

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ARTURO COLOMBO, GIUSEPPE ALLEGRA

## Struttura cristallina e molecolare del 2-4-6 ottatrien-1 : 4, 5 : 8 diolide: isomero «cis»

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.2, p. 187–203.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_2\\_187\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_2_187_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

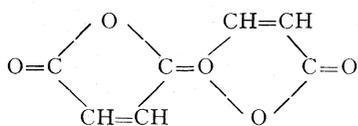
*SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

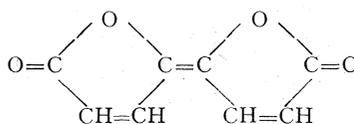


**Chimica-fisica.** — *Struttura cristallina e molecolare del 2-4-6 ottatrien-1:4, 5:8 diolide: isomero « cis »* (\*). Nota di ARTURO COLOMBO e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

I. INTRODUZIONE. — In una precedente Nota [1] erano stati discussi da uno di noi i risultati preliminari ottenuti dall'analisi roentgenografica degli isomeri « trans » e « cis » del 2-4-6 ottatrien-1:4, 5:8 diolide, di formula:



forma « trans »



forma « cis »

L'interesse di tali composti risiede anche nel fatto che si tratta di tipici prodotti di reazioni di carbonilazione, essendo ottenuti per sintesi diretta da acetilene e ossido di carbonio in presenza di cobaltocarbonili [2].

Nella pubblicazione citata i risultati riguardanti l'isomero « cis » erano tuttavia soltanto sufficienti a determinare con buona probabilità il gruppo spaziale della struttura e, in via largamente approssimata, l'impacchettamento delle molecole allo stato cristallino.

Oggetto della presente Nota è la discussione della struttura molecolare e cristallina dell'isomero « cis » dell'ottatriendiolide, quale risulta dal raffinamento, effettuato con metodi Fourier, in base alle riflessioni delle sezioni reciproche ( $h k 0$ ), ( $h k l$ ) e ( $h 0 l$ ). Tale raffinamento, che è stato condotto con l'introduzione di fattori termici isotropi, sino ad un valore dell'indice di accordo tra fattori di struttura osservati e calcolati pari a circa il 16 %, ha consentito di confermare in sostanza le precedenti deduzioni. Inoltre, gli errori standard insiti nella determinazione delle distanze e degli angoli di legame sono risultati sufficientemente piccoli perché si potessero discutere in via preliminare i parametri conformazionali della molecola, anche mediante confronto con i corrispondenti parametri risultanti dallo studio roentgenografico della forma « trans » condotto sino allo stesso livello di accuratezza.

Infine, sono state esaminate le distanze interatomiche risultanti dall'impacchettamento tra le molecole dell'isomero « cis » ed è stato inoltre riesaminato succintamente l'impacchettamento molecolare dell'isomero « trans ».

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro Naz. Chim. Macromol. del C.N.R. Sez. I.

(\*\*) Nella seduta dell'8 febbraio 1964.

2. LA DETERMINAZIONE PER VIA ROENTGENOGRAFICA DELLA STRUTTURA CRISTALLINA DEL 2-4-6 OTTATRIEN-1:4, 5:8 DIOLIDE; ISOMERO « CIS ». - Riporteremo nel seguito in modo succinto le conclusioni preliminari, esposte nel lavoro già citato, relative alla struttura cristallina della forma « cis » dell'ottatriendiolide.

L'analisi delle estinzioni sistematiche delle riflessioni caratterizzate dalle relazioni tra gli indici ( $h + k = 2n + 1$ ) e ( $k = 0, l = 2n + 1$ ), [3] non consentiva di scegliere il gruppo spaziale in modo univoco. Era infatti possibile la scelta tra i gruppi monoclini  $Cc$  e  $C2/c$ . Le costanti della cella erano così risultate:

$$a = 19,44 \pm 0,08 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 5,70 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 7,28 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad ; \\ \beta = 121,7^\circ \pm 0,6^\circ \quad N = 4.$$

L'esame preliminare delle riflessioni comprese nella zona reciproca ( $h \ 0 \ l$ ) permetteva di constatare che:

a) le riflessioni ( $0 \ 0 \ l$ ) sono di gran lunga le più intense della zona considerata, mentre la loro intensità risulta all'incirca proporzionale all'espressione:

$$I(0 \ 0 \ l) \equiv Lp \cdot f_c^{\circ 2} \cdot e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

dove  $f_c^\circ$  è il fattore atomico « a riposo » dell'atomo di carbonio e B un numero, omogeneo con un parametro termico, pari a circa  $3,5 \text{ \AA}^2$  (valore non lontano da quello del parametro termico medio a temperatura ambiente, caratteristico di molte strutture organiche);

b) l'intensità delle riflessioni ( $h \ 0 \ l$ ), per un valore fissato di  $h$ , varia in modo analogo alle riflessioni ( $0 \ 0 \ l$ ).

Tali constatazioni portavano a concludere, in base a semplici considerazioni [1], [4] che l'intera molecola deve in grande approssimazione ritenersi planare, ed inoltre disposta parallelamente al piano cristallografico ( $a \ b$ ). Era stato inoltre supposto, in analogia all'isomero « trans » dell'ottatriendiolide, il quale era stato riconosciuto giacere su di un centro di simmetria cristallografico, che anche l'isomero « cis » dovesse giacere su di un elemento di simmetria cristallografico.

Dati i possibili gruppi spaziali, tale elemento di simmetria non poteva essere altro che un asse binario (vedi fig. 4), e non, per esempio, un piano di simmetria, che sarebbe consentito dalla struttura molecolare, ma che non esiste in nessuno dei due gruppi spaziali precedentemente definiti. D'altronde, se supponiamo che la cella elementare possenga assi binari cristallografici, il gruppo spaziale risulta essere univocamente il centrosimmetrico  $C2/c$ . Tale ipotesi era quindi stata verificata nel modo seguente.

Assunta una conformazione molecolare con le stesse distanze e gli stessi angoli di legame risultanti per la forma « trans », precedentemente studiata, se si dispone la molecola stessa su di un asse binario cristallografico del gruppo spaziale  $C2/c$  (vedi fig. 4), ne risulta di necessità che le coordinate frazio-

nali  $x_i$  e  $z_i$  degli atomi dell'unità asimmetrica — la quale è costituita da mezza molecola — sono fissate in modo univoco.

Pertanto è apparso sufficiente effettuare un esame dell'accordo tra fattori di struttura osservati e calcolati per le dieci riflessioni ( $h\ 0\ 0$ ) comprese nella sfera di riflessione (Cu— $K\alpha$ ). Si è potuto effettivamente constatare [1] che l'accordo tra tutte le coppie di valori è largamente soddisfacente, per cui si è ritenuto di dover accettare l'ipotesi che il gruppo spaziale sia  $C\ 2/c$ , con la molecola disposta su di un asse binario cristallografico.

