

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
serie VIII, vol. XXIII, fasc. 6 – Dicembre 1957

Chimica. — *Sulla struttura cristallina del polibutadiene 1-2 isotattico* (*). Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI e IVANO WALTER BASSI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Nel corso di ricerche eseguite nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano sui nuovi procedimenti catalitici di polimerizzazione stereoselettiva, basati sull'impiego di catalizzatori ottenibili per azione di metallalchili su composti di metalli di transizione, è stato possibile sintetizzare tutti e 4 gli stereoisomeri cristallini del polibutadiene e precisamente i polibutadieni a concatenamento 1-4 trans e 1-4 cis ed i polibutadieni a concatenamento 1-2 rispettivamente isotattico e sindiotattico. Sulla loro preparazione, già coperta da brevetti [1], sarà riferito da uno di noi (G. N.) in collaborazione con L. Porri in altra sede. Nella fig. 1 sono riportati gli spettri tipici ai Raggi X di questi polimeri registrati con un contatore di Geiger.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1957.

Abbiamo delineato in precedenti lavori le principali caratteristiche configurazionali delle catene di tali polimeri allo stato cristallino, completate da una indagine strutturistica accurata per quanto riguardava il polibutadiene 1-2 sindiotattico ed il polibutadiene 1-4 cis [2].

