



Estructura Molecular y Cristalina de un Derivado Diacetilénico: Octa-3,5-diino-1,8-diil-Bis(Octilcarbamato)

Carolina Chavarín¹ y Sylvain Bernès²

¹Asociación Mexicana de Bioseguridad A.C. (AmexBio), Ave. Mazatlán 97, Col. Condesa, Del. Cuauhtémoc, México D.F.

²DEP, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, Guerrero y Progreso s/n, Col. Treviño, 64570, Monterrey N.L.

Correo electrónico: carolina.chavarin@yahoo.com.mx, sylvain_bernes@hotmail.com

Recibido 25 de Agosto de 2011, Aceptado 10 de Octubre de 2011

Resumen

La síntesis de un derivado diacetilénico de fórmula $C_{26}H_{44}N_2O_4$ se llevó a cabo por medio de una condensación de Glaser, y la caracterización estructural se realizó por difracción de rayos X en monocristal. El compuesto resultó difícil de cristalizar, y solamente un monocristal en forma de lámina con un espesor limitado a 40 m se obtuvo para medir datos. Al ser el poder de difracción débil, la resolución experimental se limitó a 0.91 Å, y no fue posible obtener una esfera de difracción completa, debido a la descomposición de la muestra bajo irradiación, probablemente a consecuencia de una polimerización en el estado sólido. Tal comportamiento se había reportado anteriormente para otros derivados diacetilénicos cercanos. La molécula se ubica sobre un centro de inversión, con los sustituyentes *n*-octil en conformación extendida *trans*, generando un sistema molecular con una longitud mayor a 36 Å. Los grupos uretano forman puentes de hidrógeno intermoleculares N-H...O a lo largo del eje cristalográfico corto *a*. La estructura supramolecular resultante, basada en ciclos $R_2^2(30)$, es bidimensional, y los planos supramoleculares se apilan a una corta distancia de 3.65 Å, adecuada para la polimerización en el estado sólido.

Palabras claves: diacetileno, difracción de rayos X, polimerización.

1. Introducción

El estudio de la polimerización de los monómeros diacetilénicos, iniciado por G. Wegner en los años 1970, ha generado interés en química de los materiales, debido a que tanto el polímero como el monómero forman soluciones sólidas estables, haciendo posible la preparación de películas moleculares, en capas sencillas o múltiples [1]. La polimerización se realiza en el estado sólido, de manera controlada, generalmente por irradiación [2], o, de manera alternativa, por activación térmica. El interés de estos materiales reside en el hecho de que sus propiedades ópticas y eléctricas en la dirección de la cadena polimérica son drásticamente distintas de aquellas medidas en una dirección perpendicular a ella. Aplicaciones modernas de estos materiales incluyen su uso como transportadores de cargas en sistemas fotocatalíticos basados en nano-TiO₂ [3], o la preparación de sistemas cambiando de color en respuesta a un estímulo externo [4]. El presente trabajo presenta la determinación estructural de un monómero diacetilénico, dificultada por el proceso de polimerización parcial en el haz de rayos X.

2. Parte Experimental

2.1 Síntesis del octa-3,5-diino-1,8-diil-bis(octilcarbamato) [CAS: 163186-04-7]

Se mezclaron *n*-octil-isocianato recientemente destilado (0.432 mol) y 3-butin-1-ol (0.342 mol) en benceno, bajo atmósfera controlada (N₂), y se dejó bajo agitación a temperatura ambiental durante 24 horas, para formar el 3-butin-1-il-octilcarbamato. Este producto se separó por centrifugación, se lavó con una mezcla hexano-metanol (9:1) y se secó a baja presión. Sólido incoloro; 98% de rendimiento, p.f. 25-26 °C. RMN-¹H (CDCl₃) /ppm con respecto al TMS: 1.26 (3H, t, CH₃), 1.50 (10H, m, CH₂), 1.62 (2H, m, CH₂CH₃), 1.97 (1H, t, CCH), 2.53 (2H, t, CH₂NH), 3.19 (2H, td, CH₂CCH), 4.18 (2H, t, CH₂O), 4.79 (1H, s,

NH). IR (KBr, cm⁻¹): 3330 (CC), 2941 (CH alcano), 2100 (CH acetileno), 1699 (COO), 1342 (NH).

