
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ATTILIO IMMIRZI, ERNESTO TORTI

**Struttura cristallina dell'isomero trans
dell'esaetilcicloesano**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.1, p. 98–103.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_1_98_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 dell'isomero trans dell'esaetilcicloesano* (*). Nota di ATTILIO IMMIRZI e ERNESTO TORTI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — The rhombohedral unit cell dimensions of the *trans* isomer of hexaethylcyclohexane are $a = b = 15.72$, $c = 4.78$ Å; the space group is $R\bar{3}$. The molecular symmetry, after four cycles of least squares refinement on 232 observed reflections ($R = 0.097$) is well represented by the D_{3d} group. The six $\text{>[CH—CH}_2\text{]—}$ bonds are equatorial and each methyl group is *trans* with respect to the hydrogen atom on >CH . Bond lengths and angles agree with the expected values and no intermolecular distance lower than 3.97 Å is found.

1. INTRODUZIONE.

Nel quadro degli studi, da tempo intrapresi nel nostro laboratorio sulla struttura di composti organici saturi, contenenti anelli cicloesanici ed aventi alta simmetria molecolare [1-8], abbiamo effettuato la determinazione strutturale dell'isomero *trans* dell'esaetilcicloesano sulla quale riferiamo brevemente in questa Nota.

2. PARTE SPERIMENTALE.

Per idrogenazione catalitica dell'esaetilbenzolo si ottiene, secondo Koch e Steinbrink [9] una miscela di stereoisomeri dell'esaetilcicloesano. Da questa si separano dopo un tempo dell'ordine di qualche mese piccole quantità di cristalli di uno degli stereoisomeri, che verrà nel seguito denominato, per brevità EEC. È stata fatta inizialmente l'ipotesi che l'EEC corrispondesse all'isomero *trans*: infatti esso può assumere la conformazione completamente equatoriale dei legami $\text{>[CH—CH}_2\text{]—}$ che appare « a priori » la più stabile termodinamicamente. L'analisi cristallografica ha successivamente confermato questa ipotesi.

Cristalli singoli così ottenuti sono stati esaminati ai raggi X usando radiazione $\text{CuK}\alpha$ con la usuale tecnica Weissenberg di equinclinazione. Le costanti della cella elementare romboedrica, in rappresentazione esagonale, sono:

$$\begin{aligned} a &= b = 15,72 \pm 0,06 \text{ Å} & c &= 5,80 \pm 0,02 \text{ Å} \\ \gamma &= 120^\circ & Z &= 3 & D_{\text{calc}} &= 1,01 \text{ g/cm}^3 & D_{\text{sper}} &= 0,98 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Gruppo spaziale: } &R_3 \text{ oppure } R\bar{3}. \end{aligned}$$

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del CNR.

(**) Nella seduta del 13 gennaio 1968.

La densità sperimentale è stata ottenuta con i consueti metodi di flottazione.

Sono state valutate, con la tecnica dei film multipli e misura visuale delle intensità, 232 riflessioni su un totale di 295 incluse nella sfera limite entro le zone $(h\ k\ l)$ con $l = 0, 1, 2$.

3. RISOLUZIONE STRUTTURALE.

A causa della presenza di una sola molecola nella cella elementare primitiva (nella rappresentazione romboedrica), la molecola di EEC deve contenere un asse cristallografico di simmetria ternaria e, se il gruppo spaziale è $R\bar{3}$, anche un centro di simmetria.

