
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MASSIMO SIMONETTA

Studio tecnico dei cammini di reazione

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 76 (1984), n.3, p. 221–233.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1984_8_76_3_221_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/>

MASSIMO SIMONETTA

STUDIO TEORICO DEI CAMMINI DI REAZIONE

MASSIMO SIMONETTA

STUDIO TEORICO DEI CAMMINI DI REAZIONE (*)

Tra le molte definizioni che si possono dare della chimica c'è anche questa: la chimica è l'arte di rompere o formare dei legami tra atomi. Non è una regola generale: non in tutte le reazioni si forma o si rompe un legame, ci sono delle eccezioni. Per esempio, se un radicale anione A' incontra una molecola neutra B e gli cede un elettrone si esce con una molecola neutra A ed un radicale anione B' : è avvenuta una reazione chimica senza rottura o formazione di un nuovo legame. Nella maggior parte dei casi c'è una rottura e/o una formazione di uno o più legami. Questa formazione e rottura di legami si può studiare in laboratorio con beute, bicchieri, matracci, reagenti, etc., ma si può anche studiare con una matita, un foglio di carta ed un terminale. A volte si possono ottenere per via teorica dei risultati che la parte sperimentale non può raggiungere e si possono dare contributi essenziali alla comprensione delle reazioni chimiche. In questa relazione verranno presentati alcuni esempi.

Il primo esempio è la reazione di formazione di una molecola di acetilene allo stato fondamentale di singoletto da due radicali CH nello stato fondamentale di doppietto. La fig. 1 illustra la situazione: in ciascun radicale CH l'idrogeno ha un orbitale con un elettrone, il carbonio oltre ai due elettroni interni $1s$ ha quattro elettroni di valenza e quattro orbitali: uno di tipo s e tre di tipo p . Volendo formare un buon legame con l'idrogeno combina un orbitale s con un orbitale p e forma due orbitali ibridi sp ; rimangono due orbitali p , ortogonali tra loro. Un elettrone viene usato per formare il legame. Dei rimanenti elettroni

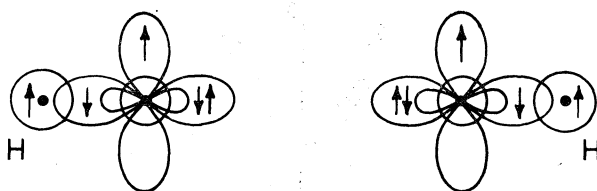


Fig. 1. - Avvicinamento dei radicali $C-H$, nello stato fondamentale.

(*) Conferenza tenuta nella seduta del 10 marzo 1984 e dedicata alla memoria del professor Adolfo Quilico.

due occupano l'altro orbitale ibrido sp mentre l'ultimo elettrone può stare in uno dei due orbitali p , che sono di uguale energia.

Possiamo seguire col calcolo quel che succede quando due radicali $C-H$ si avvicinano secondo un cammino collineare $H-C \cdots C-H$.

Nell'acetilene i due atomi di carbonio sono legati da un triplo legame, per formare il quale occorrono tre elettroni spaiati in ciascun radicale, che possano appaiarsi con la formazione del legame triplo. Occorre disaccoppiare gli spin degli elettroni del doppietto solitario: il che si può fare trasferendone uno nell'orbitale p libero. Nel radicale CH isolato questa operazione richiede una notevole energia, l'energia di eccitazione dallo stato fondamentale al primo stato di quartetto. La formazione dell'acetilene dovrebbe quindi avvenire col superamento di una elevata barriera energetica.

Nella realtà i due radicali, quando sono abbastanza vicini, si influenzano l'un l'altro e possono ottenere il disaccoppiamento degli spin ed il nuovo accoppiamento con una spesa di energia molto inferiore. Calcolando l'energia del sistema e la funzione d'onda a varie distanze $C-C$ [1] si osserva che la barriera si riduce notevolmente e che le strutture che contribuiscono alla funzione d'onda variano sostanzialmente la loro parte di spin proprio nell'intervallo di distanza in cui si forma la barriera. Questo meccanismo sarebbe ben difficile da mettere in rilievo sperimentalmente.

