

# Estructura cristalina del 1-1 bis (5-carbometoxy-2-furil) 2-2-2-tricloroetano $C_{14}H_{11}O_6Cl_3$

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

Se describe el resultado del desciframiento de la estructura cristalina del 1-1-Bis(5-Carbometoxy-2-furil)-2-2-2-Tricloroetano, con fórmula química  $C_{14}H_{11}O_6Cl_3$ , mediante la difracción de rayos X.

Los parámetros de la celda elemental de este cristal son:

$$a = 6,38 \text{ (1) } \text{Å}$$

$$b = 21,19 \text{ (1) } \text{Å}$$

$$c = 6,21 \text{ (1) } \text{Å}$$

$$\beta = 102,15^\circ \text{ (1)}$$

Y grupo espacial  $P_2/m$ .

Se midieron 981 F(hkl) diferentes de cero y no equivalentes, se determinaron las posiciones de todos los átomos (incluyendo los de hidrógeno) y se refinó la estructura hasta un valor final del factor  $R = 3,0\%$ .

Se calcularon las distancias y ángulos interatómicos

## ABSTRACT

In this paper we report the investigation of the crystal structure of the 1-1-Bis(5-Carbomethoxy-2-furyl)-2-2-2-Trichloroethane. It was used diffraction.

The parameters of the unit cell are:

$$a = 6,38 \text{ (1) } \text{Å}$$

$$b = 21,19 \text{ (1) } \text{Å}$$

$$c = 6,21 \text{ (1) } \text{Å}$$

$$\beta = 102,15^\circ \text{ (1)}$$

Monoclinic system and space group  $P_2/m$ , with measurement 981 F(hkl) different of zero and final R-factor 3,0%.

The direct method was used for the determination and are given the interatomic distances and angles.

## INTRODUCCIÓN

El  $C_{14}H_{11}O_6Cl_3$  se sintetizó a partir de la mezcla del furoato de metilo y de hidrato de cloral, en relación molar 2:1, en presencia de ácido sulfúrico concentrado utilizando como solvente y cristalizador, a esta mezcla se le elevó la temperatura /1/ hasta  $80^\circ C$  y

se mantuvo por espacio de tres a cuatro horas en este estado, posteriormente se le agregó agua helada consiguiéndose separar un polvo semitransparente que se recristalizó en etanol. En la figura 1 se representan iniciales y finales de la reacción.

Con el objetivo de proceder al crecimiento de los monocristales necesarios para la investigación, se disolvió el polvo obtenido en etanol hasta obtener una solución saturada que se dejó evaporar en el interior de una desecadora a temperatura ambiente y en ausencia de luz, durante unas 20 horas, obteniéndose pequeñas agujas

monocristalinas de sección rectangular, prácticamente transparentes y de poca dureza.

La determinación de la estructura del 1-1-Bis(5-Carbometoxy-2-furil)-2-2-2-Tricloroetano, forma parte del conjunto de investigaciones que sobre los compuestos derivados del furfural se realizan por los autores /2/.

## MATERIALES, MÉTODOS Y RESULTADOS

Con ayuda de un microscopio estereoscópico se seleccionó un monocristal para el experimento en forma de "aguja", de dimensiones aproximadas 0,2 x 0,2 x 1 mm, el cual se fijó a una cabeza goniométrica de forma que el eje del cristal y esta, fuesen paralelos y a su vez perpendiculares al plano del goniómetro del difractómetro de rayos X.

La determinación de la simetría, los parámetros cristalográficos de la celda elemental y la orientación del monocristal se efectuó en un difractómetro manual /3/, obteniéndose que el compuesto estudiado cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros:

$$\begin{aligned} a &= 6,38 \text{ (1) } \text{Å} \\ b &= 21,19 \text{ (1) } \text{Å} \\ c &= 6,21 \text{ (1) } \text{Å} \\ \beta &= 102,15^\circ \text{ (1)} \end{aligned}$$

En la medición de las intensidades integrales se utilizó un difractómetro automático construido sobre la base del difractómetro manual/3/, el cual posee acoplada una máquina computadora M-400 que ejecuta las funciones de dirección del proceso de medición, así como las correcciones de los factores cinemáticos y de polarización; en el compuesto analizado no fue necesario introducir correcciones por absorción, debido a su pequeño valor.

