
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ARTURO COLOMBO, GIUSEPPE ALLEGRA

**Studi cristallografici sull'isomero trans del
peridrotrifenilene. - I. La struttura cristallina dei
composti di inclusione contenenti molecole lineari**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.1-2, p. 41-56.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_1-2_41_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. — *Studi cristallografici sull'isomero trans del peridrotrifenilene.* — I. *La struttura cristallina dei composti di inclusione contenenti molecole lineari* (*). Nota (**) di ARTURO COLOMBO e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — PHTP (the fully *trans* isomer of perhydrotriphenylene is a host substance for many different inclusion compounds. The X-ray crystal structure of the PHTP-*n*-heptane adduct is described in detail; it must be considered as a representative term of a large isomorphous series, where both linear polymers (polyethylene, polyoxyethylene, *cis*- and *trans*-1,4 polybutadiene...) and small linear molecules (*n*-hydrocarbons, *n*-ethers, *n*-carboxylic acids...), and also some more bulky molecules (*iso*-octane, CCl₄) may be included. The host structure consists of stacks of superimposed molecules, leaving a hexagonal pattern of nearly cylindrical channels, to be filled by the guest substance ($a = b = 14.40$; $c = 4.78$ Å; sp. group P6₃/m). The above picture is substantially unvaried for all the PHTP inclusion compounds, even if more complex structures have been observed (see Notes II and III of this series of papers). The same is true for a kind of statistical disorder, consisting in the mutual substitution of *d* and *l* molecules in the same crystal sites.

From the characteristic streaks appearing in the X-ray spectra the channel periodicity among *n*-hydrocarbon molecules has been determined from C₅ to C₃₂; there results that the small molecules are appreciably twisted, tending to the characteristic planar shape with increasing molecular weight.

INTRODUZIONE.

In due lavori in corso di stampa [1, 2], cui hanno collaborato gli autori di questa Nota, vengono descritte diverse proprietà strutturali di una larga serie di composti di inclusione del PHTP. Questa sostanza, sintetizzata per la prima volta nel nostro Istituto [3], corrisponde all'isomero *trans-anti-trans-anti-trans* del peridrotrifenilene (fig. 1), ossia all'isomero configurazionale più stabile. La simmetria molecolare di tale sostanza corrisponde al gruppo D₃; pertanto la molecola può esistere in due forme enantiomorfe.

Il PHTP è capace di formare composti di inclusione con molte sostanze organiche, differenti tanto per caratteristiche chimiche quanto stereochimiche: in particolare, oltre che con gli idrocarburi, lineari e anche ramificati — come il 2,2,4 trimetilpentano —, con alcoli, acidi, esteri; con molecole di ingombro approssimativamente sferico, come il CCl₄ e il CHCl₃, ed anche con molecole di struttura ciclica, come il benzolo, il toluolo, il cicloesano ed il diossano [4]. Inoltre, il PHPT possiede la proprietà del tutto peculiare di includere svariati polimeri lineari, quali il polietilene, il poliossietilene, i polibutadieni 1,4-*trans* e 1,4-*cis*, il polipentadiene 1,4-*trans* isotattico, il poli-2,3-dimetilbutadiene 1,4-*trans*, dando luogo a strutture cristalline di elevata stabilità termica, indi-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, e Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R., Sez. I, Milano.

(**) Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1967.

cata dalle loro temperature di fusione, maggiori tanto di quella del PHTP puro (p.f. 128° C) quanto di quella del polimero puro [5]. Lo stesso fenomeno è pure osservato in molti composti di inclusione contenenti molecole lineari di peso molecolare sufficientemente alto; per alcuni addotti si osserva il fenomeno della decomposizione del composto a temperature inferiori a 128° C, con formazione di PHTP solido puro.

Nel corso degli studi cristallografici condotti nel nostro laboratorio sul PHTP e i suoi addotti, è stata osservata l'esistenza di non meno di 7 strutture cristalline diverse, al variare della natura stereochimica delle molecole incluse [1]. Tale varietà di strutture è senza dubbio da mettere in relazione con l'assenza di legami polari nell'edificio cristallino [6], a differenza di quanto accade nel caso degli addotti in urea e tiourea [7].

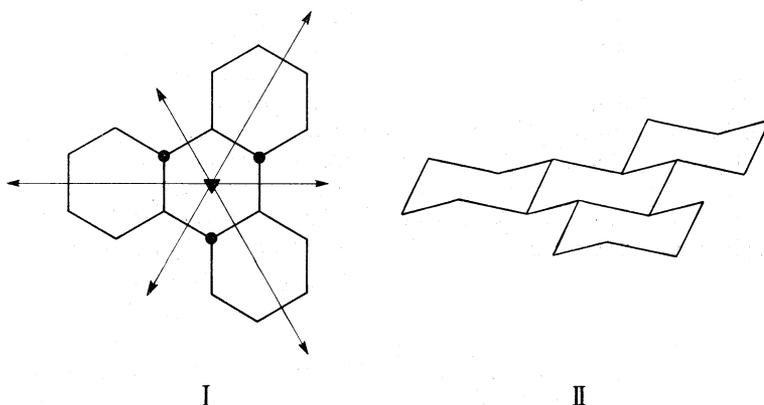


Fig. 1. - Rappresentazione schematica di una delle due forme enantiomorfe del PHTP.

A parte l'interesse specifico per sistemi cristallini relativamente inconsueti quali i composti di inclusione, siamo stati indotti a questi studi dalla convinzione che la conoscenza di differenti strutture cristalline che coinvolgono una stessa sostanza può essere assai utile ai fini della comprensione del fenomeno della cristallizzazione a livello molecolare. Per tali motivi, intendiamo riportare in modo dettagliato, in una serie di quattro note, i risultati cristallografici relativi a tre diversi tipi di composti di inclusione, e allo stesso PHTP puro, che è stato osservato a sua volta in due diverse modificazioni. Queste note intendono rappresentare un complemento necessario ad altri lavori già citati [1, 2], nei quali le conclusioni del nostro studio vengono riportate soltanto in modo sintetico e comparativo.

Nella presente nota verrà descritta la struttura cristallina, quale risulta dall'analisi roentgenografica, dell'addotto PHTP-*n*-eptano, assunto come termine campione di una vasta serie isomorfa, che raggruppa, oltre agli addotti con i *n*-idrocarburi fino al polietilene, anche quelli con eteri, acidi monocarbossilici, esteri e polimeri lineari, ed anche con alcune molecole a struttura più ingombrante, quali il 2,2,4 trimetilpentano (isottano) ed il CCl₄; per questi

ultimi due addotti si osserva un aumento della lunghezza dell'asse a della cella elementare (vedi Tabella I) di $\sim 0,17$ e $\sim 0,31 \text{ \AA}$ rispettivamente. Con particolare riferimento alla serie delle paraffine lineari, si accennerà quindi alla conformazione delle molecole incluse dedotte dall'esame degli spettri di diffrazione.

TABELLA I.