La chimica teorica può anche prevedere l'esistenza di specie chimiche insolite e suggerire il modo di prepararle. Qualche anno fa G.A. Olah [2] ha scoperto che il metano può legare uno ione idrogeno e formare un catione CH_5^+ . Il catione si forma facendo reagire metano con l'acido magico FSO_3H-SbF_5 : il metano si scioglie legandosi ai protoni presenti nella soluzione. Spettroscopicamente si può identificare e documentare la presenza dello ione CH_5^+ , rimane però il problema della sua struttura. È stato possibile determinare tale struttura per via teorica [3]. Il minimo di energia corrisponde alla geometria riportata in fig. 2. Tre atomi di idrogeno sono al vertice di un triangolo equilatero, un atomo di carbonio fa da apice ad una piramide triangolare, e gli altri due idrogeni stanno a distanze dal carbonio più lunghe dei normali legami carbonio-idrogeno e formano un gruppo H_2 che può ruotare quasi liberamente

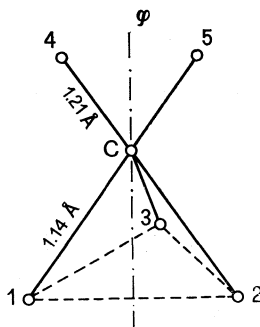


Fig. 2. - Geometria calcolata per lo ione CH_5^+ .

attorno all'asse ternario φ della piramide. Il legame esistente tra carbonio e gruppo H_2 è stato definito legame a tre centri e due elettroni. Questa struttura è stata confermata in molti altri laboratori. Recentemente il prof. Olah ha suggerito la possibilità di esistenza del dicatione del metano CH_5^{++} .

Eseguendo calcoli quantomeccanici per questo dicatione [4] si sono trovati due punti stazionari sulla ipersuperficie dell'energia: uno corrisponde alla presenza di due legami a due elettroni e tre centri. L'altro minimo ne ha uno solo e questa struttura è meno stabile della precedente. È stata calcolata la matrice delle costanti di forza ed è stata fatta un'analisi vibrazionale completa della specie: la matrice delle costanti di forza non ha autovalori negativi il che prova che siamo di fronte ad un vero minimo dell'energia. Il dicatione, naturalmente, è instabile rispetto alla formazione di $CH_5^+ + H^+$, oppure $CH_3^+ + H_2^+$; però c'è una barriera significativa che impedisce queste trasformazioni o comunque le rallenta, per cui il CH_5^{++} dovrebbe avere una vita media tale da rendere possibile il riconoscimento. Altra specie che è stata prevista è l'etano diprotonato $C_2H_8^{++}$: si può ottenere dall'etilene togliendo due elettroni e sommando una molecola di idrogeno e poi una seconda molecola di idrogeno (fig. 3).

Le specie così ottenute rappresentano dei veri minimi, ma la struttura 3 è più stabile della 4, confermando che il legame a tre centri e due elettroni conferisce ai sistemi una particolare stabilità.

Per l'etano dicatione $C_2H_8^{++}$ sono stati ottenuti tre minimi [5]: la specie 6 è simile al diborano, la specie 7 è di tipo carbonio-carbenio; la specie 8 deriva dalla 7 con l'inclusione di un legame a tre centri e due elettroni. Re-

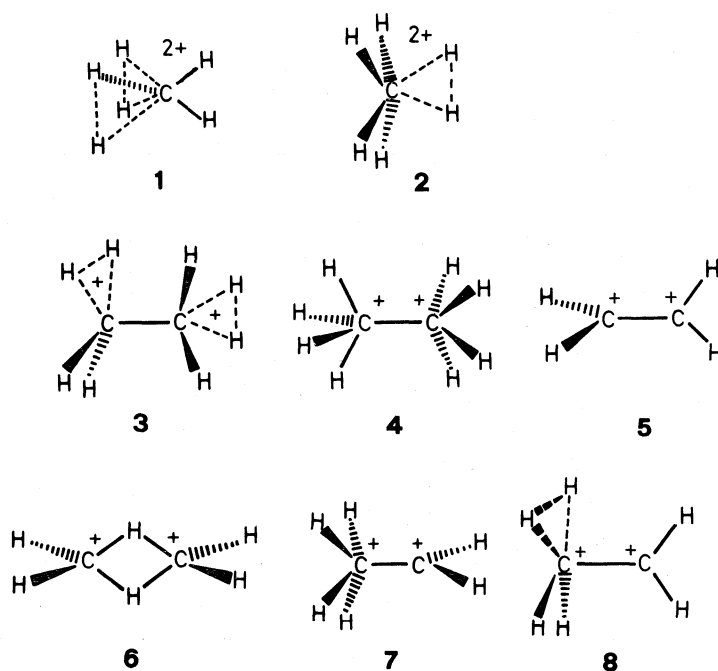


Fig. 3. - Geometria di minima energia per gli ioni CH_5^{++} , $C_2H_8^{++}$, $C_2H_6^{++}$.

centemente la specie $C_2H_6^{++}$ è stata scoperta [6] mediante spettrometria di massa ma naturalmente i dati sperimentali non permettono l'identificazione della sua struttura.

