

**COMPLEJO MOLECULAR 2:1 FORMADO POR
LA 4-NITROPIRIDINA N-OXIDO Y LA HIDROQUINONA.
ANALISIS DEL COLOR DEL SISTEMA CRISTALINO.**

*Rodolfo Moreno Fuquen
Departamento de Química,
Universidad del Valle*

Resumen

El complejo ($2 \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, $M_r = 390.3$) cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$ con $a = 5.974(0)$, $b = 14.638(4)$, $c = 10.177(4) \text{ \AA}$, $\beta = 105.36(2)^\circ$, $V = 858.1(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.511 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $F(000) = 404$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$, $R = 0.0568$, $R_w = 0.0618$, para 1058 reflexiones observadas. La estructura fue resuelta por métodos directos. El complejo se mantiene unido por un enlace de hidrógeno de carácter intermedio entre el hidroxilo de la hidroquinona y el grupo N-óxido de la molécula 4-nitropiridina N-óxido, con una distancia $\text{O}(3) \cdots \text{O}(4)$ de $2.694(3) \text{ \AA}$. El complejo forma superposiciones alternadas de dos moléculas de 4 nitropiridina N-óxido y una de hidroquinona en la dirección de $[010]$. Se analiza el color del cristal.

Abstract

The title complex ($2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, $M_r = 390.3$), crystallizes in the monoclinic space group, $P2_1/c$ with $a = 5.974(0)$, $b = 14.638(4)$, $c = 10.177(4) \text{ \AA}$, $\beta = 105.36(2)^\circ$, $V = 858.1(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.511 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $F(000) = 404$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$, $R = 0.0568$, $R_w = 0.0618$ for 1058 observed reflections. The structure was solved by direct methods. The complex is held together by an intermediate hydrogen bond between the hydroxyl of hydroquinone and the N-oxide group of the 4-nitropyridine N-oxide, with an $\text{O}(3) \cdots \text{O}(4)$ distance of $2.694(3) \text{ \AA}$. The complex is formed by alternate stackings

of two 4-nitropyridine N oxide molecules and one hydroquinone molecule. The resulting stacks follow the [010] direction. The color of crystal is analyzed.

Introducción

Este trabajo hace parte de una serie de cristales moleculares obtenidos en base a la 4-nitropiridina N óxido, con diferentes donadores de enlace de hidrógeno^{1,2,3,4}. Estos sistemas presentan sólo la opción de complexarse en relaciones estequiométricas 1:1. Es importante por tanto estudiar complejos moleculares en relaciones estequiométricas diferentes. El sistema hidroquinona como agente donador de enlaces, presenta en sus complejos dos opciones de enlace. En el presente estudio se verifica la formación del enlace duplo, se estudia su empaquetamiento molecular, se analiza la transferencia de carga en el sistema y el apareamiento del color en el cristal. Un complejo de este tipo fue analizado anteriormente⁵, este trabajo no tenía la información necesaria, por ejemplo las coordenadas atómicas, para realizar estudios de empaquetamiento, lo que hizo necesario determinar la estructura del complejo molecular.

Parte Experimental

El complejo fue obtenido por evaporación lenta a partir de una solución 2:1 de 4-nitropiridina N-óxido (NPNO) y de hidroquinona (HQ) en acetonitrilo. Se formaron cristales estables de color rojo con un punto de fusión de $401 \pm 1\text{K}$. Fue escogido un monocristal y colocado en un difractómetro automático CAD-4 Enraf-Nonius para la colecta de las intensidades de difracción. Los parámetros de la celda unitaria y de la matriz de orientación fueron obtenidos a partir de las posiciones angulares de 25 reflexiones en el intervalo de $8 < \Theta < 20^\circ$. Se encontró que para las reflexiones $h0l$ y $0k0$ se observan extinciones sistemáticas, para l y k impares, presentando con esto una simetría de $P2_1/c$. Los principales datos cristalográficos son mostrados en la tabla I. La estructura fue resuelta por métodos directos⁶ y refinada por mínimos cuadrados⁷. En las etapas finales del refinamiento fue minimizada la función $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$, con el siguiente esquema de pesos: $\omega^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0010|F_o|^2$ para las reflexiones observadas $\omega = 0$ para las no observadas. El átomo de hidrógeno H(O4) fue localizado en el mapa de Fourier diferencia y su posición refinada. Los factores de dispersión atómica fueron tomados de Cromer y Mann⁸.

Discusión y Resultados

Una representación ORTEP⁹ de la unidad estructural básica se muestra en la figura 1.