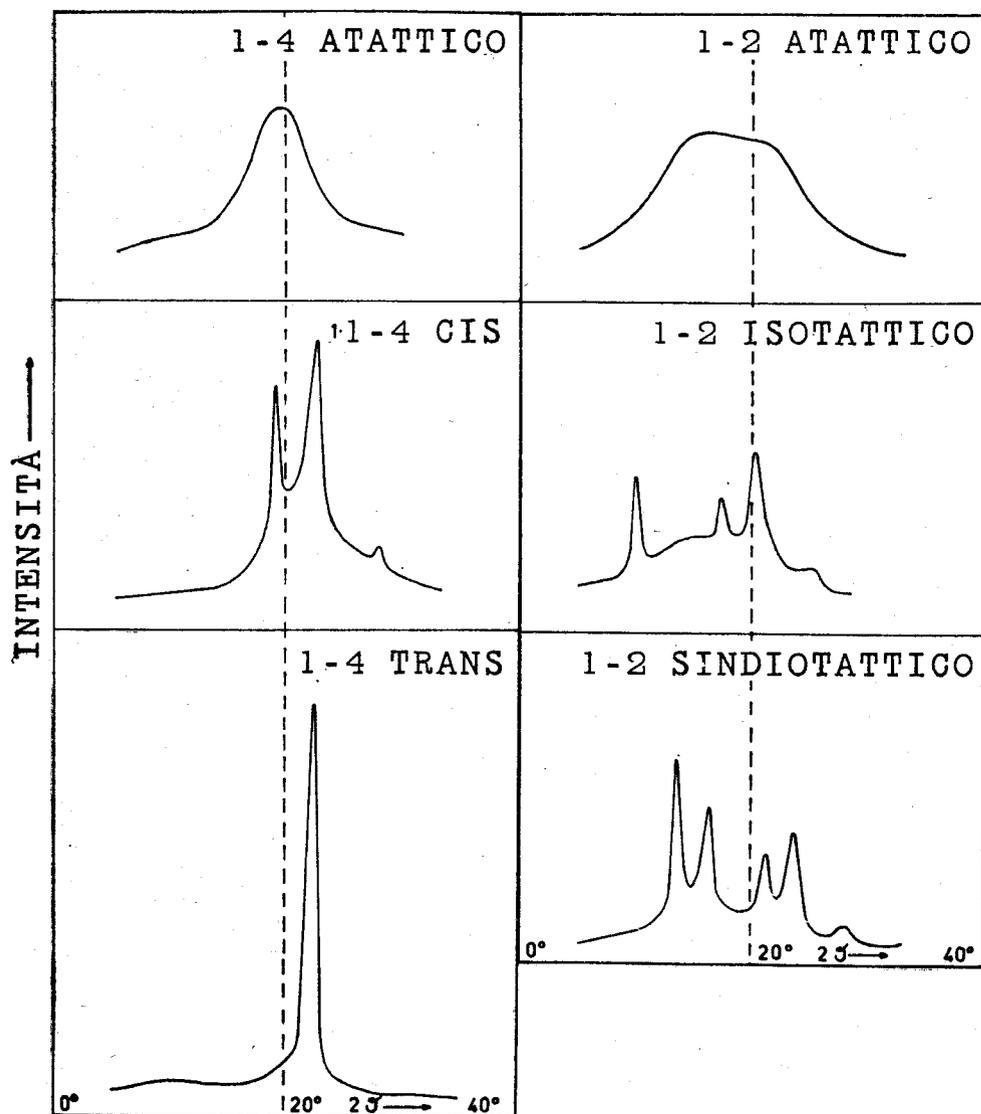


Fig. 1. - Spettri registrati ai raggi X degli stereoisomeri cristallini del polibutadiene (Cu $K\alpha$).

La forma delle catene risultanti è mostrata in fig. 2. È interessante rilevare come anche per composti contenenti doppi legami sia possibile applicare il principio del massimo allontanamento dei legami semplici (con piccole deviazioni quando esso porterebbe ad accostamenti tra atomi di idrogeno a distanze di Van der Waals, inferiori a $2,0 \text{ \AA}$, come si verifica nel polibutadiene 1-4 cis). Tale principio trova probabilmente la sua origine nella barriera di potenziale che incontra un legame semplice carbonio-carbonio nel ruotare intorno ad un altro legame semplice adiacente (fig. 3). Già in un nostro lavoro precedente, nel quale avevamo messo in evidenza le strette

