

Polimeri di-isotattici

Vengono descritte e definite le strutture e le regolarità steriche riscontrate in nuove serie di polimeri lineari testa-coda ottenuti per poliaddizione da monomeri con insaturazione etilenica in cui entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame sono sostituiti. I polimeri a struttura stericamente regolare ottenuti sono stati chiamati di-isotattici ed in genere sono cristallini e fondono ad alta temperatura.

Per specificare le posizioni steriche relative dei sostituenti nelle unità strutturali, sono stati adottati per i polimeri di-isotattici i prefissi eritro- e treo-.

Viene messa in evidenza la possibilità di determinare il tipo di apertura del doppio legame all'atto della polimerizzazione; si è trovato infatti che l'apertura, nel caso della polimerizzazione stereospecifica degli alchenil eteri, è di tipo *cis*.

In questi ultimi 6 anni, dopo la scoperta di alti polimeri cristallini (isotattici e sindiotattici) delle olefine e delle diolefine, le ricerche sulle polimerizzazioni stereospecifiche sono state estese ad altri tipi di monomeri ed hanno portato alla sintesi di numerose importanti categorie di polimeri aventi struttura stericamente ordinata. Alcuni di essi provengono da classi di monomeri che non erano mai stati polimerizzati ad alti polimeri, mentre per altri monomeri erano precedentemente noti solo polimeri aventi struttura stericamente disordinata che, a causa delle scadenti proprietà meccaniche, non avevano trovato applicazioni, nè suscitato particolare interesse nel campo della chimica macromolecolare.

Fra i composti non saturi, capaci di dar luogo a polimeri per addizione, la massima attenzione era stata finora rivolta ai composti olefinici mono- o bifunzionali contenenti uno o due gruppi vinilici o vinilidenici. Da essi proviene la maggior parte dei polimeri ad alto peso molecolare oggi noti, aventi applicazioni importanti come materie plastiche od elastomeri. Pure nel campo delle polimerizzazioni stereospecifiche sono stati usati finora prevalentemente monomeri vinilici (α -olefine, vinil-eteri, acrilati, butadiene, ecc.) e più raramente monomeri con un gruppo vinilidenico (metacrilati).

La recente scoperta che alcuni composti olefinici con il doppio legame non terminale polimerizzano in modo stereospecifico, apre nuove possibilità nella sintesi di polimeri tattici e costituisce un fatto di notevole interesse, perchè permette di ottenere nuovi tipi di polimeri cristallini dotati di proprietà tecniche particolari, e caratterizzati da nuovi tipi di struttura.

Essi infatti per polimerizzazione testa-coda forniscono polimeri le cui unità monomeriche contengono nella catena principale due atomi di carbonio terziari, o quaternari con sostituenti differenti; tali sostituenti possono occupare nello spazio posizioni relative diverse.

I primi polimeri che siano stati preparati, con le caratteristiche strutturali indicate, anche se i corrispondenti monomeri sono da considerarsi chimicamente dei composti vinilici, sono stati il poli(*cis*-) e il poli(*trans*-propilene 1 d_1) o poli(1-deutero-2-metil

etileni) in cui, accanto ad una struttura isotattica relativa ai gruppi $CH-CH_3$, riconoscibile mediante esame dello spettro di diffrazione di raggi X, esiste una struttura pure regolare ed isotattica relativa ai gruppi CHD .

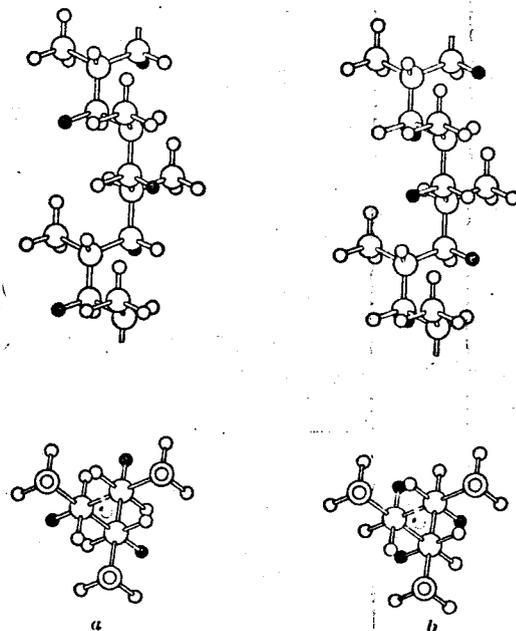


Fig. 1 - Proiezioni su un piano parallelo e su un piano perpendicolare all'asse della catena dei polipropilene 1 d_1 di-isotattici:
a) poli (1 deutero propilene) *treo*-di-isotattico
b) poli (1 deutero propilene) *eritro*-di-isotattico

