Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Giuseppe Allegra, Giovanni Perego

La risoluzione strutturale roentgenografica dell'$(AlCl_2CH_3)_2$ allo stato cristallino

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **33** (1962), n.6, p. 450–458.

Accademia Nazionale dei Lincei

¡http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_6_450_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. — *La risoluzione strutturale roentgenografica dell'*$(AlCl_2CH_3)_2$ *allo stato cristallino*(*). Nota di GIUSEPPE ALLEGRA e GIOVANNI PEREGO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

INTRODUZIONE. – La grande importanza teorica e pratica offerta dai fenomeni di sintesi catalitica stereospecifica dei polimeri, ai quali è stata dedicata gran parte dell'attività di ricerca degli ultimi dieci anni nel nostro Istituto [1, 2], ha fatto nascere notevole interesse per la conoscenza strutturale dei relativi complessi catalitici. Tra di essi, rilevante importanza sembrano presentare i complessi metallorganici contenenti legami a ponte, dei quali nel nostro laboratorio sono stati recentemente studiati alcuni esempi significativi [3 ÷ 11]. Nella presente Nota sarà riferito della risoluzione strutturale di prima approssimazione, mediante i raggi X, dell'$(AlCl_2CH_3)_2$ allo stato cristallino; tale composto, come è noto, è un tipico catalizzatore per la polimerizzazione stereospecifica dei vinileteri [12].

La preparazione di tale composto [13] è stata effettuata aggiungendo a temperatura ambiente $Al_2(CH_3)_6$ liquido ad $AlCl_3$ solido, in rapporti stechiometrici, per ottenere la reazione:

$$Al_2(CH_3)_6 + 4\,AlCl_3 \rightarrow 3Al_2(CH_3)_2Cl_4$$

La reazione viene condotta in ambiente inerte, ed il prodotto ottenuto viene successivamente distillato alla temperatura di 97 ÷ 100° C sotto una pressione di circa 100 mm Hg.

Dalla analisi strutturale che sarà descritta nella presente nota è risultata la possibilità di confermare la proposta struttura dimerica, con legami a ponte di cloro [14], e di stabilire la configurazione « trans » della molecola, oltre alle dimensioni approssimate della stessa, mentre in una Nota successiva verrà da noi riferito del raffinamento strutturale, attualmente in corso di esecuzione del nostro laboratorio, del presente composto.

PARTE SPERIMENTALE. GEOMETRIA DELLA CELLA ELEMENTARE. – I cristalli di $(AlCl_2CH_3)_2$ si presentano in generale in forma di cilindri scarsamente allungati, con aspetto trasparente. Altamente reattivi all'aria, possono presentare superficie più o meno biancastra per effetto di alterazioni superficiali, le quali a temperatura ambiente favoriscono una incipiente fusione della massa cristallina che appare umida e vischiosa in superficie. Inseriti in capillari di vetro « Lindemann » in atmosfera inerte, sono stati da noi esaminati ai raggi X con i consueti metodi Weissenberg. Le quattro

(*) Lavoro eseguito presso la I Sezione di Chimica Macromolecolare del C.N.R., all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1962.

sezioni reciproche da noi esaminate erano caratterizzate dalle relazioni fra gli indici: $(h + k = 0)$; $(h + k + 2l = 0)$; $(l = 0)$ e $(l = 1)$. Dai corrispondenti spettri abbiamo dedotto diversi parametri geometrici della cella elementare, i quali, uniti ai valori dei vettori di ripetizione $\vec{c}' = 1/2\,(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$, $\vec{c}'' = (1/2\,\boldsymbol{a} + 1/2\,\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})$ e $\boldsymbol{c}$ (vedi fig. 1) misurati da spettri di cristallo rotante, ci hanno consentito di ottenere i seguenti valori delle dimensioni della cella elementare monoclina, raffinate con l'applicazione del metodo dei minimi quadrati:

$a = 11{,}92 \pm 0{,}05$ Å ; $b = 6{,}92 \pm 0{,}02$ Å ; $c = 12{,}53 \pm 0{,}05$ Å;

