

Estructura cristalina de la benzoína $C_{14}H_{12}O_2$

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 benzoína* $C_{14}H_{12}O_2$, cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros de la celda elemental $a=10,38$; $b=18,60$; $c=5,77$ Å; $\gamma=106,83^\circ$; el grupo espacial es $P2_1/b$. La estructura fue determinada utilizando 705 reflexiones no nulas, medidas en un difractor automático utilizando radiación monocromatizada de M_oK_α , las posiciones de todos los átomos incluyendo los átomos de hidrógeno fueron calculados y refinados, obteniéndose un factor $R=4,0\%$.

ABSTRACT

In this paper we report the investigation of the crystal structure of the benzoin*. It was used X-Ray diffraction.

The parameters of the unit cell are: $a=10,38$; $b=18,60$; $c=5,77$ Å; $\gamma=106,83^\circ$, monoclinic system and space group $P2_1/b$, with measurement 705 $F(hkl)$ different of zero and final R-factor 4,0%.

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

INTRODUCCIÓN

La benzoina utilizada en la investigación fue obtenida mediante el método de condensación benzoinica /1,2/.

Se mezclaron 0,2 moles de benzaldehído purificado en 11,6 ml de etanol y 35 ml de agua destilada, se calentó hasta la ebullición, añadiéndose 1 gr de KCN en 5 ml de agua destilada /3/, se agitó constantemente la mezcla (aproximadamente tres horas), posteriormente se reflujo durante 25 minutos y se neutralizó con ácido acético glacial y se guardó en frío durante 12 horas precipitándose un sólido

marrón, que se recristalizó en etanol de forma rápida, obteniéndose un polvo cristalino de color amarillo claro.

El producto obtenido de la síntesis ya descrita fue disuelto en alcohol etílico hasta conseguir una solución saturada, la que se mantuvo en reposo en el interior de una desecadora y en ausencia de luz durante 30 días, al cabo de los cuales se obtuvieron agujas (monocristalinas) de sección hexagonal y prácticamente transparentes.

* Según nomenclatura IUPAC: 1,2-difenil-2-hidroxi-etanona.

* IUPAC name: 1,2-diphenyl-2-hydroxyethanone.

Para la determinación de los parámetros de la celda elemental y la singonia se utilizó un difractómetro manual de rayos X/4/, seleccionándose un monocristal de 0,1 x 0,03 x 0,5 mm aproximadamente, en forma de aguja y montado en la cabeza goniométrica de forma que los ejes del cristal y la cabeza goniométrica fueran perpendiculares al plano del difractómetro, además para el cálculo del parámetro cristalográfico en la dirección del eje de la aguja se montó un segundo cristal con su eje perpendicular al eje de dicha cabeza. Los resultados de la determinación de los parámetros fueron los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 10,38 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 18,60 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 5,77 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \gamma &= 106,83 \pm 0,01^\circ \end{aligned}$$

Para la medición de las intensidades integrales se utilizó un difractómetro automático construido sobre la base del difractómetro manual /4/, 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_0K_α monocromatizada con cristal de grafito pirolítico 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 /5/. En total se midieron 705 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

$$\text{sen } \theta/\lambda = 0,68 \text{ \AA}^{-1}$$

Del análisis de las leyes de extinción se determinó de forma unívoca el grupo espacial en que cristaliza la benzoína, el cual es $P2_1/b$, ubicándose la celda elemental 4 moléculas /5/.

Para la determinación de los signos de los 705 $F(hkl)$ medidos, fueron normalizados /7/ con vistas a la utilización de los métodos directos.

En el proceso de cálculo de la estructura se empleó el Sistema Röntgen-75 /8/, 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 /9/ atendiendo a los valores de R obtenidos, se seleccionó la de menor factor y esto unido a las características cristaloquímicas de la benzoína, a saber: $R = 32\%$ y la posición en primera aproximación de los 14 átomos de carbono y los 2 átomos de oxígeno.

Las posiciones de estos átomos fueron refinadas sucesivamente en aproximación isotrópica y anisotrópica hasta un valor $R=10,3\%$. Posteriormente se determinaron las posiciones de los 12 átomos de hidrógeno mediante sucesivas síntesis diferenciales de Fourier y ciclos de refinamiento de la estructura.

