
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

STEFANO MERLINO

Struttura cristallina della 6-Clorochinolina

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.3-4, p. 147-157.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_3-4_147_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Cristallografia. — *Struttura cristallina della 6-Clorochinolina* (*).

Nota(**) di STEFANO MERLINO, presentata dal Socio E. ONORATO.

SUMMARY. — 6-Chloroquinoline is orthorhombic, with four molecules in the unit cell; space group is Pca_21 and lattice constants are $a = 12.46$, $b = 3.86$, $c = 15.81$ Å. The crystal structure was determined by two-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by least squares method, using three-dimensional Weissenberg intensity data. The final reliability index was 0.066 for the observed reflexions.

The molecules are planar and are stacked in columns with an intermolecular spacing of 3.49 Å.

È stata determinata in questo laboratorio la struttura cristallina della 2-Clorochinolina [1,2]. È parso interessante studiare anche la 6-Clorochinolina, di forma molecolare assai simile, per determinare quali differenze insorgano nella struttura molecolare e nell'impacchettamento cristallino, per la diversa posizione del cloro rispetto all'azoto.

DATI CRISTALLOGRAFICI E MISURA DELLE INTENSITÀ.

Per ricristallizzazione da etere del prodotto commerciale, si sono ottenuti cristalli aciculari di 6-Clorochinolina, non adatti per misure goniometriche e che, esposti all'aria, sublimano facilmente. Il frammento utilizzato per ottenere i dati cristallografici e per raccogliere le intensità è stato chiuso in un capillare di vetro Lindemann. La determinazione delle costanti della cella unitaria è stata effettuata mediante spettri di cristallo rotante e Weissenberg equatoriale, con rotazione attorno all'asse di allungamento b , utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ Å).

Composto: 6-Clorochinolina, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCl}$. Punto di fusione 39°C . Peso molecolare 163.6 Cella unitaria rombica:

$$a = 12.46 \pm 0.02 \text{ Å} \quad , \quad b = 3.86 \pm 0.01 \text{ Å} \quad , \quad c = 15.81 \pm 0.02 \text{ Å} \\ U = 760.4 \text{ Å}^3 \quad , \quad Z = 4 \quad , \quad D_c = 1.428 \text{ g.cm}^{-3} \quad , \quad \mu(\text{CuK}\alpha) = 38.1 \text{ cm}^{-1}.$$

Riflessi: $0kl$ assenti per $l = 2n + 1$, $h0l$ assenti per $h = 2n + 1$. I gruppi spaziali corrispondenti a tali assenze sistematiche sono Pca_21 (C_{2v}^5) e $Pcam$ (D_{2h}^{11}). Nel gruppo spaziale $Pcam$ la posizione generale ha molteplicità

(*) 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.

otto; le molecole di 6-Clorochinolina, che hanno simmetria molecolare m , dovrebbero quindi giacere sui piani di riflessione situati a $z = \pm 1/4$: questo tipo di struttura è chiaramente impossibile comportando un periodo di ripetizione b , in una direzione parallela al piano molecolare, di soli 3.86 Å. Si è assunto quindi come corretto il gruppo spaziale $Pca2_1$: questa scelta è stata successivamente confermata dalla determinazione della struttura.

Il frammento cristallino utilizzato per la raccolta delle intensità aveva sezione trasversale di circa $0.1 \times 0.2 \text{ mm}^2$. Con rotazione attorno all'asse b sono state registrate le intensità dei riflessi delle stratolinee da $h0l$ a $h3l$, mediante spettri Weissenberg equinclinati (radiazione $\text{CuK}\alpha$), con la tecnica delle pellicole multiple e processo di integrazione. Le intensità dei riflessi osservati, misurate con il microdensitometro Nonius, sono state corrette per i fattori di Lorentz e polarizzazione; non si è apportata alcuna correzione per l'assorbimento, tenuto conto delle piccole dimensioni del cristallo. Con il medesimo frammento cristallino sono stati raccolti i riflessi hko mediante spettri di precessione (radiazione $\text{MoK}\alpha$), con la tecnica delle esposizioni multiple e processo di integrazione. Le intensità di tali riflessi, corrette per i fattori di Lorentz e polarizzazione, sono state usate nella fase di determinazione della struttura e per porre inizialmente su una scala comune i dati di intensità Weissenberg corretti.

DETERMINAZIONE E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA.

Per la determinazione della struttura sono state calcolate le proiezioni di Patterson lungo $[010]$ e $[001]$. La interpretazione di tali proiezioni, favorita dalla conoscenza della struttura molecolare, ha permesso di assegnare coordinate approssimate a tutti gli atomi pesanti. Per l'atomo di cloro si è posto arbitrariamente $z = 0.0$, fissando così l'origine della cella. I parametri ottenuti nella fase precedente sono stati raffinati mediante il programma di minimi quadrati a matrice completa di Busing, Martin e Levy [3], con fattori di temperatura isotropi individuali e pesi costanti. Per il raffinamento si è fatto uso solo dei dati di intensità Weissenberg, ponendo fra i parametri da raffinare i quattro fattori di scala, i cui valori iniziali sono stati determinati usando i dati di intensità raccolti col metodo di precessione. Sono stati effettuati cinque cicli di raffinamento, durante i quali l'indice $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ è passato da 0.285 a 0.124.

Dopo il quinto ciclo sono stati introdotti fattori di temperatura anisotropi nella forma

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

Si è impiegato lo schema di peso suggerito da Cruickshank [4] e sono stati omessi dai successivi cicli quattro riflessi (201, 202, 012 e 110) probabilmente affetti da estinzione. A causa della degenerazione tra β_{22} e i fattori di scala [5], questi sono stati aggiustati dopo ogni ciclo ma non raffinati nel processo di minimi quadrati. Dopo tre cicli l'indice R_1 è sceso a 0.077.

