
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ATTILIO IMMIRZI, GIUSEPPE ALLEGRA

**Studi cristallografici sull'isomero trans del
peridrotrifenilene. - III. La struttura cristallina dei
composti di inclusione contenenti cicloesano e
diossano**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.3-4, p.
181-195.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_3-4_181_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.* — III. *La struttura cristallina dei composti di inclusione contenenti cicloesano e diossano* (*). Nota (**) di ATTILIO IMMIRZI e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — The rhombohedral unit cell dimensions of the PHTP adducts with cyclohexane ($a = b = 25.55$; $c = 43.02 \text{ \AA}$) and with dioxane ($a = b = 25.11$; $c = 28.68 \text{ \AA}$) suggest the presence of 9 and 6 PHTP superimposed molecules per c length respectively. The crystal structure of the cyclohexane adduct has been worked out completely; the space group is $R\bar{3}$. Its most unusual feature is the presence of stacks of PHTP molecules whose centres are helicoidally displaced from the trigonal axes of the structure (helix radius = 0.40 \AA ; 9 residues in 2 pitches). The cyclohexane molecules are arranged along the resulting channels at such levels as to be properly interlocked with the surrounding helices: 7 included molecules per c length are contained in each channel, with a more or less random orientation. The dioxane adduct contains PHTP helices of 6 residues in one pitch, and 5 dioxane molecules per c length in each channel; due to the analogy of its X-ray spectra with those corresponding to the previous adduct, the probable space group is still $R\bar{3}$.

Caratteristiche peculiari degli addotti in esame.

Tra i composti di inclusione dell'isomero *trans* del peridrotrifenilene (PHTP) [1-4], una classe che presenta alcune caratteristiche singolari è costituita dagli addotti con cicloesano e diossano. Tali composti sono caratterizzati da rapporti molecolari razionali PHTP/sostanze incluse, dedotti contemporaneamente dall'analisi roentgenografica e termogravimetrica, i quali sono rispettivamente uguali a $18/7$ e $12/5$; la struttura risultante è del tipo a canale, come per tutti i composti di inclusione precedentemente descritti. Tuttavia, a differenza degli altri casi, in cui si osserva la presenza di pile infinitamente estese di molecole di PHTP esattamente sovrapposte nella direzione dei loro assi trigonali, in questi casi le pile risultano distorte in modo tale che i centri delle molecole sono disposti lungo spirali regolari, di raggio $< 0,5 \text{ \AA}$, contenente 9 molecole in due spire e 6 molecole in una spira, rispettivamente nei due casi. L'impacchettamento allo stato cristallino in senso trasversale alle spirali è tuttavia molto simile nei due addotti.

Nel seguito del presente lavoro verranno riportate le considerazioni, fondate sull'esame della distribuzione dell'intensità roentgenografica diffratta, che ci hanno permesso di comprendere le caratteristiche essenziali delle due strutture; verranno inoltre riportati in dettaglio i risultati della risoluzione strutturale condotta sull'addotto PHTP-cicloesano.

(*) 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.

Dimensioni delle celle elementari e tipo di spiralizzazione esistente nella struttura dei due addotti.

Cristalli di forma pseudo-cilindrica allungata, ottenuti per lenta cristallizzazione da soluzioni di PHTP in cicloesano e diossano rispettivamente, sono stati esaminati ai raggi X colle ordinarie tecniche Weissenberg, con con radiazione Cu-K α . La simmetria della cella elementare è di tipo romboedrico in entrambi i casi; l'asse trigonale coincide con l'asse di allungamento dei cristalli.

TABELLA I.

Cella elementare degli addotti PHTP-cicloesano e diossano (assi esagonali).

PHTP-cicloesano	PHTP-diossano
$a = b = 25,55 \pm 0,10 \text{ \AA}$	$a = b = 25,11 \pm 0,10 \text{ \AA}$
$c = 43,02 \pm 0,20 \text{ \AA}$	$c = 28,68 \pm 0,15 \text{ \AA}$
$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
$V = 24300 \pm 200 \text{ \AA}^3$	$V = 15660 \pm 125 \text{ \AA}^3$
Gruppo spaziale $R\bar{3}$	Gruppo spaziale (probabile) $R\bar{3}$
$Z_{\text{PHTP}} = 54$	$Z_{\text{PHTP}} = 36$
$Z_{\text{cicl.}} = 21$	$Z_{\text{dioss.}} = 15$
$D_{\text{calc.}} = 1,02 \text{ g/cm}^3$	$D_{\text{calc.}} = 1,07 \text{ g/cm}^3$
$D_{\text{sp.}} = 1,04 \text{ g/cm}^3$	$D_{\text{sp.}} = 1,05 \text{ g/cm}^3$

I parametri delle celle elementari sono riportati in Tabella I. Gli assi a e b non differiscono molto nei due casi, mentre l'asse c risulta pari a 9 volte, e rispettivamente 6 volte, il valore di $4,78 \text{ \AA}$ riscontrato nel caso degli addotti della serie PHTP- n -eptano [3] e PHTP- CHCl_3 [4]. Il gruppo spaziale, che sulla base della simmetria delle riflessioni e delle estinzioni sistematiche osservate - corrispondenti alla relazione tra gli indici esagonali $-h + k + l \neq 3n$ - può essere R_3 o $R\bar{3}$, è risultato $R\bar{3}$ nel caso dell'addotto con cicloesano, in seguito al raffinamento strutturale; riteniamo pertanto che, date le analogie osservate tra i due addotti anche a proposito della distribuzione delle intensità, lo stesso gruppo spaziale debba essere attribuito all'addotto con diossano.

Per il composto PHTP-cicloesano sono stati collezionati, con la usuale tecnica dei film multipli e misura visuale delle intensità, le zone di riflessioni (hkl) con $l = 0, 2, 7, 9, 11$; le zone intermedie non collezionate corrispondono a intensità non osservabili neppure in spettri a lunga esposizione. Data la notevole quantità di radiazione diffusa osservata sui fotogrammi, e l'assenza di riflessioni con $d < 1,1 \text{ \AA}$, la struttura deve certa-

mente essere caratterizzata da un valore alquanto elevato ($> 5 \text{ \AA}^2$) del fattore termico medio, come è stato successivamente dimostrato dai calcoli. Sono state misurate le intensità di 198 riflessioni su un totale di 604 possibili con $d < 1,1 \text{ \AA}$. L'alto numero di riflessi non osservati è in relazione con la debole intensità media dei riflessi con $l = 2, 7, 11$.

