

Estructura cristalina del 1-(5-carbometoxy-2-furil) 2-2-2-tricloroetanol $C_8H_7O_4Cl_3$

F. Fajardo Universidad de Oriente, Santiago de Cuba. Yu. F. Shepelev
Yu. I. Smolin. Instituto de Química de los Silicatos, Academia de Ciencias de la URSS, Leningrado. R. Pomés Academia de Ciencias de Cuba.

RESUMEN

La estructura cristalina del 1-(5-carbometoxy-2-furil)-2-2-2-tricloroetanol, fue determinada por los métodos directos, utilizándose el sistema Röentgen-75, sobre un conjunto de 406 F(hkl) no nulas y no equivalentes medidas en un difractor automático de rayos X, obteniéndose un valor final del factor R=3,3%.

Los parámetros de la celda elemental son: $a=22,00(1)$; $b=13,72(1)$; $c=7,13(1)\text{Å}$; simetría ortorrómbica y grupo espacial Pbcn.

ABSTRACT

In this paper we report the investigation of the crystal structure of the 1-(5-carbomethoxy-2-furyl)-2-2-2-trichloroethanol. It was used X-Ray diffraction.

The parameters of the unit cell are: $a=22,00(1)$; $b=13,72(1)$; $c=7,13(1)\text{Å}$; orthorhombic system and space group Pbcn. With measurement 406 F(hkl) different of zero an final R-Factor 3,3%. The direct method and system Röentgen-75 were used for the determination and are given the interatomic distances and angles.

INTRODUCCIÓN

Es objetivo de los autores el estudio de las estructuras cristalinas de compuestos de las familias de las furoínas y las de benzoínas entre otras, habiéndose determinado las estructuras de: furoína ($C_{10}H_8O_4$)/1/, p-dimetilaminobenzofuroína ($C_{14}H_{15}O_3N$)/2/, benzoína ($C_{14}H_{12}O_2$)/3/ y p-dimetilaminobenzoína ($C_{16}H_{17}O_2N$)/4/, así como las características cristalográficas de las mismas, éstas han estado caracterizadas por la presencia de dos anillos (benceno y furano) en la molécula según el caso.

En el presente trabajo se re-

portó la estructura cristalina del 1-(5-carbometoxy-2-furil)-2-2-2-tricloroetanol ($C_8H_7O_4Cl_3$), el mismo presenta un anillo furano y un elemento halógeno, el cual es de interés por su cristaloquímica y su actividad biológica.

El compuesto se obtuvo mediante la mezcla de cantidades equimolares de furoato de metilo y de hidrato de cloral, utilizándose ácido sulfúrico concentrado como solvente y catalizador, la mezcla obtenida se mantiene a una temperatura ambiente por un tiempo

aproximado de dos a tres horas, finalmente se añade agua helada y se separa el producto sólido de la capa acuosa. El sólido obtenido se recristaliza en una mezcla de etanol - H₂O/5/, en la figura 1 se muestran los productos iniciales y finales de la reacción.

Los monocristales para la in-

vestigación se obtuvieron mediante la técnica de evaporación lenta de una disolución saturada del producto en alcohol etílico, en ausencia de luz y a temperatura ambiente, obteniéndose a las 20 horas aproximadamente monocristales en forma de cruces aplanadas y semitransparentes.

MATERIALES, MÉTODOS Y RESULTADOS

El monocristal utilizado en el experimento se obtuvo mediante un corte de uno de los brazos de cruz con auxilio de un microscopio estereoscópico. La morfología externa del monocristal era de un prisma rectangular aplanado, de dimensiones 0,1 x 0,02 x 0,08 mm aproximadamente.

Para la determinación de la simetría, los parámetros de la celda elemental y su orientación, se pegó el monocristal de forma que la arista de mayor dimensión fuera paralela al eje de la cabeza goniométrica y este a su vez perpendicular al plano del difractómetro manual de rayos X /6/ y posteriormente se efectuó un segundo montaje del cristal de forma que la arista de mayor dimensión era perpendicular al eje de la cabeza goniométrica. Obteniéndose que la simetría es ortorrómbica y los parámetros cristalográficos:

$$a=22,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b=13,72 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c=7,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

La medición de las intensidades integrales de las reflexiones de rayos X de los planos cristalinos, se efectuó en un difractómetro automático construido sobre la base de un difractómetro manual /6/ al que se le acopló la computadora M-400 que ejecuta las funciones de dirección del proceso de medición y de cálculo de las correcciones de los factores cinemáticos, de polarización y de absorción, esta última corrección no se efectuó por su pequeño valor.

