
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

STEFANO MERLINO

**Raffinamento a bassa temperatura della struttura
cristallina della 2-Clorochinolina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.1-2, p. 60–71.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_1-2_60_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/>

Cristallografia. — *Raffinamento a bassa temperatura della struttura cristallina della 2-Clorochinolina* (*). Nota(**) di STEFANO MERLINO, presentata dal Socio E. ONORATO.

SUMMARY. — The crystal structure of 2-Chloroquinoline was refined by least squares method, using three-dimensional intensity data collected at -140°C . The crystals are orthorhombic, space group $P 2_1 2_1 2_1$ with four molecules in a unit cell of dimensions (at -140°C): $a = 10.24 \text{ \AA}$, $b = 18.31 \text{ \AA}$, $c = 3.89 \text{ \AA}$. The molecules are nearly planar and are stacked in columns with an intermolecular spacing of $3.43 \text{ \AA}$.

In questa Nota viene presentato il raffinamento, eseguito a bassa temperatura (-140°C) con dati tridimensionali, della struttura cristallina della 2-Clorochinolina.

I risultati ottenuti sono confrontati con quelli conseguiti da Bucci, Cecchi e Scrocco [1] i quali, nel quadro di un piano di ricerca sui composti clorurati aromatici ed eterociclici, hanno studiato la 2-Clorochinolina mediante l'effetto Zeeman della risonanza di quadrupolo del ^{35}Cl .

DATI CRISTALLOGRAFICI E MISURA DELLE INTENSITÀ.

Per ricristallizzazione da etere del prodotto commerciale, si sono ottenuti cristalli aciculari appiattiti di 2-Clorochinolina. Per impedire la sublimazione i cristalli utilizzati per ottenere i dati cristallografici e per raccogliere le intensità sono stati chiusi in capillari di vetro Lindemann a pareti sottili. I cristalli sono ortorombici; le costanti reticolari, determinate a -140°C mediante spettri di Weissenberg equatoriali con rotazione intorno a c (asse di allungamento) e ad a , sono date sotto e confrontate con i corrispondenti valori a 20°C :

a 20°C

$$a = 10.38 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad b = 18.42 \pm 0.04 \text{ \AA} \quad c = 4.00 \pm 0.006 \text{ \AA} \quad U = 764.8 \text{ \AA}^3$$

a -140°C

$$a = 10.24 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad b = 18.31 \pm 0.04 \text{ \AA} \quad c = 3.89 \pm 0.008 \text{ \AA} \quad U = 729.3 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4, \quad D_c(a - 140^{\circ}\text{C}) = 1.489 \text{ g.cm}^{-3}, \quad \mu = 39.7 \text{ cm}^{-1} (\text{CuK}\alpha).$$

Gruppo spaziale $P 2_1 2_1 2_1 - D_4^2$ (determinato sulla base delle assenze sistematiche).

I dati di intensità sono stati raccolti, mediante spettri Weissenberg integrati, con la radiazione $\text{K}\alpha$ del rame, utilizzando la tecnica delle pellicole multiple.

I cristalli sono stati mantenuti a -140°C mediante una corrente di vapore proveniente da azoto liquido bollente; la temperatura è stata misurata

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa. C.N.R., Centro Nazionale di Cristallografia, IV Sez., Pisa.

(**) Pervenuta all'Accademia l'11 luglio 1968.

con una termocoppia disposta molto vicino ai cristalli e controllata regolando la corrente elettrica in una resistenza posta nell'azoto bollente. Sono stati raccolti circa 750 riflessi da due cristalli ruotati rispettivamente attorno a c ($hko - hk2$) e attorno ad a (okl). Le intensità dei 622 riflessi osservati sono state misurate con un microdensitometro Nonius e corrette per i fattori di Lorentz e polarizzazione. Non si è apportata alcuna correzione per l'assorbimento, tenuto conto delle piccole dimensioni dei cristalli, aventi sezioni trasversali rispettivamente di $0.1 \times 0.25 \text{ mm}^2$ e $0.1 \times 0.2 \text{ mm}^2$.

DETERMINAZIONE E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA.

La struttura della 2-Clorochinolina è stata determinata precedentemente [2] con dati bidimensionali (riflessi hko e okl) mediante metodi di Patterson e Fourier, e raffinata, con sintesi delle differenze bidimensionali, fino ad indici di disaccordo $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.183$ per i riflessi hko e $R_1 = 0.163$ per i riflessi okl .

A questo stadio, partendo con le coordinate atomiche così ottenute ed usando i dati tridimensionali, sono stati eseguiti quattro cicli di raffinamento con fattori di temperatura isotropi, mediante il programma di minimi quadrati di Busing, Martin e Levy [3], escludendo dai calcoli i riflessi non osservati. I dati di intensità dei vari stati sono stati posti inizialmente su una stessa scala per confronto dei riflessi in comune; i quattro fattori di scala sono stati successivamente inclusi fra i parametri da raffinare. L'indice di disaccordo è stato ridotto da $R_1 = 0.210$ a $R_1 = 0.110$. A questo punto sono stati assegnati fattori di temperatura anisotropi nella forma

$$\exp \{ - (h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk \beta_{12} + 2hl \beta_{13} + 2kl \beta_{23}) \}$$

a tutti gli atomi, eccezion fatta per gli atomi di idrogeno. Questi ultimi sono stati introdotti in posizioni calcolate (assumendo il valore di $1.04 \text{ \AA}$ per la distanza di legame C—H e la ibridizzazione sp^2 per gli atomi di carbonio), con un fattore di temperatura isotropo simile a quello degli atomi di carbonio ai quali essi sono legati; i parametri termici e di posizione degli atomi di idrogeno sono stati tenuti costanti nei successivi cicli di raffinamento. Si è impiegato lo schema di peso suggerito da Cruickshank [4] e sono stati esclusi dai calcoli undici riflessi, indicati con un asterisco in Tabella I, probabilmente affetti da estinzione. Dopo quattro cicli il raffinamento è stato interrotto poiché le variazioni di tutti i parametri erano nettamente inferiori alle corrispondenti deviazioni standard. L'indice R_1 finale è stato 0.081 mentre $R_2 = [\Sigma w ||F_o| - |F_c||^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2} = 0.094$ per i riflessi osservati. Sono stati utilizzati i fattori di diffusione atomici riportati su « International Tables for X-ray Crystallography » [5].