Lo spettro di cristallo rotante attorno all'asse trigonale, per l'addotto con cicloesano, è mostrato in fig. 1. Si osserva la presenza di una serie di strati molto intensi equidistanti di indici l multipli di 9, che sono affiancati simmetricamente da entrambi i lati da uno strato più debole. Nel caso dell'addotto con diossano, si ha una distribuzione analoga, dove gli strati di

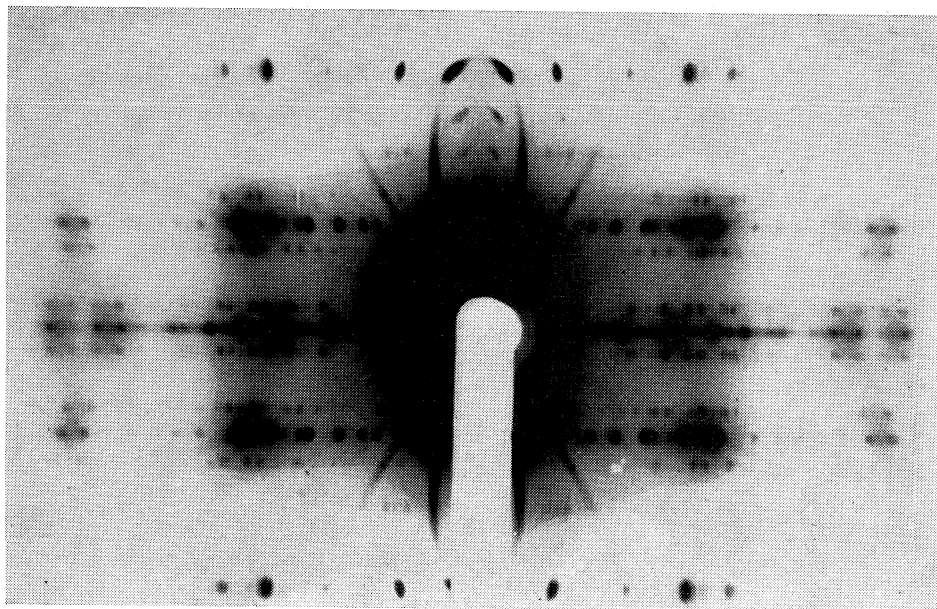


Fig. 1. - Spettro di cristallo rotante dell'addotto PHTP-cicloesano attorno all'asse cristallo cristallografico c (camera cilindrica, radiazione $\text{Cu-K}\alpha$).

forte intensità hanno indice l multiplo di 6. Nei due casi, gli strati più deboli corrispondono, rispettivamente, agli indici $l = 9n \pm 2$ e $l = 6n \pm 1$. L'addotto con cicloesano rivela inoltre intensità relativamente forti, e accentrate nella zona meridionale sugli strati con $l = 7$ e 14 : attribuendo tali effetti alle molecole incluse, se ne deduce che esse sono presenti appunto in numero di 7 per ogni canale, in una lunghezza pari all'asse di ripetizione c (vedi Tabella I). Del tutto analogamente sono stati attribuiti alle molecole incluse di diossano gli effetti di diffrazione nella zona meridionale sugli strati con $l = 5$ e 10 ; l'intervallo medio di ripetizione tra due successive molecole di cicloesano e di diossano è stato conseguentemente valutato in $6,14$ e $5,69 \text{ \AA}$ rispettivamente, e la differenza deve essere essenzialmente messa in relazione col minore raggio di Van der Waals dell'atomo di ossigeno ($\sim 1,4 \text{ \AA}$) rispetto a quello ordinaria-

mente accettato per il gruppo metilenico ($\sim 2,0 \text{ \AA}$). Tuttavia, tale differenza può essere spiegata solo se si ammette che i piani medi delle molecole non siano ortogonali agli assi dei canali, ma inclinati rispetto ad essi. L'intervallo di ripetizione nel caso dell'addotto con benzolo ($6,31 \text{ \AA}$) è maggiore di quello osservato per il cicloesano; ciò è probabilmente da mettere in relazione con un orientamento del piano dell'anello aromatico più inclinato rispetto all'asse.

Abbiamo a questo punto fatto l'ipotesi che, a parte i contributi alla diffrazione delle molecole incluse testè discussi, le altre caratteristiche degli spettri di cristallo rotante andassero essenzialmente attribuiti alle molecole di PHTP. Abbiamo osservato che l'andamento caratteristico della distribuzione delle intensità sui vari strati (strati intènsi, affiancati da strati satelliti, che si ripetono a intervalli regolari), è tipico delle strutture che contengono unità ripetentisi lungo spirali [5, 6]; ricordiamo a questo proposito le osservazioni fatte su molti polimeri cristallini [7]. In particolare, consideriamo una spirale di raggio r , costituita da una successione regolare di punti materiali il cui fattore di diffrazione sia unitario, e sia c il suo periodo di ripetizione lungo l'asse. Se il passo della spirale è P e il periodo di ripetizione lungo l'asse per ogni punto materiale è p , l'intensità integrale di diffrazione in corrispondenza delle coordinate reciproche radiale ($R, \text{\AA}^{-1}$) e meridionale ($\zeta = l/c \text{\AA}^{-1}$ con l intero) è data da:

$$(1) \quad I(R, \zeta) = \sum_n J_n^2(2\pi rR)$$

dove la sommatoria va estesa solo alle funzioni di Bessel J_n il cui indice n soddisfa alla relazione:

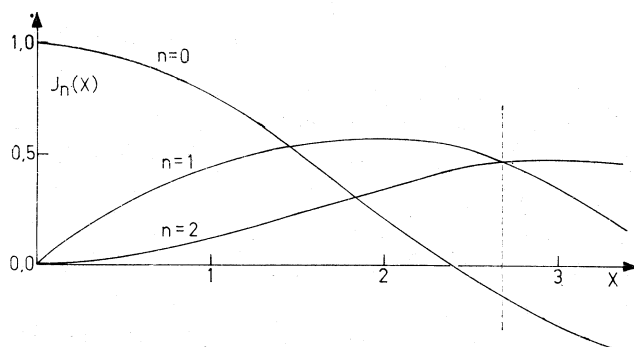
$$(2) \quad \zeta = \frac{l}{c} = \frac{n}{P} + \frac{m}{p}$$

in cui m è un numero intero arbitrario.

Se consideriamo, per fissare le idee, una spirale contenente 9 punti materiali in due passi ($\frac{c}{P} = 2, \frac{c}{p} = 9$), la relazione (2) diviene:

$$(3) \quad l = 2n + 9m.$$

Supponiamo che il raggio r della spirale sia piccolo, ad esempio $< 0,5 \text{ \AA}$, e che l'intensità diffratta sia osservabile solo fino a valori di $R \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$. In tal caso l'argomento delle funzioni di Bessel non può superare il valore di circa 2,7 unità; come si può dedurre dalla fig. 2, entro tale limite il valore medio quadratico delle funzioni di Bessel diminuisce rapidamente nell'ordine $J_0^2(x) \gg J_1^2(x) \gg J_2^2(x) \dots$. Va inoltre tenuto presente che l'effetto del fattore termico tende a rendere ancora più rapida tale diminuzione; in pratica, perciò solo sugli strati il cui indice l corrisponde a indici di Bessel pari a zero e a 1 sarà da attendersi una apprezzabile intensità di diffrazione; dalla Tabella II si può osservare come tali strati abbiano indici 0, 9, 18... ($n = 0$); 2, 7, 11, 16, 20... ($n = 1$), in accordo colle osservazioni sopra riportate.

