

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL 1,1 (A - CIANO FURANO ACRILATO DE FURFURILO) 2,2 DICLOROETANO

O. Durruthy, Instituto Superior Politécnico, Santiago de Cuba.
Yu. F. Shepelev y Yu. I. Smolin, Instituto de Química de los Silicatos,
Academia de Ciencias de la URSS, Leningrado.
Ramón Pomes y Fabio Fajardo, Academia de Ciencias de Cuba.

RESUMEN

Se reporta el resultado de la determinación de la estructura cristalina del 1,1 (α -ciano furano acrilato de furfurilo) 2,2 dicloroetano, de fórmula química $C_{22}H_{16}O_6N_2C_{12}$. Los parámetros cristalográficos de la celda unitaria son: $a = 7.87$ (1); $b = 12.11$ (1); $c = 12.25$ (1) Å; $\alpha = 110.26$ (1); $\beta = 93.66$ (1) y $\gamma = 99.45^\circ$ (1). Grupo espacial P1. Se midieron 2150 F (hkl) diferentes de cero y no equivalentes, se determinaron las posiciones de todos los átomos (incluyendo los hidrógenos). La estructura se refinó hasta un valor final del factor $R = 0.029$. Se calcularon las distancias y ángulos interatómicos.

ABSTRACT

In this paper we report the investigation of the crystal structure of the 1,1 (α -cyano Furano Furfuryl Acrylate) 2,2 dichloroethane. It was used X-RAY diffraction. The parameters of the unit cell are: $a = 7.87$ (1); $b = 12.11$ (1); $c = 12.25$ (1) Å; $\alpha = 110.26$ (1); $\beta = 93.66$ (1) and $\gamma = 99.45^\circ$ (1). Space group P1. There were measured 2150 F (hkl) different from zero. The final R factor obtained in the process was 0.029. The direct method was used for the determination and the interatomic distances and angles are given.

INTRODUCCIÓN

A partir de la disolución de 0.02 moles de furfural en 20 ml de etanol absoluto, se obtuvo el C₂₂H₁₆O₆N₂C₁₂ a la cual se le adicionan 0.02 moles de cianoacetato de etilo recién destilado, luego ésta se agitó vigorosamente, añadiéndose 5 gotas de etanolato de sodio al 10 %. Transcurridos 10 minutos se separaron de la disolución unos cristales finos, el precipitado se lavó y filtró en una solución a partes iguales de etanol y agua; 0.036 moles del precipitado se mezclaron con 0.018 moles de hidrato de cloral, adicionándole a la misma 90 ml de SO₄H₂ concentrado durante 10 minutos, la temperatura se mantuvo entre 18 y 22 °C. Transcurridas dos horas de vertida la mezcla reaccionante sobre hielo picado, precipitando el compuesto deseado en forma de pequeños cristales de coloración amarilla, el que fue lavado en una solución de etanol y agua (1:1), /1/.

Con el fin de obtener monocristales de dimensiones adecuadas para la medición de los máximos de reflexión, el compuesto fue recristalizado por el método de evaporación de una solución saturada del mismo en etanol a temperatura constante, la cual fue protegida de la incidencia directa de la radiación visible durante un período de 15 días, al cabo de los cuales se obtuvieron monocristales en forma de prisma.

La determinación de la estructura cristalina del 1,1 (α-ciano furano acrilato de furfurilo) 2,2 dicloroetano forma parte de las investigaciones estructurales que sobre los compuestos furánicos realizan los autores /2, 3/ en coordinación con el Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. (ICIDCA)

MATERIALES, MÉTODOS Y RESULTADOS

La selección del monocristal empleado en el experimento se realizó con ayuda de un microscopio estereoscópico, tomando en consideración que el cristal tuviera sus caras definidas y no presentara ángulos entrantes, seleccionándose un monocristal en forma de prisma de dimensiones 0.2 x 0.2 x 0.3 mm.

La determinación de la simetría y el cálculo de los parámetros cristalográficos de la celda unitaria, así como la orientación del monocristal en la cabeza goniométrica se efectuó en un difractómetro manual /4/, obteniéndose que el compuesto estudiado cristaliza en el grupo espacial, P $\bar{1}$ del sistema triclinico, con parámetros cristalográficos de la celda unitaria: a = 7.87 (1); b = 12.11 (1); c = 12.25 (1) Å; α = 110.26 (1); β = 93.66 (1) y γ = 99.45° (1).

