

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIUSEPPINA DIANA, PAOLO GANIS

## Determinazione della struttura cristallina del 2-4-6-tricicloesil-trioossano

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.1-2, p. 80-88.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_35\\_1-2\\_80\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_1-2_80_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 generale.** — *Determinazione della struttura cristallina del 2-4-6-tricicloesil-triossano* (\*). Nota (\*\*) di GIUSEPPINA DIANA e PAOLO GANIS, presentata dal Socio G. NATTA.

Risultati preliminari sulla struttura cristallina del 2-4-6-tricicloesil-triossano erano stati forniti in una Nota del 1957 sui Rend. Acc. Naz. Lincei [1].

Già i primi dati conseguiti consentivano di precisare con maggior dettaglio la conformazione dell'anello cicloesamico, prima di allora studiato solo con il metodo dell'atomo pesante [2], e fornivano ulteriori dati relativi all'anello triossanico centrale [3]. Nell'analisi riportata, tuttavia, veniva presa in considerazione la sola zona di riflessi ( $h k o$ ) per la quale era stato ottenuto un accordo tra fattori di struttura calcolati e sperimentali del 14%. Questo garantiva con la precisione del 2% circa i valori delle coordinate atomiche  $x$  e  $y$ , e permetteva di dedurre, nella stessa approssimazione, i dati relativi alle distanze di legame, una volta però fissati a  $109^\circ 30'$  tutti gli angoli di valenza.

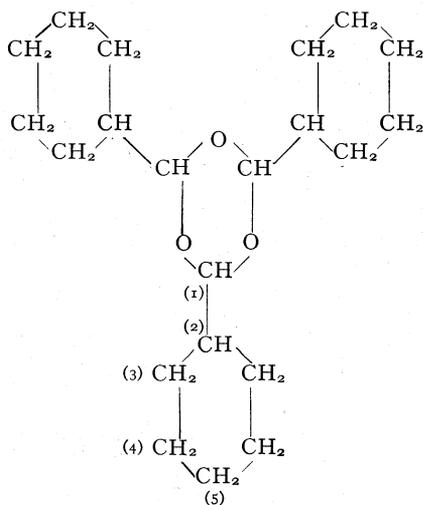
È stato da noi ripreso lo studio di tale composto per assegnare conclusivamente i parametri conformazionali relativi al nucleo triossanico ed agli anelli cicloesamici presenti nella molecola mediante un successivo raffinamento e completamento della struttura.

Nella Nota [1] venivano determinate le dimensioni delle costanti della cella elementare esagonale, che risultavano

$$a = b = 11,91 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 8,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

contenente due moli, e veniva assegnato il gruppo spaziale  $C_{6v}^3$  (non centrosimmetrico).

Gli atomi O, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>5</sub> dell'unità strutturale indipendente



(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli, e Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del CNR, Sezione VII.

(\*\*) Pervenuta all'Accademia il 30 luglio 1963.

risultavano evidentemente giacere nel piano di simmetria del gruppo mentre gli atomi C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> venivano a trovarsi in posizioni generali.

Le coordinate  $x$  e  $y$  degli atomi di carbonio, di ossigeno e di idrogeno (raffinate in questo lavoro), sono riportate in Tabella I.

TABELLA I.

*Coordinate atomiche usate nei calcoli dei fattori di struttura riportati in Tabella II e III.*

	$x$	$y$	$z$
O .....	.1132	.0000	— .0270
C <sub>1</sub> .....	.1132	.1132	.0315
C <sub>2</sub> .....	.2351	.2351	— .0315
C <sub>3</sub> .....	.3569	.2351	.0315
C <sub>4</sub> .....	.4788	.3569	— .0315
C <sub>5</sub> .....	.4788	.4788	.0315
H <sub>1</sub> .....	.1132	.1132	.1642
H <sub>2</sub> .....	.2351	.2351	— .1642
H <sub>3</sub> .....	.3569	.2351	.1642
H <sub>3</sub> ' .....	.3599	.1494	— .0122
H <sub>4</sub> .....	.4788	.3569	— .1642
H <sub>4</sub> ' .....	.5622	.3569	.0122
H <sub>5</sub> .....	.4788	.4788	.1642
H <sub>5</sub> ' .....	.5622	.5622	— .0122

Il calcolo dei fattori di struttura ed il relativo accordo con i fattori di struttura sperimentali, per i riflessi  $h k 0$ , è mostrato in Tabella II.

