

Estructura cristalina y molecular de la isonitroso acetanilida*

por J. L. BRIANSÓ, C. MIRAVITLLES y M. FONT-ALTABA **

RESUMEN

En este trabajo se presenta la estructura cristalina y molecular de la isonitroso acetanilida, que ha sido determinada por medio de la difracción de rayos X. Grupo espacial P 2₁/c 2₁/a 2₁/b. Dimensiones de la celda unidad a₀: 9.672 Å, b₀: 17.710 Å, c₀: 9.166 Å, Z: 8.

Las moléculas están unidas por medio de dos puentes de hidrógeno:

N-H ... O	3.067 Å
O-H ... O	2.743 Å

SUMMARY

In this paper the crystal and molecular structure of the isonitroso acetanilide has been determined by X-ray diffraction. Space group: P 2₁/c 2₁/a 2₁/b, unit cell dimensions: a₀: 9.672 Å b₀: 17.710 Å c₀: 9.166 Å Z: 8.

The molecules are linked by two hydrogen bonds:

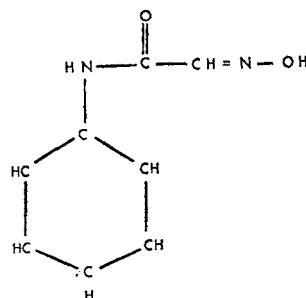
N-H ... O	3.067 Å
O-H ... O	2.743 Å

INTRODUCCIÓN

La determinación de la estructura cristalina de la *isonitroso acetanilida* es el primer paso de futuras determinaciones estructurales de sus derivados. La comparación de su estructura con la de sus numerosos derivados, es especialmente interesante para comprender la cristaloquímica de esta serie.

Es la estructura de un compuesto la que nos suministra toda la información de orden cristalográfico así como el carácter de los enlaces inter e intra moleculares.

La composición química de la isonitroso acetanilida es la siguiente: C₈H₈N₂O₂, siendo su fórmula desarrollada:



La composición centesimal hallada es: C 58,65 % N 17,40 % H 5,03 %.

El interés de este compuesto radica en la reaccionabilidad del grupo —NHCOCHNOH, tanto en medio alcalino como en medio ácido. Tanto el grupo =NOH como el C=O aparecen frecuentemente en los reactivos orgánicos utilizados en análisis inorgánicos, especialmente en aquellos cuyo mecanismo de reacción con un ión metálico supone la formación de un complejo interno o "quelato", gracias a la existencia de grupos dadores de electrones y a la coordinación correspondiente (F. BUSCARONS).

Los cristales de la isonitroso acetanilida fueron sintetizados en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona.

CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS

Los cristales fueron obtenidos a temperatura ambiente, por medio de evaporación de una solución de polvo cristalino en etanol. Los cristales son incoloros y transparentes con buen desarrollo de las caras (010), (340) y (111).

* Este trabajo constituye la Tesis Doctoral del primer firmante.
** Sección de Cristalografía del Instituto "Jaime Almera" del C. S. I. C. Barcelona.

Las dimensiones de los cristales seleccionados para el estudio por rayos X eran de $0,05 \times 0,2 \times 0,2$ mm.

Punto de fusión	172 °C
Sistema cristalino	Rómbico
Grupo espacial	P cab
Densidad	1.401
Índices de refracción	α — β 1.700 γ 1.773
Signo óptico	(—)
Plano de los ejes ópticos	(100)
Ángulo de los ejes ópticos	entre 60° y 70°

Los parámetros de la celda cristalina fueron originariamente calculados por medio del método del polvo cristalino, posteriormente fueron afinados por medio de un difractor automático de cristal sencillo. (PICKER)

Por medio de dicho difractor automático se obtuvo el espectro de difracción de rayos X ($K\alpha$ Cu λ 1,5418 Å) de un monocristal. Se recogieron las intensidades de 1094 planos difractantes correspondientes del OKL al 10.KL niveles.

Las intensidades fueron corregidas por los factores de Lorentz-polarización. Mediante una estadística de Wilson se obtuvieron los factores de temperatura B y de escala K.

Factor de temperatura B	2,53
Factor de escala K	0,6555

No se realizó la corrección de absorción.

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

Se resolvió la estructura cristalina por el método de adición simbólica, mediante el empleo de la serie de programas L.S.A.M., específicos para estructuras centrosimétricas, originales de GERMAIN, MAIN y WOOLFSON.

