

H(101) and H(111') and 2.9 Å between H(103) and H(113'), well above the sum of the van der Waals radii, 2.4 Å. Although metal chelate scale models (Holm & Swaminathan, 1963) have indicated unfavorable interaction in the planar structure between the *N*-isopropyl group and the 3-substituent of the adjacent benzene ring, this interaction is evidently somewhat alleviated by the 'step' of about 0.76 Å (see Table 6) between the two salicylaldimine residues and possibly by distortion of the bond angle Ni–N–C(8) to 122.1°.

It is still not clear why bis(*N*-isopropyl-3-methylsalicylaldiminato)nickel is planar in the solid. Our attempts to understand this in terms of molecular volumes in the solid or in terms of total crystal packing energy have so far been unsuccessful. Further details of intra- and intermolecular contacts in related planar and tetrahedral complexes may lead to an explanation. We are proceeding to determine the crystal structures of bis(*N*-isopropylsalicylaldiminato)palladium, bis(*N*-isopropyl-3-methylsalicylaldiminato)palladium, bis(*N*-isopropyl-3-ethylsalicylaldiminato)palladium, bis(*N*-isopropyl-3-methylsalicylaldiminato)zinc, and bis(*N*-isopropyl-3-ethylsalicylaldiminato)nickel.

This research was supported by a grant from the U.S. National Science Foundation.

References

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *A Crystallographic Least Squares Program for the IBM 704*. ORNL 59-4-37.
- DUFF, J. C. (1941). *J. Chem. Soc.* p. 547.
- FOX, M. R., ORIOLI, P. L., LINGAFELTER, E. C. & SACCONI, L. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1159.
- FRASSON, E., PANATTONI, C. & SACCONI, L. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 1908.
- HOLM, R. H. & SWAMINATHAN, K. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 181.
- LINGAFELTER, E. C. & BRAUN, R. L. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2951.
- MCWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.
- SACCONI, L., PAOLETTI, P. & CIAMPOLINI, M. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 411.
- SACCONI, L., PAOLETTI, P. & DELRE, G. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4062.
- STEWART, J. M. (1964). *Crystal Structure Calculations System for the IBM 709/7090/7094*, Tech. Rep. TR-64-6, Computer Science Center, Univ. of Maryland and Research Computer Laboratory, Univ. of Washington.
- STEWART, J. M., LINGAFELTER, E. C. & BREAZEALE, J. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 888.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- VIERVOLL, H. & ØGRIM, O. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 277.

Acta Cryst. (1966). **21**, 553

Structure Cristalline de l'Acide Dodécanedioïque, COOH[CH₂]₁₀COOH Caractères Structuraux des Diacides Aliphatiques Saturés a Nombre Pair de Carbones

PAR JAQUES HOUSTY ET MICHEL HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence (33), France

(Reçu le 9 février 1966)

The first part of this paper gives results on the structure of dodecanedioic acid. In the second part, the authors discuss their crystallographic results on various compounds of this family of diacids, with particular reference to the effect of hydrogen atoms on the parameters of carbon atoms and the C–C bonds, distances and angles in the carboxylic group, the location of hydrogen atoms of the bond, and the importance of intermolecular forces.

La structure de l'acide dodécanedioïque, s'apparente directement à celles des acides adipique, subérique et sébacique (Housty & Hospital, 1964, 1965*a*, *b*); nous avons pu la déterminer par analyse directe des projections de la fonction de Patterson.

Nous allons diviser cette communication en deux parties principales: tout d'abord nous donnerons les résultats concernant la structure cristalline de l'acide dodécanedioïque, puis nous ferons une étude critique des résultats concernant la série des diacides pairs.

I. STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ACIDE DODÉCANEDIOÏQUE

Maille et groupe spatial

Nous avons obtenu des monocristaux par évaporation très lente d'une solution d'acide dodécanedioïque dans l'acide formique.

Ce produit cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres cristallins suivants:

Tableau 1. Positions atomiques et écart type (Figs.1 et 2)

	x/a	σ/a	y/b	σ/b	z/c	σ/c
C(1)	0,0438 ± 0,0003		0,0896 ± 0,0018		0,0271 ± 0,0006	
C(2)	0,1065 ± 0,0003		-0,0353 ± 0,0020		-0,0104 ± 0,0005	
C(3)	0,1939 ± 0,0003		0,1466 ± 0,0016		0,0456 ± 0,0005	
C(4)	0,2570 ± 0,0002		0,0208 ± 0,0014		0,0069 ± 0,0005	
C(5)	0,3457 ± 0,0003		0,2126 ± 0,0014		0,0727 ± 0,0005	
C(6)	0,4111 ± 0,0003		0,1101 ± 0,0013		0,0387 ± 0,0005	
O(1)	0,3901 ± 0,0002		-0,0968 ± 0,0007		-0,0502 ± 0,0003	
O(2)	0,4896 ± 0,0002		0,2612 ± 0,0006		0,1031 ± 0,0003	
H(11)	0,010		0,215		-0,060	
H(12)	0,080		0,115		0,140	
H(21)	0,070		-0,085		-0,115	
H(22)	0,140		-0,140		0,080	
H(31)	0,165		0,270		-0,040	
H(32)	0,230		0,155		0,160	
H(41)	0,225		-0,020		-0,090	
H(42)	0,290		-0,035		0,095	
H(51)	0,315		0,295		-0,015	
H(52)	0,380		0,225		0,170	
H(2)	0,525		0,190		0,060	

