

98
RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XXII, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 7-8. - Roma, ottobre 1935-XIII

Esame coi raggi di elettroni di alcuni eteri grassi

NOTA

DI

G. NATTA e R. RIGAMONTI



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1935-XIV

Chimica. — *Esame coi raggi di elettroni di alcuni eteri grassi* ⁽¹⁾.
Nota ⁽²⁾ di G. NATTA e R. RIGAMONTI, presentata dal Socio
G. BRUNI.

In un precedente lavoro sull'esame di alti polimeri con i raggi di elettroni si era dimostrata la facilità che presentano i grassi e gli oli di diffondere alla superficie dei preparati, formando degli strati mono- o bi-molecolari, che forniscono dei fotogrammi tipici, talvolta erroneamente attribuiti in passato alla stessa sostanza in esame ⁽³⁾.

La frequenza con cui si osserva tale fenomeno ci ha indotti ad esaminare dei grassi puri di costituzione diversa, per stabilire le cause di tale identità dei fotogrammi tipici dei grassi, indipendente entro certi limiti dalla loro costituzione chimica.

Già precedentemente, coi raggi X, J. Thibaud ⁽⁴⁾, J. J. Trillat ⁽⁵⁾, A. Müller ⁽⁶⁾, G. M. de Boer ⁽⁷⁾, F. Francis, S. H. Piper e collaboratori ⁽⁸⁾ esaminarono gli acidi grassi puri, dimostrando la facilità con cui si presentano fenomeni di polimorfismo, ed inoltre la variazione regolare, per ogni serie polimorfa, di uno dei lati della cella elementare coll'aumentare del numero degli atomi di carbonio dell'acido, mentre gli altri due lati rimangono praticamente inalterati.

Un fenomeno analogo, per quanto riguarda il lato maggiore della cella, si è osservato per i chetoni ⁽⁹⁾ e per gli eteri alchilici degli acidi grassi ⁽¹⁰⁾,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(2) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1935.

(3) G. NATTA, M. BACCAREDDA, R. RIGAMONTI (« Gazz. Chim. It. », 65, 182 [1935]; « Monatshefte f. Chem. », 66, 64, [1935]) dimostrarono che i fotogrammi attribuiti precedentemente ad eteri della cellulosa eran dovuti esclusivamente a veli superficiali mono- o bi-molecolari di sostanze grasse. La sorprendente concordanza nelle costanti reticolari trovate per la paraffina con quella attribuita al collodio era stata precedentemente notata da J. HENGSTEMBERGER e K. WOLF (« Hd. u. Jahrb. d. Chem. Phys. », Leipzig, 1934, Bd. 6, I A.) senza però che questi ne chiarissero la ragione.

(4) J. THIBAUD, « Compt. rend. », 184, 24, 96 (1927).

(5) J. J. TRILLAT, « Compt. rend. », 184, 812 (1927); 180, 280, 1329, 1838 (1925).

(6) A. MUELLER, « J. Chem. Soc. », 123, 2043, (1923); A. MUELLER e G. SHEARER, « J. Chem. Soc. », 123, 3156 (1923).

(7) G. M. de BOER, « Nature », 119, 50, 635 (1927).

(8) F. FRANCIS, S. H. PIPER, T. MALKIN, « Proc. Roy. Soc. (A). », 128, 214 (1930); S. H. PIPER, T. MALKIN, H. E. AUSTIN, « J. Chem. Soc. », 129, 2310 (1926).

(9) W. B. SAVILLE, G. SHEARER, « J. Chem. Soc. », 127, 591 (1925).

(10) G. SHEARER, « J. Chem. Soc. », 123, 3152 (1923).

mentre per gli altri due lati della cella si hanno solo piccolissime variazioni irregolari, che sono di poco superiori ai normali errori sperimentali, e potrebbero attribuirsi a questi.

Coi raggi di elettroni furono esaminati da Trillat⁽¹⁾ alcuni acidi grassi confermando i risultati röntgenografici e dimostrando però che lamine sottilissime raccolte su acqua presentano le catene perpendicolari alla superficie di questa e mostrano una simmetria rombica, mentre le lamine più spesse oppure i veli di acidi grassi su solidi presentano la simmetria monoclina già riscontrata coi raggi X.

Abbiamo ora esteso le ricerche coi raggi E ad una serie di eteri alchilici degli acidi cerotico e palmitico e di altri derivati (chetoni ed eteri ossidi). Si sono scelti questi alti termini, perchè per l'esame ai raggi E occorrono delle sostanze a punto di fusione alquanto superiore alla temperatura ambiente.