Poiché una gran parte delle reazioni chimiche avvengono in soluzione è interessante vedere come si può tener conto dell'influenza del solvente in chimica teorica. Si possono utilizzare tecniche diverse, come il trattare il solvente come un continuo, il considerare una supermolecola formata dal soluto più un opportuno numero di molecole di solvente, l'usare un hamiltoniano efficace o l'utilizzare i metodi Monte Carlo analogamente a quanto si fa nello studio dello stato liquido. Negli esempi che seguono è stato utilizzato il modello della supermolecola. La prima reazione presa in esame è la dissociazione degli alogenuri alchilici in solventi polari. La fig. 4 riassume i risultati a cui è giunto

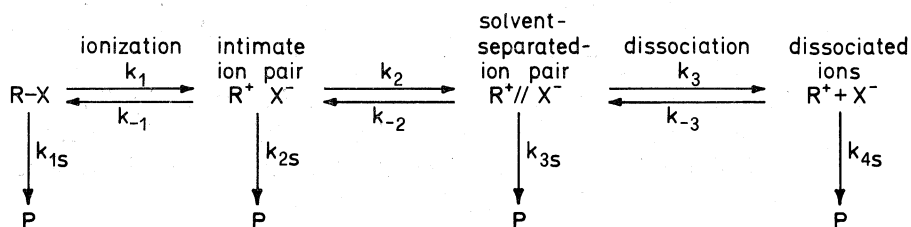


Fig. 4. - Meccanismo della dissociazione di alogenuri alchilici in solventi polari.

Saul Winstein [7], il quale è riuscito a dimostrare sperimentalmente che la dissociazione di un alogenuro alchilico non avviene in genere in un unico stadio ma si ha la formazione di una coppia ionica intima, nella quale i due ioni sono in un'unica gabbia di solvente, poi si forma una coppia separata dal solvente (i due ioni sono in gabbie adiacenti) e infine avviene la dissociazione. I calcoli sono stati eseguiti per una supermolecola costituita da una molecola di alogenuro alchilico - per ragioni di economia è stato scelto il fluoruro di metile - in acqua, che è un solvente polare con una molecola molto piccola. È stata calcolata per prima cosa la curva di dissociazione di CH_3F nel vuoto e si ottiene una regolarissima curva di tipo Morse. Successivamente sono stati solvatati gli ioni CH_3^+ ed F^- che sono il risultato della dissociazione. Occorrono sei molecole di acqua per formare il primo strato di solvatazione di F^- e cinque per il CH_3^+ .

Abbiamo poi studiato la dissociazione in presenza di acqua, precisamente di undici molecole di acqua, lasciandole libere di scegliere la loro posizione nello spazio [8]. In questo caso si ottimizza un sistema con oltre cento variabili geometriche. Si tratta di un problema anche dal punto di vista numerico molto complicato, per cui è necessario prendere molte precauzioni. Ad esempio la minimizzazione dell'energia è stata eseguita partendo da diverse geometrie iniziali, l'ordine di ottimizzazione delle variabili è stato variato, così come il numero delle variabili incluse nel calcolo. La curva di dissociazione in solvente

