

ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FUROÍNA, $C_{10}H_8O_4$

F. Fajardo y R. Pomés

Dpto. Rayos X Facultad de Física, Universidad de Oriente

Yu. Smolin y Yu. Shepelev

Instituto de Química de los Silicatos

Academia de Ciencias de la URSS, Leningrado

RESUMEN

Se describe la determinación de la estructura cristalina de la Furoína*, $C_{10}H_8O_4$. De simetría monoclinica, grupo espacial $P2_1/b$; ($a = 10,57$; $b = 16,48$; $c = 5,56$ Å y $\gamma = 110,32^\circ$). Con un factor $R = 3,7$ %, usándose un difractorómetro de monocristales, midiéndose 620 reflexiones diferentes de cero.

ABSTRACT

The crystal structure of ($C_{10}H_8O_4$) furoin has been determined from diffractometer data by direct methods. Crystal are colourless prisms and belongs to monoclinic systems, space group $P2_1/b$, whit: $a = 10,57$; $b = 16,48$; $c = 5,56$ Å and $\gamma = 110,32^\circ$.

* según nomenclatura IUPAC: 1,2-[di-(2-furil)]-2-hidroxi-etanona.

620 F(hkl) were recorded on a manual diffractometer with MoK radiation. The refinement is carrying out by full matrix squares method to $R = 3,7 \%$

INTRODUCCIÓN

La furoína utilizada para la determinación estructural fue sintetizada por el método propuesto por Hartman y Dickey (1), en el que se mezclan furfural destilado, etanol y agua. Calentándose a ebullición, añadiéndose gota a gota una solución del gramo de KCN en 5 ml. de agua destilada con agitación constante y posterior neutralización con ácido acético glacial, manteniéndose a baja temperatura durante un período de 12 horas, se obtiene un precipitado sólido marrón que se recristalizó en agua caliente y posteriormente en alcohol etílico hasta obtener cristales de color marrón muy claro.

Mediante observación óptica se seleccionó un monocristal apropiado.

El objetivo de nuestro trabajo fue la determinación de la estructura cristalina de la furoína de fórmula química $C_{10}H_8O_4$.

Materiales y métodos

Para la investigación se utilizó un monocristal en forma de prisma de dimensiones 0,25 x 0,3 x 0,3 mm con la ayuda de un difractómetro manual de rayos X para monocristales

se determinó que el mismo poseía simetría monoclinica, grupo espacial $P2_1/b$.

La determinación de los parámetros de la célula elemental se realizó también en el difractómetro, obteniéndose los siguientes resultados: $a = 10,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $b = 16,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 5,56 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $\beta = 110,32 \pm 0,05^\circ$.

La célula elemental contiene 4 moléculas de $C_{10}H_8O_4$. Las mediciones de las intensidades de las difracciones de rayos X se realizaron en un difractómetro monocristalino manual, utilizando el esquema del haz perpendicular de rayos X, el registro por capas y con la metodología de "contador inmóvil-cristal giratorio" (2).

Se empleó radiación de MoK_α . El campo difraccional del monocristal se extendía sólo hasta, $\sin\theta/\lambda = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$.

Fueron medidas 620 difracciones independientes diferentes de cero. Se introdujeron correcciones por la polarización y por el factor cinemático. La absorción de los rayos X por el monocristal no se tomó en cuenta debido a su pequeño valor.

Discusión de los resultados y conclusiones

La determinación se comenzó por la transformación de F(hkl), por los factores estructurales normalizados, para el cálculo de la estructura utilizando los métodos directos de la determinación de estructuras.

$$E_{hkl} = \frac{U_{hkl}}{\langle U^2 \rangle^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

Después de lo cual se asignaron mediante el programa Roentgen-75 (4), 16 signos a partir de los cuales se procedió al cálculo de 1962 combinaciones triples de los signos, que permitió el cálculo de las 5 mejores variantes que conjuguen el conjunto E_{hkl} medidos.

Se escogió la segunda variante la cual presentaba el menor factor $R = 18,5 \%$ y además la mejor congruencia de las distancias interatómicas con la proposición de estructura.

Se efectuaron varios ciclos de refinamiento de la posición y los factores térmicos isotrópicos de los 15 átomos propuestos, posteriormente fueron calculadas varias síntesis de la densidad electrónica que permitieron demostrar la proposición incorrecta de uno de ellos, (en este estadio el factor R es de $8,5 \%$).