Date, sia pure in prima approssimazione, le coordinate  $x_i$  e  $z_i$  degli atomi costituenti l'unità asimmetrica, restavano da determinare le coordinate  $y_i$ , allo scopo di eseguire un calcolo preliminare di fattori di struttura.

In base al modello stereochimico già utilizzato per la determinazione delle  $x_i$ , sono stati eseguiti diversi calcoli dei fattori di struttura  $F(h\ k\ 0)$  assegnando alla molecola valori differenti della coordinata  $\bar{y}$  (vedi fig. 5), che vincola la posizione di tutti gli atomi nella direzione parallela all'asse unico  $b$ . È stato quindi scelto il valore di  $\bar{y}$  che dava luogo al migliore accordo tra i fattori di struttura osservati e calcolati nella sezione reciproca ( $h\ k\ 0$ ). In base a tale valore, è stato facile dedurre i valori di tutte le coordinate  $y_i$ , ottenendo quindi le coordinate frazionali ( $x_i, y_i, z_i$ ) di prima approssimazione per tutti gli atomi.

Nell'impossibilità, dovuta essenzialmente a ragioni pratiche, di eseguire un calcolo tridimensionale completo relativo alla struttura in esame, abbiamo ritenuto che il calcolo eseguito sulle zone reciproche ( $h\ k\ 0$ ), ( $h\ k\ 1$ ) e ( $h\ 0\ l$ ), potesse condurre ad un grado sufficiente di accuratezza nella determinazione della conformazione molecolare. Tale scelta è stata effettuata sulla base delle seguenti considerazioni. La proiezione Fourier della struttura lungo l'asse  $c$  dovrebbe a priori consentirci di osservare le molecole secondo una direzione non lontana dalla normale ai piani molecolari (l'angolo  $\beta$  che l'asse  $c$  forma con detti piani è infatti  $121,7^\circ$ ). Tuttavia, tale proiezione ci fornisce la densità elettronica di molecole parzialmente sovrapposte, rendendo così impossibile la determinazione accurata delle coordinate ( $x_i, y_i$ ) (vedi fig. 1). È facile però constatare che le molecole, la cui proiezione lungo  $c$  risulta parzialmente sovrapposta, sono tra di loro collegate da un piano di simmetria perpendicolare a  $b$ , con traslazione parallela a  $c$ , e le loro coordinate frazionali  $z_i$  differiscono pertanto di  $1/2$  [3]. Ora, per le note proprietà delle proiezioni «generalizzate» di Fourier [5] la seguente espressione della densità elettronica «modulata» lungo la direzione  $z$ :

$$(1) \quad \rho_1(x, y) = \int_{z=0}^{z=1} \rho(x, y, z) \sin 2\pi z dz$$

è esprimibile come semplice sviluppo in serie bidimensionale di Fourier i cui coefficienti sono i fattori di struttura  $F(h\ k\ 1)$ ; si ha infatti:

$$(2) \quad \rho_1(x, y) = \frac{4}{A} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{F(h\ k\ 1) + F(h\ k\ 1)}{2} \right] \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky.$$

Nel caso presente, in cui le molecole sovrapposte lungo  $c$  sono collocate a quote  $z = 0,250$  e  $z = 0,750$ , la proiezione  $\rho_i(x, y)$  presenta la caratteristica importante (vedi (1)) che la densità elettronica proiettata corrispondente agli atomi a quota  $z = 0,250$  deve risultare positiva, e negativa per gli atomi a quota  $z = 0,750$ . Se pertanto noi effettuiamo la media aritmetica tra la funzione  $\rho_i(x, y)$ , espressa dalla formula (2), e la normale proiezione della densità elettronica:

$$\rho_o(x, y) = \frac{1}{A} \left[ F(000) + 4 \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} F(hk0) \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \right]$$

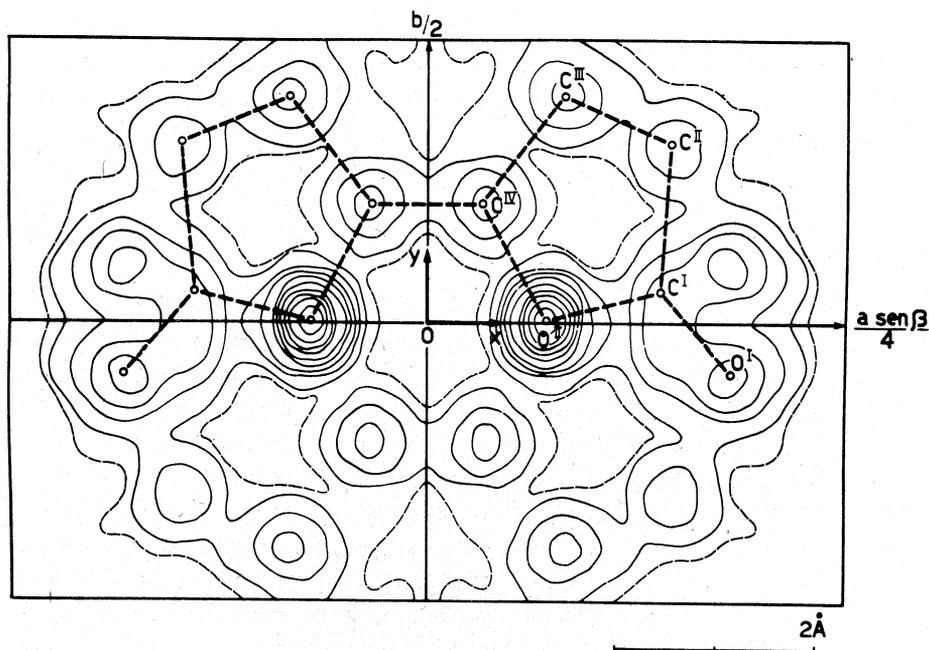


Fig. 1. - Proiezione normale della densità elettronica effettuata lungo l'asse  $c$ .

Le curve di livello sono state tracciate a 2 (tratteggiata), 3, 5, 7... $e/\text{\AA}^2$ .

otterremo una nuova funzione

$$\bar{\rho}(x, y) = \frac{1}{2} \{ \rho_o(x, y) + \rho_i(x, y) \}$$

che è denominata proiezione « modulata » della densità elettronica, nella quale, agli atomi appartenenti alle molecole con  $z = 0,250$  corrisponde il valore normale della densità elettronica proiettata, mentre agli atomi appartenenti alle molecole con  $z = 0,750$  compete un valore nullo di tale densità elettronica.