TABELLA I.

Fattori di struttura osservati e calcolati.

I riflessi non registrati sono riportati con $F_o = 0.0$; quelli segnati con un asterisco sono stati esclusi dai cicli finali di raffreddamento.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	Alpha	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	Alpha
0	0	2	30.2	36.4	116.5	10	0	0	18.0	18.0	180.0	3	1	5	3.9	4.4	-23.5
0	0	4	37.9	43.3	53.5	10	0	2	17.8	16.6	159.8	3	1	6	34.0	32.3	-27.9
0	0	6	38.5	39.0	5.7	10	0	3	18.3	16.7	-167.4	3	1	8	32.5	30.4	30.0
0	0	8	33.9	32.9	-23.4	10	0	4	21.4	21.3	-116.2	3	1	9	4.5	4.8	-48.8
0	0	10	21.3	19.7	-20.1	10	0	5	17.0	16.2	-29.2	3	1	10	7.5	7.9	-39.1
0	0	12	18.8	17.9	-18.4	10	0	6	8.2	7.4	140.8	3	1	11	10.8	10.6	33.4
0	0	14	34.4	35.4	6.0	10	0	9	10.9	10.2	-151.8	3	1	12	13.2	12.0	35.0
0	0	18	5.2	6.7	8.3	10	0	10	13.4	12.1	140.7	3	1	13	8.6	8.6	136.0
0	0	20	3.0	3.4	27.6	10	0	12	9.4	9.6	-160.7	3	1	14	8.3	8.6	-18.1
2	0	0	18.3	19.0	0.	10	0	14	6.0	5.6	-171.5	3	1	15	4.4	3.9	-98.3
2	0	1*	42.7	60.6	-32.1	12	0	0	7.7	7.3	0.	3	1	16	4.5	5.2	-1.4
2	0	2*	60.7	87.6	-174.6	12	0	2	6.8	6.7	-4.9	3	1	18	2.6	4.0	-8.9
2	0	3	18.6	17.4	-10.2	12	0	3	14.0	13.7	129.8	4	1	0	39.4	43.3	0.
2	0	4	50.7	55.5	165.7	12	0	4	7.5	8.1	6.7	4	1	1	15.8	16.5	5.9
2	0	5	7.5	6.3	-39.0	12	0	5	6.9	6.9	-34.9	4	1	2	15.7	15.3	13.0
2	0	6	48.3	49.8	159.2	12	0	8	6.9	6.3	14.0	4	1	3	8.7	8.0	-136.2
2	0	7	25.4	23.9	77.5	12	0	10	8.4	6.9	-12.6	4	1	4	29.5	29.7	1.1
2	0	8	26.6	26.2	-136.9	12	0	12	3.8	3.9	53.0	4	1	5	22.0	20.5	65.4
2	0	9	19.2	17.9	-161.5	12	0	13	2.5	3.7	43.8	4	1	6	15.7	15.0	-21.2
2	0	10	31.0	30.0	172.3	14	0	2	7.2	7.1	-153.9	4	1	7	9.7	9.3	-13.6
2	0	12	26.3	24.6	170.8	14	0	3	6.5	6.3	-115.4	4	1	8	18.3	16.5	14.8
2	0	13	18.5	17.9	-108.9	14	0	6	6.5	5.8	-164.3	4	1	9	13.6	12.2	113.2
2	0	14	10.2	10.2	-108.7	14	0	8	4.5	3.9	172.1	4	1	10	17.9	17.0	10.9
2	0	15	8.8	8.8	45.8	14	0	9	4.7	4.4	-157.0	4	1	11	4.9	4.3	158.8
2	0	16	11.7	11.2	159.0	0	1	2*	75.1	111.9	29.7	4	1	12	6.4	7.0	-58.8
2	0	18	7.1	6.9	162.0	0	1	4	23.8	23.4	1.1	4	1	14	10.0	10.6	18.3
2	0	20	5.2	6.9	173.1	0	1	6	8.1	7.8	-77.1	4	1	16	6.7	6.9	-11.8
4	0	0	37.6	45.0	0.	0	1	8	17.8	16.5	6.1	5	1	0	4.2	2.6	0.
4	0	1	34.2	38.7	161.2	0	1	10	18.3	17.5	-10.6	5	1	1	16.2	15.9	-41.5
4	0	2	43.7	48.9	14.8	0	1	12	17.6	18.0	-19.3	5	1	2	28.9	30.4	170.8
4	0	3	18.2	17.2	1.4	0	1	14	6.1	6.6	-25.4	5	1	3	17.0	15.1	48.6
4	0	4	27.4	27.4	-26.7	0	1	16	14.1	15.0	24.0	5	1	4	24.8	24.8	169.4
4	0	5	26.4	24.3	-58.4	1	1	0*	41.5	58.1	180.0	5	1	5	18.7	16.9	-154.4
4	0	6	45.8	47.2	4.4	1	1	1	54.0	67.0	-33.9	5	1	6	22.2	21.5	-162.8
4	0	7	36.2	35.5	87.9	1	1	2	48.6	53.7	-138.0	5	1	8	7.2	7.3	179.2
4	0	8	31.6	30.8	-0.8	1	1	3	28.6	27.3	114.0	5	1	10	16.2	15.0	-164.3
4	0	9	5.8	4.6	-105.0	1	1	4	21.1	20.8	156.5	5	1	12	7.2	7.0	161.8
4	0	10	13.0	13.1	26.9	1	1	5	16.6	15.7	17.1	5	1	13	4.1	4.7	-140.1
4	0	11	6.9	5.9	43.2	1	1	6	23.7	22.5	-157.9	5	1	14	4.0	4.4	177.4
4	0	12	15.2	14.7	6.8	1	1	7	11.1	10.0	156.6	5	1	16	7.2	8.0	170.9
4	0	14	16.5	14.8	-29.5	1	1	8	15.5	14.7	154.7	5	1	18	3.7	4.4	-161.8
4	0	16	9.9	10.2	23.0	1	1	9	4.5	3.6	-145.0	6	1	0	11.3	12.1	180.0
4	0	17	6.0	6.1	-21.3	1	1	10	14.4	14.3	173.9	6	1	1	16.1	14.9	-17.9
4	0	18	6.2	6.6	0.5	1	1	12	18.0	18.2	162.1	6	1	2	16.2	16.2	-174.3
6	0	0	17.6	18.0	180.0	1	1	13	7.7	7.1	-148.5	6	1	3	22.5	22.3	-113.4
6	0	1	26.3	27.0	-142.3	1	1	14	12.6	12.7	-150.3	6	1	4	19.9	19.9	-176.6
6	0	2	37.8	39.4	140.6	1	1	15	8.2	8.9	-38.1	6	1	5	10.8	9.2	2.9
6	0	3	17.7	16.2	3.0	1	1	16	4.5	4.0	-145.6	6	1	6	19.3	18.7	172.8
6	0	4	33.5	34.3	-171.6	1	1	17	3.8	4.5	114.4	6	1	7	4.1	4.5	68.6
6	0	5	16.5	15.2	-100.8	1	1	18	3.4	4.5	168.2	6	1	8	4.4	3.7	-131.6
6	0	6	18.0	18.3	-161.9	2	1	0	29.2	33.8	180.0	6	1	9	11.4	11.1	-134.8
6	0	8	28.5	27.0	-169.9	2	1	1	27.0	28.1	-148.9	6	1	10	13.7	12.6	-172.0
6	0	9	6.6	6.7	130.8	2	1	2	45.0	45.7	111.5	6	1	12	8.2	8.2	156.0
6	0	10	10.5	10.0	146.1	2	1	3	20.5	19.6	-31.4	6	1	14	5.1	5.3	-170.3
6	0	11	9.2	9.4	-129.3	2	1	4	32.4	31.3	-173.2	6	1	15	3.1	3.5	-68.8
6	0	12	14.2	14.1	-150.3	2	1	5	15.6	14.2	22.0	6	1	16	2.8	4.5	169.6
6	0	14	9.0	8.2	152.4	2	1	6	31.5	29.6	-149.9	6	1	17	3.3	4.1	-124.3
6	0	16	10.1	9.9	169.4	2	1	7	6.9	6.0	149.7	6	1	18	3.4	4.2	-170.9
6	0	18	6.7	7.0	-171.7	2	1	8	28.0	28.1	150.3	7	1	0	11.6	12.1	0.
8	0	0	13.8	13.3	0.	2	1	9	6.9	5.6	133.4	7	1	1	5.9	5.2	-27.8
8	0	2	14.3	14.9	21.2	2	1	10	12.7	12.0	-179.4	7	1	2	10.0	10.9	-29.9
8	0	4	28.4	27.5	-22.9	2	1	11	12.6	12.6	-135.6	7	1	3	11.8	11.1	49.3
8	0	5	22.6	21.9	37.1	2	1	12	15.1	14.8	-137.6	7	1	4	19.0	18.1	-4.3
8	0	6	15.8	15.5	24.0	2	1	13	6.5	6.0	32.7	7	1	5	6.7	6.0	-106.4
8	0	7	5.3	5.7	82.3	2	1	14	8.8	8.9	155.9	7	1	6	13.7	12.2	-6.2
8	0	8	17.6	15.5	-43.0	2	1	15	8.2	8.2	-100.0	7	1	7	16.1	15.7	91.0
8	0	9	18.3	17.6	140.4	2	1	18	4.4	5.8	169.9	7	1	8	17.2	16.5	3.1
8	0	10	27.3	27.4	37.8	3	1	0	43.0	45.3	0.	7	1	9	10.1	9.8	-97.8
8	0	11	8.3	7.3	-20.8	3	1	1	13.5	13.3	40.4	7	1	10	11.1	9.9	38.6
8	0	14	6.5	7.0	15.8	3	1	2	18.8	19.3	-34.2	7	1	11	5.7	6.0	41.0
8	0	16	4.4	4.6	-1.2	3	1	3	16.2	15.6	-177.2	7	1	14	4.9	5.5	-20.6
8	0	17	4.3	5.0	46.7	3	1	4	19.0	19.2	9.7	7	1	15	2.6	3.9	21.6