*Parametri della cella elementare, gruppo spaziale
e densità dell'addotto PHTP- n -eptano.*

$$a = b = 14,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 4,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$\gamma = 120^\circ$$

$$V = 858 \pm 7 \text{ \AA}^3$$

$$Z_{\text{PHTP}} = 2$$

$$Z_{n\text{-eptano}} = 0,45$$

Gruppo spaziale: $P6_3/m$

$$D_{\text{calc.}} = 1,04 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{\text{sp.}} = 1,03 \text{ g/cm}^3$$

Nelle due note successive verranno riportate le conclusioni strutturali sugli addotti con cloroformio (Nota II) e con cicloesano (Nota III); infine, nell'ultima Nota (Nota IV), si descriveranno le due modificazioni cristalline del PHTP puro.

Determinazione della struttura cristallina del composto di inclusione PHTP- n -eptano.

Per semplice ricristallizzazione del PHTP da n -eptano si ottengono cristalli ben formati del composto in esame, limpidi ed incolori, che si presentano come prismi allungati nella direzione dell'asse esagonale c , e che si alterano lentamente all'aria con perdita della sostanza inclusa.

L'analisi roentgenografica, condotta con la usuale tecnica Weissenberg di cristallo singolo e radiazione Cu-K_α , ha rivelato la simmetria esagonale C_{6h} del reticolo reciproco e l'estinzione sistematica delle riflessioni $(000l)$ con l dispari. Sono perciò possibili entrambi i gruppi spaziali $P6_3$ e $P6_3/m$ (n. 173 e 176 [8]). I parametri della cella elementare sono riportati in Tabella I; il numero di molecole incluse nella cella elementare (Z_{eptano}) è stato derivato dal valore della distanza di ripetizione intermolecolare lungo l'asse c ($10,69 \text{ \AA}$), e confermato dalla perdita in peso percentuale ($\sim 8,5 \%$) di campioni sottoposti a misure termogravimetriche.

I due possibili gruppi spaziali differiscono in quanto il $P6_3/m$ è caratterizzato dalla presenza di un piano di simmetria perpendicolare all'asse c . In questo caso, il numero di posizioni equivalenti contenute nella cella elementare è 12, il che corrisponde a 4 molecole equivalenti, ognuna disposta su di un asse ternario cristallografico; infatti, la simmetria molecolare D_3 non contiene elementi di simmetria con riflessione. Tuttavia, dal valore della densità sperimentale risulta che la cella contiene due sole molecole (Tabella I), e pertanto il gruppo spaziale $P6_3/m$ è possibile solo se si ha vicarianza statistica tra molecole di segno ottico opposto. La vicarianza non è invece richiesta dal gruppo spaziale $P6_3$, che può contenere due molecole isomorfe nella cella.

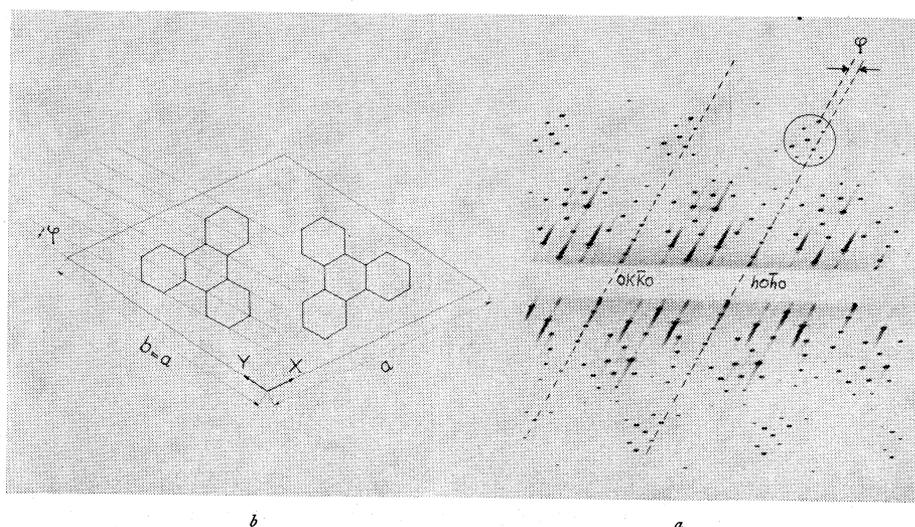


Fig. 2. - Spettro Weissenberg corrispondente a $l = 0$ dell'addotto PHTP- n -eptano (fig. 2 a) e rappresentazione schematica della molecola entro la cella elementare (fig. 2 b).

È stata indicata la relazione angolare (angolo φ) tra la zona di massimo dell'intensità diffratta (fig. 2 a) e l'orientamento dei piani reticolari con $d = 1,25 \text{ \AA}$, che «vedono» in fase tutti gli atomi di carbonio della molecola (fig. 2 b).

L'orientamento della molecola rispetto agli assi a e b della cella elementare è stato dedotto dall'analisi della proiezione della struttura lungo l'asse c ; questa è infatti indipendente dalla scelta del gruppo spaziale, perché ha in entrambi i casi la stessa simmetria, e fornisce comunque l'immagine di due molecole distinte contenute nella cella elementare. La sola coordinata libera della molecola, il cui asse ternario deve coincidere con l'asse cristallografico parallelo a c , è l'angolo di rotazione φ (fig. 2), che però deve in ogni caso essere piccolo per esigenze di impacchettamento. L'entità di tale angolo ed il suo segno sono stati determinati dall'esame dell'andamento delle intensità delle riflessioni ($hki0$): lo spettro Weissenberg, riportato in fig. 2 a, mostra chiaramente una zona di massimo della trasformata di Fourier corrispondente ad una distanza reticolare di circa $1,25 \text{ \AA}$, che coincide con l'intervallo tra i piani

equidistanti messi in evidenza in fig. 2 *b*. Nella figura indicata è rappresentata la relazione che ci ha permesso di risalire al valore dell'angolo φ ricercato, che è risultato compreso tra 5 e 6°.

È stato quindi eseguito un calcolo preliminare dei fattori di struttura per le riflessioni ($hki0$) derivando le coordinate di prima approssimazione x_j e y_j dei sei atomi di carbonio indipendenti da un modello della molecola costruito sulla base degli usuali valori delle distanze e degli angoli di legame ($C-C = 1,54 \text{ \AA}$, $C-\widehat{C}-C = 112^\circ$). Le coordinate frazionali (x_j, y_j) degli atomi indipendenti sono state quindi perfezionate mediante successive proie-

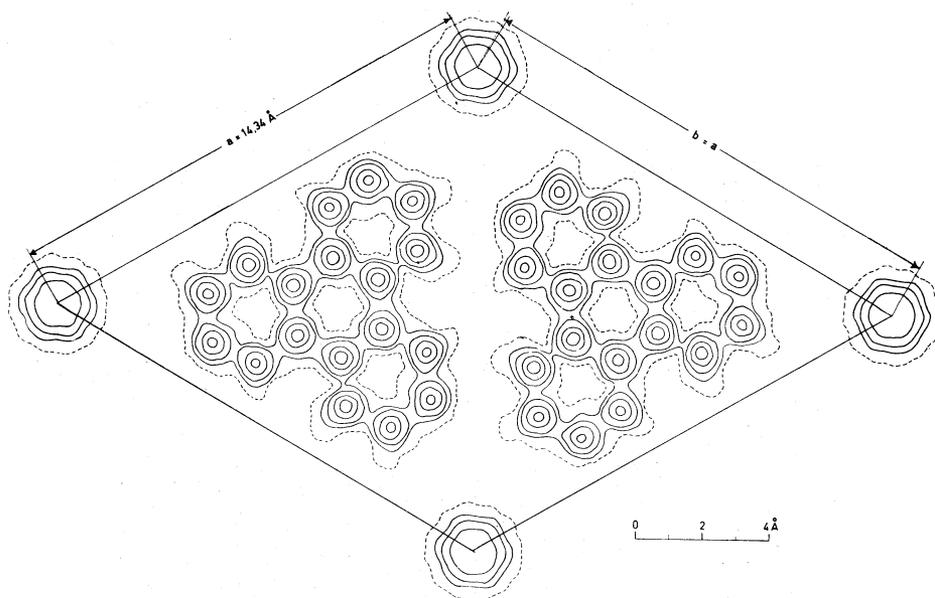


Fig. 3. — Proiezione della densità elettronica lungo l'asse c .

