
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

BRUNA BOVIO, RENATO CURTI, STEEIO LOCCHI,
VINCENZO RIGANTI

Sulla struttura cristallina della asym- $\alpha\beta$ -naftazina

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.3, p. 353–357.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_3_353_0

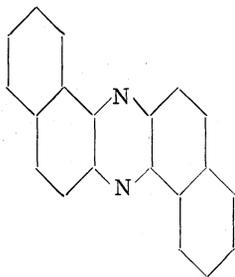
L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sulla struttura cristallina della asym- $\alpha\beta$ -naftazina*^(*). Nota di BRUNA BOVIO, RENATO CURTI, STELIO LOCCHI e VINCENZO RIGANTI, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

In questa Nota sono comunicati i risultati da noi acquisiti sulla 1, 2-6, 7 dibenzofenazina:



che rappresentano la continuazione delle nostre ricerche sulla struttura dei composti eterociclici derivati dal nucleo fondamentale della fenazina [1] [2] [3] [4] [5]^(†).

PARTE SPERIMENTALE.

β -naftilamina e KOH fuse e mantenute a 190°C per due ore sotto vigorosa agitazione hanno dato con buona resa un grezzo, la cui purificazione, condotta mediante successivi lavaggi della massa fusa con acqua, acido cloridrico diluito, etanolo, e sublimazione, ha portato ad un prodotto finale a p.f. 285°C. Analisi, per $C_{20}H_{12}N_2$: C 85,39% (calcolato 85,69%); H 4,41% (calcolato 4,32%); N 9,83% (calcolato 9,99%). Da benzolo si hanno cristalli aciculari appiattiti, allungati secondo l'asse *b*. Per la misura della den-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pavia.

(**) Nella seduta del 10 marzo 1962.

(†) In « Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett. », *A* 94, 117-140 (1960) e in « La Ric. Sci. », 30 1570-1576 (1960) abbiamo dato la struttura della 5-10 diossifenazina. Y. NAMBA, T. ODA, e T. WATANABÈ hanno pubblicato indipendentemente da noi, in « Bull. Chem. Soc. Japan », 34, 889 (1961) una *short communication* sulla struttura della medesima sostanza: i parametri atomici e le distanze di legame sono in buon accordo con le nostre (comunicazione privata di T. Watanabè). La differenza nelle dimensioni della cella unitaria, superiore al limite dell'errore sperimentale:

$$a_0 = 7,83 \text{ \AA} (7,67 \text{ \AA}) ; b_0 = 3,95 \text{ \AA} (4,07 \text{ \AA}) ; c_0 = 15,50 \text{ \AA} (15,18 \text{ \AA})$$

$$\beta = 104^\circ 48' (104^\circ 39')$$

porta a supporre l'esistenza di soluzioni solide tra la N-ossifenazina e la 5-10 diossifenazina; analoghe a quelle già da noi descritte tra la fenazina e la N-ossifenazina.

sità si ricorse al metodo picnometrico; la determinazione della cella unitaria e del gruppo spaziale venne eseguita col metodo abituale centrando un cristallo aghiforme lungo l'asse di allungamento in una camera Weissenberg e registrando gli spettri del rotante e dei livelli $h0l$, $h1l$ e $h2l$ col metodo della equinclinazione. Con una camera a precessione e con lo stesso cristallo si ottennero le ulteriori informazioni necessarie alla identificazione delle estinzioni.