Tableau 2. Agitation thermique anisotrope*

Paramètres d'agitation thermique

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
C(1)	0,0101	0,0645	0,0325	0,0050	0,0150	0,0285
C(2)	0,0103	0,0620	0,0335	0,0100	0,0350	0,0300
C(3)	0,0091	0,0545	0,0265	0,0080	0,0300	0,0232
C(4)	0,0094	0,0580	0,0264	-0,0125	0,0100	0,0237
C(5)	0,0088	0,0550	0,0240	-0,0150	-0,0350	0,0215
O(1)	0,0117	0,0610	0,0360	0,0200	0,0300	0,0320
O(2)	0,0116	0,0542	0,0390	-0,0009	-0,0250	0,0335

Orientation et amplitude des ellipsoïdes d'agitation thermique

		B	$q_{ix'}$	q_{iy}	q_{iz}
C(1)	1	8,0	0,477	0,589	0,651
	2	3,5	0,773	0,070	-0,629
	3	5,6	0,418	-0,803	0,422
C(2)	1	9,5	0,438	0,630	0,640
	2	2,9	0,524	0,399	-0,751
	3	4,4	0,730	-0,664	0,155
C(3)	1	8,0	0,353	0,678	0,644
	2	3,0	0,188	0,624	-0,758
	3	3,9	0,912	-0,397	-0,094
C(4)	1	7,8	0,143	-0,791	-0,594
	2	2,0	0,547	0,564	-0,618
	3	5,6	0,824	-0,256	0,513
C(5)	1	8,0	0,435	-0,720	0,539
	2	2,8	0,478	0,691	0,540
	3	3,6	0,784	-0,022	-0,619
O(1)	1	9,4	0,604	0,565	0,561
	2	3,4	0,786	-0,533	-0,310
	3	5,3	0,124	0,631	-0,765
O(2)	1	9,7	0,435	-0,435	0,776
	2	3,0	0,501	-0,594	-0,628
	3	5,4	0,742	0,668	-0,031

* Comme pour les autres diacides nous avons effectué un changement de référentiel de façon à obtenir les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes trirectangle, dont deux sont contenus dans le plan de la molécule. On constate que la direction d'agitation principale est sensiblement perpendiculaire au plan moyen de la chaîne des carbones (Fig. 3).

$a = 17,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $b = 4,93 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \beta = 132^\circ 20'$
 $c = 10,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$

Groupe spatial: $P2_1/c$ avec 2 molécules par maille
 Densité observée: $1,180 \text{ g.cm}^{-3}$
 Densité calculée: $1,160 \text{ g.cm}^{-3}$

Détermination et affinement de la structure

Cet acide présente des caractères structuraux très voisins de ceux que nous avons déjà étudiés; les processus de détermination et d'affinement des structures sont identiques à ceux utilisés pour les autres acides de la série. C'est pourquoi nous n'indiquerons pratiquement que les résultats sous forme de tableaux de chiffres (voir Tableaux 1, 2 et 3). La valeur finale du coefficient de reliabilité est $R = 0,10$ pour 577 réflexions indépendantes.

Tableau 3. Distances et angles

Distances interatomiques*			
C(1')-C(1)	$1,523 \pm 0,012 \text{ \AA}$	C(2)-H(21)	0,85 \AA
C(1)-C(2)	$1,522 \pm 0,012$	C(2)-H(22)	0,85
C(2)-C(3)	$1,522 \pm 0,012$	C(3)-H(31)	0,90
C(3)-C(4)	$1,539 \pm 0,010$	C(3)-H(32)	0,90
C(4)-C(5)	$1,541 \pm 0,012$	C(4)-H(41)	0,80
C(5)-C(6)	$1,497 \pm 0,012$	C(4)-H(42)	0,80
C(6)-O(1)	$1,244 \pm 0,010$	C(5)-H(51)	0,80
C(6)-O(2)	$1,294 \pm 0,009$	C(5)-H(52)	0,80
C(1)-H(11)	0,90 \AA		
C(1)-H(12)	0,90		
C(1')-C(1)-C(2)	114°	C(2)-C(3)-H(31)	104°
C(1)-C(2)-C(3)	113	H(31)-C(3)-C(4)	93
C(2)-C(3)-C(4)	113	C(4)-C(3)-H(32)	100
C(3)-C(4)-C(5)	110	H(32)-C(3)-C(2)	101
C(4)-C(5)-C(6)	114	H(32)-C(3)-H(31)	134

* On remarquera:

la valeur courte de la dernière liaison C-C ($1,497 \text{ \AA}$) les valeurs bien différenciées des deux liaisons C-O: $1,244$ et $1,294 \text{ \AA}$.
 la valeur moyenne des liaisons C-C qui est sensiblement plus courte que celle du diamant $1,544 \text{ \AA}$.