Le curve di livello sono tracciate a 1 (tratteggiata), 2, 3, 5, 7 el/\AA^2 .

zioni Fourier della densità elettronica, normali e differenziali. Attorno alla origine è stata osservata sin dall'inizio una densità diffusa dell'ordine di 6 el/\AA^2 , dovuta alle molecole incluse (fig. 3). Il miglior accordo tra fattori di struttura osservati e calcolati è stato ottenuto assumendo una distribuzione statistica omogenea degli atomi di carbonio delle molecole di n -eptano su un cerchio, con centro sull'origine, avente raggio di $0,65 \text{ \AA}$.

L'ambiguità nella scelta del gruppo spaziale è stata quindi risolta dal confronto tra i fattori di struttura osservati e calcolati per le riflessioni ($hki1$) e ($hki2$); è stata così dimostrata corretta l'assegnazione al gruppo spaziale $P6_3/m$ (vedi Tabella II). Le molecole sono disposte in modo tale che il loro piano medio coincide con il piano di simmetria cristallografico, cosicché molecole vicarianti occupano posizioni spaziali assai vicine tra loro (fig. 4). Non è

comunque plausibile che in ogni sito una molecola possa venire sostituita a caso dalla sua speculare, a causa dell'impedimento sterico che sorgerebbe tra due molecole di opposto segno ottico sovrapposte lungo c , con distanze $H \cdots H$ inferiori a $2,2 \text{ \AA}$. Si deve piuttosto ritenere che la vicinanza abbia luogo tra lunghe sequenze di molecole destrogire e sequenze corrispondenti di molecole levogire ripetentesi lungo l'asse c ; in tal modo le minime distanze di contatto $H \cdots H$ tra molecole sovrapposte risultano di $2,57 \text{ \AA}$. Le distanze interatomiche più corte tra molecole di due pile adiacenti mantengono invece praticamente lo stesso valore sia che esse abbiano lo stesso segno ottico, sia che abbiano segno ottico opposto; come si può osservare in fig. 4 i valori minimi delle distanze di contatto $C \cdots C$ sono dell'ordine delle distanze di Van der Waals comunemente accettate [9].

TABELLA II.

Confronto tra i fattori di struttura osservati e calcolati per entrambi i gruppi spaziali $P6_3$ e $P6_3/m$, relativi alle riflessioni più significative dell'addotto PHTP- n -eptano.

Le riflessioni non osservate sono segnate con un asterisco. La scala usata è la stessa di Tabella IV.

$h \ k \ l$	F_o	$ F_c (P6_3/m)$	$ F_c (P6_3)$	$h \ k \ l$	F_o	$ F_c (P6_3/m)$	$ F_c (P6_3)$
4 0 1	* 5	13	64	5 2 2	* 5	12	68
2 1 1	29	23	68	6 2 2	* 5	2	31
3 3 1	10	10	263	2 3 2	49	39	112
5 4 1	* 6	6	51	4 3 2	51	46	107
2 5 1	14	8	145	2 4 2	91	91	238
6 5 1	* 7	2	31	3 4 2	99	92	237
5 8 1	* 7	4	73	5 7 2	25	27	79
6 0 2	16	17	58	6 7 2	18	24	79
3 1 2	30	29	69	4 8 2	19	19	51
2 2 2	15	14	48	6 8 2	15	18	55
3 2 2	31	31	66	5 9 2	* 6	9	36
4 2 2	* 4	11	50	1 14 2	17	14	41

L'impacchettamento molecolare è tale da dar luogo ad una distribuzione a simmetria esagonale dei canali entro cui si dispongono le molecole incluse, in analogia a quanto osservato nei complessi-canale dell'urea e della

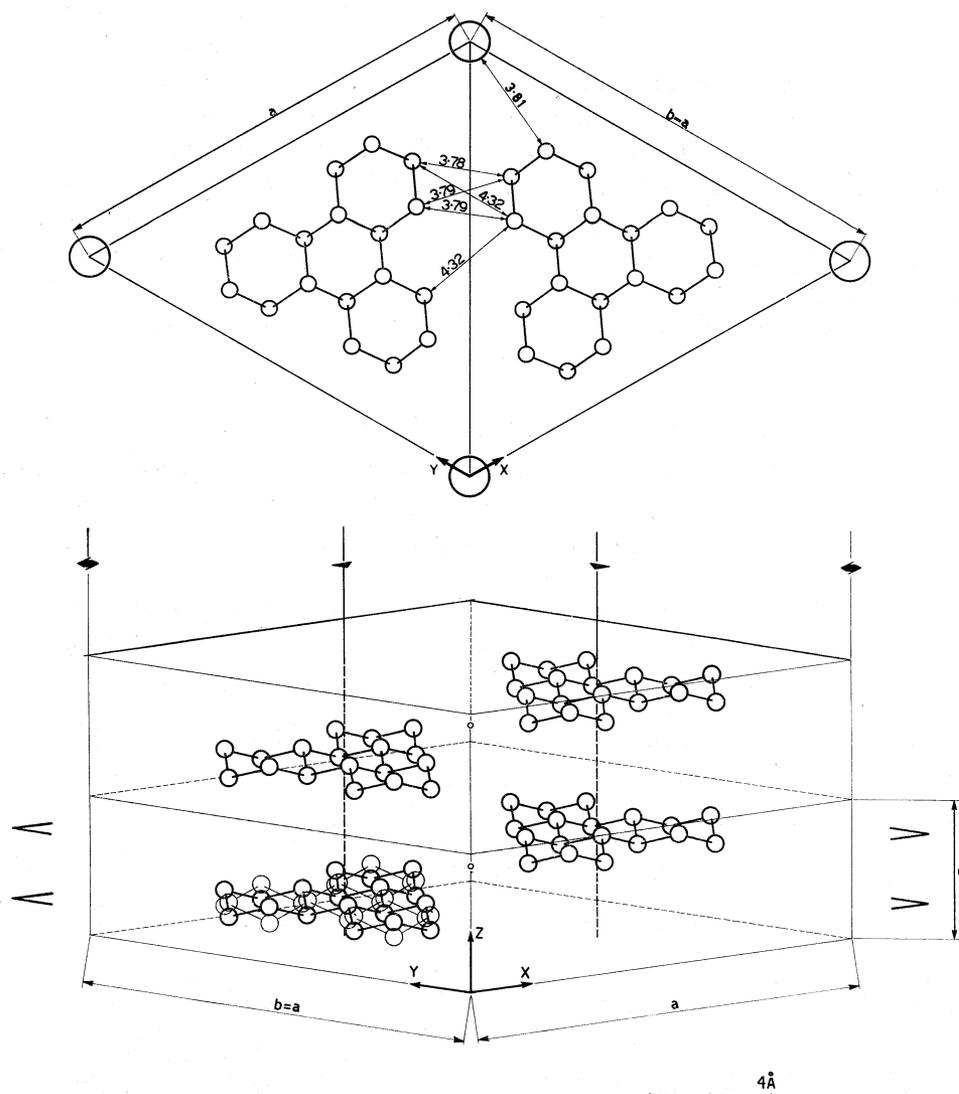


Fig. 4. - Modello dell'impacchettamento molecolare dell'addotto PHTP-*n*-eptano.