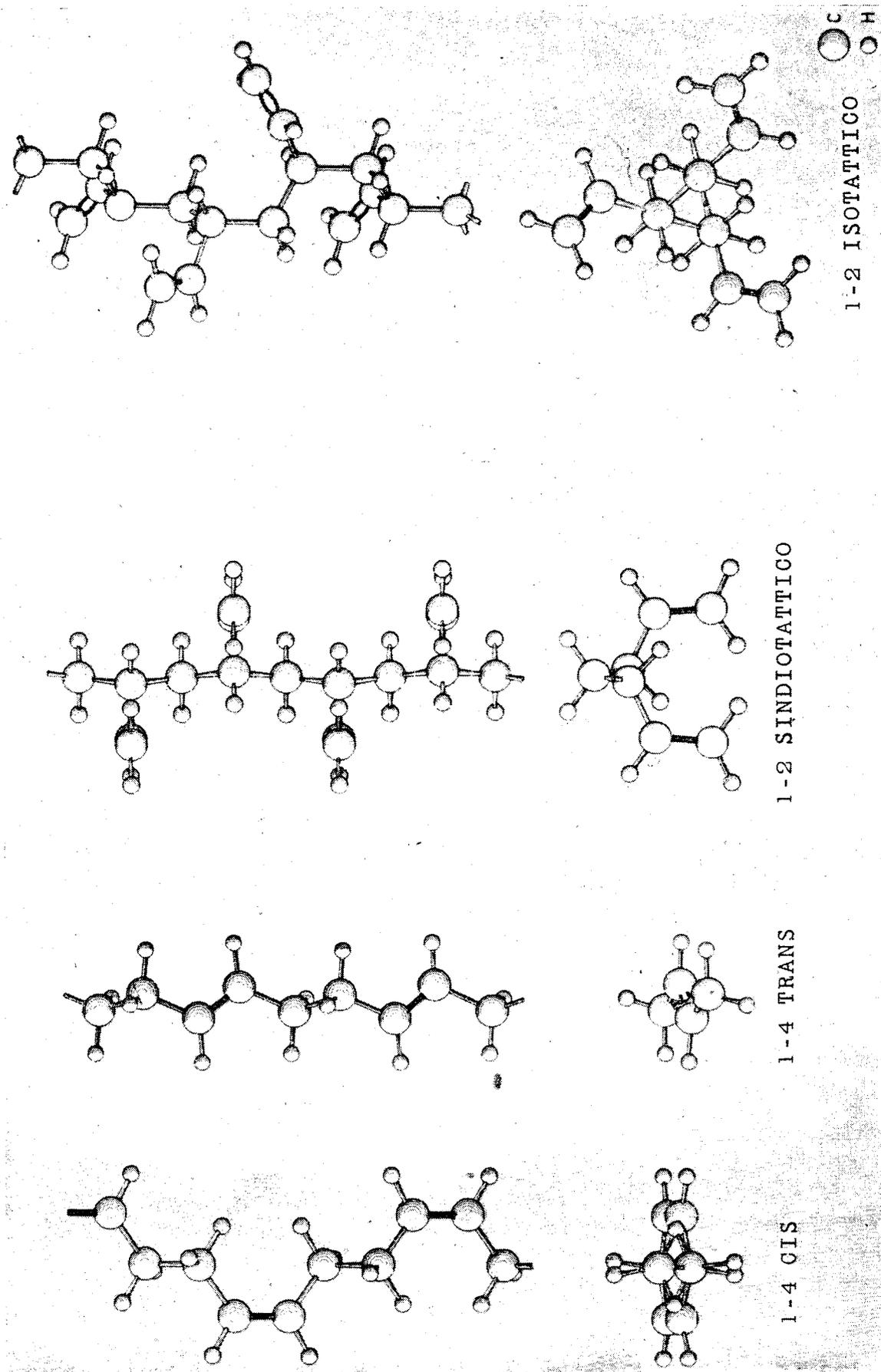


Fig. 2. - Modelli delle catene degli stereoisomeri cristallini del polibutadiene.

analogie strutturali tra il polibutadiene ed il polialfabutene isotattico, avevamo supposto che tale principio si verificasse. Esso determina un orientamento diverso del vinile laterale rispetto a quello dell'etile nel polialfabutene già da noi studiato [3] (fig. 4). Ciò è stato recentemente confermato con una più accurata indagine strutturale.

Il polibutadiene isotattico cristallizza nel gruppo spaziale $R\bar{3}c$ come il polialfabutene ed ha costanti $a = 17,3 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$ da confrontare con