En el proceso de medición se utilizó el método de $\omega, 2\theta$ barrido

con contador fijo y cristal girando utilizando radiación de M_oK_α ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) monocromatizada con cristal de grafito pirolítico y un diafragma lo suficientemente ancho frente al contador que permitiera el registro de la intensidad del haz difractado, mientras el nudo atraviesa la esfera de Ewald /7/. Se mide un total de 406 reflexiones no nulas y no equivalentes y se toma como criterio que el conteo mínimo fuese mayor que 2 f (siendo f el fondo medio para dicho intervalo angular con vistas a considerar la reflexión no nula, con un campo difraccional $\text{Sen } \theta/\lambda = 0,54 \text{ \AA}^{-1}$).

Del análisis de las leyes de extinción se determinó de forma unívoca que el grupo espacial en que cristaliza el 1-(5-carbometoxy-2-furil)-2-2-2-Tricloroetanol es el Pbcn, ubicándose en la celda elemental 8 moléculas. /8/.

La determinación de la estructura fue realizada mediante los métodos directos. Con el objetivo de calcular los signos de los 406 F(hkl), los mismos fueron normalizados. /9/.

Se utilizó en el proceso de cálculo el sistema Röntgen-75 /10,11/ aplicándose el método multivalente para la determinación de los modelos y la construcción de las síntesis de Fourier con los factores normalizados E(hkl).

De las cinco mejores variantes calculadas, se seleccionó la que desde el punto de vista cristaloquímico presentaba una conformación y valores de las distancias de enlace acordes con los reportados en la literatura para estos tipos de compuestos /12/ y un valor del factor R=63% y ocho átomos (sin contar los átomos de hidrógeno).

Las posiciones determinadas de los ocho átomos se refinaron en aproximación anisotrópica hasta un valor de $R=29\%$, posteriormente se realizó una síntesis diferencial de Fourier, determinándose las posiciones de los siete átomos restantes. Se continuó en el proceso de refinamiento hasta un $R=4,6\%$.

Mediante sucesivas síntesis diferenciales de Fourier y pasos de refinamiento de la estructura se determinaron los siete átomos de hidrógeno de la molécula.

La estructura determinada se refinó en aproximación anisotrópica para todos los átomos, excepto los de hidrógeno que se refinaron en aproximación isotrópica, hasta un factor $R=3,3\%$. En el proceso de refinamiento se utilizó el método de los mínimos cuadrados y el programa a tal efecto confeccionado por Busing, Martin y Levy /13/, modificado y adaptado a la máquina VESM-6 /14/, el sistema de pesos estadísticos de Cruickshank /15/ y los factores atómicos de los átomos neutrales /16,17/.

Las coordenadas de todos los átomos aparecen en la tabla 1.

Los factores térmicos anisotrópicos de los átomos de carbono,

oxígeno y cloro se dan en la tabla 2 y los isotrópicos de los átomos de hidrógeno en la tabla 3.

Las distancias y ángulos de enlace están dados en las tablas 4 y 5 respectivamente, las mismas se calcularon con el programa propuesto en /18/ y modificadas por Pomés, Shepelev y Smolin /14/.

Los valores medios de los enlaces en la estructura, corresponden con los reportados en literatura /12/ y son:

$$\begin{aligned} \text{C-C} &= 1,429 \text{ \AA} \\ \text{C-Cl} &= 1,773 \text{ \AA} \text{ Y} \\ \text{C-H} &= 0,99 \text{ \AA} \end{aligned}$$

En la figura 2 se muestra la proyección axonométrica de la estructura, la cual fue obtenida con ayuda del programa ORTEP /19/, modificado e instrumentado en la VESM-6 /14/.

