
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ARTURO COLOMBO, ERNESTO TORTI, GIUSEPPE
ALLEGRA

**Studi cristallografici sull'isomero trans del
pempdrotrifenilene. - IV. La struttura cristallina del
composto puro**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.3-4, p.
196-211.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_3-4_196_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.* — IV. *La struttura cristallina del composto puro* (*). Nota (**) di ARTURO COLOMBO, ERNESTO TORTI e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — Pure PHTP is observed in two crystal modifications; their X-ray structure is derived from bidimensional analyses. Modification I ($a = 19.59$; $b = 15.39$; $c = 5.36$ Å; $\beta = 109.7^\circ$; Sp. group $P2_1/a$) is the stable one; modification II ($a = 16.94$; $b = 10.41$; $c = 9.73$ Å; $\beta = 113.5^\circ$; Sp. group $C2/c$) transforms into the former in a few hours. Since no good X-ray spectra can be obtained for the above reasons, the crystal packing of modification II has been derived from qualitative intensity measurements. The trigonal stacks of superimposed PHTP molecules, which characterize all its inclusion compounds, are no longer present in both modifications, but the distance between the average planes of contacting molecules is still ~ 4.8 Å.

INTRODUZIONE.

La tendenza dell'isomero *trans* del peridrotrifenilene (PHTP) a dare composti di inclusione [1-5] deve certamente essere attribuita alla non esistenza di una forma cristallina altamente stabile del composto puro. Abbiamo pertanto intrapreso un'analisi strutturale per via roentgenografica del PHTP cristallino; a conferma della precedente osservazione è stata riscontrata l'esistenza di due diverse modificazioni.

Nella presente Nota saranno riportati i risultati delle nostre analisi per entrambe le strutture; poiché in questo caso il nostro interesse è essenzialmente diretto verso la conoscenza dell'impacchettamento cristallino di molecole a geometria nota, ci siamo limitati allo studio di due proiezioni bidimensionali per la modificazione più stabile (modificazione I) e di una sola proiezione nel caso della modificazione II.

Struttura cristallina della modificazione I.

È la forma più stabile del PHTP allo stato puro e quindi la più facilmente ottenibile.

Lunghi cristalli prismatici ben formati, incolori e non alterabili all'aria si ottengono per lenta sublimazione o per cristallizzazione da metiletilchetone; si può anche operare per cristallizzazione da α -pinene e da esacloro-

(*) 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.

butadiene, solventi, che al pari del MEK, non sono in grado di dare composti di inclusione col PHTP. La stessa modificazione si può anche ottenere lasciando raffreddare molto lentamente il PHTP fuso.

L'analisi roentgenografica è stata eseguita utilizzando la consueta tecnica Weissenberg col metodo di equi-inclinazione e radiazione Cu-K α . Le estinzioni sistematiche delle riflessioni con indici (0 *k* 0) con *k* dispari e (*h* 0 *l*) con *h* dispari, hanno permesso di attribuire al composto in modo univoco il gruppo spaziale monoclinico P2₁/a (n. 14 [6]).

I parametri della cella elementare sono riportati in Tabella I.

TABELLA I.

*Parametri della cella elementare, gruppo spaziale
e densità della modificazione I del PHPT puro.*

$a = 19,59 \pm 0,07 \text{ \AA}$
$b = 15,39 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$c = 5,36 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$\beta = 109,7^\circ \pm 0,3^\circ$
$V = 1522 \pm 9 \text{ \AA}^3$
$Z = 4$
Gruppo spaziale: P2 ₁ /a
$D_{\text{calc.}} = 1,07 \text{ g/cm}^3$
$D_{\text{sp.}} = 1,05 \text{ g/cm}^3$

L'intera molecola di PHTP costituisce l'unità asimmetrica; le coordinate x_j e y_j dei 18 atomi di carbonio indipendenti sono state determinate mediante l'interpretazione della proiezione Patterson lungo l'asse c ottenuta con le ampiezze $F_{\text{oss}}^2(h\ k\ 0) e^{\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ (Patterson «sharpened»), dove B (fattore termico medio) è stato assunto in prima ipotesi pari a $4 \text{ \AA}^2$. Una tale proiezione Patterson corrisponde approssimativamente alla convoluzione della struttura con se stessa, nell'ipotesi dell'assenza di moto termico.

L'interpretazione della mappa è stata agevolata dalle considerazioni seguenti:

1) Tutte le strutture degli addotti del PHTP da noi investigate presentano la comune caratteristica che la distanza tra i piani medi delle molecole ripetentesi lungo l'asse c (esagonale) della cella, ha sempre un valore di $4,78 \text{ \AA}$. Questo fatto porta a ritenere in prima ipotesi che anche nel caso in esame si ottenga un buon riempimento dello spazio con la stessa distanza tra i piani medi molecolari. Poiché nella struttura in esame il più corto asse della cella (c) misura $5,36 \text{ \AA}$, in base alla precedente ipotesi il piano medio molecolare deve essere inclinato rispetto a c di circa 63° ($5,36 \cdot \sin 63^\circ = 4,78$).

2) La geometria molecolare del PHTP risulta dalla fusione di quattro anelli cicloesanicici in conformazione « a sedia » collegati vicendevolmente da traslazione semplice. La conformazione degli anelli è inoltre centrosimmetrica, e da ciò consegue che gli anelli di molecole tra loro centrosimmetriche sono a loro volta collegati da traslazione semplice (vedi fig. 1a). I vettori che uniscono i baricentri di tali anelli cicloesanicici rappresentano vettori interatomici comuni a 6 coppie di atomi e pertanto debbono dar luogo a massimi Patterson abbastanza chiaramente osservabili in qualunque proiezione.