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
7	1	16	3.2	5.0	-11.3	1	2	8	14.2	13.7	169.4	7	2	8	16.7	16.0	35.0
8	1	0	13.2	13.1	0.	1	2	10	19.4	19.7	156.3	7	2	9	8.5	8.7	78.0
8	1	1	6.3	5.6	74.5	1	2	11	5.4	4.8	-156.0	7	2	10	6.3	5.2	21.8
8	1	2	12.1	11.5	-21.6	1	2	12	12.9	13.3	-155.8	7	2	12	6.0	6.2	2.9
8	1	3	8.5	7.7	6.0	1	2	14	8.9	9.6	170.3	7	2	13	3.0	3.9	27.3
8	1	5	3.4	2.6	84.4	1	2	16	8.4	8.7	-173.7	7	2	14	2.9	3.9	-17.4
8	1	6	15.2	15.7	-17.1	1	2	17	6.6	7.2	-15.0	7	2	16	3.8	5.1	4.6
8	1	7	17.9	17.6	86.5	1	2	18	2.4	2.8	-133.7	8	2	1	4.5	5.0	124.2
8	1	8	17.2	17.1	22.6	2	2	0	5.3	5.1	0.	8	2	3	4.6	4.0	124.2
8	1	10	3.2	4.1	-67.6	2	2	1	8.8	8.6	36.6	8	2	5	6.4	6.1	71.2
8	1	11	6.0	6.0	-179.0	2	2	2	14.2	13.2	-20.8	8	2	6	8.1	7.7	-85.9
8	1	12	9.4	9.1	43.7	2	2	3	18.7	17.4	-134.5	8	2	7	5.0	5.2	-79.0
8	1	13	3.7	4.8	40.1	2	2	4	21.6	20.9	142.4	8	2	8	5.9	6.2	95.5
8	1	14	2.9	3.5	-15.3	2	2	5	5.7	5.1	22.8	8	2	9	7.1	6.7	103.5
8	1	15	3.0	4.2	13.8	2	2	6	5.9	5.9	42.5	8	2	11	5.2	5.5	54.6
9	1	0	12.1	12.8	180.0	2	2	7	7.6	6.9	-77.6	8	2	15	2.8	3.3	135.5
9	1	2	9.7	9.1	153.4	2	2	10	9.2	9.0	-152.7	9	2	0	7.3	7.3	180.0
9	1	3	8.2	8.1	157.7	2	2	11	5.0	4.9	5.4	9	2	1	3.9	5.1	-179.4
9	1	4	16.2	16.6	-166.8	2	2	12	7.2	7.6	16.3	9	2	2	12.8	13.4	-172.6
9	1	5	12.1	12.1	-104.0	2	2	13	3.8	5.0	-164.3	9	2	3	3.9	4.7	-112.4
9	1	6	6.3	6.8	-98.4	2	2	17	3.0	3.4	-64.0	9	2	4	8.0	8.2	-163.0
9	1	8	9.3	8.5	128.3	3	2	0	8.0	8.1	0.	9	2	5	6.0	5.5	-179.2
9	1	9	8.7	9.3	-85.5	3	2	1	8.0	7.9	-54.9	9	2	6	8.6	9.3	173.4
9	1	10	10.8	10.6	169.0	3	2	2	24.4	23.8	18.1	9	2	7	13.6	13.6	-91.6
9	1	11	6.4	6.9	51.3	3	2	3	20.9	19.3	68.3	9	2	10	6.9	7.4	159.1
9	1	12	6.4	6.3	-139.1	3	2	4	32.1	30.4	-31.0	9	2	11	3.6	4.0	-113.9
9	1	13	4.3	5.4	-170.8	3	2	5	12.1	10.9	-160.3	9	2	12	8.8	9.6	173.7
9	1	14	3.7	5.1	175.7	3	2	6	22.1	20.3	9.9	9	2	13	3.6	3.4	62.8
10	1	0	6.7	7.5	180.0	3	2	8	19.6	18.5	-17.5	9	2	14	4.2	4.9	-119.5
10	1	1	4.0	3.1	179.5	3	2	9	10.6	10.4	9.3	10	2	0	5.5	6.2	180.0
10	1	2	14.5	15.5	-138.6	3	2	10	22.9	23.0	38.2	10	2	1	7.1	7.3	-113.3
10	1	3	11.6	11.9	-66.3	3	2	11	8.6	8.7	111.5	10	2	2	6.0	6.5	18.5
10	1	4	7.3	7.5	143.6	3	2	12	7.4	8.0	-44.3	10	2	6	3.2	2.7	-156.5
10	1	5	8.9	9.4	-146.0	3	2	14	5.2	5.5	11.2	10	2	7	5.4	5.3	-93.0
10	1	6	5.9	6.2	-104.2	3	2	16	4.8	5.8	-5.4	10	2	8	3.2	3.1	3.2
10	1	8	5.3	4.8	151.7	3	2	18	4.4	5.6	-6.1	10	2	12	3.5	3.9	32.4
10	1	11	8.1	8.6	-123.4	4	2	0	5.8	5.4	180.0	10	2	13	3.9	5.0	-70.0
10	1	14	4.1	4.8	-158.7	4	2	1	8.2	8.0	-61.6	11	2	0	19.6	22.4	0.
11	1	2	16.2	16.7	15.1	4	2	2	13.4	13.1	1.1	11	2	1	7.3	6.9	113.1
11	1	3	7.0	6.3	116.5	4	2	3	12.3	11.5	42.3	11	2	2	5.0	5.2	98.0