I fattori di struttura osservati e calcolati sono confrontati in Tabella I. In Tabelle II–IV sono dati i parametri finali con le loro deviazioni standard; per gli atomi di idrogeno sono riportati i parametri calcolati.

TABELLA I.

Fattori di struttura osservati e calcolati.

I riflessi segnati con un asterisco sono stati esclusi dai cicli finali di raffinamento.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_O</i>	<i>F_C</i>	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_O</i>	<i>F_C</i>	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_O</i>	<i>F_C</i>	Alpha
0	2	0	0.	44.3	180.0	4	7	0	17.8	15.1	0.	9	5	0	10.9	5.3	90.0
0	4	0	10.3	7.9	180.0	4	8	0	8.6	4.1	180.0	9	6	0	7.5	5.9	-90.0
0	6	0*	29.4	42.9	0.	4	9	0	17.2	17.1	0.	9	7	0	7.5	6.6	-90.0
0	8	0	17.0	15.0	0.	4	11	0	31.4	29.8	180.0	9	8	0	18.9	15.9	90.0
0	10	0	36.3	43.5	180.0	4	12	0	18.7	17.6	0.	9	10	0	8.6	6.1	-90.0
0	12	0	27.8	27.1	0.	4	13	0	26.4	23.9	0.	9	12	0	7.9	8.2	-90.0
0	14	0	13.8	10.6	180.0	4	14	0	17.3	16.3	0.	9	13	0	9.7	6.1	90.0
0	16	0	19.5	20.5	180.0	4	15	0	8.4	7.9	0.	9	14	0	20.2	17.8	90.0
0	18	0	20.6	23.2	0.	4	16	0	17.0	15.7	180.0	9	16	0	16.4	14.7	-90.0
0	20	0	7.8	4.6	0.	4	17	0	9.2	5.5	180.0	9	17	0	4.9	4.6	-90.0
0	22	0	20.0	18.8	180.0	4	18	0	5.8	4.3	0.	0	3	0	9.2	8.8	0.
1	1	0	0.	8.9	-90.0	4	19	0	11.4	10.4	0.	10	4	0	9.6	7.1	0.
1	2	0*	16.5	33.9	90.0	4	21	0	16.8	16.6	0.	10	6	0	24.3	20.3	180.0
1	3	0	10.2	7.6	90.0	5	1	0	22.5	21.0	90.0	10	7	0	12.1	5.9	0.
1	4	0*	27.3	51.5	90.0	5	3	0	36.1	39.8	-90.0	10	8	0	17.8	12.0	0.
1	5	0	8.0	4.4	-90.0	5	4	0	35.6	38.0	-90.0	10	9	0	7.8	7.5	0.
1	6	0	23.6	24.8	90.0	5	5	0	8.7	3.9	90.0	10	10	0	7.6	7.3	0.
1	7	0	7.8	7.1	90.0	5	6	0	15.1	12.2	90.0	10	12	0	15.7	16.0	180.0
1	8	0	30.5	34.6	-90.0	5	9	0	28.6	29.0	-90.0	10	15	0	5.5	4.5	180.0
1	10	0	41.8	54.2	90.0	5	11	0	13.3	9.9	-90.0	11	2	0	8.9	10.5	90.0
1	11	0	17.1	11.2	90.0	5	12	0	19.1	17.6	-90.0	11	4	0	10.3	9.4	-90.0
1	12	0	11.3	8.8	90.0	5	13	0	13.7	9.8	90.0	11	7	0	14.0	9.8	-90.0
1	14	0	25.5	25.0	-90.0	5	14	0	16.9	14.3	90.0	11	8	0	15.5	11.8	90.0
1	15	0	14.1	10.5	-90.0	5	15	0	8.4	9.1	-90.0	11	10	0	7.3	5.6	-90.0
1	16	0	25.7	22.9	90.0	5	16	0	8.4	7.5	90.0	11	13	0	5.9	5.4	-90.0
1	17	0	17.6	18.6	-90.0	5	19	0	19.2	17.9	90.0	12	0	0	15.7	12.0	180.0
1	19	0	13.5	11.0	90.0	5	21	0	15.1	16.8	-90.0	12	1	0	24.5	17.5	180.0
1	20	0	14.4	12.4	-90.0	6	0	0	16.3	15.0	180.0	12	4	0	6.8	3.1	0.
1	22	0	12.2	11.9	90.0	6	1	0	27.9	27.8	0.	12	6	0	7.2	6.3	180.0
2	0	0*	25.8	84.0	0.	6	2	0	8.5	6.3	0.	12	7	0	9.2	6.4	180.0
2	1	0*	24.5	56.9	0.	6	3	0	7.4	4.2	180.0	0	1	1	8.8	8.2	-90.0
2	2	0	7.2	4.6	180.0	6	5	0	23.0	19.9	180.0	0	3	1*	30.6	47.1	-90.0
2	3	0	16.2	14.4	180.0	6	7	0	23.2	18.8	0.	0	4	1*	37.0	54.6	0.
2	4	0	12.0	11.3	180.0	6	9	0	12.2	10.9	0.	0	5	1	17.6	19.9	-90.0
2	5	0	18.3	17.2	180.0	6	10	0	13.0	9.2	0.	0	6	1	10.1	10.1	0.
2	6	0	34.7	45.7	0.	6	11	0	29.5	25.4	180.0	0	7	1	26.1	25.3	90.0
2	7	0	10.2	9.4	0.	6	12	0	19.8	19.4	180.0	0	8	1	32.3	32.9	0.
2	8	0	5.1	4.2	0.	6	13	0	39.0	40.2	0.	0	9	1	5.1	3.4	-90.0
2	9	0	24.9	22.6	0.	6	14	0	28.8	27.7	0.	0	11	1	33.9	34.8	-90.0
2	10	0	12.7	10.1	180.0	6	15	0	10.8	10.8	0.	0	12	1	11.2	10.2	0.
2	11	0	37.1	38.8	180.0	6	17	0	20.7	18.6	180.0	0	13	1	17.6	18.0	90.0
2	12	0	13.4	9.5	0.	6	19	0	7.2	7.6	0.	0	14	1	4.0	4.1	180.0
2	13	0	6.8	5.3	0.	6	21	0	5.0	7.6	0.	0	15	1	11.9	11.4	90.0
2	14	0	11.2	11.1	0.	7	2	0	29.8	25.8	90.0	0	17	1	16.7	16.2	-90.0
2	15	0	10.6	7.4	180.0	7	3	0	40.0	38.7	-90.0	0	18	1	7.0	7.5	0.
2	16	0	24.0	23.6	180.0	7	4	0	15.8	11.2	-90.0	0	19	1	11.2	11.2	90.0
2	19	0	19.8	19.7	0.	7	5	0	14.3	10.0	90.0	0	20	1	3.5	4.0	0.
2	20	0	11.5	11.0	0.	7	6	0	11.6	9.8	-90.0	0	21	1	13.7	12.1	90.0
2	21	0	11.7	10.2	0.	7	7	0	9.8	7.5	90.0	0	22	1	4.7	4.1	0.
2	22	0	17.3	17.2	180.0	7	8	0	18.8	13.8	90.0	1	0	1	11.8	12.3	90.0
2	23	0	8.8	11.0	180.0	7	9	0	24.1	21.0	-90.0	1	1	1*	31.6	70.4	163.2
3	1	0	27.3	32.8	90.0	7	10	0	9.2	6.4	-90.0	1	2	1*	35.9	81.3	-113.8
3	2	0	28.7	37.1	-90.0	7	12	0	15.0	12.9	-90.0	1	3	1*	38.5	75.1	-28.5
3	3	0*	34.8	62.5	-90.0	7	13	0	10.1	9.1	90.0	1	4	1	29.4	33.1	-11.8
3	4	0	10.7	9.3	-90.0	7	17	0	6.9	5.5	90.0	1	5	1	10.2	11.4	93.0
3	5	0	28.0	26.2	90.0	7	18	0	10.2	8.9	-90.0	1	6	1	20.5	19.5	-76.5
3	6	0	9.6	7.2	90.0	7	19	0	11.6	10.8	90.0	1	7	1	36.2	36.2	-164.3
3	7	0	7.2	3.0	90.0	7	20	0	13.8	15.1	90.0	1	8	1	23.2	22.7	158.1
3	8	0	14.0	14.9	-90.0	8	1	0	6.9	4.8	180.0	1	9	1	32.8	32.9	26.0
3	9	0	29.7	30.5	-90.0	8	2	0	15.7	9.7	0.	1	10	1	12.5	11.8	-9.9
3	10	0	22.8	21.1	90.0	8	3	0	32.0	25.6	0.	1	11	1	8.7	7.9	-88.6
3	11	0	10.5	7.9	90.0	8	4	0	13.6	6.8	180.0	1	12	1	11.1	9.7	4.9
3	13	0	18.4	17.0	90.0	8	5	0	12.6	8.3	180.0	1	13	1	20.6	20.4	142.2
3	14	0	8.0	6.9	-90.0	8	6	0	16.6	14.0	180.0	1	14	1	9.0	8.2	129.7
3	15	0	40.9	44.3	-90.0	8	7	0	18.9	16.3	0.	1	15	1	24.6	24.5	-2.9
3	16	0	31.5	31.8	90.0	8	10	0	15.3	10.3	0.	1	16	1	9.8	10.2	-36.1
3	18	0	6.0	5.5	-90.0	8	12	0	26.9	23.1	180.0	1	18	1	9.4	9.7	-151.8
3	19	0	14.4	13.7	90.0	8	13	0	10.2	7.5	0.	1	19	1	17.7	17.1	-163.5
3	20	0	7.0	6.1	-90.0	8	14	0	10.8	7.8	0.	1	20	1	12.5	12.7	140.2
3	21	0	10.4	8.6	-90.0	8	15	0	6.7	7.3	0.	1	21	1	11.8	12.2	-26.2
3	22	0	5.8	7.3	90.0	8	16	0	8.6	8.5	0.	1	22	1	9.7	9.6	-26.5
4	0	0	19.3	20.4	0.	8	17	0	7.8	7.0	180.0	2	0	1	30.8	35.2	-90.0
4	1	0	21.0	20.7	0.	8	18	0	4.6	6.7	180.0	2	1	1	33.8	43.6	112.8
4	2	0	34.1	42.3	180.0	9	1	0	11.2	13.0	-90.0	2	2	1	10.9	10.6	149.1
4	4	0	14.6	12.9	0.	9	2	0	41.0	37.0	90.0	2	3	1	15.4	12.6	-83.8
4	5	0	35.8	41.6	180.0	9	3	0	19.4	13.8	-90.0	2	4	1	14.5	13.7	22.8
4	6	0	36.5	41.2	0.	9	4	0	27.2	21.3	-90.0	2	5	1	32.5	30.6	-75.6