Las relaciones de Sayre y sus correspondientes probabilidades fueron calculadas de acuerdo con la fórmula de COCHRAN y WOOLFSON (1955), mediante el empleo de 214 factores de estructura normalizados. Dichos factores de estructura normalizados se obtuvieron a partir de los programas NRC-2, SAP 1 y SAP 2 de la serie de F. R. AHMED. Tabla 1.

TABLA 1
Estadística de E_{hkl}

Experimento	Teoría en caso centrosimétrico
Mayor de 3,0: 0,42 %	0,30 %
Mayor de 2,0: 5,23 %	8,00 %
Mayor de 1,0: 26,13 %	31,00 %

Los programas de adición simbólica nos fijaron automáticamente el origen por medio de las siguientes reflexiones:

(231)	(128)	(232)
-------	-------	-------

Para resolver la estructura se eligieron tres símbolos (A,B,C) los cuales se asignaron respectivamente a los siguientes planos:

Símbolo A	(239)
Símbolo B	(371)
Símbolo C	(148)

A partir de este punto se calcularon los signos de todas las reflexiones y sus probabilidades. Las relaciones entre símbolos y sus probabilidades quedan recogidas en la tabla número 2.

TABLA 2

	con probabilidad	
1. c = S ₁	1,00	
2. abc = S ₂	1,00	
3. ab = S ₃	1,00	
4. —b = S ₄	1,00	
5. —bc = S ₅	0,9998	
6. —ac = S ₆	0,8889	
7. —a = S ₇	0,7231	

La última etapa de la adición simbólica consiste en calcular los signos de la mayor parte de los 214 factores de estructura normalizados a partir de la solución de base.

En la tabla 3 indicamos los ocho grupos de signos calculados por los programas con sus respectivos criterios de probabilidad

TABLA 3

N.º	S ₁	A	B	C	Criterios de probabilidad			
1	+	+	+	+	331	429	546	146
2	+	—	+	+	310	399	492	143
3	+	+	—	+	79	108	199	106
4	+	—	—	+	431	534	642	154
5	—	+	+	—	275	348	526	162
6	—	—	+	—	454	554	700	176
7	—	+	—	—	358	454	541	176
8	—	—	—	—	45	64	184	113

El grupo de signos número 6 posee el conjunto de probabilidades mejores. El Fourier realizado con dicho conjunto de signos nos hizo aparecer todos los átomos de la estructura.

A partir de las coordenadas atómicas obtenidas del Fourier tridimensional, iniciamos un proceso de afinamientos por medio de mínimos cuadrados. Tanto el Fourier tridimensional como los ciclos de afinamiento se realizaron con los programas de la serie de F. R. AHMED (NRC 8 y NRC 10 respectivamente).

AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

Cuatro ciclos de afinamiento isotrópicos nos hicieron pasar de un índice R: 0,1987 para las 1094 reflexiones a un R: 0,14 con el mismo número de reflexiones. A continuación realizamos 4 nuevos ciclos, esta vez anisotrópicos, que nos bajaron el índice R al final de la etapa a 0,1198. Posteriormente continuamos con los afinamientos anisotrópicos pero introduciendo un test a fin de eliminar reflexiones de mala calidad, con dicho criterio obtuvimos, con 1075 reflexiones, un coeficiente R: 0,0987. Finalmente calculamos el valor de R global, es decir con todas las reflexiones que nos resultó ser: 0,1048.

En la tabla 5(a) y en la 5(b) damos las coordenadas de los átomos, y sus coeficientes de agitación térmica anisotrópica (B_{ij}). Las coordenadas atómicas vienen expresadas en fracción de malla.

Una vez afinados todos los átomos, a excepción de los hidrógenos, pasamos a calcular un Fourier de diferencias a fin de localizar estos últimos átomos.

TABLA 5 (a)

COORDENADAS ATOMICAS EXPRESADAS EN FRACCION DE MALLA (ISONITROSO ACETANILIDA)

ATOMO	x/a	y/b	z/c
C ₁	.47428 (32)	.87628 (17)	.58801 (33)
C ₂	.53059 (37)	.87259 (20)	.72629 (39)
C ₃	.62711 (48)	.81824 (21)	.76040 (50)
C ₄	.66686 (47)	.76548 (22)	.65750 (55)
C ₅	.60826 (47)	.76809 (20)	.52228 (46)
C ₆	.51019 (45)	.82287 (20)	.48269 (39)
N ₇	.37518 (30)	.93446 (15)	.56404 (27)
C ₈	.31495 (32)	.95612 (18)	.43889 (31)
O ₉	.33804 (26)	.92871 (14)	.31770 (25)
C ₁₀	.21358 (36)	1.01738 (18)	.46049 (32)
N ₁₁	.13434 (28)	1.03225 (15)	.35426 (28)
O ₁₂	.04002 (28)	1.08988 (15)	.38880 (27)