11	1	4	4.7	4.0	105.5	4	2	4	12.6	11.5	141.7	11	2	4	6.1	5.8	5.6
11	1	6	5.8	5.6	-28.1	4	2	5	7.9	7.1	47.1	11	2	6	3.2	3.4	-0.3
11	1	8	3.1	4.1	-4.1	4	2	7	7.2	7.0	143.1	11	2	7	3.4	3.1	95.0
11	1	10	2.8	3.8	-0.8	4	2	9	9.6	9.2	81.0	11	2	8	6.6	6.5	-0.9
11	1	11	2.5	3.8	51.3	4	2	10	8.7	8.7	-131.6	11	2	9	3.0	2.9	-6.3
11	1	12	4.4	6.2	-6.7	4	2	11	4.6	5.0	-144.9	11	2	11	2.3	2.8	32.7
12	1	0	5.4	4.8	0.	4	2	12	8.5	9.2	25.0	12	2	0	6.6	6.8	180.0
12	1	1	9.5	9.9	99.6	4	2	17	2.2	2.9	51.9	12	2	1	5.9	6.0	177.6
12	1	3	4.3	4.3	-89.0	5	2	0	26.1	28.2	180.0	12	2	3	3.6	5.4	59.9
12	1	4	4.4	4.2	-14.9	5	2	1	7.1	7.3	-68.8	12	2	7	3.2	3.2	136.0
12	1	5	3.8	4.8	119.1	5	2	2	14.1	14.5	151.8	12	2	8	4.1	4.0	81.8
12	1	6	5.7	5.4	18.3	5	2	3	7.5	7.5	-159.0	13	2	1	3.3	4.7	-34.3
12	1	7	4.7	4.6	48.4	5	2	4	23.0	22.7	-174.1	13	2	2	4.9	5.9	164.0
12	1	8	4.1	3.6	-30.2	5	2	5	9.0	8.2	10.0	13	2	4	3.8	4.5	171.2
12	1	10	4.5	4.3	55.9	5	2	6	15.8	15.2	-149.0	13	2	5	2.9	3.7	-124.6
13	1	0	5.8	6.0	180.0	5	2	7	9.4	9.2	-150.3	13	2	6	3.7	4.2	-155.8
13	1	4	6.8	6.8	177.7	5	2	8	15.2	14.5	173.0	0	3	2	20.0	19.9	165.0
13	1	5	4.6	3.7	9.7	5	2	9	6.9	6.5	-104.3	0	3	6	10.6	10.7	148.4
13	1	6	3.5	3.2	-149.4	5	2	10	7.6	7.3	148.4	0	3	8	7.0	7.1	134.5
13	1	9	3.5	3.4	-162.2	5	2	12	10.4	10.2	-165.8	0	3	10	6.9	7.5	-172.8
13	1	10	3.6	3.9	166.5	5	2	14	8.4	9.0	173.2	0	3	12	6.2	6.4	-173.7
14	1	0	3.8	4.3	180.0	5	2	15	2.9	3.1	-113.6	0	3	16	5.7	5.8	-177.6
14	1	4	3.1	3.2	-132.9	5	2	16	3.2	4.0	176.5	1	3	0	5.8	7.3	180.0
14	1	5	4.4	4.9	-102.3	6	2	0	6.9	7.0	180.0	1	3	1	6.9	8.7	-87.4
14	1	6	2.3	2.8	129.9	6	2	1	10.5	11.5	-123.7	1	3	2	10.6	10.2	-151.0
14	1	8	3.0	3.2	-120.1	6	2	2	11.1	10.9	-100.0	1	3	3	5.6	5.1	39.7
15	1	0	4.3	4.3	0.	6	2	3	8.0	7.3	-13.2	1	3	4	15.8	14.6	149.0
15	1	3	3.1	3.1	152.3	6	2	4	9.7	8.9	47.7	1	3	5	5.4	3.7	29.9
0	2	2	27.2	27.1	-86.3	6	2	5	7.0	7.0	-17.8	1	3	6	8.8	8.0	-141.1
0	2	4	19.7	19.5	113.6	6	2	6	9.1	9.6	-68.5	1	3	8	7.9	7.1	163.4
0	2	6	12.7	12.3	4.8	6	2	7	6.1	6.5	-161.1	1	3	10	5.6	4.4	-151.4
0	2	8	3.2	3.0	-133.5	6	2	8	7.9	7.7	92.5	1	3	11	5.7	5.5	150.0
0	2	16	5.6	6.4	-56.1	6	2	11	5.9	5.8	-102.2	1	3	12	6.5	6.3	147.6
0	2	18	2.4	3.9	95.5	7	2	0	10.4	10.9	0.	1	3	14	3.5	3.5	169.1
1	2	0	24.2	29.8	180.0	7	2	1	4.0	4.3	3.7	1	3	15	2.4	3.3	-89.8
1	2	1	12.0	11.8	-114.5	7	2	2	15.8	15.3	13.9	2	3	0	7.4	7.5	0.
1	2	2	35.8	35.4	157.9	7	2	3	5.8	5.0	96.9	2	3	2	5.9	5.8	-15.1
1	2	3	36.4	34.3	-11.4	7	2	4	8.4	8.1	-53.1	2	3	3	9.4	9.6	88.9
1	2	4	36.9	34.3	-137.0	7	2	5	15.0	14.8	84.9	2	3	4	23.5	22.5	7.8
1	2	5	19.7	17.4	132.3	7	2	6	21.7	23.0	-17.3	2	3	5	15.2	15.1	-121.9
1	2	6	13.0	11.8	161.1	7	2	7	10.5	10.8	-94.7	2	3	6	6.2	5.8	133.8