Se calculó la ecuación del plano para el anillo furano, obteniéndose:

$$8,066 X - 3,618 Y + 6,361 Z = 2,789$$

Las desviaciones de los centros de "gravedad" de la densidad electrónica de los átomos con respecto al plano se reportan en la tabla 6.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del 1-(5-carbometoxy-2-furil)-2-2-2-Tricloroetanol, incluyendo

las posiciones de todos los átomos de hidrógeno de la molécula, con un valor del factor $R=3,3\%$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Fajardo, F.; Yu.F.Shepelev, Yu.I.Smolin y R.Pomés
Revista Cubana de Física,
(presentado para su publicación).
2. Fajardo, F.; Yu.F.Shepelev; A.E.Laptin y R. Pomés
Revista Cubana de Física,
(presentado para su publicación).
3. Fajardo, F.; Yu.F.Shepelev; Yu.I.Smolin y R.Pomés
Revista Cubana de Física
(presentado para publicar).
4. Fajardo, F.; Yu.F.Shepelev; A.E.Laptin y R.Pomés
Revista Cubana de Física
(presentado para publicar).
5. Bartroli, R. y L.Lami
Revista de Derivados de la Caña de Azúcar ICIDCA,
(en proceso de publicación).
6. Pomés, R.
Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias, Universidad de Humboldt.
Berlín, 1982.

- H.A.Levy
Oak Ridge National Lab.
Report, ORNL-TM-305,
Tennessee, 1962.
7. James, R.W.
The optical Principles of
the diffraction of X-ray,
London, G. Bell and Sons,
Ltf., 1962.
 8. International Tables for
X-ray Crystallography,
Birmingham, the Kynoch
Press, England.
Vol.1, 1959.
 9. Woolfson, M.M.
Direct Method in Crysta-
llography, Oxford Univer-
sity Press, England, 1961.
 10. Andrianov, V.I.; Ch.Safina Z.
B.L.Tarnopolskii, Ch.Struk-
tuornoi Jimii, 15, 911, 1974.
 11. Andrianov, V.I.; Ch.Safina Z.
B.L.Tarnopolskii
Roemtgen-75, Automatiziro-
vannaia Sistema Programm
Dlia Raschifrouski Struktur
Kristallov, Otdel Institu-
ta Gimicheskoi-Fiziki
Akad, Nauk. SSSR, 1975.
 12. Kitargorodskii, A.I.; P.M.
Zorkii; B.K.Belskii
Stroenic Organicheskovo.
Vechestva, Izdatelsvo Nau-
ka, Mosckva, 1980.
 13. Busing, W.R.; K.O.Martin and
14. Pomes, R.; Yu.F.Shepelev y Yu.
I.Smolin
Revista Ciencias Naturales
y Matematicas, 1, No.2, 44,
1977.
 15. Cruickshank, D.J.W. and D. E.
Philling
Computing Methods and The
phase problems in X-ray
Cryst. Anal., Pergamon
Press, England, 1967.
 16. Cromer, D.T. and J.T.Waber.
Act. Cryst., 18, 104, 1965.
 17. International Tables for X-ray
Crystallography, Birming-
han, The Kynoch Press, England
Vol.4, 1974.
 18. Bussing, W.R.; K.O.Martin and
M.A.Levy
Oak Ridge National Lab.
Report ORNL-TM-306,
Tennessee, 1962.
 19. Jhonson, C.K.; A.ORTEP
Fortran Thermal Ellipsoid
Plot Program for Crystal
Structur Illustrations,
Oak Ridge National Lab.
1965.

Tabla 1.

Coordenadas de los átomos en fracciones de perío-
do. (Las desviaciones standars de los últimos dígi-
tos esta dada entre paréntesis).

Átomos	X	Y	Z
Cl ₁	0,34237 (17)	0,19311 (15)	0,4885 (5)
Cl ₂	0,43734 (10)	0,05463 (18)	0,4294 (5)
Cl ₃	0,33947 (12)	0,06833 (20)	0,1640 (4)
C ₁	0,1743 (4)	0,3977 (6)	0,4427 (14)
C ₂	0,1298 (4)	0,2551 (7)	0,4187 (16)
C ₃	0,1859 (4)	0,2463 (8)	0,3426 (17)
C ₄	0,2139 (4)	0,3384 (7)	0,3604 (15)
O ₁	0,1218 (3)	0,3495 (4)	0,4836 (9)
O ₂	0,3300 (3)	0,4930 (4)	0,2072 (11)
O ₃	0,0847 (3)	0,1015 (4)	0,3939 (9)
O ₄	0,0362 (3)	0,2803 (4)	0,0469 (9)
C ₅	0,0815 (4)	0,1847 (6)	0,4490 (14)
C ₆	0,3582 (4)	0,0733 (7)	0,4048 (16)
C ₇	0,1805 (4)	-0,0002 (6)	0,0138 (17)
C ₈	0,4880 (5)	0,3486 (8)	0,4060 (19)
H ₁	0,275 (3)	0,025 (5)	0,507 (9)
H ₂	0,206 (3)	0,190 (5)	0,277 (9)
H ₃	0,249 (4)	0,362 (6)	0,271 (9)
H ₄	0,475 (4)	0,332 (6)	0,522 (9)
H ₅	0,461 (4)	0,306 (6)	0,309 (9)
H ₆	0,002 (4)	0,407 (6)	0,135 (9)
H ₇	0,354 (4)	0,455 (6)	0,164 (9)

Tabla 2.

