
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CARLA MARIANI, ANGELO MUGNOLI, GIAN LUIGI
CASALONE

Struttura cristallina dell'1,1-diparatolil-2-bromoetilene

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.6, p. 880–885.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_6_880_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*

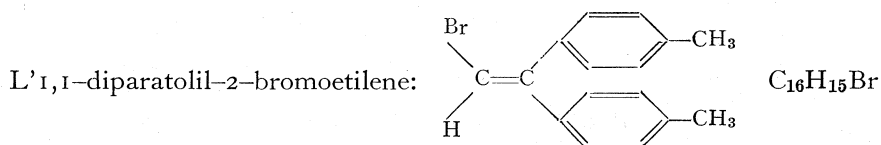
<http://www.bdim.eu/>

Strutturistica chimica. — *Struttura cristallina dell'1,1-diparatolil-2-bromoetilene.* Nota di CARLA MARIANI, ANGELO MUGNOLI e GIAN LUIGI CASALONE (*), presentata (**), dal Corrisp. M. SIMONETTA.

Gli 1,1-diaril-2-alogenoetileni reagiscono con alcoolato sodico secondo due schemi concomitanti: sostituzione nucleofila dell'alogeno con formazione di eteri, e trasposizione di Fritsch a diarilacetileni con perdita di acido alogenidrico [1, 2, 3, 4]. Le due reazioni, a seconda del derivato etilenico di partenza, avvengono in entità molto variabili.

Per poter eventualmente correlare la conformazione sterica della molecola con il meccanismo di reazione favorito è stata intrapresa la determinazione della struttura di alcuni alogeno-diariletileni.

Oggetto della presente Nota è la determinazione della struttura dell'1,1-diparatolil-2-bromoetilene, dalle proiezioni hko e ho1; i risultati sono in buon accordo anche con i fattori di struttura osservati sugli strati superiori, che saranno introdotti nel processo di affinamento tridimensionale. Si è intrapresa nel frattempo anche la determinazione delle strutture dell'1,1-difenil-2-bromoprop(1)-ene e del composto non alogenato di riferimento, l'1,1-difenil-etilene.



($M=287,2$; p. f. $52^{\circ}C$) cristallizza da alcool isopropilico in lamelle trasparenti.

DATI CRISTALLOGRAFICI: sistema ortorombico, $a = 16,89 \text{ \AA}$, $b = 13,07 \text{ \AA}$, $c = 6,26 \text{ \AA}$, $\delta_{\text{mis}} = 1,37 \text{ gcm}^{-3}$, $\delta_{\text{calc}} = 1,38 \text{ gcm}^{-3}$, $Z = 4$ molecole per cella unitaria, $F(000) = 584$, gruppo spaziale $P2_12_12_1$ (D_2^4 , n. 19), radiazione impiegata $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fotogrammi Weissenberg e di cristallo rotante.

Con più esposizioni a film multiplo sono state raccolte le intensità $h'k'o$, $hk'1$, $hk'2$, $hk'3$, $hk'4$, $hk'5$, hol . Il numero di riflessi con intensità non nulla osservati su ogni strato è riportato in Tabella I.

Le intensità sono state misurate a vista, per confronto con scale tarate. Si è apportata la correzione di Lorentz-polarizzazione, ma non quella di assorbimento, date le ridotte dimensioni dei cristalli impiegati e il limitato valore del coefficiente di assorbimento lineare ($\mu_{CuK\alpha} = 39,1 \text{ cm}^{-1}$). Inizialmente si è adottato per tutti gli atomi un fattore termico generale ($B = 7 \text{ \AA}^2$) determinato con il metodo di Wilson [5].

(*) Istituto di Chimica Fisica dell'Università degli Studi, Milano.

(**) Nella seduta del 17 giugno 1965.

La struttura nelle sue caratteristiche fondamentali è stata risolta sulla proiezione lungo $[001]$, localizzando anzitutto l'atomo di bromo mediante sintesi di Patterson « sharpened » $P(u, v)$.

TABELLA I.

