

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

PAOLO GANIS, CARLO PEDONE, ANDREA TEMUSSI

## Struttura cristallina dell'acido meso $\alpha - \alpha'$ -dimetilglutarico

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.4, p. 510-523.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_4\\_510\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_4_510_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 generale.** — *Struttura cristallina dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico* (\*). Nota di PAOLO GANIS, CARLO PEDONE e PIERO ANDREA TEMUSSI, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

In una lettera all'Editore da noi recentemente pubblicata [1] abbiamo riferito alcuni risultati preliminari relativi alla struttura cristallina dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico.

In quella sede si rilevava l'importanza dello studio strutturale di questo acido bicarbossilico e di altri ad esso simili, che consiste;

a) nel fatto che in essi si trovano dei raggruppamenti atomici simili a quelli presenti in composti ad alto peso molecolare;

b) nel fatto che per essi è valida l'aspettativa che le molecole siano associate in filari nel reticolo cristallino.

Da una parte pertanto questi studi strutturali permettono di ricavare con accuratezza informazioni su particolari conformazionali che in composti polimerici non si possono stabilire con certezza, dall'altra si possono trasferire nello studio di essi quei modi di attacco del problema della determinazione dell'impacchettamento da noi largamente utilizzati e messi a punto nello studio di strutture di polimeri idrocarburici cristallini [2].

Desideriamo riferire in questo lavoro sui risultati completi di una indagine strutturale eseguita su cristalli dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico, in cui il residuo molecolare costituito dai soli atomi di carbonio è configurazionalmente identico all'analogo raggruppamento presente nel polipropilene isotattico [3].

#### DATI SPERIMENTALI E CELLA ELEMENTARE.

Da spettri Weissenberg ottenuti con la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  lungo tre direzioni cristallografiche si sono dedotti i seguenti dati per la cella elementare triclina contenente due moli ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ )

$$a = 9,90 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 8,35 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 7,32 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 119^\circ \pm 30' \quad ; \quad \beta = 72^\circ \pm 1' \quad ; \quad \gamma = 126^\circ \pm 30'.$$

Come gruppo spaziale, che poteva essere il  $\text{P}1$  o il  $\text{P}\bar{1}$  è stato dapprima assunto, tentativamente, il  $\text{P}\bar{1}$ , in base all'aspettativa che le molecole fossero associate in filari, attraverso la formazione di ponti di idrogeno tra gruppi carbossilici, per i quali è lecito attendersi che siano disposti, nel reticolo, a cavallo tra centri di simmetria [4].

Tale ipotesi è stata successivamente confermata.

(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli - Sez. VII - Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta dell'11 aprile 1964.

## CONSIDERAZIONI RELATIVE AL METODO DI ATTACCO DEL PROBLEMA DELLA DETERMINAZIONE STRUTTURALE.

L'assegnamento di coordinate atomiche preliminari all'unità strutturale indipendente viene generalmente effettuato attraverso una analisi Patterson dei vettori interatomici. Tale procedimento risulta estremamente semplice e rapido nel caso di molecole dotate di uno o pochi atomi pesanti, o dotate di elevata simmetria, o nel caso in cui gli atomi dell'unità strutturale indipendentemente non siano numerosi.

Nessuna di tali condizioni si viene a verificare nella struttura in esame. Abbiamo invece effettuato il tentativo di vedere se era possibile arrivare

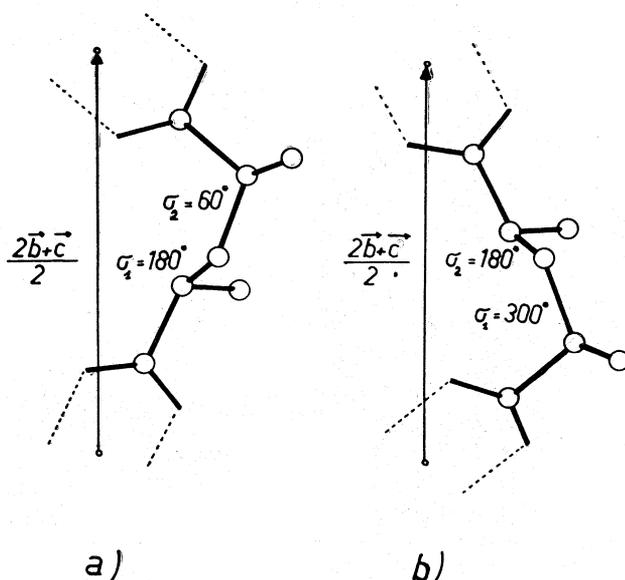


Fig. 1. - Modelli conformazionali enantiomorfi dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico orientati lungo l'asse composto  $\frac{2\vec{b} + \vec{c}}{2}$ .

unicamente attraverso considerazioni steriche ed energetiche ad un modello approssimato della struttura cristallina completa. È infatti possibile prevedere ragionevolmente una approssimata conformazione molecolare, che deve soddisfare al principio del massimo allontanamento dei legami e degli atomi non direttamente legati [5], ed è inoltre prevedibile, come abbiamo già fatto rilevare all'inizio, che le molecole siano connesse nel reticolo da legami d'idrogeno tra gruppi carbossilici di molecole diverse.