I valori di  $F_0$  sono leggermente diversi da quelli precedentemente pubblicati perché mediati su di un numero molto maggiore di films a varie esposizioni, inoltre alcuni riflessi, precedentemente indicati come non osservati, sono comparsi in films di lunghissima esposizione. Nel calcolo riportato sono stati inclusi anche gli atomi di idrogeno. Le coordinate  $x$ ,  $y$ , per quelli assiali, sono state da noi assunte identiche alle coordinate dei relativi atomi di C; cui sono legati, e, per quelli equatoriali, sono state dedotte, in prima approssimazione, imponendo distanze C—H = 1,08 Å e angoli  $\widehat{CCH}$  e  $\widehat{HCH}$  tetraedrici.

TABELLA II.

*Confronto tra i fattori di struttura osservati e calcolati per i riflessi ( $h k o$ ).*

$h k o$	$F_{oss}$	$F_{calc}$	$h k o$	$F_{oss}$	$F_{calc}$	$h k o$	$F_{oss}$	$F_{calc}$
1 0 0	50,0	51,2	9 1 0	4,4	1,6	9 3 0	3,6	— 2,1
2 0 0	45,3	45,4	10 1 0	4,2	3,4	10 3 0	0,6	— 0,1
3 0 0	23,7	— 20,9	11 1 0	0,7	0,2	11 3 0	7,0	— 7,2
4 0 0	6,6	— 6,4	12 1 0	0,5	1,0	12 3 0	2,6	— 2,3
5 0 0	15,2	— 15,2	2 2 0	12,1	12,7	4 4 0	0,7	— 0,7
6 0 0	19,0	16,5	3 2 0	32,0	— 36,3	5 4 0	4,1	— 3,2
7 0 0	2,5	— 2,2	4 2 0	9,5	— 9,4	6 4 0	0,8	0,6
8 0 0	45,7	45,7	5 2 0	5,3	— 3,4	7 4 0	0,8	0,6
9 0 0	31,5	27,3	6 2 0	6,7	8,5	8 4 0	0,7	— 0,8
10 0 0	5,6	4,2	7 2 0	3,7	1,4	9 4 0	0,7	0,5
11 0 0	3,2	2,3	8 2 0	4,3	4,7	10 4 0	0,5	— 0,6
12 0 0	2,0	— 1,4	9 2 0	4,4	4,4	5 5 0	3,1	— 3,1
13 0 0	0,8	— 1,1	10 2 0	3,2	2,5	6 5 0	11,4	— 12,4
1 1 0	7,6	— 8,5	11 2 0	1,3	— 1,5	7 5 0	3,0	— 0,8
2 1 0	9,5	9,3	12 2 0	3,0	— 2,5	8 5 0	2,7	— 2,6
3 1 0	4,8	— 3,1	3 3 0	55,3	— 57,9	9 5 0	2,2	— 1,7
4 1 0	1,0	— 2,5	4 3 0	5,2	— 2,6	6 6 0	7,3	— 7,6
5 1 0	5,2	— 7,4	5 3 0	8,3	— 9,6	7 6 0	0,7	— 1,8
6 1 0	3,1	— 3,7	6 3 0	0,7	0,6	8 6 0	0,6	1,2
7 1 0	0,7	— 0,2	7 3 0	1,5	1,5	9 6 0	0,4	0,7
8 1 0	16,4	14,9	8 3 0	0,8	— 0,7	7 7 0	2,8	— 2,0

L'indice di attendibilità  $R$  della struttura sul piano  $h k o$ , con il fattore termico  $B = 4,1 \text{ \AA}^2$ , già usato in precedenza, è sceso da 14,0% a 11,3% includendo fattori di struttura osservati e non osservati. La proiezione della densità elettronica lungo (0 0 1) è riportata in fig. 1.

Le coordinate  $x, y$  degli atomi di idrogeno, per quanto assegnate con minor precisione di quelle degli atomi di carbonio e ossigeno, sono sostanzialmente confermate dall'apprezzabile miglioramento del fattore di attendibilità  $R$ .

In fig. 2 è riportato il modello di impacchettamento sul piano  $a-b$ .

Per l'ottenimento di fotogrammi Weissenberg nella direzione parallela ad uno degli assi equatoriali era necessario preparare cristalli sufficientemente sviluppati ortogonalmente all'asse  $c$ .