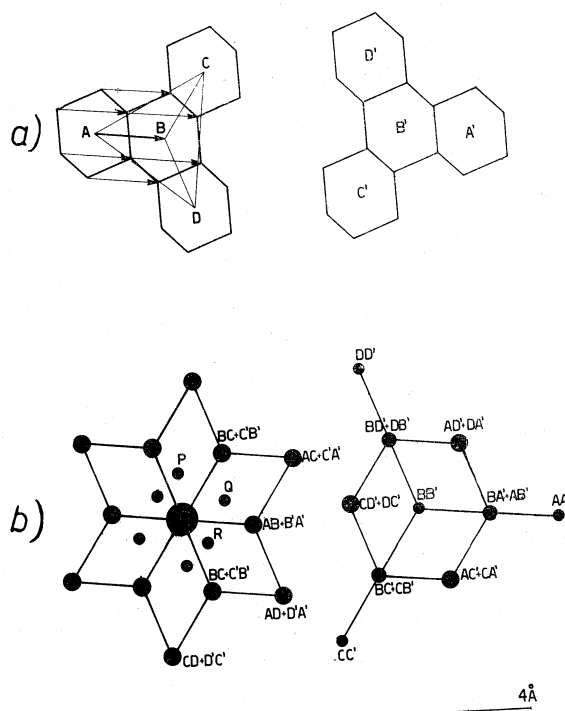


Fig. 1. - In fig. 1a) sono rappresentate schematicamente due molecole di PHTP correlate da centro di simmetria, e sono messi in evidenza i vettori interatomici a molteplicità più elevata, colleganti anelli cicloesanicici diversi. In fig. 1b) è rappresentato uno schema pesato dei vettori interatomici, nell'ipotesi di assimilare gli anelli cicloesanicici ai rispettivi baricentri.

A titolo di esempio, il simbolo AB corrisponde al vettore che collega i baricentri A e B (vedi fig. 1a). I punti P, Q, R sono invece dovuti a vettori intramolecolari, cioè corrispondenti ad atomi di carbonio direttamente legati.

La fig. 1b) rappresenta la distribuzione dei vettori intramolecolari più prossimi all'origine, e dei vettori intermolecolari relativi a due molecole centrosimmetriche nella approssimazione che ogni molecola sia riducibile ai 4 baricentri degli anelli cicloesanicici, considerati di « peso » eguale a 6 atomi di carbonio; in tal modo l'interpretazione Patterson risulta notevolmente semplificata. Altri massimi interatomici dovrebbero essere considerati, ma essi sono in gene-

rale di peso inferiore a quelli considerati nella nostra approssimazione, a parte i vettori tra atomi direttamente legati, che sono i più vicini all'origine (vettori P, Q ed R in fig. 1 *b*).

In fig. 2 è riportata la mappa « Patterson » nella proiezione (a b); sono messi in evidenza i vettori interatomici discussi in fig. 1, con gli stessi simboli. È da rilevare il gran numero di massimi non interpretati nella presente approssimazione, i quali derivano dalla presenza di altre due molecole nella cella elementare non collegata alla prima da centrosimmetria.

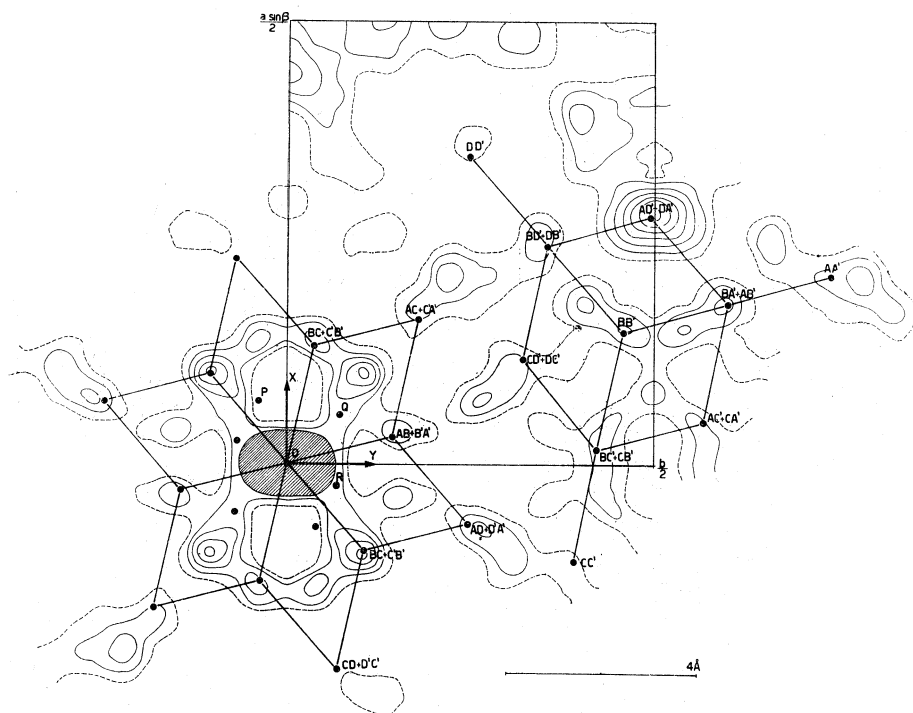


Fig. 2. — Proiezione Patterson « sharpened », nel piano ab .

I contorni sono tracciati a livelli arbitrari; sono stati messi in evidenza i vettori previsti in base allo schema di fig. 1.

In base alle informazioni così ottenute, è stato possibile non solo dedurre l'orientazione della molecola rispetto agli assi (dai massimi Patterson più prossimi all'origine), ma anche le coordinate del baricentro della molecola; si è potuta constatare la possibilità di un soddisfacente impacchettamento. In particolare, le molecole appaiono ben risolte nella proiezione in esame, in accordo col valore dell'asse di proiezione c ($5,36 \text{ \AA}$), che non può consentire sovrapposizioni intermolecolari.

Si sono così ricavate le coordinate x_j e y_j dei 18 atomi di carbonio indipendenti per un primo calcolo dei fattori di struttura delle riflessioni (h k 0). Le coordinate z_j di prima approssimazione sono state invece ottenute con

metodi grafici e considerazioni di impacchettamento. Tutte le coordinate sono state quindi raffinate per mezzo di successive sintesi di Fourier normali e differenziali applicate alle due proiezioni. È stato attribuito un unico fattore termico isotropo a tutti gli atomi. Dopo l'introduzione dei 30 atomi di idrogeno nelle posizioni *a priori* attese ($d_{C-H} = 1,08 \text{ \AA}$), l'indice di disaccordo tra i fattori di struttura osservati e calcolati relativi alle zone reciproche ($h k 0$) e ($h 0 l$), è risultato pari a 0,18 e 0,25 sulle due proiezioni rispettivamente (in totale $R = 0,20$ per 202 riflessioni osservate). Lo scarso grado di accordo sulla proiezione (ac) è essenzialmente dovuto alle notevoli sovrapposizioni tra atomi di carbonio in questa proiezione (vedi fig. 3).