STRATO	RIFLESSI OSSERVATI	RIFLESSI POSSIBILI (CuK α)
$hk0$	198	291
$hk1$	251	304
$hk2$	224	293
$hk3$	217	269
$hk4$	161	239
$hk5$	152	195
hol	66	140

Con successive sintesi di Fourier $\rho(x, y)$ si è riconosciuta l'intera unità asimmetrica; per la parte di molecola che presentava minore sovrapposizione si sono determinate le coordinate atomiche con il metodo di Booth [6] e i parametri termici isotropi secondo Nardelli e Fava [7].

L'indice di disaccordo a questo stadio era $R(hk0) = 0,24$.

Per l'affinamento della proiezione si è scelto il metodo della sintesi differenziale applicata ai soli atomi risolti, e cioè al bromo, all'intero anello benzenico C(3)–C(8), al carbonio metilico C(16) dell'altro anello e agli atomi di carbonio C(1), C(2) del gruppo etilenico. Parallelamente con considerazioni di carattere chimico si sono corrette le coordinate degli altri atomi della molecola. Dopo tre cicli di Fourier differenziale l'indice di disaccordo $R(hk0)$ non scendeva sotto 0,18.

Una sintesi Fourier differenza ha messo in rilievo a questo punto la marcata anisotropia termica dell'atomo di bromo. Nella correzione di temperatura adottata $e^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{12}hk)}$ con $b_{11} = B_{11}/4a^2$, $b_{12} = B_{12}/2ab$, $b_{22} = B_{22}/4b^2$, si è trascurato il termine misto B_{12} , e si sono ottenuti per tentativi i migliori valori per B_{11} (9 Å²) e per B_{22} (5,3 Å²). L'indice di disaccordo diminuiva a 0,11. L'ultima proiezione della densità elettronica $\rho(x, y)$ è riportata in fig. 1.

Sulla proiezione lungo $[010]$ si è determinata in primo luogo con una sintesi di Patterson « sharpened » $P(u, w)$ la coordinata z dell'atomo di bromo. Rispetto alla posizione di questo atomo si sono considerate varie disposizioni

plausibili della molecola consistenti con la proiezione riportata in fig. 1. Dai corrispondenti calcoli di fattori di struttura $h0l$ si è riconosciuta l'ipotesi valida; alcune sintesi di Fourier $\rho(x, z)$, nonostante la fitta sovrapposizione presentata, e successivamente una sintesi differenza, hanno dato utili indicazioni sulle correzioni da apportare ai parametri posizionali e termici di vari atomi. Anche in questa proiezione l'atomo di bromo presenta anisotropia nella vibrazione termica ($B_{33} = 11 \text{ \AA}^2$).