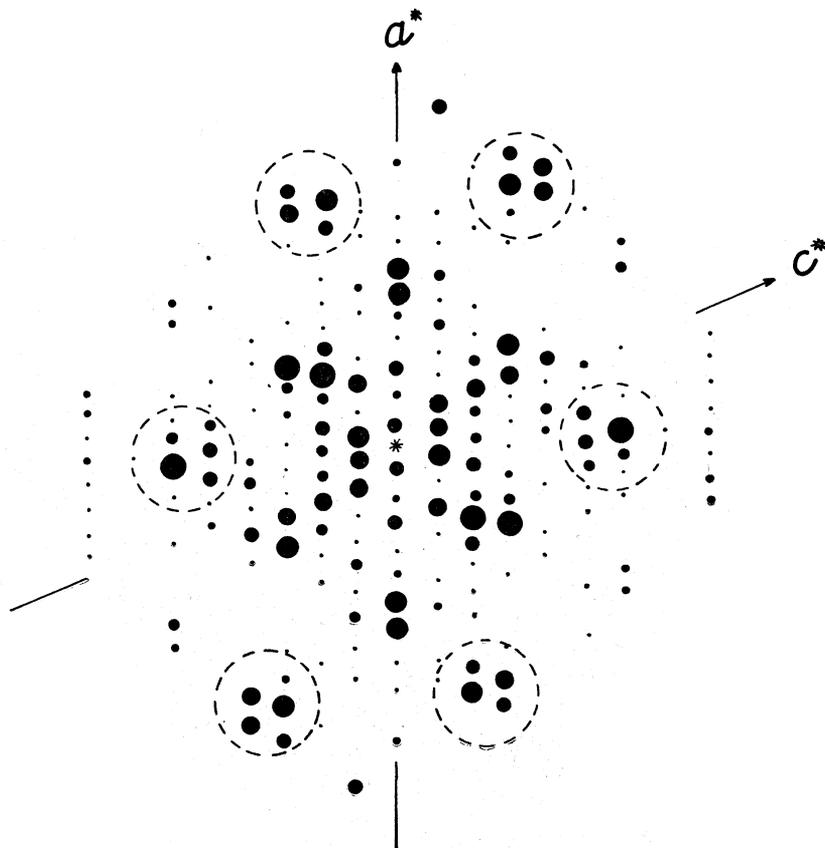


Fig. 1. - Sezione $h0l$ del reticolo reciproco pesato.

L'intensità delle riflessioni è stata misurata con microdensitometro Nonius su fotogrammi registrati con camera integratrice Nonius-Wiebenga, adottando la tecnica del film multiplo con radiazione $\text{CuK}\alpha$.

DATI CRISTALLOGRAFICI.

1, 2-6,7 dibenzofenazina, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$; P.M. 280,3.

Monoclinico:

$$a_0 = 10,97 \pm 0,04 \text{ \AA} ; b_0 = 4,71 \pm 0,03 \text{ \AA} ; c_0 = 14,10 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$\beta = 113^\circ 54' \pm 15'.$$

Volume della cella unitaria $666,1 \text{ \AA}^3$. Densità calcolata (con due molecole nella cella elementare) $1,39 \text{ g/cm}^3$; misurata $1,40 \text{ g/cm}^3$.

Riflessioni assenti: $h0l$ quando l è dispari; $0k0$ quando k è dispari.

Il gruppo spaziale è determinato univocamente come $P 2_1/c - C_{2h}^5$. Date le dimensioni della sezione ac del cristallo, inferiore a $0,01 \text{ mm}^2$, non è stata applicata correzione di assorbimento. Vennero applicati gli abituali