Una adaptación de la condensación oxidativa de Glaser reportada previamente [5] se aplicó para obtener el diacetileno requerido, **1**. El 3-butin-1-il-octilcarbamato (0.086 mol) se adicionó a CuCl (0.030 mol) en una mezcla de piridina (28 mL), TMEDA (1 mL) y DMF (1 mL). Se burbujeó O₂ en esta mezcla, con agitación constante durante 24 horas, formándose un sólido negro. Este sólido se trató con HCl/H₂O (1:1) para formar el compuesto **1** como un sólido de color lila característico de esta clase de compuestos [6]. El sólido lila se extrajo con acetona, luego con metanol, y fue secado a temperatura ambiental. p.f. 150-151 °C. RMN-¹H (CDCl₃) /ppm con respecto al TMS: 0.87 (6H, t, CH₃), 1.27 (20H, m, CH₂), 1.48 (4H, m, CH₂CH₃), 2.57 (4H, t, CH₂NH), 3.16 (4H, t, CH₂C≡C), 4.13 (4H, t, CH₂O), 4.72 (2H, s, NH). RMN-¹³C (CDCl₃) /ppm: 5.0 (CH₃), 19.6 (CH₂C≡C), 30.5 (CH₂), 35.0 (CH₂), 61.2 (CH₂O), 65.8 (CH₂C≡C), 73.5 (CH₂C≡C), 155.6 (C=O). Análisis elemental (calculado para C₂₆H₄₄N₂O₄): C 69.9 (69.6), H 9.9 (9.9), N 6.2 (6.2%). Difracción de polvos, distancias interplanares: *d* = 25.59, 13.14, 6.66 Å. TGA: 178 °C. Espectro electrónico: (970 nm) = 49000 M⁻¹cm⁻¹. Se obtuvieron cristales por evaporación lenta de una disolución en CH₂Cl₂, a -5 °C.

2.2 Cristalografía

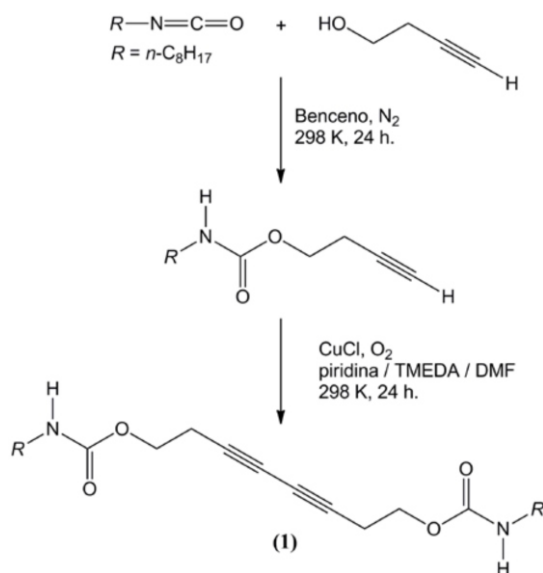
Los datos de difracción se midieron a 300 K sobre un difractómetro Siemens P4, con la radiación Mo-Kα (λ = 0.71073 Å), con el programa XSCANS [7]. El poder de difracción del cristal se registró con la medición periódica de un grupo de reflexiones de prueba, encontrándose una caída durante la irradiación de la muestra. Después de 46 horas de irradiación, y una pérdida de 37% del poder de difracción, el cristal se descompuso, cuando el patrón de difracción estaba completo en un 84%. Los datos se corrigieron por la deterioración del cristal en función del tiempo, y la



estructura se refinó en el grupo *P*-1, con los programas *SHELXS* y *SHELXL* [8]. En el modelo estructural, los átomos de H se colocaron en posiciones calculadas, con distancias de enlace C–H restringidas en 0.96 (grupo metilo) o 0.97 Å (grupos metileno) y la distancia N–H restringida en 0.86 Å. Los factores de desplazamiento isotrópico para los átomos de H se calcularon con base al desplazamiento de los átomos a los cuales están enlazados: $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$ (átomo enlazado). Los archivos finales están disponibles vía e-mail a los autores.

