

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

STEFANO MERLINO

## La struttura della 2-clorochinolina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.6, p. 665–669.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_34\\_6\\_665\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_6_665_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*

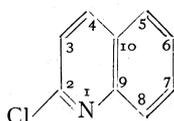
<http://www.bdim.eu/>



**Cristallografia.** — *La struttura della 2-clorochinolina.* Nota di STEFANO MERLINO (\*), presentata (\*\*), dal Corrisp. S. BONATTI.

La determinazione della struttura della 2-clorochinolina è stata eseguita, nonostante le difficoltà conseguenti alla volatilità del composto, alla minuta cristallizzazione aciculare, alla constatata mancanza del centro di simmetria, soprattutto allo scopo di determinare il valore di alcuni angoli di legame, valori necessari ai chimici fisici al fine di chiarire alcuni aspetti del tipo di ibridazione pseudotrigonale del carbonio in posizione 2. Un chiarimento di questo genere si rende necessario per l'interpretazione di alcune anomalie riscontrate nello studio della costante di accoppiamento quadrupolare del Cloro in posizione  $\alpha$  dell'anello piridinico.

La 2-clorochinolina  $C_9H_6NCl$



(punto di fusione  $37^{\circ}$ – $38^{\circ}$  C) può cristallizzarsi da etere o anche da acidi molto diluiti. Si ottengono cristalli aciculari appiattiti, che non presentano caratteri morfologici esterni suscettibili di misure goniometriche e che, esposti all'aria, rapidamente sublimano. Otticamente mostrano elevata birifrazione con estinzione retta secondo l'allungamento. Dalle lamine allungate emerge centrata la normale ottica con  $\alpha$  secondo l'allungamento.

Per le determinazioni diffrattometriche aciculi, riscontrati monocristallini al microscopio polarizzante, sono stati chiusi in sottili tubetti di vetro di Lindemann per impedire la sublimazione. La direzione di allungamento degli aghetti, che sono risultati cristallizzare nel sistema rombico, è stata assunta come asse  $c$ .

I diffrattogrammi che hanno permesso la determinazione delle costanti reticolari sono stati essenzialmente:

due spettri Weissenberg [001], equatore e primo strato, usando la  $K\alpha$  del rame  $\lambda = 1,5418$ ;

due spettri, alla camera di precessione Buerger, equatore intorno a [100] e [010] usando la  $K\alpha$  del molibdeno  $\lambda = 0,7107$ .

La cella elementare (vedi Merlino, 1963) è risultata ortorombica semplice con le seguenti dimensioni:

$$\begin{aligned} a &= 10,38 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 18,42 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 4,00 \pm 0,006 \text{ \AA} \end{aligned}$$

(\*) Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa. Impresa Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 13 giugno 1963.

Le estinzioni riscontrate ( $h00$  con  $h = 2n + 1$ ,  $ok0$  con  $k = 2n + 1$ ,  $ool$  con  $l = 2n + 1$ ) fanno assegnare il cristallo al gruppo spaziale  $P 2_1 2_1 2_1 - D_4^2$ .

Nella cella elementare sono contenute 4 molecole. Questo porta a una densità calcolata di 1,42 in buon accordo con misure dirette (1,44).

#### DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA.

In attesa di condurre a termine la serie di raffinamenti in corso di esecuzione, riporto in breve i dati strutturali fino ad ora ottenuti, dati già ampiamente illustrativi della struttura della 2-clorochinolina.