En la medición de las intensidades integrales se utilizó un difractómetro automático construido sobre la base del difractómetro manual /4/, el cual posee una máquina computadora M-400 acoplada, que realiza las

funciones de dirección del experimento, así como, las correcciones de los factores cinemáticos y de polarización; en el compuesto que se analiza no es necesario introducir correcciones debido al pequeño valor del coeficiente másico de absorción ($\mu = 0.07$).

Las intensidades integrales se midieron utilizando el método (w, 20) barrido con contador fijo y cristal giratorio, utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ monocromatizada con cristal de grafito pirolítico y un diagrama lo suficientemente ancho frente al contador, el cual permite registrar el haz difractado mientras el nudo de la red recíproca atraviesa la esfera de Edwald /5/.

En total se midieron 2150 reflexiones no nulas y no equivalentes, tomando como criterio que el número de conteos mínimos fuese mayor que $2f$ (donde f es el fondo medio para el intervalo angular en cuestión), en un campo difraccional $\sin \theta/\lambda = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$.

Para el cálculo de la estructura se utilizó el sistema Rentgen-75 /6/, el cual incluye como un subprograma el tratamiento de los métodos directos (método multivariante), para cristales centrosimétrico y no centrosimétrico.

En calidad de conjunto de arrancada empleado para la generación de las fases 384 reflexiones de mayores valores del factor de estructura normalizado /7/ E , las 2150 $F(hkl)$ medidas aparece en la Tabla No. 1. El valor promedio del criterio de confiabilidad resultante para dicho conjunto es $\bar{\alpha} = 16.5$ /8/.

De las cinco mejores variantes calculadas /6/ teniendo en consideración los valores de R obtenidos, así como las características cristaloquímicas del compuesto, se seleccionó una variante con $R = 0.52$ y la posición en primera aproximación de 16 átomos (no hidrógenos). Mediante sucesivas síntesis de Fourier y ciclos de refinamiento se determinaron las posiciones de todos los átomos, excepto los átomos de hidrógeno. Las posiciones de estos átomos fueron refinadas sucesivamente en aproximación isotrópica y anisotrópica hasta un valor $R = 0.035$. Mediante sucesivas síntesis diferenciales de Fourier y ciclos de refinamiento se determinaron la posición de todos los átomos de hidrógeno.

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 $R = 0.029$.

En el proceso de refinamiento se utilizó el método de los mínimos cuadrados y el programa confeccionado a tal efecto por Bussing, Martín y Levi /9/, modificado y adaptado a la VESM-6 /10/, el sistema de pesos estadísticos de Cruickshank /11/ y los factores atómicos de los átomos neutrales /12/.

En la Figura 1 aparece la proyección axonométrica de la estructura dibujada por la máquina VESM-6 con el programa ORTEP /13/ el cual fue modificado e instrumentado para dicha máquina /10/.

Las coordenadas de todos los átomos aparecen en la Tabla No. 2. Los factores térmicos anisotrópicos de los átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno y cloro se presentan en la Tabla No. 3 y los factores isotrópicos de los átomos de hidrógeno en la Tabla No. 4.

Las distancias y ángulos de enlace se presentan en las Tablas Nos. 5 y 6, respectivamente, las mismas fueron calculadas con el programa de Bussing y otros /14/ y modificado por los autores /10/.

Se observa que los valores medios de los enlaces de C-C = 1.411 Å; C-H = 0.94 Å; C=O = 1.191 Å; C-O = 1.379 Å; C=C1 = 1.705 Å y C≡N = 1.140 Å, concuerda con los valores reportados en literatura /15, 16/.

Se calcularon las ecuaciones de los planos de los anillos furánicos de la estructura respecto a los ejes de la celda unitaria triclinica, así como el ángulo entre los mismos, el cual es de 137.2°.

Para el anillo definido por los átomos C2, C3, C4, C5 y O3 la ecuación es: 7.058X - 1.694Y - 5.768Z = -1.378.