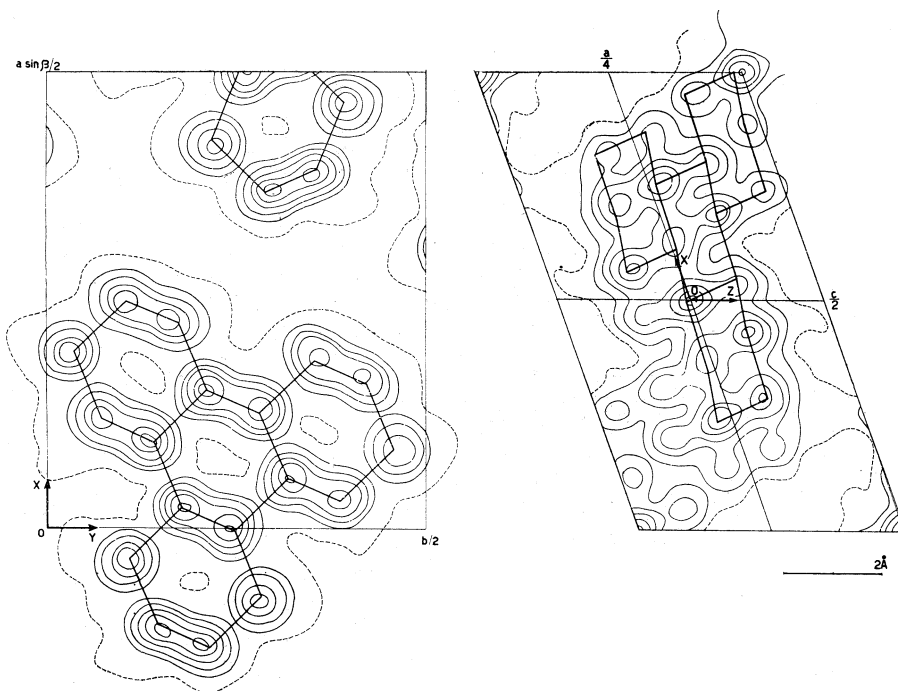


Fig. 3. – Proiezioni della densità elettronica lungo c (a sinistra) e lungo b (a destra) della modificazione I del PHTP puro.

Le curve di livello sono tracciate a 1 (tratteggiata), 2, 3, 4... $\text{el/\AA}^3$ nella proiezione lungo c e a 3 (tratteggiata), 5, 7, 9... $\text{el/\AA}^3$ nella proiezione lungo b .

In Tabella II sono riportate le coordinate frazionali degli atomi di carbonio ed il loro fattore termico isotropo; la Tabella III mostra il confronto tra i fattori di struttura osservati e calcolati. Le due proiezioni della densità elettronica lungo c e lungo b sono riportate in fig. 3.

I valori medi delle distanze di legame ($d_{C-C} = 1,53 \text{ \AA}$) e degli angoli di valenza ($C-\widehat{C}-C = 111^\circ$) non differiscono apprezzabilmente dai valori attesi, nè mostrano significative variazioni entro la molecola.

TABELLA II.

Coordinate frazionali finali dei 18 atomi di carbonio indipendenti della modificazione I del PHTP puro.

Gli atomi di idrogeno, non riportati, sono stati introdotti nelle posizioni teoricamente attese.
Per tutti gli atomi è stato assunto un fattore termico di $5,00 \text{ \AA}^2$.

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,0233	0,1780	0,1997
C(2)	—0,0337	0,1072	0,1643
C(3)	—0,1061	0,1441	0,1551
C(4)	—0,1326	0,2126	—0,0645
C(5)	—0,0752	0,2825	—0,0306
C(6)	—0,0018	0,2468	—0,0215
C(7)	0,0550	0,3179	0,0137
C(8)	0,0208	0,3868	—0,2014
C(9)	0,0870	0,4576	—0,1693
C(10)	0,1587	0,4219	—0,1601
C(11)	0,1839	0,3528	0,0586
C(12)	0,1273	0,2809	0,0229
C(13)	0,1524	0,2107	0,2443
C(14)	0,2253	0,1741	0,2535
C(15)	0,2497	0,1069	0,4732
C(16)	0,1941	0,0361	0,4393
C(17)	0,1209	0,0725	0,4300
C(18)	0,0956	0,1407	0,2089

TABELLA III.

Fattori di struttura osservati e calcolati per la modificazione I del PHTP puro.

I valori di F_o e F_c sono moltiplicati per 10. Per le riflessioni non osservate, che sono segnate con un asterisco, il valore di F_o è stato assunto pari alla metà del minimo osservabile.