Coefficientes del factor térmico anisotrópico de los átomos (excluyendo los átomos de hidrógeno). Los coeficientes B_{ij} están definidos por:

$$T = \exp \left[-(B_{11} h^2 + B_{22} K^2 + B_{33} l^2 + B_{12} hK + B_{13} hl + B_{23} Kl) \right]$$

donde T es el factor térmico (valor x 10⁴)

Átomos	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cl ₁	23	25	148	4	14	-5
Cl ₂	11	50	186	3	-8	-3
Cl ₃	23	50	95	-7	-6	21
C ₁	14	29	35	2	-1	22
C ₂	13	32	62	-4	-4	25
C ₃	21	37	16	-1	-11	-12
C ₄	14	38	43	3	-2	0
O ₁	17	26	21	-3	1	8
O ₂	24	36	69	-5	9	-3
O ₃	23	29	32	-3	12	-10
O ₄	14	34	76	0	19	12
C ₅	17	30	10	1	-12	-7
C ₆	11	32	127	5	-12	-19
C ₇	13	14	31	3	-4	2
C ₈	24	56	254	-1	-47	5

Tabla 3.

Factores térmicos isotrópicos de los átomos de hidrógeno. El coeficiente B está definido por:

$$\left[\exp - (B \text{ Sen}^2 \theta / \lambda) \right]$$

Se expresa en Å²

Átomos	B
H ₁	1,28
H ₂	1,34
H ₃	2,13
H ₄	3,18
H ₅	0,73
H ₆	1,00
H ₇	2,32

Tabla 4.

Distancias interatómicas en Å. Las desviaciones standards de los últimos dígitos están dadas entre paréntesis.)

Cl ₁ - C ₆	1,783	(9)
Cl ₂ - C ₆	1,768	(9)
Cl ₃ - C ₆	1,768	(12)
O ₁ - C ₁	1,364	(10)
O ₁ - C ₂	1,387	(11)
O ₂ - C ₇	1,402	(14)
O ₂ - H ₇	0,80	(9)
O ₃ - C ₅	1,210	(10)
O ₄ - C ₅	1,309	(11)
O ₄ - C ₈	1,454	(12)
C ₁ - C ₄	1,328	(13)
C ₁ - C ₇	1,501	(12)
C ₂ - C ₃	1,354	(13)
C ₂ - C ₅	1,450	(13)
C ₃ - C ₄	1,412	(14)
C ₃ - H ₂	0,99	(8)
C ₄ - H ₃	1,05	(9)
C ₆ - C ₇	1,528	(13)
C ₇ - H ₁	1,03	(7)
C ₈ - H ₄	0,90	(10)
C ₈ - H ₅	1,08	(9)
C ₈ - H ₆	0,91	(8)

Tabla 5.

Ángulos de enlaces interatómicos expresados en grados. (La desviación standard de los últimos dígitos está dada entre paréntesis.)

C ₁ - O ₁ - C ₂	105,9	(6)	Cl ₁ - C ₆ - Cl ₂	107,0	(3)
C ₇ - O ₂ - H ₇	77	(7)	Cl ₁ - C ₆ - Cl ₃	108,3	(5)
C ₅ - O ₄ - C ₈	116,3	(7)	Cl ₂ - C ₆ - Cl ₃	108,7	(6)
O ₁ - C ₁ - C ₄	110,7	(7)	Cl ₁ - C ₆ - C ₇	109,0	(7)
O ₁ - C ₁ - C ₇	117,4	(7)	Cl ₂ - C ₆ - C ₇	113,8	(7)
C ₄ - C ₁ - C ₇	131,5	(8)	Cl ₃ - C ₆ - C ₇	109,8	(7)
O ₁ - C ₂ - C ₃	109,4	(8)	O ₂ - C ₇ - C ₁	112,3	(8)
O ₁ - C ₂ - C ₅	118,6	(8)	O ₂ - C ₇ - C ₆	111,3	(8)
C ₃ - C ₂ - C ₅	131,9	(9)	O ₂ - C ₇ - H ₁	100	(5)
C ₂ - C ₃ - C ₄	106,4	(9)	C ₁ - C ₇ - C ₆	113,1	(8)
C ₂ - C ₃ - H ₂	131	(4)	C ₁ - C ₇ - H ₁	112	(4)
C ₄ - C ₃ - H ₂	123	(5)	C ₆ - C ₇ - H ₁	107	(5)
C ₁ - C ₄ - C ₃	107,6	(9)	O ₄ - C ₈ - H ₄	82	(5)
C ₁ - C ₄ - H ₃	124	(4)	O ₄ - C ₈ - H ₅	102	(4)
C ₃ - C ₄ - H ₃	123	(5)	O ₄ - C ₈ - H ₆	114	(5)
O ₃ - C ₅ - C ₂	122,5	(9)	H ₄ - C ₈ - H ₅	106	(7)
O ₃ - C ₅ - O ₄	124,3	(8)	H ₄ - C ₈ - H ₆	128	(8)
O ₄ - C ₅ - C ₂	113,2	(7)	H ₅ - C ₈ - H ₆	117	(7)