Per quanto riguarda la conformazione molecolare, presi angoli di valenza e distanze di legame dai valori medi riportati per composti analoghi, gli angoli di rotazione interna  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  debbono avere valori nell'intorno di ( $180^\circ$ ;  $60^\circ$ ) (fig. 1 a) o di ( $300^\circ$ ;  $180^\circ$ ) (fig. 1 b). I calcoli energetici relativi

sono stati effettuati come in [6]. Le due differenti coppie ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ) corrispondono a conformazioni enantiomorfe, rappresentate entrambe in un gruppo spaziale centrosimmetrico. Una volta stabilita la conformazione molecolare approssimata (angoli di valenza  $\widehat{CCC} = 110^\circ$ ,  $\widehat{CC=O} = 120^\circ$ ,  $\widehat{CCO} = 115^\circ$  distanze  $C-C = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $C=O = 1,20 \text{ \AA}$ ,  $C-O = 1,30 \text{ \AA}$ ,  $O-H \cdots O = 2,70 \text{ \AA}$

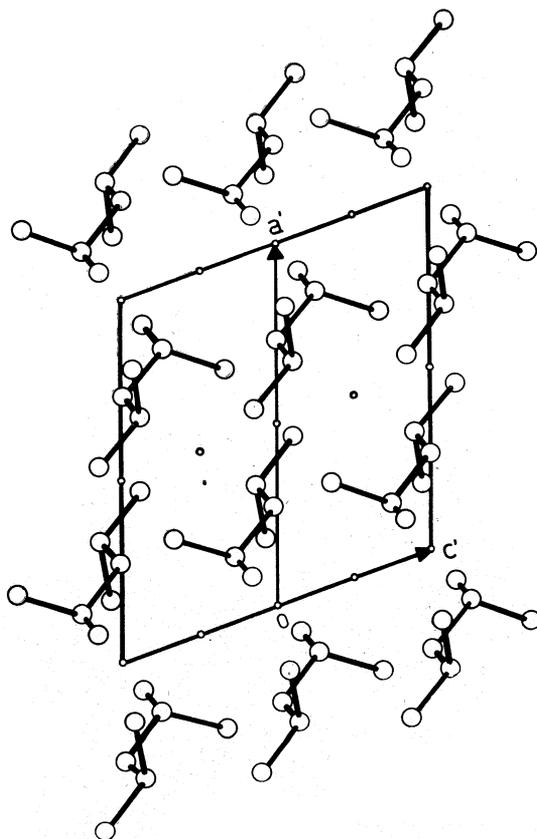


Fig. 2. - Modello di impacchettamento dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico proiettato parallelamente all'asse composto  $\vec{2b} + \vec{c}$ .

Sono omessi per semplicità gli atomi di ossigeno. L'orientamento molecolare è stato determinato in modo da minimizzare le interazioni tra atomi appartenenti a molecole diverse.

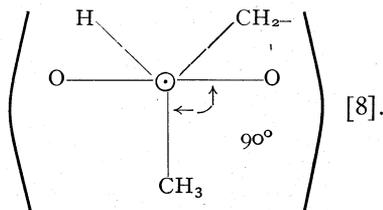
[7] fig. 1) e nell'ipotesi che nel reticolo cristallino le molecole di acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico siano associate attraverso centri di simmetria a formare lunghi filari, la periodicità di detti filari può essere valutata e deve corrispondere ad una possibile traslazione reticolare. Trovata la direzione del filare nel reticolo la ricerca dell'orientamento reciproco dei filari si riduce ad un problema ad una sola incognita: l'angolo che fissa l'orientamento della molecola attorno all'asse del filare.

Questo può essere determinato ricorrendo a metodi da noi già utilizzati nell'ambito della determinazione di strutture polimeriche (per esempio nel caso della struttura della poliacetaldeide isotattica [2]).

Nota la conformazione di una macromolecola o di un filare e la posizione del suo asse, esisterà infatti un solo orientamento molecolare lungo tale direzione che realizza il miglior impacchettamento senza generare inaccettabili interazioni tra atomi di molecole appartenenti a filari adiacenti.

Nel caso dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico, la distanza tra due centri di simmetria per il modello preliminare risulta di  $\sim 7,5$  Å; solo per l'asse  $\vec{u} = 2\vec{b} + \vec{c} = 14,70 \pm 0,10$  Å è risultato possibile trovare un soddisfacente modello di impacchettamento (fig. 2). È interessante notare che l'asse  $2\vec{b} + \vec{c}$  è approssimativamente ortogonale all'asse morfologicamente più lungo del cristallo.

Assicuratici dell'unicità della soluzione la struttura di fig. 2 è stata proiettata lungo le direzioni cristallografiche  $a$  e  $c$ . Gli angoli di rotazione interna relativi ai legami  $-\text{CHCH}_3-\text{COOH}$  sono stati assunti preliminarmente uguali a  $90^\circ$



Dalle coordinate atomiche che così si potevano dedurre si sono attribuiti i segni alle riflessioni  $h k 0$  e  $0 k l$  e fatte le rispettive proiezioni Fourier della densità elettronica. L'immagine del modello molecolare ipotizzato risultava evidente in entrambe le proiezioni e gli accordi tra fattori di struttura calcolati e osservati, già promettenti nel primo calcolo scendevano a valori rassicuranti dopo l'attribuzione delle coordinate atomiche dalla prima Fourier. Si otteneva pertanto la prova della validità delle nostre ipotesi.

#### RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA.

Confortati dai risultati preliminari più sopra riportati abbiamo intrapreso il lavoro di raffinamento della struttura in due proiezioni, che forniva, nel primo stadio di risoluzione, indici di attendibilità del 24% e 28% per le zone  $h k 0$  e  $0 k l$  rispettivamente. Con gli usuali metodi di Fourier [9] dopo alcuni cicli di raffinamento tali indici scendevano al 14,4% per le riflessioni  $h k 0$  e al 16,3% per le riflessioni  $0 k l$ .

TABELLA I.