In alto: proiezione della struttura lungo l'asse esagonale. *In basso:* vista assonometrica lungo una direzione ortogonale alla diagonale $\vec{a}-\vec{b}$ della cella elementare. Le molecole incluse sono state rappresentate solo nella figura superiore dove appaiono come cerchi di raggio 0,65 Å, con centro negli assi esagonali. Nella vista assonometrica, per chiarezza, sono state indicate le molecole di un dato segno ottico, eccetto che a $z = (1/4)c$, dove sono rappresentate entrambe le molecole vicarianti. Sono state indicate le distanze intermolecolari C...C più significative; gli atomi di idrogeno sono stati omessi.

tiurea [7]. L'impacchettamento tra le molecole di PHTP è costituito dalla loro associazione in lunghe pile parallele, in cui il piano medio molecolare è ortogonale all'asse della pila; tale caratteristica appare essere del tutto generale per ogni tipo di addotto del PHTP [1, 10, 11] ed è assente solo nelle modificazioni cristalline del PHTP puro [12].

Il raffinamento delle coordinate e dei fattori termici degli atomi indipendenti della molecola del PHTP è stato eseguito mediante 4 cicli di minimi quadrati, con matrice a blocchi diagonali, sulle riflessioni ($hki l$) con $l = 0, 1$ e 2 . In Tabella III sono riportate le coordinate ed i fattori termici degli atomi indipendenti. L'indice di disaccordo globale R è risultato di $0,12, 0,11$ e $0,13$ rispettivamente sugli strati con $l = 0, 1$ e 2 , per un totale di 252 riflessioni osservate; in Tabella IV sono riportati i fattori di struttura osservati e calcolati. Il calcolo definitivo è stato eseguito distribuendo statisticamente gli atomi di carbonio delle molecole incluse in modo uniforme lungo la coordinata z , così che il loro contributo alla diffrazione è nullo per tutte le riflessioni con $l \neq 0$.

TABELLA III.

*Coordinate frazionali e parametri termici isotropi assunti al termine del raffinamento per l'addotto PHTP-*n*-eptano.*

Gli atomi di idrogeno, omessi, sono stati introdotti nelle posizioni normalmente attese; ad essi si è attribuito un fattore termico di $4,50 \text{ \AA}^2$.

	x/a	y/b	z/c	$B (\text{\AA}^2)$
C(1)	0,2253	0,6536	0,3037	4,08
C(2)	0,1189	0,6454	0,1963	4,46
C(3)	0,1053	0,7390	0,3037	4,79
C(4)	0,2026	0,8476	0,1963	4,47
C(5)	0,3070	0,8562	0,3037	4,36
C(6)	0,3225	0,7630	0,1963	4,14

La geometria molecolare risultante per il PHTP non si discosta significativamente dal modello atteso sulla base dei valori di distanze ed angoli di legame riscontrati in composti analoghi (in media: $d_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$; $C-\widehat{C}-C = 111^\circ$); gli atomi di idrogeno sono stati introdotti al termine del raffinamento, nelle posizioni attese per atomi di carbonio a coordinazione tetraedrica ($d_{C-H} = 1,08 \text{ \AA}$).

Studi conformazionali sulle molecole incluse.

I risultati di uno studio conformazionale dettagliato sulle molecole di *n*-idrocarburi, eteri ed acidi monocarbossilici inclusi nel PHTP sono da noi riportati in un altro lavoro [2]. Ci limitiamo in questa sede a riferire sinteticamente i risultati più significativi.

TABELLA IV.

Fattori di struttura osservati e calcolati per l'addotto PHTP-n-eptano.

I valori di F_o e F_c sono moltiplicati per 10. Le riflessioni affette da estinzione o non osservate sono segnate con un asterisco; per queste ultime, il valore di F_o è stato assunto pari alla metà del minimo osservabile.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	0	0	*****	3020	6	3	0	35	— 37	6	7	0	38	39
1	0	0	* 265	—346	7	3	0	90	91	7	7	0	39	— 36
2	0	0	174	—222	8	3	0	39	— 31	8	7	0	27	— 29
3	0	0	45	41	9	3	0	23	9	9	7	0	* 7	7
4	0	0	183	—172	10	3	0	* 8	— 14	10	7	0	* 6	1
5	0	0	70	— 45	11	3	0	* 8	0	11	7	0	* 4	11
6	0	0	60	63	12	3	0	* 7	— 3	1	8	0	102	106
7	0	0	31	— 27	13	3	0	* 6	0	2	8	0	30	— 37
8	0	0	29	25	14	3	0	* 4	— 9	3	8	0	* 8	— 5
9	0	0	173	170	1	4	0	58	— 45	4	8	0	27	30
10	0	0	118	—123	2	4	0	264	277	5	8	0	107	—129
11	0	0	* 8	5	3	4	0	231	242	6	8	0	32	28
12	0	0	26	— 23	4	4	0	97	— 95	7	8	0	22	16
13	0	0	* 8	— 8	5	4	0	90	— 86	8	8	0	* 7	1
14	0	0	29	22	6	4	0	21	— 20	9	8	0	* 6	8
15	0	0	34	— 20	7	4	0	30	— 38	10	8	0	* 4	1
16	0	0	* 3	1	8	4	0	29	— 28	1	9	0	62	— 50
1	1	0	250	227	9	4	0	38	35	2	9	0	* 8	3
2	1	0	391	419	10	4	0	* 8	— 2	3	9	0	* 8	— 9
3	1	0	172	175	11	4	0	* 7	5	4	9	0	* 8	— 8
4	1	0	148	168	12	4	0	32	28	5	9	0	* 8	12
5	1	0	77	83	13	4	0	30	— 26	6	9	0	* 8	— 6
6	1	0	57	55	1	5	0	147	123	7	9	0	* 7	1
7	1	0	66	— 62	2	5	0	76	—212	8	9	0	* 6	— 13
8	1	0	119	—138	3	5	0	96	101	9	9	0	* 4	— 5
9	1	0	186	—205	4	5	0	22	17	1	10	0	* 8	— 17
10	1	0	220	230	5	5	0	41	36	2	10	0	27	18
11	1	0	38	37	6	5	0	* 8	— 25	3	10	0	27	24
12	1	0	23	— 25	7	5	0	* 8	— 15	4	10	0	* 8	1
13	1	0	* 7	6	8	5	0	* 8	3	5	10	0	* 8	12
14	1	0	* 6	— 11	9	5	0	* 8	13	6	10	0	* 7	4
15	1	0	20	— 12	10	5	0	* 8	— 16	7	10	0	* 6	— 7
1	2	0	275	271	11	5	0	62	— 51	8	10	0	* 4	— 4
2	2	0	132	129	12	5	0	37	26	1	11	0	35	— 38
3	2	0	41	— 43	1	6	0	39	— 29	2	11	0	* 8	9
4	2	0	21	5	2	6	0	63	— 64	3	11	0	29	— 30
5	2	0	35	46	3	6	0	50	41	4	11	0	30	— 29
6	2	0	* 6	— 4	4	6	0	* 7	— 14	5	11	0	* 7	— 2
7	2	0	* 7	— 15	5	6	0	22	19	6	11	0	* 6	— 14
8	2	0	222	218	6	6	0	39	— 49	7	11	0	* 4	— 11
9	2	0	141	—145	7	6	0	41	36	1	12	0	* 8	— 5
10	2	0	41	— 50	8	6	0	35	— 36	2	12	0	* 8	13
11	2	0	27	— 24	9	6	0	25	14	3	12	0	* 7	— 2
12	2	0	* 8	— 8	10	6	0	* 7	2	4	12	0	* 6	5
13	2	0	* 7	7	11	6	0	20	10	5	12	0	20	11
14	2	0	* 5	11	12	6	0	25	— 23	6	12	0	16	6
1	3	0	147	163	1	7	0	29	— 27	1	13	0	21	— 21
2	3	0	159	166	2	7	0	* 7	— 1	2	13	0	33	15
3	3	0	428	—421	3	7	0	61	— 65	3	13	0	* 6	10
4	3	0	142	121	4	7	0	* 8	— 17	4	13	0	* 5	— 1
5	3	0	* 6	8	5	7	0	41	44	1	14	0	31	22