presenta i tre minimi previsti da Winstein. I risultati teorici offrono però ulteriori informazioni sui minimi. Ad esempio il primo minimo corrisponde alla molecola CH_3F rilassata per effetto del solvente: la distanza C—F è aumentata rispetto alla fase gassosa di $2/100 \text{ \AA}$, ma la molecola è ancora non dissociata. Il secondo minimo corrisponde a una geometria in cui due molecole di acqua si sono disposte con i legami ossigeno-idrogeno circa paralleli alla congiungente carbonio-fluoro naturalmente con l'idrogeno rivolto verso il fluoro e l'ossigeno dalla parte del carbonio. Abbiamo una coppia ionica. In corrispondenza al terzo minimo l'anione fluoro ha formato la propria nuvola di solvente ottaedrica analoga allo strato di solvatazione formatosi in assenza del controione, e così pure il CH_3^+ è solvatato con cinque molecole d'acqua come avevamo trovato prima. È stata studiata la stessa dissociazione in un diverso solvente polare, HF. I risultati sono quasi invariati con differenze che si possono ricondurre qualitativamente alla differente costante dielettrica dei due solventi [9]. Una conferma della corrispondenza tra risultati teorici e sperimentali si è avuta considerando un solvente non polare, il metano. Il metano è infatti un solvente idrocarburico con molecola sufficientemente piccola da poter essere trattata teoricamente. Nella realtà si può usare il cicloesano oppure normal esano o altri idrocarburi simili. La curva di dissociazione nel vuoto e nel solvente apolare presentano entrambe un unico minimo, come era logico prevedere [10].

I risultati sperimentali ottenuti da H. Zollinger e collaboratori a Zurigo hanno portato alla conclusione che nella dissociazione dei derivati del fenil-diazonio in solventi polari si ha formazione di una coppia ione-molecola. I calcoli eseguiti per la dissociazione di benzendiazonio in acqua hanno confermato pienamente l'esistenza di minimi sussidiari [11]. Successivamente è stato studiato il sistema metil-diazonio/acqua [12]. In questo caso è stato trovato un unico minimo. Successivamente è stato dimostrato con studi cinetici [13] che questa dissociazione avviene in un unico stadio, senza la formazione di coppie intermedie. Poiché i risultati per il metile ed il fenile sono radicalmente diversi, è stato scelto un sistema intermedio precisamente il catione vinil-diazonio [14].

I risultati hanno mostrato che il vinil-diazonio si comporta come il benzendiazonio: durante la dissociazione si notano diversi minimi di energia. Purtroppo questo catione dà luogo a prodotti estremamente reattivi, per cui dal punto di vista sperimentale non si è ancora potuto verificare il risultato del calcolo. È comunque interessante rilevare che nel caso del vinil-diazonio anche in fase gassosa sono stati trovati più minimi il che suggerisce la possibilità di formazione di coppie ioniche anche in fase gassosa. Questa possibilità è già stata suggerita, per altri sistemi, da studi mediante spettrometria di massa [15].

Un argomento molto interessante, perché collegato con la catalisi eterogenea, è lo studio delle reazioni che avvengono sulle superfici dei metalli. Sono stati studiati sistemi di questo tipo anche dal punto di vista teorico e vengono qui riportati due esempi. Nel primo caso è stata studiata la trasformazione di una molecola di acetilene assorbita sulla faccia (111) di un cristallo di platino. Il platino cristallizza nel reticolo cubico a facce centrate. L'esame di un mono-

cristallo tagliato parallelamente alla faccia (111) ha mostrato che la superficie non è ricostruita, cioè, gli atomi non cambiano posizione rispetto a quella che hanno nell'interno del cristallo. Pertanto nei calcoli è stato preso come modello della superficie (111) del platino cristallino un grappolo di atomi opportunamente disposti.

I grappoli usati sono mostrati nella fig. 5. A rappresenta un grappolo di atomi utilizzato per lo studio dell'assorbimento on top, cioè in testa ad un ato-

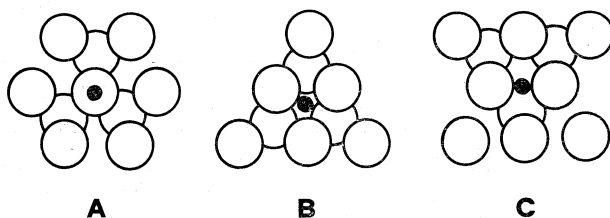


Fig. 5. - Grappoli di atomi usati come modello della superficie (111) del Platino.

mo; B per l'assorbimento in un sito triangolare; C per un sito a ponte. Sono i tre siti di più probabile assorbimento su un reticolo di questo tipo.

L'acetilene a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, cioè alla temperatura che si ottiene con l'azoto liquido, si assorbe come tale, probabilmente on top ed i due legami carbonio-idrogeno si piegano lievemente all'indietro a causa della repulsione con gli atomi di platino circostanti.

Se il sistema viene portato a temperatura ambiente - si lavora nel vuoto di 10^{-9} Tor - la struttura cambia completamente: c'è sempre una specie assorbita ordinata, c'è una cella 2×2 cioè con i lati paralleli a quelli della cella unitaria per la superficie pulita, ma di lunghezza doppia [16].