In tal modo, dalla misura e dal successivo calcolo dei fattori di struttura delle zone reciproche  $(h\ k\ 0)$  e  $(h\ k\ 1)$ , è possibile ottenere, mediante sintesi Fourier, una proiezione della densità elettronica  $\bar{\rho}(x, y)$  relativa alle sole

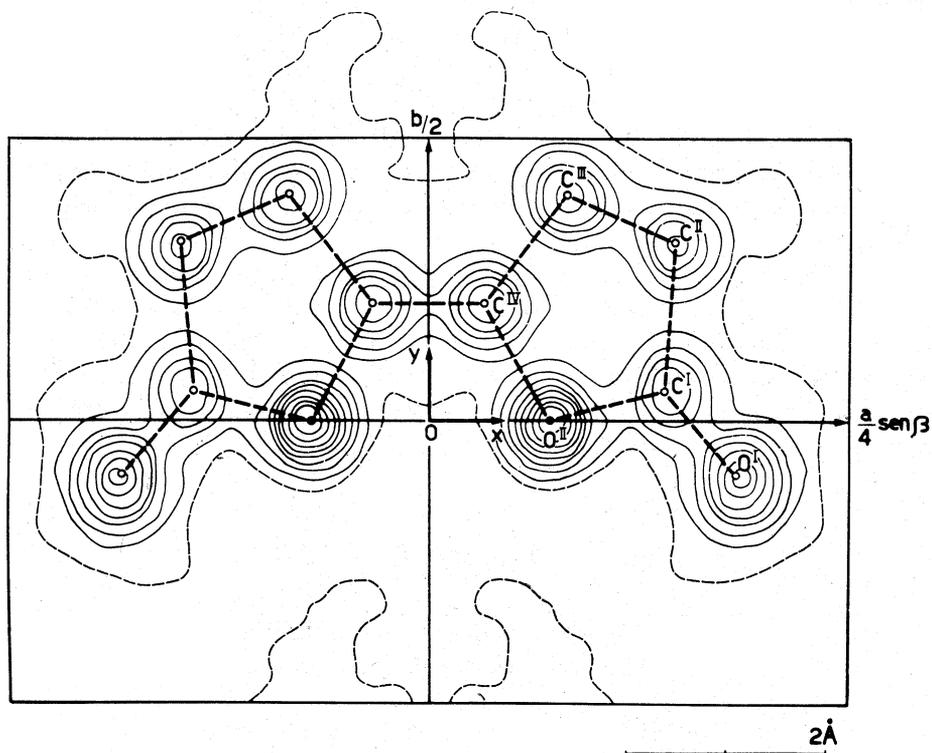


Fig. 2. - Proiezione « modulata » della densità elettronica lungo l'asse  $c$ .

Le curve di livello sono tracciate a  $1$  (tratteggiata),  $2, 3, 4 \dots e/\text{Å}^2$ .

molecole giacenti ad una determinata quota (vedi fig. 2). Il raffinamento delle coordinate  $x_i$  ed  $y_i$  risulta così possibile mediante l'uso delle ordinarie sintesi di Fourier differenza; questa è stata infatti la via da noi scelta.

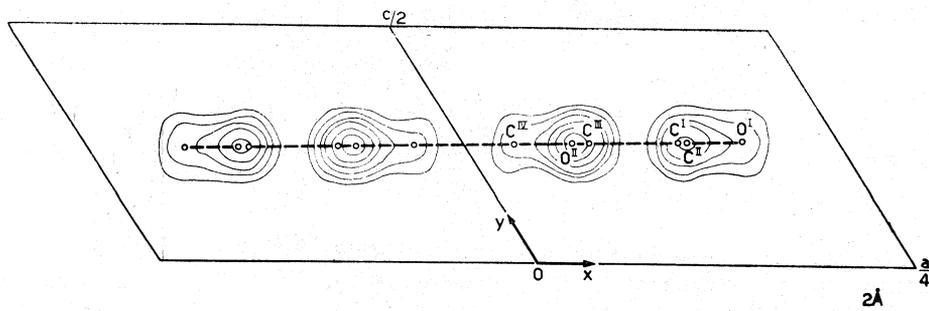


Fig. 3. - Proiezione della densità elettronica lungo l'asse  $b$ .

Le curve di livello sono tracciate a  $4, 6, 8 \dots e/\text{Å}^2$ .

L'analisi di Fourier sulla proiezione lungo l'asse  $b$ , nella quale non esistono sovrapposizioni tra atomi di molecole diverse, ci ha consentito di precisare in modo sufficientemente approssimato l'orientamento del piano molecolare, il quale è risultato essere parallelo all'asse  $b$  ed inclinato di circa  $1^\circ$  rispetto all'asse  $a$  (fig. 3). I valori delle distanze di legame sono risultati affetti da un errore standard medio di  $0,02 \text{ \AA}$ , e quelli degli angoli di legame da un corrispondente errore medio di  $\pm 2^\circ$ . Questi valori sono stati ottenuti mediante l'applicazione del metodo di Cruickshank [6], che fornisce l'errore standard relativo alle coordinate frazionali degli atomi, e mediante la determinazione degli errori standard di misura delle costanti della cella elementare.

Il raffinamento strutturale è stato da noi condotto sino ad un valore complessivo dell'indice di accordo  $R$  di circa il  $16\%$ . La Tabella I rappresenta le coordinate definitivamente assunte per gli atomi dell'unità asimmetrica [3], assieme con i relativi fattori termici, assunti isotropi. In Tabella II sono riportati i fattori di struttura calcolati ed osservati per le zone reciproche prese in considerazione  $(h k 0)$ ,  $(h k 1)$  e  $(h 0 l)$ .

TABELLA I.

*Coordinate frazionali e parametri termici isotropi assunti al termine del presente raffinamento per la forma « cis », dell'ottatriendiolide.*

(vedi fig. 4 per la nomenclatura degli atomi)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{\AA}^2)$
C <sup>I</sup> . . . . .	0,142	0,056	0,257	3,75
C <sup>II</sup> . . . . .	0,148	0,316	0,258	3,75
C <sup>III</sup> . . . . .	0,083	0,401	0,254	3,40
C <sup>IV</sup> . . . . .	0,033	0,208	0,252	3,05
O <sup>I</sup> . . . . .	0,184	-0,097	0,260	3,75
O <sup>II</sup> . . . . .	0,072	0,000	0,254	3,15

In fig. 4 è stata rappresentata la conformazione molecolare risultante, assieme con gli errori standard di distanze ed angoli di legame. A titolo di confronto, nella fig. 4 è stata pure rappresentata la conformazione molecolare, ottenuta ad uno stadio di raffinamento molto prossimo a quello attuale del presente composto, della forma « trans » dell'ottatriendiolide.

TABELLA II.

(F<sub>calc.</sub> ed F<sub>oss.</sub> sono dati in el/cella).