*Confronto tra fattori di struttura calcolati e osservati per le zone hol e okl.*

$hkl$	Foss.	Fcalc.	$hkl$	Foss.	Fcalc.	$hkl$	Foss.	Fcalc.
1 0 0	35,2	37,6	$\bar{1}0$ 1 0	1,7	1,9	4 3 0	5,7	3,1
2 0 0	24,7	— 24,4	0 2 0	30,0	— 28,6	$\bar{4}$ 3 0	11,7	— 10,2
3 0 0	1,4	— 2,8	1 2 0	40,9	— 40,5	5 3 0	6,8	6,1
4 0 0	7,4	6,1	$\bar{1}$ 2 0	17,4	— 18,2	$\bar{5}$ 3 0	1,5	1,9
5 0 0	11,1	9,5	2 2 0	8,5	— 6,1	6 3 0	5,4	5,3
6 0 0	2,3	2,1	$\bar{2}$ 2 0	6,6	— 6,0	$\bar{6}$ 3 0	1,1	— 0,3
7 0 0	2,3	— 0,4	3 2 0	5,5	3,3	7 3 0	2,5	1,1
8 0 0	4,1	— 4,2	$\bar{3}$ 2 0	20,5	— 19,5	$\bar{7}$ 3 0	3,6	— 3,2
9 0 0	1,7	— 1,9	4 2 0	5,2	— 3,2	$\bar{8}$ 3 0	6,6	— 5,8
0 1 0	4,7	— 3,2	$\bar{4}$ 2 0	27,8	— 29,5	$\bar{9}$ 3 0	7,3	— 7,4
1 1 0	29,2	29,7	5 2 0	4,1	— 3,3	$\bar{1}0$ 3 0	5,6	— 5,3
$\bar{1}$ 1 0	13,1	13,9	$\bar{5}$ 2 0	5,9	6,5	$\bar{1}1$ 3 0	2,9	3,0
2 1 0	18,4	— 19,2	6 2 0	1,5	— 3,8	0 4 0	20,7	19,4
$\bar{2}$ 1 0	17,5	16,5	$\bar{6}$ 2 0	10,9	9,7	1 4 0	8,7	6,5
3 1 0	19,3	— 19,9	7 2 0	1,0	0,6	$\bar{1}$ 4 0	10,0	8,0
$\bar{3}$ 1 0	7,0	— 5,1	$\bar{7}$ 2 0	3,7	1,6	2 4 0	3,6	4,2
4 1 0	1,3	1,0	8 2 0	1,2	— 0,3	$\bar{2}$ 4 0	0,5	— 1,4
$\bar{4}$ 1 0	6,1	4,4	$\bar{8}$ 2 0	0,7	— 0,8	3 4 0	2,8	— 1,0
5 1 0	5,4	— 4,3	$\bar{9}$ 2 0	3,0	2,2	$\bar{3}$ 4 0	18,9	17,9
$\bar{5}$ 1 0	16,7	15,1	$\bar{1}0$ 2 0	5,2	4,2	4 4 0	0,6	— 0,8
6 1 0	9,0	— 7,5	$\bar{1}1$ 2 0	— 0,4	— 0,1	$\bar{4}$ 4 0	8,3	7,4
$\bar{6}$ 1 0	16,5	15,6	0 3 0	8,3	— 8,4	5 4 0	5,5	3,8
7 1 0	7,6	— 7,0	1 3 0	7,9	4,4	$\bar{5}$ 4 0	5,4	— 3,2
$\bar{7}$ 1 0	5,2	3,2	$\bar{1}$ 3 0	1,5	1,2	6 4 0	3,9	4,2
8 1 0	1,1	— 1,6	2 3 0	4,8	0,0	$\bar{6}$ 4 0	0,6	0,6
$\bar{8}$ 1 0	2,3	1,7	$\bar{2}$ 3 0	13,9	— 13,0	$\bar{7}$ 4 0	3,0	3,7
9 1 0	0,4	— 1,2	3 3 0	4,9	— 1,0	$\bar{8}$ 4 0	6,6	— 5,5
$\bar{9}$ 1 0	2,9	4,2	$\bar{3}$ 3 0	42,0	— 44,2	$\bar{9}$ 4 0	9,6	— 10,7

Segue: TABELLA I.

$hkl$	F <sub>oss.</sub>	F <sub>calc.</sub>	$hkl$	F <sub>oss.</sub>	F <sub>calc.</sub>	$hkl$	F <sub>oss.</sub>	F <sub>calc.</sub>
$\bar{1}040$	1,7	— 1,1	$\bar{8}60$	0,9	1,4	$\bar{6}90$	2,0	1,4
$\bar{1}140$	0,5	0,4	$\bar{9}60$	3,2	2,9	$\bar{7}90$	1,8	2,6
050	2,0	1,4	$\bar{1}060$	3,7	3,6	$\bar{8}90$	0,4	0,6
150	2,8	2,3	$\bar{1}160$	1,5	1,3	001	4,4	5,2
$\bar{1}50$	5,7	4,0	070	1,8	1,5	011	23,0	21,0
250	3,4	— 4,1	170	2,8	2,4	01 $\bar{1}$	28,0	— 27,7
$\bar{2}50$	13,0	12,3	$\bar{1}70$	1,5	— 0,8	021	24,0	— 23,5
350	2,1	— 1,6	270	1,4	— 0,9	02 $\bar{1}$	26,9	— 26,8
$\bar{3}50$	8,6	8,1	$\bar{2}70$	2,9	— 1,7	031	11,2	— 8,2
450	0,5	— 0,7	$\bar{3}70$	10,4	— 11,5	03 $\bar{1}$	16,6	— 15,7
$\bar{4}50$	9,0	10,2	$\bar{4}70$	7,0	— 7,4	041	5,7	— 4,1
550	1,0	— 1,0	$\bar{5}70$	0,7	1,3	04 $\bar{1}$	0,6	1,9
$\bar{5}50$	5,2	5,1	$\bar{6}70$	1,5	0,5	051	2,0	— 1,5
$\bar{6}50$	2,1	2,3	$\bar{7}70$	2,3	— 2,2	05 $\bar{1}$	1,6	1,2
$\bar{7}50$	2,5	2,5	$\bar{8}70$	3,4	— 3,8	061	5,2	— 3,3
$\bar{8}50$	3,1	1,5	$\bar{9}70$	1,3	— 1,2	06 $\bar{1}$	3,0	1,2
950	5,7	5,6	$\bar{1}070$	0,5	— 0,5	071	3,1	1,8
$\bar{1}050$	0,6	0,6	$\bar{1}170$	2,2	2,3	07 $\bar{1}$	5,3	— 4,5
$\bar{1}150$	0,5	— 0,8	$\bar{1}80$	2,1	3,6	08 $\bar{1}$	0,6	—
060	4,0	3,9	$\bar{2}80$	1,5	0,5	002	6,5	— 5,3
160	4,0	— 3,00	$\bar{3}80$	0,6	— 0,7	012	0,5	— 2,3
$\bar{1}60$	2,8	0,5	$\bar{4}80$	1,7	— 1,8	01 $\bar{2}$	50,0	52,4
260	5,4	— 4,7	$\bar{5}80$	1,3	— 0,9	022	15,0	13,6
$\bar{2}60$	10,3	— 9,3	$\bar{6}80$	1,4	1,5	02 $\bar{2}$	7,2	9,0
360	2,6	— 3,0	$\bar{7}80$	0,6	0,3	032	9,8	6,5
$\bar{3}60$	7,4	— 4,3	$\bar{8}80$	1,5	— 1,3	03 $\bar{2}$	11,2	— 9,6
$\bar{4}60$	1,9	— 2,4	$\bar{9}80$	2,4	2,8	042	4,4	— 3,3
$\bar{5}60$	3,3	2,5	$\bar{1}080$	0,4	— 0,2	04 $\bar{2}$	6,0	— 6,4
$\bar{6}60$	3,6	3,2	$\bar{4}90$	0,8	1,3	052	4,6	3,1
$\bar{7}60$	1,1	— 2,0	$\bar{5}90$	2,2	1,6	05 $\bar{2}$	8,0	11,5