Segue: TABELLA IV.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F _o	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F _o	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F _o	F _c
2	14	0	67	— 51	13	3	1	* 5	6	1	9	1	* 7	14
3	14	0	* 4	— 3	14	3	1	* 3	— 3	2	9	1	15	— 18
1	15	0	25	20	1	4	1	60	71	3	9	1	* 7	— 19
1	0	1	* 412	—815	2	4	1	293	293	4	9	1	38	45
2	0	1	250	—261	3	4	1	285	—283	5	9	1	31	— 35
3	0	1	71	64	4	4	1	47	— 52	6	9	1	* 7	3
4	0	1	* 5	— 13	5	4	1	* 6	6	7	9	1	* 6	2
5	0	1	46	39	6	4	1	19	— 20	8	9	1	17	— 18
6	0	1	67	55	7	4	1	27	28	9	9	1	* 3	8
7	0	1	60	55	8	4	1	49	33	1	10	1	47	56
8	0	1	* 7	0	9	4	1	* 7	4	2	10	1	* 7	1
9	0	1	40	33	10	4	1	* 7	2	3	10	1	15	25
10	0	1	124	—133	11	4	1	* 6	13	4	10	1	14	— 2
11	0	1	44	46	12	4	1	29	— 30	5	10	1	18	— 15
12	0	1	* 7	4	13	4	1	* 4	— 1	6	10	1	* 6	— 2
13	0	1	* 7	3	1	5	1	32	— 22	7	10	1	* 5	0
14	0	1	* 6	— 3	2	5	1	14	8	8	10	1	19	— 24
15	0	1	* 5	— 2	3	5	1	65	60	1	11	1	30	— 38
1	1	1	105	95	4	5	1	50	40	2	11	1	15	— 14
2	1	1	29	23	5	5	1	46	— 53	3	11	1	* 7	— 7
3	1	1	130	121	6	5	1	* 7	2	4	11	1	* 6	3
4	1	1	40	— 45	7	5	1	* 7	— 5	5	11	1	* 6	2
5	1	1	88	— 87	8	5	1	* 7	17	6	11	1	18	16
6	1	1	* 6	— 4	9	5	1	20	— 24	7	11	1	22	29
7	1	1	90	—101	10	5	1	* 7	— 13	1	12	1	* 7	— 2
8	1	1	106	—115	11	5	1	* 6	3	2	12	1	* 7	11
9	1	1	245	276	12	5	1	40	41	3	12	1	* 6	4
10	1	1	* 7	8	1	6	1	* 5	— 1	4	12	1	* 5	— 7
11	1	1	23	— 35	2	6	1	26	— 19	5	12	1	* 4	— 2
12	1	1	24	— 27	3	6	1	66	71	1	13	1	* 6	1
13	1	1	18	— 17	4	6	1	32	— 36	2	13	1	29	33
14	1	1	* 5	— 2	5	6	1	* 7	4	3	13	1	20	— 14
15	1	1	* 3	0	6	6	1	* 7	1	4	13	1	* 4	— 4
1	2	1	70	— 62	7	6	1	* 7	1	1	14	1	47	— 42
2	2	1	42	— 45	8	6	1	* 7	— 1	2	14	1	* 4	— 4
3	2	1	93	82	9	6	1	* 7	5	3	14	1	12	15
4	2	1	62	— 50	10	6	1	* 6	8	1	15	1	27	25
5	2	1	62	53	11	6	1	31	— 26	1	0	2	* 131	144
6	2	1	48	36	1	7	1	* 7	— 16	2	0	2	116	101
7	2	1	* 6	1	2	7	1	* 7	— 2	3	0	2	23	17
8	2	1	28	24	3	7	1	* 7	1	4	0	2	77	75
9	2	1	156	—169	4	7	1	15	19	5	0	2	28	29
10	2	1	42	42	5	7	1	58	71	6	0	2	16	— 17
11	2	1	39	38	6	7	1	65	— 84	7	0	2	10	13
12	2	1	* 7	— 1	7	7	1	* 7	1	8	0	2	* 6	— 11
13	2	1	16	18	8	7	1	* 7	— 1	9	0	2	82	— 88
14	2	1	* 4	10	9	7	1	* 6	16	10	0	2	55	61
1	3	1	87	— 75	10	7	1	* 5	0	11	0	2	* 6	— 5
2	3	1	160	—152	11	7	1	* 3	— 1	12	0	2	* 6	10
3	3	1	10	— 10	1	8	1	14	13	13	0	2	* 5	3
4	3	1	118	108	2	8	1	40	— 40	14	0	2	9	— 14
5	3	1	21	16	3	8	1	* 7	— 7	15	0	2	15	11
6	3	1	34	35	4	8	1	39	— 39	1	1	2	41	— 17
7	3	1	31	— 27	5	8	1	* 7	— 4	2	1	2	104	— 83
8	3	1	49	33	6	8	1	43	52	3	1	2	30	— 29
9	3	1	50	— 58	7	8	1	* 7	7	4	1	2	42	— 41
10	3	1	15	23	8	8	1	* 6	— 8	5	1	2	22	— 21
11	3	1	* 7	1	9	8	1	* 5	0	6	1	2	17	— 23
12	3	1	17	— 18	10	8	1	* 3	— 4	7	1	2	23	25