<i>h k o</i>	F <sub>calc.</sub>	F <sub>oss.</sub>	<i>h k o</i>	F <sub>calc.</sub>	F <sub>oss.</sub>
0 0 0	+ 336,0	—	10 2 0	+ 6,0	7,4
* 2 0 0	+ 35,8	25,2	12 2 0	+ 16,4	15,2
* 4 0 0	— 67,8	43,0	14 2 0	+ 15,8	18,2
6 0 0	+ 10,4	10,2	16 2 0	+ 12,2	14,0
8 0 0	— 49,8	46,2	18 2 0	— 1,4	2,8
10 0 0	— 16,0	21,6	20 2 0	— 3,8	4,2
12 0 0	+ 15,6	13,0	1 3 0	+ 28,2	25,8
14 0 0	+ 12,6	15,0	3 3 0	— 15,2	17,8
16 0 0	— 2,0	< 2,2	5 3 0	— 29,8	35,0
18 0 0	— 19,6	16,8	7 3 0	— 7,0	9,2
20 0 0	— 5,0	3,4	9 3 0	— 10,2	8,2
* 1 1 0	+ 65,2	39,4	11 3 0	— 2,0	1,8
3 1 0	— 35,8	30,6	13 3 0	+ 23,8	22,0
5 1 0	+ 18,0	20,2	15 3 0	+ 12,6	14,4
7 1 0	— 16,4	11,8	17 3 0	— 3,0	3,4
9 1 0	— 26,6	27,0	19 3 0	— 0,4	< 0,8
11 1 0	+ 3,4	< 1,4	0 4 0	+ 3,0	6,0
13 1 0	— 2,2	< 1,6	2 4 0	+ 20,0	19,0
15 1 0	+ 10,6	12,6	4 4 0	+ 3,8	4,2
17 1 0	+ 4,4	4,0	6 4 0	— 12,3	11,0
19 1 0	— 6,4	6,0	8 4 0	+ 0,6	1,8
21 1 0	— 0,6	< 0,8	10 4 0	— 10,0	12,2
0 2 0	+ 44,4	34,6	12 4 0	— 3,4	2,8
2 2 0	+ 1,6	2,6	14 4 0	— 5,4	7,4
4 2 0	— 26,6	23,8	16 4 0	— 0,4	< 1,2
6 2 0	— 29,6	32,6	1 5 0	+ 15,6	19,6
8 2 0	— 27,0	27,8	3 5 0	+ 23,8	21,0

Segue: TABELLA II.

$h k o$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h k o$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
5 5 0	— 15,4	15,4	4 6 0	0,0	< 1,4
7 5 0	— 17,2	18,8	6 6 0	— 3,6	3,8
9 5 0	— 0,4	2,0	8 6 0	+ 0,8	< 1,2
11 5 0	+ 0,6	< 1,4	10 6 0	— 4,8	4,8
13 5 0	+ 4,2	3,4	1 7 0	— 0,4	< 1,0
15 5 0	— 1,0	< 0,8	3 7 0	+ 0,6	< 1,0
0 6 0	— 1,0	1,6	5 7 0	— 5,8	6,2
2 6 0	+ 5,0	5,6			
$h k I$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h k I$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
1 1 1	— 56,0	55,0	19 1 1	+ 1,6	< 1,0
$\bar{1}$ 1 1	— 62,6	55,8	$\bar{19}$ 1 1	+ 2,0	< 1,8
3 1 1	— 13,6	8,4	$\bar{21}$ 1 1	— 0,4	2,2
$\bar{3}$ 1 1	— 15,8	12,2	0 2 1	+ 46,8	44,0
5 1 1	+ 19,0	18,4	2 2 1	— 22,6	26,8
$\bar{5}$ 1 1	+ 26,4	25,8	$\bar{2}$ 2 1	— 25,4	25,6
7 1 1	— 14,8	17,2	4 2 1	— 16,0	17,4
$\bar{7}$ 1 1	— 21,8	23,8	$\bar{4}$ 2 1	— 20,0	23,4
9 1 1	+ 3,2	6,4	6 2 1	+ 4,6	2,2
$\bar{9}$ 1 1	+ 3,6	4,4	$\bar{6}$ 2 1	+ 6,8	6,6
11 1 1	+ 17,4	18,2	8 2 1	— 22,4	21,4
$\bar{11}$ 1 1	+ 25,4	28,6	$\bar{8}$ 2 1	— 31,4	31,2
13 1 1	— 7,8	7,8	10 2 1	+ 11,6	15,0
$\bar{13}$ 1 1	— 12,4	12,2	$\bar{10}$ 2 1	+ 16,6	19,4
15 1 1	+ 3,8	4,4	12 2 1	+ 14,0	13,6
$\bar{15}$ 1 1	+ 5,4	4,4	$\bar{12}$ 2 1	+ 19,8	19,0
17 1 1	+ 12,8	11,6	14 2 1	+ 0,4	< 1,8
$\bar{17}$ 1 1	+ 19,0	20,2	$\bar{14}$ 2 1	— 1,2	3,0

Segue: TABELLA II.

$h k l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h k l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
16 2 1	+ 3,2	3,6	$\bar{6}$ 4 1	— 7,8	7,6
$\bar{16}$ 2 1	+ 5,2	7,0	8 4 1	— 15,0	14,6
18 2 1	— 2,0	1,8	$\bar{8}$ 4 1	— 19,2	19,4
$\bar{18}$ 2 1	— 3,0	3,4	10 4 1	+ 11,4	10,8
$\bar{20}$ 2 1	— 1,0	1,8	$\bar{10}$ 4 1	+ 15,0	14,2
1 3 1	+ 3,0	3,6	12 4 1	+ 0,6	1,4
$\bar{1}$ 3 1	+ 3,2	5,4	$\bar{12}$ 4 1	+ 1,2	< 1,8
3 3 1	— 6,8	1,8	14 4 1	— 11,2	11,0
$\bar{3}$ 3 1	— 8,2	4,0	$\bar{14}$ 4 1	— 15,6	14,0
5 3 1	+ 31,0	29,0	16 4 1	+ 0,2	< 0,8
$\bar{5}$ 3 1	+ 38,0	33,6	$\bar{16}$ 4 1	+ 0,4	1,2
7 3 1	+ 0,4	< 1,8	$\bar{18}$ 4 1	— 1,4	< 1,2
$\bar{7}$ 3 1	+ 0,2	< 1,6	1 5 1	— 4,0	3,2
9 3 1	— 7,8	8,4	$\bar{1}$ 5 1	— 4,2	3,2
$\bar{9}$ 3 1	— 10,8	13,4	3 5 1	+ 0,4	1,4
11 3 1	+ 3,2	1,8	$\bar{3}$ 5 1	+ 0,4	1,6
$\bar{11}$ 3 1	+ 5,8	4,8	5 5 1	+ 1,0	< 1,8
13 3 1	— 14,2	13,2	$\bar{5}$ 5 1	+ 1,2	< 2,0
$\bar{13}$ 3 1	— 20,0	17,6	7 5 1	— 2,6	4,2
15 3 1	— 5,4	5,0	$\bar{7}$ 5 1	— 3,0	5,6
$\bar{15}$ 3 1	— 7,2	7,2	9 5 1	— 0,2	1,8
17 3 1	+ 3,6	3,4	$\bar{9}$ 5 1	— 0,2	2,0
$\bar{17}$ 3 1	+ 5,6	6,0	11 5 1	+ 2,8	2,8
$\bar{19}$ 3 1	— 1,2	< 1,4	$\bar{11}$ 5 1	+ 3,8	3,8
0 4 1	+ 6,4	5,4	13 5 1	0,0	< 1,2
2 4 1	+ 9,4	11,2	$\bar{13}$ 5 1	+ 0,2	< 1,6
$\bar{2}$ 4 1	+ 9,6	11,0	$\bar{15}$ 5 1	— 0,8	< 1,2
4 4 1	+ 17,0	18,5	0 6 1	— 12,0	13,4
$\bar{4}$ 4 1	+ 19,0	20,4	2 6 1	— 4,6	5,8
6 4 1	— 7,0	8,6	$\bar{2}$ 6 1	— 4,6	6,0

Segue: TABELLA II.