Normalmente, il trimero della esaidrobenzaldeide si forma dalla esaidrobenzaldeide stessa sotto forma di lunghi cristalli aciculari molto sottili. Ricristallizzando da  $n$ -eptano, per lentissima evaporazione del solvente, si sono ottenuti dei tozzi cristalli a forma di prismi esagonali molto ben sviluppati. Questi sono stati sagomati opportunamente e spettrati parallelamente ad un asse equatoriale. Lungo tale direzione la molecola del trimero viene

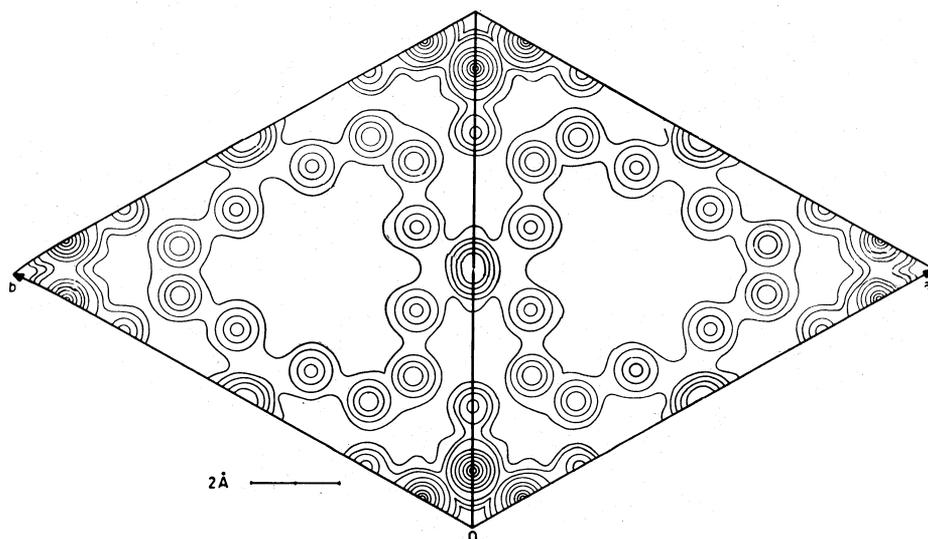


Fig. 1. - Proiezione Fourier della densità elettronica sul piano  $a-b$ .

I contorni sono di 2, 4, 6, ... ecc. elettroni per  $\text{Å}^2$ .

vista di coltello e viene ripetuta dopo una traslazione di  $c/2$ ; conformemente si ha la comparsa di riflessi  $(002)$  e  $(004)$  estremamente intensi.

Date le numerose sovrapposizioni di atomi previste in questa proiezione, e la loro piccola separazione (per alcune coppie di atomi sicuramente inferiore a  $0,5 \text{ Å}$ ) non era sperabile un affinamento delle coordinate  $z$  con gli usuali metodi Fourier. Inoltre la proiezione  $a-c$  risulta acentrica. Siamo dovuti pertanto ricorrere largamente a metodi di « trial » per l'assegnamento di coordinate  $z$  onde minimizzare l'indice di disaccordo tra fattori di struttura calcolati e sperimentali per la zona  $(h0l)$ .

Fortunatamente, come risultava anche per la proiezione  $(hk0)$ , i calcoli si dimostravano estremamente sensibili anche a piccole variazioni di coordinate. È stato pertanto possibile, nell'ipotesi di un modello in cui fossero assunte tutte eguali le distanze C—C e C—O, variare con continuità tali parametri fino all'ottenimento del migliore accordo.

Nel grafico di fig. 3 sono riportate le variazioni dell'indice di attendibilità  $R$  in funzione di piccolissime variazioni delle coordinate  $z$  a partire dai valori imposti assumendo le distanze  $C-C = 1,54 \text{ \AA}$  e  $C-O = 1,43 \text{ \AA}$  e angoli di valenza  $C-\widehat{O}-C=\widehat{O}-\widehat{C}-C=C-\widehat{C}-C-$  tetraedrici. Il minimo valore di  $R$  si ottiene, a conferma di quanto precedentemente [1] previsto, in corrispondenza ai valori tetraedrici degli angoli di valenza e per una conformazione a seggiola sia del nucleo triossanico che dei nuclei cicloesanic.