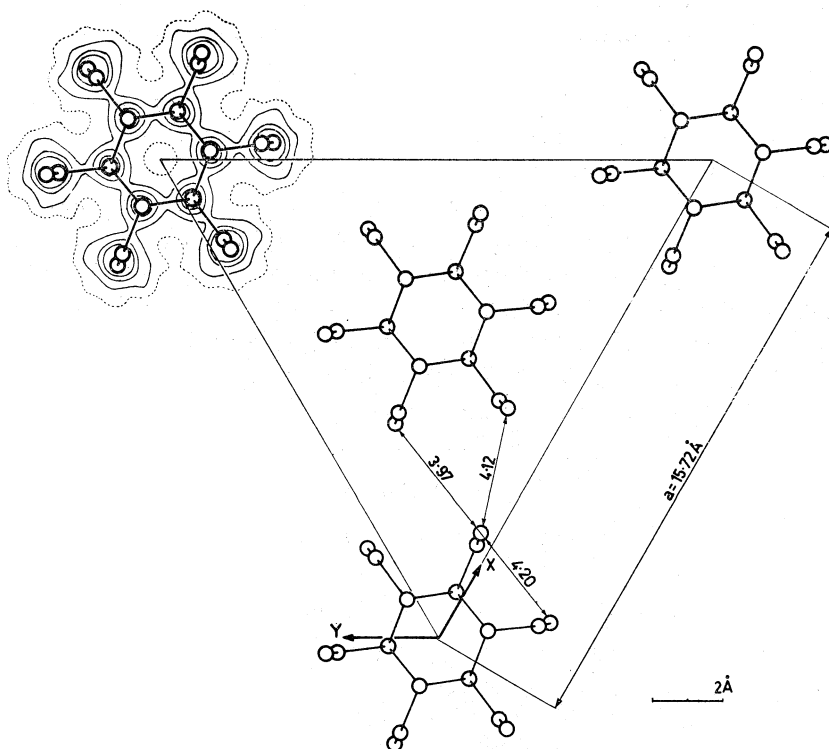


Fig. 1. — Impacchettamento molecolare in proiezione lungo c . Sono indicati le minime distanze $C \cdots C$. Attorno ad una delle molecole è riportata la proiezione della densità elettronica; le linee di livello sono a 1,2,4,6 $\text{el}/\text{\AA}^2$.

Una conformazione molecolare completamente equatoriale soddisfa entrambi i requisiti precedenti. L'orientamento dei legami $-\text{[CH}_2-\text{CH}_3]$ rispetto al piano medio dell'anello centrale è definito dall'angolo di torsione φ attorno al legame $\text{>[CH}-\text{CH}_2]-$; tale angolo deve essere prossimo al valore di 180° (gruppo metilico in *trans* rispetto all'atomo di idrogeno del carbonio terziario adiacente).

I valori di $\pm 60^\circ$ (gruppo metilico in *gauche*) che pure corrispondono a valori di minimo relativo dell'energia interna conformazionale [11], appaiono infatti inaccettabili perché porterebbero i gruppi metilici a distanza di $\sim 2,5 \text{ \AA}$ dai gruppi metilenici adiacenti (interazioni di tipo sin-di-assiale). Da un esame del modello molecolare il valore $\varphi = 180$ è inoltre tale da dar luogo a distanze interatomiche accettabili sia tra coppie di molecole sovrapposte lungo l'asse ternario (distanza tra i baricentri $= c = 5,80 \text{ \AA}$), sia tra le altre coppie di molecole a contatto di Van der Waals (distanza tra i baricentri $= (a^2 + c^2/9)^{1/2} = 9,28 \text{ \AA}$).

Sulla base di quanto sopra discusso, abbiamo assunto un modello molecolare con distanze C—C di $1,54 \text{ \AA}$ e angoli di valenza C— $\widehat{\text{C}}$ —C di $109,5^\circ$. Il gruppo di simmetria risultante è il centrosimmetrico D_{3d} , ed appare così molto ragionevole la scelta, poi confermata, del gruppo spaziale $R\bar{3}$.