$h k l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h k l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
4 6 1	— 0,8	< 1,6	$\bar{1}2$ 6 1	+ 1,8	2,0
$\bar{4}$ 6 1	— 0,8	< 1,8	1 7 1	— 2,0	1,4
6 6 1	— 0,8	< 1,4	$\bar{1}$ 7 1	— 2,4	1,6
$\bar{6}$ 6 1	— 1,4	< 1,6	3 7 1	+ 5,8	4,8
8 6 1	+ 1,8	1,6	$\bar{3}$ 7 1	+ 6,2	5,4
$\bar{8}$ 6 1	+ 2,6	2,0	$\bar{5}$ 7 1	— 4,8	5,4
10 6 1	+ 0,4	< 1,0	$\bar{7}$ 7 1	— 6,2	7,6
$\bar{10}$ 6 1	+ 0,6	< 2,0			
$h o l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h o l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
* 0 0 2	— 192,0	83,0	$\bar{20}$ 0 2	— 3,2	4,8
2 0 2	— 8,4	18,0	0 0 4	+ 84,2	79,6
$\bar{2}$ 0 2	— 39,2	36,6	2 0 4	+ 1,2	8,8
4 0 2	+ 31,0	35,4	$\bar{2}$ 0 4	+ 24,2	29,4
$\bar{4}$ 0 2	+ 65,6	44,6	4 0 4	— 14,2	18,6
6 0 2	— 3,8	4,2	$\bar{4}$ 0 4	— 32,4	37,2
$\bar{6}$ 0 2	— 12,4	12,0	6 0 4	+ 1,4	< 3,0
8 0 2	+ 28,8	29,0	$\bar{6}$ 0 4	+ 5,8	5,4
$\bar{8}$ 0 2	+ 55,0	44,6	8 0 4	— 14,0	12,8
10 0 2	+ 9,4	15,2	$\bar{8}$ 0 4	— 35,8	37,4
$\bar{10}$ 0 2	+ 22,8	25,8	10 0 4	— 5,2	7,8
12 0 2	— 9,2	7,4	$\bar{10}$ 0 4	— 21,4	22,4
$\bar{12}$ 0 2	— 20,4	17,8	12 0 4	+ 4,2	2,6
14 0 2	— 7,6	9,8	$\bar{12}$ 0 4	+ 17,2	15,8
$\bar{14}$ 0 2	— 16,2	19,2	$\bar{14}$ 0 4	+ 15,6	19,4
16 0 2	+ 3,4	2,2	$\bar{16}$ 0 4	+ 2,8	5,8
$\bar{16}$ 0 2	— 1,2	< 2,8	$\bar{18}$ 0 4	— 27,2	26,2
$\bar{18}$ 0 2	+ 26,4	23,4	$\bar{20}$ 0 4	— 11,6	7,4

Segue: TABELLA II.

$h \ o \ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h \ o \ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
$\bar{2}2 \ o \ 4$	+ 4,2	6,2	$\bar{2}0 \ o \ 6$	+ 11,2	8,0
$\bar{2}4 \ o \ 4$	- 4,0	8,8	$\bar{2}2 \ o \ 6$	- 4,0	6,6
$0 \ o \ 6$	- 40,0	35,6	$\bar{2}4 \ o \ 6$	+ 3,8	8,4
$2 \ o \ 6$	- 0,2	4,0	$\bar{2} \ o \ 8$	+ 8,8	7,0
$\bar{2} \ o \ 6$	- 16,4	16,0	$\bar{4} \ o \ 8$	- 6,8	5,8
$4 \ o \ 6$	+ 6,2	8,2	$\bar{6} \ o \ 8$	+ 0,4	< 2,2
$\bar{4} \ o \ 6$	+ 16,4	18,0	$\bar{8} \ o \ 8$	- 6,0	5,4
$6 \ o \ 6$	- 0,6	< 2,0	$\bar{1}0 \ o \ 8$	- 8,8	9,8
$\bar{6} \ o \ 6$	- 2,2	< 2,8	$\bar{1}2 \ o \ 8$	+ 3,8	2,6
$\bar{8} \ o \ 6$	+ 16,4	18,8	$\bar{1}4 \ o \ 8$	+ 7,0	8,6
$\bar{1}0 \ o \ 6$	+ 15,6	18,4	$\bar{1}6 \ o \ 8$	+ 0,6	< 2,4
$\bar{1}2 \ o \ 6$	- 9,8	7,8	$\bar{1}8 \ o \ 8$	- 14,2	17,4
$\bar{1}4 \ o \ 6$	- 11,8	14,4	$\bar{2}0 \ o \ 8$	- 8,2	6,4
$\bar{1}6 \ o \ 6$	- 2,2	3,0	$\bar{2}2 \ o \ 8$	+ 2,6	< 1,4
$\bar{1}8 \ o \ 6$	+ 22,0	21,4			

\* Probabilmente affette da estinzione.

3. DISCUSSIONE DELLA CONFORMAZIONE MOLECOLARE RISULTANTE PER L'ISOMERO « CIS » DELL'OTTATRIENDIOLIDE ALLO STATO CRISTALLINO E CONFRONTO CON I RISULTATI OTTENUTI DALLO STUDIO STRUTTURALE DELL'ISOMERO « TRANS ». - Gli isomeri « cis » e « trans » del « 2-4-6 ottatrien - 1 : 4, 5 : 8 diolide » costituiscono un classico esempio di sostanze a configurazione molecolare planare, come risulta dall'analisi roentgenografica e come d'altronde poteva essere « a priori » previsto.

Strutture di questo tipo sono spesso denominate « sistemi  $\pi$  », nel senso che gli orbitali atomici  $2p$ , aventi simmetria  $\pi$  (antisimmetrici rispetto al piano della molecola) giocano un ruolo assai importante nel determinare la conformazione molecolare così come l'energia dei livelli elettronici [7].

