

**ESTRUCTURA CRISTALINA Y MOLECULAR DEL
COMPLEJO 1:1 FORMADO POR LA 4- NITROPIRIDINA
N- OXIDO Y EL 3- BROMOFENOL**

*Rodolfo Morcno F,
Departamento de Química,
Universidad del Valle.*

*Johannes R. Lechat,
Instituto de Física e Química,
USP, São Carlos, Brasil.*

Resumen

El complejo molecular ($C_5H_4N_2O_3 \cdot C_6H_5BrO$) de $M_r = 313.11$, cristaliza en el grupo espacial $P2_1$ con $a = 7.729$ (1), $b = 6.439$ (3), $c = 12.503$ (2) (Å), $\beta = 105.00$ (1) ($^\circ$), $V = 601.0(5)$ (Å³), $Z = 2$, $F(000) = 312$, $D_x = 1.730$ (Mgm⁻³), $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073$ (Å), $\mu(MoK\alpha) = 3.33$ (mm⁻¹), $T = 295K$, $R = 0.040$, $R_w = 0.041$ para 666 reflexiones observadas con $I \geq 2.5\sigma(I)$. La estructura fue resuelta por el método de Patterson y refinada por mínimos cuadrados en bloques con matriz completa. El citado complejo es plano y presenta un enlace intermolecular de hidrógeno entre el grupo hidróxido del bromofenol y el grupo *N*-óxido de la 4-nitropiridina *N*-óxido con una distancia 0(4)...0(1) de 2.691 (9) Å. El complejo exhibe superposiciones parciales entre los anillos aromáticos de las moléculas 4-nitropiridina *N*-óxido y de 3-bromofenol. Estas superposiciones se encuentran a una distancia interplanar de 3.40(4) y 3.51(4) Å a lo largo de la dirección [100]. Se detecta respuesta de señal de segunda armónica por parte del sistema analizado.

Abstract

The title complex ($C_5H_4N_2O_3 \cdot C_6H_5BrO$), $M_r = 313.11$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$, with $a = 7.729$ (1), $b = 6.439$ (3), $c = 12.503$ (2)

(Å), $\beta = 105.00(1)^\circ$, $V = 601.0(5)\text{Å}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 312$, $D_x = 1.730(\text{Mg m}^{-3})$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073(\text{Å})$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.33(\text{mm}^{-1})$, $T = 295\text{K}$, $R = 0.040$, $R_w = 0.041$ for 666 observed reflections with $I \geq 2.5\sigma(I)$. The structure was solved by Patterson method and refined by block full-matrix least-squares. The title complex is planar and it shows an intermolecular hydrogen bond between the *N*-oxide group of the 4-nitropyridine *N*-oxide molecule and the hydroxyl of the bromophenol molecule with an $O(4)\dots O(1)$ distance of $2.691(9)$ Å. The complex exhibits partial overlap between aromatic rings of 4-nitropyridine *N*-oxide and bromophenol molecules with a mean interplanar distance of $3.40(4)$ and $3.51(4)$ Å along the $[100]$ direction. This system shows a SHG response.

Introducción

En los últimos años se ha llevado a cabo una serie de trabajos relacionados con la formación del complejo de la 4-nitropiridina *N*-óxido con diferentes donadores de enlace de hidrógeno[1,2,3]. El presente trabajo es parte de un estudio mas general de compuestos fenoles, que forman complejos moleculares con la 4-nitropiridina *N*-óxido[4,5,6]. El presente complejo molecular forma parte también del estudio de diferentes moléculas orgánicas que son interesantes desde el punto de vista de la ingeniería molecular.

Este trabajo tiene la finalidad de verificar la formación del complejo molecular correspondiente junto con su transparencia en el espectro visible. Los materiales obtenidos son analizados con la finalidad de detectar sus posibles propiedades ópticas no lineales, para ello se debe verificar la cristalización del complejo molecular en un grupo espacial no centrosimétrico.

Parte Experimental

Preparación de la muestra: Se usaron los siguientes reactivos: 4-nitropiridina *N*-óxido (NPNO), calidad Aldrich, 3-bromofenol (MBrP) de calidad Aldrich-Chimie y acetonitrilo de grado RP - ACS.

El complejo molecular fue obtenido a temperatura ambiente, a partir de una solución equimolecular de NPNO y de MBrP en acetonitrilo. Fueron obtenidos cristales irregulares de color amarillo por evaporación lenta a partir de la solución presentando un punto de fusión de $370.5 \pm 0.5\text{K}$.

