
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE ALLEGRA, WALTER BASSI

La struttura cristallina dell'1, 5, 9-trans, trans, trans-ciclododecatriene

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.1-2, p. 72-74.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_1-2_72_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 Macromolecolare. — *La struttura cristallina dell'1, 5, 9-trans, trans, trans-ciclododecatriene*^(*). Nota^(**) di GIUSEPPE ALLEGRA e IVANO WALTER BASSI, presentata dal Socio G. NATTA.

Dati i numerosi collegamenti che sussistono tra lo studio conformazionale delle catene polimeriche, a cui il nostro Laboratorio è particolarmente interessato, e lo studio della struttura molecolare dei corrispondenti oligomeri, noi abbiamo intrapreso lo studio della struttura cristallina del trimero ciclico del butadiene, l'1, 5, 9-trans, trans, trans-ciclododecatriene [1, 2], mediante i raggi X. Desideriamo riferire brevemente in questa Nota su alcuni risultati preliminari della nostra analisi.

La cella elementare del composto di cui sopra ha le seguenti costanti: $a = 14,20 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $b = 8,41 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $c = 9,37 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $\beta = 109,1^\circ \pm 1^\circ$.

La densità determinata sperimentalmente ($d_{sp} = 0,99 \text{ g/cm}^3$) è in accordo con la presenza di 4 molecole per cella elementare ($d_{calc} = 1,01 = \text{g/cm}^3$). Sulla base della estinzione sistematica delle riflessioni i cui indici soddisfano alle relazioni:

$$h, k, l \text{ qualsiasi,} \quad h + k = 2n + 1; \quad e \quad k = 0, \quad l = 2n + 1;$$

la scelta del gruppo spaziale risultava confinata ai monoclini Cc e $C2/c$ [3]. L'esame dell'andamento delle trasformate di Fourier nella zona ($h k 0$), ottenibili da alcuni differenti modelli molecolari da noi postulati, ha consentito di concludere che il miglior accordo veniva ottenuto per un modello di molecola contenente 3 assi binari, oltre ad un asse ternario ad essi perpendicolare, dei quali uno coincidente con un asse cristallografico. Il gruppo spaziale risultava pertanto essere il centrosimmetrico $C2/c$. Il calcolo dettagliato, eseguito mediante metodi Fourier, nelle zone ($h k 0$) e ($h k 1$), ha confermato la bontà delle suddette ipotesi; l'indice R di accordo tra fattori osservati e calcolati è attualmente uguale a 0,16.

Caratteristica interessante della conformazione della molecola, come risulta allo stadio attuale di raffinamento, è la sua alta simmetria (vedi figura); i dati roentgenografici sono infatti in buon accordo con il gruppo di simmetria molecolare D_3 , che rappresenta la più alta simmetria che la molecola possa assumere, in accordo con i vincoli sterici e configurazionali. Allo stadio attuale di raffinamento le distanze e gli angoli di legame non risultano discostarsi sensibilmente dai valori normalmente attesi, ed anche i gruppi $[-C-C=C-C-]$ risultano essere planari. Inoltre, gli angoli di rotazione interna attorno ai

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e presso il Centro di Chimica Macromolecolare del C.N.R.

(**) Pervenuta all'Accademia il 6 luglio 1962.

legami ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$) e ai legami (CH—CH_2) risultano prossimi, entro pochi gradi, rispettivamente ai valori di 60° (conformazione «gauche») e di 120° ; tali valori corrispondono a minimi locali dell'energia interna per la molecola isolata [4].