In particolare, in molecole di questo tipo giuoca in genere un ruolo importante il fenomeno della coniugazione tra legami semplici e doppi; in conseguenza, anche se esiste una sola struttura classica, non ionica, attribuibile ai composti in esame, ci si dovrebbe « a priori » attendere un certo effetto di allungamento delle distanze di doppio legame rispetto al valore

usuale di  $1,33 \text{ \AA}$ , ed una contemporanea diminuzione delle distanze di legame semplice rispetto al valore classico di  $1,54 \text{ \AA}$  (per i composti organici saturi) [8]. In realtà, a causa dell'errore standard insito nelle distanze di legame da noi presentemente determinate per l'isomero « cis » dell'ottatriendiolide, poche conclusioni definite potrebbero essere tratte con sicurezza. Tuttavia, dal confronto di tali distanze con quelle corrispondenti all'isomero « trans » ottenute allo stesso livello di raffinamento strutturale - le distanze confrontate dovrebbero certamente coincidere entro stretti limiti - possiamo affermare quanto segue (vedi fig. 4):

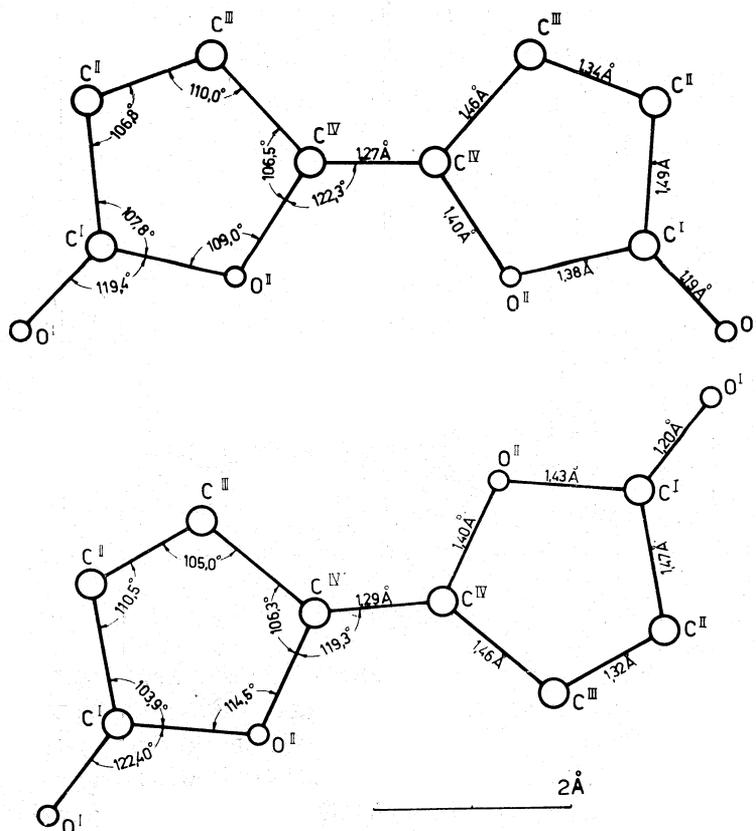


Fig. 4. - Modelli molecolari degli isomerici « cis » (sopra) e « trans » (sotto).

Con cerchi più piccoli sono stati indicati gli atomi di ossigeno; omissi gli atomi di idrogeno. Gli errori standard sono risultati di  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  circa per le distanze e di  $\pm 2^\circ$  per gli angoli di legame.

a) Le distanze (C=C) sul doppio legame centrale della molecola sono molto probabilmente non superiori a  $1,33 \text{ \AA}$ : esse pertanto non appaiono risentire dell'effetto della coniugazione, che non può invece attualmente essere escluso per le distanze (C=C) sul doppio legame dell'anello lattonico.

b) Le distanze di legame semplice (C—C) risultano leggermente inferiori a  $1,50 \text{ \AA}$ , apparendo pertanto influenzate da un certo effetto di coniugazione.

gazione; valori normali risultano corrispondere alle distanze C—O ( $\sim 1,40 \text{ \AA}$ ) e C=O ( $\sim 1,20 \text{ \AA}$ ).

c) Gli angoli di valenza interni all'anello lattonico non risultano differire in modo apprezzabile al presente stadio; invece gli angoli C=C—C (il doppio legame essendo quello centrale della molecola) e C—C=O risultano chiaramente più grandi (entrambi essendo pari a circa  $132^\circ$ ) agli angoli C=C—O e O—C=O (il cui valore è circa uguale a  $120^\circ$ ).

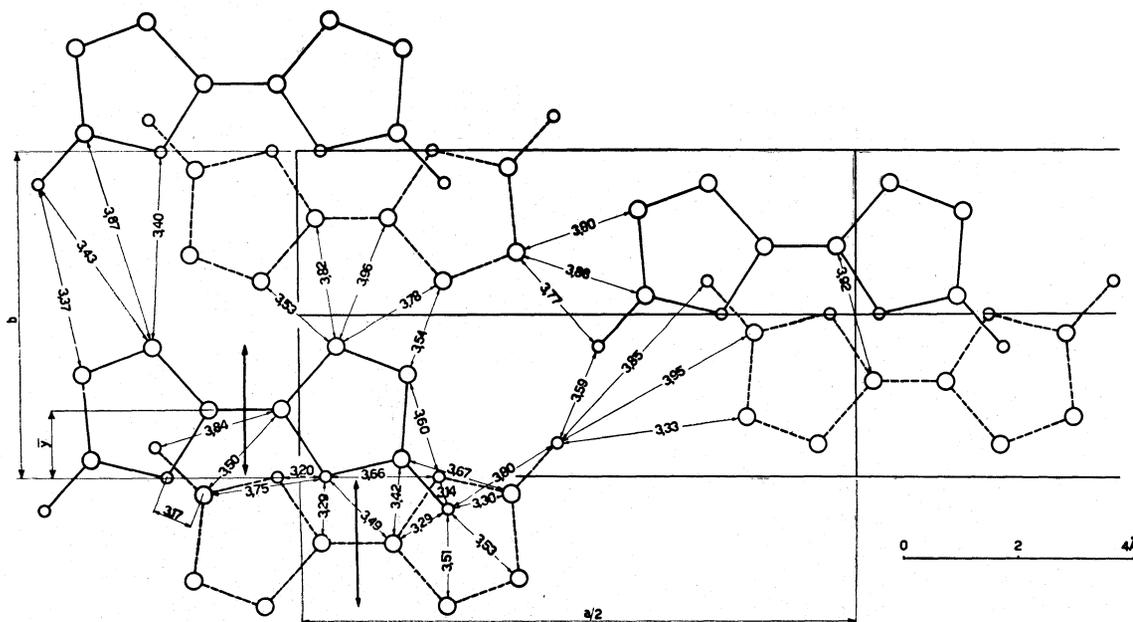


Fig. 5. — Modello dell'impacchettamento delle molecole allo stato cristallino per la forma «cis», rappresentato perpendicolarmente al piano  $ab$ .

In linea tratteggiata sono rappresentate le molecole dello strato a  $z = -1/4$ , in linea piena le molecole dello strato a  $z = 1/4$ . Con cerchi più piccoli sono stati indicati gli atomi di ossigeno; sono pure indicate le distanze interatomiche inferiori a  $3,90 \text{ \AA}$  tra atomi di molecole diverse.

