
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO GANIS, CARLO PEDONE, RENZO ROSSI, AUGUSTO
SIRIGU, PIERO ANDREA TEMUSSI

Conformazione e modo di impacchettamento in filari di molecole di acidi dicarbossilici allo stato cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.4, p. 504–509.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_4_504_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. — *Conformazione e modo di impacchettamento in filari di molecole di acidi dicarbossilici allo stato cristallino* (*).
Nota di PAOLO GANIS, CARLO PEDONE, RENZO ROSSI, AUGUSTO SIRIGU e PIERO ANDREA TEMUSSI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

INTRODUZIONE.

È stato intrapreso recentemente uno studio sistematico della struttura di molecole modello a basso peso molecolare, nelle quali si trovino raggruppamenti atomici simili a quelli presenti in composti ad alto peso molecolare (*i*). Un'altra caratteristica dei composti presi in esame è l'aspettativa che le loro molecole siano associate in filari nel reticolo cristallino (*ii*) [1].

La caratteristica (*i*) permette, attraverso lo studio di composti, che possono essere esaminati dal punto di vista strutturale in modo molto dettagliato, di ricavare informazioni molto interessanti su particolari strutturali che in composti polimerici non possono essere stabiliti con certezza. La caratteristica (*ii*) permette di trasferire e di verificare nello studio di composti a basso peso molecolare quei modi di attacco del problema del modo di impacchettamento di macromolecole (o filari di molecole), da noi messi a punto nello studio della struttura di polimeri idrocarburi cristallini [2].

Attualmente sono in corso di studio strutture dei seguenti diacidi:

- 1) Acido α - α' -dimetilglutarico meso;
- 2) Acido α - α' -dimetilglutarico racemico;
- 3) Acido α - α' -dimetilsuccinico meso;
- 4) Acido α - α' -dimetilsuccinico racemico.

I raggruppamenti atomici rilevanti sono rispettivamente:



come nel polipropilene isotattico [3];



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

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

come nel polipropilene sindiotattico [4];

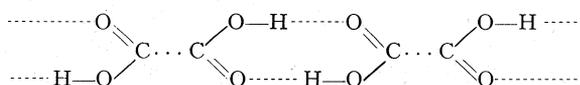


come in un polimero eritro-diisotattico [5];



come in un polimero treo-diisotattico [5].

In tutti i casi ci si aspetta che le molecole formino filari allo stato cristallino del tipo [6]



I legami idrogeno si realizzano a cavallo di un centro di simmetria.

La risoluzione strutturale resta pertanto facilitata, al livello dei modelli di tentativo, da considerazioni del tipo (*ii*).

PREPARAZIONE DEGLI ACIDI BICARBOSSILICI SOPRA ELENCATI.

L'acido α - α' -dimetilglutarico « racemo » avente p.f. 140°C, è stato preparato per cristallizzazione frazionata dei sali di calcio di una miscela di acidi α - α' -dimetilglutarici diastereoisomeri, secondo il procedimento di Auwers e Thorpe [7].

L'acido α - α' -dimetilglutarico « meso », avente p.f. 127°-128°C, è stato preparato per idrolisi della corrispondente anidride, ottenuta da una miscela di acidi α - α' -dimetilglutarici diastereoisomeri, per riscaldamento con anidride acetica [8].

Una miscela di diastereoisomeri dell'acido α - α' -dimetilsuccinico è stata ottenuta a partire da α -bromo-propionato di etile e metil-malonato dietilico, secondo il procedimento di Cason e Schitz [9].

Per cristallizzazione frazionata da acqua di tale miscela, si è ottenuto un campione di acido α - α' -dimetilsuccinico « meso », avente p.f. 194°C [10]. (Il punto di fusione dipende dalla velocità di riscaldamento [11]).

Dalle acque madri, per successive ricristallizzazioni sempre da acqua, in cui l'acido « meso » a temperatura ambiente è tre volte meno solubile rispetto al « racemo », si è ottenuto l'acido α - α' -dimetilsuccinico « meso » avente p.f. 128°-129°C [11].