Segue: TABELLA I.

$hkl$	F <sub>oss.</sub>	F <sub>calc.</sub>	$hkl$	F <sub>oss.</sub>	F <sub>calc.</sub>	$hkl$	F <sub>oss.</sub>	F <sub>calc.</sub>
0 6 2	3,6	3,4	0 3 $\bar{4}$	6,1	5,4	0 2 $\bar{6}$	2,6	— 3,4
0 6 $\bar{2}$	0,7	1,2	0 4 4	0,6	— 2,0	0 3 6	0,9	0,3
0 7 $\bar{2}$	2,1	1,1	0 4 $\bar{4}$	10,7	9,9	0 3 $\bar{6}$	1,4	— 3,5
0 8 $\bar{2}$	0,5	— 1,2	0 5 4	3,0	2,3	0 4 $\bar{6}$	1,4	— 0,7
0 0 3	5,3	7,1	0 5 $\bar{4}$	3,0	2,0	0 5 $\bar{6}$	1,4	1,5
0 1 3	1,6	2,0	0 6 $\bar{4}$	4,5	— 3,8	0 6 $\bar{6}$	3,6	4,2
0 1 $\bar{3}$	3,7	— 3,3	0 7 $\bar{4}$	1,3	— 0,6	0 7 $\bar{6}$	2,8	— 4,0
0 2 3	2,9	— 3,4	0 8 $\bar{4}$	1,2	1,8	0 8 $\bar{6}$	0,9	— 1,2
0 2 $\bar{3}$	18,2	— 18,4	0 0 5	1,9	2,5	0 0 7	2,9	— 2,9
0 3 3	7,7	— 7,2	0 1 5	0,7	— 1,5	0 1 7	3,5	5,0
0 3 $\bar{3}$	16,4	— 19,4	0 1 $\bar{5}$	6,3	— 5,2	0 1 $\bar{7}$	2,3	— 1,7
0 4 3	8,5	— 7,8	0 2 5	0,7	2,1	0 2 7	0,4	0,5
0 4 $\bar{3}$	3,3	— 0,1	0 2 $\bar{5}$	2,8	— 2,5	0 2 $\bar{7}$	0,7	— 1,7
0 5 3	0,6	0,7	0 3 5	3,1	— 3,4	0 3 $\bar{7}$	3,0	3,8
0 5 $\bar{3}$	5,1	5,3	0 3 $\bar{5}$	0,9	— 0,4	0 4 $\bar{7}$	1,2	— 0,7
0 6 3	2,9	2,0	0 4 5	0,9	— 0,6	0 5 $\bar{7}$	2,0	4,5
0 6 $\bar{3}$	1,4	0,2	0 4 $\bar{5}$	3,9	3,3	0 6 $\bar{7}$	1,5	— 0,7
0 7 $\bar{3}$	0,7	— 1,3	0 5 $\bar{5}$	2,4	— 1,9	0 7 $\bar{7}$	0,4	0,2
0 8 $\bar{3}$	0,7	— 0,4	0 6 $\bar{5}$	0,7	0,5	0 0 8	0,4	— 1,6
0 0 4	2,5	2,3	0 7 $\bar{5}$	1,2	0,8	0 1 $\bar{8}$	0,5	— 1,7
0 1 4	16,8	17,4	0 8 $\bar{5}$	0,4	— 0,4	0 2 $\bar{8}$	0,5	0,7
0 1 $\bar{4}$	11,7	— 11,4	0 0 6	4,6	4,7	0 3 $\bar{8}$	1,1	1,0
0 2 4	7,2	6,2	0 1 6	4,4	3,1	0 4 $\bar{8}$	1,3	— 0,4
0 2 $\bar{4}$	7,8	— 9,3	0 1 $\bar{6}$	2,4	— 1,9	0 5 $\bar{8}$	1,9	— 2,6
0 3 4	6,3	— 5,8	0 2 6	4,2	— 3,0	0 6 $\bar{8}$	1,1	— 1,2

Tali accordi sono sufficienti per una determinazione delle coordinate atomiche a meno di  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  [10]. Si possono pertanto determinare i parametri conformazionali con errori molto piccoli [11]. Un ulteriore raffina-

mento richiede l'introduzione di fattori termici anisotropi diversi per i vari atomi, ma questi possono essere valutati con accuratezza solo attraverso una sintesi tridimensionale. Abbiamo pertanto preferito all'attuale stadio di risoluzione assegnare lo stesso fattore termico isotropo ( $B = 4,2 \text{ \AA}^2$ ) a tutti gli atomi. È in corso di progettazione una sintesi tridimensionale che ci potrebbe consentire, attraverso la determinazione di fattori termici anisotropi, di assegnare anche i gradi di libertà librazionali attorno ai legami C—C presenti nello scheletro molecolare.