Segue: TABELLA I.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _O	<i>F</i> _C	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _O	<i>F</i> _C	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _O	<i>F</i> _C	Alpha
2	6	1	17.1	15.3	-91.9	6	3	1	7.5	6.5	140.5	11	1	1	7.2	6.8	-34.4
2	7	1	27.6	27.1	80.1	6	4	1	19.3	19.4	67.5	11	3	1	14.4	14.4	178.5
2	8	1	14.3	14.7	32.4	6	5	1	17.9	16.1	133.4	11	5	1	5.6	5.9	-2.9
2	9	1	3.0	1.3	-108.3	6	6	1	24.7	24.2	-101.1	11	7	1	6.5	6.9	-13.5
2	10	1	9.3	9.0	71.5	6	7	1	7.6	7.6	-159.9	11	8	1	3.9	3.8	28.3
2	11	1	28.5	29.3	-93.0	6	9	1	10.9	10.7	-121.8	11	9	1	11.2	12.5	179.6
2	12	1	25.2	23.7	-71.7	6	10	1	20.9	20.5	118.5	11	10	1	7.4	7.0	-179.1
2	13	1	23.0	23.2	93.2	6	11	1	16.7	16.6	115.0	11	11	1	6.4	7.5	-43.2
2	14	1	17.9	18.5	41.8	6	12	1	11.4	10.6	-67.8	12	1	1	4.4	5.7	-95.1
2	15	1	10.7	9.8	-175.0	6	13	1	4.3	4.4	66.5	12	2	1	4.6	5.6	-121.6
2	16	1	25.3	25.4	109.2	6	15	1	9.0	8.9	-132.3	12	5	1	9.8	10.4	114.5
2	17	1	19.1	18.6	-105.9	6	16	1	6.0	5.7	136.	12	6	1	5.9	7.1	64.7
2	18	1	18.0	16.0	-26.7	6	17	1	12.5	12.2	-6.2	12	7	1	10.4	11.3	-82.9
2	19	1	21.3	20.4	115.1	6	18	1	15.2	14.5	-56.5	12	8	1	3.6	4.5	175.0
2	20	1	10.3	10.7	-109.0	6	19	1	4.1	4.7	169.5	12	3	1	4.0	3.6	-15.2
2	21	1	5.2	4.7	78.0	6	20	1	5.4	5.2	55.0	0	0	2	12.4	13.3	0.
2	22	1	9.5	9.3	52.0	7	0	1	7.6	8.0	-90.0	0	2	2	5.0	6.4	180.0
3	0	1	18.1	19.0	90.0	7	1	1	9.1	9.4	-61.1	0	3	2	22.1	27.5	90.0
3	1	1	12.0	11.1	-86.0	7	2	1	16.5	17.5	162.3	0	4	2	65.6	77.7	180.0
3	2	1	22.8	20.3	-156.5	7	3	1	13.3	12.7	149.0	0	6	2	43.8	45.5	0.
3	3	1	27.1	26.3	-1.2	7	4	1	10.1	9.9	-50.1	0	7	2	11.3	12.0	-90.0
3	4	1	27.6	28.2	-17.3	7	5	1	16.0	16.5	-29.1	0	8	2	11.1	11.1	180.0
3	5	1	17.2	15.3	170.8	7	6	1	13.0	13.4	95.0	0	9	2	3.6	3.2	-90.0
3	6	1	15.3	14.3	-17.6	7	7	1	7.6	7.6	-63.1	0	10	2	14.0	13.9	180.0
3	7	1	21.1	21.0	-180.0	7	8	1	13.6	12.2	-161.6	0	12	2	23.8	23.7	0.
3	8	1	30.3	27.7	-145.0	7	9	1	16.4	16.5	-167.1	0	13	2	14.6	14.6	-90.0
3	9	1	28.6	25.3	23.4	7	10	1	15.4	14.3	44.9	0	14	2	11.4	12.3	180.0
3	10	1	11.6	11.6	-31.6	7	11	1	12.3	12.1	-30.0	0	16	2	21.0	19.4	180.0
3	11	1	6.7	6.7	-101.8	7	12	1	10.6	10.8	-84.6	0	18	2	18.8	17.3	0.
3	12	1	21.3	21.5	-44.3	7	13	1	8.7	8.2	-23.6	0	19	2	3.2	3.6	-90.0
3	13	1	20.6	19.3	166.7	7	14	1	19.2	20.0	156.5	0	20	2	6.7	5.6	180.0
3	14	1	13.8	14.1	126.3	7	15	1	21.1	20.6	-164.8	0	21	2	4.2	8.2	-90.0
3	15	1	11.0	10.1	-32.1	7	16	1	14.2	13.3	-52.1	1	0	2	2.2	2.8	0.
3	16	1	4.2	4.4	-44.4	7	17	1	4.5	5.7	-45.1	1	1	2	7.1	7.6	105.4
3	17	1	8.5	9.0	10.9	7	18	1	13.8	13.3	-10.1	1	2	2	19.2	23.7	-85.1
3	19	1	17.4	16.4	-128.6	7	19	1	4.8	7.0	-10.5	1	3	2	5.0	3.7	85.2
3	20	1	17.8	18.2	161.1	8	0	1	7.3	7.7	-90.0	1	4	2	30.2	29.1	105.7
3	21	1	4.3	4.2	-36.6	8	1	1	28.3	30.8	-114.5	1	5	2	22.5	22.4	177.8
3	22	1	6.0	7.9	-20.9	8	2	1	13.0	12.1	104.8	1	6	2	27.5	29.4	-109.8