Fig. 2. - Andamento delle funzioni di Bessel $J_0(x)$ ($n = 0, 1, 2$).

La linea tratteggiata limita l'effettivo campo di variabilità dell'argomento.

Le precedenti conclusioni valgono ancora se sostituiamo ai *punti materiali* disposti lungo la spirale, i *baricentri di altrettante molecole* di PHTP, se esse si succedono per traslazione semplice. In tal caso, infatti la pila spirale che ne risulta è da considerarsi come la *convoluzione* tra la spirale di punti e la molecola, e la sua trasformata di Fourier è il *prodotto* tra la trasformata della spirale e quella della molecola [8]. Poiché quest'ultima è certamente una funzione continua, la distribuzione dell'intensità sui vari strati sarà prevalentemente determinata dalla trasformata della spirale di punti.

TABELLA II.

Valore minimo degli indici n delle funzioni di Bessel J_n consentiti sugli strati con indice l variabile, secondo la formula 3.

l	n
0 (+ 9m)	0
1 »	4
2 »	1
3 »	3
4 »	2
5 »	2
6 »	3
7 »	1
8 »	4
9 »	0

Infine, per ciò che concerne l'impacchettamento tra le pile, esso dovrebbe dar luogo ad effetti di interferenza tali da non modificare essenzialmente le conclusioni sopra riportate circa l'andamento generale dell'intensità diffratta.

Risoluzione della struttura. Accordo fra fattori di struttura osservati e calcolati.

Abbiamo pertanto condotto il seguito della nostra analisi ricercando in tentativi successivi i parametri strutturali indipendenti, atti a fornire il miglior accordo coi dati sperimentali, sulla base di una disposizione delle molecole lungo una spirale regolare contenente 9 residui in due passi. Assumendo in via di ipotesi che il gruppo spaziale sia $R\bar{3}$, l'unità strutturale indipendente è costituita da 3 molecole di PHTP e 3,5 molecole di cicloesano, per un totale di ben 75 atomi di carbonio indipendenti, salvo un eventuale aumento di questo numero dovuto alla presenza di vicarianza statistica nella cella. Abbiamo però potuto utilizzare questi criteri semplificativi: la geometria molecolare è nota *a priori* e i baricentri delle molecole di PHTP debbono succedersi lungo una spirale regolare di piccolo raggio, il cui asse coincide con un asse cristallografico 3_1 (o 3_2); i relativi parametri strutturali indipendenti sono (vedi fig. 3):

- a) la coordinata frazionale z del baricentro di una delle molecole;
- b) l'angolo di rotazione ϑ di un asse binario della stessa molecola rispetto agli assi della cella;
- c) l'angolo η che definisce la posizione del baricentro della molecola rispetto agli assi a e b ;
- d) il raggio r della spirale;
- e) la configurazione assoluta R oppure S della molecola [9] assunto un dato segno, ad esempio sinistrorso, per la spirale.

Dato che la lunghezza dell'asse di ripetizione c (vedi Tabella I) è un multiplo esatto del valore determinato nei composti di inclusione precedentemente descritti [3, 4], il piano medio della molecola è stato assunto anche in questo caso perpendicolare all'asse c . Analogamente, il parametro z è stato determinato in base all'esigenza di disporre le molecole di due spirali adiacenti a quote z esattamente intercalate; anche questa condizione si verifica negli altri addotti [1-4]. È stato così assunto $z = -0,250$.

Per quanto concerne le molecole di cicloesano, esse sono disposte su assi cristallografici di simmetria ternaria, che tuttavia, per quanto detto sopra non coincidono con l'asse ternario molecolare. In pratica, abbiamo assimilato ciascuna molecola di cicloesano ad una distribuzione sferica omogenea della densità elettronica di raggio 1,48 Å (distanza del centro di ciascun atomo di carbonio della molecola). I centri delle molecole sono stati disposti a $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 1/7)$, $(0, 0, 2/7)$, \dots e così via. Tale disposizione consente di rispettare i centri di simmetria a $(0, 0, 0)$ e $(0, 0, 1/2)$ e, nello stesso tempo, spaziare egualmente le molecole, lungo ciascun canale.

Numerosi calcoli di fattori di struttura sono stati eseguiti, per ricercare i valori *optimum* dei parametri strutturali. Il raggio r delle spirali di molecole di PHTP è stato determinato in base all'accordo tra dati calcolati e osservati particolarmente sugli strati con $l = 0$ e 9. Gli angoli ϑ ed η , che definiscono l'orientamento delle molecole di PHTP, sono stati raffinati mediante calcoli di tentativo su tutti gli strati reciproci osservati.