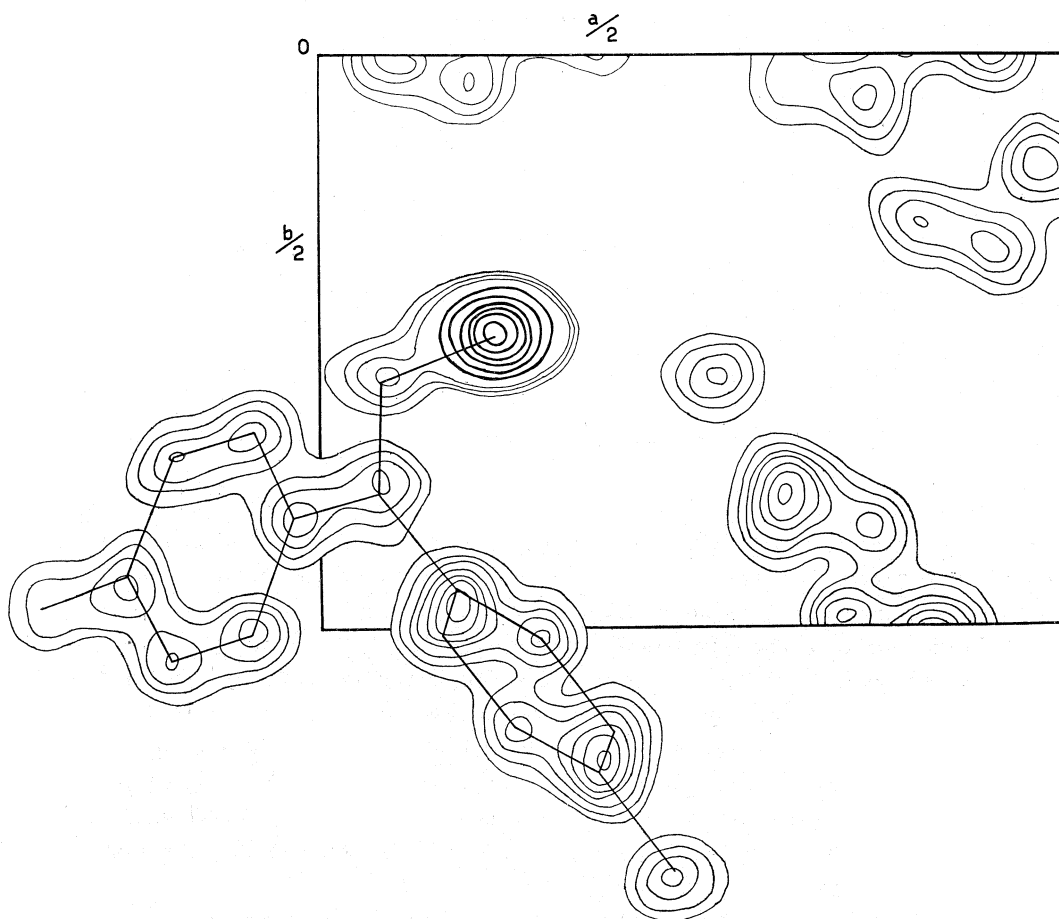


Fig. 1. - Proiezione della densità elettronica lungo l'asse $[001]$. Le linee di livello sottili sono tracciate con intervallo di $1 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ a partire da $3 e \cdot \text{\AA}^{-2}$; quelle in grassetto sono tracciate con intervallo di $5 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ a partire da $10 e \cdot \text{\AA}^{-2}$.

In Tabella II sono riportate le coordinate atomiche (riferite ad una singola molecola) e i parametri termici.

I fattori di struttura osservati e calcolati sono riprodotti in Tabella III.

Gli indici di disaccordo finali, calcolati per i riflessi con $|F_{\text{oss}}| \neq 0$, sono: $R(hk0) = 0,10$; $R(h0l) = 0,17$. Con i dati della Tabella II si sono cal-

colati anche i fattori di struttura per i cinque strati $h k 1 \rightarrow h k 5$. L'indice di disaccordo R per l'equatore e questi cinque strati è 0,14.

A questo stadio della ricerca i due gruppi tolici e quello etilenico risultano praticamente piani (entro scostamenti massimi di 0,015 Å).

TABELLA II.

Atomo	X/a	Y/b	Z/c	B (Å ²)
Br	0,1175	0,2466	0,3757	$\left\{ \begin{array}{l} B_{11} = 9 \\ B_{22} = 5,3 \\ B_{33} = 11 \end{array} \right.$
C(1)	0,0416	0,2861	0,1599	6
C(2)	0,0381	0,3833	0,0766	5
C(3)	— 0,0183	0,4036	— 0,0934	5,5
C(4)	— 0,0443	0,3271	— 0,2372	5,8
C(5)	— 0,0986	0,3503	— 0,3971	5,8
C(6)	— 0,1286	0,4518	— 0,4224	6,2
C(7)	— 0,1010	0,5271	— 0,2792	6
C(8)	— 0,0454	0,5043	— 0,1147	5,3
C(9)	0,0896	0,4674	0,1606	4,7
C(10)	0,0807	0,5048	0,3672	5,3
C(11)	0,1279	0,5858	0,4511	6,5
C(12)	0,1835	0,6250	0,3117	5,5
C(13)	0,1949	0,5899	0,1007	6
C(14)	0,1402	0,5083	0,0231	5,5
C(15)	— 0,1872	0,4816	— 0,5919	10
C(16)	0,2343	0,7117	0,3995	10

L'anello in *cis* con l'atomo di bromo è ruotato di circa 66° rispetto al piano etilenico, mentre l'anello in *trans* è ruotato di circa 26° rispetto allo stesso piano (vedasi fig. 2).