h	k	o	F_o	F_c	h	k	o	F_o	F_c	h	k	o	F_o	F_c
0	0	0	*****	5520	18	2	0	* 17	— 40	1	5	0	51	— 73
2	0	0	434	453	19	2	0	* 17	— 8	2	5	0	186	—209
4	0	0	320	—282	20	2	0	* 15	19	3	5	0	235	—247
6	0	0	20	4	21	2	0	* 14	— 20	4	5	0	89	97
8	0	0	318	238	22	2	0	* 12	— 20	5	5	0	561	535
10	0	0	22	38	23	2	0	* 9	2	6	5	0	471	428
12	0	0	* 14	14	1	3	0	229	—266	7	5	0	299	280
14	0	0	76	— 65	2	3	0	453	—562	8	5	0	* 13	61
16	0	0	* 17	— 5	3	3	0	* 8	16	9	5	0	* 13	— 12
18	0	0	57	— 66	4	3	0	* 9	50	10	5	0	* 14	17
20	0	0	* 15	— 9	5	3	0	282	303	11	5	0	* 15	— 23
22	0	0	* 12	0	6	3	0	71	52	12	5	0	* 16	— 21
1	1	0	173	149	7	3	0	280	—188	13	5	0	49	69
2	1	0	583	—674	8	3	0	246	175	14	5	0	96	48
3	1	0	162	—148	9	3	0	343	—304	15	5	0	* 17	— 45
4	1	0	311	309	10	3	0	176	157	16	5	0	* 18	5
5	1	0	53	— 26	11	3	0	35	20	17	5	0	* 17	— 58
6	1	0	285	—233	12	3	0	86	— 54	18	5	0	* 17	37
7	1	0	124	78	13	3	0	114	—113	19	5	0	* 15	3
8	1	0	227	—179	14	3	0	* 17	— 26	20	5	0	* 14	— 13
9	1	0	376	314	15	3	0	141	146	21	5	0	* 13	2
10	1	0	86	— 98	16	3	0	* 18	— 50	22	5	0	* 10	3
11	1	0	72	— 74	17	3	0	63	81	0	6	0	33	— 59
12	1	0	* 14	0	18	3	0	45	— 31	1	6	0	61	— 68
13	1	0	115	—132	19	3	0	* 16	— 25	2	6	0	72	—102
14	1	0	56	— 44	20	3	0	* 15	14	3	6	0	* 10	17
15	1	0	* 17	— 1	21	3	0	* 14	0	4	6	0	41	70
16	1	0	46	35	22	3	0	* 12	10	5	6	0	* 12	— 52
17	1	0	* 18	9	23	3	0	* 9	— 1	6	6	0	193	—253
18	1	0	* 17	8	0	4	0	269	—356	7	6	0	385	—410
19	1	0	* 17	2	1	4	0	87	— 55	8	6	0	230	—242
20	1	0	* 15	— 1	2	4	0	38	22	9	6	0	* 14	32
21	1	0	* 14	4	3	4	0	43	47	10	6	0	116	111
22	1	0	* 12	— 12	4	4	0	248	—258	11	6	0	66	—100
23	1	0	* 9	— 12	5	4	0	231	280	12	6	0	61	— 38
0	2	0	633	—812	6	4	0	213	188	13	6	0	61	— 47
1	2	0	* 6	— 52	7	4	0	238	191	14	6	0	* 17	— 31
2	2	0	344	—401	8	4	0	* 12	— 18	15	6	0	* 18	— 23
3	2	0	555	605	9	4	0	* 13	10	16	6	0	* 17	— 38
4	2	0	57	36	10	4	0	82	72	17	6	0	* 17	16
5	2	0	222	—216	11	4	0	117	—129	18	6	0	* 16	15
6	2	0	183	—128	12	4	0	57	38	19	6	0	* 15	— 9
7	2	0	562	524	13	4	0	182	155	20	6	0	* 14	— 3
8	2	0	344	—288	14	4	0	260	247	21	6	0	* 12	— 6
9	2	0	59	59	15	4	0	246	249	22	6	0	* 9	20
10	2	0	118	115	16	4	0	95	97	1	7	0	56	63
11	2	0	81	59	17	4	0	81	— 84	2	7	0	167	—177
12	2	0	* 15	1	18	4	0	* 17	11	3	7	0	* 12	24
13	2	0	78	— 18	19	4	0	* 16	— 12	4	7	0	84	— 58
14	2	0	151	—124	20	4	0	* 15	— 2	5	7	0	205	—237
15	2	0	105	— 47	21	4	0	* 13	— 12	6	7	0	291	—321
16	2	0	* 17	— 46	22	4	0	* 11	20	7	7	0	219	—211
17	2	0	35	— 43	23	4	0	* 8	— 13	8	7	0	* 14	49

Segue: TABELLA III.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>o</i>	F _o	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>o</i>	F _o	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>o</i>	F _o	F _c
9	7	0	77	60	2	10	0	* 15	16	3	13	0	60	65
10	7	0	* 15	— 9	3	10	0	* 15	49	4	13	0	* 17	— 35
11	7	0	76	78	4	10	0	* 15	55	5	13	0	56	— 104
12	7	0	* 17	— 13	5	10	0	* 15	0	6	13	0	85	— 59
13	7	0	* 17	58	6	10	0	* 16	18	7	13	0	* 18	— 13
14	7	0	* 18	— 14	7	10	0	* 16	— 55	8	13	0	* 18	24
15	7	0	55	— 53	8	10	0	* 17	48	9	13	0	49	57
16	7	0	49	— 13	9	10	0	158	128	10	13	0	* 17	— 25
17	7	0	* 17	— 19	10	10	0	202	— 234	11	13	0	* 17	— 1
18	7	0	* 15	— 7	11	10	0	126	186	12	13	0	* 16	26
19	7	0	* 14	28	12	10	0	* 18	— 63	13	13	0	* 15	— 2
20	7	0	* 13	14	13	10	0	* 17	— 5	14	13	0	* 14	2
21	7	0	* 11	— 6	14	10	0	* 17	9	15	13	0	* 13	— 12
22	7	0	* 8	— 11	15	10	0	* 17	— 3	16	13	0	* 12	— 2
0	8	0	25	— 36	16	10	0	* 15	— 16	17	13	0	* 9	5
1	8	0	* 13	7	17	10	0	* 14	17	0	14	0	* 18	1
2	8	0	45	54	18	10	0	* 13	— 32	1	14	0	* 18	9
3	8	0	* 13	33	19	10	0	31	29	2	14	0	75	— 53
4	8	0	95	139	20	10	0	* 9	— 19	3	14	0	* 18	— 14
5	8	0	42	65	1	11	0	* 15	8	4	14	0	178	— 242
6	8	0	* 14	5	2	11	0	* 15	50	5	14	0	77	— 58
7	8	0	128	— 125	3	11	0	* 16	46	6	14	0	* 17	4
8	8	0	* 15	47	4	11	0	* 16	1	7	14	0	* 17	7
9	8	0	112	— 149	5	11	0	* 17	36	8	14	0	* 17	26
10	8	0	115	102	6	11	0	* 17	— 11	9	14	0	* 17	4
11	8	0	132	— 146	7	11	0	* 17	— 27	10	14	0	* 16	9
12	8	0	59	59	8	11	0	* 17	— 6	11	14	0	* 15	— 6
13	8	0	49	54	9	11	0	* 17	36	12	14	0	* 15	— 1
14	8	0	55	— 70	10	11	0	* 18	9	13	14	0	* 14	2
15	8	0	* 17	— 23	11	11	0	* 18	— 17	14	14	0	* 13	15
16	8	0	* 17	11	12	11	0	* 17	— 25	15	14	0	* 11	— 7
17	8	0	* 16	6	13	11	0	* 17	11	16	14	0	* 9	10
18	8	0	* 15	— 20	14	11	0	* 17	— 6	1	15	0	* 17	22
19	8	0	* 14	2	15	11	0	* 15	— 3	2	15	0	* 17	2
20	8	0	* 12	24	16	11	0	* 14	— 12	3	15	0	42	— 20
21	8	0	35	26	17	11	0	* 13	— 6	4	15	0	77	82
1	9	0	* 13	— 27	18	11	0	* 12	21	5	15	0	84	— 100
2	9	0	* 14	— 11	19	11	0	50	— 56	6	15	0	* 17	53
3	9	0	28	— 39	0	12	0	33	— 63	7	15	0	* 17	14
4	9	0	35	15	1	12	0	37	— 80	8	15	0	* 16	— 33
5	9	0	* 14	— 3	2	12	0	* 17	4	9	15	0	* 15	19
6	9	0	56	— 84	3	12	0	102	117	10	15	0	* 15	16
7	9	0	* 15	51	4	12	0	120	113	11	15	0	* 14	4
8	9	0	116	108	5	12	0	73	70	12	15	0	* 13	— 4
9	9	0	129	— 131	6	12	0	* 17	57	13	15	0	* 12	0
10	9	0	66	104	7	12	0	* 17	41	14	15	0	* 10	5
11	9	0	30	16	8	12	0	* 18	32	15	15	0	* 8	0
12	9	0	52	— 77	9	12	0	* 18	— 6	0	16	0	* 17	— 45
13	9	0	* 18	29	10	12	0	* 17	3	1	16	0	* 17	36
14	9	0	* 17	17	11	12	0	* 17	— 6	2	16	0	67	48
15	9	0	* 17	1	12	12	0	* 17	10	3	16	0	52	— 79
16	9	0	* 17	— 44	13	12	0	* 16	— 27	4	16	0	* 16	66
17	9	0	* 15	— 12	14	12	0	* 15	3	5	16	0	* 16	— 20
18	9	0	45	— 4	15	12	0	* 14	20	6	16	0	* 15	11
19	9	0	53	30	16	12	0	* 13	4	7	16	0	* 15	— 7
20	9	0	59	54	17	12	0	45	— 26	8	16	0	* 14	13
21	9	0	30	31	18	12	0	* 9	56	9	16	0	* 14	5
0	10	0	* 14	25	1	13	0	* 17	31	10	16	0	* 13	0
1	10	0	* 14	14	2	13	0	* 17	4	11	16	0	* 12	— 9

