

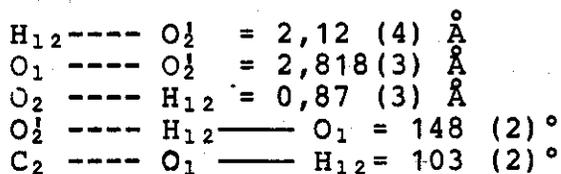
Estudio del enlace de hidrógeno en la benzoína cristalina

N. Sánchez y O. Calderón Facultad de Química, Universidad de La Habana, F. Fajardo Facultad de Física-Matemática, Universidad de Oriente, R. Pomés Academia de Ciencias de Cuba

RESUMEN

Se determina en un monocristal de Benzoína $C_{14}H_{12}O_2$, la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas, a partir de las distancias interatómicas determinadas por difracción de rayos X y la diferencia de carga parcial de los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo y carbonilo.

Los enlaces de hidrógeno están caracterizados por las siguientes distancias y ángulos interatómicos:

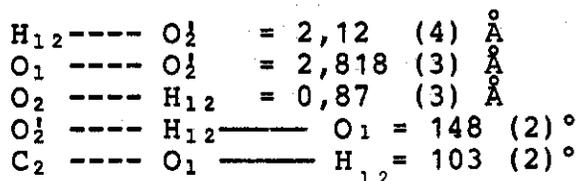


Los resultados se comparan con aquellos obtenidos por espectroscopía infrarroja en otros estados de agregación.

ABSTRACT

The existence of a hydrogen double bond between two neighbouring molecules forming dimers, is determined in a crystal of Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$ from the interatomic distances, determined by rays diffraction and the difference of the partial charge of the oxygen atoms in the hidroxil and carbonil groups.

The hydrogen bounds are characterized from the following interatomic distances and bound angles.



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

INTRODUCCIÓN

La benzoína, al igual que la furoína, en soluciones diluidas en tetracloruro de carbono, presenta un enlace de hidrógeno intramolecular, según los estudios realizados a través de las características de la banda de absorción de la vibración de valencias del hidroxilo (1).

Se han realizado estudios (2) sobre la influencia, que diferentes solventes característicos tie-

nen en este enlace a través de las bandas de absorción de las vibraciones de valencia del hidroxilo y del carbonilo de estos compuestos.

El espectro infrarrojo de la benzoína, en estado sólido, en pastilla de KBr prensada, presenta en la región correspondiente a la vibración de valencia del hidroxilo, una banda de absorción con dos máximos definidos, lo cual ha sido asignado (3) a la presencia de en-

laces de hidrógeno del tipo intramolecular e intermolecular.

En el estudio de la influencia del estado de agregación sobre la naturaleza y fortaleza de los enlaces de hidrógeno, resulta importante su evaluación en un monocristal del compuesto puro, utilizando parámetros estructurales obtenidos por algún método de difracción.

Ha sido estudiado el enlace de hidrógeno que presenta un monocris-

tal de furoína por difracción de rayos X y se han comparado los resultados obtenidos con el efectuado por espectroscopía infrarroja en otros estados de agregación (4).

El objetivo del presente trabajo es efectuar el estudio de los enlaces de hidrógeno en un monocristal de benzoína por difracción de rayos X, comparándolos con los que presenta en otros estados de agregación.

DESARROLLO

La benzoína utilizada se obtuvo mediante el método de condensación benzoínica (5).

Se determinó la estructura cristalina de la benzoína (6) empleando un difractómetro automático de rayos X, seleccionándose un monocristal de 0,1 x 0,03 x 0,5 mm 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 y 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, hallándose que el mismo poseía singonia monoclinica, grupo espacial $P2_1/b$; $Z=4$; con parámetros de la celda elemental $a=10,38(1)$, $b=18,60(1)$, $c=5,77(1)\text{Å}$ y $\gamma=106,83^\circ(1)$.

La estructura fue refinada por el método de los mínimos cuadrados, hasta un valor $R=4,0\%$.

El gráfico No.1 corresponde a la proyección axonométrica de una molécula de la estructura obtenida.

En la evaluación de los posibles enlaces de hidrógeno del tipo intramolecular, se consideraron las distancias interatómicas entre el hidrógeno del grupo hidroxilo H_{12} con el oxígeno del grupo carbonilo (O_2), con la nube de los anillos benceno. Midiendo la distancia mínima posible con los átomos de carbono C_1 , C_3 y C_5 de un anillo y C_9 , C_{10} y C_{11} del otro anillo.

Las distancias encontradas se reflejan en la tabla No.1.

