
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ATTILIO IMMIRZI

Struttura cristallina di uno stereoisomero del 2-7-peridro dimetilpirene

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.3-4, p. 178-193.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_3-4_178_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 fisica. — *Struttura cristallina di uno stereoisomero del 2-7 peridro dimetilpirene* (*). Nota (**) di ATTILIO IMMIRZI, presentata dal Socio G. NATTA.

1. INTRODUZIONE. — Nell'ambito degli studi di strutturistica roentgenografica intrapresi da qualche tempo nel nostro laboratorio su composti idrocarburici ad anelli cicloesanic condensati [1, 2], desideriamo riferire dettagliatamente in questa sede della risoluzione strutturale del 2-7 peridro-dimetilpirene (PIDMP), a conformazione completamente equatoriale (vedi fig. 1 a).

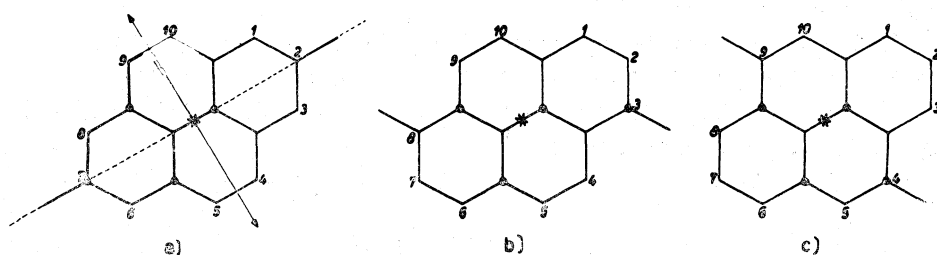


Fig. 1. — Rappresentazione schematica dei 3 possibili isomeri centrosimmetrici del peridro-dimetilpirene a conformazione completamente equatoriale.

Sono stati pure rappresentati centri di simmetria (con asterischi), assi binari (con linee continue e frecce) e piani di simmetria (linee tratteggiate).

In un precedente lavoro [2], erano stati forniti alcuni dati chimici e chimico-fisici riguardanti questo nuovo composto, ottenuto dal peridrotrifenilene [1, 3], mediante catalizzatori isomerizzanti, alla temperatura di 80°C. Da tali dati risultava, in particolare, un peso molecolare di circa 246 unità, una temperatura di fusione (192°C) superiore a quella del peridrotrifenilene, e la presenza di gruppi metilici nella molecola. Accettando a priori l'ipotesi di una configurazione molecolare ad anelli cicloesanic condensati cui corrispondesse, per giustificare la elevata stabilità termodinamica della sostanza, una disposizione equatoriale dei legami C—C, l'analisi roentgenografica da noi condotta ha consentito di determinare in modo univoco la struttura molecolare e quella cristallina della sostanza.

Nel seguito del presente lavoro verranno discussi alcuni criteri derivati dall'andamento osservato del fattore di struttura, che, unitamente a criteri di impacchettamento molecolare già discussi [2], hanno consentito di delimitare severamente le possibili ipotesi relative alla configurazione ed all'orien-

(*) Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole - Sezione I - Milano.

(**) Pervenuta all'Accademia il 24 settembre 1964.

tamento molecolare nella proiezione lungo l'asse razionale c . Verranno quindi fornite le coordinate frazionali e i parametri termici risultanti dalla scelta di una di tali ipotesi e il confronto fra fattori di struttura osservati e calcolati al termine del raffinamento strutturale, condotto con metodi Fourier sulle sezioni reciproche $(h\ k\ 0)$, $(0\ k\ l)$ e $(1\ k\ l)$. L'indice di accordo complessivo tra fattori di struttura osservati e calcolati è risultato pari a $R = 0,10$. Infine, è stata discussa la risultante geometria molecolare e le distanze di contatto tra molecole diverse che si realizzano nell'edificio cristallino.

2. DEDUZIONE DELLA CONFIGURAZIONE MOLECOLARE E DELL'ORIENTAMENTO DELLE MOLECOLE DI PIDMP RISPETTO AGLI ASSI DELLA CELLA. — Nel lavoro già citato [2] erano stati riportati e discussi i seguenti dati relativi alla cella elementare della sostanza:

$$\begin{aligned} a &= 9,68 \pm 0,04 \text{ \AA} & b &= 15,89 \pm 0,07 \text{ \AA} & c &= 5,58 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 120,0^\circ \pm 0,5^\circ & N &= 2 \\ &\text{Gruppo spaziale } P2_1/c \end{aligned}$$

La presenza di due sole molecole in una cella elementare, il cui gruppo spaziale richiede quattro unità equivalenti per simmetria [4], consentiva di concludere che ogni molecola doveva essere disposta su di un centro di simmetria cristallografico, ed essere pertanto essa stessa centrosimmetrica. In tal modo risultava in pratica sicura la presenza di un nucleo peridropirenico, con due gruppi metilici in posizioni centrosimmetriche (vedi fig. 1); per ragioni di stabilità termodinamica ed anche in base al valore dell'asse c veniva «a priori» assunta una configurazione molecolare completamente equatoriale.

L'esame strutturale roentgenografico è stato quindi iniziato sulla proiezione lungo l'asse c , che è il più corto asse razionale presente nella struttura. Una indagine preliminare sulla distribuzione delle intensità relative ai riflessi $(h\ k\ 0)$ indicava che la intensità media lungo i filari ad indice h costante, variava notevolmente da filare a filare. In particolare, tutte le riflessioni dei filari $(5\ k\ 0)$ e $(6\ k\ 0)$ risultavano estremamente deboli, anche in spettri a lunghissima esposizione.

Una ipotesi che appariva immediatamente in grado di interpretare questo fatto sperimentale consisteva nell'ammettere che la trasformata di Fourier relativa all'insieme delle due molecole contenute nella cella elementare si esprimesse matematicamente come il prodotto di due fattori $A(h, k)$ e $B(h)$, dei quali uno, $B(h)$, dipendesse solamente dal parametro reciproco h . In tal caso infatti, per quei valori di h che rendono prossimo a zero $B(h)$, i fattori di struttura $F(h, k, 0)$ risultano di valore piccolo indipendentemente da k .