Para el anillo definido por los átomos C18, C19, C20, C21 y O1 es: 6.752X + 4.330Y - 1.876Z = 4.075.

Las desviaciones de los centros de "gravedad" de la densidad electrónica de los átomos de los anillos furánicos correspondientes se dan en la Tabla No. 7.

CONCLUSIONES

Se determinó la estructura cristalina del 1,1 (α-ciano furano acrilato de furfurilo) 2,2 dicloroetano, incluyendo las posiciones de todos los átomos de hidrógeno de la molécula, con un valor del factor R = 0.029.

Tabla No. 1. Conjunto de arrancada empleado para el cálculo de las fases del conjunto medido. (Las tres primeras reflexiones fijan el origen).

h	k	l	/E/	fase (grados)
-2	1	1	3.81	0
-3	-4	2	2.77	0
-2	1	0	2.22	0
2	6	0	2.41	
-2	0	2	3.31	
1	-1	9	2.70	
-4	-3	2	2.69	
-1	-5	1	2.41	
-4	1	3	2.94	
1	8	2	2.83	
-1	6	0	2.69	
-2	-1	1	3.19	

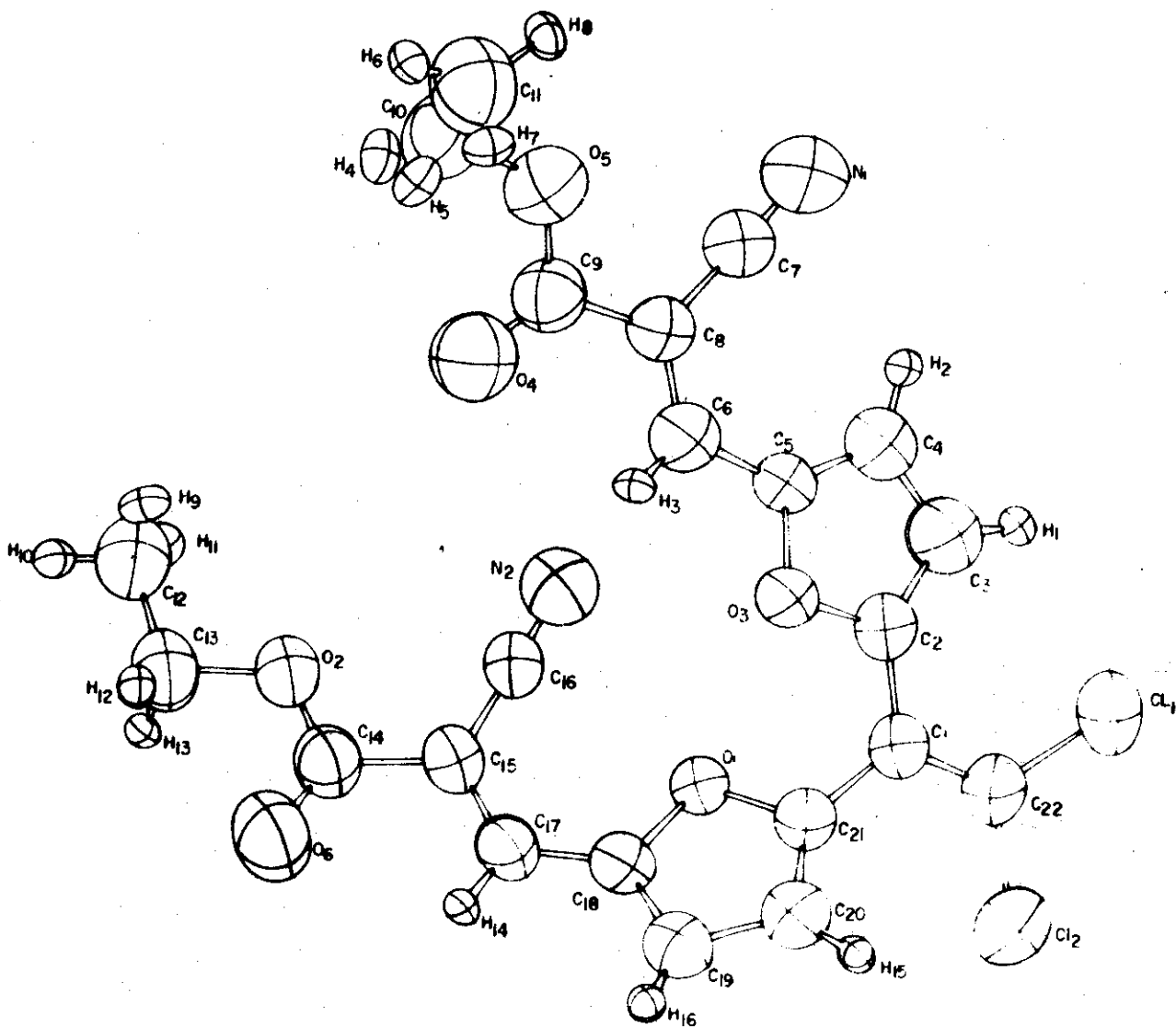


Figura 1: Proyección axonómica de la estructura del 1,1
 (← ciano furano acrilato de furfurilo) 2,2 dicloro-
 etano.

Tabla No. 2. Coordenadas de los átomos en fracciones de períodos.

(Las desviaciones estándar de los últimos dígitos está dada entre paréntesis).

ATOMO	x	y	z
C ₁₁	0.5440(1)	0.2443(1)	0.7882(1)
C ₁₂	0.5334(1)	0.0680(1)	0.8915(1)
O ₁	0.7240(2)	0.3389(1)	0.2187(1)
O ₂	0.2793(2)	0.3801(1)	0.3525(1)
O ₃	0.1536(2)	0.5053(1)	0.8714(1)
O ₄	0.8472(3)	0.1378(2)	0.5445(1)
O ₅	0.1574(3)	0.0080(2)	0.3819(2)