ESAME ROENTGENOGRAFICO.

Cristalli singoli dei quattro composti sono stati spetttrati con i consueti metodi di Weissenberg, utilizzando la radiazione K_{α} del rame, lungo tre direzioni cristallografiche, ottenendo i seguenti dati per le rispettive celle elementari:

a) Acido α - α' -dimetilglutarico meso:

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

$$\alpha = 119^{\circ} \pm 31' \quad ; \quad \beta = 72^{\circ} \pm 54' \quad ; \quad \gamma = 126^{\circ} \pm 26'$$

Gruppo spaziale $P\bar{1}$ contenente 2 moli per cella.

b) Acido α - α' -dimetilglutarico racemico:

$$a = 8,30 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 15,05 \pm 0,10 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 8,80 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^{\circ} \quad ; \quad \beta = 126^{\circ} \pm 30'$$

Gruppo spaziale $C2/c$ (b asse unico) contenenti 4 moli per cella.

c) Acido α - α' -dimetilsuccinico meso:

$$a = 6,68 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 6,25 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 5,42 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 121^{\circ} \pm 30' \quad ; \quad \beta = 90^{\circ} \pm 1^{\circ} 30' \quad ; \quad \gamma = 107^{\circ} \pm 1^{\circ}$$

Gruppo spaziale $P\bar{1}$ contenente 1 mole per cella.

d) Acido $\alpha\alpha'$ dimetilsuccinico racemico:

$$a = 5,73 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 5,30 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 12,08 \pm 0,10 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^{\circ} \quad ; \quad \beta = 101^{\circ} \pm 1^{\circ}$$

Gruppo spaziale $P2/c$.

RELAZIONI TRA COSTANTI CRISTALLOGRAFICHE E CONFORMAZIONI MOLECOLARI.

1) *Acido α - α' -dimetilglutarico meso.*

Considerazioni energetiche del tipo di quelle da noi eseguite nello studio conformazionale di polimeri stereoregolari allo stato cristallino portano alla conclusione che la conformazione molecolare di questo composto deve essere caratterizzata da valori degli angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 associati ai legami adiacenti al gruppo $-\text{CH}_2-$ (fig. 1) di 300° - 180° (G T) ⁽¹⁾ o 180° - 60° (T G) per un modello enantiomorfo, come nel polipropilene isotattico. Per un modello molecolare avente una siffatta conformazione e nell'ipotesi che le molecole siano tenute insieme in filari, come accennato in (ii), la periodicit  di detti filari deve risultare di $\sim 15,0 \text{ \AA}$.

(1) I simboli T e G si riferiscono rispettivamente a conformazioni *trans* e *gauche* dei legami semplici dello scheletro molecolare.

Effettivamente l'asse $\vec{u} = 2\vec{b} + \vec{c}$ ha una periodicità di questo tipo ed è stato da noi provato che lungo tale asse le molecole di acido α - α' -dimetilglutarico meso appaiono associate attraverso centri di simmetria.

2) *Acido α - α' -dimetilglutarico racemico.*

In maniera analoga si può concludere, sempre da considerazioni energetiche, che per questo composto la conformazione molecolare deve essere carat-

