grupo espacial de simetría P1, siendo los parámetros cristalográficos: $a = 5.453(1) \text{ Å}$, $b = 22.873(5) \text{ Å}$, $c = 4.893(1) \text{ Å}$, $\alpha = 94.47(3)^\circ$, $\beta = 96.36(3)^\circ$, $\gamma = 86.27(3)^\circ$, $V = 603.64(3) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.45 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 0.89 \text{ mm}^{-1}$. Las coordenadas atómicas de los átomos no hidrógenos están dadas en la Tabla 1. Las distancias de enlace y ángulos de enlace se reportan en la Tabla 2. Las distancias de enlace que caracterizan los puentes de hidrógeno intermoleculares aparecen en la Tabla 3. Las coordenadas posicionales y térmicas de los átomos hidrógeno, los factores térmicos anisotrópicos de los átomos no hidrógenos y los factores de estructuras de cada reflexión medida pueden ser obtenidos a

pedido en la *Base de Datos de Estructuras Orgánicas, Inorgánicas y Organometálicas del CENIC /10/* o desde el *Cambridge Structural Data Base /11/*.

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, con línea de puntos están representados los puentes de hidrógeno intermoleculares. Los átomos C(3)___H(3) del anillo furánico forman un puente de hidrógeno intermolecular con el O(3) del grupo nitro de la molécula vecina, así como los átomos C(6)___H(6) con el átomo N(2) del grupo ciano, estas distancias de enlace están acordes con las reportadas en la literatura para este tipo de interacción /12/.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del N-Isobutil, 2-Ciano, 3(5' Nitrofuril) Acrilamida, con un valor final de $R = 0.086$. La molécula presenta dos puentes de hidrógeno intermoleculares entre el C___H del anillo furánico y el átomo de oxígeno del grupo nitro y C___H del "esqueleto" de la molécula con el átomo de nitrógeno del grupo ciano. El relativo alto valor del factor R (8.6%) se debe en primer lugar al pequeño tamaño del monocristal que creció por la evaporación lenta de etanol, así como por el fuerte movimiento térmico de los grupos terminales de esta estructura.

Tabla 1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores térmicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Átomos	x	y	z	U
O(1)	8585	6450	533	63
O(2)	4767	8253	6251	69
O(3)	12570	5796	1907	107
O(4)	11831	5214	-1813	104
N(1)	3310	8393	1817	64
N(2)	10214	7351	5821	85
N(3)	11284	5647	-289	83
C(2)	6362	6678	-608	56
C(3)	5532	6355	-2833	64
C(4)	7281	5889	-3188	68
C(5)	9045	5969	-1142	59
C(6)	5305	7220	612	59
C(7)	6150	7566	2788	57
C(8)	4688	8115	3779	53
C(9)	8459	7434	4452	60
C(11)	1636	8892	2472	69
C(12)	-383	8954	289	99
C(13)	2959	9428	3056	142

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

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

O(1)-C(2)	1.366(1)	O(1)-C(5)	1.346(1)
O(2)-C(8)	1.223	O(3)-N(3)	1.253(1)
O(4)-N(3)	1.234(1)	N(1)-C(8)	1.38(1)
N(1)-C(11)	1.453(1)	N(2)-C(9)	1.120
N(3)-C(5)	1.424(1)	C(2)-C(3)	1.320(1)
C(2)-C(6)	1.448(1)	C(3)-C(4)	1.397(1)
C(4)-C(5)	1.320(1)	C(6)-C(7)	1.334(1)
C(7)-C(8)	1.519(1)	C(7)-C(9)	1.450(1)
C(11)-C(12)	1.455(1)	C(11)-C(13)	1.457(1)
C(2)-O(1)-C(5)	103.6	C(8)-N(1)-C(11)	121.5
O(3)-N(3)-O(4)	123.0	O(3)-N(3)-C(5)	121.1
O(4)-N(3)-C(5)	115.9	O(1)-C(2)-C(3)	111.2
O(1)-C(2)-C(6)	119.3	C(3)-C(2)-C(6)	129.4
C(2)-C(3)-C(4)	106.9	C(3)-C(4)-C(5)	105.5
O(1)-C(5)-N(3)	113.5	O(1)-C(5)-C(4)	112.8
N(3)-C(5)-C(4)	133.7	C(2)-C(6)-C(7)	130.6
C(6)-C(7)-C(8)	122.0	C(6)-C(7)-C(9)	122.8
C(8)-C(7)-C(9)	115.1	O(2)-C(8)-N(1)	125.3
O(2)-C(8)-C(7)	119.3	N(1)-C(8)-C(7)	115.3
N(2)-C(9)-C(7)	176.9	N(1)-C(11)-C(12)	111.0
N(1)-C(11)-C(13)	11.1	C(12)-C(11)-C(13)	111.8

Tabla 3. Distancias de los puentes de hidrógeno intermoleculares en el $C_{12}H_{13}N_3O_4$.