Con calcoli di tentativo sulle riflessioni ($h k 0$) si è determinato poi l'orientamento della molecola intorno la suo asse ternario, ottenendo un primo soddisfacente accordo tra fattori di struttura osservati e calcolati. Le coordinate frazionali così ottenute sono state usate come parametri iniziali per il raffinamento tridimensionale condotto con il metodo dei Minimi Quadrati, utilizzando tutte le osservazioni. È stato usato il programma di uno degli autori [12] usando la versione «Matrice a blocchi». Con 4 cicli di raffinamento, si è ottenuto un fattore di disaccordo $R = \Sigma |\Delta F| / \Sigma |F_o| = 0,097$. Nel calcolo finale sono stati introdotti gli atomi di idrogeno collocandoli sulle posizioni attese alla distanza di $1,08 \text{ \AA}$.

La proiezione della densità elettronica lungo l'asse c ottenuta per sintesi di Fourier dalle riflessioni ($h k 0$) è riportata in fig. 1. I parametri finali sono in Tabella I e la lista dei fattori di struttura osservati e calcolati è in Tabella II.

TABELLA I.

Coordinate e fattori termici finali con relative deviazioni standard.

	x/a	y/b	z/c	$B (\text{\AA}^2)$	$\sigma_x (\text{\AA})$	$\sigma_y (\text{\AA})$	$\sigma_z (\text{\AA})$	$\sigma_B (\text{\AA}^2)$
C(1)	0,0141	0,9154	—0,0468	2,60	0,0058	0,0056	0,0082	0,10
C(2)	0,0281	0,8271	0,0121	3,05	0,0060	0,0060	0,0120	0,10
C(3)	0,0310	0,8086	0,2692	3,92	0,0069	0,0070	0,0120	0,13
H(1)	0,0132	0,9210	—0,2324	3,50				
H(2)	—0,0321	0,7619	—0,0635	3,50				
H(2)'	0,0965	0,8404	—0,0634	3,50				
H(3)	0,0409	0,7460	0,2935	3,50				
H(3)'	—0,0372	0,7941	0,3481	3,50				
H(3)''	0,0913	0,8726	0,3482	3,50				

TABELLA II.

*Fattori di struttura osservati e calcolati.*I valori F_o ed F_c sono espressi come 10. (el/cella elementare).