In termini geometrici, una simile ipotesi corrisponde a ritenere che nella proiezione lungo l'asse c l'intero contenuto della cella elementare può essere generato, almeno in prima approssimazione, dalla ripetizione di uno stesso disegno fondamentale mediante una o più traslazioni parallele alla proiezione

dell'asse a . Si consideri cioè la fig. 2, che rappresenta la struttura risultante al termine del raffinamento in proiezione lungo l'asse c . Si può constatare che, trascurando il contributo alla diffrazione degli atomi di idrogeno, e ritenendo che tutti gli angoli $\widehat{C-C-C}$ e le distanze di legame $C-C$ siano tra di loro eguali, l'insieme delle due molecole contenute nella cella elementare può ritenersi generato dalla ripetizione dell'aggruppamento costituito dagli atomi collegati dalle linee più pesanti indicate in figura, mediante i due vettori $\vec{t}$ e $-\vec{t}$. In termini matematici, indicando con $\varphi(h, k)$ il fattore di struttura corrispondente a questo aggruppamento, il fattore di struttura complessivo è fornito dalla relazione, di immediata giustificazione [5]:

$$F(h, k, 0) = \varphi(h, k) [1 + \exp(-2\pi i h t) + \exp(+2\pi i h t)] = \\ = \varphi(h, k) [1 + 2 \cos 2\pi h t]; (t = |\vec{t}|)$$

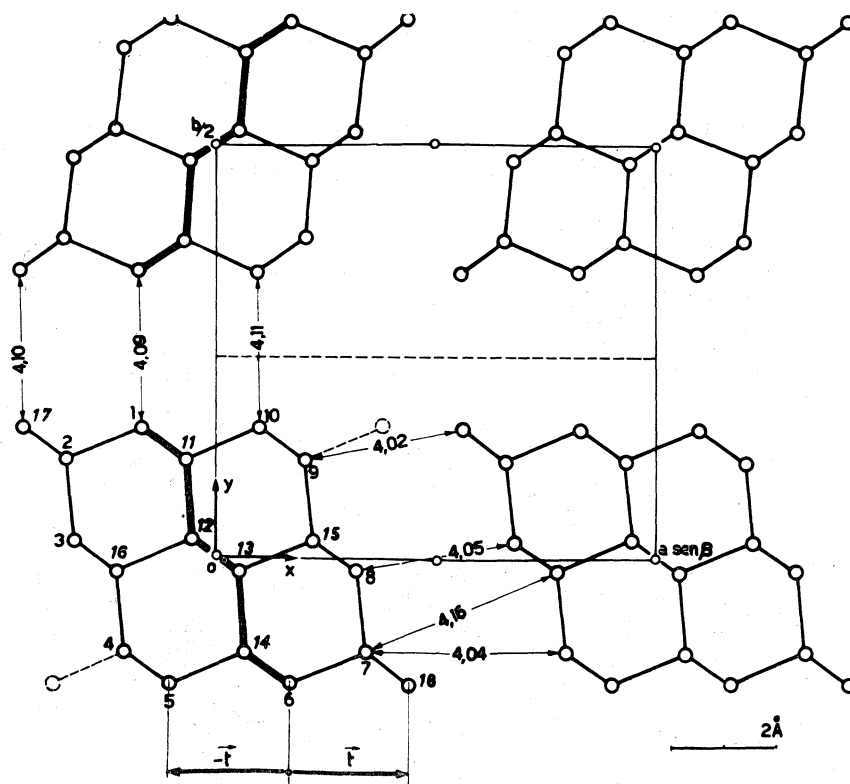


Fig. 2. - Modello dell'impacchettamento molecolare del PIDMP allo stato cristallino, visto in proiezione lungo l'asse c .

La nomenclatura degli atomi corrisponde a quella utilizzata in Tabella II; la rappresentazione degli atomi di idrogeno è stata omessa. È stato messo in rilievo mediante linea in grassetto il gruppo di atomi che può generare l'intero contenuto della cella elementare mediante ripetizione per traslazione semplice, secondo i vettori $\vec{t}$ e $-\vec{t}$. Sono state indicate le distanze $C-C$ tra molecole diverse inferiori a $5,30 \text{ Å}$.

Accettando la sopradetta ipotesi di lavoro – successivamente confermata dal calcolo – le possibili orientazioni del nucleo peridropirenico e le disposizioni dei gruppi metilici collegati allo stesso gruppo risultavano soggette ad alcune limitazioni. In particolare, con riferimento alla fig. 2:

1° la molecola deve essere orientata in modo tale che gli atomi 1 e 10 si trovino alla stessa distanza dal piano (ac); in caso contrario l'intero contenuto della cella elementare non sarebbe ottenibile mediante traslazione di una sua parte lungo la proiezione dell'asse a . Si constata inoltre la possibilità di realizzare, con questo orientamento, buone distanze di contatto tra gli atomi 1 e 10 ed i corrispondenti collegati dal piano di simmetria con traslazione;

2° i gruppi metilici debbono trovarsi nelle posizioni (2,7) come indicato in figura con linee a tratto pieno, o nelle posizioni (4,9), come indicato con linee tratteggiate; solo così infatti, si può ottenere l'intero contenuto della cella elementare per traslazione di una sua parte, e si possono inoltre realizzare buone distanze di contatto tra molecole diverse. Si rileva che, se i gruppi metilici fossero nelle posizioni (4,9), gli atomi di carbonio 1 e 6 facenti parte dell'aggruppamento fondamentale (in tratto marcato in figura) dovrebbero essere sostituiti con gli atomi 10 e 5.

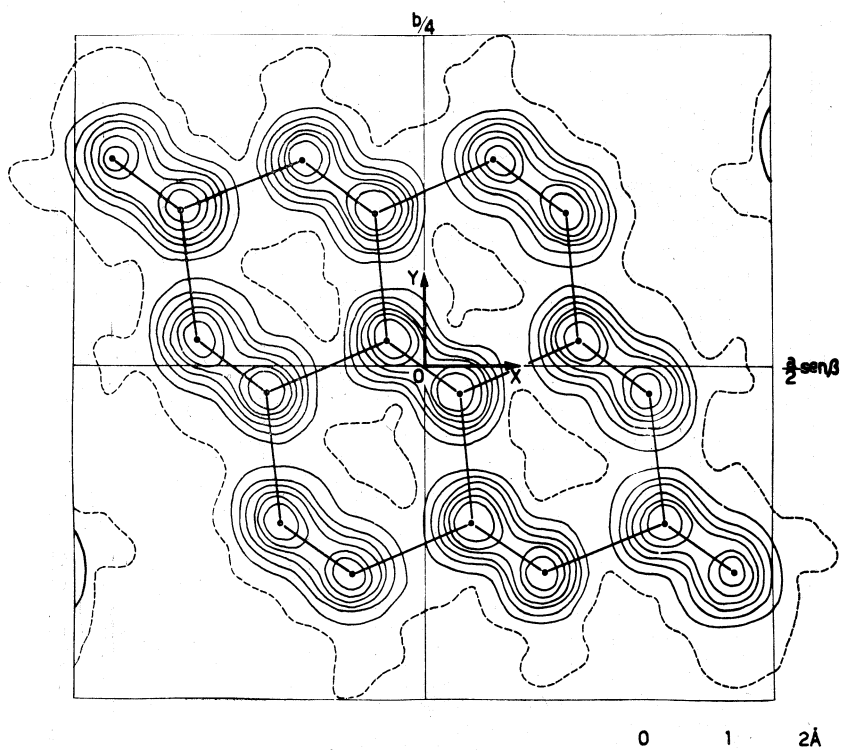


Fig. 3. – Rappresentazione della proiezione della densità elettronica del PIDMP lungo l'asse c .