Tabla 1.
Distancias Interatómicas en Å

H_{12} -----	O_2	3,41
H_{12} -----	C_1	>3,5
H_{12} -----	C_3	>3,5
H_{12} -----	C_5	>3,5
H_{12} -----	C_9	2,49
H_{12} -----	C_{10}	3,44
H_{12} -----	C_{11}	>3,5

Para la evaluación del enlace de hidrógeno intermolecular, se consideró la distancia entre el hidrógeno del grupo hidroxilo de una molécula (H_{12}) a los mínimos puntos considerados para el enlace de hidrógeno intramolecular y al oxígeno del grupo hidroxilo en otra molécula vecina.

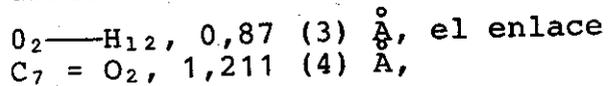
Las distancias encontradas se relacionan en la tabla No.2.

Tabla 2.
Distancias interatómicas en Å

H_{12} -----	O_2^I	2,12
H_{12} -----	O_1^I	2,3
H_{12} -----	C_1^I	>3,5
H_{12} -----	C_3^I	3,02
H_{12} -----	C_5^I	3,5
H_{12} -----	C_9^I	3,5
H_{12} -----	C_{10}^I	3,5
H_{12} -----	C_{11}^I	3,5

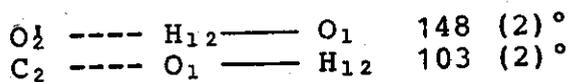
De acuerdo con las distancias halladas y teniendo en cuenta las cargas parciales de los átomos de oxígeno de los grupos funcionales carbonilo e hidroxilo, se puede establecer la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas entre los grupos hidroxilo y carbonilo, ca-

racterizado por las siguientes distancias de enlace:



entre el oxígeno del grupo carbonilo y del hidroxilo de diferentes moléculas $O_1 \text{----} O_2, 2,818 (3) \text{ \AA}$, entre el hidrógeno del hidroxilo y el oxígeno de otra molécula $H_{12} \text{--} O_2, 2,12 (4) \text{ \AA}$. Estas distancias corresponden a los enlaces de hidrógeno clasificados como medios (7).

Los valores encontrados para los ángulos de estos puntos de hidrógeno son:



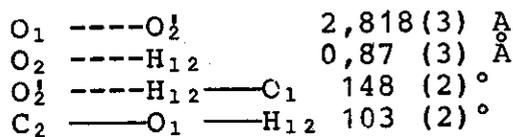
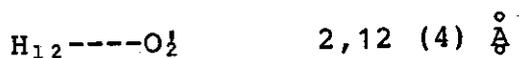
Estos resultados corresponden a los hallados en el monocristal de furoína (4), a lo largo del cristal se enlazan las moléculas por

puentes de hidrógenos, lo cual está en correspondencia con la morfología externa del cristal, existiendo entre las moléculas una débil atracción de Van der Waals (ver gráfico No.2).

Teniendo en cuenta que los dos enlaces de hidrógeno presentan iguales características, de tipo intermolecular, se comprueba la no permanencia del enlace de hidrógeno intermolecular determinado en las soluciones diluidas en solventes inertes para espectroscopía infrarroja, así como que las bandas de absorción infrarrojas de este compuesto en disoluciones sólidas de KBr muestran que se ha producido modificación de la estructura cristalina y de que el enlace de hidrógeno intramolecular presente en las soluciones diluidas de solventes inertes es débil.

CONCLUSIONES

1. En un monocristal de benzoína, $C_{14}H_{12}O_2$ de simonía monoclinica y grupo espacial $P2_1/b$; $Z=4$ y cuya estructura fue determinada por difracción de rayos X, se comprobó la existencia de un doble enlace de hidrógeno entre dos moléculas vecinas caracterizadas por las siguientes distancias interatómicas y ángulos de enlace:



2. Los espectros infrarrojos de benzoína en disoluciones sólidas de KBr demuestran que se modifica la estructura cristalina, existiendo enlaces de hidrógeno de otras características a los presentes en un monocristal del compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- Lultke, W., H.Z.Marsen
Electrochem. 57, 680-9
(1953).
- Subrahmanyam, B., Rao
Proc. Indian Acad. Sci. Set
a 1974, 80 (2), 97-101.
- Korobkov, V.S.
Zh. Fiz. Khim 38 (6), 1458-63
(1964).
- Sánchez, N., F.Fajardo, O.Calderón y R.Pomés
Revista Cubana de Física,
Vol.1, No.3, 123-133, (1981).
- Hartman, W.W., J.B.Dickey
J.Am. Chem. Soc., 55, 1228
(1933).
- Fajardo, F., Yu.F.Shepelev,
Yu.I.Smolin y R.Pomés
Revista Cubana de Física
(en imprenta).
- Sokolov, N.D.
Nekotorie boproci Bodorodnoi
Sviazi, Izd. Nauka, Moskva,
1964.