Después de lo cual se calcularon las distancias interatómicas mediante el programa de Bussing, Martin y Levy (5), que permitió demostrar que la variante propuesta además de dar un factor R aceptable correspondía con las distancias interatómicas encontradas en estructuras similares.

Se calcula una nueva síntesis de la densidad electrónica con el objeto de encontrar los átomos de hidrógeno,

en esta fase fueron determinados 5 de los 8 átomos de hidrógeno de la estructura, después de lo cual se continuó el refinamiento de la estructura por el método de los mínimos cuadrados utilizando los factores atómicos de los átomos neutrales (6) y el sistema de pesos estadísticos de Cruickshank (7).

El proceso de refinamiento en esta etapa con los 19 átomos encontrados en aproximación anisotrópica de los factores térmicos llevó el factor R a $7,0 \%$.

En sucesivas síntesis de la densidad electrónica se determinan las posiciones de los restantes átomos de hidrógeno.

Al refinarse con los 22 átomos en posiciones independientes de la estructura se obtuvo un factor R final de $3,7 \%$, calculado sobre la base de 620 reflexiones independientes observadas.

En la Tabla 1 se dan las coordenadas y los errores medios cuadráticos.

En la Tabla 2 se dan los factores térmicos anisotrópicos para los átomos de carbono y oxígeno y en la Tabla 3 el factor térmico isotrópico de los átomos de hidrógeno.

Fueron calculadas las distancias y ángulos interatómicos, utilizando el programa (5), se dan estos resultados en la Tabla 4 y 5 respectivamente.

El dibujo corresponde a la proyección axonométrica de la estructura obtenida con ayuda del programa ORTEP (8), adaptado a la máquina VESM 6 (9).

Se calcularon las posiciones de los planos de los anillos furánicos, teniendo en consideración las posiciones de los átomos, las ecuaciones de ambos planos son:

$$- 6,758x + 15,022y + 1,251z = 3,551 \quad (a)$$

$$9,001x + 3,1944y - 0,271z = 1,452 \quad (b)$$

La ecuación para el plano (a) corresponde a los átomos (O4, C2, C10, C9, C6, H4, H7 y H8) y el plano (b) a los átomos (O1, C4, C7, C8, C1, H2, H6 y H5). Las desviaciones del centro de la densidad electrónica de la posición para ambos planos se dan en la tabla 6 y 7 respectivamente.

El ángulo entre ambos planos es de 85,2.

Los valores experimentales y teóricos de los factores estructurales están depositados en el Departamento de Física de los Rayos X, de la Universidad de Oriente.

TABLA I

Coordenadas de los átomos (en parte de los períodos) y errores medios cuadráticos.

Átomos	x/a	$\sigma_{x/a}$	y/b	$\sigma_{y/b}$	z/c	$\sigma_{z/c}$
O1	0,1804	0,0002	0,0122	0,0001	0,7776	0,0005
O2	0,0514	0,0002	0,2564	0,0001	0,9516	0,0004
O3	0,1101	0,0003	0,1512	0,0001	0,6479	0,0005
O4	0,3454	0,0003	0,3157	0,0002	0,9127	0,0005
C1	0,1658	0,0003	0,0688	0,0002	0,9461	0,0007
C2	0,2735	0,0003	0,2678	0,0002	1,1015	0,0007
C3	0,1316	0,0003	0,2099	0,0002	1,0439	0,0007
C4	0,2063	0,0004	0,4491	0,0002	0,9031	0,0009
C5	0,1329	0,0003	0,1424	0,0002	0,8579	0,0007
C6	0,4709	0,0004	0,3643	0,0003	1,0069	0,0010
C7	0,2092	0,0004	0,4637	0,0002	1,1394	0,0009

(TABLA I - CONTINUACIÓN)

Átomos	x/a	T _{x/a}	y/b	T _{y/b}	z/c	T _{z/c}
C8	0,1813	0,0003	0,0415	0,0002	1,1679	0,0008
C9	0,4769	0,0004	0,3483	0,0003	1,2346	0,0010
C10	0,3494	0,0004	0,2851	0,0002	1,2996	0,0008
H1	0,0921	0,0036	0,1834	0,0022	1,1938	0,0062
H2	0,2152	0,0039	0,4259	0,0023	1,2576	0,0064
H3	0,0088	0,0037	0,2742	0,0022	1,0616	0,0067
H4	0,3249	0,0035	0,2560	0,0023	1,4523	0,0072
H5	0,1776	0,0035	0,0702	0,0022	1,3082	0,0069
H6	0,2245	0,0036	0,4055	0,0023	0,8204	0,0074
H7	0,5621	0,0034	0,3723	0,0022	1,3587	0,0070
H8	0,5188	0,0036	0,4031	0,0023	0,8881	0,0078