Con degli studi di spettroscopia (E.E.L.S.) e diffrazione di elettroni a bassa energia (L.E.E.D.) e con il calcolo si è potuto stabilire che inizialmente l'acetilene si isomerizza a vinilidene. Poiché nelle camere LEED è sempre presente idrogeno assorbito su platino, il vinilidene viene idrogenato e si forma prima etilidino CCH_3 , e poi etilidene CHCH_3 . Quello che succede è rappresentato dal punto di vista energetico in fig. 6 [17]. Da questa figura si vede che in fase gassosa l'equilibrio acetilene-vinilidene è spostato totalmente dalla parte dell'acetilene, data la grande differenza di stabilità. In presenza di una superficie di atomi di platino la stabilità delle due molecole diventa competitiva e la successiva idrogenazione a etilidino e etilidene provoca la totale conversione dell'acetilene. Dal punto di vista termodinamico la specie più stabile è l'etilidene, però il legame col metallo è molto debole a causa della repulsione fra l'idrogeno in posizione α e gli atomi di platino, per cui sperimentalmente si trova che la specie stabile è l'etilidino. È stata calcolata la distanza C-Pt, la distanza C-C, la frequenza di vibrazione di stiramento del legame C-Pt e tutto concorda con il risultato sperimentale.

L'interazione tra molecole gassose e superficie metallica si può anche studiare da un punto di vista dinamico.

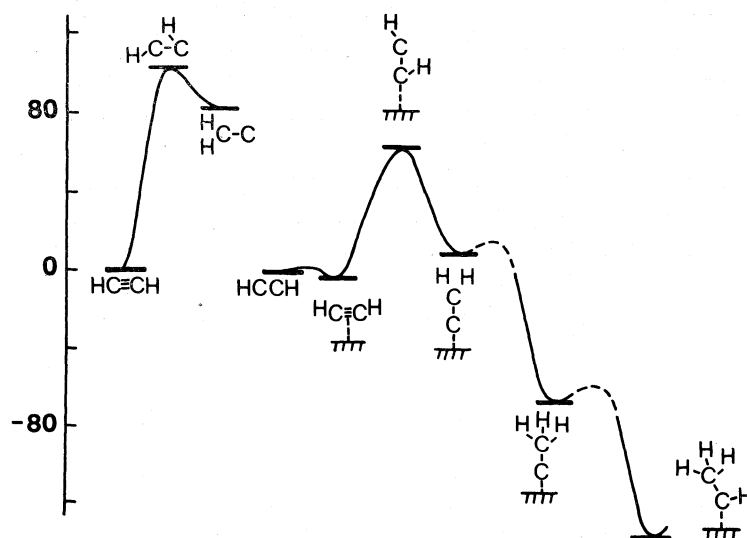


Fig. 6. - Cammini di reazione per la trasformazione dell'acetilene in fase gassosa e su superficie di platino.

È stato scelto il sistema $H_2/Pt(111)$ perché ci sono a disposizione dati sperimentali [18]. Per prima cosa è stata costruita la superficie di potenziale per l'interazione H_2/Pt utilizzando un metodo « valence bond » semiempirico [19]. Costruita la superficie potenziale si possono calcolare delle traiettorie per molecole H_2 lanciate contro la superficie. Occorre un numero molto alto di traiettorie perché bisogna tenere conto del fatto che l' H_2 vibra, ruota e quindi bisogna tenere conto della fase di roto-vibrazione, della distribuzione Maxwelliana della velocità e della sua direzione iniziale, del punto di mira iniziale, del piano in cui avviene la rotazione, e dell'orientazione iniziale della molecola. Sono state calcolate più di 50 mila traiettorie, e da queste è stata ricavata la probabilità di dissociazione, facendo il rapporto tra il numero delle traiettorie che conducono a dissociazione e il numero totale delle traiettorie calcolate. La probabilità di dissociazione risulta dipendere dall'angolo di incidenza, e diminuisce rapidamente con l'aumentare di tale angolo, mentre risulta indipendente dall'angolo azimutale. Questi due risultati sono confermati dall'esperienza: però la dipendenza dall'angolo di incidenza teorica è più forte di quella sperimentale. Neppure la sostituzione della superficie metallica rigida con un solido di Einstein ha portato a un miglioramento dell'accordo [20].