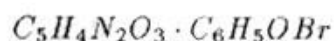
Fueron obtenidos los calores de fusión, puntos de fusión y los patrones de difracción en polvo para los sistemas NPNO - 3-clorofenol (MCIP), NPNO-MBrP en las relaciones moleculares 1:1 y NPNO-MCIP-MBrP en la relación 1:0.5:0.5. Los resultados obtenidos revelan que la NPNO forma soluciones sólidas con MCIP y MBrP.

Difracción de Rayos X: Se realizó la adquisición de datos en un difractor automático CAD-4 Enraf-Nonius, usando la radiación $Mo K\alpha$ monocromada con un cristal de grafito. Los parámetros de la celda unitaria y de la matriz de orientación fueron obtenidos a partir de 25 reflexiones. Los parámetros de la celda unitaria fueron refinados por mínimos cuadrados en el intervalo de $8 \leq 2\theta \leq 23.5^\circ$. La colección de las intensidades fue realizada en el intervalo $-8 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 13$. Las intensidades de las reflexiones (1 1 3), (1 2 3) y (1 3 2) fueron usadas como reflexiones de control de la intensidad y estas no indicaron una variación apreciable en sus valores en todo el experimento. Los valores de las intensidades de las reflexiones fueron reducidos a valores de factores de estructura siendo corregidos por los factores de Lorentz y de polarización. Se hizo corrección por absorción por el método empírico DIFABS[7] obteniéndose factores de corrección mínimo de 0.82, máximo de 1.13 y medio de 0.98.

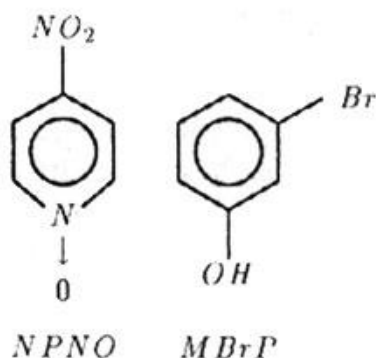
Resolución y refinamiento de la estructura: El análisis de los factores de estructura $|Fo|$ indicó que para las reflexiones $0k0$ se observan extinciones sistemáticas para valores impares de k . Estudiando el sistema NPNO-MCIP[1] se encontró que este presentaba también esta misma condición de extinción. Los parámetros de la celda en los dos sistemas eran semejantes, por esta razón se escogió la simetría del grupo espacial $P2_1$. Un resumen con otros datos cristalográficos adicionales son presentados en la tabla I.

Tabla I - Datos cristalográficos del complejo 4-nitropiridina N-óxido -3-bromofenol (NPNO - MBrP).

Fórmula molecular



Fórmula estructural



Masa, molar ($g\ mol^{-1}$)	313.11
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
a (Å)	7.729 (1)
b (Å)	6.439 (3)
c (Å)	12.503 (2)
β (°)	105.00 (1)
V (Å ³)	601.0 (5)
Z	2
$F(000)$	312
D_x ($Mg\ m^{-3}$)	1.730
λ ($Mo\ K\alpha$) (Å)	0.71073
μ ($Mo\ K\alpha$) (mm^{-1})	3.33
Dimensiones del cristal (mm)	0.60 × 0.10 × 0.18
Barrido	$\omega - 2\theta$
2θ max (°)	50
No. total de reflexiones	860
No. total de reflexiones independientes	814
No. de reflexiones observadas	666
Criterio de aceptación para refl. obs.	$I \geq 2.5\sigma(I)$

La estructura fue resuelta aplicando el método de superposición de la función de Patterson, usando para esto el método de SHELXS86[8], aprovechando el hecho de tener en esta estructura un átomo mas pesado que los otros presentes en la molécula. Todos los átomos excluyendo los de hidrógeno, fueron encontrados en el mapa de Fourier diferencia después de dos ciclos de refinamiento. Los parámetros de posición, el factor de escala y los parámetros térmicos isotrópicos fueron refinados por mínimos cuadrados con matriz completa usando el programa SHELX76[9]. Después de haber alcanzado la convergencia en el refinamiento, los factores isotrópicos de temperatura fueron transformados en anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno fueron colocados en sus posiciones calculadas llevando en consideración la geometría de los átomos de carbono a los cuales ellos están enlazados. El átomo de H(01) del enlace de hidrógeno fue localizado en el mapa de Fourier diferencia y refinado. El refinamiento general fue hecho hasta alcanzar convergencia y obtener un valor de $(\Delta/\sigma)_{max}$ igual a 0.004 en el último ciclo. El valor de S fue 0.64 y los valores de densidades electrónica residual $+0.51$ e -0.57 e \AA^{-3} . En los últimos ciclos de refinamiento la función $\sum \omega(|Fo| - |Fc|)^2$, fue minimizada con el siguiente esquema de pesos:

$$\omega^{-1} = \sigma^2(Fo) + 0.0054|Fo|^2 \text{ para las reflexiones observadas}$$

$$\text{y } \omega = 0 \text{ para las reflexiones no observadas.}$$

Los coeficientes de discordancia R y $R\omega$ alcanzaron los valores de 0.040 y 0.041 para 76 y 91 parámetros refinados. El refinamiento fue realizado en bloques, manteniendo los parámetros de NPNO y MBrP en ciclos alternados. Los factores de dispersión de los átomos diferentes a los hidrógenos, fueron tomados de Cromer y Mann[10], las correcciones por dispersión anómala de Cromer y Liberman[11] y para los átomos de hidrógeno de Stewart y colaboradores[12].

Discusión y Resultados

Los parámetros atómicos finales junto con sus factores térmicos isotrópicos equivalentes[13] para todos los átomos exceptuando los átomos de hidrógeno se presentan en la Tabla II. Las distancias y ángulos de enlace intramoleculares son presentados en la Tabla III. Los parámetros de vibración térmica anisotrópica, las coordenadas de los átomos de hidrógeno y las listas de factores de estructura observados y calculados con sus respectivos índices de Miller, no son publicados por falta de espacio. Estos datos quedan en

poder de uno de los autores (RMF) o del comité editorial de la **Revista de Ciencias** y están a disposición de los interesados.

El complejo molecular es formado por el enlace de hidrógeno entre los átomos O(4) del grupo N-óxido de la molécula NPNO y el O(1) del grupo hidroxilo de la molécula de MBrP. La distancia entre estos dos átomos es igual a 2.691(9) y el ángulo $O \cdots H \cdots O$ es igual a 172(4). Una representación ORTEP[14] del complejo, con sus átomos identificados es presentada en la Figura 1.

Tabla II - Coordenadas atómicas fraccionarias y factores térmicos isotrópicos equivalentes con sus desvíos estándar entre paréntesis

$$*B_{eq} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Átomo	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)^*$
Br(1)	0.1606(1)	0.0000(0)	0.0548(1)	4.87(3)
C(1)	0.206(1)	0.052(1)	0.2101(7)	3.4(3)
C(2)	0.149(1)	0.239(2)	0.2437(7)	3.2(3)
C(3)	0.182(1)	0.272(2)	0.3566(8)	4.1(3)
C(4)	0.274(1)	0.128(2)	0.4324(9)	4.3(3)
C(5)	0.333(1)	-0.051(2)	0.395(1)	4.7(4)
C(6)	0.294(1)	-0.095(2)	0.2813(9)	4.1(3)
C(7)	-0.339(1)	1.196(1)	0.2278(7)	2.8(3)
C(8)	-0.252(1)	1.110(2)	0.3252(8)	3.1(3)
C(9)	-0.168(1)	0.920(2)	0.3254(8)	3.8(3)
C(10)	-0.260(1)	0.914(2)	0.1302(9)	3.7(3)
C(11)	-0.343(1)	1.104(2)	0.1283(9)	3.4(3)
N(1)	0.1734(9)	0.822(1)	0.2309(6)	3.4(2)
N(2)	-0.430(1)	1.397(1)	0.2249(8)	3.7(2)
O(1)	0.127(1)	0.451(1)	0.3986(6)	5.6(3)
O(2)	-0.4269(9)	1.474(2)	0.3129(5)	5.0(2)
O(3)	-0.5065(9)	1.473(1)	0.1359(6)	5.3(3)
O(4)	-0.1003(8)	0.641(1)	0.2269(6)	4.4(2)

Tabla III - Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) con sus respectivos desvíos estandar entre parentesis.