TABLA II

Coefficientes del factor térmico anisotrópico de los átomos. (Excluyendo los átomos de hidrógeno)

$$T_j \exp \left[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl) \right]$$

donde T_j es el factor térmico. (Valores $\times 10^4$)

Átomos	**B ₁	B ₂	B ₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
01	126	34	135	62	42	- 26
02	103	40	126	87	- 24	- 5
03	142	39	78	72	- 28	- 16
04	111	55	191	13	55	35
C1	64	25	64	25	26	- 33
C2	90	25	32	41	86	17
C3	70	26	62	33	12	- 4
C4	136	30	288	73	72	- 3
C5	56	30	40	25	5	20
C6	99	57	399	1	88	8
C7	132	32	248	65	10	29
C8	83	32	191	41	9	16
C9	94	61	329	29	- 108	- 79
C10	108	45	185	24	- 139	- 32

TABLA III

Factor térmico isotrópico de los átomos de hidrógeno

Átomo	bisot
H1	0,3
H2	1,7
H3	2,7
H4	3,4
H5	2,5
H6	2,9
H7	2,7
H8	4,6

TABLA IV

Distancias interatómicas en Å.

01 - C4	1,356±0,005
01 - C1	1,368±0,004
02 - H3	0,867±0,037
02 - C3	1,423±0,005
03 - C5	1,211±0,005
04 - C2	1,373±0,004
04 - C6	1,392±0,005
C1 - C8	1,342±0,006
C1 - C5	1,455±0,005
C2 - C10	1,333±0,006
C2 - C3	1,506±0,004
C3 - H1	0,966±0,032
C3 - C5	1,523±0,005
C4 - H6	0,975±0,040
C4 - C7	1,333±0,007
C6 - H8	0,936±0,038
C6 - C9	1,293±0,008
C7 - H2	0,918±0,035
C7 - C8	1,427±0,006
C8 - H5	0,919±0,038
C9 - H7	1,094±0,036
C9 - C10	1,434±0,005
C10 - H4	0,965±0,038

TABLA 5

Ángulos interatómicos en grados

C4 - O1 - C1	105,7±0,3	O3 - C5 - C1	122,6±0,3
H3 - O2 - C3	113,8±2,4	O3 - C5 - C3	120,9±0,3
C2 - O4 - C6	105,7±0,3	C1 - C5 - C3	116,4±0,3
C8 - C1 - O1	110,1±0,3	H8 - C6 - C9	140,7±2,3
C8 - C1 - C5	132,8±0,4	H8 - C6 - O4	107,9±2,4
O1 - C1 - C5	116,9±0,3	C9 - C6 - O4	110,6±0,4
C10 - C2 - O4	109,7±0,3	H2 - C7 - C4	126,2±2,2
C10 - C2 - C3	134,6±0,3	H2 - C7 - C8	127,6±2,3
O4 - C2 - C3	115,6±0,3	C4 - C7 - C8	105,6±0,4
H1 - C3 - O2	108,0±2,0	H5 - C8 - C1	125,1±2,4
H1 - C3 - C2	106,4±1,7	H5 - C8 - C7	128,1±2,4
H1 - C3 - C5	111,5±1,7	C1 - C8 - C7	107,7±0,4
O2 - C3 - C2	112,5±0,2	H7 - C9 - C6	129,2±1,8
O2 - C3 - C5	107,8±0,3	H7 - C9 - C10	123,5±1,8
C2 - C3 - C5	110,3±0,3	C6 - C9 - C10	107,0±0,4
H6 - C4 - C7	127,2±2,4	H4 - C10 - C2	125,6±1,8
H6 - C4 - O1	120,9±2,4	H4 - C10 - C9	127,1±1,9
C7 - C4 - O1	111,7±0,4	C2 - C10 - C9	106,8±0,4

TABLA 6

Desviación del centro de la densidad electrónica del plano (a). (signo negativo de la desviación indica que el átomo está por debajo)

Átomo	D (Å)
O4	0,0006
C2	- 0,0023
C6	0,0013
C9	- 0,0025
C10	0,0029
H4	0,0840
H7	0,0568
H8	- 0,1093

TABLA 7

Desviación del centro de la densidad electrónica del plano (b) (signo negativo de la desviación indica que el átomo está por debajo).