Le lamine di spessore estremamente piccolo ($< 10^{-5}$ cm.), trasparenti ai raggi E, furono ottenute lasciando evaporare su uno specchio d'acqua alcune gocce di una soluzione eterea o benzolica della sostanza in esame. Per evitare l'inquinamento dei preparati si sono prese le opportune precauzioni indicate in un precedente lavoro⁽²⁾. Le film, sopportate da sottili reti di rame, sono state esaminate per trasparenza con l'apparecchiatura precedentemente descritta⁽³⁾ antepo-
nendo e posponendo ad ogni serie di due fotogrammi un fotogramma di fluoruro sodico per il controllo della lunghezza d'onda. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella. Per maggior sicurezza è stato ripetuto l'esame almeno 2-3 volte per ogni composto.

(1) J. J. TRILLAT, TH. v. HIRSCH, « Compt. rend. », 195, 215 (1932).

(2) G. NATTA, M. BACCAREDDA, R. RIGAMONTI, loc. cit.

(3) G. BRUNI, G. NATTA, « Rend. R. Acc. Naz. Linc. », 19 (6), 206 (1934).

TABELLA I.

Sostanza esaminata	Tipo di fotogramma	Costanti reticolari		Autore
		<i>a</i>	<i>b</i>	
Paraffina	—	7.45	4.95	Hengstenberg e Garrido
»	—	7.30	4.84	Trillat e Hirsch
»	a punti	7.41	4.96	Natta e Rigamonti
Acido stearico α	—	9.85	4.85	Trillat e Hirsch
» » β	—	7.30	5.46	» »
» » γ	—	7.30	5.02	» »
Acido cerotico	a linee	7.53	4.96	Natta e Rigamonti
Cerotato di metile	a punti	7.46	4.98	» »
Cerotato di etile	a punti	7.43	4.99	» »
» »	a linee	7.47	5.00	» »
Cerotato di propile	a punti	7.46	4.98	» »
» »	a linee	7.43	4.98	» »
Cerotato di butile	a punti	7.42	5.—	» »
Palmitato di cetile	a linee	7.47	5.01	» »
Palmitato di miricile	a punti	7.47	4.95	» »
» »	a linee	7.47	5.01	» »
Palmitone	a punti	7.49	4.94	» »
»	a linee	7.47	4.97	» »
Etere cetilico	a punti	7.47	4.99	» »

I fotogrammi presentano il tipico aspetto a linee od a punti dei fotogrammi di paraffina ed anche le stesse costanti reticolari (a meno di piccole divergenze comprese entro l'1 %) e così pure eguali intensità per le linee o punti corrispondenti, come si vede dalla tabella II.

TABELLA II.

Paraffina			Ac. Cerotico int.	Cerotato di metile int.	Cerotato di propile int.	Palmitato di miricile int.	Palmitato di cetile int.	Palmitone int.
d	hkl	int.						
4.09	110	ff	ff	ff	ff	ff	ff	ff
3.72	200	f	f	f	f	f	f	f
2.96	210	md	d	d	md	d	md	md
2.46	020	m	mf	mf	mf	mf	mf	mf
2.33	120	dd	dd	dd	dd	d	dd	dd
2.20	310	m	m	m	m	m	m	m
2.04	220	mf	m	mf	m	mf	mf	m
1.85	400	md	d	md	md	md	d	d
1.73	410	d	dd	d	d	d	d	d
	320							
1.59	130	d	d	d	d	dd	d	d
1.49	230	d	dd	d	dd	dd	dd	d
	420							
1.42	510	dd	—	—	—	—	—	dd
1.37	330	dd	—	dd	—	d	d	d
1.28	520	dd	—	—	—	dd	—	dd
	600							
1.24	040	d	—	d	—	d	d	d
	430							
1.17	240	dd	—	—	—	—	—	dd
	340							
1.10	530	dd	—	dd	—	dd	—	dd
	620							

L'unica spiegazione attendibile di questo fatto è quella data da Trillat (1) per gli acidi grassi, che le molecole si dispongano nelle lamine estremamente sottili normalmente alla superficie. I due periodi di identità che giacciono nel piano della film sono allora indipendenti dalla lunghezza della

(1) J. J. TRILLAT, TH. v. HIRSCH, loc. cit.

catena per composti di egual tipo. I risultati ottenuti dimostrano che le catene degli eteri alchilici degli acidi grassi hanno una molecola il cui asse è perfettamente rettilineo.

