

## ESTUDIO DEL ENLACE DE HIDRÓGENO EN LA FUROINA CRISTALINA

N. Sánchez  
F. Fajardo  
O. Calderón  
R. Pomés

Facultad de Química Facultad de Física Matemática  
Universidad de Oriente

### ABSTRACT

The existence of a hydrogen double bond between two neighbouring molecules forming dimers, is determined in a crystal of furoin  $C_{10}H_8O_4$ , from the interatomic distances, determined by x-rays diffraction.

The hydrogen bounds are characterized from the following

interatomic distances and bond angles:

|                                      |                                     |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{H}_3\text{---O}_3^\circ$      | $2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $\text{O}_2\text{...O}_3^\circ$      | $2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$ |
| $\text{O}_2\text{---H}_3$            | $0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $\text{C}_7\text{-O}_2\text{-H}_3$   | $113,5^\circ \pm 2,5^\circ$         |
| $\text{O}_3\text{...H}_3\text{-O}_2$ | $150,6 \pm 2,9^\circ$               |

The results are compared with those obtained by infrared spectroscopy in others aggregation states.

#### RESUMEN

Se determina en un monocristal de Furoina,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ , la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas, formando dímeros, a partir de las distancias interatómicas determinadas por difracción de rayos X.

Los enlaces de hidrógeno se caracterizan por las distancias interatómicas y los ángulos de enlace siguientes:

|                                      |                                     |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{H}_3\text{...O}_3^\circ$      | $2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $\text{O}_2\text{...O}_3^\circ$      | $2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$ |
| $\text{O}_2\text{---H}_3$            | $0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $\text{C}_7\text{-O}_2\text{-H}_3$   | $113,5^\circ \pm 2,5^\circ$         |
| $\text{O}_3\text{...H}_3\text{-O}_2$ | $150,6 \pm 2,9^\circ$               |

Se comparan los resultados obtenidos con los obtenidos por espectroscopia infrarroja en otros estados de agregación.

#### INTRODUCCIÓN

El enlace de hidrógeno intramolecular que presenta la furoina en soluciones diluidas en tetracloruro de carbono se ha estudiado a través de la banda de absorción de la vibración de valencia del grupo hidroxilo (1). De igual forma Subrahmanyam y Rao (2) analizaron la influencia de diversos solventes sobre este enlace intramolecular a través de las bandas de absorción de la vibración de valencia de los grupos hidroxílico y cetónico.

Los espectros infrarrojos en estado sólido de la furoina, presentan en la región correspondiente a la vibración de valencia del hidroxilo una absorción con dos máximos definidos. Igual comportamiento presenta el espectro infrarrojo de la benzoina en estado sólido, achacándose la existencia de esas bandas a la presencia de enlaces de hidrógeno del tipo intramolecular e intermolecular (3). En el gráfico No. 1 se muestra los espectros de absorción infrarroja en la región de valencia del hidroxilo de la furoina en solución diluida de tetracloruro de carbono y en estado sólido en pastilla de KBr.

Tanto la solución de tetracloruro de carbono como la pastilla de KBr prensada, constituyen soluciones en las que está presente un medio difusor que pueda alterar en sus características y su fortaleza los enlaces de hidrógeno del compuesto.

Un punto de partida importante para iniciar un estudio de la influencia del estado de agregación sobre la naturaleza y la fortaleza de los enlaces de hidrógeno es la determinación de los mismos en un monocristal del compuesto puro usando para ello los datos que oferta el estudio estructural por difracción de rayos X obtenidos en un trabajo anterior (4).

El objetivo del presente trabajo es pues, efectuar el estudio de los enlaces de hidrógeno en un monocristal de furoina por difracción de rayos X con vista a su comparación con el efectuado por espectroscopía infrarroja en otros estados de agregación.

#### DESARROLLO

La furoina utilizada fue sintetizada por el método propuesto por Hartman y Dickey (5).