4	0	1	41.8	58.0	-90.0	8	3	1	10.7	10.9	-107.2	1	7	2	10.2	9.3	-122.2
4	1	1	9.4	8.6	124.8	8	4	1	11.2	10.6	45.4	1	8	2	27.0	24.3	-81.2
4	2	1	29.1	28.4	142.6	8	5	1	26.9	29.0	-120.9	1	9	2	8.8	8.4	-148.8
4	3	1	25.6	23.2	70.1	8	6	1	19.0	18.3	-84.3	1	10	2	13.4	11.3	83.4
4	4	1	17.6	16.6	65.3	8	7	1	11.9	10.7	-60.0	1	12	2	8.6	7.8	100.7
4	5	1	19.3	16.9	168.5	8	8	1	5.6	5.9	111.0	1	13	2	11.4	11.7	100.5
4	6	1	32.8	33.0	-122.3	8	9	1	8.8	9.6	-117.1	1	14	2	25.7	22.5	-80.3
4	7	1	9.5	8.6	-83.4	8	10	1	7.5	7.8	106.2	1	15	2	12.8	13.0	-52.8
4	8	1	11.7	11.3	70.5	8	11	1	16.2	16.3	68.5	1	16	2	6.9	7.5	39.1
4	9	1	17.1	17.4	-176.1	8	12	1	12.1	12.0	-92.6	1	18	2	7.0	6.9	77.9
4	10	1	23.2	23.1	104.7	8	13	1	9.3	9.2	-115.3	1	19	2	8.0	7.5	103.0
4	11	1	9.9	9.8	96.7	8	14	1	4.8	4.4	172.7	1	20	2	26.0	25.1	-80.0
4	12	1	30.9	31.6	-59.2	8	15	1	3.3	2.9	-78.6	1	21	2	3.2	5.7	84.4
4	13	1	12.5	11.6	172.9	8	16	1	7.1	6.4	150.5	2	0	2	11.6	11.1	0.
4	14	1	12.8	13.4	64.4	8	17	1	11.3	11.3	92.7	2	1	2	11.4	11.6	-19.7
4	15	1	5.1	5.4	-70.6	8	18	1	9.0	10.9	-61.9	2	2	2	10.8	11.1	144.0
4	16	1	18.9	17.9	76.9	9	1	1	10.4	13.1	-101.2	2	3	2	5.7	6.2	79.3
4	17	1	7.6	7.5	-111.4	9	2	1	11.5	12.5	-150.5	2	4	2	29.8	25.5	168.3
4	18	1	17.5	16.9	-75.3	9	3	1	7.9	8.1	147.7	2	5	2	34.9	39.3	169.6
4	19	1	4.4	5.4	101.6	9	5	1	18.2	18.9	-54.6	2	6	2	13.0	14.1	-42.7
4	22	1	11.9	12.7	79.1	9	7	1	5.8	5.2	-23.8	2	7	2	23.0	20.2	-24.8
5	0	1	18.1	21.0	90.0	9	8	1	6.8	7.8	151.5	2	8	2	10.8	10.5	-103.4
5	1	1	15.4	15.2	39.0	9	9	1	17.5	17.0	-158.8	2	10	2	27.4	25.5	-171.0
5	2	1	30.5	30.3	-160.8	9	11	1	4.6	5.0	-28.2	2	11	2	6.3	5.6	133.6
5	3	1	11.2	9.3	26.2	9	12	1	3.6	3.1	88.7	2	12	2	18.6	18.7	3.0
5	4	1	33.5	33.3	0.3	9	13	1	11.3	11.5	6.7	2	13	2	6.8	6.0	-102.8
5	5	1	14.9	14.1	146.5	9	14	1	2.7	3.7	100.9	2	14	2	8.9	9.1	-124.7
5	7	1	7.6	7.7	-136.2	9	15	1	7.4	8.0	-171.6	2	15	2	10.4	9.8	-53.9
5	8	1	28.0	27.9	-166.7	9	16	1	3.4	3.2	-22.5	2	16	2	11.4	11.7	-179.4
5	9	1	11.8	12.7	35.6	10	0	1	11.5	10.7	90.0	2	17	2	12.5	12.0	137.9
5	10	1	26.4	26.1	-11.9	10	1	1	18.3	20.0	-111.8	2	18	2	11.0	11.3	23.1
5	11	1	16.3	17.4	-87.3	10	2	1	7.0	6.6	-145.8	2	19	2	12.0	12.0	-22.3
5	12	1	13.3	14.5	-79.2	10	3	1	7.0	7.3	-124.7	2	20	2	6.6	7.5	74.2
5	13	1	12.0	11.7	178.5	10	5	1	16.2	16.5	105.8	2	21	2	6.9	8.1	-133.1
5	14	1	29.4	30.3	166.4	10	6	1	4.7	4.4	99.8	3	0	2	13.5	14.1	0.
5	15	1	14.3	14.1	-109.6	10	7	1	9.1	8.8	-78.6	3	1	2	23.2	22.6	81.9
5	16	1	18.8	18.1	-26.7	10	9	1	7.2	7.0	-108.8	3	2	2	28.7	27.7	-123.4
5	18	1	11.4	10.5	14.7	10	10	1	5.9	6.4	-115.6	3	3	2	24.2	21.9	-59.1
5	19	1	4.2	4.2	-68.0	10	11	1	10.4	10.9	85.4	3	4	2	23.2	22.3	106.5
5	20	1	16.7	17.2	-169.5	10	12	1	6.6	6.1	7.0	3	5	2	9.1	8.5	117.4
6	0	1	21.1	23.2	-90.0	10	13	1	9.7	10.3	-66.3	3	6	2	7.4	7.5	170.5
6	1	1	10.7	10.2	-99.5	10	14	1	3.6	4.1	-141.1	3	7	2	18.9	19.3	75.1
6	2	1	12.1	11.0	121.3	11	0	1	5.0	5.7	90.0	3	8	2	10.0	10.3	-42.4