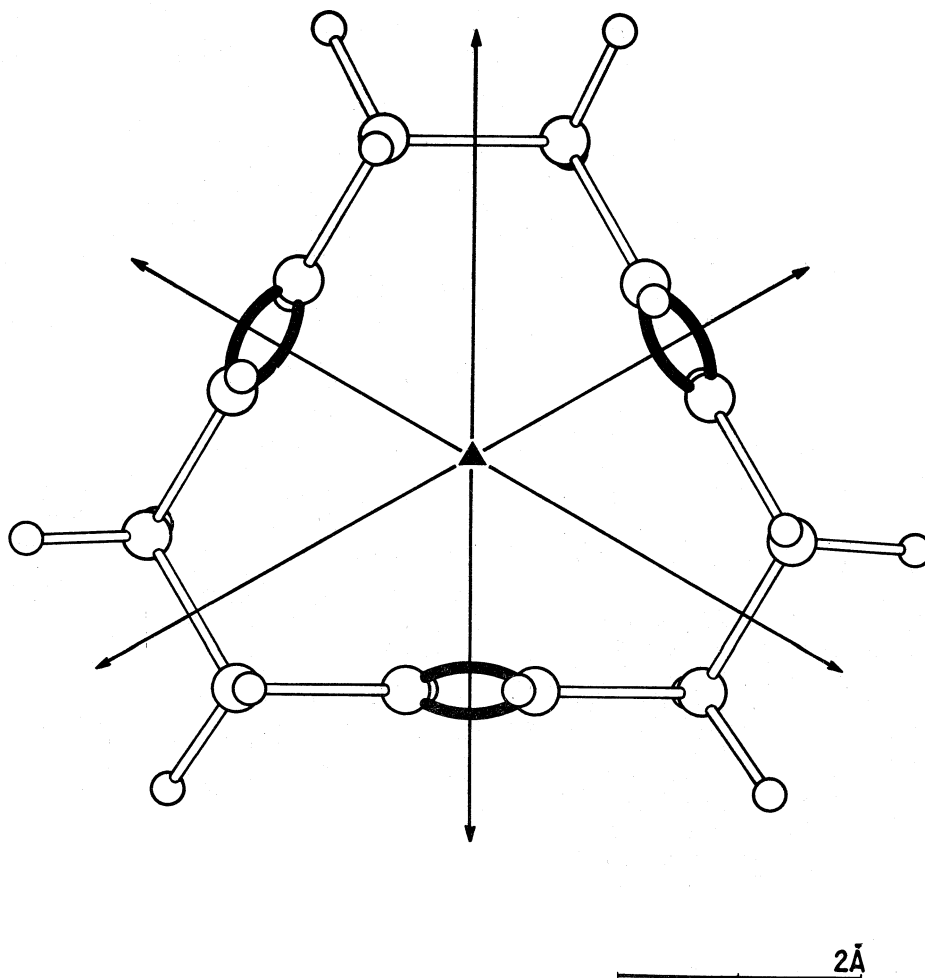


Fig. 1. — Modello conformazionale approssimato della molecola di 1, 5, 9-trans, trans, trans-ciclododecatriene, allo stato cristallino, vista in proiezione lungo l'asse ternario.

Sono stati messi in evidenza gli elementi di simmetria molecolari.

Ci sembra di rilevante interesse a questo punto far notare che sia la conformazione molecolare dell'1, 5, 9-trans, trans, trans-ciclododecatriene, quanto quella della modificazione stabile a bassa temperatura del polibutadiene 1, 4-trans allo stato cristallino [5] sono caratterizzate da successioni di angoli di rotazione interna sui legami (CH—CH_2) pari a $\pm 120^\circ$; mentre però nel caso del trimero ciclico tale angolo assume sempre lo stesso valore su tutti i legami, nel caso del polimero si realizza una sequenza alternante di valori

di segno opposto. Inoltre, nel caso dell'alto polimero l'angolo di rotazione interna sul legame ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$) è di tipo « trans », mentre nel caso del trimero tale angolo è di tipo « gauche », dovendosi realizzare una configurazione ciclica.

È attualmente in corso, nel nostro Laboratorio, il raffinamento strutturale di questo composto nelle zone reciproche ($h\ k\ l$), con l compreso tra 0 e 4.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. WILKE, « Angew. Chem. », 69, 397 (1957).
- [2] G. WILKE e M. KRÖNER, ibidem, 71, 574 (1959).
- [3] *Intern. Tables for X-Ray Cryst.* The Intern. Union of Crystallography, Birmingham (1952).
- [4] G. NATTA, P. CORRADINI, « Il Nuovo Cimento », supplemento al volume XV, 1, 9 (1960).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 20, 728 (1956).