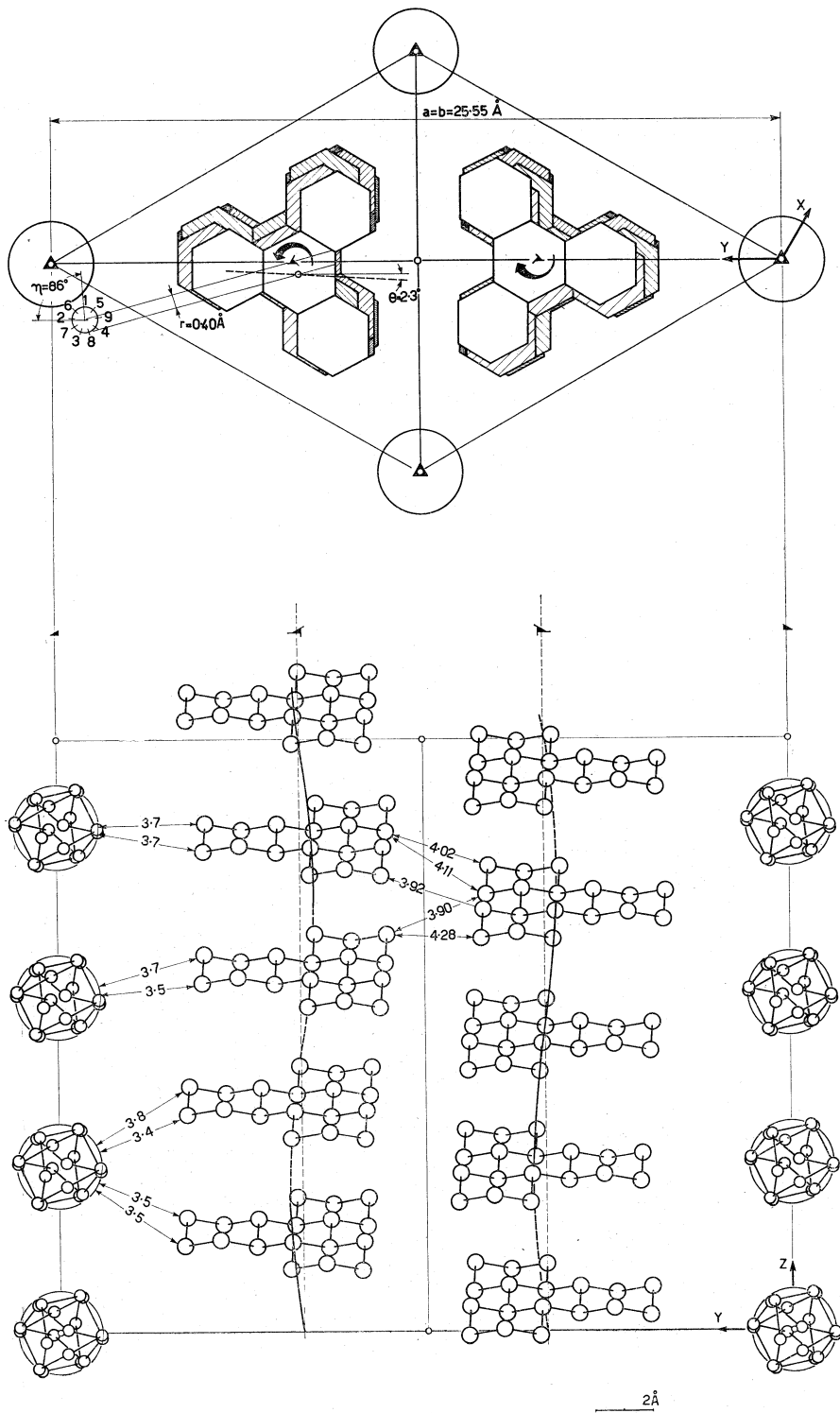


Fig. 3. - Impacchettamento molecolare dell'addotto PHPT-cicloesano.

In alto la vista della struttura lungo l'asse trigonale z ; per maggior chiarezza, le molecole di PHPT sono rappresentate come oggetti opachi e sono stati indicati solo i legami C-C mentre le molecole di cicloesano sono rappresentate con cerchi. Sono inoltre rappresentati i parametri θ , η , r che caratterizzano la orientazione delle molecole di PHPT nella cella. I punti numerati sul piccolo cerchio a sinistra corrispondono ai centri delle molecole a differenti quote z : $1 \equiv (-1/4)$, $2 \equiv (-1/4 + 1/9)$, $3 \equiv (-1/4 + 2/9)$, ... ecc. In basso, vista assometrica della struttura. Gli atomi di idrogeno sono omessi. È rappresentata, in ogni sito, solo una delle due molecole enantiomorfe possibili. È messa in evidenza l'elica $9/2$ che passa per i centri delle molecole di PHPT. Le molecole di cicloesano sono rappresentate in tre possibili posizioni simmetriche.

Per quanto concerne la configurazione assoluta delle molecole presenti in una data spirale, il migliore accordo è stato ottenuto ammettendo la presenza egualmente probabile di molecole enantiomorfe in ogni sito cristallino; le due molecole R ed S si corrispondono localmente mediante un piano di simmetria che coincide col loro piano medio, in tutta analogia col caso degli addotti con idrocarburi lineari [3] e con CHCl_3 [4]. In Tabella III sono riportati i fattori di struttura osservati e calcolati per i riflessi più significativi nei 3 casi possibili, che corrispondono rispettivamente alla presenza nell'unità asimmetrica di molecole R, di molecole S e del 50% di molecole dell'uno e dell'altro tipo, assunto l'orientamento sinistrorso per la spirale di riferimento.

TABELLA III.

Confronto dei fattori di struttura osservati e calcolati relativamente ai tre casi (spirale sinistrorsa).

A) Molecole di configurazione assoluta R [9]; B) Molecole di configurazione assoluta S;
C) Molecole R ed S vicarianti in ciascun sito (ipotesi definitivamente accettata).

h k l	$F_{\text{oss.}}$	$F_{\text{calc. A}}$	$F_{\text{calc. B}}$	$F_{\text{calc. C}}$
5 2 9	230	306	— 6	201
8 2 9	216	—294	— 90	—171
3 3 9	201	369	306	228
9 3 9	79	135	27	87
2 5 9	177	— 36	—297	183
3 6 9	118	—102	—285	—153
1 7 9	256	63	342	210
2 8 9	389	—141	—531	—330
1 10 9	435	153	618	402
8 0 11	201	288	30	159
11 0 11	205	456	66	264
2 6 11	74	12	120	60
3 7 11	107	— 27	—123	— 57
4 8 11	91	18	123	66
2 9 11	141	33	240	123
0 10 11	402	— 87	—600	336
11 11 11	35	24	153	93
10 $\bar{1}$ 11	241	300	42	171
11 $\bar{3}$ 11	80	204	36	90

L'indice di disaccordo globale (R) fra fattori di struttura osservati e calcolati è alla fine risultato pari a 0,17, sulle 198 riflessioni indipendenti osservate. In Tabella IV sono riportati i parametri strutturali definitivi ed in Tabella V i fattori di struttura osservati e calcolati. Sugli strati con $l \neq 9n$ e

$9n \pm 2$, i fattori di struttura calcolati, non riportati in Tabella, sono in ogni caso inferiori al minimo osservabile, in accordo con le previsioni esposte nel precedente capitolo.

TABELLA IV.

Parametri strutturali definitivi.

PHTP - Valori finali delle grandezze r, ϑ, η (vedi fig. 3) $r = 0,40 \text{ \AA}$, $\vartheta = 2,1^\circ$, $\eta = 86^\circ$. Coordinate frazionali dei baricentri B (1), B (2) e B (3) delle tre molecole indipendenti e degli atomi di carbonio della molecola 1: considerata la vicinanza statistica, il calcolo è stato quindi eseguito per 108 atomi di carbonio indipendenti. I 180 atomi di idrogeno sono stati collocati nelle posizioni attese ($d_{C=H} = 1,08 \text{ \AA}$).

	x/a	y/b	z/c
B (1)	0,0184	0,6747	— 0,2500
B (2)	0,0044	0,6844	— 0,3611
B (3)	— 0,0168	0,6647	— 0,4722
C (1)	0,0528	0,8420	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (2)	0,0890	0,8067	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (3)	0,0537	0,7407	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (4)	0,0844	0,7054	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (5)	0,1504	0,7361	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (6)	0,1811	0,7008	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (7)	0,1458	0,6348	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (8)	0,0798	0,6041	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (9)	0,0491	0,6394	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (10)	— 0,0168	0,6087	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (11)	— 0,0521	0,5427	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (12)	— 0,1181	0,5120	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (13)	— 0,1488	0,5473	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (14)	— 0,1135	0,6133	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (15)	— 0,0475	0,6440	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (16)	— 0,0122	0,7100	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (17)	— 0,0430	0,7430	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)
C (18)	— 0,0077	0,8113	— 0,2500 \pm 0,0059 (*)

CICLOESANO.