En la determinación de la estructura cristalina de la furoina (4) se empleó un difractómetro manual de rayos X efectuándose sobre un monocristal del compuesto en forma de prisma de dimensiones 0,25x0,3x0,3 mm; hallándose que el mismo poseía simonía monoclinica, grupo espacial  $P2_1/C$ ; así como que la célula elemental contiene cuatro moléculas de  $C_{10}H_8O_4$  con parámetros  $a=10,57 \pm 0,01$ ;  $b=16,48 \pm 0,01$ ;  $c=5,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 110,32 \pm 0,05$ ,  $Z=4$ . La estructura fue refinada por el método de los mínimos cuadrados hasta

un valor de  $R=3,7\%$ .

El gráfico No. 2 corresponde a la proyección axonométrica de una molécula según la estructura obtenida.

La existencia y fortaleza de un enlace de hidrógeno están dadas, entre otras cosas, por la distancia del átomo de hidrógeno a los diferentes puntos de la molécula misma (para el caso de las intramoleculares) o de otra molécula (para el caso de las intermoleculares) con capacidad para formación de tales enlaces. De esta forma, mientras menor sea la distancia existente más fuerte será el enlace de hidrógeno y mayor será la probabilidad de su existencia.

Para la evaluación de los posibles enlaces del tipo intramolecular se consideraron las distancias interatómicas entre el hidrógeno del grupo hidroxilo ( $H_3$ ) con el oxígeno del grupo carbonilo ( $O_3$ ), con la nube  $\Pi$  de los anillos (midiendo la distancia mínima posible con los átomos de carbono,  $C_1$  y  $C_2$  de ambos anillos) y con los átomos de oxígeno de los anillos furánicos, ( $O_1$  y  $O_4$ ) aunque esta posibilidad se podía descartar desde el principio por la carga parcial positiva que tienen ambos átomos debido a la delocalización electrónica de sus electrones "p" en la nube del anillo.

Las distancias encontradas se reflejan en la tabla No. 1

TABLA #1

|                 |                               |
|-----------------|-------------------------------|
| $H_3 \dots O_3$ | $3,470 \pm 0,037 \text{ \AA}$ |
| $H_3 \dots O_1$ | $> 3,6 \text{ \AA}$           |

|                 |                                     |
|-----------------|-------------------------------------|
| $H_3 \dots O_4$ | $3,480 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$  |
| $H_3 \dots C_1$ | $> 3,6 \text{ \AA}^\circ$           |
| $H_3 \dots C_2$ | $2,843 \pm 0,035 \text{ \AA}^\circ$ |

En la evaluación del enlace intermolecular se consideró la distancia entre el hidrógeno del grupo hidroxilo de una molécula ( $H_3$ ) a los mismos puntos considerados para el enlace de hidrógeno intramolecular y al oxígeno del grupo hidroxilo en otra molécula vecina.

Las distancias encontradas se reflejan en la tabla No. 2.

TABLA #2

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| $H_3 \dots O_3'$ | $2,097 \pm 0,037 \text{ \AA}^\circ$ |
| $H_3 \dots O_1'$ | $> 3,6 \text{ \AA}^\circ$           |
| $H_3 \dots O_4'$ | $> 3,6 \text{ \AA}^\circ$           |
| $H_3 \dots O_2'$ | $2,26 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $H_3 \dots C_1'$ | $> 3,6 \text{ \AA}^\circ$           |
| $H_3 \dots C_2'$ | $> 3,6 \text{ \AA}^\circ$           |

Las distancias halladas permiten establecer la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas entre los grupos hidroxilo y carbonilo, guardando además correspondencia con este hecho otras distancias determinadas tales como el enlace  $O_2-H_3$ ,  $0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$  y entre el oxígeno del hidroxilo y del grupo carbonilo,  $O_2 \dots O_3'$ ,  $2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$ . Estas distancias son cercanas a las reportadas

por Sokolov (6) para enlaces de hidrógeno débiles.

Este tipo de enlace de hidrógeno ha sido reportado en otras estructuras orgánicas similares (7).

Los valores encontrados para los ángulos de estos puentes de hidrógeno son

|                     |                             |
|---------------------|-----------------------------|
| $C_7-O_2-H_3$       | $113,5^\circ \pm 2,5^\circ$ |
| $O_3 \dots H_3-O_2$ | $150,6 \pm 2,9^\circ$       |

Estos valores son cercanos a los reportados por Smolin, Shepelev y Pomés (8) en un reciente trabajo.