O ₆	0.8077(3)	0.4593(2)	0.6644(2)
N ₁	0.0626(4)	0.0872(2)	0.8858(3)
N ₂	0.3510(4)	0.4049(2)	0.6344(2)
C ₁	0.6938(3)	0.2977(2)	0.0107(2)
C ₂	0.7449(3)	0.4248(2)	0.0261(2)
C ₃	0.7118(5)	0.4931(2)	0.9646(3)
C ₄	0.2046(4)	0.3881(2)	0.9676(3)
C ₅	0.1241(3)	0.3896(2)	0.8680(2)
C ₆	0.0264(3)	0.3024(2)	0.7634(2)
C ₇	0.0261(3)	0.1292(2)	0.8198(2)
C ₈	0.9828(3)	0.1831(2)	0.7381(2)
C ₉	0.8825(3)	0.1043(2)	0.6217(2)
C ₁₀	0.2603(4)	0.0990(3)	0.4865(3)
C ₁₁	0.4351(4)	0.1367(3)	0.4594(3)
C ₁₂	0.2946(4)	0.2035(2)	0.1913(2)
C ₁₃	0.2700(4)	0.3297(2)	0.2254(2)
C ₁₄	0.7624(3)	0.5122(2)	0.6050(2)
C ₁₅	0.7449(3)	0.4642(2)	0.4744(2)
C ₁₆	0.3082(3)	0.4637(2)	0.5868(2)
C ₁₇	0.7820(3)	0.3545(2)	0.4196(2)
C ₁₈	0.7780(3)	0.2912(2)	0.2985(2)
C ₁₉	0.8276(3)	0.1865(2)	0.2398(2)
C ₂₀	0.8067(3)	0.1685(2)	0.1195(2)
C ₂₁	0.7434(3)	0.2627(2)	0.1093(2)
C ₂₂	0.6041(3)	0.2151(2)	0.9101(2)
H ₁	0.637(4)	0.472(3)	0.886(3)
H ₂	0.197(4)	0.320(3)	0.992(3)
H ₃	0.984(3)	0.333(2)	0.712(3)
H ₄	0.219(4)	0.102(3)	0.554(3)
H ₅	0.328(5)	0.063(3)	0.516(3)
H ₆	0.503(3)	0.186(3)	0.525(3)
H ₇	0.484(4)	0.070(3)	0.442(3)
H ₈	0.435(4)	0.158(3)	0.384(3)
H ₉	0.202(4)	0.154(3)	0.205(3)
H ₁₀	0.280(4)	0.175(2)	0.111(3)
H ₁₁	0.412(4)	0.203(3)	0.222(3)
H ₁₂	0.159(4)	0.336(3)	0.196(3)
H ₁₃	0.366(4)	0.383(2)	0.203(2)
H ₁₄	0.819(3)	0.312(2)	0.466(2)
H ₁₅	0.835(4)	0.104(2)	0.055(3)
H ₁₆	0.878(4)	0.140(2)	0.273(2)