La molecola, assunta nella sua conformazione più stabile (« a sedia »), è stata assimilata ad una distribuzione sferica costituita da:

- 6 atomi di carbonio ad un raggio di 1,481 \AA ;
- 6 atomi di idrogeno (assiali) ad un raggio di 1,975 \AA ;
- 6 atomi di idrogeno (equatoriali) ad un raggio di 2,540 \AA .

FATTORE TERMICO MEDIO DELLA STRUTTURA $B = 8,82 \text{ \AA}^2$.

(*) I due valori riportati per z/c corrispondono alle due possibilità della configurazione assoluta della molecola (R, S).

TABELLA V.

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

Le riflessioni non osservate sono indicate con un asterisco.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
0	0	0	*****	8460	4	10	0	56	— 15	10	5	2	* 47	— 47
3	0	0	702	943	7	10	0	* 22	33	13	5	2	* 53	— 46
6	0	0	203	160	10	10	0	64	— 51	16	5	2	* 58	— 11
9	0	0	887	—858	2	11	0	103	— 98	2	6	2	* 105	—103
12	0	0	236	—238	5	11	0	* 22	5	5	6	2	* 38	36
15	0	0	47	36	8	11	0	88	48	8	6	2	* 44	— 50
18	0	0	* 25	— 11	11	11	0	* 26	— 12	11	6	2	* 51	29
1	1	0	551	—648	3	12	0	* 21	32	14	6	2	* 57	0
4	1	0	904	976	6	12	0	* 23	— 19	0	7	2	* 31	— 37
7	1	0	100	—146	9	12	0	44	23	3	7	2	* 35	24
10	1	0	235	250	1	13	0	36	— 25	6	7	2	* 41	— 38
13	1	0	114	— 75	4	13	0	* 23	— 2	9	7	2	* 48	122
16	1	0	* 24	— 19	7	13	0	* 25	9	12	7	2	* 55	—111
2	2	0	432	—484	2	14	0	* 23	23	1	8	2	* 479	—354
5	2	0	256	223	5	14	0	* 25	— 1	4	8	2	* 40	14
8	2	0	49	76	8	14	0	* 26	7	7	8	2	* 46	— 78
11	2	0	* 19	37	3	15	0	* 24	9	10	8	2	180	210
14	2	0	* 23	20	6	15	0	* 26	— 1	13	8	2	* 58	118
17	2	0	* 26	4	1	16	0	* 24	— 3	2	9	2	* 417	331
3	3	0	* 11	— 72	4	16	0	* 26	— 1	5	9	2	* 44	5
6	3	0	142	149	2	17	0	* 26	10	8	9	2	* 51	— 58
9	3	0	80	— 39	2	0	2	* 16	— 15	11	9	2	* 56	—153
12	3	0	* 21	11	5	0	2	* 26	21	3	10	2	* 43	18
15	3	0	* 24	— 1	8	0	2	* 33	— 9	6	10	2	* 49	— 19
1	4	0	874	813	11	0	2	* 41	25	9	10	2	105	—106
4	4	0	492	—487	14	0	2	* 49	— 50	12	10	2	* 58	— 71
7	4	0	70	66	17	0	2	* 55	— 2	0	10	2	* 38	— 35
10	4	0	* 19	4	0	1	2	* 12	25	1	11	2	319	—283
13	4	0	62	56	3	1	2	73	— 94	4	11	2	* 47	13
16	4	0	* 26	1	6	1	2	* 29	37	7	11	2	* 52	20
2	5	0	256	211	9	1	2	331	304	10	11	2	* 94	176
5	5	0	195	—155	12	1	2	* 50	94	2	12	2	* 46	— 37
8	5	0	31	— 50	15	1	2	* 51	7	5	12	2	* 51	62
11	5	0	* 22	— 4	18	1	2	* 58	32	8	12	2	* 57	— 24
14	5	0	* 25	— 8	1	2	2	208	190	0	13	2	* 46	— 46
3	6	0	37	15	4	2	2	43	— 65	3	13	2	* 51	63
6	6	0	39	67	7	2	2	55	— 28	6	13	2	* 55	— 43
9	6	0	91	— 62	10	2	2	133	—137	9	13	2	* 58	38
12	6	0	85	23	13	2	2	* 49	55	1	14	2	* 50	32
15	6	0	* 26	— 3	16	2	2	* 56	16	4	14	2	* 54	0
1	7	0	69	12	2	3	2	373	273	7	14	2	* 58	— 26
4	7	0	128	100	5	3	2	204	—211	2	15	2	* 53	— 46
7	7	0	87	— 57	8	3	2	98	106	5	15	2	* 57	2
10	7	0	63	— 46	11	3	2	* 46	— 12	0	16	2	* 53	— 30
13	7	0	61	— 14	14	3	2	* 52	20	3	16	2	* 57	24
2	8	0	270	252	17	3	2	* 58	0	1	17	2	* 57	— 27
5	8	0	107	—100	0	4	2	* 23	24	4	17	2	* 58	— 7
8	8	0	51	100	3	4	2	73	61	2	18	2	* 58	51
11	8	0	154	— 63	6	4	2	* 35	— 73	0	19	2	* 58	— 8
14	8	0	* 26	2	9	4	2	* 42	— 62	1	— 1	2	* 12	25
3	9	0	316	—215	12	4	2	* 49	— 18	4	— 1	2	* 21	35
6	9	0	61	— 36	15	4	2	* 56	0	7	— 1	2	* 29	— 12
9	9	0	173	116	1	5	2	* 28	— 4	10	— 1	2	454	—461
12	9	0	149	58	4	5	2	* 89	98	13	— 1	2	77	—115
1	10	0	328	316	7	5	2	* 39	60	16	— 1	2	* 51	28

Segue: TABELLA V.