Br C(1)	1.911(9)	C(7)-N(2)	1.47(1)
C(1)-C(2)	1.38(1)	C(8)-C(9)	1.38(2)
C(1)-C(6)	1.36(1)	C(9)-N(1)	1.34(1)
C(2)-C(3)	1.38(1)	C(10)-C(11)	1.38(1)
C(3)-C(4)	1.38(1)	C(10)-N(1)	1.40(1)
C(4)-C(5)	1.37(1)	N(1)-O(4)	1.30(2)
C(5)-C(6)	1.40(2)	N(2)-O(2)	1.20(1)
C(3)-O(1)	1.38(1)	N(2)-O(3)	1.22(1)
C(7)-C(8)	1.35(1)	O(1)-H(O1)	0.8(2)
C(7)-C(11)	1.38(1)		
Br C(1)-C(2)	118.1(7)	C(11)-C(7)-N(2)	117.4(8)
Br C(1)-C(6)	118.3(7)	C(7)-C(8)-C(9)	119.2(9)
C(2)-C(1)-C(6)	123.6(9)	C(8)-C(9)-N(1)	120.7(9)
C(1)-C(2)-C(3)	117.0(8)	C(11)-C(10)-N(1)	120.4(9)
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(9)	C(7)-C(11)-C(10)	117.8(9)
C(2)-C(3)-O(1)	121.5(8)	C(9)-N(1)-C(10)	119.8(9)
C(4)-C(3)-O(1)	117(1)	C(9)-N(1)-O(4)	123.0(8)
C(3)-C(4)-C(5)	119(1)	C(10)-N(1)-O(4)	117.2(8)
C(4)-C(5)-C(6)	121(1)	C(7)-N(2)-O(2)	116.4(9)
C(1)-C(6)-C(5)	117.6(9)	C(7)-N(2)-O(3)	119.5(9)
C(8)-C(7)-C(11)	122.1(9)	O(2)-N(2)-O(3)	124.1(9)
C(8)-C(7)-N(2)	120.5(8)	C(3)-O(1)-H(O1)	109(9)

El presente complejo presenta superposición entre los planos formados por los anillos de la NPNO y del MBrP en la dirección [100]. Las distancias interplanares medias entre estos anillos son 3.40(4) y 3.51(4) Å, esta superposición es presentada en la Figura 2.

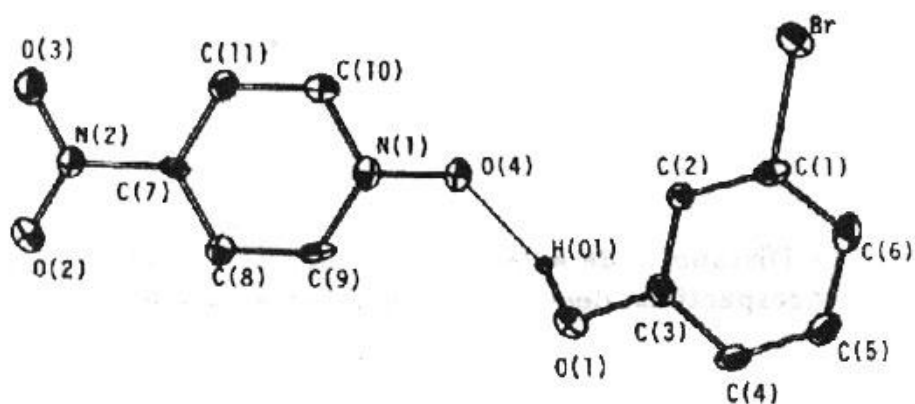


Figura 1. Representación del complejo de enlace de hidrógeno con sus átomos identificados.