En el proceso de medición se utilizó el método  $\omega, 2\theta$  barrido con contador fijo y cristal giratorio, utilizando radiación  $M_0 K_\alpha$  monocromatizada con cristal de grafito pirrolítico y un diafragma lo suficientemente ancho frente al contador

que permitiese el registro de la intensidad del haz difractado mientras el nudo de la red recíproca atraviesa la esfera de Edwald /4/. En total se midieron 981 reflexiones no nulas y no equivalentes, tomándose como criterio que el conteo mínimo fuese mayor que  $2f$  (siendo  $f$  el fondo medio para dicho intervalo angular) para considerar la reflexión no nula.

Con un campo difraccional  $\text{Sen } \theta/\lambda = 0.60 \text{ Å}^{-1}$ .

Para la determinación del grupo espacial se analizaron y obtuvieron las leyes de extinción de los máximos medios siendo los siguientes:  
hkl: no hay condición de extinción  
hol: no hay condición de extinción  
oko: condición de extinción cuando  $K=2n$  ( $n=1,2,\dots$ )

De las mismas no puede determinarse de forma unívoca el grupo espacial, ya que tanto el grupo  $P_{21}$  como el  $P_{21}/m$  /5/ presentan iguales leyes de extinción.

Para el comienzo del cálculo de la estructura se escogió el grupo espacial  $P_{21}$  por ser el que menores restricciones simétricas posee de ambos.

Para la determinación de las fases de los 981  $F(hkl)$  medidos fueron normalizados /6/, para la utilización de los métodos directos.

En el proceso de cálculo de la estructura se empleó el sistema Röntgen-75 /7/, utilizándose el método multivariante 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 /8/, tomando en consideración los valores de R obtenidos, así como las características cristaloquímicas del compuesto, se seleccionó una variante con R = 22% y la posición en primera aproximación de 14 átomos de carbono, 6 átomos de oxígeno y 3 de átomos de cloro.

Las posiciones de estos átomos fueron refinadas sucesivamente en aproximación isotrópica y anisotrópica hasta un valor R=8,4%. Posteriormente se determinaron las posiciones de los 11 átomos de hidrógeno mediante sucesivas síntesis diferenciales de Fourier y ciclos de refinamiento de la estructura.

La estructura determinada se refinó en aproximación anisotrópica, hasta un valor del factor R final de 3,8%.

En el proceso de refinamiento se utilizó el método de los mínimos cuadrados y el programa confeccionado a tal efecto por Busing, Martin y Levy /9/, modificado y adaptado a la VESM-6 /10/, el sistema de pesos estadísticos de Cruicks hank /11/ y los factores atómicos de los átomos neutrales /12,13/.

Al analizar la proyección axonométrica de la estructura (figura 2) dibujada por la máquina VESM-6, con el programa ORTEP /14/ el cual fue modificado e instrumentado para dicha máquina /10/, se observó que la molécula posee un plano de simetría y que los átomos Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub> y H<sub>3</sub> se encuentran en posiciones particulares.

$$(X, \frac{1}{4}, Z) \text{ y } (\bar{X}, \frac{3}{4}, \bar{Z})$$

Debido a la acción del plano de simetría se tendrán en posiciones

no equivalentes sólo 19 átomos de la molécula.

Para confirmar dicha hipótesis se refinó la estructura considerándola con simetría según el grupo espacial P<sub>2</sub> /m, obteniéndose en este caso un factor R final del 3%, lo que corrobora la certeza de la hipótesis asumida.

Las coordenadas de todos los átomos aparecen en la tabla No.1.

Los factores térmicos anisotrópicos de los átomos de carbono, oxígeno y cloro se reportan en la tabla No.2, donde se observan las restricciones de los valores B<sub>12</sub> y B<sub>23</sub> de los átomos en posiciones particulares, y los factores isotrópicos de los átomos de hidrógeno en la tabla No.3.

Las distancias y ángulos de enlace se dan en las tablas No.4 y No.5 respectivamente, las mismas se calcularon con el programa propuesto en /15/ y modificado por Pomés, Shepelev y Smolin /10/.

Se observa que los valores medios de los enlaces son:

$$C - Cl = 1,769 \text{ \AA}$$

$$C - C = 1,437 \text{ \AA}$$

$$C - O = 1,380 \text{ \AA}$$

$$C - H = 0,95 \text{ \AA}$$

Coinciden con los reportados en literatura /17/.

Se calculó la ejecución del plano del anillo furano de la molécula, siendo:

$$5,497 X + 9,671 Y + 0,224 Z = 5,409$$

Las desviaciones de los centros de "gravedad" de la densidad electrónica de los átomos con respecto al plano, se dan en la tabla No.6.

## CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del 1-1-bis(5-carbometoxy-2-furil)-2-2-2-Tricloroetano, con un valor final del factor R=3,0%. Lográndose solucionar la indeter-

minación en el grupo espacial, dada por la identidad de las Leyes de extinción de los grupos P<sub>2</sub> y P<sub>2</sub> /m, ya que este último ofrece un valor mas bajo del factor R.

1. Bartroli, R. y L. Lamí  
Sobre los derivados, ICIDCA.  
(en imprenta).
2. Fajardo F., Yu.F.Shepelev; Yu.I. Smolin y R. Pomés  
Revista Cubana de Física,  
(en imprenta).
3. Pomés, R.  
Tesis en opción al Grado de Doctor en Ciencias, Universidad de Humboldt, Berlín. 1982.
4. James, R.W.  
The optical of the diffraction of X-ray, London, G. Ben and Sons, Ltf., 1962.
5. International Tables or X-ray Crystallography, Birmingham, The Kynoch Press, England. Vol.1, 1969.
6. Woolfson, M.M.  
Direct Method in Crystallography, Oxford University Press, England, 1961.
7. Andrianov, V.I.; Z.Ch.Safina; B.L.Tarnopolskii; Jimii  
Strukturnoi, 15, 911, 1974.
8. Andrianov, V.I.; Z.Ch.Safina; B.L.Tarnopolskii  
Rentgen-75, Automatizirovannaiia Sistema Programm Dlia Raschifrouski Struktur Kristallov, Otdel Instituta Jímicheskoi-Fiziki Akad. Nauk SSSR, 1975.
9. Busing, W.R.; O.K.Martin and H.A.Levy  
Oak Ridge National Lab. Report, ORNL-TM-305, Tennessee, 1962.
10. Pomés, R.; Yu.F.Shepelev y Yu.I. Smolin  
Revista Ciencias Naturales y Matemáticas, 1, No.2, 44, 1977.
11. Cruickshank, D.J.W. and D.E. Philling  
Computing Methods and the problems in X-ray Cryst. Anal Pergamon Press, England, 1967
12. Cromer, D.T. and J.T.Waber  
Acta Cryst., 18, 104, 1965.
13. International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham, The Kynoch Press, England, Vol.4, 1974.
14. Jhonson, C.K., ORTEP, A. Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structur Illustrations., Oak Ridge National Lab., 1965.
15. Bussing, E.R., K.O.Martin and M.A.Levy  
Ridge National Lab. Report ORNL-TM-306, Tennessee, 1962.
16. Kitaigorodskii, A.I., P.M. Zurkii, B.K.Belskii  
Stroenic Organicheskovo, Vechestra, Izdatelstvo Nauka, Mosckva, 1980.
17. Kitaigorodskii, A. I.  
Molekuliarnie Kristalli, Izdatelsvo Nauka, Mosckva, 1971.

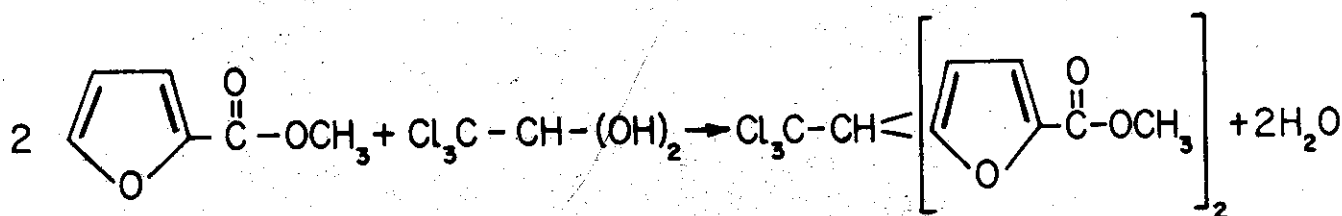


Figura 1. Productos iniciales y finales de la reacción.