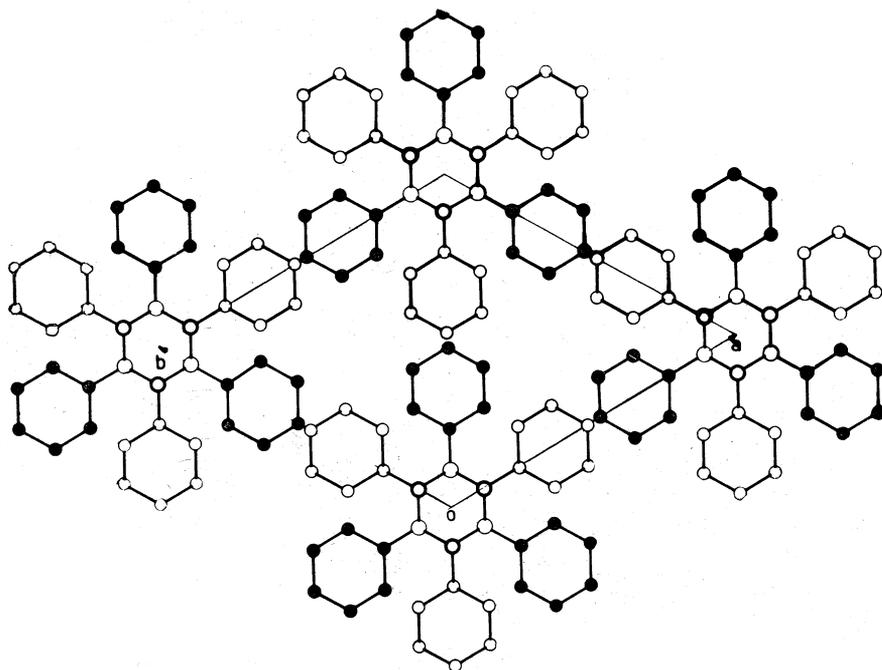


Fig. 2. - Modello dell'impacchettamento delle molecole sul piano  $a-b$ .

Lo strato di molecole tratteggiate è sfalsato di  $c/2$  ( $4,08 \text{ \AA}$ ) rispetto allo strato di molecole non tratteggiate.

In Tabella III è riportato l'accordo tra fattori di struttura calcolati e osservati per i riflessi ( $h0l$ ) usando le coordinate di Tabella I in cui le  $z$  sono riferite ad uno zero arbitrario.

Facciamo notare che il valore di  $F_o$  per le riflessioni  $002$  e  $004$  è stato valutato dalle pellicole Weissenberg largamente inferiore a  $F_o$ ; ciò può essere causato dall'estinzione primaria di cui sono solitamente affetti i riflessi intensi, a bassi valori di  $\sin \theta$ , in cristalli quasi perfetti [4]. È stato possibile tuttavia determinare il valore di  $F_o(002)$  da uno spettro di polveri essendo la riflessione ( $002$ ) isolata; altrettanto non s'è potuto fare per la ( $004$ ). Come è d'uso in tali circostanze, il fattore di disaccordo  $R$  è stato valutato escludendo detti riflessi ed è risultato di  $14,8\%$  compresi fattori di struttura osservati e non osservati sempre usando un fattore di temperatura isotropo  $B = 4,1 \text{ \AA}^2$ .

Tale accordo era risultato di  $20,2\%$  senza includere gli atomi di idrogeno.

Nonostante un accordo globale soddisfacente, non molto buono è rimasto l'andamento delle riflessioni 40 *l* e il valore calcolato per il riflesso 0010. Notiamo tuttavia che il disaccordo su queste deboli riflessioni non supera mai

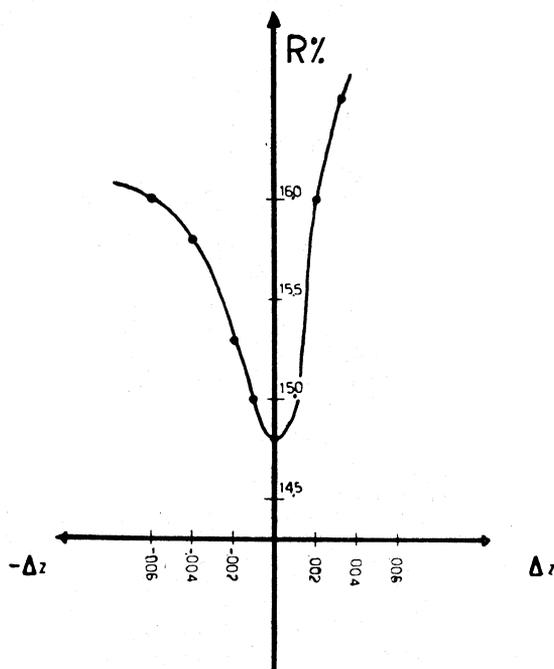


Fig. 3. - Andamento dell'indice di attendibilità R in funzione di variazioni  $\Delta z$  delle coordinate atomiche a partire dai valori di  $z$  imposti da angoli  $\widehat{CCC} = \widehat{CCO} = \widehat{OCO}$  tetraedrici e distanze di legame C—C = 1,54 Å e C—O = 1,43 Å.