<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
19	-1	2	* 58	- 56	17	-15	2	* 53	34	10	9	7	184	-220
3	-2	2	160	-179	20	-15	2	* 57	- 14	13	9	7	* 46	- 73
6	-2	2	* 27	64	19	-16	2	* 57	- 2	2	10	7	* 34	88
9	-2	2	145	126	18	-17	2	* 57	18	5	10	7	* 38	- 13
12	-2	2	244	262	21	-17	2	* 58	- 1	8	10	7	* 43	- 39
15	-2	2	* 49	- 77	20	-18	2	* 58	- 12	11	10	7	* 46	- 9
18	-2	2	* 56	- 10	4	0	7	286	295	0	11	7	344	-371
5	-3	2	320	-296	7	0	7	* 26	2	3	11	7	* 36	- 10
8	-3	2	106	197	10	0	7	369	430	6	11	7	* 41	- 15
11	-3	2	* 38	-102	13	0	7	* 37	31	9	11	7	122	143
14	-3	2	* 46	60	16	0	7	* 43	- 24	1	12	7	* 36	25
17	-3	2	* 52	54	2	1	7	329	269	4	12	7	* 40	- 17
20	-3	2	* 58	5	5	1	7	59	44	7	12	7	* 44	42
7	-4	2	80	- 47	8	1	7	135	- 78	10	12	7	* 46	- 60
10	-4	2	* 35	42	11	1	7	102	- 64	2	13	7	* 39	44
13	-4	2	* 42	37	14	1	7	69	82	5	13	7	* 43	- 28
16	-4	2	* 49	- 1	17	1	7	* 45	19	8	13	7	* 46	24
19	-4	2	* 56	- 4	3	2	7	198	158	0	14	7	* 39	31
6	-5	2	* 28	5	6	2	7	96	- 79	3	14	7	* 43	22
9	-5	2	130	-134	9	2	7	113	- 93	6	14	7	* 46	- 16
12	-5	2	* 39	- 34	12	2	7	* 38	- 31	1	15	7	* 42	- 26
15	-5	2	* 47	8	15	2	7	* 43	- 10	4	15	7	* 45	- 11
18	-5	2	* 53	40	18	2	7	* 46	- 7	2	16	7	* 44	25
21	-5	2	* 58	- 1	1	3	7	458	384	5	16	7	* 46	- 4
8	-6	2	152	168	4	3	7	47	- 59	0	17	7	* 44	- 5
11	-6	2	* 38	- 49	7	3	7	45	- 45	3	17	7	* 46	- 25
14	-6	2	* 44	16	10	3	7	* 35	- 6	1	18	7	* 46	26
17	-6	2	* 51	- 95	13	3	7	* 40	5	3	-1	7	354	306
20	-6	2	* 57	- 14	16	3	7	* 46	0	6	-1	7	59	46
10	-7	2	* 35	28	2	4	7	54	28	9	-1	7	177	-168
13	-7	2	* 41	9	5	4	7	* 27	54	12	-1	7	123	-136
16	-7	2	* 48	- 61	8	4	7	118	-108	15	-1	7	* 40	40
19	-7	2	* 55	47	11	4	7	* 38	- 20	18	-1	7	* 45	- 9
9	-8	2	355	281	14	4	7	* 43	- 54	5	-2	7	188	183
12	-8	2	* 40	- 61	17	4	7	* 46	- 1	8	-2	7	112	-111
15	-8	2	77	73	0	5	7	63	31	11	-2	7	* 207	-191
18	-8	2	123	- 96	3	5	7	* 26	9	14	-2	7	* 38	- 64
21	-8	2	* 58	- 8	6	5	7	* 30	82	17	-2	7	* 43	- 19
11	-9	2	275	-188	9	5	7	* 35	- 38	20	-2	7	* 46	- 32
14	-9	2	* 40	125	12	5	7	* 41	25	4	-3	7	452	406
17	-9	2	98	111	15	5	7	* 46	- 16	7	-3	7	50	- 54
20	-9	2	94	60	1	6	7	62	- 67	10	-3	7	* 30	43
13	-10	2	* 43	39	4	6	7	* 95	- 68	13	-3	7	* 35	53
16	-10	2	* 49	- 59	7	6	7	* 34	- 14	16	-3	7	* 40	- 39
19	-10	2	132	156	10	6	7	* 39	12	19	-3	7	* 46	4
22	-10	2	* 58	22	13	6	7	* 44	- 5	6	-4	7	35	9
12	-11	2	256	214	2	7	7	* 28	76	9	-4	7	* 27	72
15	-11	2	* 47	12	5	7	7	151	-124	12	-4	7	127	-109
18	-11	2	190	-141	8	7	7	71	125	15	-4	7	* 38	25
21	-11	2	207	-232	11	7	7	* 43	- 10	18	-4	7	* 43	10
14	-12	2	* 46	58	14	7	7	* 46	33	21	-4	7	* 46	- 9
17	-12	2	* 51	- 93	0	8	7	261	-255	8	-5	7	* 26	1
20	-12	2	136	115	3	8	7	198	-155	11	-5	7	* 30	78
16	-13	2	* 51	9	6	8	7	49	- 28	14	-5	7	* 35	14
19	-13	2	* 55	59	9	8	7	* 40	32	17	-5	7	* 41	20
22	-13	2	* 58	35	12	8	7	147	162	20	-5	7	* 46	- 1
15	-14	2	* 50	- 15	1	9	7	187	199	7	-6	7	84	-102
18	-14	2	* 54	19	4	9	7	* 35	22	10	-6	7	95	-100
21	-14	2	* 58	- 22	7	9	7	* 39	8	13	-6	7	* 14	- 18