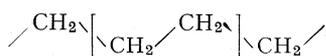
Segue: TABELLA IV.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c		
8	1	2	54	64	7	4	2	12	16	2	8	2	*	6	15	
9	1	2	89	101	8	4	2	12	11	3	8	2	*	6	—	1
10	1	2	113	—127	9	4	2	19	—21	4	8	2		19	—	19
11	1	2	20	—22	10	4	2	*	5	5	8	2		57	—	68
12	1	2	*	5	11	4	2	*	5	6	8	2		15	—	18
13	1	2	*	5	—	5	—	4	—	7	8	2	*	5	—	11
14	1	2	*	4	6	4	2	16	—17	8	8	2	*	4	—	2
1	2	2	56	—64	1	5	2	52	—38	9	8	2	*	3	—	5
2	2	2	15	—14	2	5	2	104	92	1	9	2		26	—	22
3	2	2	31	31	3	5	2	40	—43	2	9	7	*	6	—	5
4	2	2	*	4	4	5	2	*	5	3	9	2	*	6	—	2
5	2	2	*	5	5	5	2	*	6	4	9	2	*	6	—	1
6	2	2	*	5	6	5	2	*	6	5	9	2	*	6	—	9
7	2	2	*	6	7	5	2	*	6	6	9	2	*	5	—	2
8	2	2	110	—113	8	5	2	*	6	7	9	2	*	4	—	2
9	7	2	69	73	9	5	2	*	6	8	9	2	*	3	—	7
10	2	2	20	24	10	5	2	*	5	1	10	2	*	6	—	5
11	2	2	11	11	11	6	2		10	2	10	2		12	—	13
12	2	2	*	5	2	6	2		23	3	10	2		12	—	16
13	2	2	*	4	3	6	2		21	4	10	2	*	5	—	2
1	3	2	32	—28	4	6	2	*	6	5	10	2	*	5	—	8
2	3	2	49	—39	5	6	2	*	6	6	10	2	*	4	—	3
3	3	2	170	167	6	6	2		18	7	10	2	*	3	—	3
4	3	2	51	—46	7	6	2		19	1	11	2		15	—	18
5	3	2	*	5	8	6	2		16	2	11	2	*	6	—	7
6	3	2	14	14	9	6	2	*	5	3	11	2	*	5	—	15
7	3	2	34	—46	10	6	2	*	4	4	11	2		15	—	15
8	3	2	17	13	11	6	2		11	5	11	2	*	4	—	0
9	3	2	15	—9	1	7	2	*	5	6	11	2	*	3	—	8
10	3	2	*	6	2	7	2	*	6	1	12	2	*	5	—	1
11	3	2	*	5	—	2	—	2	—	2	12	2	*	5	—	9
12	3	2	*	4	3	7	2		20	3	12	2	*	4	—	0
13	3	2	*	3	4	7	2	*	6	4	12	2	*	4	—	4
1	4	2	42	31	5	7	2		25	1	13	2		10	—	11
2	4	2	91	—91	6	7	2		18	1	13	2		8	—	10
3	4	2	99	—92	7	7	2		15	2	13	2	*	3	—	6
4	4	2	42	42	8	7	2	*	5	1	14	2		17	—	14
5	4	2	35	38	9	7	2	*	4	2	14	2	*	2	—	31
6	4	2	*	6	10	7	2	*	3							
				6	1	8	2		41							
									—52							

L'esistenza di una periodicità nella sequenza delle molecole incluse entro i canali dà luogo ad effetti di diffrazione indipendenti da quelli dovuti alla struttura principale; essi si manifestano negli spettri di cristallo rotante attorno a c , sotto forma di una o più strisce continue parallele allo strato con $l = 0$ (vedi fig. 5). La coordinata reciproca ζ che caratterizza tali strisce, pari a n/p , consente di ricavare la periodicità p lungo l'asse dei canali tra molecole adiacenti.

L'esame complessivo delle periodicità riscontrate nei termini successivi delle serie di n -idrocarburi ha consentito di concludere che i termini contenenti tra 5 e 16 atomi di carbonio debbono possedere una conformazione non completamente *trans*-planare, mentre i termini successivi tendono sempre

più ad assumere quest'ultima conformazione, all'aumentare del peso molecolare. In particolare, nel caso del composto di inclusione PHTP-polietilene è stata osservata una riga alquanto intensa corrispondente alla periodicità di 2,55 Å lungo l'asse dei canali, che, essendo identica al valore osservato nel polietilene cristallino, è chiaramente da attribuire alla ripetizione regolare delle unità



nella conformazione *trans*-planare.

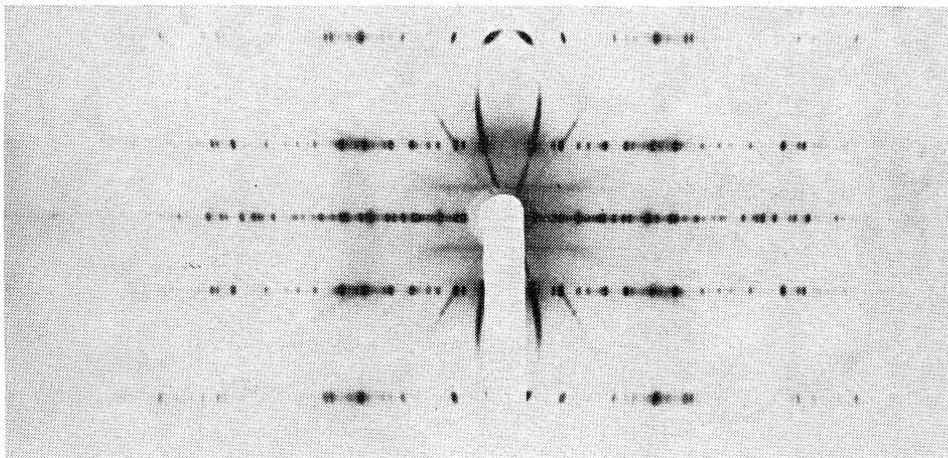


Fig. 5. – Spettro di cristallo rotante attorno all'asse C.

(Camera cilindrica, radiazione Cu-K α).

Questi dati sono stati interpretati ammettendo che le conformazioni molecolari più probabili corrispondono alla *trans*-planare, caratterizzata da angoli di rotazione interna di 180° (T) sulla catena principale, e ad una conformazione più retratta, caratterizzata da sequenze di angoli \dots TGTG' TGTG' \dots (G = 60°; G' = 300°) (vedi fig. 6). Come risulta dalla fig. 7 (A e B), le molecole possono essere incluse nei canali a qualunque livello in entrambe le conformazioni indicate; la fig. 7C) mostra, a titolo di esempio, che la conformazione molecolare \dots TGTGTG \dots (oppure \dots TG'TG'TG' \dots) avente lo stesso contenuto di energia interna rispetto alla conformazione di fig. 7 B), non può essere inclusa a causa degli impedimenti sterici con le pareti dei canali.