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
0	0	0		4320	15	-9	0	122	133	14	-14	1	123	-110
1	-2	0	593	583	16	-11	0	79	-100	15	-16	1	181	-162
2	-4	0	575	-609	17	-13	0	35	-41	16	-18	1	93	-88
3	-6	0	538	-500	18	-15	0	< 18	2	12	-7	1	105	88
4	-8	0	444	-401	17	-10	0	< 28	-3	13	-9	1	< 38	3
5	-10	0	161	155	18	-12	0	120	-97	14	-11	1	< 38	-37
6	-12	0	130	-113	19	-14	0	85	-84	15	-13	1	< 36	-8
7	-14	0	29	-16	19	-11	0	40	-39	16	-15	1	< 30	12
8	-16	0	40	47	1	-3	1	415	438	17	-17	1	55	-51
9	-18	0	48	-45	2	-5	1	192	-184	14	-8	1	108	-65
10	-20	0	< 12	-28	3	-7	1	399	-442	15	-10	1	< 36	12
3	-3	0	298	-293	4	-9	1	69	-74	16	-12	1	< 34	8
4	-5	0	100	-82	5	-11	1	151	-159	17	-14	1	37	33
5	-7	0	671	-608	6	-13	1	102	-110	18	-16	1	28	29
6	-9	0	156	163	7	-15	1	48	43	16	-9	1	73	64
7	-11	0	147	141	8	-17	1	108	105	17	-11	1	50	42
8	-13	0	212	-235	9	-19	1	31	-19	18	-13	1	86	-61
9	-15	0	142	-187	2	-2	1	564	607	18	-10	1	73	-56
10	-17	0	73	-83	3	-4	1	81	71	19	-12	1	83	-50
11	-19	0	90	89	4	-6	1	926	-1051	-1	-2	1	782	-804
5	-4	0	968	1003	5	-8	1	518	-555	0	-4	1	26	25
6	-6	0	137	137	6	-10	1	121	145	1	-6	1	226	278
7	-8	0	377	-362	7	-12	1	145	145	2	-8	1	104	123
8	-10	0	< 26	-31	8	-14	1	34	-51	3	-10	1	42	22
9	-12	0	157	-140	9	-16	1	83	-87	4	-12	1	< 36	-20
10	-14	0	< 30	-14	10	-18	1	< 30	-4	5	-14	1	54	40
11	-16	0	50	-55	4	-3	1	164	-126	6	-16	1	< 36	-23
12	-18	0	< 24	11	5	-5	1	145	169	7	-18	1	94	-83
7	-5	0	82	-71	6	-7	1	175	-141	-2	-3	1	< 22	-17
8	-7	0	211	-168	7	-9	1	63	-61	-1	-5	1	76	81
9	-9	0	183	167	8	-11	1	55	-48	0	-7	1	240	-266
10	-11	0	< 28	-15	9	-13	1	< 38	-12	1	-9	1	50	40
11	-13	0	47	58	10	-15	1	99	-97	2	-11	1	351	406
12	-15	0	108	132	11	-17	1	55	-61	3	-13	1	278	322
13	-17	0	39	-36	12	-19	1	50	47	4	-15	1	47	-41
14	-19	0	22	-37	6	-4	1	175	163	5	-17	1	148	159
9	-6	0	266	-268	7	-6	1	38	50	6	-19	1	101	-106
10	-8	0	427	420	8	-8	1	107	89	-2	-6	1	197	-189
11	-10	0	513	539	9	-10	1	126	-131	-1	-8	1	41	-56
12	-12	0	36	22	10	-12	1	144	-138	0	-10	1	260	257
13	-14	0	33	-54	11	-14	1	34	30	1	-12	1	190	201
14	-16	0	85	-73	12	-16	1	103	106	2	-14	1	< 36	24
15	-18	0	42	-25	13	-18	1	< 26	20	3	-16	1	< 34	-2
11	-7	0	< 28	-41	8	-5	1	317	-300	4	-18	1	31	22
12	-9	0	296	279	9	-7	1	134	-125	-2	-9	1	135	123
13	-11	0	145	155	10	-9	1	308	304	-1	-11	1	< 38	-20
14	-13	0	36	25	11	-11	1	292	286	0	-13	1	59	-62
15	-15	0	92	-93	12	-13	1	84	61	1	-15	1	< 34	5
16	-17	0	91	-78	13	-15	1	45	-27	2	-17	1	50	42
13	-8	0	58	-42	14	-17	1	37	-31	-2	-12	1	< 36	33
14	-10	0	< 30	-34	10	-6	1	59	32	-1	-14	1	57	53
15	-12	0	33	41	11	-8	1	285	246	0	-15	1	80	4
16	-14	0	115	118	12	-10	1	358	342	1	-16	1	< 30	1
17	-16	0	50	-48	13	-12	1	179	171	-2	-15	1	71	-45

Segue: TABELLA II.