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	3	8	3.9	2.8	—56.6	5	3	1	4.1	4.4	—164.7	7	3	9	5.7	6.3	4.4
2	3	9	8.5	8.5	—32.5	5	3	2	13.7	13.0	—160.2	7	3	10	5.0	5.8	47.1
2	3	10	13.3	13.0	—10.9	5	3	3	10.7	10.9	—45.2	7	3	13	3.3	4.1	80.9
2	3	11	5.7	6.3	113.0	5	3	4	11.3	11.5	—131.5	8	3	0	9.7	9.9	180.0
2	3	14	3.4	4.0	7.6	5	3	5	7.8	8.9	169.1	8	3	4	4.5	4.1	—127.6
3	3	0	10.0	9.8	0.	5	3	6	4.5	5.0	95.6	8	3	5	4.8	5.2	—151.2
3	3	2	9.9	9.5	—46.4	5	3	7	8.0	8.2	—84.0	8	3	6	10.7	10.7	130.8
3	3	3	9.7	10.4	—23.0	5	3	9	4.1	3.7	32.3	8	3	8	9.2	9.5	—121.1
3	3	5	15.9	16.0	94.6	5	3	10	8.8	9.4	144.6	8	3	9	3.9	4.7	—12.3
3	3	6	16.1	15.5	—14.8	5	3	11	6.2	6.5	—120.0	8	3	10	3.5	3.2	95.1
3	3	8	11.7	10.4	14.7	5	3	12	6.2	7.0	161.5	8	3	12	4.6	4.7	—175.9
3	3	10	3.9	3.8	—29.5	5	3	14	2.6	3.2	—144.7	9	3	2	5.4	5.5	160.9
3	3	11	3.6	3.0	—134.6	6	3	1	7.6	7.9	—32.5	9	3	5	3.5	3.6	—114.6
3	3	12	5.5	5.4	57.9	6	3	2	8.4	8.3	11.0	9	3	6	2.9	4.0	—116.6
3	3	14	3.2	2.9	—19.2	6	3	3	6.1	6.1	—0.9	9	3	7	4.5	4.2	—119.2
4	3	0	6.6	6.4	180.0	6	3	4	10.9	12.0	—58.6	9	3	8	4.1	4.2	151.5
4	3	2	7.8	7.2	174.5	6	3	5	9.0	9.0	155.1	9	3	9	3.7	3.8	—75.3
4	3	3	5.1	6.8	—36.4	6	3	6	12.0	12.3	33.8	10	3	0	11.6	12.5	0.
4	3	4	5.0	5.8	132.2	6	3	7	5.6	5.8	—24.6	10	3	1	4.7	6.3	—13.1
4	3	6	10.9	10.4	—178.7	6	3	10	3.6	3.6	31.8	10	3	6	4.0	4.9	10.1
4	3	7	8.5	8.7	85.1	6	3	12	2.5	3.2	—18.1	10	3	10	2.5	3.9	7.5
4	3	8	12.7	12.5	—176.8	7	3	0	11.4	11.8	0.	11	3	1	5.0	5.1	118.7
4	3	9	8.2	8.4	—125.0	7	3	1	7.8	8.3	112.4	11	3	2	4.6	5.3	17.7
4	3	10	3.2	4.4	—74.0	7	3	4	7.2	7.3	—28.0	11	3	5	3.5	4.4	99.2
4	3	12	3.2	3.9	—154.7	7	3	5	4.3	4.4	—174.2	11	3	6	3.0	2.8	—12.2
4	3	14	3.6	4.2	133.9	7	3	6	5.3	4.7	17.2	12	3	1	7.3	9.1	—11.7
5	3	0	7.2	7.6	180.0	7	3	8	7.0	6.9	—21.5	12	3	2	4.0	5.0	—152.1