Le curve di livello sono tracciate a 1 (curva tratteggiata), 2, 3... $e/\text{\AA}^3$. Sono state indicate le posizioni dei centri atomici, quali risultano al termine del raffinamento.

TABELLA I.

(F_{calc.} e F_{oss.} sono espressi in elettroni/cella elementare).

hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}
000	+276,0	—	720	— 8,2	8,9	450	+ 18,7	21,0
100	+ 37,4	30,8	820	— 4,2	4,3	550	— 0,8	< 1,6
200	— 14,9	11,9	920	+ 1,1	2,1	650	— 1,2	< 1,8
300	— 6,0	6,3	1020	— 1,4	1,8	750	— 2,9	2,6
400	— 10,5	9,3	130	+ 6,3	7,0	850	— 1,7	< 1,9
500	+ 0,4	< 1,5	230	— 13,3	13,7	950	— 1,5	< 1,6
600	— 0,7	< 1,7	330	+ 26,5	26,3	1050	+ 1,2	< 1,1
700	— 13,4	13,1	430	+ 27,1	30,4	060	+ 62,0	54,2
800	— 15,0	14,2	530	— 1,9	< 1,5	160	+ 7,9	8,1
900	+ 4,8	5,0	630	— 0,6	< 1,7	260	— 0,1	< 1,2
1000	— 1,8	1,8	730	+ 5,3	5,2	360	— 6,8	8,2
110	+ 18,4	16,5	830	+ 1,2	< 1,9	460	— 2,0	1,9
210	— 24,7	22,7	930	+ 1,1	< 1,7	560	— 1,4	< 1,7
310	+ 19,1	18,3	1030	— 1,2	1,4	660	— 1,9	< 1,8
410	— 1,5	1,8	040	— 48,5	43,7	760	+ 2,1	2,1
510	— 0,6	< 1,5	140	— 4,1	4,6	860	— 4,4	4,3
610	— 0,1	< 1,7	240	— 5,4	5,4	960	+ 1,9	< 1,5
710	+ 9,6	9,1	340	+ 21,1	21,1	1060	— 0,5	< 1,0
810	+ 3,6	3,0	440	+ 23,0	22,5	170	+ 2,2	2,7
910	+ 1,5	< 1,7	540	— 1,4	< 1,6	270	— 1,5	2,3
1010	— 1,5	1,6	640	— 0,3	< 1,8	370	— 4,9	5,5
020	+ 47,6	38,1	740	+ 2,5	2,4	470	— 10,3	11,6
120	+ 10,9	10,6	840	+ 3,2	3,1	570	+ 0,5	< 1,7
220	— 18,8	18,9	940	— 1,0	< 1,7	670	— 0,5	< 1,8
320	+ 28,2	27,4	1040	— 0,6	< 1,2	770	+ 8,3	8,3
420	+ 15,6	14,8	150	— 8,7	9,1	870	+ 5,2	4,6
520	+ 0,3	< 1,5	250	+ 10,6	9,7	970	— 1,6	< 1,4
620	+ 1,0	< 1,7	350	— 1,4	< 1,3	1070	+ 0,6	< 0,8

Segue: TABELLA I.

hkl	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	hkl	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	hkl	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
0 8 0	+ 54,3	51,0	1 11 0	— 0,4	< 1,7	4 14 0	— 1,5	< 1,9
1 8 0	+ 8,5	9,9	2 11 0	— 2,1	2,4	5 14 0	— 0,5	< 1,8
2 8 0	+ 7,5	7,8	3 11 0	+ 16,2	16,7	6 14 0	— 0,5	< 1,6
3 8 0	+ 6,5	6,5	4 11 0	+ 31,4	29,1	7 14 0	+ 4,5	5,7
4 8 0	— 0,5	< 1,7	5 11 0	— 1,7	< 1,9	1 15 0	+ 1,9	< 1,9
5 8 0	+ 1,0	< 1,8	6 11 0	— 2,2	< 1,9	2 15 0	— 1,1	< 1,9
6 8 0	+ 1,2	< 1,9	7 11 0	+ 1,1	< 1,7	3 15 0	— 1,6	1,9
7 8 0	— 9,6	8,1	8 11 0	— 1,3	< 1,3	4 15 0	— 5,5	5,1
8 8 0	— 6,4	6,5	9 11 0	+ 0,3	< 0,8	5 15 0	+ 0,2	< 1,6
9 8 0	+ 1,6	1,9	0 12 0	— 3,3	2,6	6 15 0	0,0	< 1,4
10 8 0	— 1,0	1,4	1 12 0	— 1,1	< 1,8	7 15 0	+ 5,3	5,2
1 9 0	+ 5,2	5,1	2 12 0	+ 3,4	3,2	0 16 0	— 5,3	4,9
2 9 0	— 7,7	7,7	3 12 0	— 5,0	5,3	1 16 0	— 1,0	< 1,8
3 9 0	+ 12,1	11,5	4 12 0	— 0,5	< 1,9	2 16 0	— 1,3	< 1,8
4 9 0	+ 9,8	10,9	5 12 0	— 1,2	< 1,9	3 16 0	+ 3,6	3,2
5 9 0	— 1,0	< 1,8	6 12 0	— 1,3	< 1,8	4 16 0	+ 1,1	< 1,6
6 9 0	— 0,7	< 1,9	7 12 0	+ 5,7	5,8	5 16 0	+ 0,7	< 1,4
7 9 0	+ 9,1	8,0	8 12 0	+ 1,3	1,7	6 16 0	+ 0,9	1,4
8 9 0	+ 4,0	3,9	1 13 0	+ 1,0	< 1,8	1 17 0	— 0,3	< 1,7
9 9 0	+ 0,3	< 1,2	2 13 0	— 2,1	2,1	2 17 0	+ 0,8	< 1,7
0 10 0	— 2,0	< 1,5	3 13 0	+ 4,4	5,0	3 17 0	+ 2,9	2,8
1 10 0	+ 1,1	< 1,6	4 13 0	+ 7,2	6,3	4 17 0	+ 7,1	7,8
2 10 0	— 5,4	5,2	5 13 0	— 0,3	< 1,9	5 17 0	— 0,2	< 1,2
3 10 0	+ 12,6	12,4	6 13 0	— 0,5	< 1,7	6 17 0	— 0,3	< 0,7
4 10 0	+ 7,0	7,0	7 13 0	+ 4,8	5,0	0 18 0	+ 2,7	3,0
5 10 0	+ 0,8	< 1,9	8 13 0	+ 2,1	2,8	1 18 0	+ 0,5	< 1,6
6 10 0	+ 1,5	< 1,9	0 14 0	— 3,4	3,2	2 18 0	+ 0,2	< 1,5
7 10 0	— 6,6	5,5	1 14 0	— 1,6	2,1	3 18 0	— 1,3	< 1,4
8 10 0	+ 1,0	< 1,6	2 14 0	+ 2,4	2,4	4 18 0	— 1,7	< 1,2
9 10 0	— 0,1	< 1,1	3 14 0	— 4,2	4,2	5 18 0	+ 0,1	< 0,8