TABLA 5 (b)

FACTORES DE AGITACION TERMICA ANISOTROPICOS

ATOMO	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C1	.013294	.002078	.008431	-.001062	.007647	-.001908
C2	.018887	.004160	.009136	-.001999	-.005274	-.001097
C3	.013354	.004161	.018224	.003925	-.012754	-.002971
C4	.018378	.005281	.017487	.000062	.006996	-.000188
C5	.021923	.002885	.017675	.002527	.018352	.002425
C6	.017268	.001949	.001517	.001175	.016385	-.001582
N7	.006552	.004385	.006119	.001153	-.003401	.002106
C8	.008005	.004243	.005840	-.004740	-.002604	.003928
O9	.015288	.004393	.007477	.004302	-.000504	-.002635
C10	.009287	.004204	.010047	.003850	.001484	.004020
N11	.015941	.002960	.009658	.001264	.002066	.000946
O12	.017117	.003769	.010618	.001008	-.000905	.002294

TABLA 6

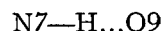
COORDENADAS ATOMICAS DE LOS HIDROGENOS EN FRACCION DE MALLA

ATOMO	x/a	y/b	z/c
H ₁₃ (N ₇)	.337 (6)	1.055 (3)	.319 (6)
H ₁₄ (C ₂)	.552 (6)	.966 (3)	.739 (6)
H ₁₅ (C ₄)	.443 (6)	.773 (3)	.686 (7)
H ₁₆ (C ₃)	.638 (5)	.748 (3)	.824 (6)
H ₁₇ (C ₆)	.551 (6)	.779 (3)	.420 (6)
H ₁₈ (C ₅)	.636 (6)	.784 (3)	.576 (7)
H ₁₉ (C ₁₀)	.405 (6)	1.067 (3)	.531 (6)
H ₂₀ (O ₁₂)	.017 (5)	1.089 (3)	.312 (6)

El índice R final, afinando todos los átomos de la estructura (los hidrógenos isotrópicamente), resultó ser de R: 0,1018.

DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura cristalina de la isonitroso acetanilida está formada por cadenas de moléculas, a lo largo del eje Z, unidas entre sí por medio de puentes de hidrógeno. Este enlace une el N7 de una molécula con el O9 de su vecina.



La distancia del puente es de 3.067 Å. Esta distancia es ligeramente superior a las encontradas por BROWN, SUBRAMANIAN y ANDRETTI en compuestos similares.

Un segundo puente de hidrógeno, nos liga el O9 de una molécula con el O12 de otra, ambas moléculas