C(3) _ H(3) ... O(3)		C(6) _ H(6) ... N(2)	
Distancias			
C(3) ... O(3)	3.34(1) Å	C(6) ... N(2)	3.44(1) Å
H(3) ... O(3)	2.47(8) Å	H(6) ... N(2)	2.55(8) Å
C(3) _ H(3)	0.96(8) Å	C(6) _ H(6)	0.96(8) Å
Ángulos			
C(3) _ H(3) ... O(3)	145(3)°	C(6) _ H(6) ... N(2)	133(4)°

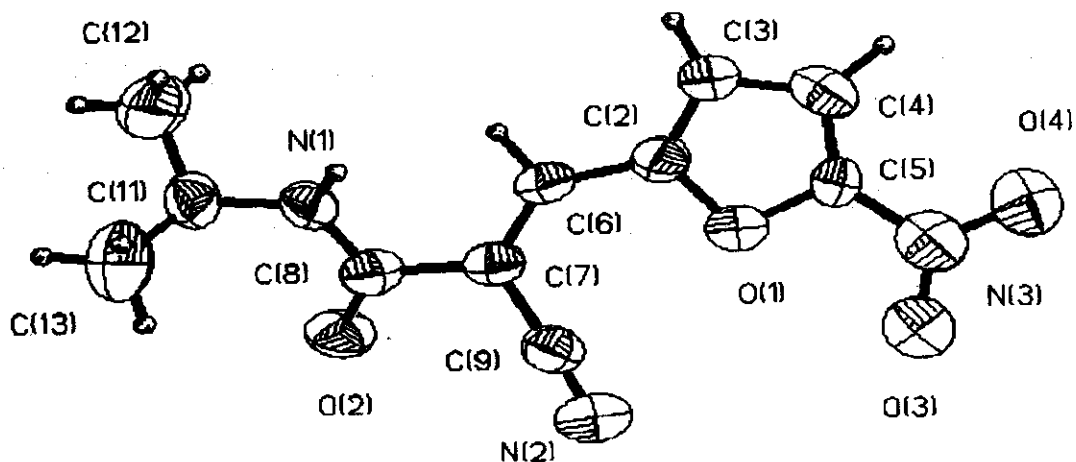


Figura 1. Conformación molecular del $C_{12}H_{13}N_3O_4$.

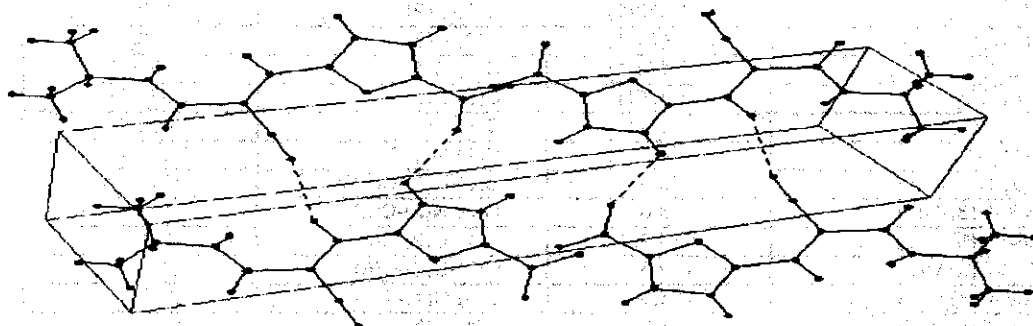


Figura 2. Proyección de la celda elemental , con líneas de puntos se muestran los puentes de hidrógeno intermolecular.

REFERENCIAS

1. SUTOR, D.J. (1962): Nature, 195, 68-69.
2. BARTROLI, R. (1985): Tesis de Doctorado. Univ. de Villaclara.
3. FAJARDO, F. YU. SHEPELEV; YU. SMOLIN y R. POMES (1984): Rev. Cubana de Física, 2, 17-24.
4. DURRUTHY, O.; R. POMES; F. FAJARDO y A. DAGO (1989): Rev. Ciencias Técnicas, Físicas y Matemáticas, 8, 27-37.
5. POMES, R. R. H. NOVOA; J. DUQUE; R. TOSCANO (1994): Acta Crystallográfica, in press.
6. POMES, R. (1982): Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas. Univ. de Humbolt, Berlin.
7. HAUPTMAN, H. (1986): Sciences, 233, 178.
8. _____ (1986): Chemical Scripta, 26, 277.
9. SHELXTL TM Plus. (1992): Siemens Crystallographic Research (USA).
10. 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.
11. Cambridge Structural Data Base. Univ. of Cambridge. UK.
12. KITAIGORODSKII, A.I. (1985): Stroenie Organicheskogo Bechetsvo, Izd., Nauka. Rossiia.