In Tabella I sono riportati gli accordi tra fattori di struttura calcolati e osservati per le riflessioni  $h k 0$  e  $0 k l$ ; i calcoli riportati sono stati eseguiti con un Calcolatore IBM 1620; le coordinate usate per il calcolo sono date in Tabella II.

TABELLA II.

*Coordinate atomiche utilizzate nel calcolo riportato in Tabella I.*

C <sub>1</sub> . . . . .	166	285	120	H <sub>2</sub> . . . . .	389	548	083
C <sub>2</sub> . . . . .	310	517	220	H <sub>3</sub> . . . . .	319	500	497
C <sub>3</sub> . . . . .	404	537	369	H <sub>3'</sub> . . . . .	442	418	280
C <sub>4</sub> . . . . .	247	677	345	H <sub>3''</sub> . . . . .	510	695	423
C <sub>5</sub> . . . . .	177	700	202	H <sub>4</sub> . . . . .	148	616	451
C <sub>6</sub> . . . . .	298	786	050	H <sub>4'</sub> . . . . .	346	830	433
C <sub>7</sub> . . . . .	101	838	330	H <sub>5</sub> . . . . .	080	530	115
O <sub>1</sub> . . . . .	029	239	195	H <sub>6</sub> . . . . .	229	774	936
O <sub>2</sub> . . . . .	222	169	974	H <sub>6'</sub> . . . . .	351	681	945
O <sub>3</sub> . . . . .	184	012	459	H <sub>6''</sub> . . . . .	395	950	127
O <sub>4</sub> . . . . .	951	761	307	H <sub>7</sub> . . . . .	891	856	418
H <sub>1</sub> . . . . .	118	000	908				

Per gli atomi di idrogeno le coordinate sono state dedotte assumendo lunghezze di legame O—H e C—H di  $1,08 \text{ \AA}$  e considerandoli tutti nella conformazione *staggered* [12].

Nelle figg. 3 e 4 sono riportate le proiezioni Fourier della densità elettronica su  $001$  e  $100$ .

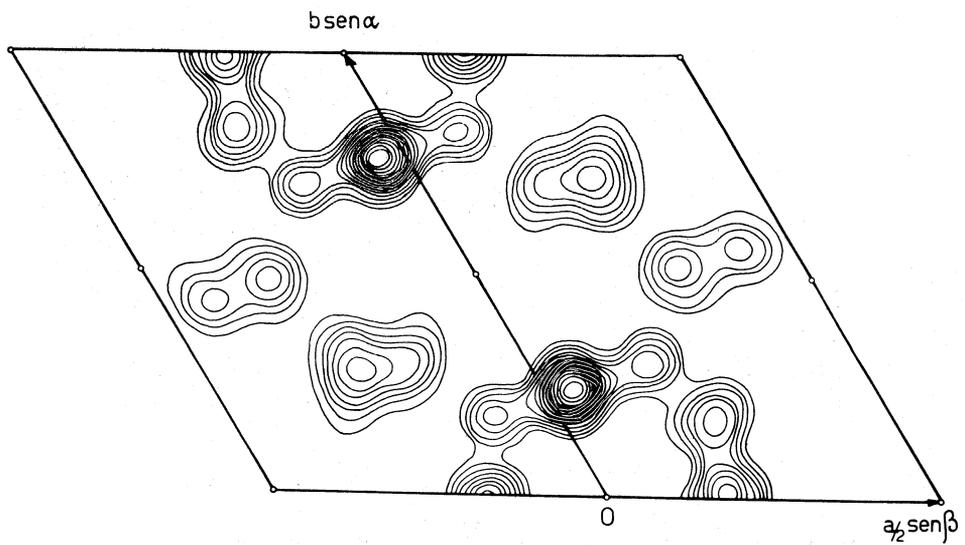


Fig. 3. - Proiezione Fourier della densità elettronica su (001) dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico.

Le curve di livello sono tracciate di un elettrone in un elettrone per  $\text{\AA}^2$  a partire da  $2 e/\text{\AA}^2$ .

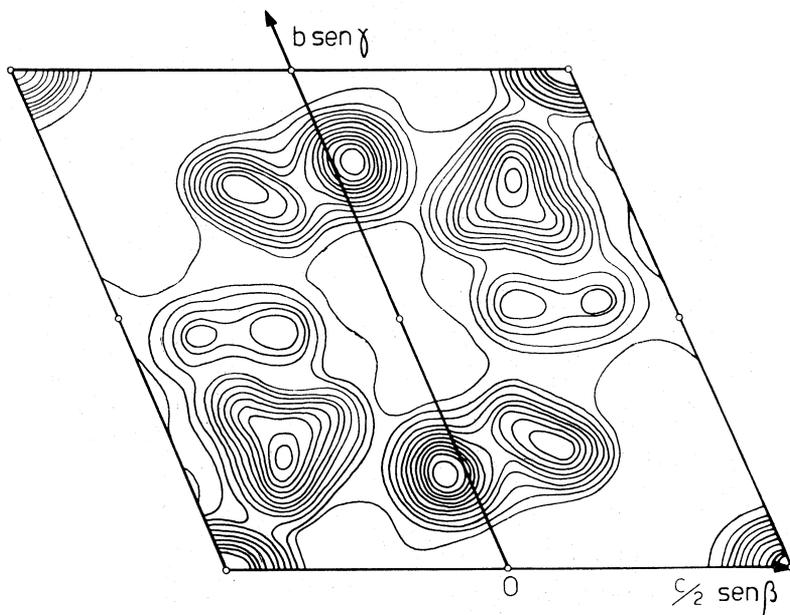


Fig. 4. - Proiezione Fourier della densità elettronica su (100).

Le curve di livello sono tracciate di un elettrone in un elettrone per  $\text{\AA}^2$  a partire da  $2 e/\text{\AA}^2$ .