$\beta = 109°\,55' \pm 1°$; $V = 971{,}7 \pm 6$ Å^3

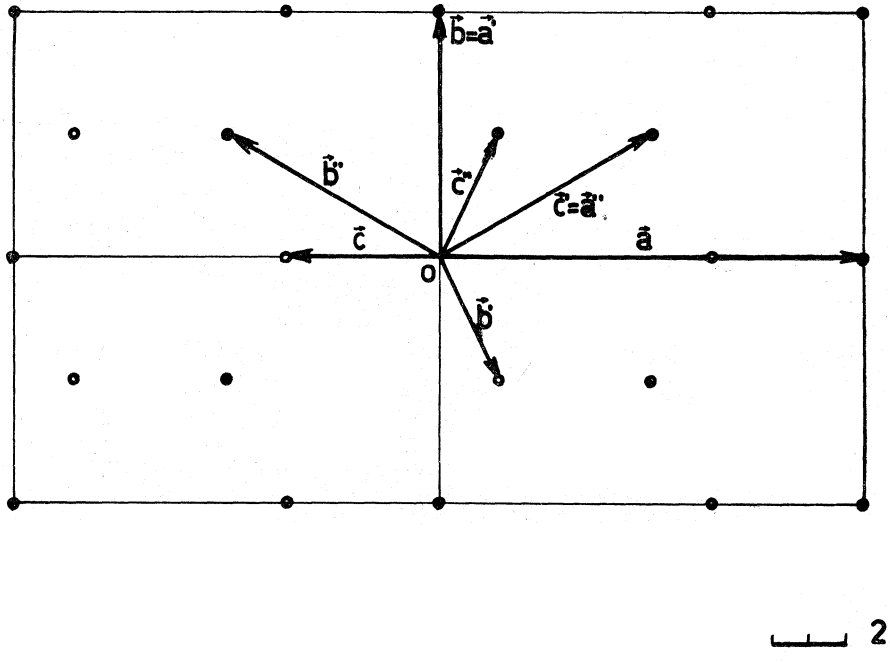


Fig. 1. – Relazioni geometriche tra gli assi della cella elementare monoclina (a, b, c) e gli assi delle celle ausiliarie introdotte per effettuare il calcolo nelle proiezioni lungo $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$ (assi a', b', c') e lungo $(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + 2\,\boldsymbol{c})$ (assi a'', b'', c''). I nodi del reticolo rappresentati con tondini anneriti sono situati a quota 0; i nodi rappresentati con piccoli cerchi sono situati a quota $c \operatorname{sen} \beta$.

Sono state osservate, sugli spettri Weissenberg, estinzioni sistematiche delle riflessioni caratterizzate dalle relazioni fra gli indici: $(h\,k\,l)$, $(h + k = 2n + 1)$ e $(h\,0\,l)$, $(l = 2n + 1)$. Possibili gruppi spaziali risultano a questo punto il centrosimmetrico $C\,2/c$ o il suo sottogruppo acentrico Cc [15].

La constatazione sperimentale, da noi effettuata, secondo cui cristalli di $(AlCl_2CH_3)_2$, immersi rapidamente in CCl_4 fuori del contatto dell'aria, tendevano a portarsi lentamente alla superficie, aveva portato alla conclu-

sione che la loro densità dovesse essere poco inferiore a 1,60 g/cm^3 (densità del CCl_4 a temperatura di 20° C). In base al volume sopra fornito della cella elementare, si deduce la presenza di 4 molecole dimere per cella elementare, il che porta al valore di 1,54 g/cm^3 per la densità calcolata.

DEDUZIONE DEL GRUPPO SPAZIALE E DISCUSSIONE DELLA CONFORMAZIONE MOLECOLARE RISULTANTE. – Accettando preliminarmente l'ipotesi dimerica per la molecola [14], e la presenza di ponti costituiti da atomi di cloro, tra atomi di alluminio con coordinazione approssimativamente tetraedrica, nel caso del gruppo spaziale $C\,2/c$ – che contiene otto posizioni generali nella cella elementare – ogni molecola avrebbe dovuto contenere un elemento di simmetria senza traslazione del gruppo spaziale. Tali elementi di simmetria sono, nel caso presente, centri di simmetria e assi binari paralleli all'asse unico b; la configurazione della molecola avrebbe potuto essere di tipo *cis* (vedi fig. 2) solo nel caso che essa fosse situata su di un asse binario cristallografico. Nel caso invece che il gruppo spaziale fosse il Cc, nessun elemento di simmetria cristallografico avrebbe potuto collegare le due unità chimicamente equivalenti presenti nella molecola.