Segue: TABELLA III.

<i>h k o</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h k o</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h k o</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
12 16 0	* 10	— 1	9 17 0	* 12	3	6 18 0	* 12	— 18
13 16 0	* 9	— 4	10 17 0	* 10	1	7 18 0	* 10	— 22
1 17 0	* 15	— 15	11 17 0	* 9	6	8 18 0	* 10	— 12
2 17 0	* 15	— 16	12 17 0	* 7	9	9 18 0	* 8	— 8
3 17 0	* 15	14	0 18 0	* 13	12	1 19 0	* 10	— 5
4 17 0	* 14	— 24	1 18 0	* 13	— 10	2 19 0	* 10	— 3
5 17 0	* 14	42	2 18 0	* 13	5	3 19 0	* 10	— 11
6 17 0	* 14	2	3 18 0	* 13	— 17	4 19 0	* 9	— 6
7 17 0	* 13	— 3	4 18 0	* 12	25	5 19 0	* 9	3
8 17 0	* 13	— 15	5 18 0	* 12	5	6 19 0	* 8	9

<i>h o l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h o l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h o l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
0 0 1	990	1199	16 0 2	126	151	—10 0 4	* 25	— 68
2 0 1	534	603	—16 0 2	529	420	12 0 4	* 20	25
— 2 0 1	1105	1104	18 0 2	* 21	— 33	—12 0 4	* 26	— 14
4 0 1	* 14	49	—18 0 2	107	75	14 0 4	* 13	14
— 4 0 1	789	—790	20 0 2	* 12	9	—14 0 4	37	77
6 0 1	211	99	—20 0 2	* 25	2	—16 0 4	* 26	41
— 6 0 1	136	140	—22 0 2	* 22	28	—18 0 4	* 25	8
8 0 1	46	30	—24 0 2	130	84	—20 0 4	* 23	— 26
— 8 0 1	222	—219	0 0 3	164	—188	—22 0 4	* 19	— 19
10 0 1	* 22	— 26	2 0 3	53	—102	—24 0 4	* 12	3
—10 0 1	49	77	— 2 0 3	63	118	0 0 5	* 26	145
12 0 1	77	75	4 0 3	* 24	— 5	2 0 5	* 25	— 66
—12 0 1	70	— 52	— 4 0 3	39	— 11	— 2 0 5	352	330
14 0 1	* 26	75	6 0 3	* 25	34	4 0 5	* 24	6
—14 0 1	179	72	— 6 0 3	* 21	26	— 4 0 5	75	— 34
16 0 1	52	— 34	8 0 3	* 26	— 44	6 0 5	* 21	11
—16 0 1	103	26	— 8 0 3	* 21	— 25	— 6 0 5	* 27	— 2
18 0 1	* 25	— 23	10 0 3	* 27	— 3	8 0 5	* 17	3
—18 0 1	92	80	—10 0 3	* 23	— 38	— 8 0 5	* 27	— 5
20 0 1	* 21	— 21	12 0 3	* 25	— 51	10 0 5	* 11	6
—20 0 1	* 25	— 32	—12 0 3	* 24	37	—10 0 5	84	56
22 0 1	* 12	12	14 0 3	189	153	—12 0 5	* 26	— 12
—22 0 1	105	72	—14 0 3	* 25	6	—14 0 5	* 25	— 1
—24 0 1	51	22	16 0 3	* 17	57	—16 0 5	* 25	— 31
0 0 2	85	113	—16 0 3	121	219	—18 0 5	* 22	2
2 0 2	* 17	24	—18 0 3	203	179	—20 0 5	* 19	— 27
— 2 0 2	246	—330	—20 0 3	70	— 63	—22 0 5	* 13	— 4
4 0 2	* 19	— 8	—22 0 3	* 21	24	0 0 6	* 19	28
— 4 0 2	102	—124	—24 0 3	* 16	3	2 0 6	* 16	11
6 0 2	* 21	— 36	0 0 4	122	169	— 2 0 6	65	103
— 6 0 2	* 16	— 50	2 0 4	* 26	— 98	4 0 6	* 11	— 4
8 0 2	* 23	3	— 2 0 4	132	116	— 4 0 6	102	35
— 8 0 2	* 17	— 22	4 0 4	* 27	30	— 6 0 6	* 22	— 42
10 0 2	* 25	22	— 4 0 4	130	134	— 8 0 6	* 23	— 3
—10 0 2	* 20	— 12	6 0 4	* 26	— 20	—10 0 6	* 22	— 16
12 0 2	* 26	22	— 6 0 4	* 25	— 6	—12 0 6	* 21	30
—12 0 2	69	—121	8 0 4	* 25	— 9	—14 0 6	* 20	— 8
14 0 2	* 26	51	— 8 0 4	70	97	—16 0 6	* 17	— 7
—14 0 2	* 25	30	10 0 4	79	— 14	—18 0 6	* 13	11

In fig. 4 è riportato l'impacchettamento molecolare del composto in esame. Come si può osservare, le distanze intermolecolari C—C più significative sono tutte superiori a $4 \text{ \AA}$, valore prossimo a quello usualmente assunto come distanza limite di Van der Waals tra atomi di carbonio tetraedrici ($4,1 \text{ \AA}$) [7]; risulta confermata la distanza di $\sim 4,8 \text{ \AA}$ tra piani medi delle molecole che si succedono lungo c .