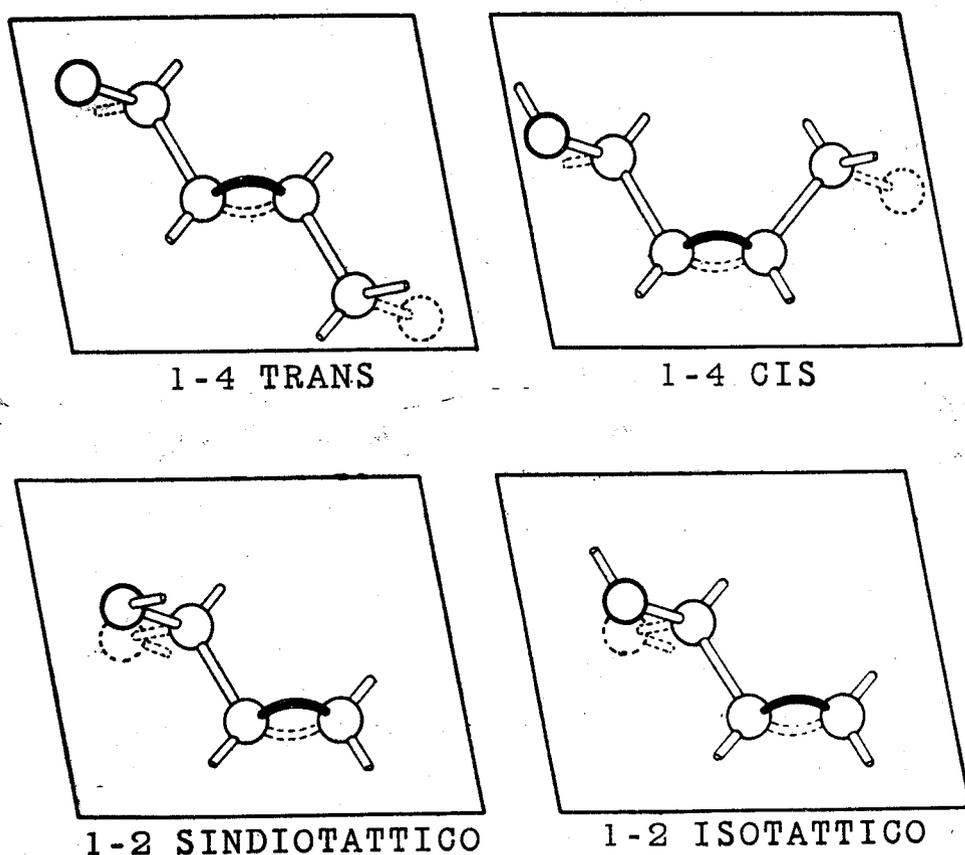


Fig. 3. - Conformazione di sequenze di legami semplici adiacenti ad un doppio legame negli stereoisomeri cristallini del polibutadiene.

$a = 17,7 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$ del polialfabutene. La densità risultante (0,96), è praticamente uguale a quella del polibutadiene sindiotattico ed a quella del polialfabutene. Intorno ad ogni asse ternario elicogiro si avvolge una catena spiraleiforme; ogni macromolecola a configurazione destra è affacciata ad una macromolecola a configurazione sinistra. Attorno ad ogni asse ternario elicogiro è possibile sistemare, analogamente a quanto già trovato per il polialfabutene, molecole ruotate di 180° intorno ad una retta normale all'asse z . Si vicariano quindi statisticamente nello stesso sito macromolecole isomorfe coi legami CH-vinile o tutti rivolti in basso o tutti rivolti in alto rispetto ad una direzione prefissata dell'asse c .

I riflessi $h k 0$ hanno intensità molto simili per il poli-alfabutene e per il polibutadiene perché sono poco sensibili alla diversa orientazione del