Segue: TABELLA I.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	Alpha
3	9	2	30.7	30.3	-82.5	6	0	2	12.5	13.7	180.0	9	3	2	7.7	8.1	90.5
3	10	2	4.5	2.5	147.5	6	1	2	21.1	19.7	-12.7	9	4	2	10.5	10.9	-82.0
3	11	2	21.1	21.0	96.5	6	2	2	8.7	8.8	-86.2	9	5	2	5.7	5.7	172.6
3	12	2	14.6	15.2	-41.6	6	3	2	5.8	5.2	-15.1	9	6	2	11.0	11.0	-90.5
3	13	2	16.9	17.0	123.2	6	4	2	8.0	7.8	7.3	9	7	2	5.6	6.4	99.3
3	14	2	13.1	11.5	-100.4	6	5	2	20.6	18.9	-173.5	9	8	2	16.8	18.3	100.0
3	15	2	20.2	18.8	-86.3	6	6	2	11.9	11.1	162.1	9	9	2	9.6	9.1	-72.0
3	16	2	5.5	6.6	-0.5	6	7	2	24.4	24.1	-16.4	9	10	2	12.2	12.7	-99.7
3	18	2	6.1	5.6	47.8	6	8	2	11.8	12.0	8.7	9	11	2	7.7	7.8	148.1
3	19	2	18.7	19.5	97.8	6	9	2	13.2	11.9	176.0	9	12	2	6.5	6.6	152.9
3	20	2	16.2	17.4	-74.4	6	10	2	6.8	7.0	179.4	9	13	2	3.0	3.3	59.4
3	21	2	6.7	8.8	-81.4	6	11	2	20.4	20.8	155.6	9	14	2	8.9	11.4	83.6
4	0	2	6.5	7.6	180.0	6	12	2	4.6	4.4	113.1	10	0	2	13.1	11.1	180.0
4	1	2	30.9	29.6	-33.2	6	13	2	8.7	8.3	15.8	10	2	2	16.7	13.9	7.5
4	2	2	3.9	2.4	-48.9	6	15	2	6.7	5.6	-16.2	10	3	2	6.6	6.1	138.5
4	3	2	7.1	6.2	114.1	6	16	2	9.5	9.9	21.7	10	4	2	4.6	4.4	57.5
4	4	2	10.0	9.2	-139.9	6	17	2	26.6	26.7	163.0	10	5	2	5.1	6.5	151.8
4	5	2	22.9	20.3	-173.0	6	18	2	12.7	13.7	-171.2	10	6	2	10.5	11.0	177.1
4	6	2	15.4	15.6	-17.1	7	1	2	12.0	11.2	75.9	10	10	2	10.9	10.6	15.2
4	7	2	21.0	20.2	-19.3	7	2	2	11.9	12.5	74.7	10	12	2	7.6	9.5	179.0
4	8	2	18.9	18.9	-150.5	7	3	2	12.8	11.8	-93.3	11	2	2	9.3	9.5	73.7
4	9	2	10.8	10.4	85.4	7	4	2	10.9	10.5	-78.0	11	3	2	10.5	9.9	60.9
4	10	2	24.5	23.0	-174.8	7	5	2	10.5	10.0	111.6	11	4	2	6.7	6.5	-137.6
4	11	2	21.4	21.2	149.9	7	6	2	13.4	13.1	-56.5	11	5	2	6.7	5.8	-154.7
4	12	2	15.7	15.2	11.9	7	7	2	22.3	21.8	87.3	11	8	2	8.0	8.4	95.7
4	14	2	5.1	4.8	161.6	7	8	2	12.8	12.3	117.8	11	9	2	3.8	4.5	88.2
4	15	2	8.4	8.4	-18.9	7	9	2	19.4	17.7	-56.4	0	1	3	9.5	11.0	90.0
4	16	2	3.5	2.4	-116.4	7	11	2	4.6	4.0	107.0	0	4	3	9.4	7.0	180.0
4	17	2	21.9	22.2	176.4	7	12	2	5.3	5.2	-94.7	0	5	3	9.6	8.2	-90.0
4	18	2	5.5	5.7	47.8	7	13	2	11.1	10.7	89.1	0	6	3	9.7	8.4	0.
4	19	2	8.7	9.0	8.6	7	14	2	12.2	12.4	89.7	0	7	3	30.0	32.0	90.0
4	20	2	2.6	3.2	5.2	7	15	2	11.2	10.1	-60.4	0	8	3	14.7	13.9	180.0
5	0	2	7.2	7.4	180.0	7	16	2	6.4	7.0	-125.2	0	9	3	6.6	4.7	90.0
5	1	2	21.5	20.1	38.9	7	17	2	9.9	8.7	81.9	0	10	3	10.0	10.8	0.
5	2	2	11.2	9.9	-126.6	8	1	2	17.1	17.5	-3.0	0	11	3	19.1	18.3	-90.0
5	3	2	19.4	18.6	-89.9	8	2	2	5.8	5.6	21.1	0	12	3	7.5	5.9	180.0
5	5	2	8.4	7.2	75.7	8	3	2	9.9	10.7	159.5	0	13	3	4.3	3.2	90.0
5	6	2	3.4	3.3	-105.7	8	6	2	16.9	15.8	147.1	0	14	3	4.6	4.9	180.0
5	7	2	30.3	28.3	81.6	8	7	2	8.2	8.5	-141.3	0	15	3	9.4	9.0	90.0
5	8	2	21.0	20.1	73.2	8	8	2	17.1	16.1	20.3	0	17	3	16.4	17.4	-90.0
5	9	2	21.0	19.8	-34.1	8	10	2	8.0	8.6	-0.2	0	18	3	4.7	2.2	180.0
5	10	2	16.3	16.6	-89.6	8	11	2	7.4	7.9	-168.8	0	19	3	3.6	6.6	90.0
5	11	2	8.9	8.2	140.9	8	12	2	8.8	8.8	-169.9	0	0	4	23.8	27.8	0.
5	12	2	4.8	4.0	-32.4	8	13	2	3.4	2.7	-21.1	0	2	4	17.0	15.5	180.0
5	13	2	15.5	16.3	94.9	8	14	2	4.7	2.6	-178.9	0	4	4	5.9	3.2	180.0
5	14	2	4.3	3.0	-68.0	8	15	2	2.7	2.3	6.2	0	6	4	11.1	9.7	0.
5	15	2	14.3	13.8	-96.5	8	16	2	8.1	10.6	-15.6	0	9	4	13.7	12.5	90.0
5	18	2	6.6	5.8	-147.2	9	1	2	8.5	8.6	33.3	0	12	4	12.1	12.2	0.
5	19	2	6.7	6.9	146.6	9	2	2	20.9	23.2	75.6	0	1	5	7.3	9.8	90.0