## STRUTTURA MOLECOLARE.

In Tabella III con riferimento alla fig. 5 sono dati i parametri conformazionali del modello molecolare dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico, a meno degli errori standard calcolabili dall'approssimazione con cui sono state assegnate le coordinate atomiche [11].

TABELLA III.

*Parametri conformazionali molecolari dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico (cfr. fig. 5).*

$C_1 - O_1$ . . . . .	$1,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{O_1 C_1 C_2}$ . . . . .	$121^\circ \pm 2^\circ$
$C_1 - O_2$ . . . . .	$1,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{O_2 C_1 C_2}$ . . . . .	$110^\circ \pm 2^\circ$
$C_1 - C_2$ . . . . .	$1,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_1 C_2 C_3}$ . . . . .	$110^\circ \pm 2^\circ$
$C_2 - C_3$ . . . . .	$1,55 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_1 C_2 C_4}$ . . . . .	$111^\circ \pm 2^\circ$
$C_2 - C_4$ . . . . .	$1,55 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_2 C_4 C_5}$ . . . . .	$113^\circ \pm 2^\circ$
$C_4 - C_5$ . . . . .	$1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_4 C_5 C_7}$ . . . . .	$111^\circ \pm 2^\circ$
$C_5 - C_6$ . . . . .	$1,51 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_6 C_5 C_7}$ . . . . .	$110^\circ \pm 2^\circ$
$C_5 - C_7$ . . . . .	$1,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_5 C_7 O_3}$ . . . . .	$118^\circ \pm 2^\circ$
$C_7 - O_4$ . . . . .	$1,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\widehat{C_5 C_7 O_4}$ . . . . .	$119^\circ \pm 2^\circ$
$C_7 - O_3$ . . . . .	$1,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$C-H=O-H=1,10 \text{ \AA}$ (assunte)	

$$\sigma_1 = \widehat{C_1 C_2 C_4 C_2 C_4 C_5} = 290^\circ \pm 3^\circ$$

$$\sigma_2 = \widehat{C_2 C_4 C_5 C_4 C_5 C_7} = 175^\circ \pm 3^\circ$$

$$\sigma_A = \widehat{O_1 C_1 C_2 C_1 C_2 C_3} = 97^\circ \pm 3^\circ$$

$$\sigma_B = \widehat{O_3 C_7 C_5 C_7 C_5 C_6} = 72^\circ \pm 3^\circ$$

Distanze di legame ed angoli di valenza sono compresi entro valori comunemente forniti in letteratura per analoghi composti [4]. Gli angoli di rotazione interna  $\sigma_1 = \widehat{C_1 C_2 C_4 C_2 C_4 C_5} = 290^\circ \pm 3^\circ$  e  $\sigma_2 = \widehat{C_2 C_4 C_5 C_4 C_5 C_7} = 175^\circ \pm 3^\circ$  sono approssimativamente quelli di minima energia conformazionale interna per la molecola in esame e sono di poco diversi da quelli assunti da G. Natta e P. Corradini [3] per l'analogo raggruppamento presente nel polipropilene isotattico ( $\sigma_1 = 300^\circ$ ;  $\sigma_2 = 180^\circ$ ).

Le piccole distorsioni sono causate, oltreché da motivi di impacchettamento, dall'interazione  $H_2 \cdots H'_6$  che per valori di angoli di rotazione interna  $\sigma_1 = 300^\circ$  e  $\sigma_2 = 180^\circ$ , a parità di angoli di valenza, sarebbero accostati a  $1,87 \text{ \AA}$  anziché a  $2,08 \text{ \AA}$ , come nell'attuale conformazione.

In effetti il minimo di energia conformazionale interna per una macromolecola isolata di polipropilene isotattico allo stato cristallino è stato calcolato, considerando anche le interazioni tra atomi di idrogeno, in corrispondenza a valori di  $\sigma_1 = 298^\circ$  e  $\sigma_2 = 173^\circ$  [13]. Per tali valori non corrisponde

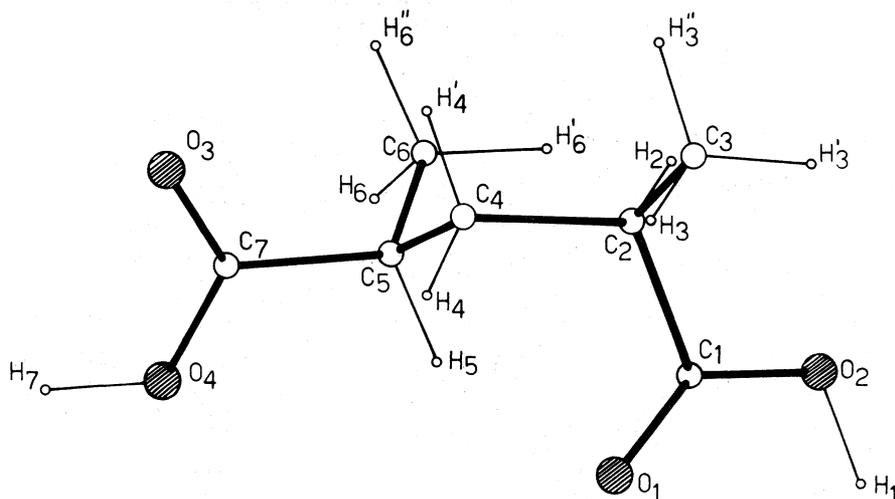


Fig. 5. - Modello molecolare raffinato dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico. I relativi parametri conformazionali sono riportati in Tabella III.