Átomo	D (Å)
O1	0,0000
C1	- 0,0032
C4	0,0031
C7	- 0,0048
C8	0,0048
H2	0,0931
H5	- 0,0154
H6	- 0,0337

BIBLIOGRAFÍA

- Hartman W.W.; and J.B. Dickey;
J. Am. Chem. Soc., 55, 1228 (1933)
- Pomés, R.
Tesis para la obtención del título de Candidato en Ciencias Físico-Matemáticas. Leningrado, 1977.
- Woolfson, M.M.
Direct Method in Crystallography. Edit. Oxford University Press, 1961, p 13

- Andrianov, V.I.; Z.Ch. Safina y B.L. Tarnopolskii
Rentgen 75, Automatizirovannaia Sistema Programm
glia Raschifrouski Struktur Kristallov Otgel. Ins-
tituta Jimicheskoi-Fiziki Akad. Nauk SSSR, 1975.
- Bussing, W.R.; K.O. Martin; M.A. Levy.
Oak Ridge National Lab. Report ORNL-TM-306.
Tennessee, 1962.
- Cromer, D.T.; I.T. Waber
Acta Cryst. 18, 104, 1965.
- Cruickshank, D.F. Philling.
Computing Methods and phase problem in K-Ray Crys-
tal Analysis. Oxford. Pergamen Press, 1961, p.45/
- Johnson, C.K., ORTEP.
A Fortran Thermal ellipsoid plot program for
crystal estructur illustrations. Oak Ridge Nacional
Lab., 1965.
- Pomés R.; U.F. Shepelev; U.I. Smolin.
Ciencias Naturales y Matemáticas. Revista Científi-
ca, Universidad de Oriente. Año I, No. 2, 44, 1977.

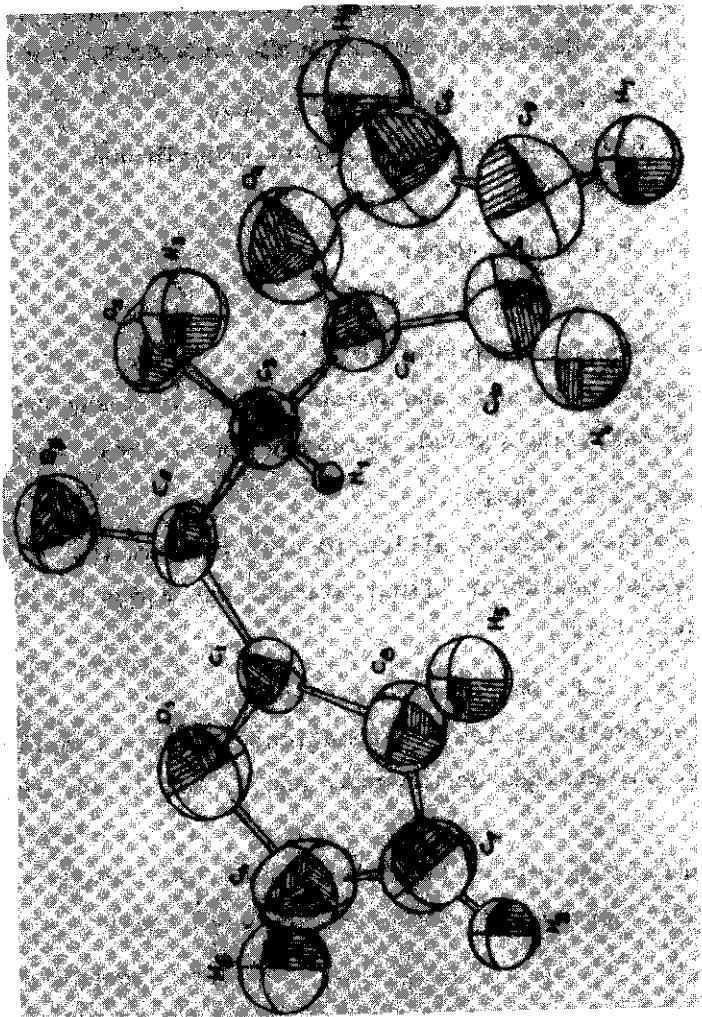


Fig. 1. Proyección axonométrica de la estructura