Segue: TABELLA I.

hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}
1 19 0	+ 0,5	< 1,3	0 4 1	- 0,6	< 1,1	0 9 3	- 1,2	< 0,9
2 19 0	- 1,5	< 1,2	0 4 2	- 23,9	22,5	0 9 4	- 2,1	2,8
3 19 0	+ 4,5	4,2	0 4 3	0,0	< 1,6	0 9 5	- 5,3	5,8
0 20 0	- 3,3	2,9	0 4 4	+ 2,6	2,5	0 10 0	- 2,0	4,0
1 20 0	- 1,0	< 0,9	0 4 5	- 2,3	2,9	0 10 1	- 6,3	6,9
2 20 0	+ 1,4	< 0,8	0 4 6	- 0,6	< 0,9	0 10 2	- 5,7	6,6
			0 5 1	+ 4,1	5,1	0 10 3	+ 0,7	< 1,7
0 0 2	+ 10,9	12,0	0 5 2	+ 18,9	20,0	0 10 4	- 0,6	< 1,6
0 0 4	- 11,2	12,6	0 5 3	- 0,4	< 1,6	0 10 5	- 4,0	5,6
0 0 6	+ 0,3	< 1,2	0 5 4	+ 0,6	< 1,7	0 11 1	- 0,6	< 1,5
0 1 1	- 12,3	11,6	0 5 5	+ 3,4	3,2	0 11 2	+ 30,2	29,3
0 1 2	- 2,2	2,9	0 6 0	+ 62,0	58,2	0 11 3	- 0,3	< 1,8
0 1 3	- 0,9	< 1,8	0 6 1	+ 3,4	2,8	0 11 4	+ 0,9	< 1,6
0 1 4	- 1,6	< 2,2	0 6 2	+ 0,7	< 1,3	0 11 5	- 0,1	< 0,8
0 1 5	- 1,6	1,9	0 6 3	- 0,4	< 1,6	0 12 0	- 3,3	3,6
0 1 6	0,0	< 1,2	0 6 4	- 3,2	3,2	0 12 1	- 2,8	3,3
0 2 0	+ 47,6	40,5	0 6 5	- 1,4	1,2	0 12 2	- 0,5	< 1,8
0 2 1	- 23,7	21,3	0 7 1	- 1,3	1,3	0 12 3	+ 0,3	< 1,8
0 2 2	- 14,9	15,8	0 7 2	- 10,7	11,6	0 12 4	+ 0,9	< 1,4
0 2 3	+ 1,6	< 1,7	0 7 3	- 0,1	< 1,6	0 13 1	+ 5,4	5,2
0 2 4	- 2,8	2,9	0 7 4	- 3,2	3,8	0 13 2	+ 6,8	7,2
0 2 5	- 3,5	3,4	0 7 5	+ 1,0	< 1,3	0 13 3	+ 0,8	< 1,7
0 2 6	- 0,4	< 0,6	0 8 0	+ 54,3	54,8	0 13 4	- 1,2	< 0,8
0 3 1	- 14,9	15,4	0 8 1	- 5,9	6,6	0 14 0	- 3,4	4,3
0 3 2	+ 28,2	27,6	0 8 2	+ 1,4	< 1,6	0 14 1	- 1,8	< 1,8
0 3 3	- 2,0	< 1,8	0 8 3	+ 0,7	< 1,7	0 14 2	+ 1,0	< 1,7
0 3 4	- 0,3	< 2,0	0 8 4	- 4,7	4,5	0 14 3	+ 0,2	< 1,5
0 3 5	- 2,3	2,7	0 8 5	- 3,0	3,3	0 14 4	+ 1,1	< 1,0
0 3 6	+ 0,4	< 0,5	0 9 1	- 9,9	10,5	0 15 1	- 0,9	< 1,7
0 4 0	- 48,5	46,2	0 9 2	+ 9,3	9,5	0 15 2	- 5,5	< 5,5

Segue: TABELLA I.

hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}
0 15 3	— 0,1	< 1,4	1 1 4	— 10,1	10,0	1 4 1	+ 6,1	7,7
0 15 4	— 1,9	2,6	1 1 $\bar{4}$	— 3,0	2,7	1 4 $\bar{1}$	— 13,7	14,9
0 16 0	— 5,3	6,7	1 1 5	+ 0,4	< 1,1	1 4 2	— 19,0	19,0
0 16 1	— 0,1	< 1,7	1 1 $\bar{5}$	+ 8,1	8,5	1 4 $\bar{2}$	— 6,1	4,7
0 16 2	— 0,6	< 1,9	1 1 $\bar{6}$	0,0	< 0,9	1 4 3	+ 1,3	< 1,3
0 16 3	0,0	< 1,1	1 2 0	+ 10,9	11,2	1 4 $\bar{3}$	+ 8,4	8,2
0 17 1	— 1,6	< 1,5	1 2 1	+ 8,2	8,2	1 4 4	+ 2,7	< 1,6
0 17 2	+ 6,8	5,9	1 2 $\bar{1}$	+ 52,7	42,0	1 4 $\bar{4}$	+ 2,1	1,4
0 17 3	0,0	< 0,8	1 2 2	— 23,6	24,5	1 4 5	+ 2,2	< 1,2
0 18 0	+ 2,7	3,2	1 2 $\bar{2}$	+ 0,4	< 0,7	1 4 $\bar{5}$	+ 0,8	< 1,4
0 18 1	— 0,8	< 1,3	1 2 3	— 4,0	3,2	1 4 $\bar{6}$	+ 0,4	< 0,9
0 18 2	+ 1,4	1,4	1 2 $\bar{3}$	+ 29,2	27,4	1 5 0	— 8,7	9,6
0 19 1	+ 1,3	< 1,0	1 2 4	— 8,4	9,3	1 5 1	+ 0,2	1,3
0 19 2	— 7,0	6,9	1 2 $\bar{4}$	— 2,4	2,9	1 5 $\bar{1}$	+ 3,2	3,6
0 20 0	— 3,3	3,9	1 2 5	+ 0,6	< 1,2	1 5 2	+ 1,7	1,7
0 20 1	— 1,4	< 0,9	1 2 $\bar{5}$	— 7,8	7,7	1 5 $\bar{2}$	— 6,4	5,6
			1 2 $\bar{6}$	+ 0,1	< 1,0	1 5 3	+ 0,7	< 1,4
1 0 0	+ 37,4	30,8	1 3 0	+ 6,4	7,2	1 5 $\bar{3}$	+ 5,1	3,1
1 0 2	+ 6,1	5,8	1 3 1	+ 9,4	12,1	1 5 4	+ 4,1	3,6
1 0 $\bar{2}$	— 0,4	0,6	1 3 $\bar{1}$	— 2,0	3,8	1 5 $\bar{4}$	+ 2,4	2,2
1 0 4	— 16,3	15,1	1 3 2	+ 23,1	24,5	1 5 5	— 1,2	< 1,1
1 0 $\bar{4}$	+ 11,2	11,1	1 3 $\bar{2}$	+ 5,1	5,9	1 5 $\bar{5}$	— 4,3	3,4
1 0 $\bar{6}$	+ 0,6	< 0,9	1 3 3	— 1,0	< 1,1	1 5 $\bar{6}$	+ 0,1	< 0,8
1 1 0	+ 18,4	15,4	1 3 $\bar{3}$	+ 33,5	28,8	1 6 0	+ 7,9	8,8
1 1 1	+ 1,4	0,9	1 3 4	— 5,3	5,2	1 6 1	— 1,8	1,4
1 1 $\bar{1}$	— 65,1	57,0	1 3 $\bar{4}$	— 1,9	1,5	1 6 $\bar{1}$	— 4,0	1,7
1 1 2	+ 14,1	14,7	1 3 5	— 0,3	< 1,1	1 6 2	+ 7,3	9,2
1 1 $\bar{2}$	+ 2,3	1,7	1 3 $\bar{5}$	+ 2,3	2,7	1 6 $\bar{2}$	— 4,2	3,2
1 1 3	+ 7,0	6,7	1 3 $\bar{6}$	+ 0,3	< 0,8	1 6 3	+ 1,6	< 1,4
1 1 $\bar{3}$	+ 7,0	7,4	1 4 0	— 4,1	5,1	1 6 $\bar{3}$	— 10,1	8,1

Segue: TABELLA I.

hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}	hkl	F _{calc.}	F _{oss.}
1 6 4	— 0,2	< 1,5	1 9 $\bar{1}$	— 17,6	19,5	1 12 0	— 1,1	< 1,4
1 6 $\bar{4}$	— 4,2	4,2	1 9 2	+ 12,1	13,7	1 12 1	+ 4,4	7,0
1 6 5	+ 0,1	< 1,0	1 9 $\bar{2}$	— 1,8	2,4	1 12 $\bar{1}$	0,0	< 1,4
1 6 $\bar{5}$	— 2,3	2,6	1 9 3	— 1,3	< 1,5	1 12 2	+ 5,5	8,3
1 6 $\bar{6}$	— 0,3	< 0,8	1 9 $\bar{3}$	+ 14,8	11,9	1 12 $\bar{2}$	— 3,1	1,8
1 7 0	+ 2,2	2,6	1 9 4	— 9,1	10,3	1 12 3	+ 0,1	< 1,5
1 7 1	— 1,0	1,8	1 9 $\bar{4}$	— 0,5	< 1,5	1 12 $\bar{3}$	+ 11,2	10,4
1 7 $\bar{1}$	— 19,9	21,7	1 9 5	+ 1,1	< 0,8	1 12 4	+ 5,0	4,3
1 7 2	— 4,6	5,1	1 9 $\bar{5}$	+ 9,0	7,7	1 12 $\bar{4}$	0,0	< 1,4
1 7 $\bar{2}$	+ 1,2	< 1,0	1 10 0	+ 1,1	< 1,2	1 12 $\bar{5}$	— 1,7	1,8
1 7 3	+ 3,8	3,5	1 10 1	+ 6,1	7,6	1 13 0	+ 1,0	< 1,5
1 7 $\bar{3}$	— 2,8	2,3	1 10 $\bar{1}$	+ 6,9	6,9	1 13 1	— 2,0	2,5
1 7 4	— 8,2	9,8	1 10 2	— 12,9	12,0	1 13 $\bar{1}$	+ 7,6	6,7
1 7 $\bar{4}$	+ 1,9	< 1,5	1 10 $\bar{2}$	+ 1,5	< 1,3	1 13 2	+ 5,1	5,5
1 7 5	0,0	< 0,9	1 10 3	— 0,5	< 1,5	1 13 $\bar{2}$	— 1,6	< 1,5
1 7 $\bar{5}$	+ 2,2	2,0	1 10 $\bar{3}$	+ 17,3	14,0	1 13 3	— 0,5	< 1,3
1 7 $\bar{6}$	— 0,5	< 0,5	1 10 4	— 5,8	7,0	1 13 $\bar{3}$	— 9,4	9,5
1 8 0	+ 8,5	10,5	1 10 $\bar{4}$	+ 0,3	< 1,5	1 13 4	— 4,5	5,0
1 8 1	+ 0,1	< 1,0	1 10 5	+ 2,4	0,6	1 13 $\bar{4}$	+ 0,3	< 1,2
1 8 $\bar{1}$	+ 21,2	23,1	1 10 $\bar{5}$	— 3,5	3,0	1 13 $\bar{5}$	— 5,8	4,8
1 8 2	— 6,1	8,0	1 11 0	— 0,4	< 1,4	1 14 0	— 1,6	< 1,5
1 8 $\bar{2}$	+ 2,5	2,4	1 11 1	+ 1,5	1,6	1 14 1	— 0,6	< 1,6
1 8 3	— 1,3	< 1,5	1 11 $\bar{1}$	+ 1,2	< 1,4	1 14 $\bar{1}$	+ 9,0	8,6
1 8 $\bar{3}$	+ 5,2	5,2	1 11 2	+ 18,4	18,7	1 14 2	+ 4,5	4,6
1 8 4	— 10,0	10,2	1 11 $\bar{2}$	— 6,2	4,7	1 14 $\bar{2}$	— 1,1	< 1,5
1 8 $\bar{4}$	— 3,4	3,1	1 11 3	— 0,2	< 1,5	1 14 3	— 0,5	< 1,3
1 8 5	— 0,7	< 0,9	1 11 $\bar{3}$	+ 4,0	1,3	1 14 $\bar{3}$	+ 0,4	< 1,4
1 8 $\bar{5}$	— 9,3	8,5	1 11 4	— 0,4	< 1,2	1 14 4	+ 4,1	5,2
1 9 0	+ 5,2	5,4	1 11 $\bar{4}$	— 0,5	< 1,4	1 14 $\bar{4}$	+ 0,8	< 1,0
1 9 1	+ 3,8	4,1	1 11 $\bar{5}$	— 0,1	< 1,0	1 15 0	+ 1,9	< 1,5

Segue: TABELLA I.