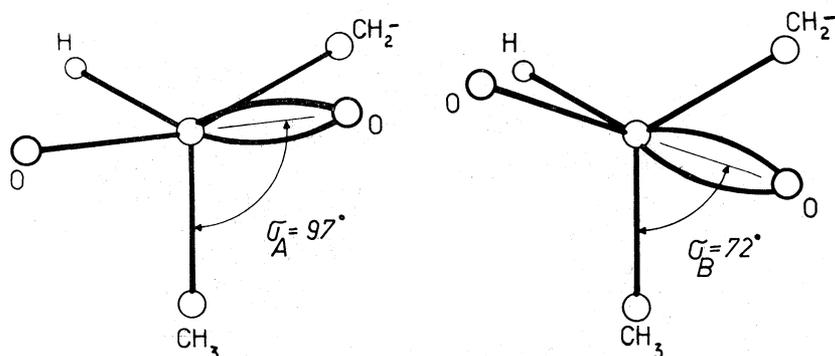


Fig. 6. - La figura mostra schematicamente l'orientamento dei due carbossili della molecola rispetto ai gruppi metilici adiacenti.

una struttura ternaria; data tuttavia la piccola differenza di energia conformazionale interna sono sufficienti evidentemente le forze del campo cristallino a stabilizzare l'elica ternaria del polipropilene isotattico.

Analogamente il valore di  $113^\circ \pm 2^\circ$ , che si osserva per l'angolo di valenza  $\overline{C_2C_4C_5}$ , contrariamente ai valori di  $110^\circ \pm 2^\circ$  per tutti gli altri angoli di valenza  $\overline{CCC}$ , si ha per realizzare un ulteriore maggior rilassamento dell'interazione  $H_2 \cdots H'_6$ ; nel polipropilene isotattico erano stati assunti angoli di valenza  $\overline{CCC}$  in catena di  $114^\circ$ .

Gli angoli di rotazione interna  $\sigma_A = \overline{O_1C_1C_2C_1C_2C_3}$  e  $\sigma_B = \overline{O_3C_7C_5C_7C_5C_6}$  risultano rispettivamente (fig. 6) di  $97^\circ \pm 3^\circ$  e  $72^\circ \pm 3^\circ$ . La ragione di questa differenza, non spiegabile a priori, sarà discussa nel prossimo paragrafo. Va notato sin da ora, tuttavia, che in conseguenza di questo fatto, gli angoli di valenza  $\overline{C_5C_7=O_3}$  e  $\overline{C_5-C_7-O_4}$ , per uno dei due carbossili, risultano entrambi di  $\sim 120^\circ$ , e questo si verifica perché l'ossigeno ossidrilico, venendo nell'attuale conformazione quasi ad eclipsarsi con  $H_5$ , tende ad allontanarsi da esso attraverso un allargamento dell'angolo di valenza.

#### DISCUSSIONE DELL'IMPACCHETTAMENTO.

In fig. 7 è riportato il modello di impacchettamento della struttura dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico nella proiezione (0 0 1). Vi sono indicate le più significative distanze tra atomi di molecole appartenenti a filari diversi.

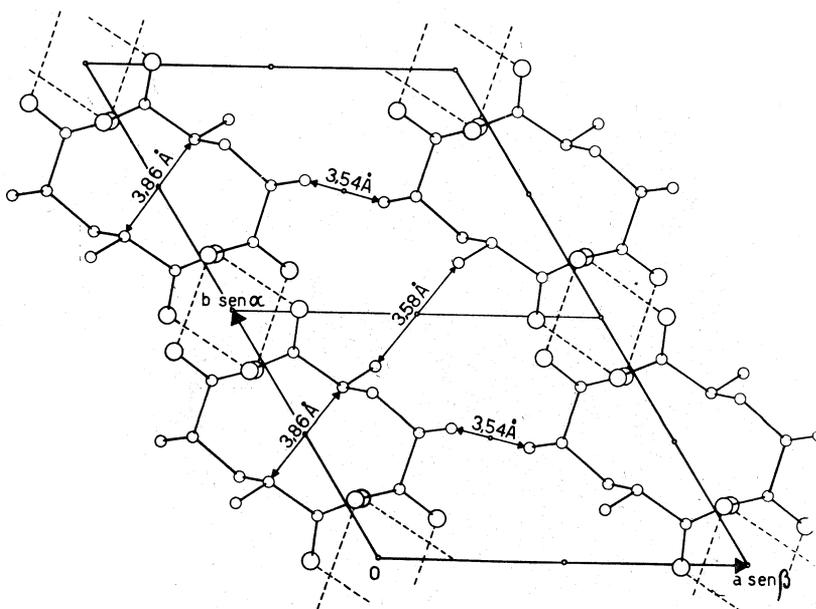


Fig. 7. - Modello di impacchettamento dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico nella proiezione (0 0 1).

L'impacchettamento è dominato dall'interazione metile-metile ( $C_3-C_{3'}$ ), distanziati a 3,54 Å, nelle adiacenze del centro di simmetria a  $1/2, 1/2, 1/2$  (a); dall'interazione metile-metile ( $C_6-C_{6'}$ ) distanziati a 3,58 Å, nelle adiacenze del centro di simmetria situato a  $1/2, 0, 0$  (b), ed infine dall'interazione metino-metino ( $C_5-C_{5'}$ ) a 3,86 Å, in prossimità del centro di simmetria situato a  $0, 1/2, 0$  (c). Se si assumono conformazioni *staggered* per gli atomi di idrogeno dei gruppi metilici, si trova che in (a) tutte le interazioni H-H e C-H sono superiori a 2,70 Å e 3,10 Å rispettivamente, in (b) tali di-

stanze sono superiori a  $2,37 \text{ \AA}$  e  $2,84 \text{ \AA}$  rispettivamente e in (c) sono superiori a  $2,29 \text{ \AA}$  e  $2,98 \text{ \AA}$  rispettivamente.

Tali contatti sono in accordo con i valori riportati nella letteratura per distanze di van der Waals  $H \cdots H$  e  $H \cdots C$  [17]; tenendo conto inoltre del fatto che piccole rotazioni attorno ai legami  $C_2-C_3$  e  $C_5-C_6$  non allungano tali contatti, riteniamo confermato che i gruppi metilici siano nella conformazione *staggered*.