Tableau 3 (suite)

Angles de liaisons			
C(5)-C(6)-O(1)	123	C(3)-C(4)-H(41)	114
C(5)-C(6)-O(2)	114	H(41)-C(4)-C(5)	110
O(1)-C(6)-O(2)	122	C(5)-C(4)-H(42)	92
		H(42)-C(4)-C(3)	85
		H(42)-C(4)-H(41)	143
C(1')-C(1)-H(11)	104	C(4)-C(5)-H(51)	97
H(11)-C(1)-C(2)	95	H(51)-C(5)-C(6)	90
C(2)-C(1)-H(12)	110	C(6)-C(5)-H(52)	106
H(12)-C(1)-C(1')	104	H(52)-C(5)-C(4)	107
H(12)-C(1)-H(11)	128	H(52)-C(5)-H(51)	144
C(1)-C(2)-H(21)	112		
H(21)-C(2)-C(3)	110		
C(3)-C(2)-H(22)	100		
H(22)-C(2)-C(1)	93		
H(22)-C(2)-H(21)	125		

Liaisons hydrogène†

O(1)-O(2')	$2,650 \pm 0,012 \text{ \AA}$
O(2)-H(2)	$1,05 \text{ \AA}$
O(2)-H(2)-O(1'')	165°

† Nous avons pu localiser l'hydrogène de la liaison près de l'atome d'oxygène correspondant à la plus longue distance C-O.

II. RÉSULTATS COMMUNS AUX DIACIDES A NOMBRE PAIR DE CARBONES

Liaisons et angles

Influence de la contribution des atomes d'hydrogène

Nous avons rapporté dans le Tableau 4, les valeurs des longueurs apparentes des liaisons C-C et des angles C-C-C avant et après introduction des hydrogènes dans les calculs.

Nous constatons que le déplacement des carbones dû au calcul des contributions des hydrogènes, se fait toujours de façon à diminuer la liaison C-C et à augmenter l'angle C-C-C. La diminution moyenne est égale à $0,020 \text{ \AA}$ tandis que l'écart type est voisin de $0,012 \text{ \AA}$. D'après Cruickshank, cette variation est à

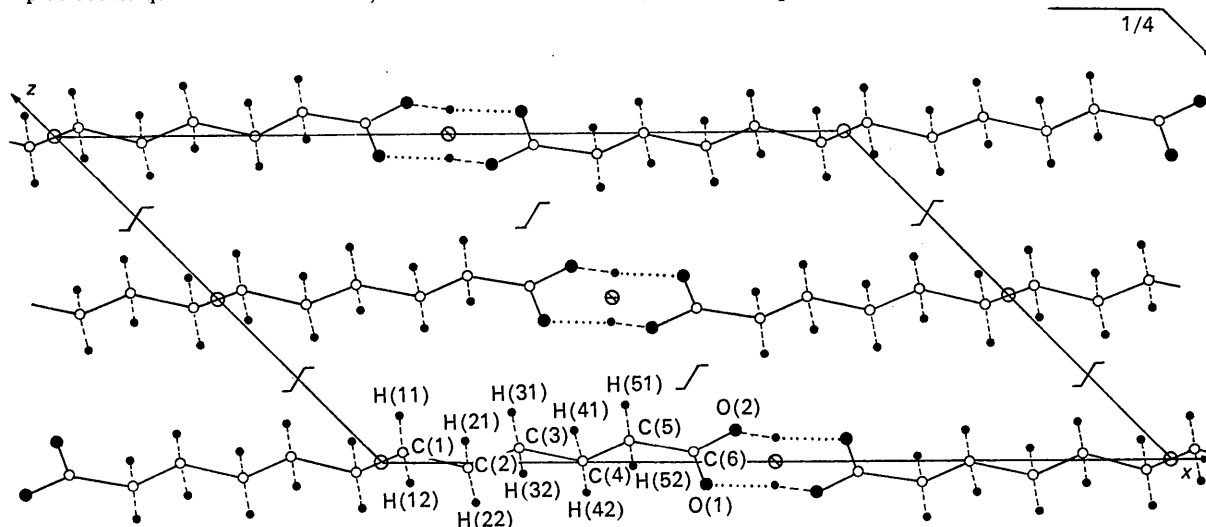


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe Oy.