Tabla 6.

Desviación (D) de los centros de "gravedad" de la densidad electrónica para los planos calculados. (Signo negativo de la desviación indica que el átomo está por debajo.)

Atomo	D(Å) x 10 ⁴
C ₁	55
C ₂	21
C ₃	11
C ₄	-41
O ₁	-46

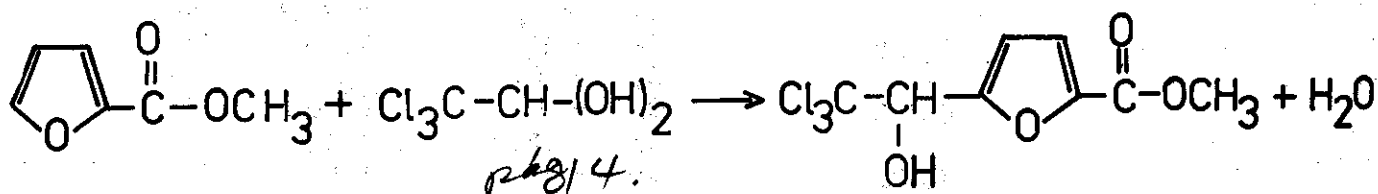


Figura 1. Productos iniciales y finales de la reacción.

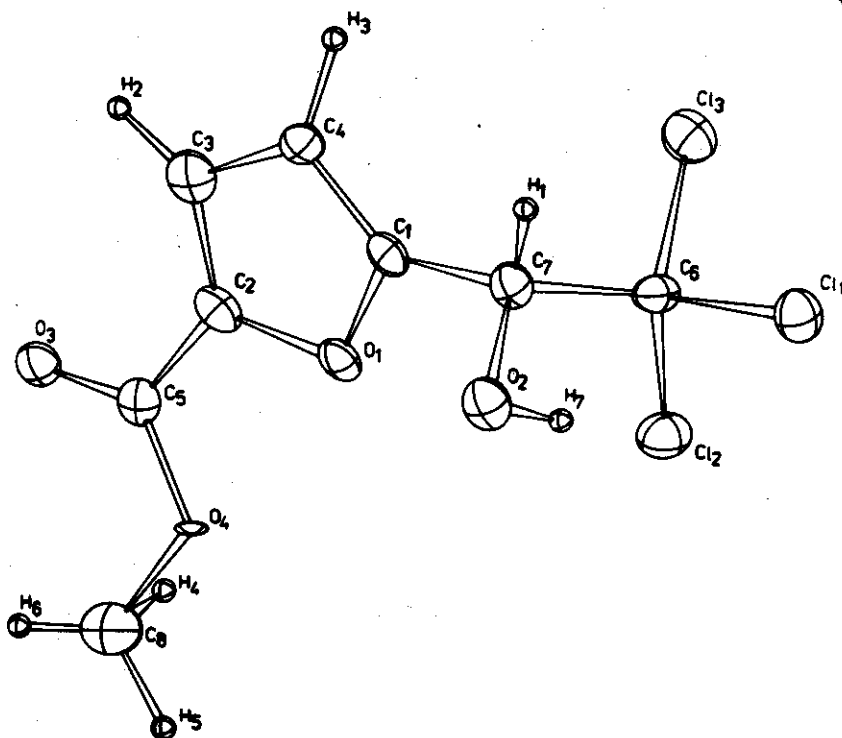


Figura 2. Proyección axonométrica de la estructura.