TABELLA II.

Coordinate atomiche finali e, in parentesi, le cifre significative delle loro deviazioni standard.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cl	0.4485 (2)	0.1628 (1)	0.9946 (8)
N	0.5203 (7)	0.2884 (4)	0.7521 (28)
C(2)	0.4203 (9)	0.2481 (5)	0.8078 (26)
C(3)	0.2871 (9)	0.2647 (5)	0.7194 (30)
C(4)	0.2704 (8)	0.3291 (5)	0.5466 (31)
C(5)	0.3620 (11)	0.4420 (5)	0.3954 (30)
C(6)	0.4652 (9)	0.4870 (5)	0.2503 (37)
C(7)	0.5918 (12)	0.4643 (5)	0.3624 (27)
C(8)	0.6074 (8)	0.4000 (4)	0.5420 (31)
C(9)	0.4992 (9)	0.3545 (4)	0.5929 (22)
C(10)	0.3766 (8)	0.3758 (4)	0.4677 (29)

TABELLA III.

Parametri termici anisotropi finali e, in parentesi, le cifre significative delle deviazioni standard.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl	0.0056 (2)	0.0008 (1)	0.0393 (71)	0.0001 (1)	0.0006 (7)	0.0017 (3)
N	0.0045 (8)	0.0007 (2)	0.0206 (91)	0.0005 (3)	—0.0003 (19)	—0.0024 (9)
C(2)	0.0064 (10)	0.0009 (2)	0.0109 (98)	0.0004 (4)	0.0006 (21)	0.0004 (11)
C(3)	0.0038 (9)	0.0011 (2)	0.0177 (98)	0.0009 (3)	—0.0052 (22)	0.0012 (11)
C(4)	0.0047 (7)	0.0010 (2)	0.0462 (122)	—0.0001 (3)	—0.0022 (25)	0.0005 (12)
C(5)	0.0058 (10)	0.0012 (3)	0.0239 (128)	0.0008 (4)	—0.0033 (22)	—0.0032 (11)
C(6)	0.0052 (10)	0.0007 (2)	0.0464 (113)	—0.0003 (4)	—0.0010 (25)	—0.0008 (12)
C(7)	0.0070 (11)	0.0011 (2)	0.0199 (97)	—0.0002 (5)	0.0039 (19)	—0.0016 (10)
C(8)	0.0050 (8)	0.0007 (2)	0.0349 (144)	—0.0003 (3)	—0.0049 (27)	—0.0027 (12)
C(9)	0.0036 (7)	0.0005 (2)	0.0114 (94)	—0.0001 (3)	—0.0010 (18)	0.0014 (9)
C(10)	0.0051 (7)	0.0007 (2)	0.0070 (104)	0.0006 (3)	—0.0030 (26)	—0.0019 (12)

TABELLA IV.