4. DISCUSSIONE DELL'IMPACCHETTAMENTO MOLECOLARE NELL'EDIFICIO CRISTALLINO DELLA FORMA «CIS» DELL'OTTATRIENDIOLIDE, E CONFRONTO CON L'IMPACCHETTAMENTO RISULTANTE PER LA FORMA «TRANS». — Come già discusso in un precedente paragrafo, le molecole di «cis» - ottatriendiolide si presentano, allo stato cristallino, disposte su piani tra di loro paralleli, e separati da una distanza  $c/2 \text{ sen } \beta = 3,10 \text{ \AA}$ .

Detta distanza è inferiore a quella ritrovata nel caso della grafite ( $3,35 \text{ \AA}$ ) [9] che rappresenta il più classico esempio di struttura contenente atomi di carbonio trigonali; come è ben noto, la grafite è costituita da macromolecole bidimensionali rigorosamente planari. In quest'ultimo caso, però, si osserva la presenza di atomi di carbonio direttamente sovrapposti lungo le normali ai piani molecolari; nell'isomero «cis» dell'ottatriendiolide, invece, (vedi fig. 5), non esistono coppie di atomi di carbonio sovrapposte lungo

la stessa direzione, in strati adiacenti, e ciò consente, si deve ritenere, la realizzazione di una distanza interplanare sensibilmente inferiore a quella rilevata nella grafite. Nella fig. 5 sono state rappresentate tutte le distanze interatomiche tra molecole diverse, inferiori a  $3,90 \text{ \AA}$ , omettendo la rappresentazione esplicita degli atomi di idrogeno.

Si può rilevare che le distanze minime osservate interessano atomi di molecole che giacciono su strati diversi; ciò appare naturale, almeno per le distanze che interessano gli atomi di carbonio legati agli atomi di idrogeno, se si osserva che l'effetto di «schermatura» dovuto a questi ultimi, effetto

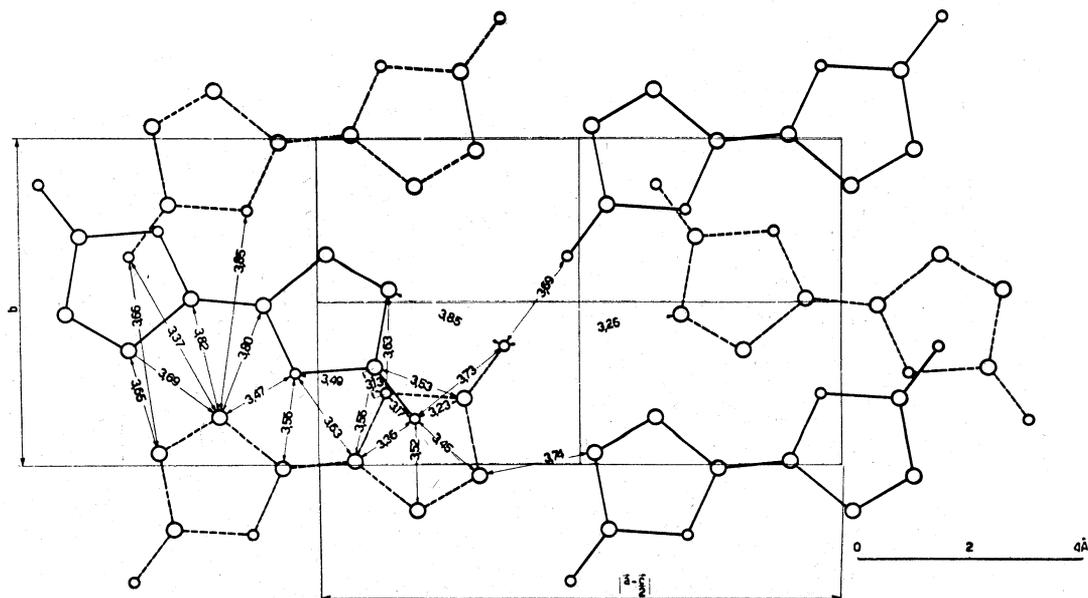


Fig. 6. - Modello dell'impacchettamento delle molecole allo stato cristallino per la forma «trans», rappresentato perpendicolarmente agli strati che le contengono (piano determinato dai vettori

$$\vec{a} - \vec{c}/2 \text{ e } \vec{b}.$$

A quota  $z = 0$ , le molecole con scheletro in linea tratteggiata; a  $z = 1/2$  le molecole con scheletro in linea piena. In analogia al modello rappresentato per la forma «cis» sono indicate le distanze interatomiche inferiori a  $3,90 \text{ \AA}$  tra atomi di molecole diverse.

che porta ad aumentare le dimensioni d'ingombro di Van der Waals, è certamente più sensibile nelle direzioni parallele agli strati molecolari, che nelle altre direzioni. Le più corte distanze interatomiche risultanti, comprese tra  $3,10$  e  $3,20 \text{ \AA}$ , interessano coppie di atomi di ossigeno, oppure un atomo

di ossigeno ed uno di carbonio dei gruppi lattonici  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$ ; come si può vedere in fig. 5, la distanza minima appartenente a quest'ultima classe risulta di  $3,17 \text{ \AA}$ .

Assumendo per l'atomo di carbonio il valore del raggio di Van der Waals di  $1,65 \text{ \AA}$ , e un corrispondente valore di  $1,40 \text{ \AA}$  per l'atomo di ossigeno [10],

si può constatare che il valore di tale distanza si avvicina molto al limite inferiore di Van der Waals.

Questo risultato può forse essere interpretato in base ad effetti elettrostatici: infatti, a causa di fenomeni di polarizzazione dei legami, gli atomi di ossigeno possono essere caratterizzati da una certa carica negativa, cui corrisponderebbe una certa carica positiva sugli atomi di carbonio lattonici.

Infine, le minime distanze comprese tra 3,20 e 3,40 Å risultano tutte interessare almeno un atomo di ossigeno; le distanze C—C assumono infatti tutte valori superiori. Anche questo risultato è in accordo con il maggior valore del raggio di Van der Waals che compete agli atomi di carbonio.

Come già discusso nel lavoro citato [1], anche la struttura cristallina della forma « trans » risulta determinata dal sovrapporsi di strati, coincidenti in buona approssimazione coi piani medi delle molecole ivi contenute, strati che risultano separati da una distanza (3,08 Å) assai prossima a quella osservata nel caso della forma « cis » (3,10 Å).