La estructura determinada se refinó en aproximación anisotrópica, para todos los átomos excepto los de hidrógeno, los cuales fueron refinados en aproximación isotrópica hasta un factor $R=4,0\%$.

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 /10/, modificado y adaptado a la VESM-6 /11/, el sistema de pesos estadísticos de Cruickshank /12/ y los factores atómicos de los átomos neutrales /13,14/.

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

Los factores térmicos anisotrópicos de los átomos de carbono y oxígeno, se reportan en la tabla No.2 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 5 respectivamente, las mismas fueron calculadas con el programa propuesto en /15/ y modificado por Pomés, Shepelev y Smolin /11/.

Se observa que los valores medios de los enlaces C-C y C-H en la benzoína, son de 1,406 Å y 0,97 Å comparados con los reportados por Kitaigorodskii /16,17/.

En la figura No.1 aparecen la proyección axonométrica de la estructura, dibujada por la máquina VESM-6 con el programa ORTEP/18/ el cual fue modificado e instrumentado para dicha máquina /11/.

Fueron calculadas las ecuaciones de los planos para los anillos benzoicos de la estructura, así como el ángulo entre los mismos, el cual es de 64,7°.

Para el anillo benzoico unido al carbonilo:

$$8,340 X + 3,488 Y + 2,320 Z = 4,655$$

Para el anillo benzoico:

$$6,810 X - 14,578 Y + 2,480 Z = 3,033$$

Las desviaciones de los centros

de "gravedad" de la densidad electrónica de los átomos con respecto a los planos anteriores, se dan en la tabla No.6.

La benzoína fue estudiada con anterioridad por los autores del presente trabajo /19/, mediante la técnica de difracción de rayos X en muestras policristalinas con la finalidad de realizar la caracterización cristalográfica de la misma, se tomó como criterio la semejanza de estructuras de la benzoína y la furoína /20/, quedando demostrado en este trabajo la certeza de la hipótesis asumida.

Existe una diferencia en los parámetros calculados (por el método de polvos $a=10,642$ (7); $b=16,68$ (1); $c=5,565$ (1) Å y $\gamma = 111,17$ (5)), se considera que esta discrepancia se debe a que el compuesto utilizado no fue sometido a un proceso de recristalización, además en la preparación de la muestra por el método de polvo, la misma se sometió a un proceso mecánico de trituración para la obtención de un tamaño adecuado de partícula en la misma, aspecto este que en compuestos orgánicos puede originar fácilmente deformaciones en la red cristalina, lo que unido a la presencia de impurezas, constituyen fuentes de errores sistemáticos, los cuales no están presentes en el método de monocristal, de aquí la diferencia observada.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina de la benzoína ($C_{14}H_{12}O_2$), obteniéndose un valor del Factor $R=4,0\%$.

Las distancias y ángulos de enlaces de los átomos de la estructura, corresponden a los valores reportados en la literatura.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hartman W.W. and J.B.Dickey, J.Am. Chem. Soc. 55,1228, 1933.
2. Ide B.S. and Pruck J. The synthesis of Benzoines, Organic Reaction, John Wiley and Sons Incorporation Secon Edition,

England, 1949.

3. Goff S.S. Tesis en opción al título de Lic. en Química, Universidad de Oriente, 1980.
4. Pomés, R. Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias,

Universidad de Humboldt,
Berlín, 1982.

Computing Methods an the
phase problems in X-Ray
Cryst. Anal., Pergamon
Press. England, 1967.