La decisione tra i due gruppi spaziali e tra le due diverse possibilità configurazionali della molecola è stata ottenuta in seguito ad analisi Patterson bidimensionale, che ci ha pure consentito di dare coordinate di prima approssimazione agli atomi cristallograficamente indipendenti e, quindi, di determinare «grosso modo» la geometria della molecola. Abbiamo confinato la nostra indagine alla proiezione lungo l'asse $\boldsymbol{c}' = 1/2\,\boldsymbol{a} + 1/2\,\boldsymbol{b}$ (vedi fig. 1), utilizzando cioè le riflessioni della sezione reciproca con indici $(h + k = 0)$, e ciò per due ragioni. La prima ragione è connessa col fatto che l'asse $\boldsymbol{c}'$ non è un asse principale della cella; la corrispondente proiezione, per entrambi i possibili gruppi spaziali, consente pertanto di localizzare due atomi cristallograficamente equivalenti, con coordinate generali (x, y, z), e $(x, \bar{y}, 1/2 + z)$ [15], in due diverse posizioni, le cui 4 coordinate bidimensionali complessive sono legate da una sola relazione algebrica. Ne deriva quindi la possibilità di attribuire all'atomo considerato tutte e 3 le coordinate frazionali che lo caratterizzano. In secondo luogo, la limitata lunghezza della costante lungo l'asse c' (6,91 Å) rendeva «a priori» molto probabile una buona risoluzione degli atomi nella proiezione considerata.

La funzione di Patterson proiettata lungo l'asse c', ottenuta correggendo i quadrati dei fattori di struttura per il termine $\frac{1}{f_{Al}^2 + 2f_{Cl}^2 + f_C^2}$ (Patterson *sharpened*), è stata riportata in fig. 3. a' e b' rappresentano le proiezioni dei vettori $\boldsymbol{a}'$ e $\boldsymbol{b}'$ (vedi fig. 1) lungo l'asse c'; in Tabella I sono state riportate le relazioni algebriche esistenti tra le coordinate frazionali riferite alle celle ausiliarie e quelle riferite alla cella monoclina, tanto per la proiezione lungo l'asse c' (proiezione (110)) quanto per la proiezione lungo l'asse c'' (proiezione (112)). Analoghe relazioni sono riportate, nella stessa Tabella, per le trasformazioni fra i relativi indici cristallografici.