Parametri per gli atomi di idrogeno.

Ad ogni atomo di idrogeno è stato assegnato lo stesso numero dell'atomo di carbonio cui è legato.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B
H(3).	0.2235	0.2298	0.7843	1.58 Å ²
H(4).	0.1839	0.3518	0.4642	1.75
H(5).	0.3020	0.4518	0.3102	1.65
H(6).	0.4600	0.5382	0.0874	2.03
H(7).	0.6953	0.4904	0.2779	1.86
H(8).	0.6790	0.3790	0.6603	1.43

DESCRIZIONE E DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

Le distanze interatomiche e gli angoli di legame sono stati calcolati per mezzo del programma ORFFE di Busing, Martin e Levy [6]. Distanze ed angoli di legame intramolecolari sono dati in fig. 1: le deviazioni standard

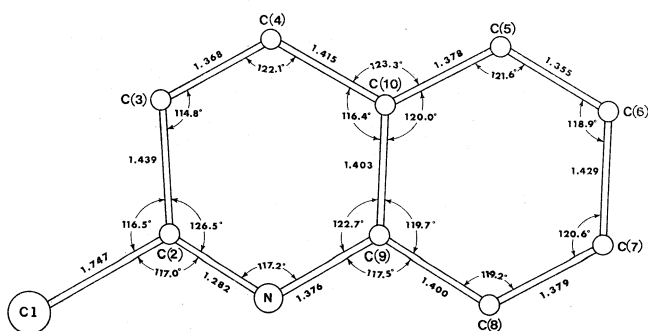
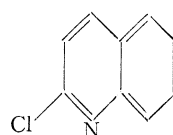
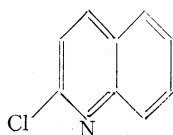
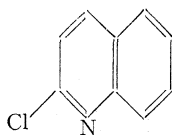


Fig. 1. – La struttura molecolare della 2-Clorochinolina.

sono 0.009 Å per C—Cl, 0.011 Å per C—N, 0.013 Å per C—C e 0.8° per gli angoli di legame. I valori riportati in fig. 1 mostrano che le forme kekuliane



danno un forte contributo alla struttura molecolare. Gli angoli di legame nell'anello benzenico non differiscono significativamente da 120° . L'anello piridinico presenta invece degli angoli molto diversi da 120° ; i loro valori sono tuttavia normali per composti di questo tipo: in particolare l'angolo di legame C(2)—N—C(9) di 117.2° è in accordo con l'osservazione, fatta da Hameka e Liquori [7], che, nei sistemi aromatici contenenti azoto, l'angolo di legame dell'atomo di azoto è minore di 120° .

TABELLA V.

Equazioni del piano medio, ottenute con un calcolo di minimi quadrati.

Le equazioni, nella forma $Ax + By + Cz = D$, dove x , y e z sono le coordinate frazionarie, sono state calcolate secondo il metodo di Schomaker, Waser, Marsh e Bergman [10], assegnando a tutti gli atomi peso 1.

	A	B	C	D
Molecola intera	1.5560	8.1412	3.4338	4.1179
Nucleo chinolinico	1.6266	8.3656	3.4097	4.1636

Deviazioni dal piano (in Å)

	Molecola intera	Nucleo chinolinico
Cl	—0.075	
N	0.002	—0.034
C(2)	0.023	—0.016
C(3)	0.061	0.037
C(4)	0.017	0.012
C(5)	—0.034	—0.013
C(6)	—0.020	0.005
C(7)	—0.014	—0.006
C(8)	0.053	0.041
C(9)	0.027	0.011
C(10)	—0.038	—0.037

La lunghezza del legame C—Cl (1.747 Å) differisce dal valore di 1.70 Å dato in « International Tables for X-ray Crystallography » [5] per la distanza tra cloro e atomo di carbonio aromatico in legame covalente, ma è in accordo

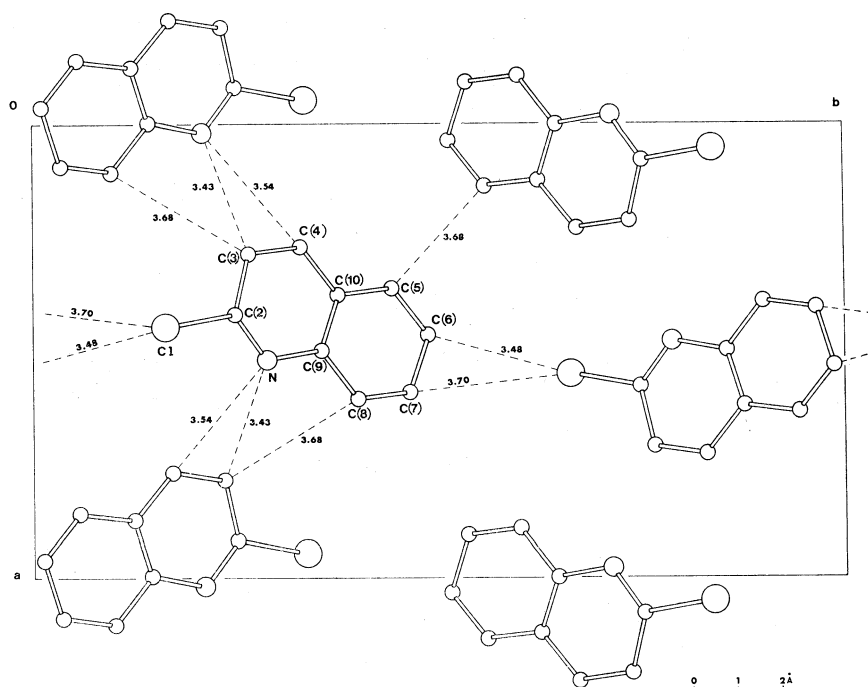


Fig. 2. – Proiezione [001] della cella unitaria.