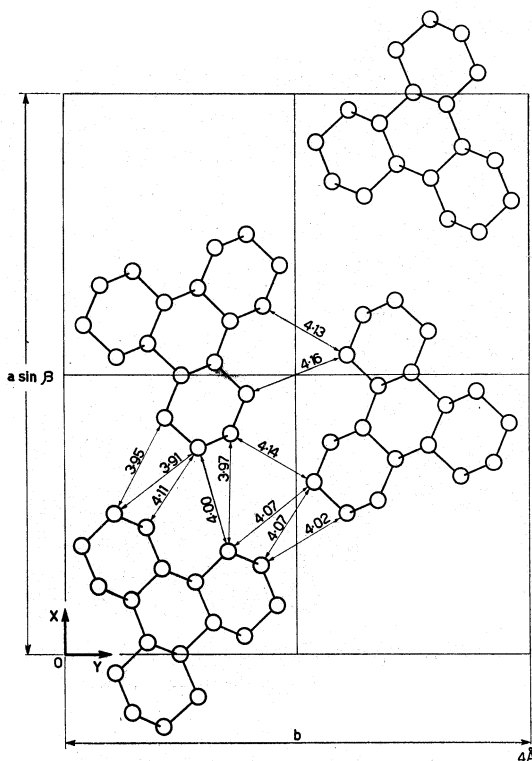


Fig. 4. — Modello dell'impacchettamento molecolare lungo l'asse c della modificazione I del PHTP puro.

Gli atomi di idrogeno sono stati omessi. Sono indicate le più corte distanze (C...C).

Struttura cristallina della modificazione II.

La modificazione II del PHTP puro si ottiene per rapido raffreddamento della massa fusa; a temperatura ambiente essa si trasforma completamente nel giro di poche ore nella modificazione I già descritta.

Ci è stato impossibile eseguire un'analisi roentgenografica completa, sia a causa della imperfezione dei cristalli, sia a causa della loro rapida alterabilità che non consente di ottenere spettri fotografici di sufficiente intensità. Ci siamo perciò limitati a valutare approssimativamente le intensità delle riflessioni ($h k 0$) (fig. 5) ed a confrontarne i valori con le intensità calcolate sulla base di una serie di modelli di impacchettamento stericamente probabili.

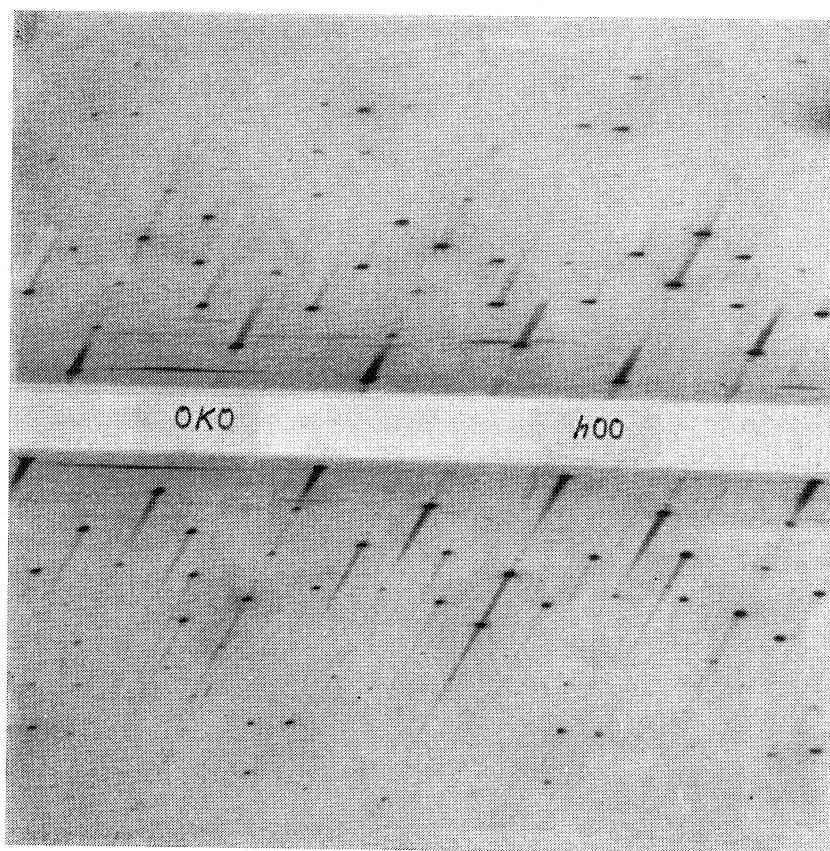


Fig. 5. – Spettro Weissenberg corrispondente a $l = 0$, della modificazione II del PHTP puro (radiazione $\text{Cu-K}\alpha$).

Abbiamo così potuto dedurre in prima approssimazione l'impacchettamento molecolare nel reticolo cristallino.

Le costanti della cella monoclinica sono riportate in Tabella IV. Si noti come la densità roentgenografica sia lievemente inferiore ($\sim 3\%$) a quella della modificazione I, in accordo con la maggiore stabilità osservata per questa ultima. L'estinzione sistematica delle riflessioni ($h k 0$) con $h + k$ dispari e ($h 0 l$) con l dispari non consentiva di scegliere in modo univoco il gruppo spaziale; sono infatti possibili entrambi i gruppi monoclini Cc e $C2/c$ (nn. 9 e 15 [6]). È stato possibile, nel seguito della nostra analisi, riconoscere come più probabile il gruppo spaziale $C2/c$.