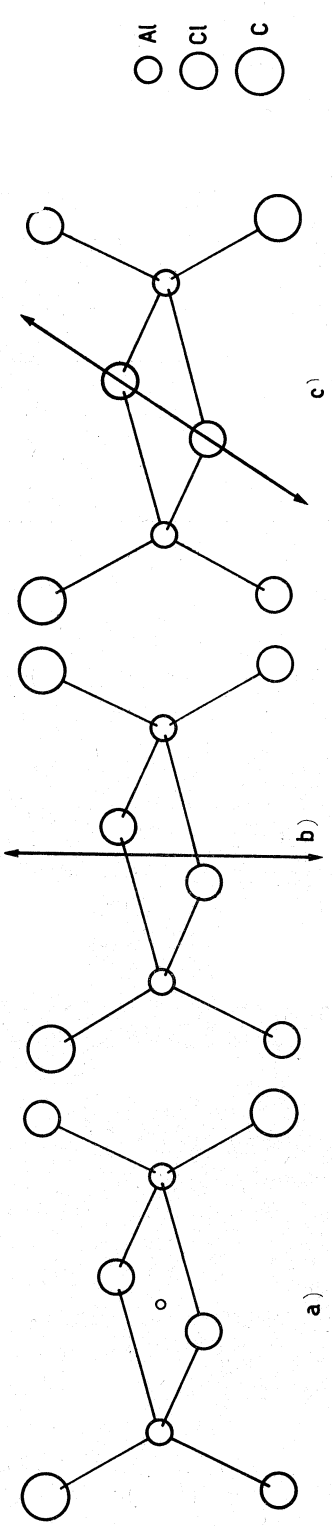


Fig. 2. – Possibili configurazioni della molecola di $Al_2Cl_4(CH_3)_2$, con ponti costituiti da atomi di cloro, quando: *a*) contenga un centro di simmetria (configurazione *trans*); *b*) contenga un asse binario (configurazione *cis*) e *c*) contenga un asse binario con diverso orientamento (configurazione *trans*).

TABELLA I.

$h' = k$	$h'' = \frac{1}{2}(h + k)$
$k' = -k + l$	$k'' = \frac{1}{2}(h + k)$
$l' = \frac{1}{2}(h + k)$	$l'' = \frac{1}{2}(h + k) + l$
$x' = -x + y + z$	$x'' = x + y - z$
$y' = z$	$y'' = -x + y$
$z' = 2x$	$z'' = z$

Indici e coordinate frazionali senza apici si riferiscono alla cella monoclina.

Indici e coordinate frazionali con semplice apice si riferiscono alla cella ausiliaria relativa alla proiezione lungo $(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b})$.

Indici e coordinate frazionali con doppio apice si riferiscono alla cella ausiliaria relativa alla proiezione lungo $(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + 2\boldsymbol{c})$ (vedi fig. 1).

Dall'esame della fig. 3 sono state dedotte le seguenti considerazioni. Si osserva un numero relativamente limitato di massimi molto forti, di peso non molto diverso tra loro, assieme a massimi deboli e debolissimi; questa prima considerazione ci ha portato a ritenere più probabile l'ipotesi che il gruppo spaziale contenesse un centro di simmetria e che inoltre almeno due atomi pesanti (Cl oppure Al) si trovassero sovrapposti: entrambe queste assunzioni tendono infatti a giustificare la osservata concentrazione dei massimi più forti. Ricordando quindi il basso valore della costante reticolare lungo l'asse c', che vincola la molecola a mantenere le direzioni di maggior ingombro all'incirca perpendicolari all'asse stesso, abbiamo ritenuto plausibile che si verificasse la sovrapposizione, lungo $\boldsymbol{c}'$, di una coppia di atomi di cloro a ponte, ricercando quindi, a partire dall'origine della proiezione Patterson, le immagini delle due molecole determinate dai vettori (2 Cl–atomo generico). Dopo diversi tentativi, effettuati sulla base di ipotesi alternative fondate su modelli molecolari ritenuti ragionevoli, siamo pervenuti alle coordinate frazionali (x', y') dei vari atomi, riportate in Tabella II; si può osservare (vedi fig. 3), come la distribuzione dei massimi Patterson risulti così interpretata in modo soddisfacente, sia pure in prima approssimazione. In Tabella II sono state pure riportate le coordinate frazionali, riferite alla cella monoclina, degli atomi cristallograficamente indipendenti, dedotte in base alle relazioni date in Tabella I. Si può constatare come la molecola contenga un centro di simmetria cristallografico e quindi la sua configurazione sia di tipo *trans*.