Tableau 4. Distances et angles de la molécule avant et après introduction des atomes d'hydrogène

	Distances C-C		Angles C-C-C	
	Avec les hydrogènes	Sans hydrogène	Avec les hydrogènes	Sans hydrogène
Adipique C_6	1,507 Å	1,503 Å	110° 23'	108° 46'
	1,524	1,539	114° 43	113 48
Subérique C_8	1,503 Å	1,523 Å	112° 57'	114° 37'
	1,521	1,537	111 11	113 01
	1,510	1,531	113 17	114 58
Sebacique C_{10}	1,535 Å	1,550 Å	112° 06'	111° 22'
	1,528	1,546	112 45	111 10
	1,523	1,541	111 11	109 02
	1,531	1,536	114 39	113 36
Dodécanedioïque C_{12}	1,523 Å	1,558 Å	113° 49'	110° 12'
	1,522	1,540	112 55	108 55
	1,522	1,561	112 55	109 37
	1,539	1,550	109 41	106 46
	1,541	1,563	113 53	112 00

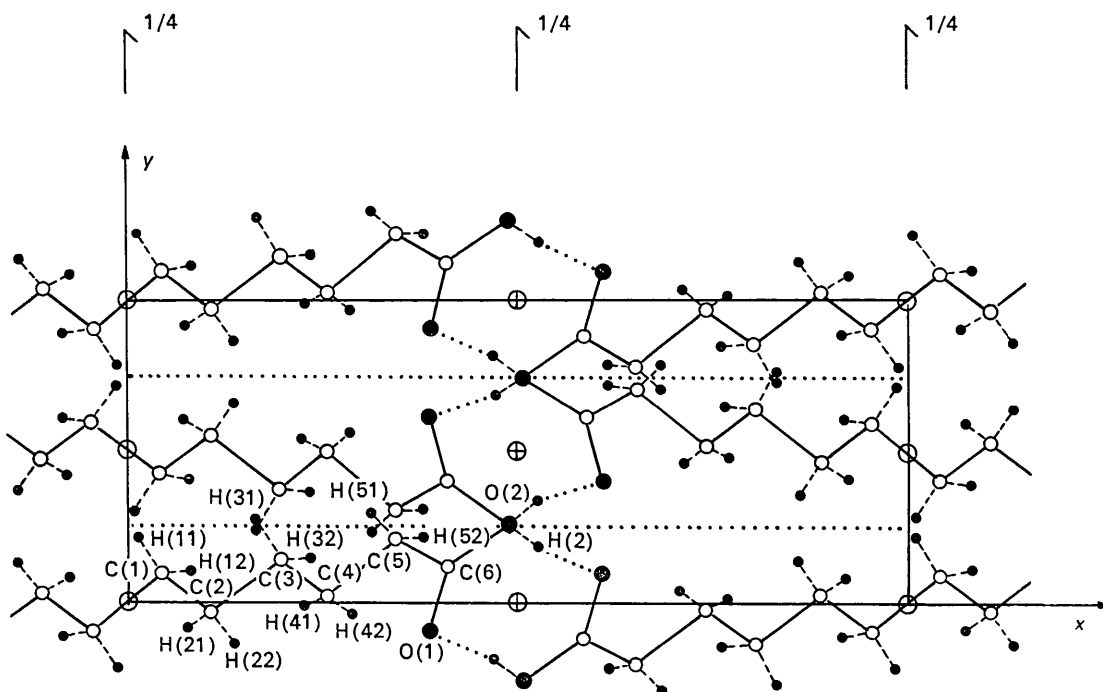
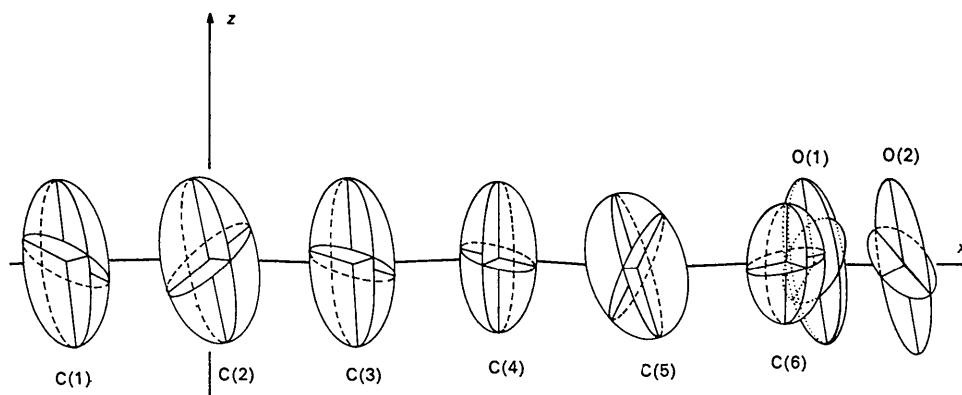
Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe Oz .

Fig. 3. Projection des ellipses principales d'agitation sur un plan perpendiculaire au plan moyen de la molécule.

la limite de la signification physique et ne pourrait être considérée comme valable si toutes les observations n'étaient faites dans le même sens.