Tabla No. 3. Coeficientes del factor térmico anisotrópico. ($\times 10^4$)

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

ATOMOS	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C ₁₁	277	90	31	10	-38	32
C ₁₂	300	52	64	-35	-39	12
N ₁	377	67	88	75	1	77
N ₂	324	79	54	130	40	67
O ₁	135	41	31	39	27	29
O ₂	210	68	29	70	3	34
O ₃	167	48	41	9	-15	45
O ₄	252	94	74	-5	-81	61
O ₅	271	59	78	-45	2	22
O ₆	373	113	41	221	22	73
C ₁	144	48	32	36	32	29
C ₂	169	49	28	25	18	25
C ₃	396	59	57	8	-114	62
C ₄	362	43	54	20	-55	64
C ₅	157	54	42	27	19	47
C ₆	143	45	51	21	3	50
C ₇	197	51	62	39	16	39
C ₈	132	65	53	21	16	43
C ₉	131	86	63	10	24	40
C ₁₀	268	129	75	81	40	-18
C ₁₁	206	87	72	4	-32	67
C ₁₂	245	85	41	59	4	21
C ₁₃	236	79	22	78	0	29
C ₁₄	158	62	38	55	2	52
C ₁₅	142	38	28	34	6	45
C ₁₆	188	61	28	50	28	26
C ₁₇	139	48	37	26	-9	54
C ₁₈	145	55	47	20	9	52
C ₁₉	185	51	49	57	24	58
C ₂₀	191	43	49	51	38	33
C ₂₁	142	59	34	6	18	24
C ₂₂	173	67	37	19	29	22

Tabla No. 4. Coeficiente del factor térmico isotrópico de los átomos de hidrógeno.

$$T = \exp (-B \sin^2 \theta / \lambda)$$

ATOMOS	B
H ₁	4.06
H ₂	3.82
H ₃	2.03
H ₄	5.99
H ₅	6.22
H ₆	2.53
H ₇	4.07
H ₈	5.34
H ₉	3.65
H ₁₀	2.69
H ₁₁	3.19
H ₁₂	2.42
H ₁₃	1.94
H ₁₄	0.81
H ₁₅	1.80
H ₁₆	1.53

Tabla No. 5. Distancias interatómicas en Å. (Las desviaciones estándar de los últimos dígitos está dada entre paréntesis).