L'asse c ha una lunghezza ($9,73 \text{ \AA}$) di poco superiore al doppio della distanza tra i piani medi delle molecole di PHTP sovrapposte, riscontrata in tutte le altre modificazioni cristalline ($4,78 \text{ \AA}$) [3–5]; ciò suggerisce che il piano medio molecolare sia circa normale all'asse c , lungo il quale debbono ripetersi molecole parzialmente sovrapposte con orientamento alterno. Il gruppo spaziale $C2/c$ offre la possibilità che le molecole contengano elementi

di simmetria cristallografici, e precisamente un asse binario giacente nel piano medio molecolare. La distribuzione delle intensità delle riflessioni ($h k o$) presenta una zona di massimo posta esattamente sull'asse reciproco b^* e corrispondente ad una distanza reticolare di $1,25 \text{ \AA}$; analoghi massimi sono osservabili per una rotazione del cristallo di $\pm 60^\circ$ (fig. 5). Queste osservazioni sono compatibili soltanto con un'orientazione della molecola molto prossima a quella sopra descritta (vedi fig. 6). Per tale motivo abbiamo accettato per il momento, come ipotesi di lavoro, la presenza del gruppo spaziale $C2/c$.

TABELLA IV.

*Parametri della cella elementare, gruppo spaziale
e densità della modificazione II del PHTP puro.*

$$a = 16,94 \pm 0,08 \text{ \AA}$$

$$b = 10,41 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 9,73 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\beta = 113,5 \pm 1,0^\circ$$

$$V = 1574 \pm 12 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

Gruppo spaziale $C2/c$

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

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

L'unità asimmetrica è costituita da mezza molecola (9 atomi di carbonio); considerando la molecola come un'entità rigida, i gradi di libertà ad essa consentiti dal gruppo spaziale sono due: spostamento lungo la direzione dell'asse b e rotazione attorno all'asse binario cristallografico. Il secondo movimento è possibile solo entro un intervallo assai ristretto ($\sim 30^\circ$) per le ragioni di impacchettamento lungo c sopra esposte; in via preliminare, il piano medio molecolare è stato supposto perfettamente normale all'asse c anche perché le variazioni apportate ai fattori di struttura da una rotazione di $\pm 15^\circ$ sono risultate poco significative data la scarsa accuratezza dei dati sperimentali a nostra disposizione. Con questi vincoli, e sulla base del modello molecolare già noto, sono state determinate le coordinate x_j degli atomi di carbonio indipendenti, le coordinate z_j essendo fissate a meno dell'incertezza nel segno ottico della molecola assunta come fondamentale.

La determinazione delle coordinate y_j è stata fatta con metodi di tentativo, sulla base dell'accordo tra le intensità calcolate e osservate delle riflessioni ($h k o$). La posizione molecolare più soddisfacente lungo l'asse b è stata così determinata (vedi fig. 6).

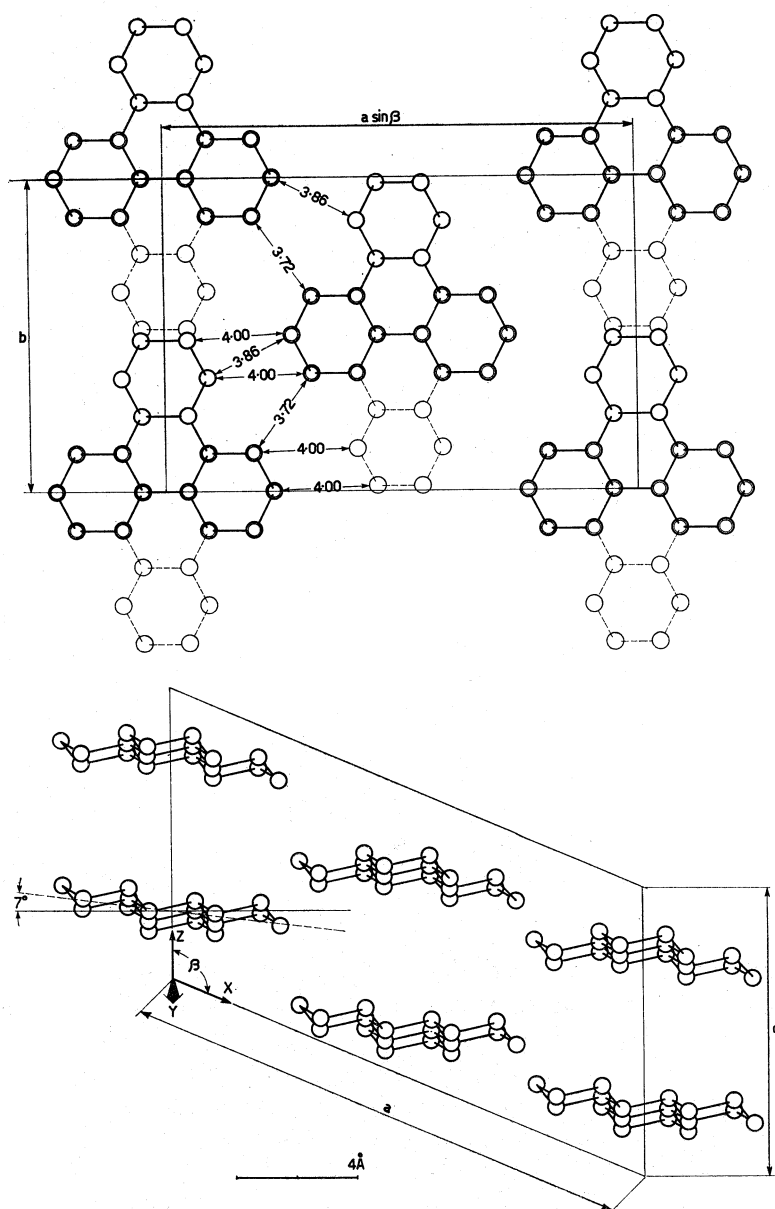


Fig. 6. - Modello dell'impacchettamento molecolare della modificazione II del PHTP puro.

In alto la struttura è proiettata lungo l'asse c . In basso è rappresentata una vista assonometrica. Sono indicate le distanze (C...C) più significative; gli atomi di idrogeno sono stati omessi. Nella vista assonometrica, per una delle molecole, è stata indicata, con una linea tratteggiata, la traccia del piano medio molecolare sul piano del disegno.

La plausibilità di tale disposizione molecolare è stata quindi verificata in base a criteri di impacchettamento. Le distanze di contatto intermolecolari lungo l'asse c sono senz'altro soddisfacenti, dato che in questa direzione due anelli cicloesanic delle molecole sovrapposte si impacchettano in modo sorprendentemente analogo a quello constatato nei composti

di inclusione [3-5]. Tuttavia, l'esame delle distanze $C \cdots C$ tra molecole non sovrapposte ha portato a concludere che è necessaria una rotazione molecolare di circa 7° attorno all'asse binario di simmetria per avere un impacchettamento soddisfacente; in tal modo, tra l'altro, i piani medi di molecole disposte in pile adiacenti risultano esattamente intercalati (fig. 6).