Distance C-C

Il est nécessaire de distinguer la liaison C-C proche du groupement carboxylique unissant un carbone sp^2 et un carbone sp^3 . Nous retrouvons pour cette liaison et pour tous les diacides pairs étudiés une valeur très constante:

Acide adipique	1,500 Å
Acide subérique	1,498
Acide sébacique	1,501
Acide dodécanedioïque	1,497

Ces résultats montrent que la précision de nos mesures semble supérieure à l'écart type calculé. C'est pourquoi, nous pensons qu'il ne faut pas retenir la valeur moyenne (1,523 Å) pour longueur de chaque C-C de la chaîne. Il faut admettre que toutes les

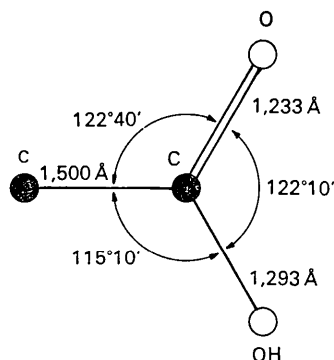


Fig.4. Valeurs moyennes des distances et des angles d'un groupement carboxylique.

distances C-C ne sont pas équivalentes et que certaines sont notablement plus courtes que la valeur théorique 1,544 Å. Les longueurs courtes se répartissent au hasard le long des chaînes: on n'a pas pu mettre en évidence un phénomène de conjugaison des liaisons.

Groupement carboxylique

Le Tableau 5 permet de déterminer les valeurs moyennes des liaisons et des angles du groupement carboxylique des divers acides pairs, nous les avons notées sur la Fig.4.

Hahn (1957) a relié le caractère de double liaison d'une part à la longueur des liaisons C-O et d'autre part aux valeurs des angles entourant le dernier carbone. D'après les valeurs calculées par Hahn nous pouvons attribuer un caractère de double liaison voisin de 75% à la liaison C-O=1,233 Å.

Liaison hydrogène

La valeur moyenne de la longueur de la liaison hydrogène est égale à $2,647 \pm 0,020$ Å quelle que soit la longueur de la chaîne, ce qui permet de la classer parmi les liaisons hydrogènes fortes. La liaison hydrogène joue un rôle important dans l'assemblage moléculaire en assurant une polymérisation en longs rubans des molécules de diacides.

Nous avons pu localiser un maximum de densité électronique identifié à un hydrogène situé en moyenne à 1,05 Å de l'atome d'oxygène et s'écartant de la droite O...O de façon que l'angle O-H...O soit voisin de 165° (Tableau 6).

Sur le même Tableau nous avons porté les valeurs déterminées par d'autres auteurs, sur d'autres composés

Tableau 5. Distances et angles du groupement carboxylique des diacides pairs

	C-C-O	O-C-OH	C-C-OH	Angle autour de C	C-C en Å	C=O en Å	C-OH en Å	O-O'' en Å
C(6)	121°47'	122°04'	116°07'	359°58'	1,500	1,231	1,291	2,622
C(8)	123 13	121 36	115 08	359 57	1,498	1,227	1,304	2,654
C(10)	122 14	122 55	114 40	359 44	1,501	1,230	1,277	2,642
C(12)	123 18	122 09	114 28	359 55	1,498	1,244	1,294	2,650
Nos valeurs moyennes	122 38	122 11	115 06	359 55	1,500	1,233	1,293	2,647

Tableau 6. Position de l'hydrogène de la liaison O-H...O

	Diffraction rayons X					Diffraction neutrons			
	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	Acide oxalique	Résorcinol	Acide violurique	N-Acétyle glycine
O-H (Å)	1,00	1,10	1,10	1,10	1,00	1,06	1,02	1,00	1,06
O-H...O	170°	160°	165°	165°	165°	175°	164°	162°	164°
Références*	(1)	(2)	(2)	(2)		(3)	(4)	(5)	(6)

* (1) Broadley, Cruickshank, Morrison, Robertson & Shearer (1959).
 (2) Housty & Hospital (1964, 1965, a b).
 (3) Garrett (1954).
 (4) Bacon & Curry (1956).
 (5) Craven & Takei (1964).
 (6) Peterson, Levy & Schomaker (1957).

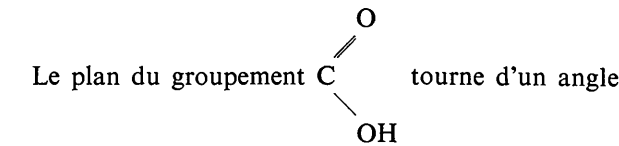
organiques, par diffraction de neutrons. Puisque par les deux méthodes on trouve des résultats concordants, on peut en déduire que l'hydrogène est très faiblement protoné et que la liaison hydrogène n'a pas un caractère purement électrostatique.

Planéité des molécules

Le Tableau 7 montre que les diacides pairs ont un squelette carboné pratiquement plan. Une étude sur spectres de poudres permet d'affirmer que cette structure se retrouve au moins jusqu'en l'acide en C₄₆ sans déformation notable.

Tableau 7. *Écart des atomes de carbone au plan moyen de la chaîne carbonée*

	Équation du plan moyen	Écart maximum à ce plan
C ₆	0,05x + 0,49y + 0,87z' = 0	0,06 Å
C ₈	0,03x - 0,55y + 0,84z' = 0	0,06
C ₁₀	0,02x + 0,52y + 0,85z' = 0	0,09
C ₁₂	0,01x + 0,41y + 0,91z' = 0	0,09



Les deux groupements carboxyliques de deux molécules voisines sont centrosymétriques et situés dans deux plans parallèles non rigoureusement confondus et distants de 0,15 Å en moyenne. On peut cependant, calculer un plan moyen passant près des 6 atomes de ce plan sont faibles et ne dépassent jamais 0,020 Å. Les atomes d'hydrogène de la liaison sont au contraire assez éloignées de ce plan moyen (0,12 Å).