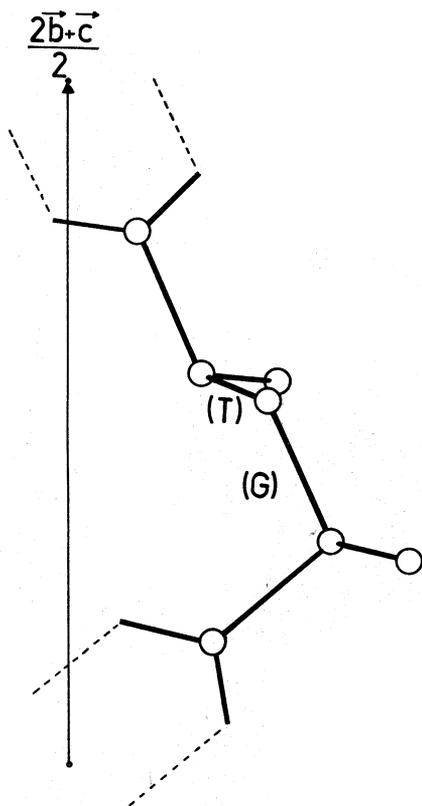


Fig. 1. - Modello schematico della molecola dell'acido α - α' -dimetilglutarico meso orientata lungo l'asse composto $\frac{2\vec{b} + \vec{c}}{2}$.

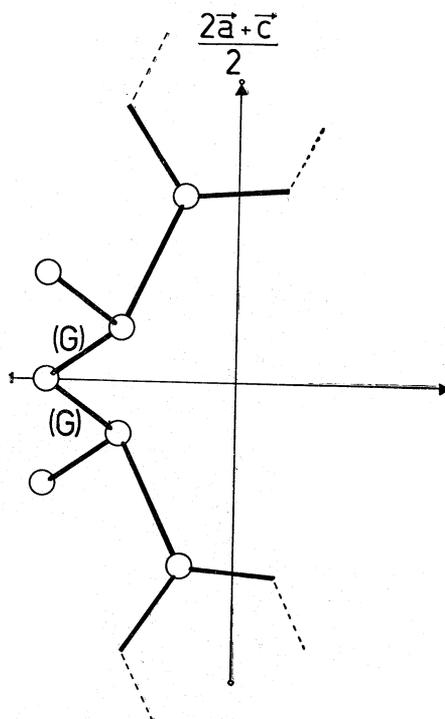


Fig. 2. - Modello schematico della molecola dell'acido α - α' -dimetilglutarico racemico orientata lungo l'asse composto $\frac{2\vec{a} + \vec{c}}{2}$.

terizzata da angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 associati ai legami adiacenti al gruppo $-\text{CH}_2-$ di 180° (T T) o $\pm 60^\circ$ (G G), come nel polipropilene sindiotattico.

Entrambe le conformazioni sono caratterizzate dalla presenza di un asse binario passante per il gruppo CH_2 e correlano con il gruppo spaziale. Tuttavia la distanza tra i centri di simmetria e quindi la periodicità dei filari risulta molto diversa nei due casi ($\sim 16,80 \text{ \AA}$ e $\sim 13,40 \text{ \AA}$ rispettivamente). In effetti

l'asse $\vec{u} = 2\vec{a} + \vec{c}$ ha una periodicità di 13,40 Å, mentre non vi sono assi composti $\vec{u} = n\vec{a} + p\vec{c}$ di periodicità di $\sim 16,80$ Å.

Sembra pertanto poter concludere che il modello è di tipo (G G) e che le molecole sono associate in filari (fig. 2).

3. Acido α - α' -dimetilsuccinico meso.

La presenza di una sola mole per cella e la scelta del gruppo spaziale $P\bar{1}$ impongono la presenza di un centro di simmetria nella molecola e pertanto

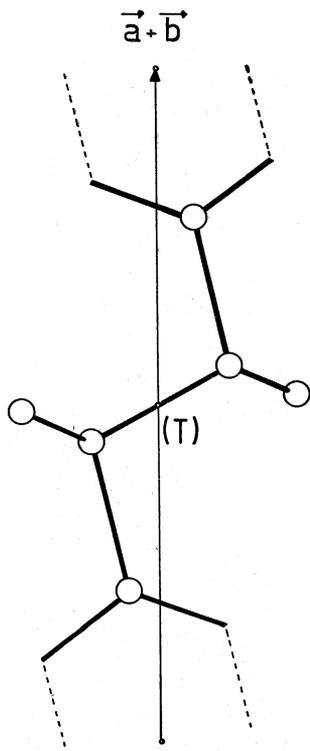


Fig. 3. - Modello schematico della molecola dell'acido α - α' -dimetilsuccinico meso orientata lungo l'asse composto $\vec{a} + \vec{b}$.