Ammettendo che la conformazione più retratta sia caratterizzata da un contenuto energetico più elevato della conformazione planare e che questo ultimo sia proporzionale alla lunghezza delle catene, è stata ottenuta una buona correlazione con le distanze di ripetizione osservate facendo l'ipotesi che esista una ripartizione delle molecole tra le due conformazioni, puramente regolata dalla legge statistica di Boltzmann. In fig. 8 sono riportate in grafico le differenze (Δp_n) tra i valori sperimentalmente osservati delle distanze di ripetizione p_n corrispondenti a idrocarburi con numero n variabile di atomi di car-

bonio, ed i valori teorici che corrispondono alla conformazione planare; nella figura è inoltre riportata la curva calcolata in base alle ipotesi sopra indicate. Conformazioni retratte sono state analogamente osservate anche nel caso dei *n*-eteri e degli acidi *n*-monocarbossilici [2].

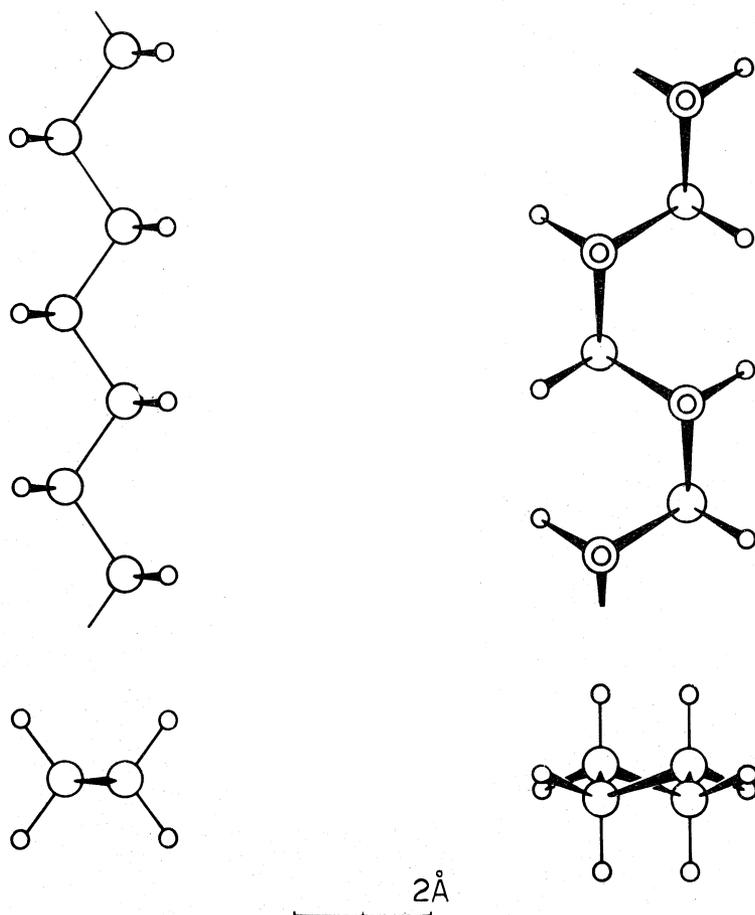


Fig. 6. - Pianta e vista frontale di una molecola di *n*-idrocarburo nelle conformazioni (\dots TTTT \dots) (a sinistra) e (\dots TGTG' \dots) (a destra).

Tali ipotesi hanno avuto un'ulteriore conferma dai risultati del raffinamento strutturale di alcuni composti di inclusione del PHTP con differenti *n*-idrocarburi; questi hanno messo in evidenza come gli atomi di catena delle molecole incluse di differente lunghezza siano disposte su cilindri di raggio diverso: il raggio del cilindro diminuisce con l'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica in accordo con il fatto che le corrispondenti conformazioni tendono a divenire sempre più allungate. Per molecole ad alto numero di atomi di carbonio (ad esempio il polietilene), si osserva un valore prossimo a quello teoricamente atteso per una conformazione completamente *trans*-planare.

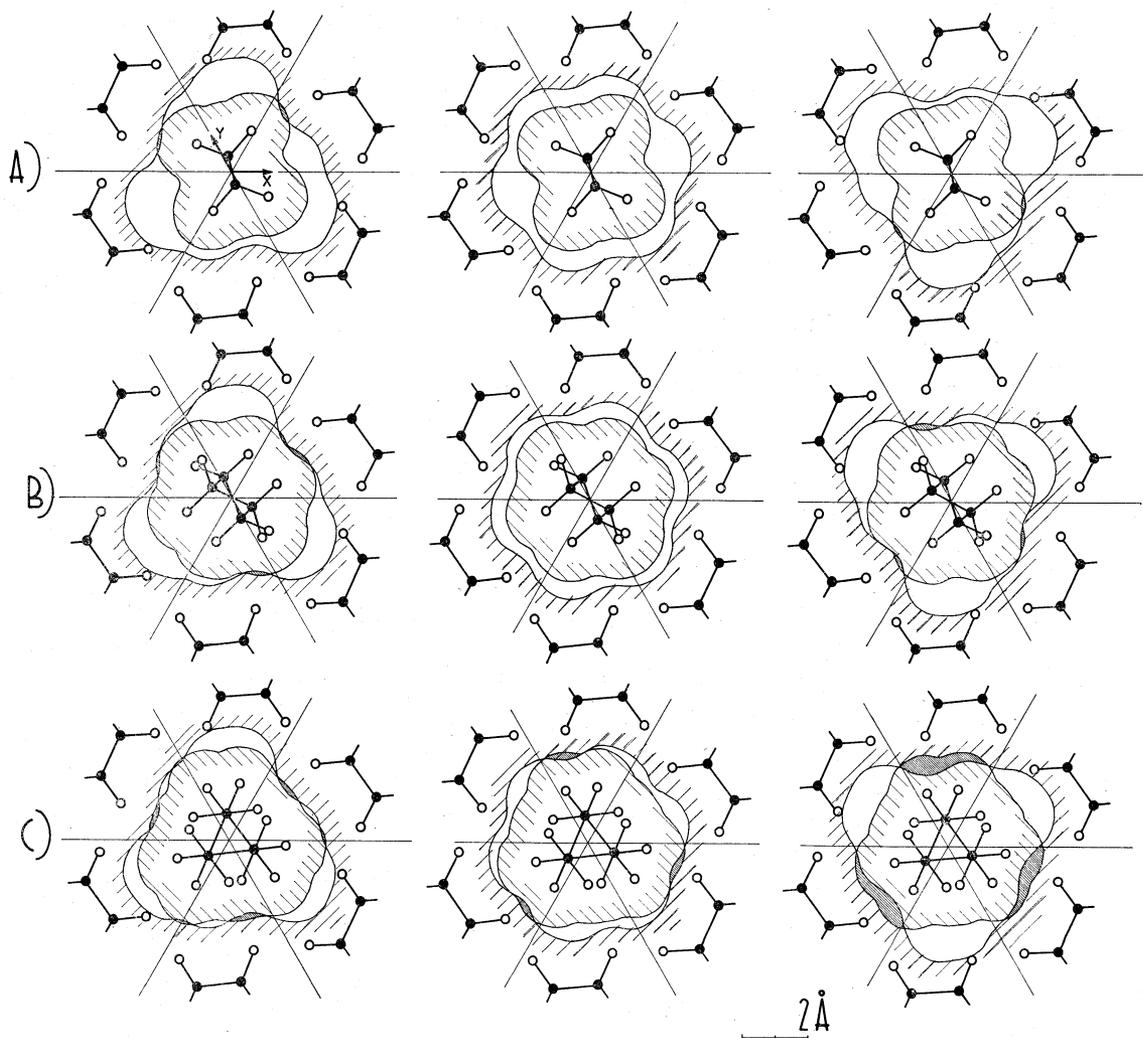


Fig. 7. - Rappresentazione della disposizione delle molecole di *n*-idrocarburi nei canali dell'edificio cristallino, viste lungo l'asse del canale ai livelli

$$z = -\frac{1}{4}c, \quad z = 0, \quad z = +\frac{1}{4}c \quad (\text{da sinistra a destra}).$$