5. James, R.W.
The optical principles of
the diffraction of X-Ray,
London, G.Bell and Sons,
Ltd., 1962.
6. International Tables for X-Ray,
Crystallography, Birmingham,
The Kynoch Press, England,
Vol.1, 1959.
7. Woolfson, M.M.
Direct Method in Crysta-
llography, Oxford Universi-
ty Press, England, 1961.
8. Andrianov, V.I., Z.Ch. Safina,
B.L. Tarnopolskii, Ch.
Strukturnoi Jimii. 15, 911,
1974.
9. Andrianov, V.I., Z.Ch.Safina,
B.L.Tarnopolskii
Rentgen-75, Automatiziro-
vannaia Sistema Programm
Iliia Raschifrouski Struk-
tur Kristallov, Otdel Ins-
tituta Jimicheskoi-Fiziki
Akad. Nauk SSSR, 1975.
10. Bussing W.R., K.O. Martin and
H.A.Levy
Oak Ridge National Lab.
Report, ORNL-TM-305,
Tennessee, 1962.
11. Pomés, R., Vu.F.Shepelev y Yu.
I.Smolin
Rev. Ciencias Naturales y
Matemáticas, 1, No.2, 44,
1977.
12. Cruickshank, D.J.W. and D.E.
Philling
13. Cromer, D.T. and J.T.Waber
Acta Cryst., 18, 104, 1965
14. International Tables for X-Ray
Crystallography, Birmingham,
The Kynoch Press, England,
Vol. 4, 1974.
15. Bussing, W.R., K.O.Martin and
M.A.Levy
Oak Ridge National Lab.
Report ORNL-TM-306,
Tennessee, 1962.
16. Kitaigorodskii, A.I., P.M.Zurkii
B.K.Belskii
Stroenic Organicheskovo, Ve-
chestra, Izdatelstvo Nauka,
Mosckva, 1980.
17. Kitaigorodskii, A.I.
Molekuliarnie Kristalli,
Izdatelstvo Nauka,
Mosckva, 1971.
18. Jhonson, C.K.
ORTEP, A. Fortran Thermal
Ellipsoid Plot Program for
Crystal Structur Illustra-
tions., Oak Ridge National
Lab., 1965.
19. Fajardo, F., O.Durruthy y
R. Pomés
Revista Cubana de Física.
Vol.1, No. 2, 1981.
20. Fajardo, F., Yu.F.Shepelev,
Yu.I.Smolin v R. Pomés.
Revista Cubana de Física,
(presentada para su pu-
blicación).

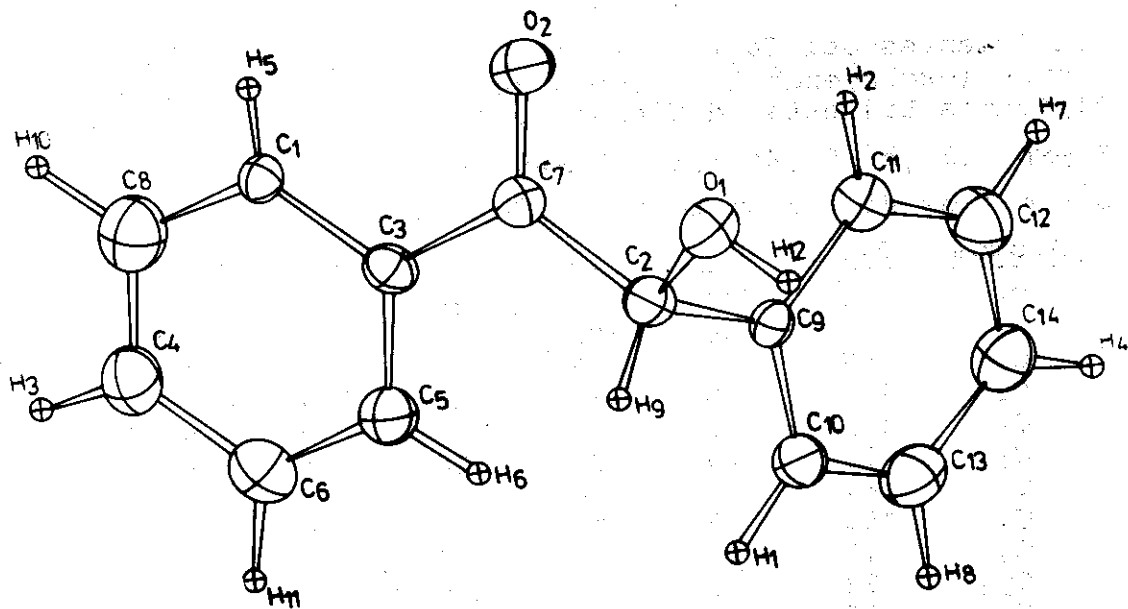


Figura 1. Proyección axonométrica de la Benzoina

Tabla 1.

