
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ADRIANO KRAJEWSKI

Interpretazione di distanze ed angoli di legame in un anello ciclico parzialmente insaturo

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 56 (1974), n.5, p. 798–801.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_56_5_798_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. — *Interpretazione di distanze ed angoli di legame in un anello ciclico parzialmente insaturo.* Nota di ADRIANO KRAJEWSKI, presentata (*) dal Socio P. GALLITELLI.

SUMMARY. — Careful examination of the geometry assumed by a crysene derivative in its crystal structure has lead to theoretical developments on charge delocalisation in support of the experimental results. Comparison with analogous published structures show a perfect agreement with this proposal.

INTRODUZIONE

È stata recentemente riportata [1] la determinazione della struttura del 1,1,7,7-tetrametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octaidrocrisen-4,10-dione (fig. 1), che ha provato il decorso di una delle reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi [2].

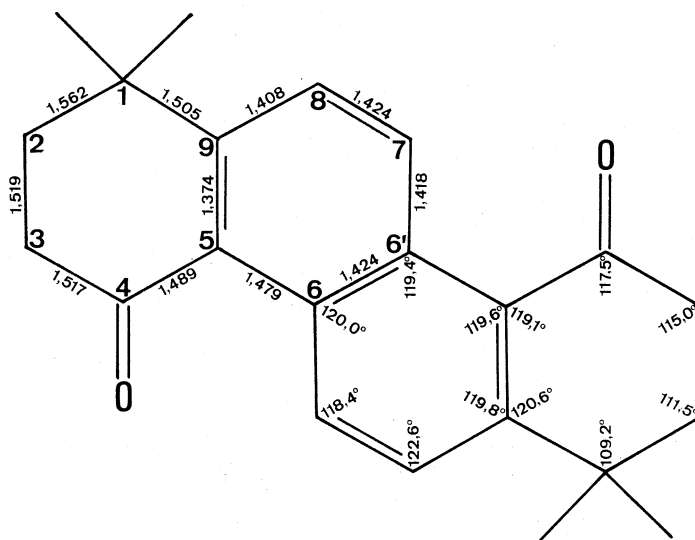


Fig. 1. — Molecola del 1,1,7,7-tetrametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octaidrocrisen-4,10-dione con angoli e lunghezze di legame in Å.

La numerazione qui riportata è arbitraria e segue l'ordine riportato in [1]. Le deviazioni standard sulle lunghezze di legame sono appena inferiori in media a 0,01 Å e sugli angoli di legame sono circa 0,6° come desumibile dalle Tabelle IV e V di [1].

I valori ivi riportati per le distanze ed angoli di legame, pur rientrando fra quelli generalmente accettati, seguono un andamento che lascia supporre una causa diversa dagli errori statistici.

(*) Nella seduta del 28 maggio 1974.

Questa osservazione, assieme alla considerazione sulla conformazione dell'anello solo parzialmente insaturo, ha condotto ad una indagine particolareggiata sulle delocalizzazioni elettroniche che potrebbero dar luogo all'andamento osservato.

Le deduzioni tratte da questo studio sono confortate dai risultati ottenuti da altri ricercatori su composti con caratteristiche analoghe.

CONSIDERAZIONI TEORICHE E CONFRONTI COI RISULTATI OTTENUTI

L'esistenza di un carbonile in posizione coniugata rispetto all'anello aromatico dovrebbe produrre una estensione della delocalizzazione della nube elettronica π dell'anello, dando luogo alle forme di risonanza citate su svariati testi di chimica organica, stabilizzando tale gruppo.

Dai valori riportati in fig. 1 (corrispondenti a quelli delle Tabelle IV e V del citato lavoro) si può invece constatare come il legame C 4-C 5 sia di 1,489 Å, corrispondente a quello di un legame σ tra due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 [3, 4, 5], mentre il legame C 5-C 9 (1,374 Å) si avvicina notevolmente ai valori riportati in letteratura per il doppio legame C = C [3, 4, 5] ed il legame C 5-C 6 (1,479 Å) è dello stesso ordine di grandezza del primo. Tra gli atomi C 5 e C 9 si può quindi localizzare un legame π .

Si era inizialmente pensato di attribuire i fatti riscontrati ad un fenomeno di tipo induttivo sul nucleo aromatico, sulla base di studi riportati da alcuni Autori [6]. Nel caso presente i valori sperimentali non corrispondono a quelli attesi secondo tale teoria, né si possono riscontrare nella molecola cause tali da favorire tale ipotesi. Invece l'ipotesi strutturale, qui riportata, che trova spazio nella logica della interpretazione delle deviazioni riscontrate, appare essere l'unica valida per questa molecola.

TABELLA I

Equazione del piano medio riportata come da letteratura.

$$9,271 x + 4,520 y + 2,470 z = 4,734$$

Distanze del piano medio in Å			
Atomo	Distanza	Atomo	Distanza
C 1	-0,004	C 6'	-0,006
C 4	0,179	C 7	0,009
C 5	0,007	C 8	-0,003
C 6	-0,001	C 9	-0,005

In tale logica, il mancato rafforzamento del legame C 4-C 5, l'allentamento del legame C 5-C 6 ed il conseguente rafforzamento del legame C 5-C 9, possono essere spiegati con la tensione esercitata su questi legami da parte dell'anello C 1-C 2-C 3-C 4-C 5-C 9 a causa della sua particolare struttura. In esso coesistono infatti tre atomi di carbonio consecutivi ibridizzati sp^2 e tre ibridizzati sp^3 .

L'esistenza della citata tensione è ulteriormente confermata anche dalla notevole deviazione dell'atomo di carbonio C 4 dal piano medio dell'anello aromatico, come si può verificare da Tabella I.