Consideriamo ora una reazione che avviene allo stato solido, e precisamente la reazione di apertura dell'anello ciclopropanico che trasforma il tricolo (4, 4, 1, 0^{1.6}) undeca-2, 4, 7, 9-tetraene in 1 6-metano (10) annulene. L'1,6-metano (10) annulene è un sistema aromatico, sintetizzato da E. Vogel alcuni anni or sono e lo spettro NMR del protone conferma questa struttura [21]. Si possono però sostituire gli idrogeni al carbonio 11 in vario modo e si può prevedere in base alla forma degli orbitali molecolari l'influenza dei sostituenti.

Sostituenti donatori di elettroni π favoriscono la struttura con l'anello aperto. Il modo migliore di dare una risposta a questi problemi è quello di osservare queste molecole mediante diffrazione di raggi X e misurare la distanza tra gli atomi C_1 e C_6 (vedi fig. 7). Per il composto non sostituito o difluoro sostituito questa distanza è rispettivamente 2,24 e 2,27 Å: non c'è legame, non c'è interazione. Un sostituito che andrebbe molto bene per favorire la chiusura è il gruppo ciano, ma è stato molto difficile sintetizzare questo composto. In principio quindi ci siamo dovuti accontentare del dimetil derivato. Il cristallo di questa sostanza è triclino ed ha due molecole nella unità asimmetrica, per cui ci sono due molecole diverse l'una dall'altra, indipendenti, che hanno distanze

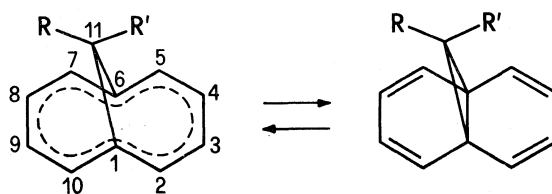


Fig. 7. - Equilibrio tra 1,6-metano(10)annulene (forma annulenic) e tricyclo(4, 4, 1, 0^{1,6})-undeca-2, 4, 7, 9-tetraene (forma bisnorcaradienic).

C_1-C_6 di 1,77 ed 1,83 Å [27]. Tali valori sono assolutamente insoliti per un legame carbonio-carbonio. È stato successivamente studiato il composto con un metile e un gruppo ciano attaccati al carbonio 11. Questo composto è stato misurato a temperatura ambiente ed anche in questo caso si trovano due molecole nell'unità asimmetrica, con distanze C_1-C_6 1,78 e 1,85 Å: ancora valori anomali. Ricristallizzando in modo diverso il composto, si è ottenuto invece di un cristallo triclino un cristallo monoclinico. Per questa fase a temperatura ambiente la distanza C_1-C_6 è 1,71 Å e alla temperatura dell'azoto liquido la distanza è 1,64 Å, cioè ci stiamo avvicinando ai valori normali per il legame carbonio-carbonio. È anche cosa strana il fatto che un legame sia così suscettibile a variazioni di temperatura e a variazioni dell'ambiente che lo circonda, cioè dell'impaccamento. Infine, è stato studiato il composto di-ciano sostituito. In questo caso la distanza C_1-C_6 è 1,54 Å e le distanze C_1-C_{11} e C_6-C_{11} sono 1,56 Å. Siamo in presenza di un anello ciclopropanico quasi perfetto [23]. Effettivamente, quindi, gli effetti elettronici previsti hanno dato i risultati attesi, e possiamo guardare all'insieme di questi risultati strutturali in un modo un po' particolare suggerito da Dunitz e da Burgi [24].

Precisamente possiamo considerare queste strutture come delle fotografie, delle istantanee lungo il cammino di reazione di chiusura dell'anello nell'idrocarburo senza sostituenti. Questo approccio naturalmente non dà nessuna informazione sull'energia del sistema, ma indica come si trasforma la geometria della molecola durante la reazione. Utilizzando i dati sperimentali si possono calcolare le distanze e gli angoli in funzione della distanza C_1-C_6 , che è la più naturale scelta per la coordinata di reazione. Utilizzando i dati sperimentali

possiamo cioè determinare la geometria durante il cammino di reazione. Nota la geometria, possiamo calcolare l'energia applicando le migliori versioni del metodo degli orbitali molecolari a nostra disposizione.

Un risultato piacevole è che la curva dell'energia in funzione della distanza C_1-C_6 presenta due minimi, in corrispondenza dei valori per l'annulene e per il bis-norcaradiene. Purtroppo però la struttura chiusa risulta più stabile della struttura aperta.