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

Átomos	X	Y	Z
C ₁	0,1391 (3)	0,02040 (14)	0,7733 (5)
C ₂	0,1124 (3)	0,19741 (14)	0,0844 (4)
C ₃	0,1616 (3)	0,07532 (15)	0,9406 (5)
C ₄	0,7646 (4)	0,05429 (16)	0,9862 (6)
C ₅	0,2229 (3)	0,06448 (16)	0,1466 (5)
C ₆	0,2618 (4)	1,0012 (18)	0,1823 (6)
C ₇	0,1162 (3)	0,14175 (14)	0,8907 (5)
C ₈	0,8249 (4)	0,04425 (17)	0,1916 (6)
C ₉	0,7492 (3)	0,24571 (14)	0,6093 (4)
C ₁₀	0,6724 (3)	0,24249 (15)	0,8059 (5)
C ₁₁	0,7029 (3)	0,19421 (16)	0,4329 (5)
C ₁₂	0,5795 (3)	0,14001 (17)	0,4565 (6)
C ₁₃	0,5479 (3)	0,18901 (17)	0,8258 (6)
C ₁₄	0,5024 (4)	0,13727 (18)	0,6517 (6)
O ₁	0,0126 (2)	0,23094 (10)	0,0168 (4)
O ₂	0,0817 (2)	0,15276 (11)	0,6966 (4)
H ₁	0,297 (3)	0,2214 (15)	0,438 (4)
H ₂	0,759 (2)	0,1957 (12)	0,295 (4)
H ₃	0,743 (3)	0,1002 (16)	0,972 (5)
H ₄	0,418 (3)	0,0966 (14)	0,664 (4)
H ₅	0,096 (3)	0,0212 (13)	0,643 (4)
H ₆	0,238 (3)	0,1041 (15)	0,259 (4)
H ₇	0,554 (4)	0,1063 (18)	0,329 (5)
H ₈	0,493 (3)	0,1886 (16)	-0,034 (5)
H ₉	0,085 (3)	0,1753 (15)	0,234 (4)
H ₁₀	0,850 (3)	0,085 (6)	0,31 (1)
H ₁₁	0,694 (3)	0,0104 (16)	0,665 (5)
H ₁₂	0,983 (4)	0,2352 (16)	0,622 (5)

Tabla 2.

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

$$T = \exp -(B_{11}h^2 + B_{22}K^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)$$

donde T es el factor térmico (valores $\times 10^4$)

Átomos	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C ₁	77	21	230	15	-4	-8
C ₂	65	20	183	17	14	-1
C ₃	57	20	168	6	18	4
C ₄	122	19	382	25	24	3
C ₅	105	22	244	21	-10	-6
C ₆	129	29	326	26	-24	16
C ₇	67	17	170	7	6	0
C ₈	100	25	313	15	20	-16
C ₉	78	17	161	18	-8	8
C ₁₀	93	25	186	19	13	7
C ₁₁	98	24	215	14	8	-10
C ₁₂	91	27	321	5	-10	-16
C ₁₃	100	33	269	20	36	15
C ₁₄	69	33	369	2	8	13
O ₁	80	30	294	26	-4	-15
O ₂	152	28	176	30	-28	-7

Tabla 3

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

$$[\exp-(B \sin^2 \theta / \lambda)]. \text{ Se expresa en } \text{Å}^2$$

Átomos	B
H ₁	0,11
H ₂	- 0,70
H ₃	1,81
H ₄	1,06
H ₅	0,43
H ₆	0,59
H ₇	2,05
H ₈	1,01
H ₉	- 0,30
H ₁₀	1,56
H ₁₁	1,80
H ₁₂	3,27

Tabla 4.

Distancias interatómicas en Å. (Las desviaciones estandar de los últimos dígitos está dada entre paréntesis.)