$h k l$	F _{calc.}	F _{oss.}	$h k l$	F _{calc.}	F _{oss.}	$h k l$	F _{calc.}	F _{oss.}
1 15 1	+ 0,3	< 1,4	1 16 3	+ 0,6	< 0,9	1 18 $\bar{1}$	— 0,8	< 1,1
1 15 $\bar{1}$	+ 2,6	2,2	1 16 $\bar{3}$	— 0,8	< 1,0	1 18 2	+ 1,4	2,5
1 15 2	— 1,8	2,0	1 16 $\bar{4}$	+ 0,9	< 0,5	1 18 $\bar{2}$	0,0	< 1,0
1 15 $\bar{2}$	+ 0,8	< 1,4	1 17 0	— 0,3	< 1,4	1 18 $\bar{3}$	+ 4,2	4,1
1 15 3	— 0,9	< 1,0	1 17 1	+ 0,8	< 1,2	1 19 0	+ 0,5	< 0,9
1 15 $\bar{3}$	+ 1,2	< 1,2	1 17 $\bar{1}$	— 0,2	< 1,2	1 19 1	— 0,6	< 0,9
1 15 $\bar{4}$	+ 0,9	< 0,9	1 17 2	+ 3,5	3,9	1 19 $\bar{1}$	— 0,9	< 0,9
1 16 0	— 1,0	< 1,4	1 17 $\bar{2}$	— 1,2	< 1,2	1 19 $\bar{2}$	— 1,1	< 0,9
1 16 1	+ 0,3	< 1,5	1 17 3	+ 0,1	< 0,6	1 20 0	— 1,1	< 0,7
1 16 $\bar{1}$	+ 2,3	1,7	1 17 $\bar{3}$	+ 1,1	0,9	1 20 $\bar{1}$	+ 3,2	2,9
1 16 2	— 3,9	4,1	1 18 0	+ 0,4	< 1,1			
1 16 $\bar{2}$	+ 1,4	< 1,4	1 18 1	+ 2,1	2,9			

Altre limitazioni all'orientamento molecolare provenivano da considerazioni di impacchettamento, già riportate in [2], che consentivano di fissare un valore orientativo di $\pm 30^\circ$ per l'angolo di rotazione attorno all'asse b del piano medio della molecola, supposto inizialmente ortogonale all'asse c , se si assume positivo un angolo di rotazione che tenda ad accorciare la proiezione del legame C—C centrale della molecola. Si giungeva così, per eliminazione di ipotesi successive, e sulla sola base dei criteri di impacchettamento e di andamento globale delle intensità osservate nella sezione reciproca ($h k 0$), ad esaminare col calcolo quattro sole alternative: esse corrispondono a combinare le due diverse alternative — gruppi metilici nelle posizioni (2,7) o (5,9) e angolo di rotazione di $+ 30^\circ$ o -30° — in tutti i modi possibili. Tra queste alternative è stato possibile scegliere la soluzione corretta, che è quella rappresentata in fig. 2. La proiezione della densità elettronica lungo l'asse c ottenuta mediante sintesi di Fourier, è rappresentata in fig. 3. Si può osservare come l'immagine della molecola appaia ben corrispondente a quella riportata in fig. 2.

La configurazione molecolare risultante corrisponde perciò a quella di massima simmetria possibile tra tutti gli isomeri del peridrodimetilpirene: la molecola è infatti caratterizzata da un centro di simmetria — conservato nel reticolo cristallino — da un piano di simmetria e da un asse binario non cristallografici (vedi fig. 1 *a*). La struttura molecolare e cristallografica è

stata definitivamente confermata dal calcolo condotto a termine successivamente anche sulle sezioni reciproche $(0\ k\ l)$ e $(1\ k\ l)$; in Tabella I è fornito il confronto tra i fattori di struttura calcolati e osservati, che corrisponde ad un fattore di accordo complessivo $R = 0,10$.

Raffinamento strutturale e discussione della geometria molecolare risultante.

Il raffinamento della struttura è stato condotto col metodo delle sintesi di Fourier bidimensionali, usando per il calcolo dei fattori di struttura fattori termici isotropi distinti da atomo ad atomo. Nel calcolo sono stati introdotti anche gli atomi di idrogeno, disponendoli tetraedricamente attorno agli atomi di carbonio a distanza di $1,08\ \text{\AA}$, ed orientando il gruppo metilico in posizione « staggered » rispetto all'atomo di carbonio adiacente.

