

Síntese do nitrato de N,N'-difetil-4-metoxibenzamidínio

Jonathan X. de Sena* (IC), Guilherme P. Guedes (PQ), Cláudio Eduardo R. dos Santos (PQ) e Marcelo H. Herbst (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Seropédica, RJ

*Email: jonathanxavier@ufrj.br

Palavras Chave: *Amidina, interações intermoleculares, ligação de hidrogênio.*

Abstract

Synthesis of N,N'-diphenyl-4-methoxybenzamidine nitrate

N,N'-diphenyl-4-methoxy-benzamidinium nitrate, ($C_{20}H_{19}N_2O^+ \cdot NO_3^-$) crystallizes in the P21/n monoclinic space group. In the asymmetric unit there are two independent N,N'-diphenyl-4-methoxybenzamidine cations and two nitrate anions. The N,N'-diphenyl-4-methoxybenzamidine cation presents small difference between C-N bonds lengths (0.008 Å), showing a pronounced conjugation, shortened length for NH...O hydrogen bond (2.094 Å) between amidinium cation and nitrate anion respectively, and a {Z,Z} configuration.

Introdução

O interesse na química das amidinas se dá em função dessa classe de moléculas possuir um amplo espectro de atividades biológicas, uma vez que o grupo funcional amidínico é encontrado em muitas moléculas que podem atuar como: antitrombóticos, anestésicos, antibióticos, anti-helmínticos e diuréticos [1,2].

Interações intermoleculares são a base da engenharia de cristais, sua natureza e comprimento determinam sua relativa importância na formação de diferentes empacotamentos cristalinos. A respeito disso, ligações de hidrogênio são as mais importantes em vista de sua alta energia e direcionalidade [3]. Neste contexto, cátions amidínicos são blocos de construção molecular bastante estudados em engenharia de cristais em vista de sua capacidade de formar ligações de carga assistida $N^+ \cdots H \cdots O^-$ (-/+) fortes e direcionais.

Resultados e Discussão

O nitrato de N,N'-difetil-4-metoxibenzamidínio foi preparado a partir da reação durante 4 horas sob constante agitação de $3,3 \times 10^{-4}$ mol da amidina neutra solubilizada em quantidade mínima de etanol e quantidade estequiométrica de ácido nítrico P.A.. Ao final, lavou-se o precipitado branco com água gelada, e essa solução foi guardada em local resfriado. O precipitado lavado foi recristalizado em água, e também posto em local resfriado. Foram obtidos cristais tanto a partir da água de lavagem e da recristalização do precipitado, sendo caracterizados por FTIR (Bruker Vertex 70) e DRX

(Bruker KAPPA CCD, Mo $K\alpha$, Figura 1). O espectro de FTIR apresentou bandas características do amidínio e do nitrato. Uma banda intensa em 3190 cm^{-1} , atribuída ao estiramento N-H no sistema amidínio-nitrato coordenado por ligações hidrogênio (N-H...O). Bandas pouco intensas em 1373, 1330 e 1047 cm^{-1} foram tentativamente atribuídas às vibrações ν_3 e ν_1 do nitrato coordenado por ligações hidrogênio, num grupo de ponto efetivo C_{2v} . O composto cristaliza no grupo espacial monoclinico P21/n. Na unidade assimétrica há dois cátions benzamidínio independentes. Uma rede de ligações hidrogênio envolvendo os oxigênios dos ânions nitrato e os átomos de hidrogênio dos cátions amidínicos é observado em ambas as moléculas co-cristalizadas, e leva a uma cadeia supramolecular ao longo do eixo a (Figura 1)

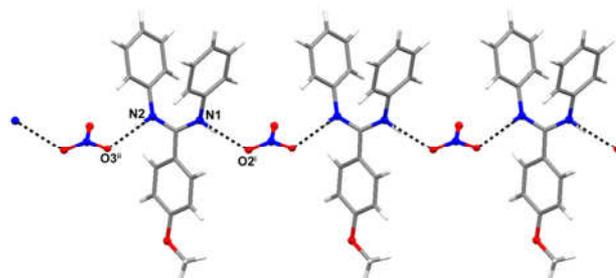


Figura 1. Detalhe do empacotamento cristalino do nitrato de N,N'-difetil-4-metoxibenzamidínio mostrando a cadeia supramolecular formada pela rede de ligações hidrogênio ao longo do eixo a.

O empacotamento cristalino é ainda estabilizado por interações fracas $C_{sp^2} \cdots H \cdots O$ e $C_{sp^2} \cdots H \cdots C_{sp^2}$.

Conclusões

Foi sintetizado o nitrato de N,N'-difetil-4-metoxibenzamidínio a partir da reação da amidina neutra com o ácido nítrico. Os monocristais foram caracterizados por FTIR e DRX.

Agradecimentos

Central Analítica do PPGQ-UFRJ, LDRx-UFF e a FAPERJ.

¹Xu F., Sun J., Shen Q., Tetrahedron Let., 43, 1867, 2002.

²Santos C. E. R., Síntese e caracterização estrutural de N,N'-diarilbenzamidinas com atividade leishmanicida. Dissertação de mestrado. UFRJ, 2004.

³Ferreti V., Bertolasi V., Pretto L., New. J. Chem., 28, 646-651, 2004.