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	0.2563 (2)	0.1234 (6)	0.0000
N	0.5670 (5)	0.3394 (18)	0.2725 (5)
C(2)	0.5340 (6)	0.4816 (25)	0.3437 (6)
C(3)	0.4286 (7)	0.5772 (24)	0.3606 (5)
C(4)	0.3522 (6)	0.5369 (20)	0.2994 (6)
C(5)	0.3098 (7)	0.3420 (21)	0.1564 (6)
C(6)	0.3441 (6)	0.1911 (19)	0.0833 (5)
C(7)	0.4495 (7)	0.0776 (22)	0.0716 (6)
C(8)	0.5227 (6)	0.1376 (22)	0.1347 (6)
C(9)	0.4909 (5)	0.2892 (20)	0.2130 (6)
C(10)	0.3831 (5)	0.3891 (18)	0.2214 (5)

Una sintesi delle differenze tridimensionale, calcolata a questo punto, presentava massimi nelle posizioni previste per i sei atomi di idrogeno. Questi ultimi tuttavia sono stati introdotti nel calcolo dei fattori di struttura con le coordinate calcolate assumendo una distanza di legame C—H di 1.04 Å ed una ibridizzazione sp^2 degli atomi di carbonio; a ciascun atomo di idrogeno

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	0.0090 (2)	0.1012 (20)	0.0040(1)	—0.0098 (5)	—0.0013 (1)	0.0014 (5)
N	0.0060 (5)	0.0585 (68)	0.0047 (4)	—0.0004 (12)	0.0001 (3)	0.0004 (12)
C(2)	0.0071 (6)	0.0573 (79)	0.0043 (4)	—0.0016 (17)	—0.0004 (4)	—0.0015 (14)
C(3)	0.0074 (6)	0.0656 (80)	0.0047 (4)	—0.0037 (17)	0.0010 (4)	—0.0041 (14)
C(4)	0.0056 (5)	0.0239 (59)	0.0049 (4)	—0.0013 (14)	0.0011 (4)	—0.0030 (12)
C(5)	0.0063 (5)	0.0324 (63)	0.0044 (4)	—0.0036 (14)	0.0005 (4)	0.0014 (13)
C(6)	0.0069 (6)	0.0286 (62)	0.0037 (3)	—0.0011 (13)	—0.0001 (4)	0.0013 (11)
C(7)	0.0086 (6)	0.0437 (64)	0.0036 (3)	—0.0025 (15)	0.0013 (4)	0.0022 (11)
C(8)	0.0061 (5)	0.0396 (75)	0.0049 (4)	—0.0015 (13)	0.0008 (4)	0.0001 (13)
C(9)	0.0051 (5)	0.0326 (61)	0.0040 (3)	—0.0011 (12)	0.0008 (4)	—0.0013 (13)
C(10)	0.0050 (5)	0.0163 (56)	0.0038 (3)	—0.0005 (11)	0.0007 (3)	0.0011 (11)

è stato assegnato un fattore di temperatura isotropo simile a quello dell'atomo di carbonio cui esso è legato. Dopo un ulteriore ciclo di minimi quadrati, nel quale sono stati variati solo i parametri degli atomi pesanti, gli spostamenti erano nettamente inferiori alle deviazioni standard ed il raffinamento è stato interrotto. Gli indici finali per i riflessi osservati sono risultati $R_1 = 0.066$ e $R_2 = [\sum w ||F_o| - |F_c||^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.069$.

Sono stati utilizzati i fattori di scattering riportati in « International Tables for X-ray Crystallography (1962) » [6]. I fattori di struttura osservati e calcolati sono riportati in Tabella I. I parametri atomici usati nel calcolo finale dei fattori di struttura sono dati nelle Tabelle II-IV.

TABELLA IV.