Però i calcoli sono stati fatti utilizzando geometrie che non corrispondono a minimi di energia dati dal calcolo ma sono derivati dai dati sperimentali per i composti sostituiti. È in corso l'ottimizzazione delle geometrie, che dovrebbe verosimilmente portare a una inversione dell'ordine di stabilità. Inoltre sarà anche possibile ottenuta la geometria di minimo e calcolate le frequenze dei modi normali, introdurre la correzione per l'energia di punto zero. Per i (10) annuleni è stata anche eseguita un'analisi topologica. È noto che le proprietà di una molecola si possono dedurre molto bene dall'esame della densità elettronica e ancora meglio dall'esame del gradiente di tale densità elettronica. Si tratta di esaminare un campo vettoriale anziché un campo scalare. La teoria è stata formulata nel secolo scorso da Poincaré. Qualche anno fa un altro matematico francese, René Tom, l'ha resa molto conosciuta con le sue applicazioni alla teoria delle catastrofi, della morfogenesi, e alla biologia. L'estensione al problema della struttura molecolare è dovuta a Bader [25]. Nello studio di un campo vettoriale ci sono dei fattori particolarmente importanti: uno è il fatto che si possono stabilire delle traiettorie, chiamate traiettorie ortogonali perché sono sempre ortogonali alle linee di eguale valore nella funzione scalare (nel nostro caso la densità elettronica); inoltre si studia la posizione e le caratteristiche dei punti singolari. In uno spazio a tre dimensioni quale è lo spazio reale, per ciascun punto singolare si può costruire la matrice hessiana corrispondente, che è una matrice 3×3 e trovarne gli autovalori. Normalmente nessuno di questi autovalori è nullo.

Si dice allora che la matrice ha rango tre. In tal caso facendo la differenza tra gli autovalori positivi e quelli negativi si ricava un altro numero che possiamo designare come sigla del punto critico. Il valore della sigla può essere dunque -3 , -1 , 1 , 3 . Se è -3 siamo in una posizione di massimo di densità elettronica cioè siamo nella posizione di un nucleo atomico. Ci sono poi dei punti di sella che corrispondono alla sigla -1 , dai quali partono due traiettorie dirette a due nuclei e che costituiscono complessivamente un cammino di legame. Esiste inoltre un'infinità di coppie di traiettorie ortogonali tra di loro ed ortogonali alla traiettoria unica che costituiscono una superficie che divide lo spazio che appartiene ad un atomo da quello che appartiene all'altro atomo del legame. In presenza di un anello (ad esempio il ciclopropano), all'interno di questo si trova un punto singolare di sigla 1.

Infine, se abbiamo una gabbia come per esempio il tetraedro della molecola P_4 nel centro di questo tetraedro esiste un punto di minimo, cui corrisponde un punto singolare di sigla 3.

Sono state calcolate le densità elettroniche per i vari (10) annuleni e sono state determinate le traiettorie ortogonali.

Nel caso del difluoro derivato non c'è legame tra gli atomi C_1 e C_6 in quanto non esiste un punto critico di sigla — 1 da cui partono due traiettorie dirette agli atomi C_1 e C_6 . Con l'idrocarburo senza sostituenti si ha una situazione analoga. Anche in questo caso non esiste legame C_1-C_6 e quindi non esiste un punto critico di anello e neppure il punto critico di legame C_1-C_6 .

Nel caso del dimetil derivato alla distanza C_1-C_6 di 1,83 Å non si trova legame. Se, invece, facciamo lo stesso calcolo alla distanza di 1,77 Å otteniamo sia il punto critico di anello (l'anello è chiuso) che il punto critico di legame C_1-C_6 .

Questi due punti critici sono abbastanza vicini ed infatti per ciascuno esistono due autovalori molto vicini a zero, e disposti simmetricamente rispetto allo zero, per cui, con una leggera variazione dei parametri di controllo, che in questo caso sono le posizioni dei nuclei, si può pensare che i due punti critici si fondano, e quindi si annullino: è quello che succede passando da 1,77 a 1,83 Å: i due punti critici scompaiono.

Il punto in cui questo succede è un punto di catastrofe; i punti di catastrofe separano due regimi di stabilità: alle distanze maggiori è stabile il composto aperto, alle distanze minori è stabile il composto chiuso. Naturalmente, questi sono risultati qualitativi, perché i calcoli si possono ripetere con delle basi più estese, introducendo la correlazione elettronica e così via.