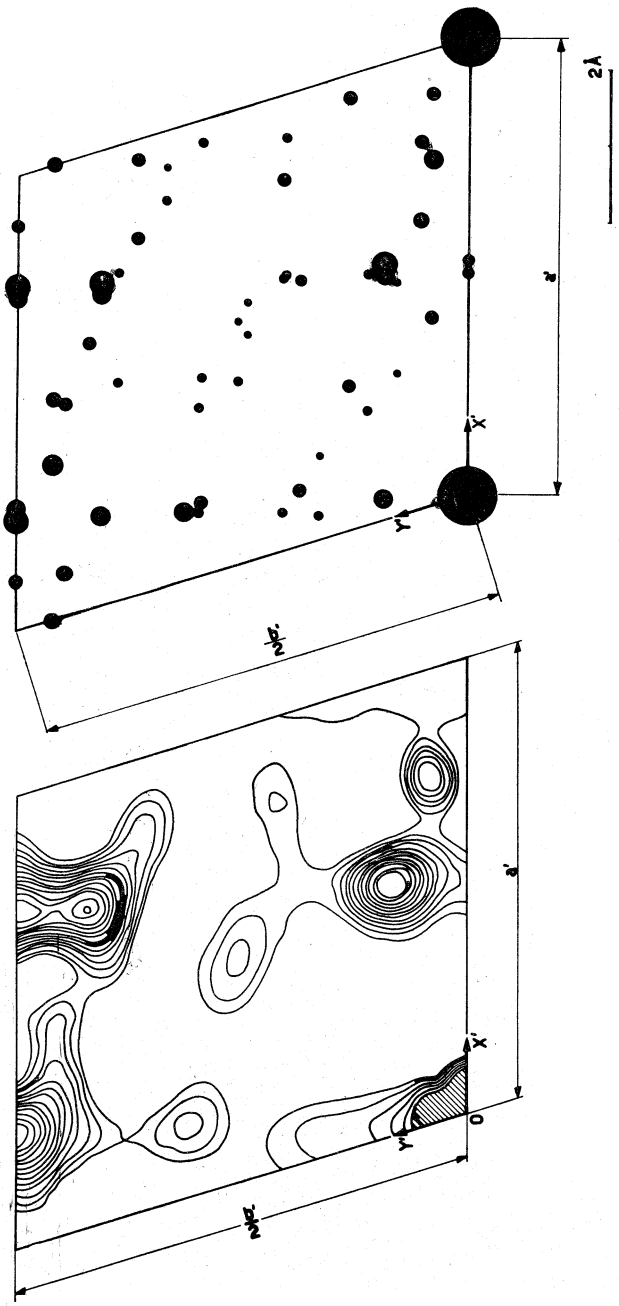


Fig. 3. – Proiezione Patterson *sharpened* lungo l'asse *c'* (a sinistra). I contorni sono stati rappresentati ad intervalli arbitrari della funzione. È stata rappresentata a parte la mappa dei vettori interatomici corrispondenti alle coordinate di Tabella II: cerchi anneriti di diametro crescente rappresentano vettori di « peso » crescente. *a'* e *b'* rappresentano le proiezioni dei vettori ***a'*** e ***b'*** (fig. 1) lungo ***c'***.

TABELLA II.

	x'	y'
a) Coordinate frazionali riferite alla cella ausiliaria a' b' c' (vedi fig. 1).		
Al	0,757	0,040
Al'	0,343	0,460
Cl_I	0,000	0,000
Cl_{II}	0,560	0,093
Cl'_I	0,243	0,500
Cl'_{II}	0,710	0,407
C	0,810	0,205
C'	0,160	0,295

	x	y	z
b) Coordinate frazionali riferite alla cella monoclina a b c (vedi fig. 1).			
Al	0,084	$\overline{0,200}$	0,040
Cl_I	0,129	0,129	0,000
Cl_{II}	$\overline{0,082}$	0,385	0,093
C	0,120	$\overline{0,265}$	0,205

In fig. 4 è riportato il modello di molecola, quale risulta allo stadio attuale di risoluzione; angoli e distanze sembrano assumere valori abbastanza prossimi e quelli da attendersi [16, 17], anche se un ulteriore raffinamento appare evidentemente necessario. Tale modello approssimato è risultato confermato dall'esame preliminare dell'accordo tra fattori di struttura osservati e calcolati in base alle coordinate di Tabella II, tanto sulla proiezione (110) quanto sulla proiezione (112). Soprattutto questo secondo calcolo appare costituire una notevole conferma della bontà delle osservazioni esposte, perché ottenuto senza esame preliminare della proiezione Patterson corrispondente; l'indice di accordo complessivo R tra fattori di struttura osservati e calcolati è risultato aggirarsi attorno al 22 %.