Forces intermoléculaires et point de fusion

La Fig. 5 montre que le point de fusion d'un diacide pair décroît à mesure que le nombre de carbones aug-

Tableau 8. *Facteurs de structure observés et calculés*

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
01	00	00	1,00	1,00	01	00	05	4,55	4,22	02	02	00	19,03	15,70					
02	00	00	31,02	18,05	-15	00	12	2,40	2,31	03	02	00	12,53	12,53					
03	00	00	1,61	-2,50	-16	01	05	2,67	-2,76	04	02	00	10,57	-3,46					
04	00	00	7,93	-6,82	-17	01	05	1,77	1,54	05	02	00	36,95	-3,32					
05	00	00	7,48	8,53	-18	01	05	1,77	1,54	06	02	00	30,95	-30,95					
06	00	00	7,93	-6,82	-19	01	05	12,34	-12,53	07	02	00	11,20	13,...					
07	00	00	20,00	-20,50	-20	01	05	7,93	3,47	08	02	00	4,52	-5,31					
08	00	00	15,24	15,86	-21	01	05	7,53	-3,45	-14	02	01	4,16	5,26					
09	00	00	12,54	-13,76	-22	01	05	5,63	6,77	-12	02	01	4,55	5,56					
10	00	00	10,03	9,32	-23	01	05	8,87	11,42	-11	02	01	3,03	3,21					
11	00	00	5,22	-4,86	-24	01	05	12,23	12,63	-10	02	01	3,13	3,21					
12	00	00	3,51	3,23	-25	01	05	15,17	15,27	-09	02	01	1,70	1,77					
13	00	00	8,30	-3,09	-26	01	05	2,31	-2,46	-08	02	01	16,70	14,60					
14	00	00	1,76	-4,47	-27	01	05	3,08	3,59	-07	02	01	1,91	1,93					
15	00	00	1,60	1,60	-28	01	05	1,77	1,61	-06	02	01	5,44	3,45					
-17	00	02	1,63	2,30	-29	01	05	2,87	-4,65	-05	02	01	3,73	4,12					
-16	00	02	4,47	-4,21	-30	01	05	6,44	-6,64	-04	02	01	4,02	-3,66					
-15	00	02	8,97	9,25	-31	01	05	8,42	-3,66	-03	02	01	6,49	5,34					
-14	00	02	21,19	-21,21	-32	01	05	7,7	7,05	-02	02	01	10,47	11,77					
-13	00	02	6,54	-9,04	-33	01	05	10,19	-9,44	-01	02	01	16,70	14,60					
-12	00	02	4,18	9,32	-34	01	05	14,18	-14,18	00	02	01	16,70	14,60					
-11	00	02	7,10	-6,91	-35	01	05	2,07	2,92	01	02	01	16,70	14,60					
-10	00	02	8,34	9,11	-36	01	05	34,94	-32,32	02	02	01	16,70	14,60					
-09	00	02	6,31	-7,32	-37	01	05	21,54	-20,57	03	02	01	16,70	14,60					
-08	00	02	2,84	-2,29	-38	01	05	15,04	-14,90	04	02	01	16,70	14,60					
-07	00	02	18,70	16,67	-39	01	05	5,57	6,03	05	02	01	16,70	14,60					
-06	00	02	23,04	-22,76	-40	01	05	1,90	0,48	06	02	01	16,70	14,60					
-05	00	02	24,06	23,26	-41	01	05	10,15	-11,41	07	02	01	16,70	14,60					
-04	00	02	16,33	-16,17	-42	01	05	1,71	0,53	08	02	01	16,70	14,60					
-03	00	02	5,94	5,55	-43	01	05	11,78	-10,43	09	02	01	16,70	14,60					
-02	00	02	1,23	-2,33	-44	01	05	10,39	9,91	10	02	01	16,70	14,60					
-01	00	02	15,39	-18,22	-45	01	05	13,00	-11,61	11	02	01	16,70	14,60					
00	00	02	28,50	-27,03	-46	01	05	17,78	-16,43	12	02	01	16,70	14,60					
01	00	02	2,33	-0,07	-47	01	05	17,17	-16,27	13	02	01	16,70	14,60					
02	00	02	6,42	5,19	-48	01	05	1,70	-0,33	14	02	01	16,70	14,60					
03	00	02	7,68	-6,17	-49	01	05	4,22	-4,20	15	02	01	16,70	14,60					
04	00	02	4,30	5,31	-50	01	05	3,40	-3,74	16	02	01	16,70	14,60					
05	00	02	8,57	-7,14	-51	01	05	1,15	0,28	17	02	01	16,70	14,60					
06	00	02	6,25	7,27	-52	01	05	2,27	-3,78	18	02	01	16,70	14,60					
07	00	02	4,2	-3,67	-53	01	05	6,52	-3,56	19	02	01	16,70	14,60					
13	00	04	3,79	4,44	-54	01	05	7,73	6,37	20	02	01	16,70	14,60					
-16	00	04	7,60	-7,64	-55	01	05	3,21	-3,21	21	02	01	16,70	14,60					
-15	00	04	12,17	12,07	-56	01	05	13,22	-13,17	22	02	01	16,70	14,60					