Le variazioni  $\Delta z$  sono state assunte uguali per tutti gli atomi.

il 5% del numero totale di elettroni che potrebbero essere in fase. Tale disaccordo potrebbe essere spiegato dall'esistenza di distribuzioni non simmetriche degli elettroni leganti degli atomi di carbonio [5], almeno nei limiti degli scarti sopra segnalati. Inoltre, non si sono usati fattori termici anisotropi.

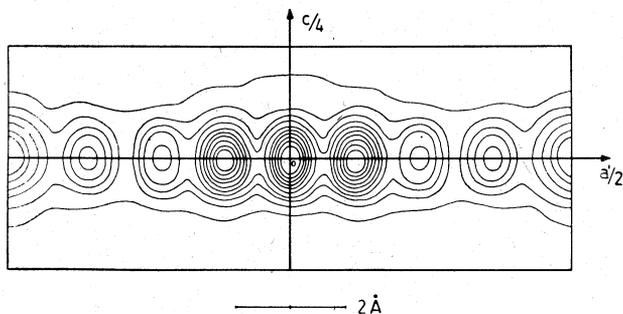


Fig. 4. - Proiezione Fourier della densità elettronica lungo  $b$ .

(I contorni sono tracciati di  $2 e/\text{Å}^2$  in  $2 e/\text{Å}^2$  a partire da  $2 e/\text{Å}^2$ ).

Nella proiezione Fourier della densità elettronica di fig. 4, i coefficienti  $F(002)$  e  $F(004)$  sono stati posti con i valori risultati dal calcolo riportato in Tabella III.

TABELLA III.

*Confronto tra i fattori di struttura osservati e calcolati per i riflessi (h o l).*

<i>h o l</i>	$F_{oss}$	$F_{calc}$	$A_c$	$B_c$	<i>h o l</i>	$F_{oss}$	$F_{calc}$	$A_c$	$B_c$
0 0 2	(259,0)	217,1	217,1	-0,2	0 0 6	23,2	28,0	27,8	-3,6
1 0 2	33,8	35,5	35,5	-0,5	1 0 6	9,0	5,6	4,8	-3,0
2 0 2	26,2	29,0	29,0	-0,3	2 0 6	3,5	4,3	4,0	-1,4
3 0 2	13,0	12,8	-12,8	0,1	3 0 6	1,0	1,9	-1,9	0,1
4 0 2	6,6	5,8	-5,8	0,4	4 0 6	4,7	1,2	-0,9	0,7
5 0 2	9,3	10,4	-10,4	0,3	5 0 6	1,8	1,8	-1,8	0,5
6 0 2	13,3	11,8	11,8	-0,2	6 0 6	2,1	2,3	2,3	-0,1
7 0 2	1,6	1,1	-1,0	-0,5	7 0 6	1,8	0,8	-0,3	-0,6
8 0 2	41,5	35,5	35,5	-0,5	8 0 6	7,6	7,3	7,3	-0,7
9 0 2	27,2	21,9	21,9	-0,4	9 0 6	4,5	4,7	4,7	-0,6
10 0 2	5,1	3,6	3,6	-0,2	10 0 6	1,5	0,9	0,8	-0,3
11 0 2	1,3	2,0	2,0	-0,1	0 0 8	4,7	2,3	-1,8	-1,4
12 0 2	1,6	1,2	-1,2	-	1 0 8	1,7	1,2	-	-1,2
0 0 4	(60)	88,5	88,2	-6,9	2 0 8	1,0	0,6	-0,2	-0,5
1 0 4	21,4	16,9	15,9	-5,7	3 0 8	1,0	0,2	1,6	-
2 0 4	11,7	12,9	12,6	-2,6	4 0 8	3,9	0,4	-0,2	0,3
3 0 4	3,6	5,6	-5,6	0,2	5 0 8	1,3	0,4	0,3	0,2
4 0 4	4,7	3,3	-3,0	1,4	6 0 8	0,8	0,2	-0,2	-
5 0 4	2,2	5,3	-5,2	0,9	7 0 8	0,7	0,4	0,3	-0,3
6 0 4	5,2	6,1	6,1	-0,2	8 0 8	0,6	0,9	-0,8	-0,4
7 0 4	2,5	1,2	-0,5	-1,1	0 0 10	1,4	7,4	-7,4	-0,7
8 0 4	18,6	19,8	19,8	-1,2	1 0 10	1,1	1,2	-1,1	-0,6
9 0 4	14,8	12,6	12,6	-0,9	2 0 10	0,6	1,1	-1,1	-0,3
10 0 4	3,6	2,2	2,2	-0,4	3 0 10	0,5	0,6	0,6	-
11 0 4	1,2	1,2	1,2	-0,1	4 0 10	0,4	0,2	-	0,2
12 0 4	0,5	-0,7	-0,7	-					