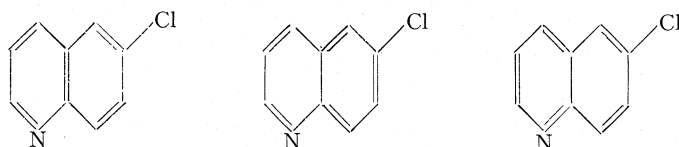
Parametri per gli atomi di idrogeno.

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(2).	0.592	0.537	0.390	3.4 Å ²
H(3).	0.406	0.663	0.423	4.5
H(4).	0.274	0.624	0.311	3.0
H(5).	0.228	0.417	0.166	3.4
H(7).	0.473	0.054	0.016	3.8
H(8).	0.603	0.073	0.126	3.7

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 [7]. Distanze ed angoli di legame intermolecolari sono dati in fig. 1: le deviazioni standard sono 0.008 Å per C—Cl, 0.010 Å per C—N e 0.011 Å per C—C e 0.7° per gli angoli di legame. Come nella 2-Clorochinolina le tre forme kekuleiane



recano un contributo decisivo alla struttura molecolare. Le distanze di legame nel nucleo chinolinico risultano poco influenzate dalla diversa posizione che l'atomo di cloro occupa nella 6-Clorochinolina rispetto alla 2-Clorochinolina. Tuttavia differenze significative nelle distanze di legame nei due composti si riscontrano per N—C(2) e C(2)—C(3), come ci si doveva attendere dalla

discussione sulla struttura della 2-Clorochinolina [2]: in quest'ultima molecola l'atomo C(2) è legato ad entrambi gli eteroatomi ed il flusso di elettroni π dall'atomo di cloro verso l'atomo di azoto comporta un accorciamento del legame C(2)—N ed un allungamento del legame C(2)—C(3).

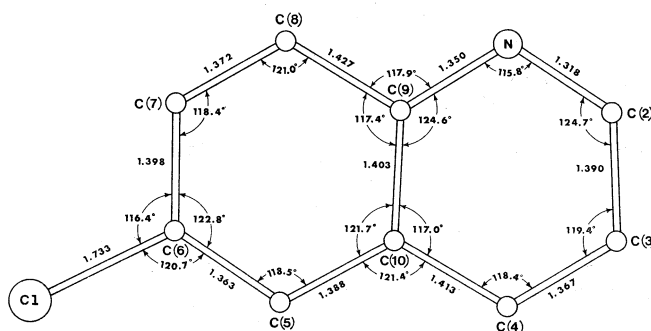


Fig. 1. – La struttura molecolare della 6-Clorochinolina.

L'angolo di legame C(2)—N—C(9) è di 115.8° , in accordo con le osservazioni di Hameka e Liquori [8] e col valore trovato nella 2-Clorochinolina (117.2°).

La lunghezza del legame C—Cl ($1.733 \text{ \AA}$) non è significativamente diversa da quella riscontrata nella 2-Clorochinolina ($1.747 \text{ \AA}$) e corrisponde ottimamente alla somma dei raggi covalenti del cloro e del carbonio in ibridizzazione sp^2 .

In Tabella V sono date la equazione del piano medio nella forma $Ax + By + Cz = D$, dove x, y e z sono le coordinate frazionarie, e le deviazioni dal piano dei singoli atomi della molecola. La equazione e le deviazioni sono state ottenute con un calcolo di minimi quadrati, secondo il metodo di Schomaker, Waser, Marsh e Bergman [9], assegnando a tutti gli atomi peso 1.

TABELLA V.

Equazione del piano medio, ottenuta con un calcolo di minimi quadrati.

A	B	C	D
2.6802	3.4944	-5.7917	1.1017

Deviazioni dal piano (in $\text{\AA}$)

Cl	N	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)
0.016	0.026	0.022	-0.025	-0.016	0.018	0.006	-0.041	0.000	-0.009	0.002

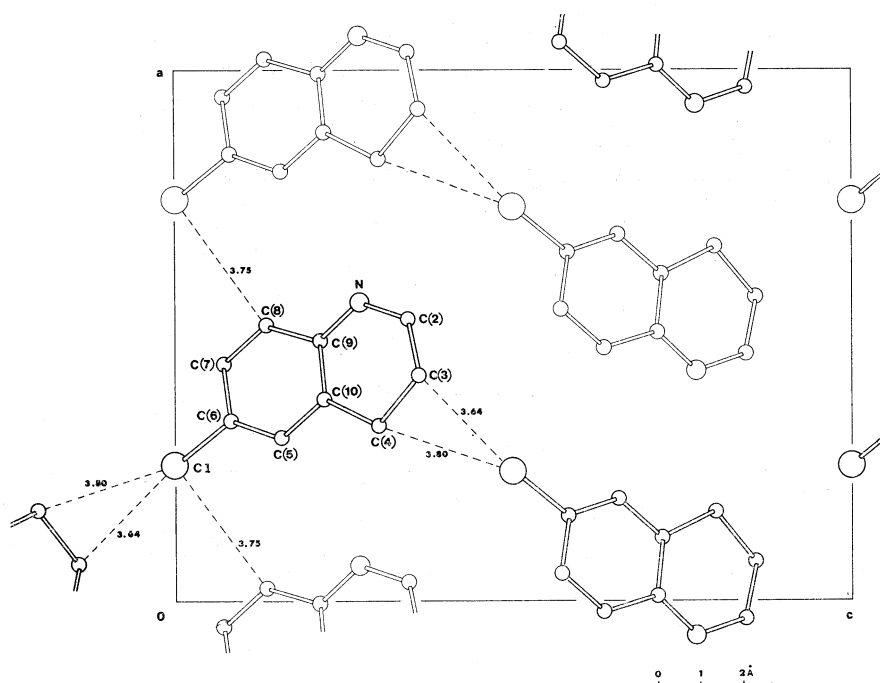


Fig. 2. — Proiezione [010] della cella unitaria.