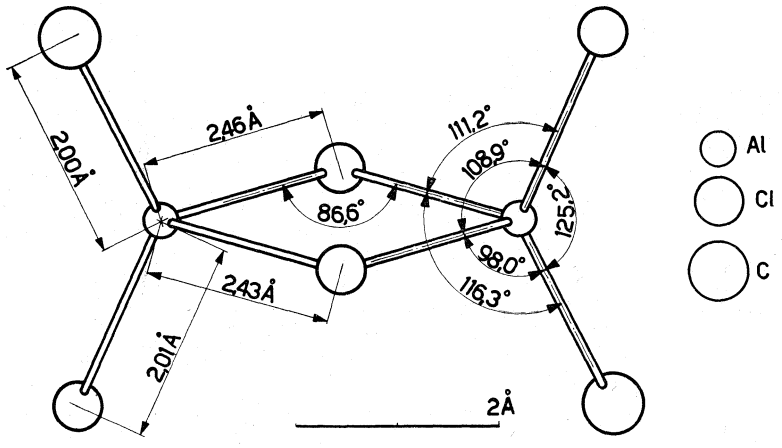


Fig. 4. – Dimensioni approssimate della molecola di $(AlCl_2CH_3)_2$ allo stato cristallino, quali risultano dall'analisi Patterson discussa nel presente lavoro.

CONCLUSIONI. – In base a considerazioni Patterson, fondate su di una sola proiezione bidimensionale, sono risultate le seguenti conclusioni, sulla struttura cristallina dell'$(AlCl_2CH_3)_2$:

a) il gruppo spaziale, che in base alle estinzioni sistematiche osservate poteva essere C*c* o C 2/*c*, è stato riconosciuto essere C 2/*c*;

b) la dimericità della molecola e la presenza di atomi di cloro a ponte tra atomi di alluminio tetraedricamente coordinati, sono state confermate [14];

c) la molecola è risultata essere centrosimmetrica e inoltre disposta su di un centro di simmetria cristallografico; pertanto la configurazione molecolare è necessariamente di tipo « trans ».

Sono state inoltre dedotte le dimensioni molecolari di prima approssimazione (vedi fig. 4).

Gli Autori desiderano ringraziare il prof. Natta per il costante incoraggiamento ricevuto nel corso di questo lavoro, ed il dott. Zambelli, che ha pure fornito il prodotto.

BIBLIOGRAFIA.

[1] G. NATTA, Suppl. « Ricerca Scientifica », 28 (1958).
[2] G. NATTA, *Actes du IV Congrès Int. de Paris 1960*, p. 39; «Chimica e Industria», *42*, 1207 (1960).
[3] P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *24*, 43 (1958).
[4] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, L. PORRI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *24*, 121 (1958).
[5] G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *26*, 154 (1959).
[6] G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, « J. Polymer Sci. », *51*, 399 (1961).
[7] P. CORRADINI, G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », *81*, 5510 (1959).
[8] G. ALLEGRA, P. GANIS, « Rend. Accad. Naz. Lincei », November 1962, in corso di pubblicazione.

[9] P. CORRADINI, « J. Chem. Phys. », *31*, 1676 (1959).
[10] G. NATTA, G. ALLEGRA, G. PEREGO and A. ZAMBELLI, « J. Am. Chem. Soc. », *83*, 5033 (1961).
[11] G. ALLEGRA, G. PEREGO, « Acta Cryst. » in corso di pubblicazione.
[12] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, « Angew. Chemie », *71*, 205 (1959).
[13] H. ZEISS, *Organometallic Chernistry*, Reinhold Publish. Corp., N. Y. (1960).
[14] M. P. GROENEWEGE, « Z. Phys. Chem. Neue Folge », *18*, 147 (1958).
[15] *Int. Tables for X-Ray Cryst.*, 1° e 2° vol. The Int. Union of Crystallography, Birmingham (1952 e 1959).
[16] P. H. LEWIS e R. E. RUNDLE, « J. Chem. Phys. », *21*, 986 (1953).
[17] J. A. A. KETELAAR, « Z. Krist. », *90 A*, 237 (1935).