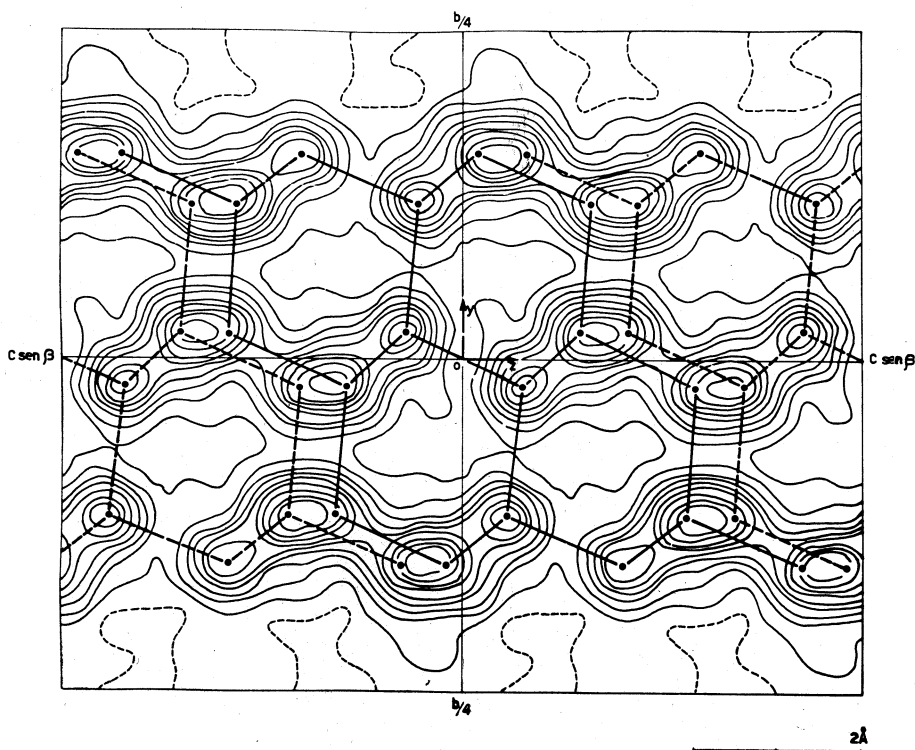


Fig. 4. - Rappresentazione della proiezione della densità elettronica del PIDMP lungo l'asse a .

Curve di livello e centri atomici sono stati rappresentati come in fig. 3.

La sintesi di Fourier effettuata con le riflessioni $(h\ k\ 0)$ ha consentito di ottenere la proiezione della densità elettronica lungo l'asse c ($5,58\ \text{\AA}$), nella quale tutti i nove atomi indipendenti della molecola sono risolti; questo ha

permesso di procedere agevolmente al raffinamento delle coordinate x ed y e dei parametri termici col metodo delle Fourier differenza.

La sintesi di Fourier lungo l'asse a ($9,68\text{\AA}$), ottenuta con i riflessi $(0\ k\ l)$ dà invece una proiezione caratterizzata da notevoli sovrapposizioni (fig. 4).

Per ottenere una migliore risoluzione abbiamo utilizzato il fatto che il piano medio della molecola non si discosta molto da quello di equazione $z = 2x$ (in coordinate frazionali), come si può anche rilevare dalla fig. 6. Dalle riflessioni $(1\ k\ l)$ è allora possibile ottenere una sintesi di Fourier generalizzata [6] in cui la densità elettronica venga modulata dalla funzione $\cos 2\pi(x - \frac{z}{2})$.

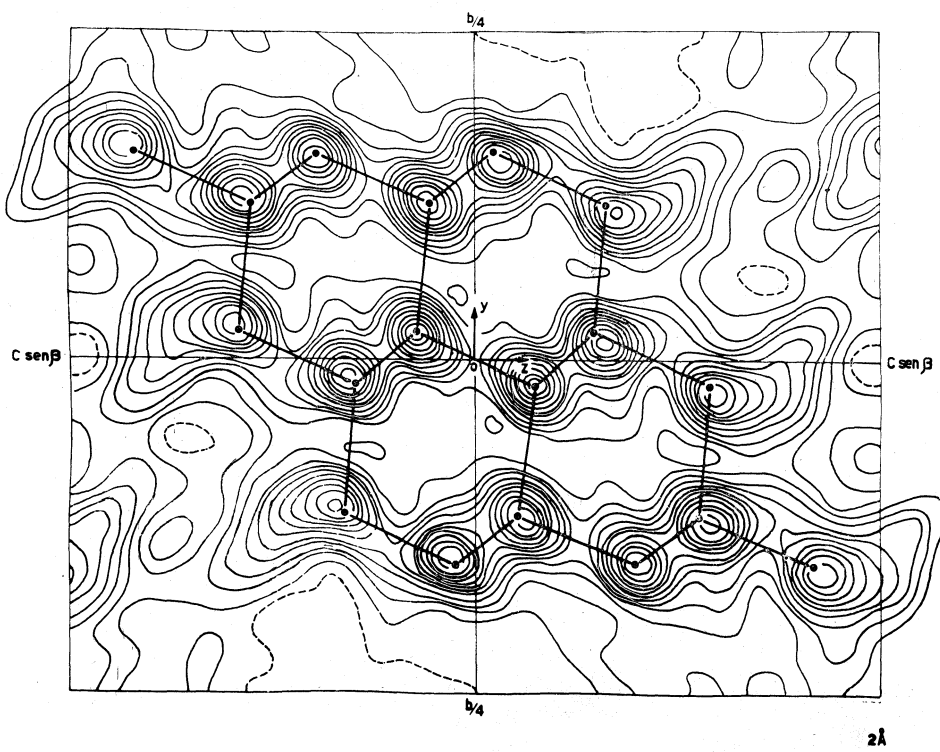


Fig. 5. — Proiezione della densità elettronica lungo l'asse a , ottenuta associando i fattori di strutture $(0\ k\ l)$ e $(1\ k\ l)$, secondo la formula (1).

La molecola rappresentata in fig. 4 a tratto continuo appare ora sensibilmente più risolta. Le curve di livello sono state tracciate a zero (linea tratteggiata), 1, 2, ... $e/\text{\AA}^3$.

È facile osservare che tale funzione assume il valore di circa $+1$ in corrispondenza della molecola avente centro in $(0, 0, 0)$ ed il valore di circa -1 in corrispondenza della molecola in $(0, 1/2, 1/2)$. In tal modo, effettuando la media aritmetica tra la sintesi di Fourier normale a quella generalizzata è possibile ottenere una proiezione della densità elettronica ben risolta

rispetto ai vari atomi (fig. 5). La espressione globale della sintesi di Fourier complessiva è risultata:

$$\begin{aligned}
 \text{(I)} \quad \rho'(y, z) &= \frac{a}{2} \int_{x=0}^{x=1} \rho(x, y, z) \left[1 + \cos 2\pi \left(x - \frac{z}{2} \right) \right] dx = \\
 &= \frac{4}{A} \left\{ \sum \sum^{k+l=2n} F(0 \ k \ l) \cos 2\pi k y \cdot \cos 2\pi l z + \right. \\
 &\quad + \frac{F(1 \ k \ l) + F(1 \ k \ l + 1)}{2} \cos 2\pi k y \cdot \cos 2\pi (2l + 1) \frac{z}{2} \\
 &\quad - \sum \sum^{k+l=2n+1} F(0 \ k \ l) \sin 2\pi k y \cdot \sin 2\pi l z + \\
 &\quad \left. + \frac{F(1 \ k \ l) - F(1 \ k \ l + 1)}{2} \sin 2\pi k y \cdot \sin 2\pi (2l + 1) \frac{z}{2} \right\}
 \end{aligned}$$

È stato quindi possibile procedere anche in questa proiezione al raffinamento delle coordinate e dei parametri termici mediante Fourier differenza, calcolate mediante l'applicazione della stessa formula.