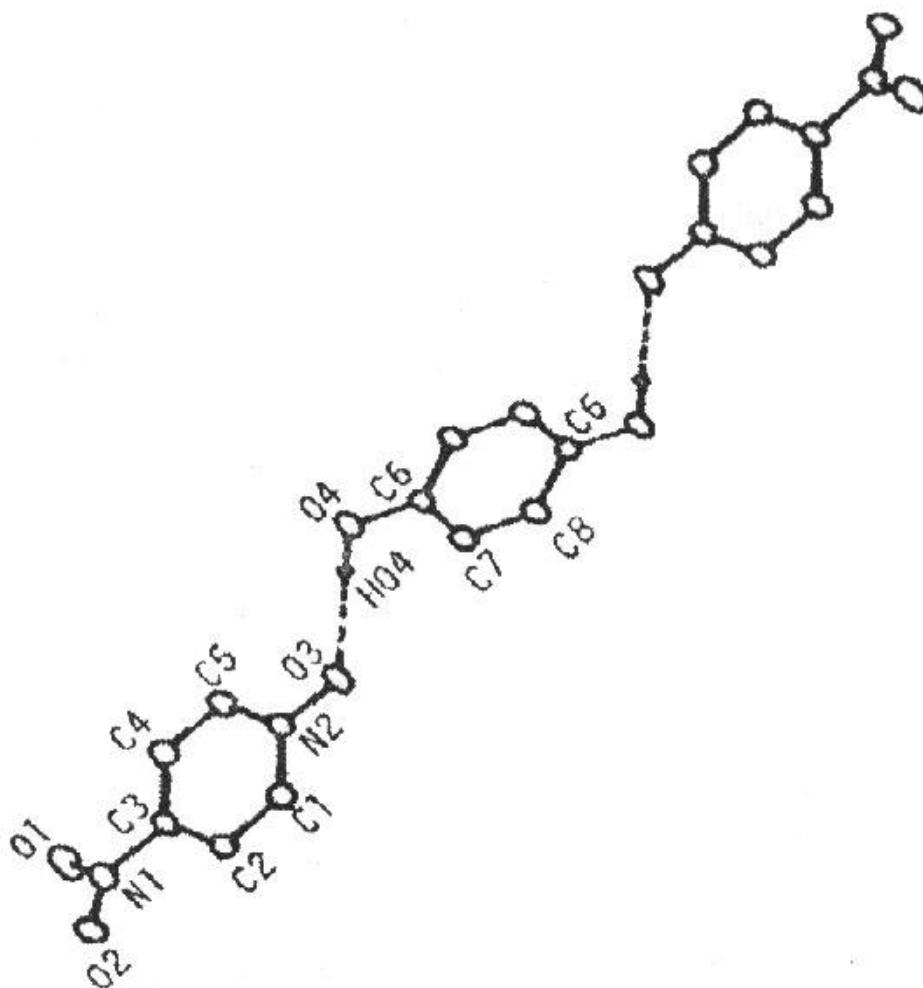
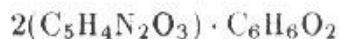


Figura 1. Representación del complejo de enlace de hidrógeno 2(NPNO) - HQ con sus átomos identificados.

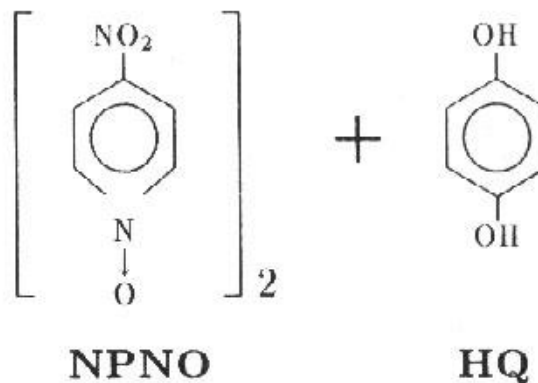
El complejo es formado por enlace de hidrógeno entre el grupo N-óxido de la NPNO y uno de los grupos hidroxilo de la HQ. La distancia $O(3)\dots O(4)$ es igual a $2.694(3)\text{Å}$. El resumen de los datos cristalográficos es presentado en la Tabla I, las coordenadas atómicas del complejo molecular son presentadas en la Tabla II.

Tabla I - Datos cristalográficos del complejo 2(4-nitropiridina N-óxido) - (hidroquinona). 2NPNO - HQ.

Fórmula molecular



Fórmula Estructural



masa molar (g mol^{-1})	390,31
sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a(\text{Å})$	5.9740(7)
$b(\text{Å})$	14.638(4)
$c(\text{Å})$	10.177(4)
$\beta(^{\circ})$	105.36(2)
$V(\text{Å}^3)$	858.1(6)
Z	2
F(000)	404
$D_x(\text{Mgm}^{-3})$	1.511
$\lambda(\text{MoK}\alpha)(\text{Å})$	0.71073
$\mu(\text{MoK}\alpha)(\text{mm}^{-1})$	0.08
T(K)	295
Dimensiones del cristal (mm)	0.15 × 0.15 × 0.20
barrido	$\omega - 2\theta$
2θ máximo($^{\circ}$)	50
Reflexión standard, variación (%)	208, 2.08
intervalo de colecta h; k; l	-7,6; 0,17; 0,12
Número total de reflexiones	1733
Número de reflexiones independientes	1598
Número de reflexiones observadas.	1058
Criterio de aceptación para refl. observadas	$I > 3\sigma(I)$
Coefficientes de discordancia, R, R_w	0.0568, 0.0618
Densidad electrónica residual e Å^{-3}	+0.425, -0.451

Tabla II - Coordenadas atómicas fraccionarias y factores de vibración térmica isotrópica equivalente con sus respectivos desvíos standard entre paréntesis.