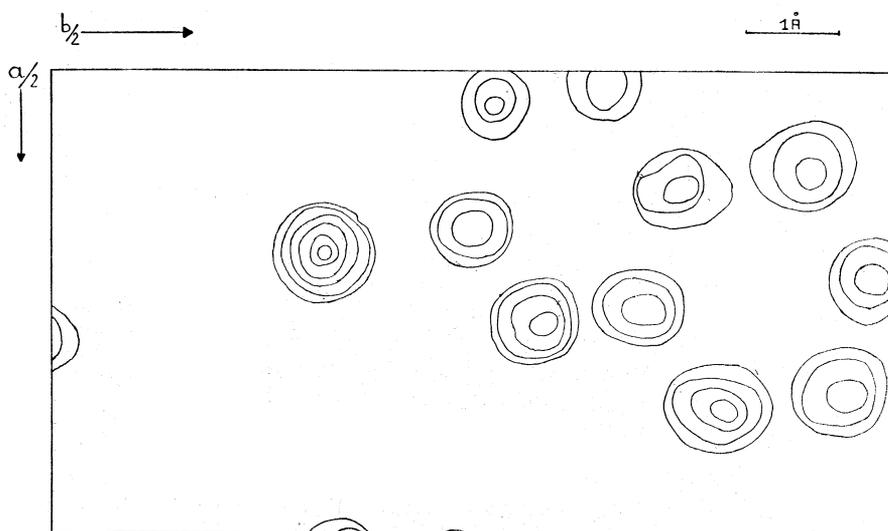


Fig. 1. - Proiezione della densità elettronica sul piano  $xy$ .

La determinazione della struttura è stata iniziata su due spettri di Weissenberg equatore  $[001]$  e  $[100]$ : tali spettri sono stati ottenuti a bassa temperatura (circa  $-140^\circ\text{C}$ ) e con processo di integrazione; le intensità delle macchie sono state misurate con un microdensitometro Nonius. Non è stata fatta la correzione per l'assorbimento a causa delle piccole dimensioni e del basso coefficiente di assorbimento del cristallo.

I valori ottenuti per i tre parametri della cella, con  $c$  molto minore di  $a$  e di  $b$ , indicavano che, verosimilmente, non si aveva sovrapposizione di atomi nella direzione  $c$  e che quindi una proiezione di densità elettronica  $\rho(xy)$  doveva risultare di non difficile interpretazione.

Dalla proiezione di Patterson  $[001]$  sono state ricavate le posizioni degli atomi di cloro e si è proceduto ad un calcolo di fattori di struttura con il contributo dei soli atomi di cloro. I risultati del calcolo hanno permesso di stabilire i segni per un numero di  $F_{hko}$  osservati, sufficiente a calcolare una prima

proiezione di densità elettronica  $\rho(xy)$ , che ha rivelato le coordinate  $x$  ed  $y$  approssimate per tutti gli atomi, esclusi gli atomi di idrogeno. Introducendo

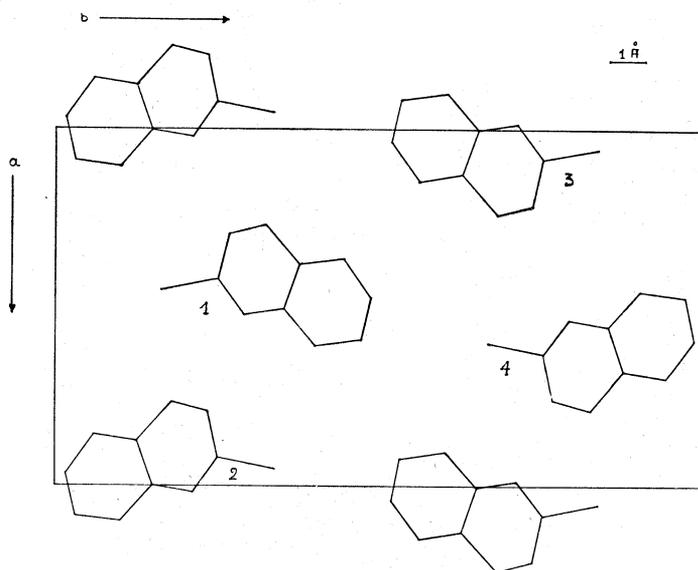


Fig. 2 a. - Rappresentazione schematica della cella elementare vista dal piano (001).

nel calcolo dei fattori di struttura tutti gli atomi della cella è stato quindi stabilito il segno per un maggior numero di  $F_{hko}$  osservati e si sono ottenute, ricalcolando la proiezione di densità elettronica, nuove coordinate  $x$  ed  $y$