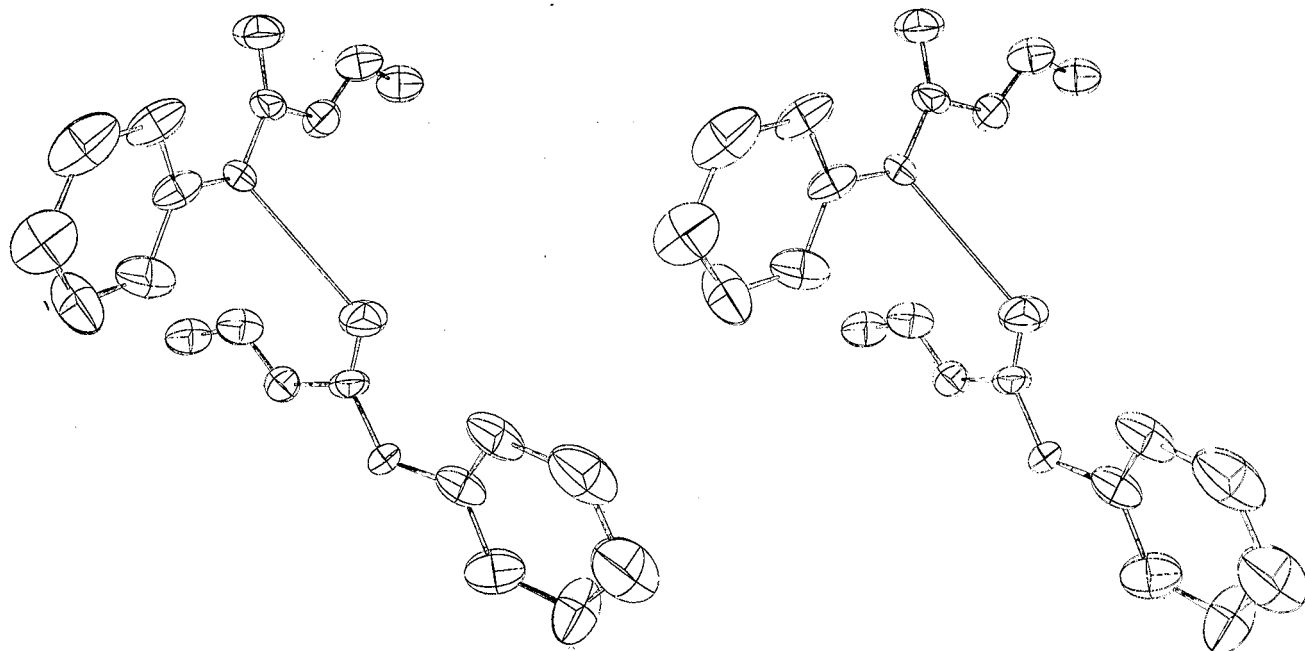


FIG. 1.—Esquema de dos pares de moléculas enlazadas entre sí, con los elipsoides de agitación anisotrópicos de sus átomos.

están relacionadas por un eje helicoidal 2_1 . La distancia de este nuevo enlace es de 2,743 Å.

Las distancias entre C—C del anillo bencénico,

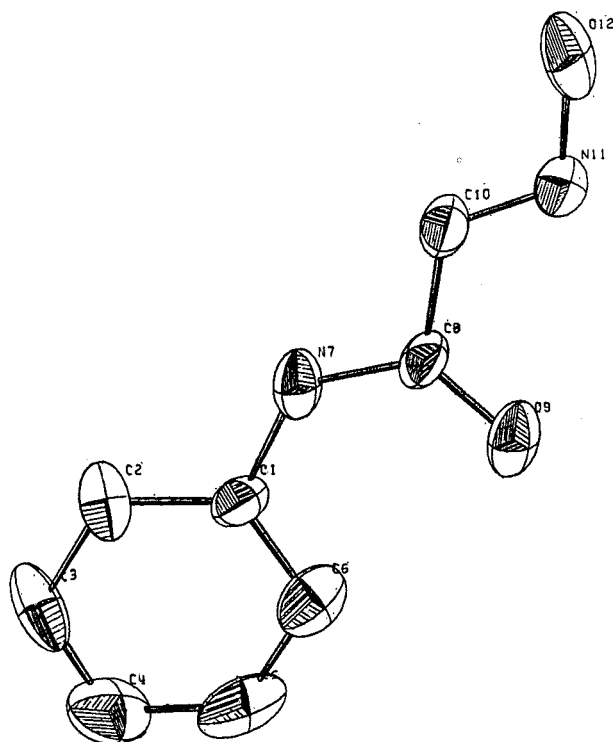


FIG. 2.—Esquema de una molécula con los elipsoides de agitación anisotrópicos de sus átomos.

son bastante similares a las establecidas por PAULING ($1,397 \pm 0,005$ Å) solamente la distancia C5—C6 se aparta de ella (1,433 Å) de forma apreciable.

La distancia C—N7, de 1,472 Å, es de enlace simple siendo bien diferente a la de la acetanilida (1,426 Å) o a la del cloro acetanilida (1,34 Å).

La distancia C8—O9: 1,243 Å, nos indica un doble enlace, que también existe en estructuras similares.

La distancia C8—N7 de 1,334 Å y la C8—O9 de 1,243 Å son sensiblemente las normales en los enlaces tipo N—C=O, respectivamente de 1,322 Å y de 1,23 Å.

Por medio del programa NRC 22, de la serie de F. R. AHMED hemos calculado todas las distancias inter e intra-moleculares así como los ángulos entre enlaces. En las tablas 7(a) y 7(b) damos dichos valores. Ver fig. 3.

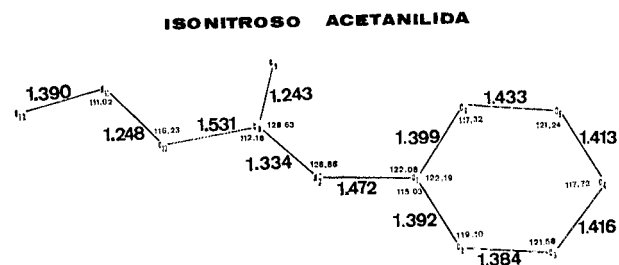


FIG. 3.—Esquema de la molécula de isonitroso acetanilida con las distancias y ángulos de enlace.