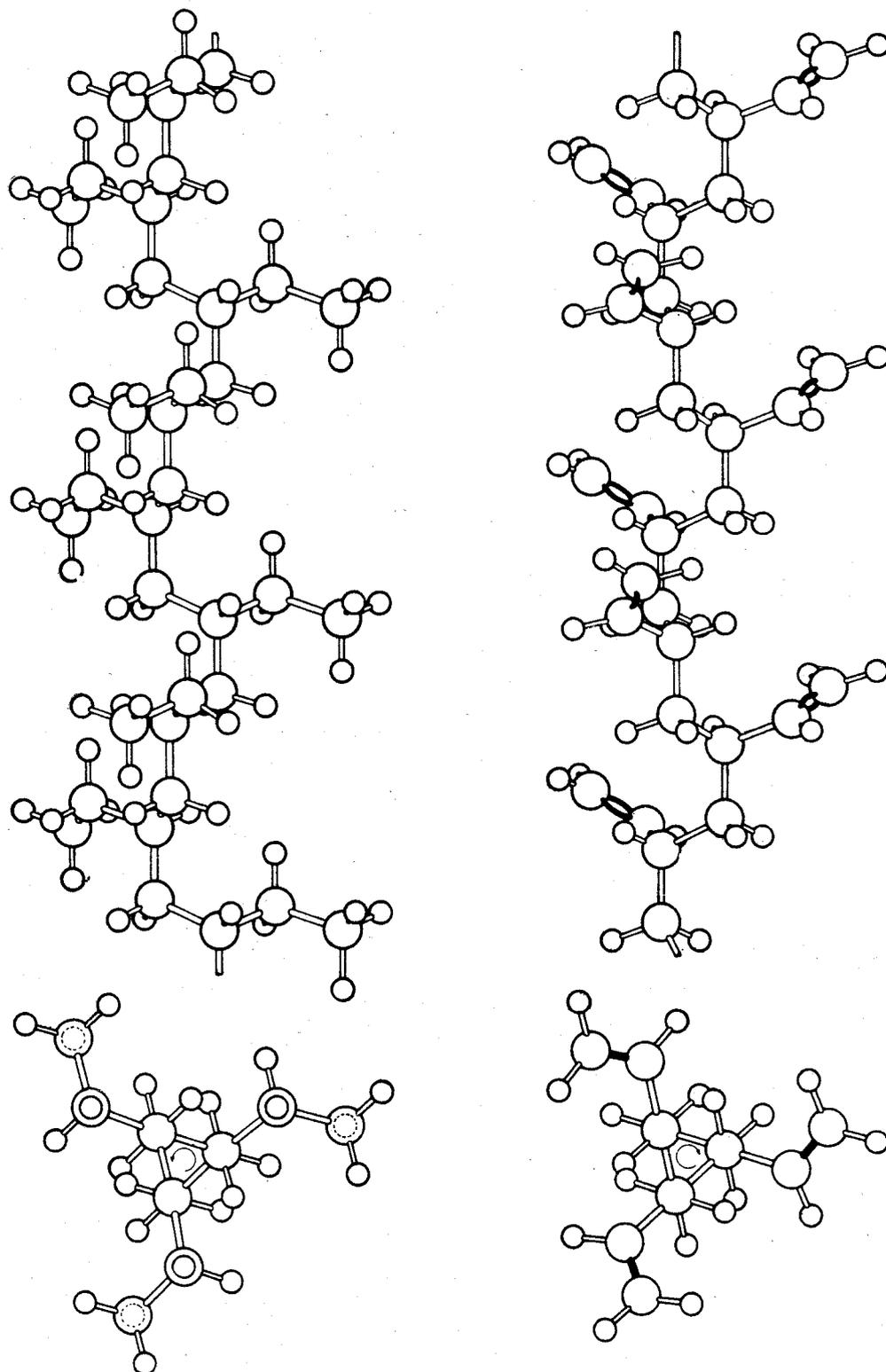


Fig. 4. - Confronto di modelli delle catene del polialfabutene isotattico del polibutadiene 1-2 isotattico e allo stato cristallino.

gruppo laterale; infatti le proiezioni sul piano $00l$ del contenuto delle due celle elementari sono praticamente identiche (fig. 5).

Benché le proiezioni delle due catene polimeriche su di un piano parallelo all'asse della fibra siano invece alquanto differenti, anche per i riflessi

$h k l$ non si hanno delle differenze molto forti: sufficientemente sensibili tuttavia per permettere di definire l'orientamento del gruppo vinilico laterale. Per esempio, il riflesso $3\bar{1}\bar{4}$ del polibutadiene, come è rilevabile anche dagli spettri eseguiti con contatore Geiger (per cui possono essere differenziati coi raggi X in analisi di routine i due prodotti) è molto più intenso del corrispondente riflesso $3\bar{1}\bar{4}$ del polialfabutene.

In base al principio del massimo allontanamento dei legami semplici ed a considerazioni di accostamento fra le catene polimeriche adiacenti