## CONCLUSIONI.

Il polimero ciclico dell'aldeide cicloesamica, isolabile per cristallizzazione da toluolo o *n*-eptano, con punto di fusione di 197° C, è stato in questo lavoro caratterizzato sia dal punto di vista configurazionale che conformazionale.

Dal punto di vista configurazionale si tratta dell'isomero: 2-4-6-*k*-tricioesil-*s*-triossano [6]. È interessante notare che configurazionalmente corrisponde, come polimero ciclico, ai polimeri lineari isotattici delle aldeidi [7].

Dal punto di vista conformazionale siamo pervenuti ad una accurata determinazione dei parametri strutturali del nucleo triossanico e dell'anello cicloe-

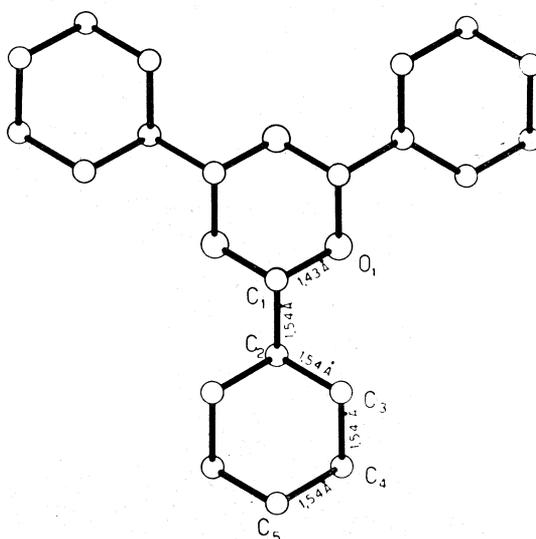


Fig. 5. - Modello molecolare del 2-4-6-tricioesil-triossano.

sanico, finora assai poco studiato con precisione e senza ricorrere al metodo degli atomi pesanti.

È confermato che sia l'anello triossanico che l'anello cicloesamico hanno conformazioni a seggiola; che gli angoli di valenza  $\widehat{CCC} = \widehat{COC} = \widehat{OCO} = \widehat{OCC}$  sono tetraedrici; inoltre le distanze di legame C—C e C—O sono rispettivamente di 1,54 Å e 1,43 Å (fig. 5).

Stiamo attualmente studiando il trimero 2-4-6-(3) tricioesilen-*s*-triossano che cristallizza in un reticolo esagonale con assi pressoché identici a quelli del presente composto e presenta una analoga distribuzione di intensità in zone corrispondenti del reticolo reciproco.

Ringraziamo il prof. Paolo Corradini per gli utili consigli datici nell'elaborazione del presente lavoro.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI, « Acc. Naz. Lincei », 22, 504 (1957).
- [2] O. HASSEL, E. W. LUND, « Acta Chem. Scand. », 3, 203 (1949); O. ELLEFSEN, O. HASSEL, E. W. LUND, « Acta Chem. Scand. », 4, 1145 (1950); S. FURBERG, O. HASSEL, « Acta Chem. Scand. », 4, 597 (1950).
- [3] N. F. MOERMANN, « Rec. Trav. Chim. Pays Bas », 56, 161 (1937); L. PAULING, D. C. CARPENTER, « J. Am. Chem. Soc. », 58, 1274 (1936); Z. G. PINSKER, *Electron Diffraction*, « Butterworths Sci. Publ. London », p. 350, (1953).
- [4] C. G. DARWIN, « Phil. Mag. », 27, 675 (1914).
- [5] R. BRILL, « Acta Cryst. », 13, 275 (1960).
- [6] K. W. F. KOHLRAUSCH, A. W. REITZ, W. STOKMAIR, « Z. Physick Chem. », B 32, 229 (1936).
- [7] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « J. Polym. Sci. », 51, 505 (1961).