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

Atomo	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
O(1)	-0.4221(4)	0.6807(2)	-0.3167(3)	5.98(9)
O(2)	-0.5291(4)	0.7201(2)	-0.1379(3)	6.45(9)
O(3)	0.4297(4)	0.5644(2)	0.1369(2)	5.80(8)
O(4)	0.8046(4)	0.6350(1)	0.3165(2)	5.11(7)
N(1)	-0.3891(5)	0.6880(2)	-0.1939(3)	4.59(9)
N(2)	0.2385(4)	0.5967(2)	0.0565(2)	3.97(7)
C(1)	0.1097(5)	0.6558(2)	0.1060(3)	4.5 (1)
C(2)	-0.0994(5)	0.6865(2)	0.0246(3)	4.34(9)
C(3)	-0.1676(5)	0.6568(2)	-0.1074(3)	3.72(8)
C(4)	-0.0331(5)	0.5980(2)	-0.1592(3)	4.03(9)
C(5)	0.1724(5)	0.5680(2)	-0.0741(3)	4.04(9)
C(6)	0.8966(5)	0.5669(2)	0.4076(3)	3.45(8)
c(7)	0.7690(5)	0.4935(2)	0.4297(3)	3.79(8)
C(8)	0.8702(5)	0.4260(2)	0.5217(3)	4.09(9)
H(04)	0.687(6)	0.613(2)	0.263(3)	

Las tablas de distancias de enlace, ángulos de enlace, coordenadas de los átomos de hidrógeno, los parámetros de vibración térmica y las listas de los factores de estructura observados y calculados, no son publicados por falta de espacio. Éstos quedan en poder de R. M. F o del comité editorial de la Revista de Ciencias y están a disposición de los interesados. El complejo presenta dos planos definidos por las moléculas de NPNO y de HQ. El ángulo diedro entre ellos es de $91.0(1)^\circ$. El empaquetamiento del complejo se caracteriza por la superposición de los anillos aromáticos de la NPNO que están inversamente relacionados a lo largo de **b** con una distancia media entre los planos de $3.362(7)\text{Å}$. A lo largo de **b**, las moléculas de NPNO se relacionan con la hidroquinona de tal manera que dos moléculas de NPNO van seguidas de una molécula de HQ. La proximidad de los átomos de HQ con respecto al plano de NPNO hace que el sistema se comporte de una forma particular. Para intentar analizar la relación entre las moléculas del sistema, fueron realizados cálculos usando el método semiempírico CNDO/S¹⁰. Los cálculos realizados demostraron que existe una transferencia de carga intermolecular que va de las moléculas de HQ hacia la NPNO. El análisis de las diferencias de las densidades electrónicas de los estados excitados con respecto al estado fundamental demostró que las transferencias de carga intermoleculares se dan del HOMO-HOMO⁻¹ que es compuesto básicamente por los átomos C30, C32, C34, C36, C44, C46, C48, C50 de la molécula de hidroquinona para LUMO-LUMO⁻¹ representado por las

Referencias

1. J. R. LECHAT, R. H. DE ALMEIDA SANTOS. & W. BUENO. *Structure of the 1:1 Complex Formed by 4-Nitropyridine N-oxide with 3-Aminophenol*. Acta Cryst. **B37**, 1468-70, (1981).
2. R. MORENO FUQUEN, J. R. LECHAT & R. H. DE ALMEIDA SANTOS. *Structure of the 1:1 Complex Formed from 4-Nitropyridine N-oxide and 2-Aminobenzoic acid*. Acta Cryst. **C47**, 2388-91, (1991).
3. R. MORENO FUQUEN, R. H. DE ALMEIDA SANTOS & J. R. LECHAT. *Crystal Structure of the 1:1 Complex formed by 4-nitropyridine N-oxide and 4-nitrophenol*. Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. **22**, No. 2, 201-204, (1992).
4. R. MORENO FUQUEN, J. R. LECHAT. *The Crystal and Molecular Structure of the 1:1 Complex formed by Triphenylphosphine Oxide and 4-Nitrophenol*. Acta Cryst. **C00**, 0000, (1992). In Press.
5. M. SHIRO, T. KUBOTA. *The Crystal Structure of the Molecular Complex formed from 4-nitropyridine N-oxide and hydroquinone in the mole ratio 2:1*. Chem. Lett. **1151**, 241-2, (1972).
6. G. M. SHELDRICK. SHELS86. *Program for Crystal Structure Solution*. Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, (1986).
7. G. SHELDRICK. *Program for Crystal Structure Determination*. SHELX76. Univ. of Cambridge, England, (1976).
8. D. T. CROMER & J. B. MANN. *X-Ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions*. Acta Cryst. **A24**, 321-4, (1968).
9. C. K. JOHNSON: ORTEP. *Report ORNL-3794*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1965).
10. J. DEL BENE, H. H. JAFFE. *Use of the CNDO method in Spectroscopy I. Benzene, Pyridine, and the Diazines*. J. Chem. Phys. **48**, 1807, (1968).