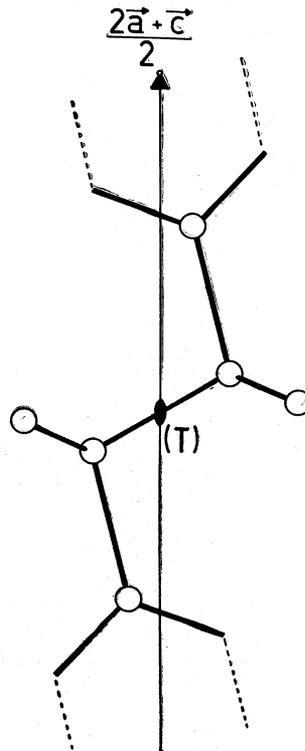
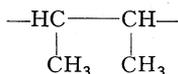


Fig. 4. - Modello schematico della molecola dell'acido α - α' -dimetilsuccinico racemico orientata lungo l'asse composto $\frac{2\vec{a} + \vec{c}}{2}$.

determinano il tipo di conformazione molecolare che deve risultare caratterizzata da un angolo di rotazione interna associato al legame

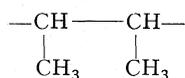


di 180° (T) (fig. 3).

Per una siffatta conformazione la periodicità del filare lungo il quale le molecole dell'acido risultano associate, risulta di $\sim 7,5$ Å; nel reticolo si trova in effetti un asse $(\vec{a} + \vec{b})$ delle stesse dimensioni circa.

4) *Acido α - α' -dimetilsuccinico racemico.*

Anche in questo caso l'assegnamento del gruppo spaziale $P2/c$ e la presenza nella cella elementare di due sole moli inducono alla scelta di un modello molecolare dotato di asse binario passante per il legame



il quale può essere caratterizzato o da una conformazione *trans* (T) o *gauche* (G).

Data la cortezza dell'asse unico b , risulterebbe tuttavia imposta la conformazione (T) (fig. 4), per la quale la periodicità del filare lungo cui le molecole si associano risulterebbe di $\sim 15,0 \text{ \AA}$. Conformemente, infatti, si trova un asse cristallografico ($2\vec{a} + \vec{c}$) di circa le stesse dimensioni.

Se i calcoli strutturali confermeranno i dati riportati in quest'ultimo paragrafo, la conformazione molecolare sarebbe simile a quella da noi trovata per l'analogo raggruppamento nel copolimero alternato etilene-2-butene-*cis* [12].

Sono attualmente in corso dettagliati studi strutturali presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli, per confermare definitivamente i dati riportati.

Ringraziamo il prof. G. Natta ed il prof. P. Pino per averci incoraggiati nell'elaborazione di questo lavoro, ed il prof. P. Corradini per gli utili consigli datici.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. CORRADINI, G. DIANA, P. GANIS, C. PEDONE, «Makrom. Chemie», **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] G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, «Rend. Acc. Naz. Lincei», **28**, 539 (1960).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, «Rend. Acc. Naz. Lincei», **34**, 3 (1963).
- [6] J. D. MORRISON, J. M. ROBERTSON, «J. Chem. Soc. (London)», **980**, 987, 993, 1001 (1949).
- [7] — «Ann.», **285**, 335 (1895).
- [8] — *ibidem*, **285**, 315 (1895).
- [9] J. CASON e F. J. SCHMITZ, «J. Org. Chem.», **28**, 555 (1963).
- [10] E. BERNAR, R. LEONARSEN, A. T. GRNTOFT e K. DAHL, «Ann.», **538**, I (1939).
- [11] L. SCHOTTE e A. ROSENBERG, «Arkiv. Kemi», **7**, 479 (1954).
- [12] P. CORRADINI, P. GANIS, «Makrom. Chemie», **62**, 97 (1963).