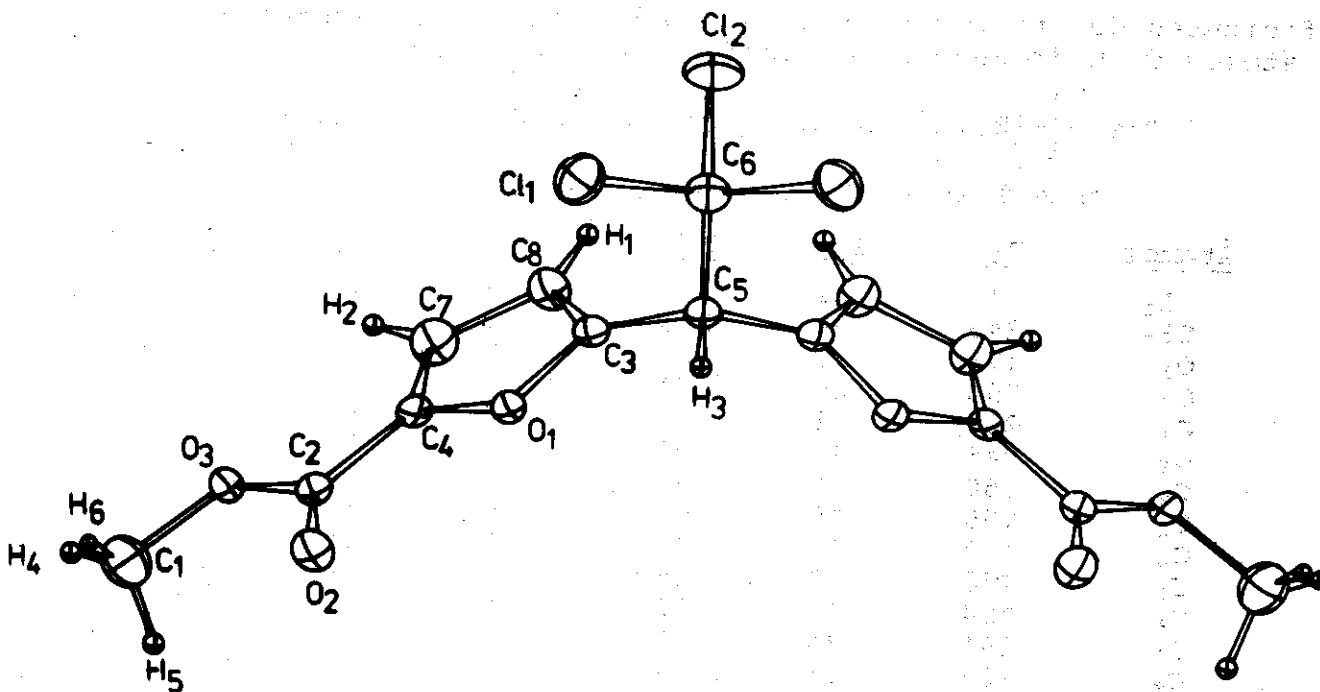


Figura 2. Proyección axonométrica de la estructura del  $(C_{14}H_{11}O_6Cl_3)$ .

Tabla 1.

Coordenadas de los átomos en fracciones de períodos.  
(Las desviaciones estandar de los últimos dígitos  
está dada entre paréntesis.)

Átomos	X		Y		Z	
Cl <sub>1</sub>	0,97168	(13)	0,31785	(4)	0,00264	(18)
Cl <sub>2</sub>	0,98815	(19)	0,25000	(0)	0,4050	(3)
O <sub>1</sub>	0,4974	(2)	0,15019	(6)	0,1654	(3)
O <sub>2</sub>	0,6918	(2)	0,05008	(8)	-0,0027	(3)
C <sub>1</sub>	0,8590	(4)	-0,04767	(12)	0,2465	(5)
O <sub>3</sub>	0,7560	(3)	0,00495	(7)	0,3315	(3)
C <sub>2</sub>	0,6800	(3)	0,05003	(9)	0,1872	(4)
C <sub>3</sub>	0,4221	(3)	0,19131	(9)	0,3005	(4)
C <sub>4</sub>	0,5837	(3)	0,10026	(8)	0,2963	(3)
C <sub>5</sub>	0,3235	(4)	0,25000	(0)	0,1896	(5)
C <sub>6</sub>	0,0756	(5)	0,25000	(0)	0,1521	(6)
C <sub>7</sub>	0,5643	(4)	0,10955	(11)	0,5054	(4)
C <sub>8</sub>	0,4594	(4)	0,16864	(11)	0,5074	(4)
H <sub>1</sub>	0,425	(5)	0,1882	(13)	0,629	(4)
H <sub>2</sub>	0,603	(4)	0,0784	(10)	0,623	(4)
H <sub>3</sub>	0,346	(4)	0,25000	(0)	0,044	(5)
H <sub>4</sub>	0,909	(4)	-0,0762	(12)	0,364	(5)
H <sub>5</sub>	0,990	(4)	-0,0304	(12)	0,201	(6)
H <sub>6</sub>	0,765	(4)	-0,0675	(12)	0,135	(4)