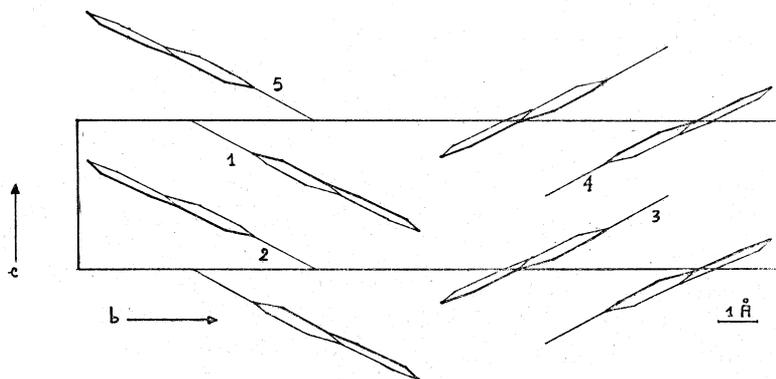


Fig. 2 b. - Rappresentazione schematica della cella elementare vista dal piano (100).

per tutti gli atomi. Si è ripetuto il procedimento sino a che si è potuto stabilire il segno per tutti gli  $F_{hko}$  osservati.

Attraverso queste successive operazioni il residuo è sceso dal valore iniziale  $R_1 = 0,38$  al valore  $R_1 = 0,183$  con un fattore termico generale  $B =$

=  $1,2 \text{ \AA}^2$ . La proiezione di densità elettronica ottenuta a questo stadio è rappresentata in fig. 1<sup>(1)</sup>.

Si è affrontata quindi l'interpretazione della proiezione di Patterson [100]: si sono ottenute le coordinate  $y$  e  $z$  degli atomi di cloro e si è proceduto ripetendo lo stesso processo operativo utilizzato per ricavare la proiezione di densità elettronica  $\rho(xy)$ : per la proiezione  $\rho(yz)$  il residuo è sceso da  $R_1 = 0,230$  ad  $R_1 = 0,163$ , con un fattore termico generale  $B = 1,2 \text{ \AA}^2$ .

La proiezione di densità elettronica ( $yz$ ) non ha portato però a una buona risoluzione delle posizioni atomiche (ved. fig. 2 *b*).

A questo stadio le coordinate degli atomi, in millesimi dei lati della cella, risultano, per una singola molecola:

	$x$	$y$	$z$
Cl . . . . .	448	163	1000
N . . . . .	520	290	735
C <sub>2</sub> . . . . .	420	250	780
C <sub>3</sub> . . . . .	292	267	725
C <sub>4</sub> . . . . .	265	322	560
C <sub>5</sub> . . . . .	361	442	335
C <sub>6</sub> . . . . .	472	484	255
C <sub>7</sub> . . . . .	592	468	332
C <sub>8</sub> . . . . .	607	399	480
C <sub>9</sub> . . . . .	502	351	563
C <sub>10</sub> . . . . .	378	376	495

#### DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA CRISTALLINA.

La disposizione delle molecole di 2-clorochinolina nella cella elementare è schematizzata nelle figure 2 *a* e 2 *b*, che sono due rappresentazioni della cella elementare, vista rispettivamente dai piani (001) e (100); nella figura 2 *b* è rappresentata con tratti più marcati la parte della molecola che si protende nel verso positivo dell'asse  $a$ .

La disposizione così ricavata bene si inquadra con la teoria dell'impacchettamento stretto (vedi Kitaigorodskii): ogni molecola si dispone in modo da porre il suo atomo di cloro, l'atomo più grande, nelle zone che le molecole adiacenti, data la loro forma, lasciano vuote. Infatti l'atomo di cloro nella molecola (1) si trova in corrispondenza dell'ansa C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>—C<sub>5</sub> della molecola (2) sottostante ed in corrispondenza della zona centrale, relativamente vuota, del primo anello della molecola (5) sovrastante.

(1) L'origine degli assi è diversa nelle figure 1 e 2: in entrambi i casi la scelta è conforme a quella adottata in *International Tables for X-Ray Crystallography*, rispettivamente per il gruppo del piano  $pgg$  e per il gruppo spaziale  $P 2_1 2_1 2_1$ .

Desidero ringraziare il prof. Gottardi per l'aiuto che mi ha prestato nello svolgimento del lavoro ed il prof. Bonatti per gli utili suggerimenti nella stesura del manoscritto.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. MERLINO, *X-Ray Crystallography of 2-Chloroquinoline*, «Z. Kristallogr.» (1963) (in stampa).
- [2] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York (1961).
- [3] *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. I (1952). Kynoch Press, Birmingham.