Si può giustificare una tale costituzione solo ammettendo che l'angolo tra le due valenze dell'ossigeno del legame etero sia un po' maggiore di quanto normalmente ammesso (100°) ⁽¹⁾, raggiungendo il valore di $109^\circ 30'$ noto per le valenze del carbonio. Infatti si avrebbe altrimenti, a meno di non ammettere una deformazione dell'angolo delle valenze del carbonio, una forma non rettilinea della molecola degli eteri a differenza di quella degli acidi liberi e della paraffina, ciò che contrasterebbe con la identità dei fotogrammi elettronici. Alla stessa conclusione si deve giungere per gli eteri ossidi, secondo i risultati da noi ottenuti per l'etere cetilico.

Si potrebbe avanzare l'ipotesi che il radicale acido ed il gruppo alchilico, nel caso degli eteri esteri, od i due radicali alchilici, per i chetoni e per gli eteri ossidi, dispongano le loro catene affiancate rivolgendosi verso l'acqua i gruppi più idrofili ($-\text{CO}$, $\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$). A ciò si oppongono anzitutto considerazioni steriche: non si riesce infatti, rispettando i raggi atomici e gli angoli tra le valenze, a collegare due catene di atomi vicine nel reticolo della paraffina con una serie di tre o quattro atomi di C o di O. A prova di ciò sta il fatto che A. Müller ⁽²⁾ nell'esame röntgenografico dei chetoni ciclici di Ruzicka, riscontrò una sezione retta della cella, normale alle lunghe catene, di $9,25$ per $8,1$ Å completamente diversa da quella riscontrata nei composti in esame ($7,45$ Å per $4,98$ Å).

Inoltre, se si confrontano le lunghezze delle catene paraffiniche date da Müller ⁽³⁾ con quelle dei chetoni, date da Saviile e Shearer (loc. cit.), e degli eteri esteri, date da Shearer (loc. cit.) e da Malkin ⁽⁴⁾, si riscontra quanto segue: tra paraffina e chetoni si ha identità di lunghezza a parità di numero di atomi di carbonio. Gli eteri, come gli acidi, sono dimorfi, una delle due forme presentandosi con le catene inclinate, l'altra con le catene normali al piano basale; considerando quest'ultima forma, si trova identità tra la lunghezza di una paraffina normale ad n atomi di carbonio e quella di un etere avente un numero di atomi di carbonio $n - 1$. L'ossigeno del legame etero si comporta cioè come un atomo di carbonio della catena. Questi fatti trovano appunto la loro spiegazione nell'ipotesi che le catene degli eteri e dei chetoni abbiano asse rettilineo.

Gli identici periodi di identità, che presentano nelle film sottili i termini normali delle paraffine, degli acidi grassi, degli eteri ossidi e sali, dimostrano che per tutte queste sostanze si presenta un particolare tipo di

(1) L. BRU, « Ann. Soc. Esp. Fis. Chim. », 30, 483 (1932).

(2) A. MUELLER, « Helv. Chim. acta », 16, 155 (1933).

(3) A. MUELLER, « Proc. Roy. Soc. (A) », 127, 427 (1930).

(4) T. MALKIN, « J. Chem. Soc. », 1931, 2796.

isomorfismo bidimensionale. Tale ipotesi accorderebbe con i risultati ottenuti da Murison ⁽¹⁾ con i raggi di elettroni per le sostanze grasse, le cui miscele cristallizzano facilmente in cristalli unici.