<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
-3	-4	1	< 26	30	11	-18	2	58	-48	-1	-3	2	112	122
-4	-5	1	47	-47	5	-3	2	32	-24	0	-5	2	19	-19
-3	-7	1	134	116	6	-5	2	61	44	1	-7	2	98	91
-5	-6	1	114	97	7	-7	2	< 26	4	2	-9	2	41	-38
-4	-8	1	158	-142	8	-9	2	< 30	0	3	-11	2	123	130
-3	-10	1	153	-126	9	-11	2	45	53	4	-13	2	91	83
-6	-7	1	260	-229	10	-13	2	124	-110	5	-15	2	< 30	2
-5	-9	1	249	-235	11	-15	2	39	30	6	-17	2	23	-36
-4	-11	1	< 36	-4	12	-17	2	< 26	19	7	-19	2	161	-151
-3	-13	1	43	28	13	-19	2	< 12	15	-2	-4	2	20	-15
-7	-8	1	80	-83	7	-4	2	77	72	-1	-6	2	98	113
-6	-10	1	32	-37	8	-6	2	94	85	0	-8	2	< 28	15
-5	-12	1	57	-54	9	-8	2	56	-49	1	-10	2	63	77
-4	-14	1	67	-59	10	-10	2	158	145	2	-12	2	289	292
-8	-9	1	47	-38	11	-12	2	42	31	3	-14	2	29	35
-7	-11	1	44	-17	12	-14	2	< 30	-11	4	-16	2	54	-57
-6	-13	1	< 22	30	13	-16	2	64	42	5	-18	2	105	-106
-9	-10	1	< 22	-17	14	-18	2	60	-44	-3	-5	2	79	-72
-1	0	2	454	456	9	-5	2	< 28	25	-2	-7	2	< 28	14
-0	-2	2	394	389	10	-7	2	< 30	21	-1	-9	2	49	42
2	-4	2	244	-218	11	-9	2	215	198	0	-11	2	185	213
2	-6	2	91	-105	12	-11	2	289	246	1	-13	2	83	107
3	-8	2	117	-116	13	-13	2	< 32	4	2	-15	2	78	-79
4	-10	2	< 30	7	14	-15	2	< 26	-25	3	-17	2	28	21
5	-12	2	< 32	29	15	-17	2	157	-140	-4	-6	2	< 30	15
6	-14	2	110	-105	11	-6	2	35	24	-3	-8	2	40	26
7	-16	2	67	55	12	-8	2	95	85	-2	-10	2	60	-78
8	-18	2	< 22	-20	13	-10	2	229	222	-1	-12	2	< 32	6
2	-3	2	130	-115	14	-12	2	< 30	-16	0	-14	2	27	-25
3	-5	2	197	-177	15	-14	2	73	-68	1	-16	2	39	46
4	-7	2	422	-431	16	-16	2	96	-90	-4	-9	2	157	-160
5	-9	2	369	-365	13	-7	2	139	-135	-3	-11	2	118	-119
6	-11	2	110	94	14	-9	2	42	-34	-2	-13	2	52	48
7	-13	2	< 32	-2	15	-11	2	< 30	-8	-1	-15	2	< 80	-14
8	-15	2	< 32	1	16	-13	2	34	-23	-4	-12	2	62	68
9	-17	2	42	32	17	-15	2	63	45	-3	-14	2	< 22	17
10	-19	2	< 18	-7	15	-8	2	99	-95	-5	-7	2	< 32	21
3	-2	2	278	264	16	-10	2	46	45	-6	-8	2	193	-196
4	-4	2	260	-240	17	-12	2	< 26	-2	-5	-10	2	128	-140
5	-6	2	160	-163	18	-14	2	59	59	-7	-9	2	60	-76
6	-8	2	359	-337	17	-9	2	84	85	-6	-11	2	41	-57
7	-10	2	< 30	-33	18	-11	2	< 22	-2	-5	-13	2	< 20	7
8	-12	2	126	98	19	-13	2	34	-39	-8	-10	2	25	-33
9	-14	2	< 32	-10	19	-10	2	< 18	-3	-7	-12	2	< 14	-8
10	-16	2	37	31	-2	-1	2	255	264					

4. GEOMETRIA MOLECOLARE ED IMPACCHETTAMENTO.

Le distanze interatomiche e gli angoli di valenza risultanti sono indicati in fig. 2. L'angolo di torsione attorno al legame centrale della sequenza $\text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ è risultato di $180 \pm 2^\circ$. La simmetria finale non si discosta quindi apprezzabilmente da quella del modello assunto in partenza. La molecola possiede una elevata stabilità termodinamica, come è indicato dal fatto che tutti gli angoli di rotazione interna attorno a legami C—C corrispondono