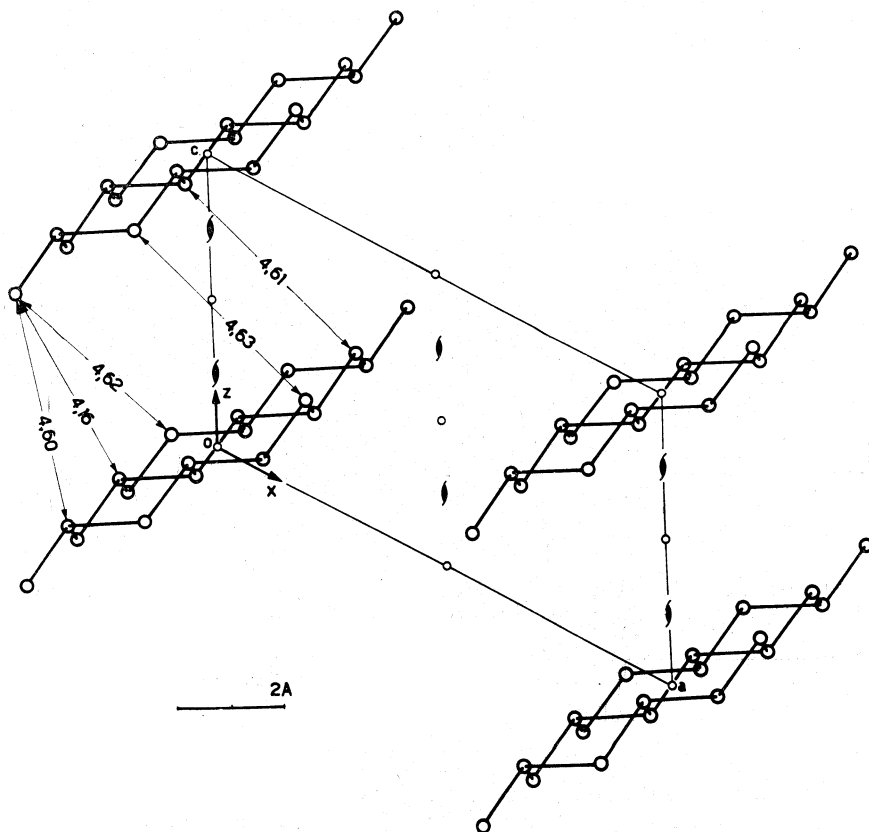


Fig. 6. - Modello dell'impacchettamento molecolare allo stato cristallino in proiezione lungo l'asse a .

Sono state rappresentate le distanze C-C tra molecole diverse inferiori a 4,7 Å.

TABELLA II.

Coordinate frazionali e fattori termici.

Atomo	X	Y	Z	B (Å ²)
C ₁	— 0,171	+ 0,1549	— 0,399	3,88
C ₂	— 0,341	+ 0,1166	— 0,553	3,57
C ₃	— 0,322	+ 0,0199	— 0,582	3,47
C ₉	+ 0,204	+ 0,1166	+ 0,325	3,31
C ₁₀	+ 0,100	+ 0,1560	+ 0,036	3,69
C ₁₁	— 0,067	+ 0,1166	— 0,113	3,33
C ₁₂	— 0,015	+ 0,0201	— 0,145	3,11
C ₁₅	+ 0,222	+ 0,0205	+ 0,292	3,59
C ₁₇	— 0,440	+ 0,1555	— 0,839	4,29
H ₁	— 0,124	+ 0,1380	— 0,518	4,00
H' ₁	— 0,184	+ 0,2230	— 0,377	4,00
H ₂	— 0,398	+ 0,1330	— 0,434	4,00
H ₃	— 0,265	+ 0,0030	— 0,701	4,00
H' ₃	— 0,440	— 0,0080	— 0,685	4,00
H ₉	+ 0,148	+ 0,1330	+ 0,444	4,00
H' ₉	+ 0,323	+ 0,1340	+ 0,428	4,00
H ₁₀	+ 0,156	+ 0,1390	— 0,082	4,00
H' ₁₀	+ 0,087	+ 0,2230	+ 0,058	4,00
H ₁₁	— 0,123	+ 0,1330	+ 0,006	4,00
H ₁₂	+ 0,005	+ 0,0030	— 0,234	4,00
H ₁₅	+ 0,278	+ 0,0040	+ 0,173	4,00
H ₁₇	— 0,384	+ 0,1380	— 0,958	4,00
H' ₁₇	— 0,559	+ 0,1280	— 0,942	4,00
H'' ₁₇	— 0,453	+ 0,2230	— 0,817	4,00

Per la numerazione degli atomi vedi fig. 2.

Gli atomi di idrogeno sono caratterizzati da un numero indice che corrisponde all'atomo di carbonio cui essi sono legati.

Sono riportate nelle due figure tutte le più corte distanze (C—C) tra molecole diverse. Si osserva, confermando quanto già osservato nella gran maggioranza dei casi aventi analogia con quello in esame, che il massimo accostamento è dell'ordine di $4,0 \div 4,1 \text{ \AA}$.

È interessante osservare inoltre, dalla fig. 2, che l'allineamento degli atomi 1, 10 e 17 in senso parallelo al piano di simmetria con traslazione, confermato in maniera pressoché rigorosa alla fine del raffinamento, rende eguali le distanze di contatto di detti atomi con i corrispondenti collegati dal piano di simmetria con traslazione. Dalla stessa figura e dalla fig. 6 si osserva pure che un analogo sistema di distanze interatomiche tra loro eguali, e praticamente eguali alle precedenti, collega ogni molecola con quella ottenuta per traslazione di $(\vec{a} + \vec{c})$.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. FARINA, «Tetrahedron Letters», 2097 (1963).
- [2] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. IMMIRZI, R. BROGGI, «Tetrahedron Letters», No. 29, pp. 1975-82 (1964).
- [3] M. FARINA, G. ALLEGRA, G. NATTA, «J. Am. Chem. Soc.», 86, 516 (1964).
- [4] *Intern. Tables for X-ray Crystallography*, The Union of Crystallographers, Birmingham (England 1952).
- [5] LIPSON and TAYLOR, *Fourier Transforms and X-ray diffraction*, G. Bells and Sons, London 1958.
- [6] M. J. BUEGER, *Crystal-structure analysis*, J. Wiley and Sons, N. York 1960, cap. 14.
- [7] D. W. J. CRUICKSHANK, «Acta Cryst.», 2, 65 (1949).
- [8] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography* (translated from Russian); consultants Bureau, N. York 1961, cap. 5 Sezione I.