TABELLA V.

Coordinate frazionali dei 9 atomi di carbonio indipendenti della modificazione II del PHTP puro.

Per tutti gli atomi si è assunto un fattore termico di $4,50 \text{ \AA}^2$.

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,0484	0,4829	0,3008
C(2)	0,0908	0,3622	0,2688
C(3)	0,0484	0,2415	0,3008
C(4)	0,0908	0,1207	0,2688
C(5)	0,1875	0,1207	0,3703
C(6)	0,2299	0,0000	0,3384
C(7)	0,1875	-0,1207	0,3703
C(8)	0,0908	-0,1207	0,2688
C(9)	0,0484	0,0000	0,3008

In Tabella V sono riportate le coordinate assunte per i 9 atomi di carbonio; in Tabella VI vengono confrontate le intensità osservate e calcolate per le riflessioni con indici ($h k o$).

CONCLUSIONI.

A differenza che nel caso degli addotti del PHTP, nelle due modificazioni cristalline del PHTP puro non è osservata la presenza di pile molecolari aventi simmetria ternaria. Si può quindi concludere che l'esistenza di tali pile appare essere una condizione necessaria per l'esistenza di addotti, nel senso che essa rappresenta un modo molto soddisfacente di impacchettamento locale tra le molecole pur non consentendo di per sé un completo riempimento dello spazio. Una caratteristica strutturale comune a tutte le strutture cristalline del PHTP consiste invece nel fatto che la distanza tra i piani medi di molecole parallele a contatto di Van der Waals risulta essere invariabilmente di $4,78 \pm 0,04 \text{ \AA}$; appare evidente che tale distanza consente un adattamento ottimale tra i « pieni » ed i « vuoti » delle molecole a contatto.

TABELLA VI.

Confronto tra le intensità calcolate ed osservate per le riflessioni ($h k o$) della modificazione II del PHTP puro.

(FF = fortissima, F = forte, MF = media-forte, M = media, MD = media-debole, D = debole, DD = debolissima).

h	k	l	I _{calc.}	I _{oss.}	h	k	l	I _{calc.}	I _{oss.}	h	k	l	I _{calc.}	I _{oss.}
2	0	0	1708	FF	17	3	0	0	—	15	7	0	0	—
4	0	0	0	—	19	3	0	0	—	0	8	0	269	M
6	0	0	797	F	0	4	0	100	M	2	8	0	3	MD
8	0	0	517	F	2	4	0	193	MF	4	8	0	0	—
10	0	0	4	D	4	4	0	667	MF	6	8	0	15	DD
12	0	0	0	—	6	4	0	0	—	8	8	0	21	D
14	0	0	14	MD	8	4	0	6	DD	10	8	0	1	—
16	0	0	1	—	10	4	0	223	M	12	8	0	0	—
18	0	0	0	—	12	4	0	51	D	14	8	0	4	—
1	1	0	2236	FF	14	4	0	1	—	1	9	0	19	D
3	1	0	1344	F	16	4	0	0	—	3	9	0	5	D
5	1	0	194	F	18	4	0	23	—	5	9	0	1	—
7	1	0	168	F	1	5	0	48	D	7	9	0	10	—
9	1	0	6	MD	3	5	0	66	MF	9	9	0	0	—
11	1	0	7	D	5	5	0	2	MD	11	9	0	1	—
13	1	0	0	DD	7	5	0	2	DD	13	9	0	0	—
15	1	0	1	DD	9	5	0	2	MD	0	10	0	5	D
17	1	0	0	—	11	5	0	37	M	2	10	0	1	—
19	1	0	3	—	13	5	0	3	—	4	10	0	1	—
0	2	0	2174	FF	15	5	0	0	—	6	10	0	0	—
2	2	0	25	M	17	5	0	1	—	8	10	0	0	—
4	2	0	257	F	0	6	0	48	MD	10	10	0	0	—
6	2	0	44	M	2	6	0	0	DD	12	10	0	0	—
8	2	0	2	—	4	6	0	13	MD	1	11	0	0	—
10	2	0	12	D	6	6	0	12	MD	3	11	0	0	—
12	2	0	2	—	8	6	0	0	—	5	11	0	0	—
14	2	0	0	—	10	6	0	3	—	7	11	0	0	—
16	2	0	0	—	12	6	0	0	—	9	11	0	1	—
18	2	0	1	—	14	6	0	0	—	11	11	0	3	—
1	3	0	146	F	16	6	0	0	—	0	12	0	1	—
3	3	0	87	M	1	7	0	3	MD	2	12	0	1	DD
5	3	0	2	M	3	7	0	14	DD	4	12	0	6	D
7	3	0	0	D	5	7	0	10	—	6	12	0	0	—
9	3	0	17	MD	7	7	0	5	DD	8	12	0	1	—
11	3	0	26	—	9	7	0	1	—	1	13	0	1	—
13	3	0	8	MD	11	7	0	0	—	3	13	0	5	—
15	3	0	1	—	13	7	0	0	—					

Gli autori di queste quattro Note [3, 4, 5, lavoro presente] desiderano ringraziare il prof. M. Farina ed i dott. U. Rossi, G. Audisio e R. Broggi per aver fornito i campioni da esaminare nell'intero corso delle ricerche cristallografiche sul PHTP ed i suoi addotti e per utili suggerimenti.

Ringraziano inoltre il prof. Giulio Natta per l'interesse con cui ha seguito lo svolgersi di questi lavori e per i suggerimenti forniti all'atto della loro stesura.

Tutti i calcoli cristallografici che hanno permesso di condurre a termine i lavori citati sono stati eseguiti con il calcolatore IBM-7040 del Centro di Calcolo del Politecnico di Milano; i relativi programmi sono stati interamente preparati dal dott. A. Immirzi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. FARINA, G. ALLEGRA, G. NATTA, « J. Am. Chem. Soc. », 86, 516 (1964).
- [2] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. IMMIRZI, A. COLOMBO, U. ROSSI, R. BROGGI, G. NATTA, « J. Chem. Soc. », in corso di stampa.
- [3] A. COLOMBO, G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Nota I della stessa serie di lavori.
- [4] A. IMMIRZI, G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Nota II della stessa serie di lavori.
- [5] A. IMMIRZI, G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Nota III della stessa serie di lavori.
- [6] Intern. Tables for X-ray Cryst., The Intern. Union of Cryst., Birmingham (1952), Vol. I.
- [7] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press., Ithaca (N.Y.), (1960), cap. VII.