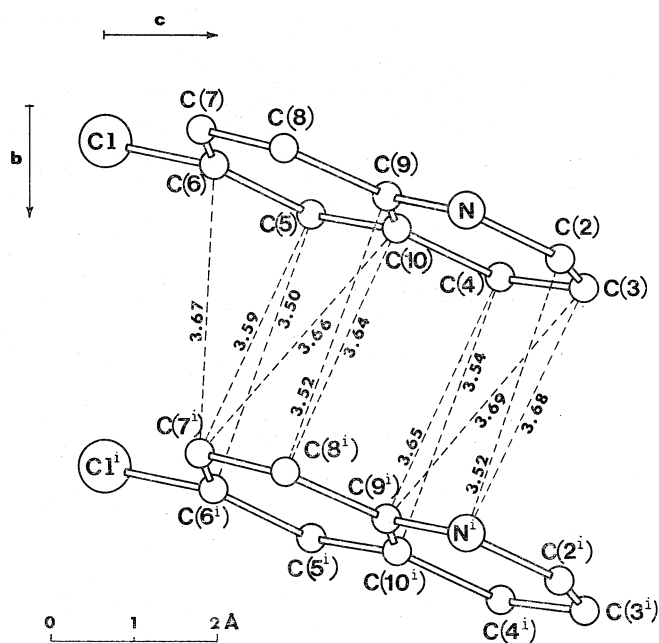


Fig. 3. — Due molecole successive in una colonna viste lungo [100].

L'impacchettamento delle molecole nel cristallo è mostrato dalle figg. 2 e 3: molecole si succedono in colonne lungo l'asse b , con una distanza tra i piani molecolari di $3.49 \text{ \AA}$; in fig. 3 sono date tutte le distanze minori di $3.70 \text{ \AA}$ tra atomi di molecole successive nella stessa colonna. L'impacchettamento particolarmente compatto delle molecole nelle singole colonne, spiega la forma aciculare dei cristalli, con allungamento nella direzione di b . La fig. 4 mostra

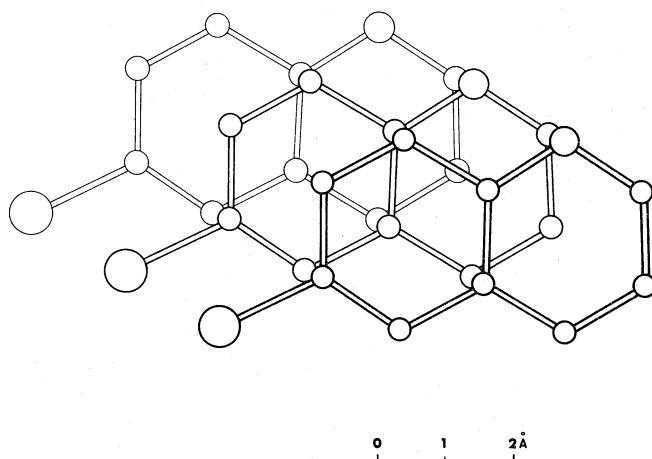


Fig. 4. - Le sovrapposizioni molecolari in una colonna viste nella direzione perpendicolare ai piani molecolari.

le sovrapposizioni molecolari in una colonna viste nella direzione perpendicolare ai piani molecolari. In Tabella VI e, in parte, in fig. 2, sono date le distanze intermolecolari, minori di $3.90 \text{ \AA}$, laterali, cioè relative a molecole di colonne diverse. Nelle suddette figure e tabella sono usate le seguenti soprascritte per indicare le diverse posizioni atomiche correlate per simmetria:

i	atomo a	x	$y + 1$	z
ii	atomo a	$-x + \frac{1}{2}$	y	$z - \frac{1}{2}$
iii	atomo a	$x + \frac{1}{2}$	$-y + 1$	z
iv	atomo a	$x - \frac{1}{2}$	$-y$	z
v	atomo a	$-x + \frac{1}{2}$	$y - 1$	$z - \frac{1}{2}$
vi	atomo a	$-x + 1$	$-y + 1$	$z + \frac{1}{2}$

Come nella 2-Clorochinolina le interazioni intermolecolari sono esclusivamente del tipo di van der Waals.

TABELLA VI.

Distanze intermolecolari laterali uguali o inferiori a 3.90 Å.

ClC(3 ⁱⁱ)	3.64 Å
ClC(3 ^v)	3.82
ClC(4 ⁱⁱ)	3.80
ClC(8 ^{iv})	3.75
NC(4 ⁱⁱⁱ)	3.61
NC(5 ⁱⁱⁱ)	3.75
C(3) ...C(7 ^{vi})	3.90

La sintesi delle differenze tridimensionale è stata calcolata mediante un programma scritto da A. Domenicano e D. Giucci. Tutti i calcoli sono stati eseguiti sull'elaboratore elettronico IBM 7090 installato presso il Centro Nazionale Universitario di Calcolo Elettronico, in Pisa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] MERLINO S., *La struttura della 2-Clorochinolina*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 34, 665 (1963).
- [2] MERLINO S., *Raffinamento a bassa temperatura della struttura cristallina della 2-Clorochinolina*, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (1968).
- [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] LINGAFELTER E. C. e DONOHUE J., *Degeneracy between interlayer scale factors and b_{ii} in structure refinement*, « Acta Cryst. », 20, 321 (1966).
- [6] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press 1962.
- [7] 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.
- [8] HAMEKA H. F. e LIQUORI A. M., *Structure of heterocyclic molecules containing nitrogen. III. On the configuration of nitrogen in conjugated systems*, « Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam », B 59, 242 (1956).
- [9] 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).