Segue: TABELLA V.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F ₀	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F ₀	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F ₀	F _c
16	-6	7	* 39	46	4	4	9	17	- 34	6	I	II	* 29	69
19	-6	7	* 44	40	7	4	9	116	-128	9	I	II	155	-167
9	-7	7	* 28	42	10	4	9	* 21	- 11	12	I	II	* 42	9
12	-7	7	113	-105	13	4	9	* 25	- 1	15	I	II	* 49	50
15	-7	7	* 37	77	16	4	9	* 27	2	18	I	II	* 53	- 8
18	-7	7	* 43	- 70	2	5	9	177	185	1	2	II	112	45
21	-7	7	* 46	12	5	5	9	100	110	4	2	II	* 27	36
11	-8	7	75	- 13	8	5	9	* 20	0	7	2	II	* 57	- 57
14	-8	7	86	- 82	11	5	9	27	- 34	10	2	II	* 39	0
17	-8	7	56	14	14	5	9	* 27	- 15	13	2	II	* 46	- 34
20	-8	7	* 45	43	3	6	9	118	-156	16	2	II	* 51	- 14
10	-9	7	132	190	6	6	9	100	97	2	3	II	* 24	- 19
13	-9	7	* 35	- 1	9	6	9	84	- 73	5	3	II	* 30	- 19
16	-9	7	* 39	- 31	12	6	9	102	32	8	3	II	* 37	- 12
19	-9	7	152	-174	15	6	9	* 27	- 6	11	3	II	* 43	- 13
12	-10	7	* 34	- 15	1	7	9	256	217	14	3	II	* 49	4
15	-10	7	* 38	21	4	7	9	33	- 60	17	3	II	* 53	- 1
18	-10	7	* 43	25	7	7	9	70	69	0	4	II	85	- 74
21	-10	7	* 46	25	10	7	9	58	- 18	3	4	II	* 28	49
14	-11	7	* 36	12	13	7	9	74	- 23	6	4	II	* 34	45
17	-11	7	* 41	20	2	8	9	393	-341	9	4	II	* 41	- 8
20	-11	7	188	226	5	8	9	* 20	- 4	12	4	II	* 46	- 43
13	-12	7	* 36	- 16	8	8	9	* 23	19	15	4	II	* 51	- 22
16	-12	7	* 40	55	11	8	9	131	83	1	5	II	* 28	- 4
19	-12	7	* 44	- 86	14	8	9	* 27	5	4	5	II	79	- 76
22	-12	7	* 46	- 98	3	9	9	34	53	7	5	II	* 38	60
15	-13	7	* 39	43	6	9	9	* 22	- 13	10	5	II	* 44	- 18
18	-13	7	* 43	- 70	9	9	9	* 25	- 8	13	5	II	* 50	59
21	-13	7	* 46	11	12	9	9	* 27	- 0	16	5	II	* 53	- 15
17	-14	7	* 43	- 4	1	10	9	436	420	2	6	II	65	61
20	-14	7	* 46	2	4	10	9	* 21	- 11	5	6	II	93	- 80
16	-15	7	* 42	- 60	7	10	9	* 23	- 5	8	6	II	* 42	60
19	-15	7	* 45	27	10	10	9	137	- 74	11	6	II	* 48	- 15
18	-16	7	* 44	18	2	11	9	69	- 71	14	6	II	* 51	- 1
21	-16	7	* 46	18	5	11	9	* 23	- 22	0	7	II	* 30	- 18
20	-17	7	* 46	2	8	11	9	* 29	22	3	7	II	94	- 58
19	-18	7	* 46	10	11	11	9	* 27	16	6	7	II	* 40	3
3	0	9	83	97	3	12	9	58	- 49	9	7	II	* 45	25
6	0	9	27	- 30	6	12	9	* 25	38	12	7	II	87	72
9	0	9	* 18	- 8	9	12	9	* 30	- 5	1	8	II	116	98
15	0	9	* 25	- 21	1	13	9	* 23	4	4	8	II	81	69
18	0	9	* 27	- 3	4	13	9	* 25	0	7	8	II	* 43	- 64
4	1	9	75	100	7	13	9	* 27	2	10	8	II	* 49	- 18
7	1	9	209	178	2	14	9	34	37	13	8	II	* 52	- 9
10	1	9	319	299	5	14	9	* 27	- 7	2	9	II	124	129
13	1	9	* 23	13	8	14	9	* 31	0	5	9	II	* 42	- 17
16	1	9	* 26	2	3	15	9	* 26	- 13	8	9	II	* 47	- 11
2	2	9	573	-633	6	15	9	* 27	- 1	11	9	II	146	-186
5	2	9	231	205	1	16	9	* 26	- 1	0	10	II	354	-351
8	2	9	216	-176	4	16	9	* 27	1	3	10	II	* 41	- 49
11	2	9	* 21	- 17	2	17	9	* 27	- 6	6	10	II	* 46	- 37
14	2	9	* 25	23	2	0	II	152	-184	9	10	II	149	144
17	2	9	* 27	1	5	0	II	* 27	40	12	10	II	* 53	82
3	3	9	201	232	8	0	II	177	163	1	11	II	* 41	97
6	3	9	119	-143	11	0	II	251	277	4	11	II	* 44	- 21
9	3	9	79	91	14	0	II	* 46	- 25	7	11	II	* 49	59
12	3	9	* 23	- 6	17	0	II	* 51	5	10	11	II	* 52	- 20
15	3	9	* 26	3	0	I	II	* 16	191	2	12	II	* 44	49
1	4	9	139	143	3	I	II	99	-117	5	12	II	* 48	- 14

Segue: TABELLA V.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _o	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _o	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F</i> _o	<i>F</i> _c
8	12	11	* 51	— 35	8	—3	11	* 30	— 24	21	—8	11	* 52	— 20
0	13	11	* 43	— 27	11	—3	11	70	95	11	—9	11	* 37	50
3	13	11	* 47	33	14	—3	11	* 43	5	14	—9	11	* 42	25
6	13	11	* 50	— 32	17	—3	11	* 49	— 16	17	—9	11	* 47	— 25
9	13	11	* 53	17	20	—3	11	* 53	20	20	—9	11	117	—117
1	14	11	* 47	— 32	7	—4	11	* 28	52	13	—10	11	* 41	— 2
4	14	11	* 50	— 7	10	—4	11	* 34	23	16	—10	11	* 46	— 10
7	14	11	* 53	— 10	13	—4	11	* 41	— 26	19	—10	11	220	183
2	15	11	* 50	17	16	—4	11	* 46	16	22	—10	11	* 53	50
5	15	11	* 52	1	19	—4	11	* 51	9	12	—11	11	* 41	42
0	16	11	* 49	20	6	—5	11	* 28	— 3	15	—11	11	* 44	16
3	16	11	* 51	— 8	9	—5	11	68	— 63	18	—11	11	* 49	9
1	17	11	* 51	2	12	—5	11	65	76	21	—11	11	* 52	6
4	17	11	* 53	7	15	—5	11	* 44	9	14	—12	11	* 44	23
2	18	11	* 53	26	18	—5	11	* 50	— 25	17	—12	11	* 48	— 19
0	19	11	* 53	— 49	21	—5	11	* 53	3	20	—12	11	133	—134
4	—1	11	84	—100	8	—6	11	* 31	37	16	—13	11	* 47	— 3
7	—1	11	* 29	43	11	—6	11	107	— 83	19	—13	11	* 50	5
10	—1	11	212	—177	14	—6	11	* 42	17	22	—23	11	* 53	62
13	—1	11	* 42	— 24	17	—6	11	* 48	13	15	—14	11	* 47	— 65
16	—1	11	* 49	23	20	—6	11	* 51	14	18	—14	11	* 50	46
19	—1	11	* 53	— 22	10	—7	11	* 35	8	21	—14	11	* 53	— 28
3	—2	11	88	70	13	—7	11	* 40	0	17	—15	11	* 50	10
6	—2	11	* 27	23	16	—7	11	* 45	— 7	20	—15	11	* 52	13
9	—2	11	64	— 83	19	—7	11	* 50	— 33	19	—16	11	* 51	0
12	—2	11	* 39	— 79	9	—8	11	58	33	18	—17	11	* 51	— 16
15	—2	11	* 46	— 35	12	—8	11	* 38	66	21	—17	11	* 53	1
18	—2	11	* 51	— 19	15	—8	11	* 43	—101	20	—18	11	* 53	5
5	—3	11	* 24	— 2	18	—8	11	* 49	33					

La fig. 4 mostra la proiezione della densità elettronica lungo l'asse *c*; tutti i massimi appaiono molto diffusi, in accordo col fatto che ognuno di essi risulta dalla sovrapposizione di atomi che occupano posizioni leggermente diverse.