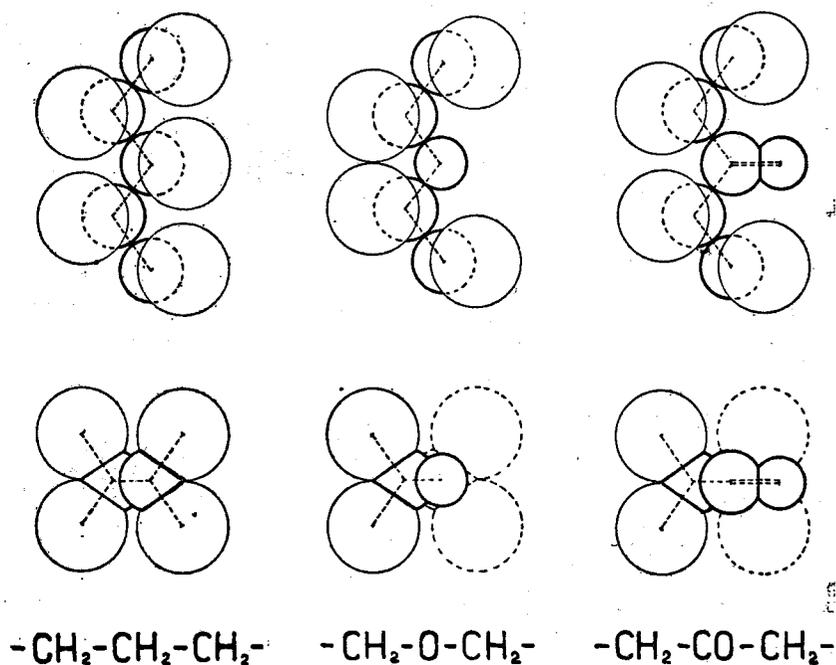
È forse utile qui ricordare che le ricerche coi raggi X sugli acidi grassi elevati ($n > 10$) e sulle loro miscele ⁽²⁾ portarono a questi interessanti risultati:

Due lati della cella elementare si mantengono costanti per tutti gli acidi normali elevati.

Il terzo lato aumenta regolarmente col numero degli atomi di carbonio.

Le miscele a numero atomico n ed $n+1$ od $n+2$ presentano un isomorfismo completo secondo la legge di Vegard.

Per differenze molto forti nel numero degli atomi di carbonio (maggiore di 4), non si ha più tale isomorfismo, a meno che non si aggiungano termini intermedi, che agiscono da leganti. In tale caso però le costanti reticolari si avvicinano a quelle dei termini più alti.



I risultati röntgenografici concordano con quelli elettronici, ma questi ultimi, permettendo l'esame di lamine estremamente sottili, corrispondenti allo spessore di poche molecole, risentono meno della lunghezza delle catene ed in pratica solo delle loro dimensioni normali all'asse delle stesse.

(1) C. A. MURISON, «Phil. Mag.», 17, 201 (1934).

(2) F. FRANCIS, S. H. PIPER, T. MALKIN, loc. cit.; E. OTT, F. B. SEAGLE, «J. Phys. Chem.», 37, 257 (1933); J. J. TRILLAT, «Compt. rend.», 184, 812 (1927).

Si capisce quindi la scarsa influenza dei gruppi finali e la possibilità di un isomorfismo bidimensionale nelle lamine sottili tra catene aventi diverse funzioni terminali.

Il concetto di *isomorfismo bidimensionale* non pare sia stato finora oggetto di studio, ma merita di diventarlo oggi in cui tanto si discute sulla struttura dei reticoli bidimensionali (Flächengitter). Esso spiega come impurezze occasionali di natura grassa e certamente costituite da miscele di sostanze diverse, inquinando le superfici dei preparati nell'esame dei raggi E, abbiano permesso di osservare fenomeni di interferenza nettissimi e di ottenere bellissimi fotogrammi a punti, analoghi a quelli dati da sostanze pure. Si tratta invece naturalmente di cristalli di soluzioni solide di sostanze grasse diverse in reticoli a notevole sviluppo bidimensionale.

In figura sono confrontati, in vista ed in sezione, dal punto di vista sterico, dei tratti di catena paraffinica, chetonica ed eterea. L'analogia struttura di queste catene giustifica il loro isomorfismo nel senso predetto.

In una prossima nota uno di noi riferirà sulla posizione dei singoli atomi nel reticolo determinata a mezzo del calcolo del fattore di struttura per i fotogrammi elettronici.

Conclusioni.

Si riscontra per le lamine sottili dei termini elevati normali degli acidi grassi, eteri ossidi, eteri sali, chetoni ed idrocarburi, una struttura cristallina con gli stessi periodi di identità nelle direzioni fondamentali giacenti nel piano della lamina e normali all'asse delle catene (7,46 e 4,98 Å).

Si discute la possibilità per composti a lunga catena di un particolare isomorfismo bidimensionale indipendente dai gruppi funzionali terminali, il quale rimarrebbe sussistente per la sostituzione a certi intervalli di un gruppo $-CH_2-$ con un gruppo carbonilico $-CO-$ o con un atomo di ossigeno etero. Probabilmente quest'ultima condizione si verifica solo quando il numero di questi atomi o gruppi vicarianti è piccolo rispetto a quello dei gruppi metilenici della catena, come è nei casi ora studiati.