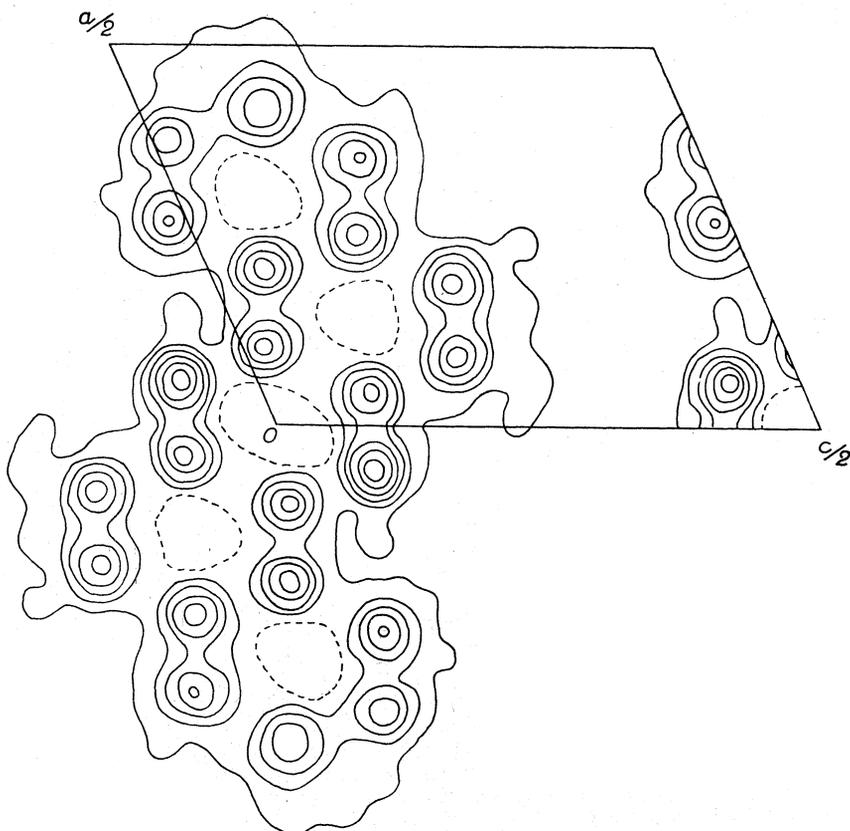


Fig. 2. - Proiezione Fourier sul piano ac .

fattori di polarizzazione e Lorentz nonché la correzione per lo sdoppiamento delle riflessioni a ϑ elevato in α_1 ed α_2 ; la scala assoluta ed il fattore isotropo di temperatura sul piano $h0l$ vennero stabiliti in seguito mediante confronto con i fattori di struttura calcolati. Furono osservate 96 riflessioni indipendenti $h0l$, 155 $h1l$ e 115 $h2l$.

ANALISI DELLA STRUTTURA.

Come conseguenza della formula centrosimmetrica della molecola e della cella molto appiattita lungo l'asse b , in considerazione degli elementi di simmetria di questo gruppo spaziale, si è applicato il metodo delle trasfor-

mate al piano $h0l$, per derivare l'orientazione della molecola rispetto agli assi cristallografici. Il nostro metodo è stato ampiamente descritto in una Nota precedente sugli N-ossidi della fenazina [3] e rimandiamo a questa pubblicazione per le particolarità della esecuzione pratica. Nella fig. 1 sono messi in evidenza i gruppi di riflessioni intense a θ elevato, che indicano con buona approssimazione l'orientazione degli anelli esagonali rispetto al piano (010).