Ma se diamo a questi risultati un significato quantitativo dobbiamo dedurre che in un cristallo di dimetil-derivato sono presenti due molecole diverse. Quella con la distanza 1,83 Å che è un annulene e quella con distanza 1,77 Å che è un bisnorcaradiene. Uno spettro NMR eseguito sul cristallo potrebbe verificare la validità di questo risultato. Infine, nel caso del diciano derivato si ottiene un anello ciclopropanico perfetto, con un punto critico di sigla — 1 vicino al centro, e tre punti critici di sigla — 1 sui tre lati. I legami sono naturalmente curvilinei.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. RAIMONDI, M. SIMONETTA e J. GERRATT (1981) - « Chem. Phys. Letters », 77, 12.
- [2] G.A. OLAH, G.A. KLOPMAN e R.M. SCHLOSSBERG (1969) - « J. Am. Chem. Soc. », 91, 3261.
- [3] A. GAMBA, G. MOROSI e M. SIMONETTA (1969) - « Chem. Phys. Letters », 3, 20.
- [4] K. LAMMERTSMA, G.A. OLAH, M. BARZAGHI e M. SIMONETTA (1982) - « J. Am. Chem. Soc. », 104, 6851.
- [5] K. LAMMERTSMA, M. BARZAGHI, G.A. OLAH, J.A. POPLER, P.v.R. SCHLEYER e M. SIMONETTA (1983) - « J. Am. Chem. Soc. », 105, 5258.
- [6] A. STAHL e F. MOQUIN (1983) - « Chimia », 37, 87.
- [7] S. WINSTEIN in *Chimica Teorica* Ed. M. Simonetta (1965) - « Acc. Naz. Lincei », Roma.
- [8] P. CREMASCHI, A. GAMBA e M. SIMONETTA (1977) - « J. Chem. Soc. Perkin », 2, 162.

- [9] P. DEMONTIS, E.S. FOIS, A. GAMBA, E. MANUNZA, G.B. SUFFRITTI e M. SIMONETTA (1982) - « J. Chem. Soc. Perkin », 2, 783.
- [10] P. DEMONTIS, A. GAMBA, G.B. SUFFRITTI e M. SIMONETTA (1983) - « J. Chem. Soc. Perkin », 2, 997.
- [11] A. GAMBA, M. SIMONETTA, G.B. SUFFRITTI, I. SZELE e H. ZOLLINGER (1980) - « J. Chem. Soc. Perkin », 2, 493.
- [12] P. DEMONTIS, R. ERCOLI, A. GAMBA, G.B. SUFFRITTI e M. SIMONETTA (1981) - « J. Chem. Soc. Perkin », 2, 488.
- [13] J.F. GARRITY e T. SMITH (1980) - « J. Am. Chem. Soc. », 102, 7303.
- [14] E. FOIS, A. GAMBA, G.B. SUFFRITTI, M. SIMONETTA, I. SZELE e H. ZOLLINGER, « J. Phys. Chem. », 86, 3722.
- [15] T.M. MORTON (1982) - « Tetrahedron », 38, 3195.
- [16] L.L. KESMODEL, L.M. DUBOIS e G.A. SOMORJAI (1979) - « J. Chem. Phys. », 70, 2180.
- [17] A. GAVEZZOTTI e M. SIMONETTA (1980) - « Surface Sci. », 99, 453.
- [18] M. SALMERON, R.J. GALE e G.A. SOMORJAI (1979) - « J. Chem. Phys. », 70, 2807.
- [19] G.F. TANTARDINI e M. SIMONETTA (1981) - « Surface Sci. », 105, 517.
- [20] G.F. TANTARDINI e M. SIMONETTA (1982) - « Chem. Phys. Letters », 87, 420.
- [21] E. VOGEL (1969) - « Pure Appl. Chem. », 20, 237.
- [22] M. SIMONETTA (1980) - « Pure Appl. Chem. », 20, 1597.
- [23] R. BIANCHI, T. PILATI e M. SIMONETTA (1983) - « Acta Cryst. », C39, 378.
- [24] H.B. BURGI, E. SHEFTER e J.D. DUNITZ (1975) - « Tetrahedron », 31, 3089.
- [25] R.F.W. BADER, S.G. ANDERSON e A.J. DUKE (1979) - « J. Am. Chem. Soc. », 101, 1389.