A differenza però di quanto già affermato [1], entro ogni strato le molecole dell'isomero « trans » non si ripetono per traslazione semplice, ma sono tra di loro collegate da elementi di simmetria con traslazione (fig. 6). In tal modo, come può desumersi dal confronto delle fig. 5 e 6, l'analogia tra gli impacchettamenti molecolari nei due casi risulta ancora più spiccata di quanto non apparisse dalla precedente descrizione [1]; in particolare, entro ogni strato le molecole risultano in entrambi i casi orientate in modo tale da allontanare il più possibile gli atomi di ossigeno di molecole diverse, e tutte le distanze di contatto intermolecolari vengono ora ad assumere valori analoghi nelle due forme.

Anche per quanto riguarda l'impacchettamento tra strati di molecole adiacenti, si rivelano nei due casi notevoli analogie. In particolare, si fa rilevare che anche nella struttura dell'isomero « trans » due strati adiacenti sono tra loro collegati da un piano di simmetria con traslazione; inoltre, si può osservare che le più corte distanze interatomiche (C—O) tra molecole diverse si realizzano anche in questo secondo caso tra atomi di ossigeno e atomi di carbonio lattonici (3,13 Å).

L'equivoco che ha dato origine all'errore nella discussione dell'impacchettamento allo stato cristallino dell'isomero « trans » [1] è sorto dall'ambiguità che è insita nella determinazione delle costanti di una cella elementare appartenente al gruppo spaziale  $P2_1/c$ , quando si esaminano i soli parametri geometrici risultanti dalle zone reciproche  $[001]$  e  $[010]$ . Infatti, come si può constatare dalla fig. 7, la presenza del piano di simmetria perpendicolare a  $b$  con traslazioni parallele a  $c$  fa sì che si possano scegliere entrambe le celle elementari caratterizzate dagli assi  $a_1$  e  $a_2$ , non equivalenti cristallograficamente. L'ambiguità, che non si era potuta risolvere neppure in seguito all'esame degli accostamenti intermolecolari, che risultavano soddisfacenti anche con la precedente assunzione, è stata successivamente eliminata sulla base dell'esame delle riflessioni ( $h k l$ ). Le dimensioni corrette

della cella elementare sono pertanto risultate, per la forma « trans » dell'otta-triendiolide:

$$a = 8,42 \pm 0,04 \text{ \AA}; \quad b = 6,01 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad c = 6,92 \pm 0,03 \text{ \AA};$$

$$\beta = 95,9^\circ \pm 0,5^\circ; \quad N = 2.$$

Gruppo spaziale  $P2_1/c$ .

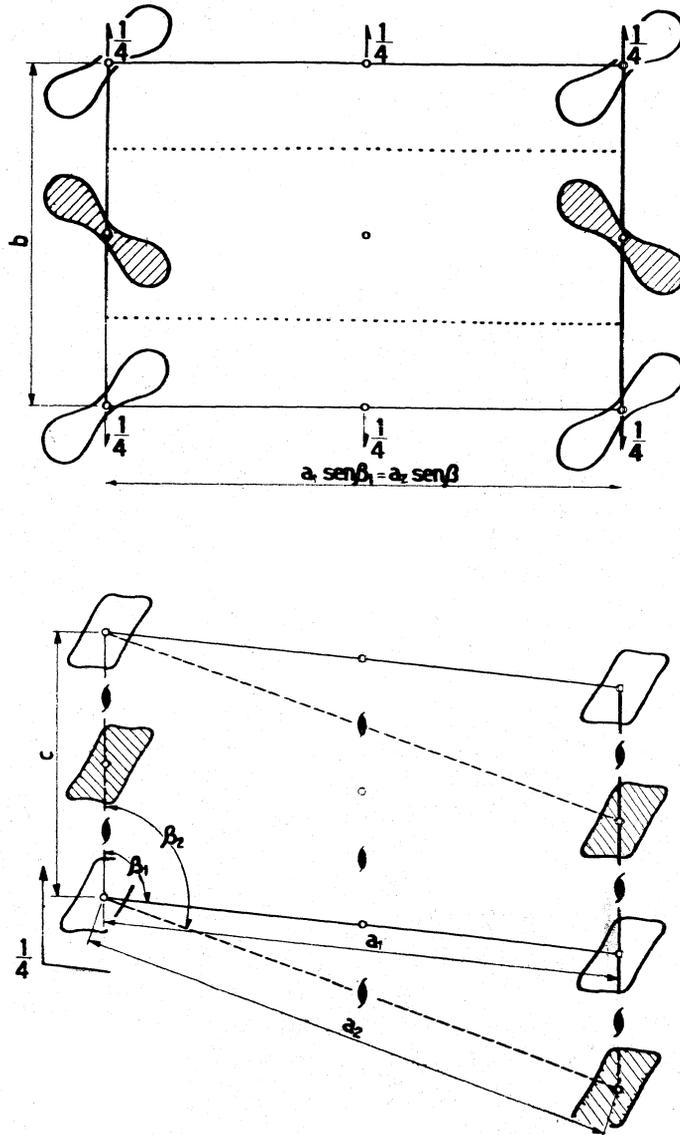


Fig. 7. - Rappresentazione della disposizione nella cella cristallina degli elementi equivalenti del gruppo spaziale  $P2_1/c$  proiettate lungo l'asse  $c$  (sopra) e lungo l'asse unico  $b$  (sotto).

Gli elementi rappresentati con tratteggio non sono ottenibili per semplice traslazione dagli elementi non tratteggiati. L'esame delle due proiezioni non consente di individuare univocamente i vettori di ripetizione (assi della cella elementare).

Sono infatti possibili terne di assi di ripetizione la  $\begin{matrix} \vec{a}_1 & \vec{a}_2 & \vec{c} \\ \vec{a}_1 & \vec{b} & \vec{c} \end{matrix}$  (corretta) e la  $\begin{matrix} \vec{a}_1 & \vec{a}_2 & \vec{c} \\ \vec{a}_2 & \vec{b} & \vec{c} \end{matrix}$  (non corretta).

Gli Autori desiderano ringraziare il dott. G. Albanesi per aver preparato i campioni per l'esame roentgenografico, ed il dott. E. Torti, per la collaborazione prestata nello svolgimento dei calcoli.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 28, 197 (1960).
- [2] G. ALBANESI, M. TOVAGLIERI, « Chimica e Industria », 41, 189 (1959).
- [3] Intern. Tables for X-ray Cryst., The Intern. Union of Cryst. Birmingham (1952).
- [4] H. LIPSON and W. COCHRAN, *The Crystalline State*, vol. III: *The Determination of Crystal Structures*; G. Bells and Sons, London (1957), cap. V.
- [5] M. J. BUERGER, *Crystal Structure Analysis*, J. Wiley and Sons, N.Y. (1960), cap. XIV.
- [6] D. W. J. CRUICKSHANK, « Acta Cryst. », 2, 65 (1949).
- [7] C. A. J. COULSON, *Valence*, Oxford Univ. Press, London (1961), cap. IX.
- [8] G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, N. Y. (1955), cap. IV.
- [9] R. W. G. WYCKOFF, *Cryst. Structures*, Section I, Intersc. Publishers, N. Y. (1958).
- [10] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca (1960), cap. VII.