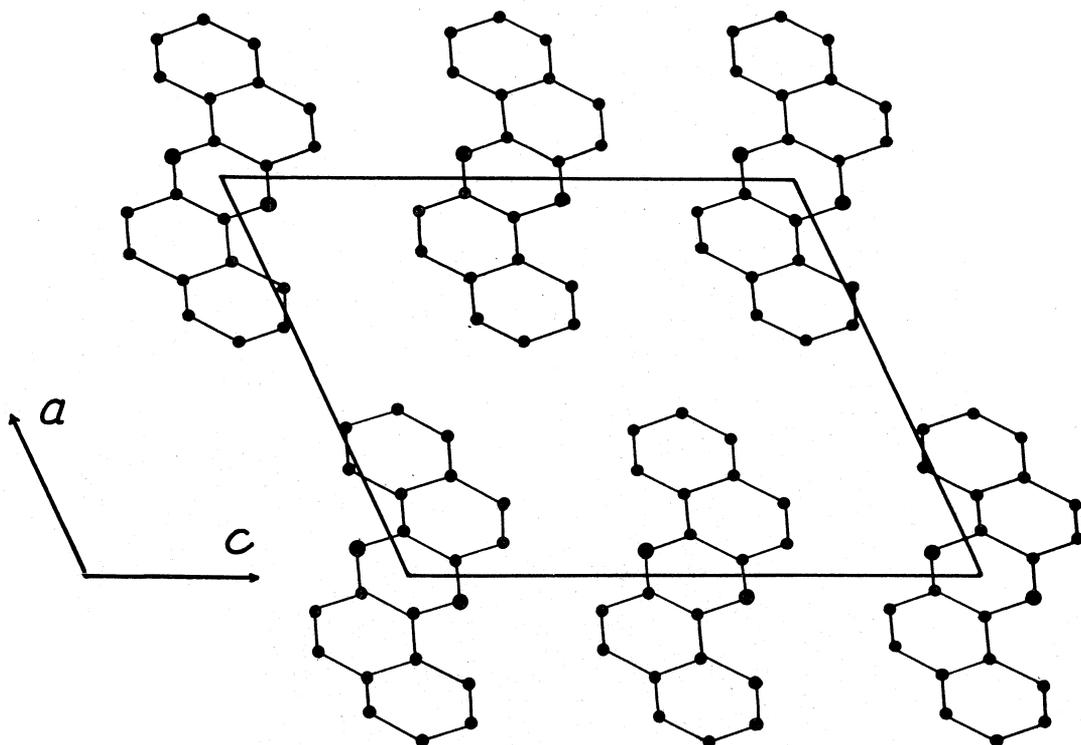


Fig. 3. - Impacchettamento delle molecole sul piano ac .

Dalle posizioni degli atomi di carbonio e di azoto ottenute dalla trasformata i fattori di struttura calcolati per le riflessioni $h0l$ portavano ad un indice di attendibilità $R = 0,35$ (con un fattore di temperatura medio isotropo $B = 1,80 \text{ \AA}^{-2}$), già sufficiente per iniziare il procedimento di raffinazione.

Sul piano $h0l$ una prima raffinazione è stata condotta mediante tre successive sintesi $F_0 - F_c$ col Calcolatore Elettronico Olivetti-Elea 9002; alla fine di questo procedimento il valore R era sceso a 0,19. Una sintesi Fourier calcolata a questo stadio è data nella fig. 2, e l'impacchettamento delle molecole sul piano ac è indicato nella fig. 3.

La risoluzione dei picchi atomici, totale su questo piano, già permetterebbe con buona precisione di dare le coordinate x e z a tutti gli atomi di

carbonio e di azoto; anche le distanze di legame, supponendo la molecola piana, già rientrano nei limiti comunemente accettati per gli anelli aromatici policondensati.

Ma tenendo conto che il periodo di ripetizione lungo l'asse b è molto piccolo e che è prevedibile una leggera deviazione della molecola in esame dalla planarità, riteniamo opportuno ricorrere ad una raffinazione tridimensionale col metodo dei minimi quadrati per stabilire ulteriori dettagli della struttura.

In questo proposito siamo incoraggiati dalla amichevole offerta dell'Institut für Angewandte Mathematik dell'Università di Berna di eseguire questo calcolo sull'Elaboratore GAMMA AET della Bull, in dotazione presso quella Università; riferiremo in seguito i risultati di tale calcolo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. CURTI, V. RIGANTI, « Acta Cryst. », *13*, 55 (1960).
- [3] R. CURTI, V. RIGANTI, « Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett. », *A 94*, 117 (1960).
- [3] R. CURTI, V. RIGANTI, « Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett. », *A 94*, 129 (1960).
- [4] V. RIGANTI, R. CURTI, A. CODA, « La Ric. Sci. », *30*, 1570 (1960).
- [5] R. CURTI, V. RIGANTI, S. LOCCHI, « Acta Cryst. », *14*, 133 (1961).