3. Resultados y discusión

La síntesis del diacetileno **1** se llevó a cabo en dos pasos (ver sección 2.1 y Esquema 1). Este compuesto presenta propiedades de interés, como coeficientes ópticos no lineales, un termocromismo reversible y un coeficiente de extinción molar elevado. Sin embargo, su cristalización ha sido complicada, y solamente algunos cristales se obtuvieron. Por otra parte, se esperaba que la resolución estructural de esta molécula no fuera de rutina, por lo menos por dos razones. En primer lugar, las moléculas incluyendo cadenas alifáticas largas tienen una tendencia a cristalizar como láminas delgadas, con una elevada probabilidad de formar cristales maclados [9]. De hecho, en el presente estudio se trabajó con un monocristal único, a pesar de varios intentos para mejorar el proceso de cristalización. En segundo lugar, los diacetilenos frecuentemente polimerizan en el estado sólido, cuando se irradian con luz UV, rayos γ o rayos X [1, 10-12]. El compuesto en estudio puede efectivamente polimerizar, vía un mecanismo topoquímico [13, 14]. Esta propiedad probablemente se relaciona con la pérdida de cristalinidad observada durante la recolección de datos de difracción, acompañada de un cambio de color, de lila a púrpura, en un periodo de dos días, fenómenos característicos de una polimerización parcial en el estado sólido [15-18]. Sin embargo, el conjunto de datos colectados, completo en un 84% hasta la resolución de 0.91 Å, fue suficiente para determinar la estructura molecular, aunque a un nivel de refinamiento de baja calidad.



Esquema 1. Ruta de síntesis para el compuesto **1**

Como se esperaba, el compuesto **1**, una vez polimerizado, tiene propiedades no lineales: si se mezcla con polímeros vinílicos, después de irradiarse con un haz de electrones, presenta una susceptibilidad con un coeficiente de tercer orden no lineal en el rango $\chi^3 = 10^{-10}$ - 10^{-11} esu [14]. De la misma manera, se ha medido un coeficiente de absorción no lineal, $\beta = -0.830 \times 10^{-4}$ m/W, sobre una mezcla del compuesto **1** con polímeros uretanos (desmodur-75) irradiada con un láser en la región cercana al IR (= 790 nm) [19]. Estos datos deberían ser compatibles con un grupo espacial sin centro de inversión, *P*1, tomando en cuenta la simetría triclinica de la celda unidad. Sin embargo, un modelo estructural en el grupo *P*1 genera fuertes correlaciones en el refinamiento por mínimos cuadrados, debido a la presencia de un centro de inversión en la molécula. La posición de este elemento cristalográfico se determinó usando el procedimiento *ADDSYM* disponible en el programa *PLATON* [20] y la estructura se refinó en el grupo *P*-1 (Tabla 1).

Tabla 1. Datos cristalográficos.

Compuesto	1
Fórmula	C ₂₆ H ₄₄ N ₂ O ₄
Peso molecular	448.63
Hábito y color	Lámina lila
Dimensión (mm)	0.40 · 0.12 · 0.04
Sistema	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	5.0793(13)
<i>b</i> (Å)	5.4508(14)
<i>c</i> (Å)	26.856(7)
α (°)	84.960(18)
β (°)	85.576(19)
γ (°)	65.42(2)
<i>V</i> (Å ³)	672.9(3)
<i>Z</i> , <i>Z'</i>	1, 1/2
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.107
μ (mm ⁻¹)	0.074
Rango 2 θ (°)	4 - 46
Refl. medidas	2271
Refl. independientes	1567
Parámetros	146
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.113
<i>wR</i> ₂ (todos los datos)	0.281
<i>S</i>	1.167
Max/min $\Delta\rho$ (eÅ ⁻³)	0.183, -0.203

Una manera clásica de corroborar si el grupo es correcto es a través de las estadísticas de Wilson; sin embargo, estos métodos son de poca ayuda en el caso presente, debido a que el patrón de difracción no es homogéneo. Por ejemplo, tres reflexiones vecinas en el espacio recíproco, (1 -2 16), (1 -2 17) y (1 -2 18) tienen factores de estructura normalizados muy altos, *E* = 3.46, 3.87 y 3.43, respectivamente, mientras zonas extensas en la esfera de difracción tienen reflexiones con *E* ≈ 0. La aparente inconsistencia entre el grupo espacial elegido para el refinamiento y las propiedades no lineales del material puede ser una consecuencia de la estructura física del cristal. Si está constituido de una superposición al azar de dominios sin centros de inversión, el grupo resultante es efectivamente *P*-1, compatible con el coeficiente experimental $\chi^3 \neq 0$ [21].