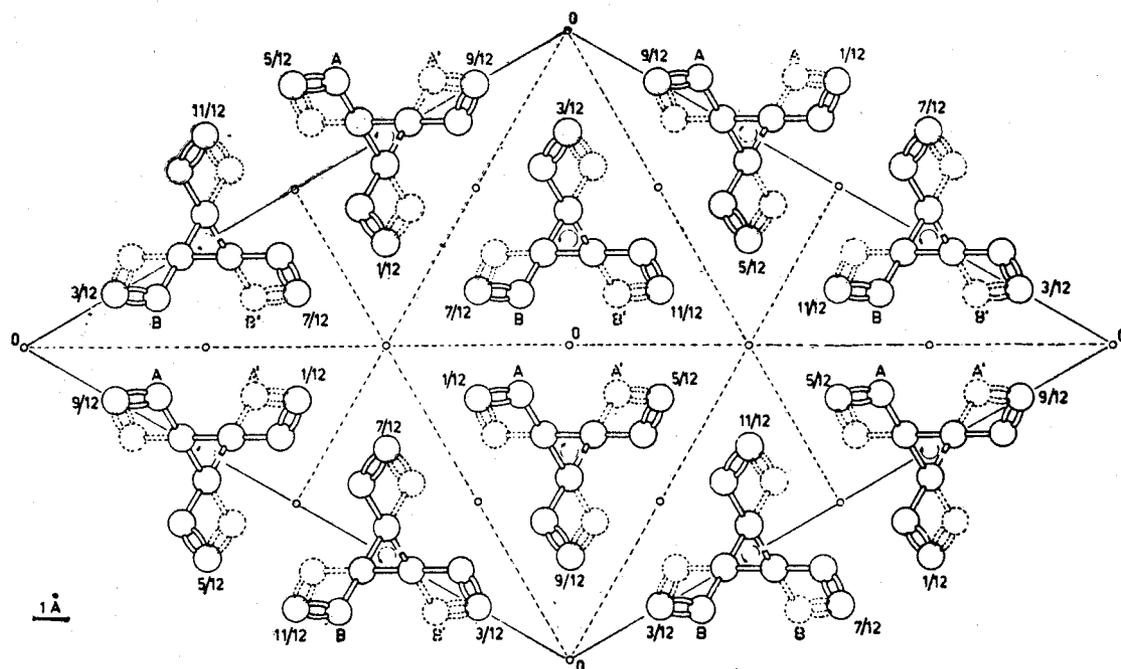


Fig. 5. - Proiezione sul piano (001) del contenuto della cella elementare del polibutadiene isotattico. Attorno ad ogni asse ternario elicogiro possono essere presenti statisticamente molecole anticline tra loro.

onde avere il miglior impacchettamento (distanze tra carboni non legati superiori ai 4 Å), abbiamo dedotto per gli atomi di carbonio di una unità monomerica di polibutadiene 1-2 isotattico le coordinate seguenti:

	x	y	z
catena polimerica	C_1 0,284	0,286	0,833
	C_2 0,284	0,286	0,068
vinile laterale	C_3 0,234	0,189	0,143
	C_4 0,160	0,160	0,250

Esse sono state confermate dai risultati dei calcoli da noi eseguiti riportati nella Tabella I, in cui i valori delle intensità osservate e calcolate per il polibutadiene isotattico sono confrontati con quelli del polialfabutene [4].

TABELLA I.

Confronto fra le intensità calcolate ed osservate del polibutadiene I-2 isotattico e del polialfabutene per gli strati 0 ed I dello spettro di fibra (le intensità calcolate sono in scala relativa e di esse non sono stati riportati i valori < 4 ; $B = 8 \text{ \AA}^2$).