Questi dati dimostrano l'importanza delle interazioni  $H \cdots H$ , e quindi l'orientamento relativo di essi, nella valutazione dell'energia interazionale

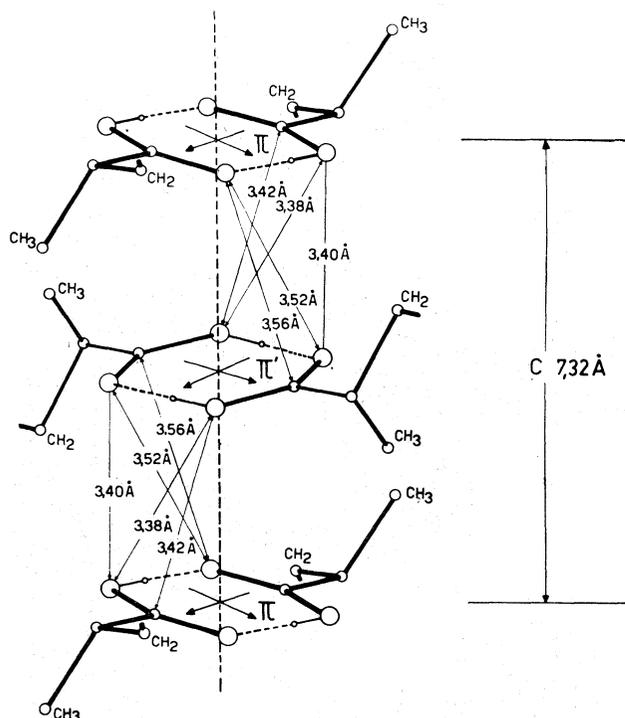


Fig. 8. - Particolare dell'impacchettamento dell'acido  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico che illustra le più significative distanze di contatto tra atomi appartenenti a gruppi carbossilici sovrapposti.

tra atomi di carbonio ( $CH_3 \cdots CH_3$ ), la cui distanza di contatto di minima energia può pertanto raggiungere anche valori di molto inferiori a quelli finora valutati ( $\sim 4,1 \text{ \AA}$ ).

Nella fig. 8 viene infine riportato il particolare dell'impacchettamento tra gruppi carbossilici sovrapposti mediante una opportuna proiezione ortogonale all'asse  $c$ . Appare evidente da tale figura come i gruppi carbossilici risultino ruotati attorno ai legami  $C_1-C_2$  e  $C_5-C_6$ , rispettivamente, in modo da rendere approssimativamente paralleli i piani  $\pi$  e  $\pi'$  definiti dagli atomi  $O_1C_1O_2$  ( $\pi$ ) e  $O_3C_5O_4$  ( $\pi'$ ). Il parallelismo tra  $\pi$  e  $\pi'$  è imposto dalla condizione di massimo allontanamento possibile tra gli atomi dei gruppi carbossilici sfalsati di  $c/2$ .

Sotto il vincolo che detti piani ruotino attorno ai due legami fissi  $C_1-C_2$  e  $C_5-C_7$ , la condizione di parallelismo viene raggiunta per uno ed uno solo dei valori di  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$  (fig. 6). Per questa ragione si trovano per essi i valori più sopra riportati tra loro leggermente diversi.

Ciò dimostra inoltre che per il gruppo carbossilico esiste un notevole grado di libertà libratoria nell'intorno della conformazione di minima energia rotazionale attorno al legame  $C_1-C_2$  e  $C_5-C_7$  della molecola in esame.

Una rotazione attorno al legame  $C_5-C_7$  tale da rendere  $\sigma_B > 72^\circ$  o comunque eguale a  $\sigma_A$ , provocherebbe, come si può vedere dalla fig. 8, distanze troppo strette tra atomi appartenenti a gruppi carbossilici sovrapposti.

#### CONCLUSIONI.

Lo studio strutturale dell'acido meso  $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico ha messo in evidenza l'estrema utilità e semplicità dei metodi di indagine largamente applicati ai polimeri, riducendo ad un solo parametro il problema della determinazione dell'impacchettamento. È altresì evidente l'applicabilità di tali metodi ad ogni tipo di struttura nella quale si possano riconoscere filari di molecole collegate da legami di qualsivoglia natura.

I parametri molecolari confermano ancora una volta il valore dei calcoli conformazionali che si eseguono per molecole polimeriche atti a prevederne le conformazioni da esse assunte allo stato cristallino. Molti parametri da noi forniti in questo lavoro si possono considerare del tutto nuovi per composti alifatici di questo tipo.

Ringraziamo il prof. Paolo Corradini che ci ha vivamente incoraggiati con utili consigli e discussioni nell'elaborazione del presente lavoro.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI, G. DIANA, P. GANIS, C. PEDONE, «Makrom. Chem.», 61, 242 (1963).
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 28, 284 (1960).
- [3] G. NATTA, P. CORRADINI, «Suppl. Nuovo Cimento», 15, 40 (1960).
- [4] J. MORRISON, J. M. ROBERTSON, «J. Chem. Soc. (London)», 980, 987, 993, 1001 (1949).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, «Suppl. Nuovo Cimento», 15, 9 (1960).
- [6] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, «J. Polym. Sci», 58, 1191 (1962) e «Acc. Naz. Lincei», 33, 200 (1962).
- [7] L. PAULING, *The Nature of the Chemical bond*, Cornell Univ. Press, N. Y. 1960, p. 449.
- [8] J. NAKAGAWA, I. ICHISHIMA, K. KWACATARRI, I. MIYAZAWA, T. SHIMANOCHI, S. MI-ZUSHIMA, «J. Chem. Phys.», 20, 1720 (1952).
- [9] W. COCHRAN, «Nature», 161, 765 (1948).
- [10] V. LUZZATTI, «Acta Cryst.», 5, 802 (1952).
- [11] D. W. J. CRUICKSHANK, A. P. ROBERTSON, «Acta Cryst.», 6, 698 (1953).
- [12] G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley S., p. 696 (1955).
- [13] P. D. SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI, A. RIPAMONTI, «J. Polym. Sci.», 1 (A), 1383 (1963).
- [14] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press N. Y., 1960, p. 257.
- [15] R. L. MERKER, M. J. SCOTT, «Acta Cryst.», 17, 315 (1964).