-14	00	04	6,88	-6,17	-57	01	05	12,55	-12,40	23	02	01	16,70	14,60					
-13	00	04	4,4	4,06	-58	01	05	5,51	-6,70	24	02	01	16,70	14,60					
-12	00	04	6,43	-6,86	-59	01	05	7,77	-7,15	25	02	01	16,70	14,60					
-11	00	04	3,95	4,73	-60	01	05	6,62	6,27	26	02	01	16,70	14,60					
-10	00	04	11,66	-11,46	-61	01	05	10,15	-10,07	27	02	01	16,70	14,60					
-09	00	04	11,45	-13,77	-62	01	05	5,77	-6,27	28	02	01	16,70	14,60					
-08	00	04	24,35	-24,63	-63	01	05	6,62	6,27	29	02	01	16,70	14,60					
-07	00	04	14,52	-14,51	-64	01	05	5,77	-6,27	30	02	01	16,70	14,60					
-06	00	04	6,44	6,86	-65	01	05	57,00	52,95	31	02	01	16,70	14,60					
-05	00	04	24,35	-24,63	-66	01	05	61,51	-52,19	32	02	01	16,70	14,60					
-04	00	04	6,44	6,86	-67	01	05	12,15	11,99	33	02	01	16,70	14,60					
-03	00	04	24,87	-23,23	-68	01	05	14,21	-13,21	34	02	01	16,70	14,60					
-02	00	04	16,97	14,27	-69	01	05	1,44	-1,70	35	02	01	16,70	14,60					
-01	00	04	5,94	5,67	-70	01	05	8,73	-7,96	36	02	01	16,70	14,60					
00	00	04	5,62	5,67	-71	01	05	1,21	-2,40	37	02	01	16,70	14,60					
01	00	04	6,79	-6,77	-72	01	05	2,29	-2,97	38	02	01	16,70	14,60					
02	00	04	3,62	3,27	-73	01	05	2,33	-2,12	39	02	01	16,70	14,60					
-19	00	06	1,97	-2,33	-74	01	05	1,93	-1,69	40	02	01	16,70	14,60					
-18	00	06	6,59	6,59	-75	01	05	3,77	-3,77	41	02	01	16,70	14,60					
-17	00	06	30,81	-27,70	-76	01	05	17,01	-16,32	42	02	01	16,70	14,60					
-16	00	06	0,01	-8,55	-77	01	05	11,25	-11,70	43	02	01	16,70	14,60					
-15	00	06	9,42	9,70	-78	01	05	6,63	-5,84	44	02	01	16,70	14,60					
-14	00	06	11,00	9,63	-79	01	05	9,32	-9,84	45	02	01	16,70	14,60					
-13	00	06	6,13	6,23	-80	01	05	11,06	11,39	46	02	01	16,70	14,60					
-12	00	06	10,81	-10,77	-81	01	05	11,59	-11,53	47	02	01	16,70	14,60					
-11	00	06	4,03	3,56	-82	01	05	14,43	-14,45	48	02	01	16,70	14,60					
-10	00	06	11,26	-11,25	-83	01	05	19,42	-19,41	49	02	01	16,70	14,60					
-09	00	06	14,88	-10,66	-84	01	05	23,43	-23,45	50	02	01	16,70	14,60					
-08	00	06	4,59	3,57	-85	01	05	4,31	-15,30	51	02	01	16,70	14,60					
-07	00	06	12,6	12,6	-86	01	05	3,35	-6,54	52	02	01	16,70	14,60					
-06	00	06	6,02	-6,36	-87	01	05	7,76	-7,12	53	02	01	16,70	14,60					
-05	00	06	6,84	-6,84	-88	01	05	41,33	35,57	54	02	01	16,70	14,60					
-04	00	06	6,36	6,36	-89	01	05	11,59	-11,53	55	02	01	16,70	14,60					
-03	00	06	4,79	-4,49	-90	01	05	2,75	-2,55	56	02	01	16,70	14,60					
-02	00	06	2,5	-4,07	-91	01	05	6,93	-6,50	57	02	01	16,70	14,60					
-01	00	06	9,73	10,11	-92	01	05	4,09	-4,45	58	02	01	16,70	14,60					
00	00	06	2,7	-2,7	-93	01	05	5,64	-5,30	59	02	01	16,70	14,60					
01	00	06	2,12	-3,10	-94	01	05	1,2	-1,2	60	02	01	16,70	14,60					
02	00	06	2,73	-3,10	-95	01	05	12,26	-12,34	61	02	01	16,70	14,60					
03	00	06	2,07	2,59	-96	01	05	4,09	-4,69	62	02	01	16,70	14,60					
04	00	06	2,27	2,59	-97	01	05	1,2	-1,2	63	02	01	16,70	14,60					
05	00	06	1,52	-1,52	-98	01	05	4,17	-4,15	64	02	01	16,70	14,60					
06	00	06	2,00	-1,73	-99	01	05	15,93	-17,00	65	02	01	16,70	14,60					
07	00	06	1,90	-2,45	-100	01	05	21,79	-22,67	66	02	01	16,70	14,60					
08	00	06	1,90	-2,34	-101	01	05	7,13	-9,17	67	02	01	16,70	1					

mente. Ce phénomène est anormal car dans une série structurale homogène le point de fusion croît quand la masse moléculaire augmente