TABLA 7(a)

Distancias intramoleculares

C1-C2	1.392 (6) Å
C1-C6	1.399 (5) Å
C3-C4	1.416 (6) Å
C2-C3	1.384 (6) Å
C4-C5	1.413 (6) Å
C5-C6	1.433 (6) Å
C1-N7	1.472 (5) Å
N7-C8	1.334 (6) Å
C8-O9	1.243 (5) Å
C8-C10	1.531 (6) Å
C10-N11	1.248 (6) Å
N11-O12	1.390 (6) Å

TABLA 7(b)

Angulos de enlace

C2-C1-C6	122,19 (40)
C2-C1-N7	115,03 (40)
C6-C2-N7	122,08 (40)
C1-C2-C3	119,10 (30)
C2-C3-C4	121,58 (40)
C3-C4-C5	117,72 (30)
C4-C5-C6	121,24 (40)
C1-C6-C5	117,32 (40)
C1-N7-C8	126,86 (40)
N7-C8-O9	128,63 (40)
N7-C8-C10	112,18 (40)
C8-C10-N11	116,23 (30)
C10-N11-O12	111,02 (30)

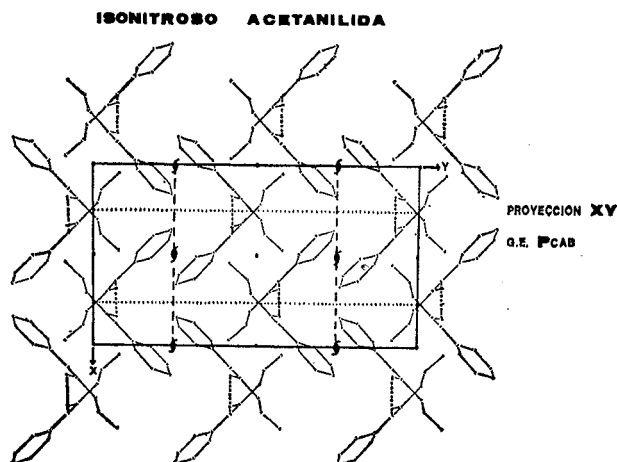


FIG. 4. — Vista de la proyección de las moléculas de isonitrosos acetanilida sobre el plano XY.

ISONITROSO ACETANILIDA

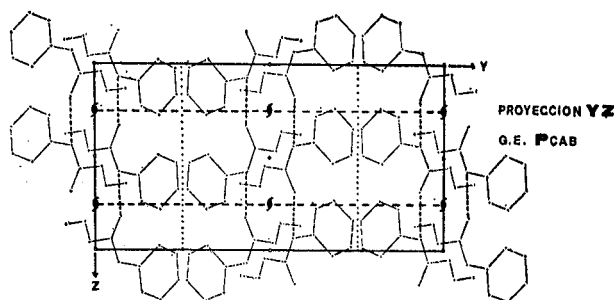


FIG. 5. — Vista de la proyección de las moléculas de isonitroso acetanilida sobre el plano YZ.

Por medio de un programa de mínimos cuadrados se calculó el plano medio de la molécula cuya ecuación es la siguiente:

$$0,7295 X - 0,6401 Y - 0,2409 Z - 11,9807 = 0$$

Las proyecciones de las moléculas en los planos XY e YZ pueden verse respectivamente en las figuras (4) y (5).

Las figuras (1) y (2) nos muestran la molécula con los elipsoides de agitación térmica de los átomos (2) y dos moléculas enlazadas, también con las agitaciones térmicas, fig. (1).

Ambos dibujos se realizaron mediante el programa denominado ORTEP, que necesita el empleo de un plotter.

Acompañamos finalmente este trabajo de la tabla 8, donde están listados los factores de estructura observados y calculados para las 1094 reflexiones.

BIBLIOGRAFÍA

- AHMED, F. R.: (1969) Crystallographic programs for a IBM 360 system. National Research Council of Canada.
- ANDRETTI, G. D. (1968): *Acta Cryst.*, B 24, 1195.
- BOWEN, H. J. M. (1958): Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. The Chem. Soc. London.
- BROWN (1966): *Acta Cryst.*, 21, 442.
- BUSCARONS, F.: (1969) Tesis Doctoral.
- GERMAIN, G.; MAIN, P.; WOOLFSON, M. M. (1970): *Acta Cryst.*, B 26, 274.
- SUBRAMANIAN, E. (1966): *Z für Kristall.*, 123, S 222-234.
- WOOLFSON, M. M.; GERMAIN, G. (1968): *Acta Cryst.*, B 24.