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  $10^4$ )

Átomos	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Cl <sub>1</sub>	217	22	358	20	25	24
Cl <sub>2</sub>	249	36	268	0	194	0
O <sub>1</sub>	176	13	22	6	39	4
O <sub>2</sub>	298	20	74	13	69	5
C <sub>1</sub>	260	18	158	29	-7	-6
O <sub>3</sub>	246	17	94	19	24	8
C <sub>2</sub>	150	15	64	-3	22	2
C <sub>3</sub>	159	15	61	0	51	-4
C <sub>4</sub>	157	14	47	2	28	-8
C <sub>5</sub>	158	13	46	0	52	0
C <sub>6</sub>	154	16	172	0	58	0
C <sub>7</sub>	291	20	53	14	71	14
C <sub>8</sub>	325	21	47	21	85	8

Tabla 3.

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

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

Se expresa en  $\text{Å}^2$

Átomos	B
H <sub>1</sub>	1,88
H <sub>2</sub>	0,13
H <sub>3</sub>	1,56
H <sub>4</sub>	1,65
H <sub>5</sub>	1,35
H <sub>6</sub>	3,60

Tabla 4.

Distancias interatómicas en  $\text{Å}$ . (Las desviaciones estándar de los últimos dígitos está dada entre paréntesis.)

Cl <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	1,763 (2)	C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	1,465 (3)
Cl <sub>2</sub> - C <sub>6</sub>	1,774 (5)	C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub>	1,495 (3)
O <sub>1</sub> - C <sub>3</sub>	1,365 (3)	C <sub>3</sub> - C <sub>8</sub>	1,345 (4)
O <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	1,377 (3)	C <sub>4</sub> - C <sub>7</sub>	1,344 (4)
O <sub>2</sub> - C <sub>2</sub>	1,197 (4)	C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1,550 (5)
O <sub>3</sub> - C <sub>1</sub>	1,449 (4)	C <sub>5</sub> - H <sub>3</sub>	0,95 (3)
O <sub>3</sub> - C <sub>2</sub>	1,330 (3)	C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>	1,421 (4)
C <sub>1</sub> - H <sub>4</sub>	0,95 (3)	C <sub>7</sub> - H <sub>2</sub>	0,98 (2)
C <sub>1</sub> - H <sub>5</sub>	1,00 (2)	C <sub>8</sub> - H <sub>1</sub>	0,93 (3)
C <sub>1</sub> - H <sub>6</sub>	0,91 (2)		

Tabla 5.

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

C <sub>3</sub> - O <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	103,0	(2)			
C <sub>1</sub> - O <sub>3</sub> - C <sub>2</sub>	115,9	(2)	O <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> - C <sub>8</sub>	110,2	(2)
O <sub>3</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>4</sub>	108	(2)	C <sub>5</sub> - C <sub>3</sub> - C <sub>8</sub>	135,3	(2)
O <sub>3</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>5</sub>	106	(2)	O <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>2</sub>	116,1	(2)
O <sub>3</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>6</sub>	111	(2)	O <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>7</sub>	110,6	(2)
H <sub>4</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>5</sub>	106	(2)	C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>7</sub>	133,3	(2)
H <sub>4</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>6</sub>	110	(2)	C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	112,7	(2)
H <sub>5</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>6</sub>	114	(3)	C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub> - H <sub>3</sub>	107	(1)
O <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> - O <sub>3</sub>	125,1	(2)	C <sub>6</sub> - C <sub>5</sub> - H <sub>3</sub>	102	(1)
O <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	125,1	(2)	Cl <sub>1</sub> - C <sub>6</sub> - Cl <sub>2</sub>	108,2	(2)
O <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	109,8	(2)	Cl <sub>1</sub> - C <sub>6</sub> - C <sub>5</sub>	109,7	(2)
O <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> - C <sub>5</sub>	114,5	(2)	Cl <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> - C <sub>5</sub>	111,6	(2)

Tabla 6.

Desviación (D) de los centros de "gravedad" de la densidad eletrónica para los planos calculados.

(Signo negativo de la desviación indica que el átomo está por debajo.)

<u>Átomos</u>	<u>D(Å) x 10<sup>4</sup></u>
O <sub>1</sub>	265
C <sub>3</sub>	-545
C <sub>4</sub>	100
C <sub>7</sub>	-420
C <sub>8</sub>	601