De acuerdo con los resultados anteriores se propone que a lo largo del cristal se enlazan las moléculas por puente de hidrógeno formando una columna infinita, lo cual explica la morfología externa del cristal, y que entre las moléculas vecinas existe una débil atracción de Van Der Waals (ver gráfico No.3).

Los dos enlaces de hidrógeno presentan iguales características, resultado éste que permite proponer que en las muestras de disoluciones sólidas en KBr estudiado por espectroscopía infrarroja se ha producido modificación de la estructura cristalina.

#### CONCLUSIÓN

1. En un monocristal de furoina,  $C_{10}H_8O_4$ , de simonía monoclinica y grupo espacial  $P2_1/C$  y cuya estructura fue determinada por difracción de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas caracterizadas por las siguientes dis

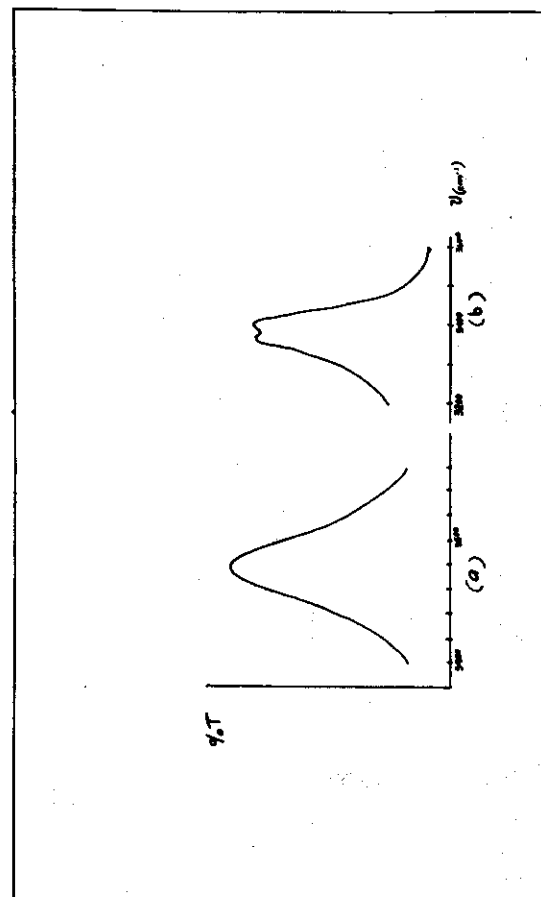
tancias interatómicas y ángulos de enlace.

|                                     |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $H_3 \cdots O_3'$                   | $2,09 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $O_2 \cdots O_3'$                   | $2,868 \pm 0,004 \text{ \AA}^\circ$ |
| $O_2 \text{---} H_3$                | $0,87 \pm 0,03 \text{ \AA}^\circ$   |
| $C_7 \text{---} O_2 \text{---} H_3$ | $113,5^\circ \pm 2,5^\circ$         |
| $O_3 \cdots H_3 \text{---} O_2$     | $150,6 \pm 2,9^\circ$               |

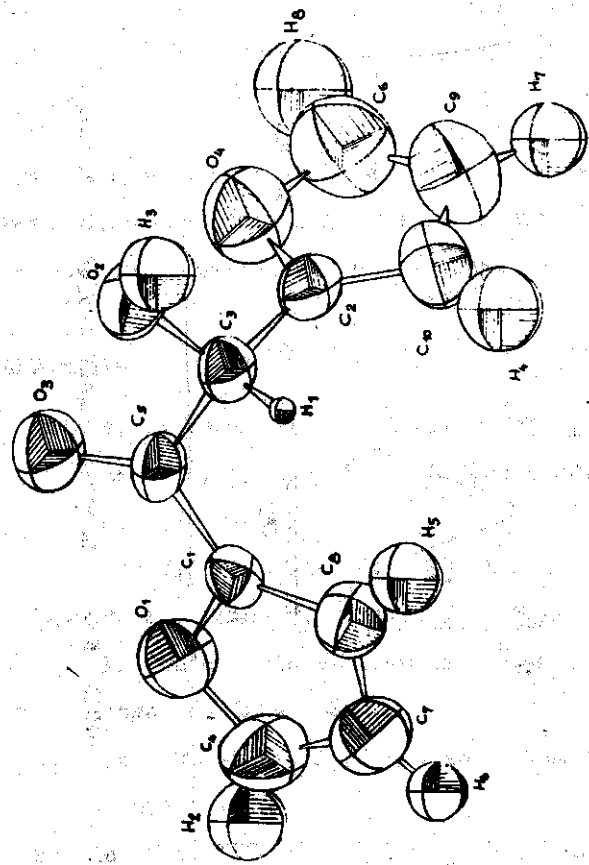
2. En las disoluciones sólidas de la furoina en KBr, de acuerdo a los espectros infrarrojos se aprecia que ocurre modificación de la estructura cristalina.