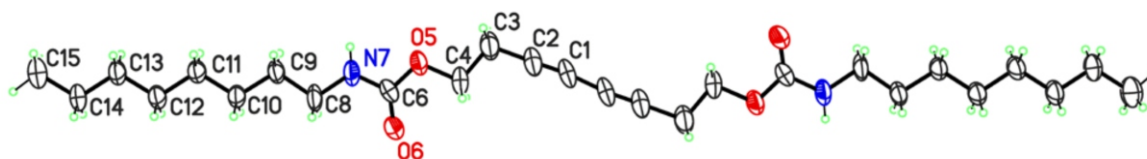


Figura 1. Representación ORTEP de una molécula del compuesto **1**, con elipsoides de desplazamiento para C, N y O a 30% de probabilidad. La unidad asimétrica está constituida por los átomos C1...C15, y los átomos no etiquetados se generan por un centro de inversión cristalográfico.

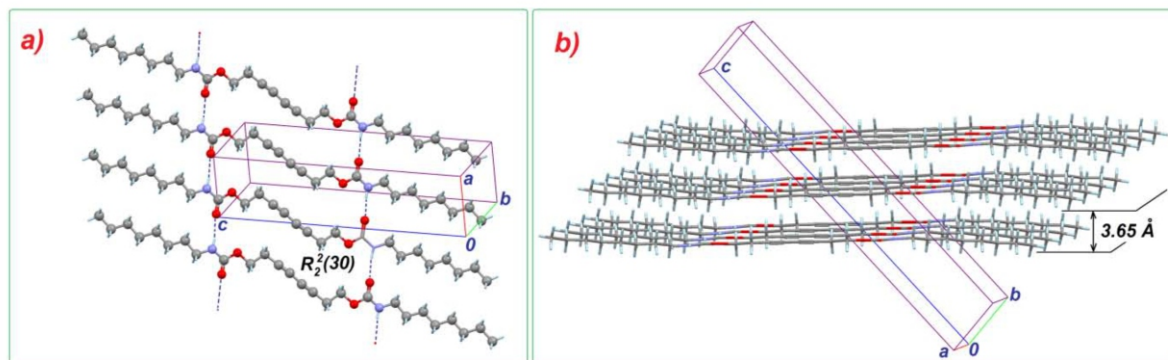


Figura 2. Estructura cristalina del compuesto **1**, vista en dos orientaciones. *a*) estructura supramolecular 2D formada por los puentes de hidrógeno (líneas discontinuas). *b*) Apilamiento de los planos supramoleculares en el cristal. La figura se preparó con Mercury [27].

La estructura molecular refinada es la esperada, con una unidad asimétrica conformada por una media molécula (Figura 1). El enlace acetilénico C1C2 presenta la longitud esperada, 1.174(11) Å, y el ángulo de enlace C2C1–C1' está cercano a los 180° (simetría $i: 4-x, -3-y, 1-z$). La longitud del enlace central C1–C1' es corta, 1.382(18) Å, pero similar a lo observado en otros compuestos diacetilénicos [22-24]. El grupo *n*-octil se encuentra en la conformación extendida todo-*trans*, formando un sistema molecular casi-lineal, con una longitud total de *ca.* 36 Å. Una estructura supramolecular bidimensional se forma a través de puentes de hidrógeno intermoleculares N–H...O entre grupos uretano, de manera similar a lo observado en otros derivados con estos grupos funcionales [24]. Dos moléculas relacionadas por una traslación de red en la dirección [100] forman dos puentes, generando anillos de tipo $R_2^2(30)$ en la clasificación de los patrones supramoleculares [25]. Estos anillos se extienden a lo largo del eje cristalográfico corto *a*, formando planos (Figura 2, parte *a*). Estos planos se empaquetan de manera paralela en el cristal, a una distancia corta de 3.65 Å (Figura 2, parte *b*). Esta corta distancia favorece el fenómeno de polimerización en el estado sólido [12], con los enlaces triples en una configuración adecuada para una adición de tipo 1,4-*trans-trans*. Sin embargo, el presente estudio no permite determinar si las cadenas poliméricas crecen de manera aleatoria en una matriz de monómeros, formando una solución sólida monómero-polímero por un mecanismo de polimerización homogénea, o bien si un proceso heterogéneo genera cristalitas de polímero dentro del monocristal de monómeros [13, 17, 26].