Si prevede di effettuare l'affinamento tridimensionale della struttura con il metodo dei minimi quadrati.

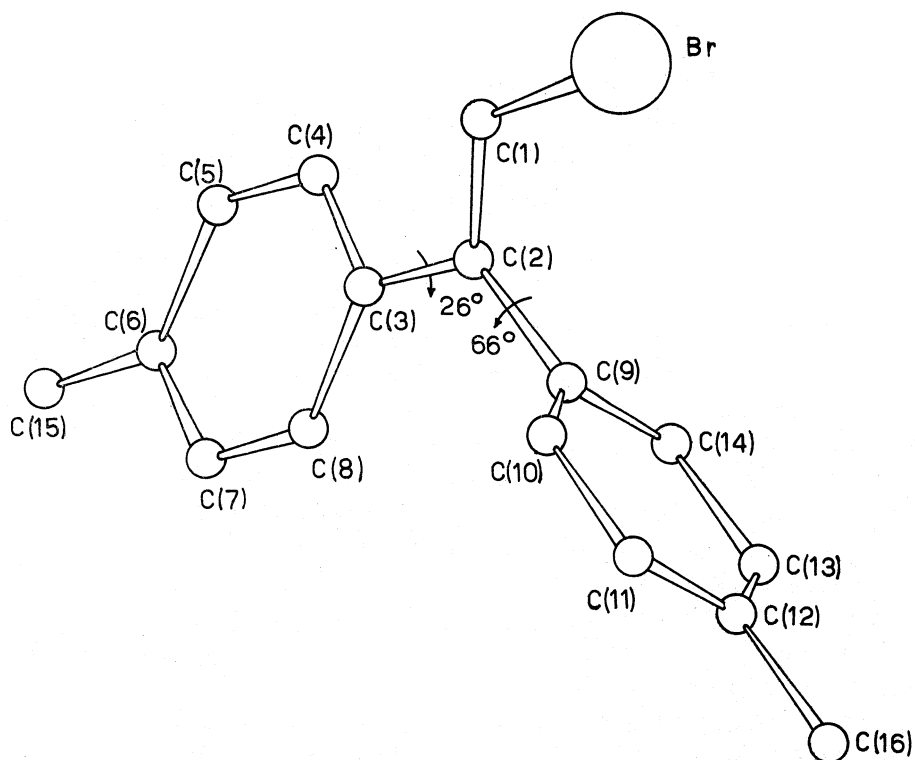


Fig. 2. - Numerazione convenzionale degli atomi e disposizione spaziale della molecola (vedi testo)

Tutti i calcoli inerenti alla presente ricerca sono stati effettuati su elaboratore IBM 1620 20K con programmi scritti in parte da uno di noi (C. M.) ed in parte da V. Albano, P. L. Bellon, F. Pompa [8].

Desideriamo ringraziare il dr. Carlo Preti e il p.i. Riccardo Bianchi per l'efficace collaborazione prestata.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. BELTRAME, S. CARRÀ, « Gazz. Chim. Ital. », 91, 889 (1961).
- [2] P. BELTRAME, G. FAVINI, « Gazz. Chim. Ital. », 93, 757 (1963).
- [3] M. SIMONETTA, S. CARRÀ, « Tetrahedron », 19 suppl. 2, 467 (1963).
- [4] P. BELTRAME, S. CARRÀ, P. MACCHI, M. SIMONETTA, « J. Chem. Soc. », 4386 (1964).
- [5] A. J. C. WILSON, « Nature », 150, 152 (1942).
- [6] A. D. BOOTH, *Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis*, University Press, Cambridge (1948).
- [7] M. NARDELLI, G. FAVA, « Ric. Sci. », 30, 898 (1960).
- [8] V. ALBANO, P. L. BELLON, F. POMPA, « Ric. Sci. », 33 (II-A), 285 (1963).