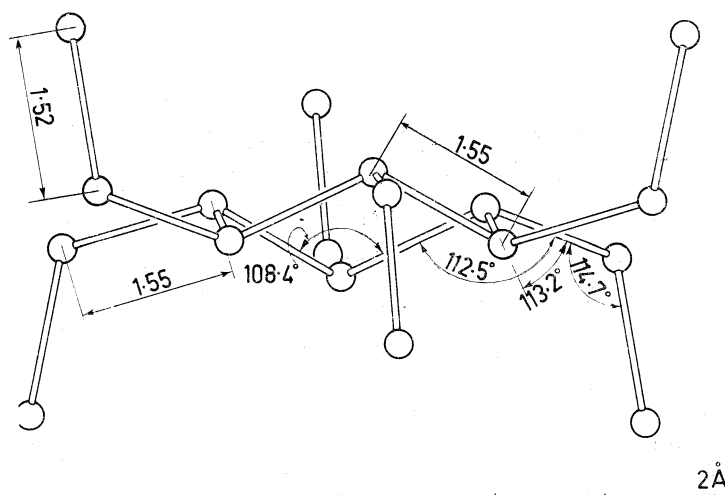


Fig. 2. - Modello molecolare risultante alla fine del raffinamento. Sono omessi gli atomi di idrogeno. L'angolo di torsione relativo alla sequenza $\text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ è di $180 \pm 2^\circ$. Gli errori standard sono risultati di $\sim 0,01 \text{ \AA}$ sulle distanze e di $\sim 0,5^\circ$ sugli angoli di valenza.

a conformazioni stabili (conformazioni « staggered »), e che le distanze intramolecolari $\text{C} \cdots \text{C}$ tra atomi separati da almeno 4 legami sono tutte superiori a $4 \text{ \AA}$.

Nella fig. 1 sono indicate le tre minime distanze intermolecolari $\text{C} \cdots \text{C}$; la più piccola di esse è $3,97 \text{ \AA}$ in accordo con il valore di $\sim 2,0 \text{ \AA}$ generalmente accettato per il raggio di Van der Waals del carbonio schermato tetraedricamente da atomi di idrogeno [13].

Gli autori desiderano ringraziare il dott. Guido Audisio per aver cortesemente preparato il composto studiato.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. FARINA, G. ALLEGRA e G. NATTA, « J. Am. Chem. Soc. », **86**, 516 (1964).
- [2] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. IMMIRZI, A. COLOMBO, U. ROSSI, R. BROGGI e G. NATTA, « J. Chem. Soc. », *B*, 1020 (1967).
- [3] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. COLOMBO, G. CASAGRANDE-TETTAMANTI, U. ROSSI e G. NATTA, « J. Chem. Soc. », *B*, 1028 (1967).
- [4] A. COLOMBO e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, **43**, 41 (1967).
- [5] A. IMMIRZI e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, **43**, 57 (1967).
- [6] A. IMMIRZI e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, **43**, 181 (1967).
- [7] A. COLOMBO, E. TORTI e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, **43**, 196 (1967).
- [8] G. ALLEGRA, M. FARINA, A. IMMIRZI e R. BROGGI, « Tetrahedron Letters », N. 29, pp. 1975-82 (1964).
- [9] H. KOCH e H. STEINBRINK, « Brennstoff Chemie », **15**, 407 (1938).
- [10] « Intern. Tables for X-Ray Cryst. » (Vol. 2), « The Intern. Union of Cryst. », Birmingham 1952.
- [11] K. S. PITZER, « J. Chem. Phys. », **8**, 711 (1940).
- [12] A. IMMIRZI, « La Ricerca Scientifica », **37**, 743 (1967).
- [13] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, « Cornell University Press », Ithaca (N. Y.) cap. VII, p. 260 (1960).