O ₁ - C ₂	1,410	(4)
O ₁ - H ₁₂	0,87	(3)
O ₂ - C ₇	1,211	(4)
C ₁ - C ₃	1,375	(4)
C ₁ - C ₈	1,374	(5)
C ₁ - H ₅	0,88	(2)
C ₂ - C ₇	1,532	(4)
C ₂ - C ₉	1,524	(4)
C ₂ - H ₉	0,96	(3)
C ₃ - C ₅	1,390	(5)
C ₃ - C ₇	1,473	(4)
C ₄ - C ₆	1,386	(5)
C ₄ - C ₈	1,378	(5)
C ₄ - H ₃	0,95	(3)
C ₅ - C ₆	1,366	(5)
C ₅ - H ₆	0,96	(2)
C ₆ - H ₁₁	1,04	(3)
C ₈ - H ₁₀	1,00	(8)
C ₉ - C ₁₀	1,378	(4)
C ₉ - C ₁₁	1,385	(4)
C ₁₀ - C ₁₃	1,389	(4)
C ₁₀ - H ₁	1,01	(5)
C ₁₁ - C ₁₂	1,388	(4)
C ₁₁ - H ₂	0,98	(2)
C ₁₂ - C ₁₄	1,374	(5)
C ₁₂ - H ₇	0,95	(3)
C ₁₃ - C ₁₄	1,377	(5)
C ₁₃ - H ₈	0,99	(3)
C ₁₄ - H ₄	0,98	(2)

Tabla 5.

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

C ₂ - O ₁ - H ₁₂	103	(2)	O ₂ - C ₇ - C ₃	120,3	(3)
C ₃ - C ₁ - C ₈	121,1	(3)	C ₂ - C ₇ - C ₃	120,1	(2)
C ₃ - C ₁ - H ₅	124	(1)	C ₁ - C ₈ - C ₄	119,7	(3)
C ₈ - C ₁ - H ₅	114	(2)	C ₁ - C ₈ - H ₁₀	119	(6)
O ₁ - C ₂ - C ₇	105,2	(2)	C ₄ - C ₈ - H ₁₀	121	(6)
O ₁ - C ₂ - C ₉	112,6	(2)	C ₂ - C ₉ - C ₁₀	121,7	(2)
O ₁ - C ₂ - H ₉	106	(2)	C ₂ - C ₉ - C ₁₁	118,7	(2)
C ₇ - C ₂ - C ₉	109,5	(2)	C ₁₀ - C ₉ - C ₁₁	119,6	(2)
C ₇ - C ₂ - H ₉	115	(2)	C ₉ - C ₁₀ - C ₁₃	120,4	(3)
C ₉ - C ₂ - H ₉	108	(2)	C ₉ - C ₁₀ - H ₁	122	(2)
C ₁ - C ₃ - C ₅	118,7	(3)	C ₁₃ - C ₁₀ - H ₁	118	(2)
C ₁ - C ₃ - C ₇	117,3	(3)	C ₉ - C ₁₁ - C ₁₂	119,5	(3)
C ₅ - C ₃ - C ₇	124,0	(3)	C ₉ - C ₁₁ - H ₂	119	(1)
C ₆ - C ₄ - C ₈	120,1	(3)	C ₁₂ - C ₁₁ - H ₂	121	(1)
C ₆ - C ₄ - H ₃	124	(2)	C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₄	120,8	(3)
C ₈ - C ₄ - H ₃	115	(2)	C ₁₁ - C ₁₂ - H ₇	115	(2)
C ₃ - C ₅ - C ₆	121,0	(3)	C ₁₄ - C ₁₂ - H ₇	124	(2)
C ₃ - C ₅ - H ₆	117	(2)	C ₁₀ - C ₁₃ - C ₁₄	120,0	(3)
C ₆ - C ₅ - H ₆	122	(2)	C ₁₀ - C ₁₃ - H ₈	119	(2)
C ₄ - C ₆ - C ₅	119,5	(3)	C ₁₄ - C ₁₃ - H ₈	121	(2)
C ₄ - C ₆ - H ₁₁	116	(2)	C ₁₂ - C ₁₄ - C ₁₃	123,3	(2)
C ₅ - C ₆ - H ₁₁	124	(2)	C ₁₂ - C ₁₄ - H ₄	118	(2)
O ₂ - C ₇ - C ₂	119,6	(3)	C ₁₃ - C ₁₄ - H ₄	122	(2)

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.)

Anillo benzoico unido al Carbonilo

Anillo Benzoico

<u>Átomos</u>	<u>D(Å) x 10⁴</u>
C ₁	-64
C ₃	24
C ₄	94
C ₅	75
C ₆	-133
C ₈	4

<u>Átomos</u>	<u>D(Å) x 10⁴</u>
C ₉	24
C ₁₀	-93
C ₁₁	42
C ₁₂	-39
C ₁₃	96
C ₁₄	-30