4. Conclusión

La caracterización estructural del monómero octa-3,5-diino-1,8-diil-bis(octilcarbamato) sintetizado por una condensación de Glaser comprueba la posibilidad de polimerizar este compuesto vía los métodos clásicos para la obtención de materiales poli(diacetilénicos) [1]. De hecho, la polimerización inicia durante la irradiación por rayos X, dificultando la obtención de un patrón de difracción completo para el monómero. Más estudios cristalográficos son necesarios, en particular a baja temperatura, para seguir con la caracterización de este monómero. Por otra parte, también de interés sería la caracterización del polímero, para confirmar el mecanismo topoquímico de la polimerización, mencionado en artículos anteriores [13, 14].

5. Agradecimientos

Agradecemos la ayuda y los comentarios del Dr. Octavio Manero (IIM-UNAM) y de la Dra. Cecilia Rodríguez (FCQ-UANL) para llevar a cabo este trabajo.

6. Referencias

- Una buena introducción sobre la cristalquímica de los materiales basados en compuestos diacetilénicos puede consultarse en la Tesis de Maestría de Felipe Francisco Castellón Barraza: F.P. Castellón, Tesis de Maestría, Cap. 1. Universidad de Sonora (1988). <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/1565/Capitulo1.pdf>
- S. Spagnoli, J.-L. Fave & M. Schott, *Macromolecules*, 44, 2613–2625 (2011)
- Y. Wang, L. Li, K. Yang, L.A. Samuelson & J. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7238–7239 (2007)
- L. Luo, C. Wilhelm, A. Sun, C.P. Grey, J.W. Lauher & N.S. Goroff, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 7702–7709 (2008)

5. J. Liu, J.W.Y. Lam & B.Z. Tang, *Chem. Rev.* 109, 5799–5867 (2009)
6. J. Nagasawa, M. Kudo, S. Hayashi & N. Tamaoki, *Langmuir*, 20, 7907–7916 (2004)
7. Siemens, *XSCANS* (Versión 2.21). Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1996).
8. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64, 112–122 (2008)
9. A.R. Gerson & S.C. Nyburg, *Acta Cryst.* B48, 737–741 (1992)
10. R.H. Baughman & K.C. Yee, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 13, 219–239 (1978)
11. T. Okuno, K. Yamane & D.J. Sandman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 456, 45–53 (2006)
12. J.W. Lauher, F.W. Fowler & N.S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* 41, 1215–1229 (2008)
13. G. Wegner, *Pure & Appl. Chem.* 49, 443–454 (1977)
14. C. Valverde, L. Alexandrova, E. Adem, T. Ogawa & D.V.G.L.N. Rao, *Polym. Adv. Technol.* 7, 27–30 (1996)
15. G.N. Patel & G.G. Miller, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* B20, 111–131 (1981)
16. C. Brouty, P. Spinat & A. Whuler, *Acta Cryst.* C39, 594–597 (1983)
17. C. Brouty, P. Spinat & A. Whuler, *Acta Cryst.* C40, 1619–1624 (1984)
18. A. Whuler, P. Spinat & C. Brouty, *Acta Cryst.* C40, 693–696 (1984)
19. C. Chavarín, Tesis de Doctorado, UNAM, México (1999).
20. A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 36, 7–13 (2003)
21. G.J. Ashwell, G. Jefferies, D.G. Hamilton, D.E. Lynch, M.P.S. Roberts, G.S. Bahra & C.R. Brown, *Nature (London)*, 375, 385–388 (1995)
22. D. Bloor, D.J. Ando, P.A. Norman, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, H.W. Milburn, A.R. Werninck & E. Blair, *Acta Cryst.* C42, 1051–1052 (1986)
23. R.B. Wilson, E.N. Duesler, D.Y. Curtin, I.C. Paul, R.H. Baughman & A.F. Preziosi, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 509–516 (1982)
24. H. Tachibana, R. Kumai, N. Hosaka & Y. Tokura, *Chem. Mater.* 13, 155–158 (2001)
25. M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 23, 120–126 (1990)
26. G. Wegner, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, editado por H. J. Keller, pp. 297–314. New York: Plenum Press (1977).
27. C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler & J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 39, 453–457 (2006)