La localizzazione del legame π in un particolare lato dell'anello ed il contemporaneo allungamento del lato adiacente, provocano una degradazione dell'aromaticità complessiva. Tuttavia la risonanza viene mantenuta inalterata nella sequenza degli atomi C 5-C 9-C 8-C 7-C 6'-C 6-C 7'-C 8'-C 9'-C 5' che rappresenta una catena dienica coniugata.

CONSEGUENZE CHIMICO-STRUTTURALI

Le considerazioni sopra accennate lasciano dedurre che le reazioni chimiche riguardanti un allentamento della tensione sono favorite in sistemi corrispondenti a quello studiato; ad esempio l'attacco nucleofilo all'atomo di carbonio C 4. Alla fine di tale attacco, infatti, tale atomo di carbonio sarà ibridizzato sp^3 ed il sistema risultante mostrerà lunghezze di legame più omogenee lungo i lati dell'anello e deviazioni dal piano medio di gran lunga inferiori per gli atomi di carbonio direttamente legati all'anello, venendo a mancare la tensione propria della struttura in questione. Tale ipotesi è confortata dal concordare dei dati di letteratura riguardanti appunto il sistema così trasformato [7, 8, 9, 10].

Talora, però, sostituenti abbastanza voluminosi legati ad uno di questi atomi provocano su di esso tensioni considerevoli, anche nel caso che l'atomo in causa sia ibridizzato sp^3 . È il caso della daunomicina [11], ove la deviazione dal piano medio dell'anello aromatico vicinale è di 0,147 Å. Tale fatto contribuisce a rendere comunque ragione, seppure in modo indiretto, all'ipotesi strutturale, essendo anche in questo caso coinvolte tensioni provocate dalla distribuzione relativa dei legami.

Fra i composti da citare merita particolare attenzione uno studio, riportato in letteratura, sulla struttura del 3,4,5,6,9,10,11,12-ottaidrocresene [12]. Il confronto dei dati delle risoluzioni della struttura e di questo composto e di quello in questione, conforta l'ipotesi di localizzazione del doppio legame. Si può infatti accertare che la diversa situazione determinata dalla presenza di un atomo di carbonio sp^3 al posto di quello sp^2 (sostituzione riguardante C 4 nel nostro caso) mostra minori deviazioni dal piano medio ed un generale equilibrio della aromaticità dell'anello, come è naturale attendersi.

Benché tali deduzioni siano state elaborate su variazioni di lunghezze di legame che, considerando le deviazioni standard, potrebbero apparire scarsamente importanti, sembra giustificato ritenere che l'interpretazione formulata, basata sul concorrere coordinato di tanti fattori coerentemente spiegabili, abbia un concreto significato nel limite degli errori sperimentali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. DRUSIANI, L. PLESSI, E. FORESTI e R. MONGIORGI (1973) – *Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi*, «Rend. Acc. Naz. dei Lincei», Classe di Sc. Fis. Mat. Nat., ser. VIII, 55, 6.
- [2] A. DRUSIANI, L. PLESSI, V. CAVRINI e A. RIGHINI (1969–70) – *Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi*, «Atti, Accad. Scienze Lettere ed Arti, Padova», 82, 607–621; A. DRUSIANI e L. PLESSI (1970–71) – *Reazioni di Friedel e Crafts con acidi insaturi*, Nota II, «Atti, Accad. Scienze Lettere ed Arti, Padova», 83, 193–201.
- [3] M. J. S. DEWAR e N. H. SCHMEISING (1960) – *Resonance and Conjugation. II: Factors determining Bond Lengths and Heat of Formation*, «Tetrahedron Letters», 11, 96.
- [4] R. T. MORRISON e R. N. BOYD – *Chimica Organica*; II, ed. it. (ed. Ambrosiana), §§ 5.2, 5.3, 5.4, 10.6.
- [5] E. CARTMELL e G. W. A. FOWLESS – *Valency and Molecular Structure*. II, ed. (ed. Butterworths), pag. 142.
- [6] C. A. COULSON, A. DOMENICANO e A. VACIAGO – *Geometria molecolare dei derivati sostituiti del benzene: deformazioni degli angoli interni dell'anello*, «Rend. Congresso Italo-Jugoslavo di Cristallografia, Trieste 1973» (ed. Univ. Perugia), 35, 106.
- [7] E. FORESTI e L. RIVA DI SANSEVERINO (1968) – *The X ray crystal and molecular structure of an organic mineral: Simonellite, C₁₉H₂₄*, «Rend. Acc. Naz. dei Lincei», Classe di Sc. Fis. Mat. Nat., ser. VIII, 47, 41.
- [8] 6,7-dibromotetralina; «Interatomic Distances», No. 11, M 224.
- [9] 1,2,3,4-tetraclorotetralina, «Interatomic Distances», No. 11, M 224.
- [10] A. COOPER, D. A. NORTHON e H. HAUPTMANN (1969) – *Estrogenic Steroid. III: The Crystal and Molecular Structure of Estriol*, «Acta Cryst.», B 25, 814.
- [11] R. ANGIULI, E. FORESTI, L. RIVA DI SANSEVERINO, N. W. ISAACS, O. KENNARD, W. D. S. MOTHERWELL, D. L. WAMPLER e F. ARCAMONE (1971) – *Structure of Daunomicin: X Ray Analysis of N-Br-Acetyl-Daunomicin Solvate*, «Nature New Biology», 234, 78.
- [12] W. G. FERRIER e J. IBALL (1958) – *The Crystal and Molecular Structure of 3,4,5,6,9,10,11,12-octahydrocrysene*, «Acta Cryst.», 11, 325.