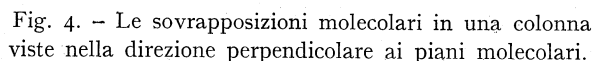
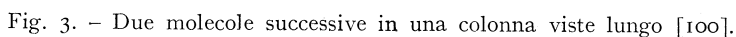
con i valori ottenuti in varie recenti determinazioni strutturali (Sakurai, Sundaralingam e Jeffrey [8] e Gafner ed Herbstein [9] hanno dato un riesame delle distanze di legame C—Cl) e corrisponde bene alla somma dei raggi covalenti del cloro e del carbonio in ibridizzazione sp^2 ; questo suggerisce che il legame C—Cl non dovrebbe presentare alcun carattere di doppio legame.

TABELLA VI.

Distanze intermolecolari laterali inferiori a 3.80 Å.

NC(3 ⁱⁱ)	3.43 Å
NC(4 ⁱⁱ)	3.54
C(5)C(5 ⁱⁱⁱ)	3.68
C(6)Cl ^{iv}	3.48
C(7)Cl ^{iv}	3.70
C(8)C(3 ⁱⁱ)	3.68

È interessante notare, a questo punto, che Bucci, Cecchi e Scrocco, nel loro studio della 2-Clorochinolina per mezzo dell'effetto Zeeman della risonanza quadrupolare di ^{35}Cl [1] hanno misurato un parametro di asimmetria



e quindi con un legame singolo su C(2) - C(3) e N—C(9) e troverebbero così spiegazione le distanze di legame N—C(2) relativamente corta e C(2)—C(3) e N—C(9) relativamente lunghe. In Tabella V sono date le equazioni del piano medio, ottenute con un calcolo di minimi quadrati, e gli spostamenti degli atomi dal piano, per l'intera molecola e per il nucleo chinolinico.

L'impacchettamento delle molecole nel cristallo è descritto dalle figg. 2 e 3. Le molecole sono disposte in colonne: molecole successive in ogni singola colonna sono correlate dalla traslazione c , con una distanza tra i piani molecolari di $3.43 \text{ \AA}$, in accordo col valore di $3.40 \text{ \AA}$ dato da Pauling [11] per lo spessore di una molecola aromatica. La fig. 4 mostra le sovrapposizioni molecolari in una colonna viste nella direzione perpendicolare ai piani molecolari. Le distanze minori di $3.60 \text{ \AA}$ tra gli atomi di molecole successive nella stessa colonna, sono date in fig. 3. In fig. 2 ed in Tabella VI sono date le distanze intermolecolari laterali, relative cioè a molecole appartenenti a colonne diverse, minori di $3.80 \text{ \AA}$. Nelle suddette figure e tabella, sono usate le seguenti soprascritte per indicare le diverse posizioni atomiche correlate per simmetria:

$$\begin{array}{llll}
 \text{i} & \text{atomo a} & x & y & z - 1 \\
 \text{ii} & \text{atomo a} & x + \frac{1}{2} & -y + \frac{1}{2} & -z + 1 \\
 \text{iii} & \text{atomo a} & -x + \frac{1}{2} & -y + 1 & z + \frac{1}{2} \\
 \text{iv} & \text{atomo a} & -x + 1 & y - \frac{1}{2} & -z + \frac{3}{2}
 \end{array}$$

Come mostrano chiaramente i valori riportati per le distanze intermolecolari, le interazioni sono esclusivamente del tipo di van der Waals; l'impacchettamento particolarmente compatto delle molecole nelle singole colonne, spiega bene la forma aciculare dei cristalli, con allungamento nella direzione dell'asse c .

TABELLA VII.

Angoli tra le direzioni dei legami C—Cl.

Angolo tra	Raggi X (-140°C)	Risonanza quadrupolare (25°C)
C(2)—Cl e C(2 ⁱⁱⁱ)—Cl ⁱⁱⁱ	49.5°	$50^\circ \pm 1^\circ$
C(2)—Cl e C(2 ⁱⁱ)—Cl ⁱⁱ	18.4°	$19^\circ \pm 1^\circ$
C(2)—Cl e C(2 ^{iv})—Cl ^{iv}	53.2°	$54^\circ \pm 1^\circ$

I valori degli angoli tra le direzioni dei legami C—Cl sono in ottimo accordo, come mostra la Tabella VII, con quelli determinati (a 25°C) mediante la risonanza di quadrupolo nucleare. Questo suggerisce che le orientazioni relative delle molecole non cambiano apprezzabilmente al variare della temperatura.

Tutti i calcoli sono stati eseguiti sul calcolatore elettronico I.B.M. 7090 installato presso il C.N.U.C.E. in Pisa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] BUCCI P., CECCHI P. e SCROCCO E., *Misura del parametro di asimmetria η e studio della struttura cristallina della 2-Clorochinolina mediante l'effetto Zeeman della risonanza di quadrupolo del ^{35}Cl* , « La Chimica e l'Industria », 43, 204 (1964).
- [2] MERLINO S., *La struttura della 2-Clorochinolina*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 34, 665 (1963).
- [3] BUSING W. R., MARTIN K. O. e LEVY H. A., *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program* ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.
- [4] CRUICKSHANK D. W. J., *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 32. Oxford: Pergamon Press 1961.
- [5] *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. III, p. 202 e p. 275. Birmingham: Kynoch Press 1962.
- [6] BUSING W. R., MARTIN K. O. e LEVY H. A., *ORFFE, A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- [7] HAMEKA H. F. e LIQUORI A. M., *Structure of heterocyclic molecules containing nitrogen. III. On the configuration of nitrogen in conjugated systems*, « Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch. Amsterdam », B 59, 242 (1956).
- [8] SAKURAI T., SUNDARALINGAM M. e JEFFREY G. A., *A nuclear quadrupole resonance and X-ray study of the crystal structure of 2,5-Dichloroaniline*, « Acta Cryst. », 16, 354 (1963).
- [9] GAFNER G. e HERBSTEIN F. H., *The Crystal and Molecular Structures of Overcrowded halogenated compounds. Part III: 1:4:5:8 Tetrachloronaphthalene*, « Acta Cryst. », 15, 1081 (1962).
- [10] SCHOMAKER V., WASER J., MARSH R. E. e BERGMAN G., *To fit a plane or a line to a set of points by least squares*, « Acta Cryst. », 12, 600 (1959).
- [11] PAULING L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell University Press 1960.