C ₀₁	-	C ₂₂	1.705 (3)	C ₁₂	-	C ₂₂	1.707 (3)
C ₀₁	-	C ₁₈	1.373 (3)	C ₀₁	-	C ₂₁	1.374 (3)
C ₀₁	-	C ₁₃	1.454 (2)	C ₀₂	-	C ₁₄	1.330 (3)
C ₀₂	-	C ₂₃	1.359 (3)	C ₀₃	-	C ₅	1.367 (3)
C ₀₃	-	C ₉	1.186 (4)	C ₀₅	-	C ₉	1.326 (3)
C ₀₄	-	C ₁₀	1.452 (4)	C ₀₆	-	C ₁₄	1.196 (4)
C ₀₅	-	C ₁₀	1.141 (4)	C ₀₆	-	C ₁₄	1.139 (4)
C ₀₅	-	C ₇	1.469 (3)	C ₀₇	-	C ₁₆	1.464 (4)
C ₀₇	-	C ₂₂	1.348 (3)	C ₀₇	-	C ₂₁	1.338 (5)
C ₀₈	-	C ₂₂	1.406 (4)	C ₀₈	-	C ₃	1.345 (4)
C ₀₈	-	C ₄	1.420 (4)	C ₀₈	-	C ₅	1.346 (3)
C ₀₉	-	C ₆	1.424 (4)	C ₀₉	-	C ₈	1.495 (4)
C ₀₉	-	C ₈	1.467 (5)	C ₀₉	-	C ₉	1.487 (4)
C ₁₀	-	C ₁₁	1.492 (4)	C ₁₀	-	C ₁₃	1.426 (4)
C ₁₀	-	C ₁₅	1.351 (3)	C ₁₂	-	C ₁₆	1.411 (4)
C ₁₁	-	C ₁₇	1.357 (3)	C ₁₅	-	C ₁₈	1.407 (4)
C ₁₁	-	C ₁₉	1.355 (4)	C ₁₇	-	C ₂₀	0.99 (3)
C ₁₂	-	H ₁	0.95 (4)	C ₁₉	-	H ₁	0.90 (3)
C ₁₂	-	H ₂	0.89 (5)	C ₃	-	H ₃	0.89 (5)
C ₁₃	-	H ₃	0.89 (5)	C ₆	-	H ₅	0.89 (5)
C ₁₃	-	H ₄	0.93 (2)	C ₁₀	-	H ₅	0.92 (3)
C ₁₄	-	H ₄	1.01 (5)	C ₁₁	-	H ₇	0.94 (3)
C ₁₄	-	H ₆	0.97 (3)	C ₁₂	-	H ₉	0.95 (3)
C ₁₅	-	H ₈	1.02 (3)	C ₁₃	-	H ₁₂	0.95 (3)
C ₁₅	-	H ₁₁	0.92 (3)	C ₁₇	-	H ₁₄	0.95 (3)
C ₁₈	-	H ₁₃	0.92 (3)	C ₂₀	-	H ₁₅	0.97 (2)
C ₁₉	-	H ₁₆					

REFERENCIAS

- / 1/ BARTROLI, R., L. LAMI y M. DÍAZ (1984): Comunicación Privada.
- / 2/ FAJARDO, F., Yu. F. SHEPELEV, Yu. I. SMOLIN y R. POMÉS (1984):
Rev. Cubana de Física, IV(2): 9.
- / 3/ Idem, IV(2): 17.
- / 4/ POMÉS, R. (1982): Tesis en opción al Grado de Doctor en Ciencias,
Universidad de Humboldt, Berlín, RDA.
- / 5/ JAMES, R.W. (1962): The Optical of the Diffraction of X-ray., London,
G. Ben and Sons, Ltd.
- / 6/ ANDRIANOV, V.I., Z.Ch. SAFINA, B.L. TARNOPOSIKII (1975): Rentgen-75,
Automatizirovanaia Sistema Programm Dlia Raschifrouski Struktur
Kristallov, Otdel Instituta Jimicheskoi-Fiziki Akad. Nauk SSSR.
- / 7/ KARLE, I.L., (1969): Acta Cryst., B25,2119.
- / 8/ KARLE, J. and I.L. KARLE (1966): Acta Cryst., 21, 849.
- / 9/ BUSSING, W.R., K.O. MARTIN and H.A. LEVY (1962): Oak Ridge National
Lab. Report, ORNL-TM 305, Tennessee.
- /10/ POMÉS, R., Yu. F. SHEPELEV y Yu. I. SMOLIN (1977): Rev. Ciencias
Naturales y Matemáticas, 1(2): 44.
- /11/ CRUICKSHANK, D.J.W. and D.E. PHILLING (1967): Computing Methods an
the Phase Problems in X-ray Cryst. Anal., Pergamon Press-England.
- /12/ CROMER, D.T. and J.T. WABER (1965): Acta Cryst., 18, 104.
- /13/ JOHNSON, C.K. (1965): ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Programm
for Crystal Structur Illustrations., Oak Riske National Lab.
- /14/ BUSSING, W.R., K.O. MARTIN and M.A. LEVY (1962): Oak Ridge National
Lab. Report ORNL-TM-306, Tennessee.
- /15/ KITAIGORODSKII, A.J., P.M. ZURKII, B.K. BELSKII (1980): Stroenic
Organicheskovo, Vechestra, Izdatelstvo Nauka, Mosckva.
- /16/ KITAIGORODSKII, A.J. (1971): Molekuliarnie Kristalli, Izdatelsvo
Nauka, Mosckva.