#### BIBLIOGRAFÍA

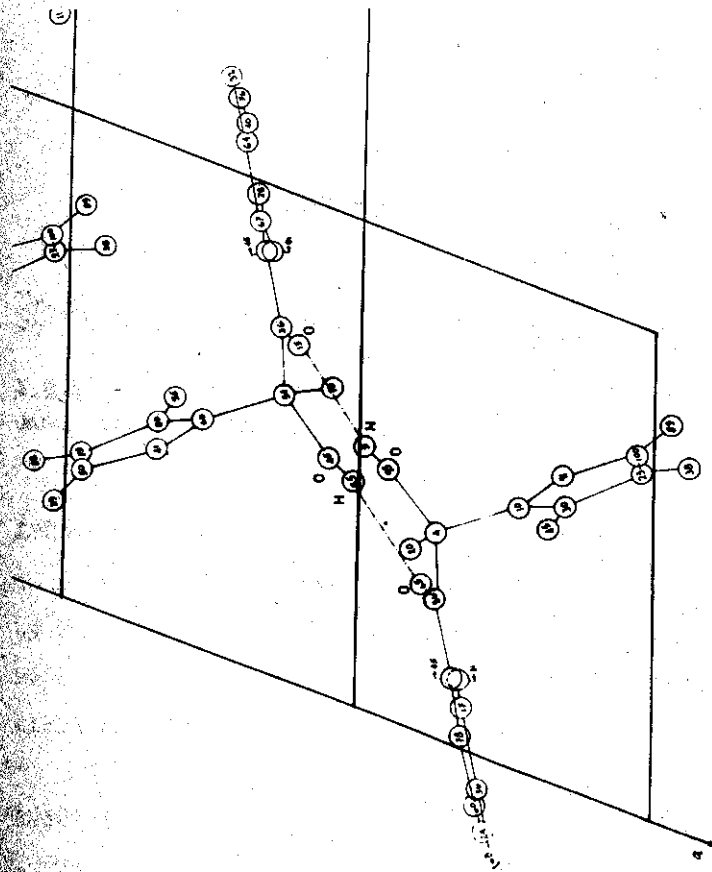
- 1.- Luttke, W, Marsen, H. Z. Elektrochem 57, 680-9 (1953)
- 2.- Subrahmanyam, B, Rao, Proc. Indian Acad. Sci Seta 1974, 80 (2), 97-101
- 3.- Korobkov V.S. Zh. Fiz. Khim 38 (6), 1458-63 (1964)
- 4.- Fajardo F., Pomés R., Smolin Yu., Shepelev Yu Resúmenes IX Conferencia de Química, Pág. 90. Univ. de Ote. Stgo. de Cuba 1980
- 5.- Hartman W.W, Dickey J.B., J. Am. Chem. Soc., 55, 1228 (1933).
- 6.- Sokolov N.D, Nekotorie poproci Teori Bodorodnoi sviazi, Izd. Nauka, Moskva, 1964
- 7.- Bokii G.B, Kristalójimia, Izd. Nauka, Moskva, 1971
- 8.- Smolin Yu. I. Shepelev Yu. F, Pomés R., Uspieji Jimii Silikatov Leningrad, 1978.



GRAF. No. 1 Espectros infrarrojos de Furoina.



GRAF. No. 2 Proyección axonométrica de la furoina.



GRAF. No. 3 Proyección a lo largo del eje  $z$  de una celda elemental de la furoina y de una molécula de la celda elemental vecina señalándose las fuentes de hidrógeno entre ambas.