I contorni dei canali corrispondono all'involuppo delle sfere di Van der Waals degli atomi di idrogeno del PHTP a contatto con le molecole ospiti. In A), B) e C) sono rappresentate rispettivamente le conformazioni (···TTTT···), (···TG TG'···) e (···TG TG···), orientando allo stesso modo a tutti i livelli le molecole, supposte coassiali con l'asse del canale. Per ciascuna delle conformazioni è mostrato l'involuppo delle sfere di Van der Waals degli atomi di idrogeno della catena idrocarburica.

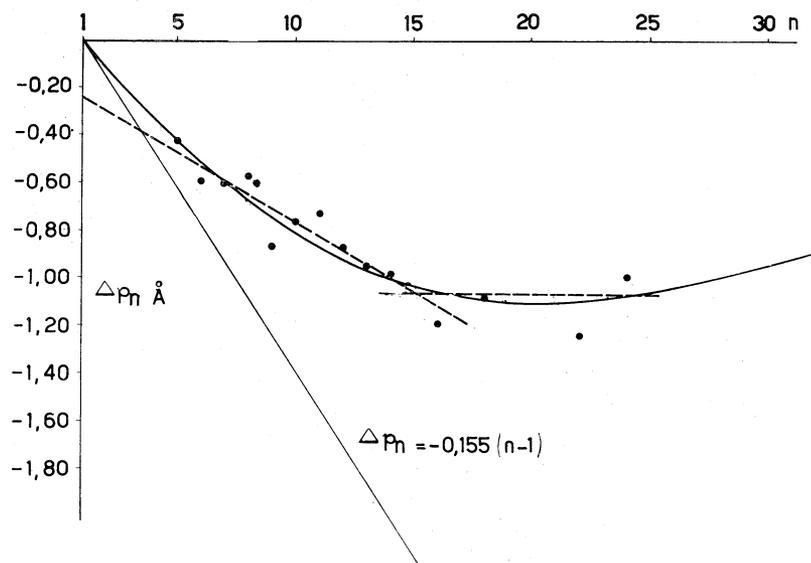


Fig. 8. - Grafico in funzione di n delle differenze (Δp_n) tra i valori sperimentali delle distanze di ripetizione lungo l'asse dei canali dei n -idrocarburi di formula C_nH_{2n+2} e i valori da attendersi per una conformazione *trans*-planare (cerchi anneriti). La curva continua e le rette tratteggiate corrispondono a due modi diversi di interpolazione dei dati. La retta tracciata in linea sottile corrisponde ai valori da attendersi per la conformazione (...TG TG'...).

In fig. 9 è riportato il grafico che rappresenta l'andamento dell'indice di disaccordo R tra i fattori di struttura relativi alle riflessioni ($h k i o$) al variare del raggio del cilindro, per due termini significativi della serie idrocarburica: il n -eptano e il n -esatriacontano. Entrambi i diagrammi presentano un minimo ben definito; nel caso del n - C_7 il valore di $0,65 \pm 0,03$ Å del raggio del cilindro

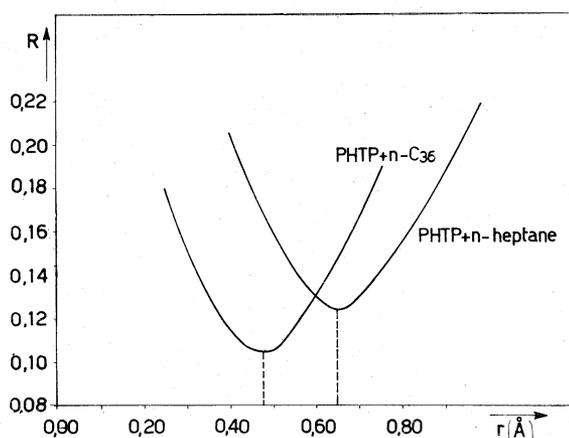


Fig. 9. - Grafico rappresentante, per due termini della serie idrocarburica (n -eptano e n -esatriacontano), l'andamento dell'indice di disaccordo R tra i fattori di struttura delle riflessioni ($h k i o$), in funzione del raggio r del cilindro su cui sono disposti gli atomi di catena delle molecole incluse.

indica una prevalenza, nelle molecole, della conformazione $\cdots\text{TGTG}'\text{TGTG}'\cdots$ (raggio teorico $0,68 \text{ \AA}$), mentre il $n\text{-C}_{36}$ è molto vicino alla planarità come mostra il valore del raggio di $0,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (contro i $0,43 \text{ \AA}$ teorici). Corrispondentemente è stata osservata una lieve diminuzione della lunghezza dell'asse a della cella elementare ($\sim 0,10 \text{ \AA}$) nel passaggio dall'addotto con $n\text{-C}_7$ a quello con $n\text{-C}_{36}$.

Lo studio degli spettri di diffrazione di complessi-canale secondo le linee sopra indicate può costituire, a nostro avviso, un metodo generale di indagine per l'analisi conformazionale di molecole allo stato incluso. Tra l'altro, questo studio è estensibile al caso dei polimeri lineari, come è stato dimostrato da uno di noi per il poliossietilene incluso nel PHTP [5].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. IMMIRZI, A. COLOMBO, U. ROSSI, R. BROGGI, G. NATTA, « J. Chem. Soc. », in corso di stampa.
- [2] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. COLOMBO, G. CASAGRANDE TETTAMANTI, U. ROSSI, G. NATTA, « J. Chem. Soc. », in corso di stampa.
- [3] M. FARINA, *Tetrahedron Letters*, 2097 (1963).
- [4] M. FARINA, G. ALLEGRA, G. NATTA, « J. Am. Chem. Soc. », 86, 516 (1964).
- [5] M. FARINA, G. NATTA, G. ALLEGRA, M. LÖFFELHOLZ, estratti del Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Praga 1965 (P. 493); « J. Polymer Sci. », Parte C, in corso di stampa.
- [6] D. LAWTON, H. M. POWELL, « J. Chem. Soc. », 2339 (1958).
- [7] W. SCHLENK JR., « Fortschr. Chem. Forsch. », 2, 92 (1951).
- [8] Intern. Tables for X-ray Cryst., The Intern. Union of Cryst., Birmingham (1952), Vol. I.
- [9] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press. Ithaca (N. Y.), (1960), cap. VII.
- [10] A. IMMIRZI, G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Nota II della stessa serie di lavori.
- [11] A. IMMIRZI, G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Nota III della stessa serie di lavori.
- [12] A. COLOMBO, E. TORTI, G. ALLEGRA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », Nota IV della stessa serie di lavori.