$h k l$	I. calc.	I. oss.	I. calc. polialfabutene	I. oss. polialfabutene	$h k l$	I. calc.	I. oss.	I. calc. polialfabutene	I. oss. polialfabutene
1 1 $\bar{2}$ 0	1897	<i>ff</i>	1327	<i>ff</i>	2 1 $\bar{3}$ 1	1182	<i>f+</i>	4110	<i>ff</i>
3 0 $\bar{3}$ 0	967	<i>f</i>	1336	<i>ff</i>	3 1 $\bar{4}$ $\bar{1}$	1112	<i>f</i>	162	<i>m</i>
2 2 $\bar{4}$ 0	1604	<i>f+</i>	1620	<i>ff</i>	3 2 $\bar{5}$ 1	178	<i>m</i>	29	<i>md</i>
4 1 $\bar{5}$ 0	—	—	14	<i>ddd</i>	4 2 $\bar{6}$ $\bar{1}$	—	—	52	<i>d</i>
3 3 $\bar{6}$ 0	4	—	4	—	5 1 $\bar{6}$ 1	132	<i>mf</i>	318	<i>f</i>
6 0 $\bar{6}$ 0	186	<i>m</i>	144	<i>mf</i>	4 3 $\bar{7}$ 1	64	<i>d</i>	—	—
5 2 $\bar{7}$ 0	55	<i>dd</i>	76	<i>md</i>	6 1 $\bar{7}$ $\bar{1}$	—	—	—	—
4 4 $\bar{8}$ 0	—	—	—	—	5 3 $\bar{8}$ $\bar{1}$	16	—	12	—
7 1 $\bar{8}$ 0	30	<i>d</i>	68	<i>md</i>	6 2 $\bar{8}$ 1	48	<i>md</i>	86	<i>m</i>
6 3 $\bar{9}$ 0	8	—	—	—	5 4 $\bar{9}$ 1	18	—	—	—
5 5 $\bar{10}$ 0	23	—	34	<i>dd</i>	7 2 $\bar{9}$ $\bar{1}$	11	—	—	—
9 0 $\bar{9}$ 0	20	<i>dd</i>	—	—	8 1 $\bar{9}$ 1	—	—	57	<i>md</i>
8 2 $\bar{10}$ 0	—	—	—	—	6 4 $\bar{10}$ $\bar{1}$	20	<i>d</i>	—	—
7 4 $\bar{11}$ 0	56	<i>d</i>	22	<i>dd</i>	7 3 $\bar{10}$ 1	8	—	—	—
6 6 $\bar{12}$ 0	—	—	9	<i>ddd</i>	6 5 $\bar{11}$ 1	4	—	64	<i>d+</i>
10 1 $\bar{11}$ 0	4	—	—	—	9 1 $\bar{10}$ $\bar{1}$				
9 3 $\bar{12}$ 0	24	<i>d</i>	24	<i>dd</i>	8 3 $\bar{11}$ $\bar{1}$	31	—	—	—
8 5 $\bar{13}$ 0	7	—	7	<i>ddd</i>	9 2 $\bar{11}$ 1	5	—	—	—
12 0 $\bar{12}$ 0	—	—	4	—	7 5 $\bar{12}$ $\bar{1}$	—	—	—	—
11 2 $\bar{13}$ 0	38	<i>d</i>	45	<i>md</i>	8 4 $\bar{12}$ 1	—	—	27	<i>dd</i>
7 7 $\bar{14}$ 0					10 2 $\bar{12}$ $\bar{1}$	—	—	—	—
10 4 $\bar{14}$ 0	4	—	8	<i>ddd</i>	7 6 $\bar{13}$ 1	—	—	—	—
9 6 $\bar{15}$ 0	6	—	—	—	11 1 $\bar{12}$ 1	—	—	22	<i>d</i>
					9 4 $\bar{13}$ $\bar{1}$				

I valori ottenuti ci indicano che sostanzialmente la struttura proposta per il polimero è esatta. Calcoli eseguiti infatti ammettendo che il vinile laterale fosse disposto in maniera diversa da quella da noi postulata ci hanno portato a delle incongruenze molto appariscenti con i dati sperimentali. La struttura della catena polimerica è da ritenersi perciò completamente descritta e giustificata; per quanto concerne invece la struttura completa del polimero, le coordinate degli atomi sono probabilmente suscettibili di un ulteriore affinamento, che intendiamo effettuare non appena ci sarà possibile ottenere dati sperimentali adatti ad uno studio della struttura mediante il metodo diretto delle sintesi Fourier. L'applicazione di tali metodi ci ha consentito infatti, nel caso del polialfabutene, pur lasciando invariata la sistemazione relativa e la forma delle macromolecole, di migliorare notevolmente l'accordo tra intensità calcolate e sperimentali attraverso leggeri spostamenti degli atomi, suggeriti dalle posizioni dei massimi Fourier nella corrispondente proiezione della densità elettronica sul piano $a-b$. Una struttura analoga a quella del polibutadiene e del polialfabutene presenta anche il polivinilmetilene, preparato secondo il metodo di Schildkecht e coll. in accordo con nostri precedenti studi sull'argomento [5].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, L. PORRI, G. MAZZANTI, Brev. it. 536631; G. NATTA, L. PORRI, Brev. it. 538453; G. NATTA, L. PORRI, A. PALVARINI, Brev. it., 563507; G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, Brev. it. 566940.
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Pol. Science », 20, 251 (1956); G. NATTA, P. CORRADINI, « Ang. Chem. », 68, 615 (1956).
- [3] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XX, fasc. 5, p. 560 (1956).
- [4] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Makr. Chem. », 21, 240 (1956).
- [5] G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, « Makr. Chem. », 18/19, 455 (1955).