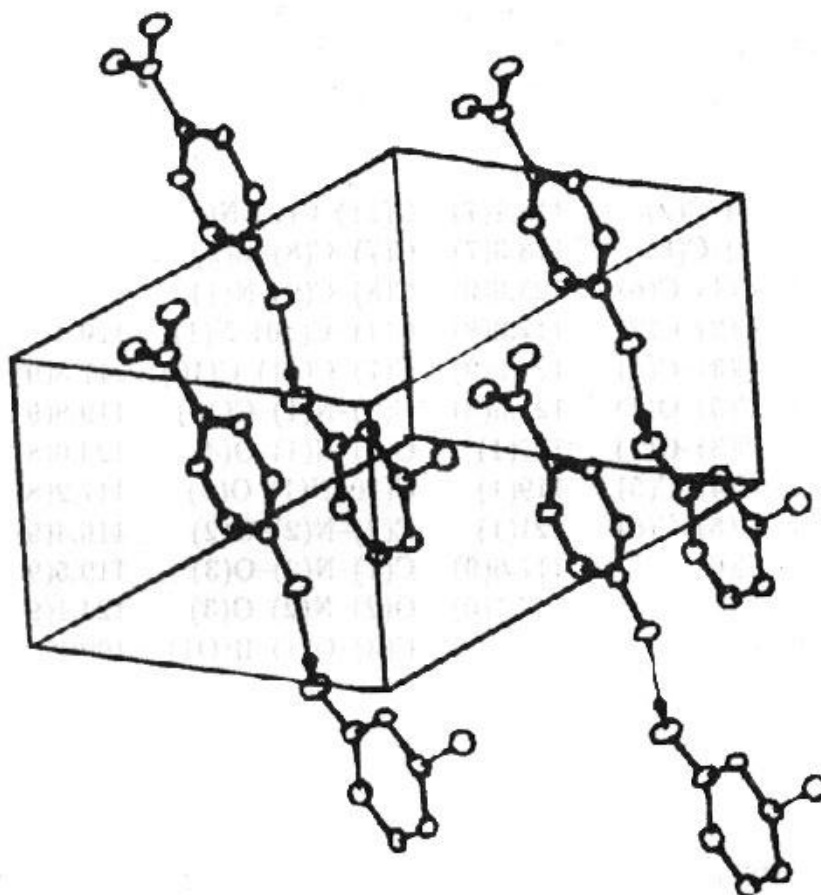


Figura 2. Representación de la superposición de los anillos de NPNO y MBrP en la dirección [100]

Este sistema no presenta interacciones significativas entre los átomos de bromo. El menor contacto intermolecular Br.....Br es de 4.085(7) Å, este valor es mayor que la mayor distancia (3.72 Å) observada en los bromo-hidrocarburos en ausencia de interacciones intermoleculares mas fuertes[15].

Cuando comparados el sistema NPNO-MBrP y su análogo NPNO MCIP se observan pequeñas diferencias de un complejo a otro. Estos dos complejos exhiben el mismo grupo espacial y valores similares en sus parámetros de la celda unitaria lo mismo que en sus parámetros moleculares. Estas características especiales del sistema NPNO- 3 - halofenol indican que al substituir MCIP por MBrP puede ser provocado un cambio sistemático en una determinada propiedad física.

Los espectros UV-visible indican que el sistema que se está estudiando es transparente en la región visible, lo que hace posible la generación de la señal de segunda armónica, por irradiación a traves de laser YAG : Nd³⁺ con una longitud de onda de $\lambda = 1.06\mu m$. Cuando es colocado un cristal de NPNO - MBrP al frente del haz de rayos laser el sistema presenta respuesta de señal de segunda armónica.

Agradecimientos

Los autores agradecen inmensamente a la Dra. A.M. Plepis del departamento de Química del IFQSC/USP por su ayuda en la consecución de las medidas calorimétricas , lo mismo que a la Dra. R. H. De Almeida Santos del mismo departamento por las importantes discusiones que ayudaron a la conclusión del presente trabajo.

Se agradece también a COLCIENCIAS, CNPq, CAPES, FAPESP, UNIVERSIDAD DEL VALLE por el apoyo económico.

Referencias

- [1] Lechat J.R . 1983. Tesis postdoctoral, Universidade de São Paulo. São Carlos. SP. Brasil.
- [2] Moreno R. ; Lechat J.R. y De Almeida R.H. . 1991. Acta Cryst. C47. 2388-91 pp.

- [3] **Moreno R. ; De Castro V.R. y Lechat J.R.** . 1993. Rev. Col. de Química. 21, No. 1-2. 7-14 pp.
- [4] **Shiro M. y Kubota T.** . 1972. Chem. Lett. 1151. 241-242 pp.
- [5] **Lechat J.R. ; De Almeida R.H. y Bueno W.** . 1981. Acta Cryst. B37. 1468-70 pp.
- [6] **Moreno R.; De Almeida R.H. y Lechat J.R.** . 1992. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*. 22. No. 2. 201-204 pp.
- [7] **Walker N. y Stuart D.** . 1983. Acta Cryst. A39. 158-166 pp.
- [8] **Sheldrick G.M.** . SHELXS86. 1986. *Program for Crystal Structure Solution*. Univ. of Gottingen. Federal Republic of Germany.
- [9] **Sheldrick G.M.** . SHELX76. 1976. *Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge. England.
- [10] **Cromer D.T. y Mann J.B.** . 1968. Acta Cryst. A24. 321-324 pp.
- [11] **Cromer D.T. y Liberman D.J.** . 1970. Chem. Phys. 53. 1891 pp.
- [12] **Stewart R.F. ; Davidson E.R. y Simpson W.T.** . 1965. J. Chem. Phys. 42(9). 3175-87 pp.
- [13] **Hamilton W.C.** . 1959. Acta Cryst. 12. 609-10 pp.
- [14] **Johnson C.K.** . 1965. Ortep. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory. Tennessee, USA.
- [15] **Desiraju G.R.** . 1987. *Designing Organic Crystals*. in Prog. Solid St. Desiraju. London. Pergamon. 17. 295-353 pp.