Recibido: 5/10/83.

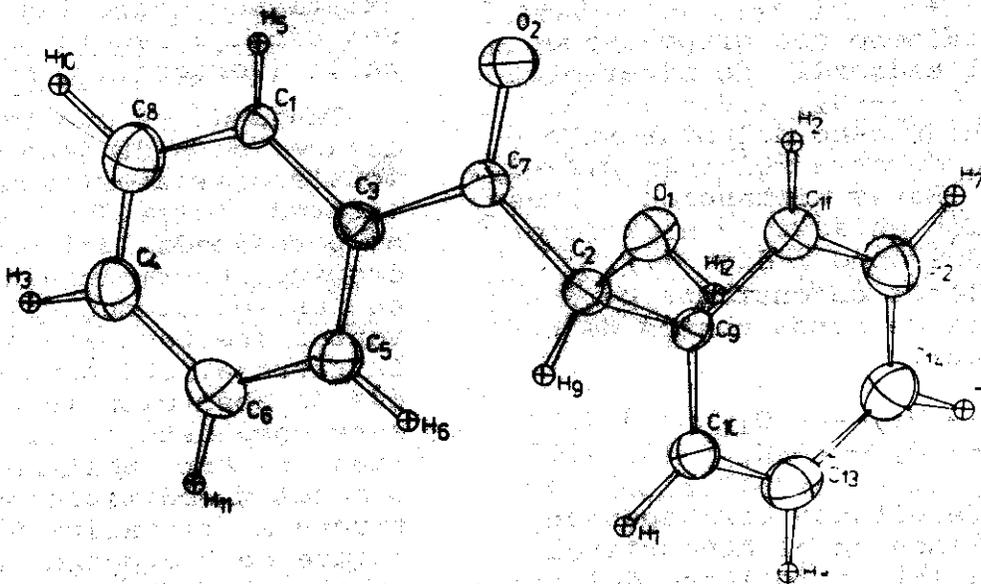


Gráfico No.1. Proyección axonométrica de la benzoina

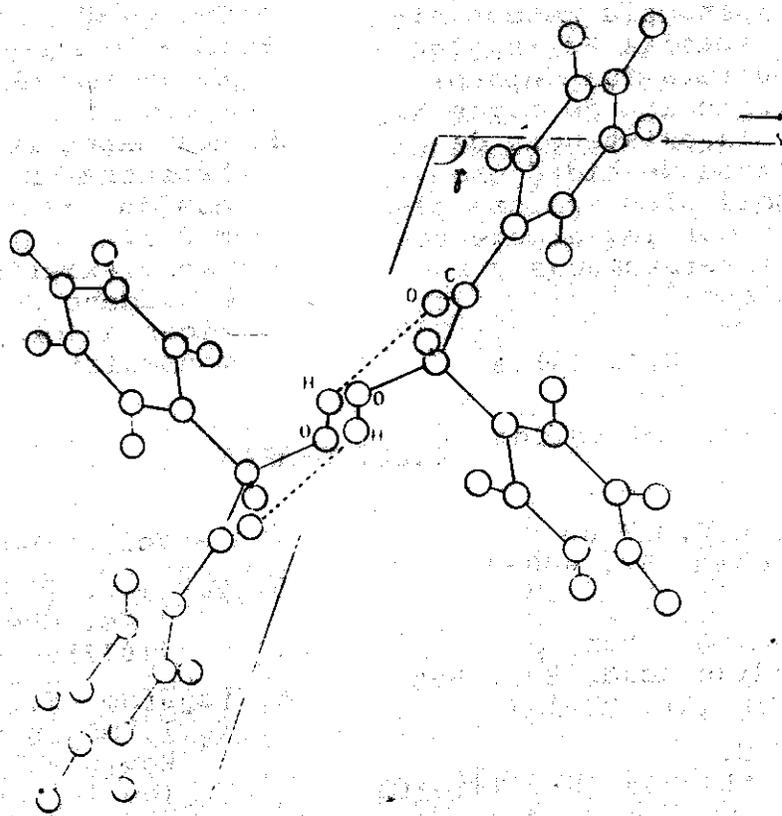


Gráfico No.2. Proyección a lo largo del eje b de dos moléculas vecinas, donde se muestran los enlaces de hidrógeno.