Nous avons vu que la liaison hydrogène a une longueur à peu près constante dans la série; nous pensons alors que la variation du point de fusion ne dépend pas de la liaison hydrogène mais des autres forces intermoléculaires.

Une étude détaillée des forces intermoléculaires plus faibles a permis de distinguer:

(1) *des liaisons de van der Waals* unissant les atomes de carbone et d'hydrogène de molécules voisines. De

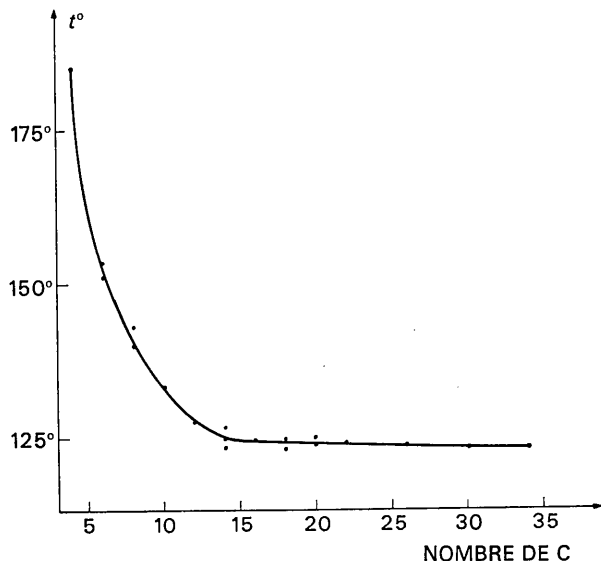


Fig. 5. Point de fusion des diacides pairs.

par le double basculement de la molécule autour de l'axe longitudinal et de l'axe perpendiculaire à (100), les forces sont peu nombreuses et très localisées.

(2) *des 'liaisons polaires'* situées au niveau des groupements carboxyliques de molécules voisines qui sont plus groupées et plus courtes que les précédentes (Fig. 6). Quand la chaîne s'allonge les groupements carboxyliques s'éloignent et la densité de ces 'liaisons polaires' par unité de volume diminue, ce qui explique la décroissance du point de fusion.

D'autre part, à mesure que la chaîne s'allonge, les molécules voisines tendent à devenir parallèles, ce qui augmente le nombre de forces de van der Waals entre les CH₂ par unité de volume, cet effet compense le premier lorsque le nombre de carbones dépasse 14.

Références

BACON, G. E. & CURRY, N. A. (1956). *Proc. Roy. Soc. A*, **235**, 552.
 BROADLEY, J. S., CRUICKSHANK, D. W. J., MORRISON, J. D., ROBERTSON, J. M. & SHEARER, H. M. M. (1959). *Proc. Roy. Soc. A*, **251**, 441.
 CRAVEN, B. M. & TAKEI, W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 415.
 GARRETT, B. S. (1954). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, Report 1745.
 HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1964). *C.R. Acad. Sci. Paris.* t **259**, p. 2437.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 693.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 753.
 PETERSON, S. W., LEVY, H. A. & SCHOMAKER, V. (1957). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, Report 2386.

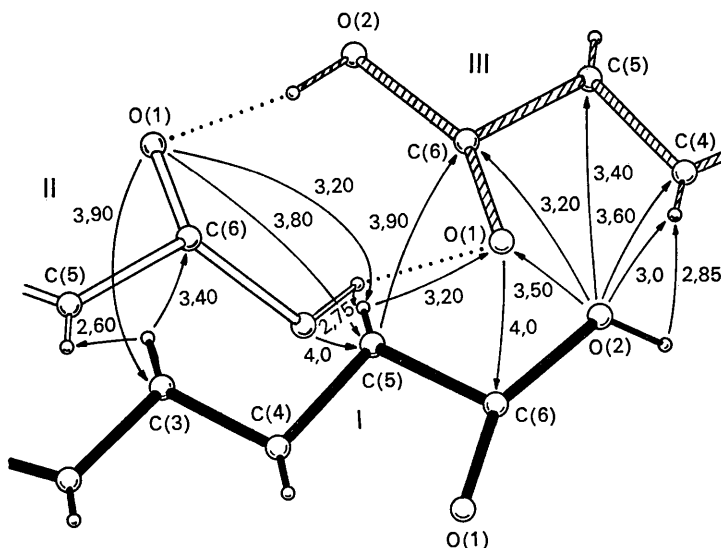


Fig. 6. Liaisons intermoléculaires près des groupements carboxyliques. Projection sur le plan (001).