In fig. 3 è rappresentato l'impacchettamento molecolare allo stato cristallino. Si può osservare come le spirali molecolari adiacenti abbiano senso opposto, il che permette il miglior riempimento possibile dello spazio; le molecole di cicloesano sono pure disposte a livelli *z* tali da ottenere il migliore riempimento degli spazi vuoti lasciati dalle spirali adiacenti. Anche i contatti interatomici più significativi sono stati riportati, anche se non sono state rappresentate tutte le posizioni occupate nel reticolo: infatti abbiamo indicato solo una molecola di PHTP in ogni sito, in luogo delle due statisticamente presenti. Per quanto riguarda i contatti interatomici PHTP-cicloesano, le corrispondenti distanze sono state computate a partire dalla superficie sferica occupata dagli atomi di carbonio del cicloesano. Nonostante che la minima di queste distanze sia di soli 3,4 Å, non va dimenticato che le molecole di cicloesano possono facilmente assumere orientamenti locali tali da aumentare in modo sufficiente le distanze di contatto.

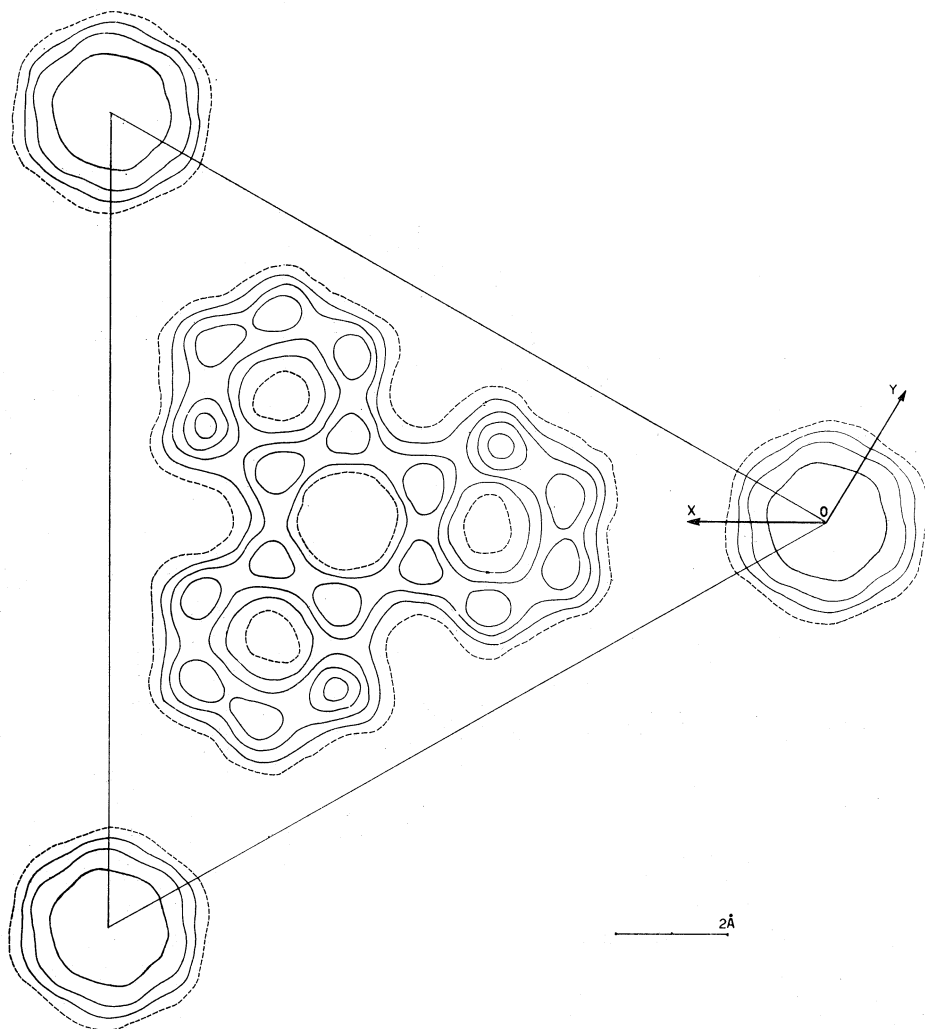


Fig. 4. - Sintesi di Fourier sulla proiezione ab .

Le linee di livello sono tracciate a 10 (tratteggiata), 15, 20, 25, 30 $\text{el}/\text{Å}^2$.

CONCLUSIONI.

Il caso dell'addotto di PHTP con cicloesano, e l'analogo con diossano, costituiscono esempi particolarmente convincenti di adattabilità della forma dei canali nella struttura ospitante, alla forma delle molecole incluse. Tale capacità è certamente da mettere in relazione alla presenza di sole forze intermolecolari del tipo di Van der Waals negli addotti del PHTP [3]; in più, nei casi in esame, come già è stato visto nei composti di inclusione PHTP- CHCl_3 [4] e PHTP-etero *n*-propilico (4, pag. 9), l'esistenza di un rapporto razionale abbastanza semplice tra molecole ospitanti ed ospitate dà luogo ad una struttura notevolmente più complicata di quelle che si osser-

vano nei casi in cui detta condizione non si verifica, come negli addotti del PHTP con idrocarburi.

La struttura degli addotti con cicloesano e diossano costituisce anzi un caso cristallograficamente eccezionale, nel senso che vi ha luogo una disposizione regolare di molecole lungo eliche, senza però che essa possa qualificarsi come elicoidale, dato che non vi corrisponde mutua rotazione tra le molecole stesse. A nostra conoscenza, questo tipo di impacchettamento non è mai stato riscontrato precedentemente; riteniamo tuttavia che l'eventualità di strutture spiraliformi di questo tipo possa essere tenuta in considerazione in molti casi in cui si deve ammettere la presenza nel cristallo di molecole chimicamente uguali ma cristallograficamente non equivalenti, soprattutto quando queste ultime abbiano forme opportune (ad esempio molecole planari, o quasi planari).

Infine, una caratteristica che è stata dimostrata anche nell'addotto PHTP-cicloesano è l'esistenza di sostituzione statistica nel cristallo (vicarianza) tra molecole di diverso segno ottico, in modo da avere in comune il loro piano medio; questa proprietà, unitamente alla presenza di pile infinite di molecole orientate in senso ortogonale ai loro assi, costituiscono perciò caratteristiche costanti di tutti i composti di inclusione del PHTP racemo studiati fino ad oggi.

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. », lavoro in corso di stampa.
- [3] A. COLOMBO, G. ALLEGRA, Nota I di questa serie.
- [4] A. IMMIRZI, G. ALLEGRA, Nota II di questa serie.
- [5] W. COCHRAN, F. H. C. CRICK, V. VAND, « Acta Cryst. », 5, 581 (1952).
- [6] P. CORRADINI, I. PASQUON, « Atti Accad. Naz. Lincei », (8) 29, 284 (1960).
- [7] G. NATTA, et AL., « Nuovo Cimento », Suppl. 15 (10) 40 (1960).
- [8] H. LIPSON, C. A. TAYLOR, *Fourier Transforms and X-ray Diffraction*, G. Bell and Sons, London (1958), cap. IV.
- [9] R. S. CAHN, C. INGOLD, V. PRELOG, « Angew. Chem. », 78, 413 (1966) e ibid. Intern. Edit. 5, 385 (1966).