Si è infatti visto che i polimeri ottenuti dal due stereoisomeri *cis* e *trans* del monomero, hanno entrambi il medesimo spettro di diffrazione di raggi X e spettri infrarossi differenti. Questo fatto non si può spiegare in altro modo che attribuendo le differenze fra i due polimeri ad una diversa disposizione sterica relativa e regolare dei gruppi CH_3 rispetto agli atomi di deuterio (fig. 1). In una prima comunicazione (1) era stato proposto per questi polimeri il termine di polimeri di-isotattici e, per distinguere

una dall'altra le due diverse concatenazioni di gruppi, era stato introdotto l'uso dei prefissi *critro-* e *treo-*. Con il progredire delle ricerche sono stati scoperti numerosi polimeri, derivati da monomeri del tipo $CHA=CHB$, che posseggono struttura di isotattica, polimeri che verranno successivamente descritti in una serie di articoli. Accenniamo qui come esempio, ai polimeri cristallini di monomeri del tipo $RCH=CHOR'$, per alcuni dei quali è già stata determinata in questo Istituto la struttura cristallina e la forma della catena (²), che risulta spiralizzata nei cristalli, analogamente a quanto si verifica per i polimeri isotattici cristallini (fig. 2).

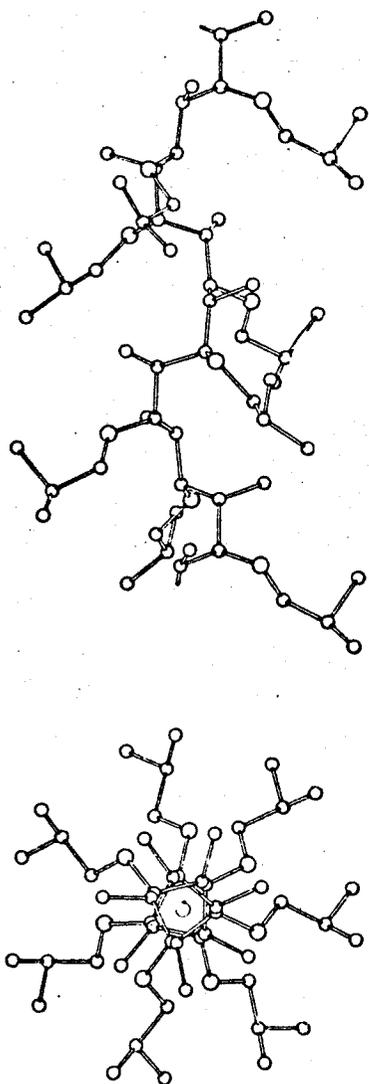


Fig. 2 - Proiezioni su un piano parallelo e su un piano perpendicolare all'asse della catena del poli (1-metil,2-isobutossi etilene) *treo*-di-isotattico.

Il fatto che le strutture steriche osservate nel caso del poli (propilene *1d*) non siano limitate al particolare tipo di monomero per primo impiegato, ma risultano estensibili in modo generale ad altri composti contenenti un doppio legame interno, ci induce a precisare meglio i rapporti strutturali in queste nuove classi di polimeri e, in via preliminare, di adottare una terminologia semplice per definire univocamente le diverse strutture, estendendo al caso generale quanto già riportato nel precedente articolo.

Polimeri isotattici e sindiotattici.

Desideriamo premettere qualche considerazione sui polimeri vinilici e vinilidenici aventi struttura stericamente regolare, per la cui caratterizzazione sono ormai comunemente accettati i termini da uno di noi proposti: « isotattico » e « sindiotattico » (^{3,4,5}).

La definizione di struttura polimerica isotattica (o sindiotattica) che era stata dapprima adottata per i polimeri vinilici, può estendersi anche ad altri tipi di polimeri lineari le cui unità monomeriche hanno un diverso numero di atomi in catena e contengono almeno un atomo di carbonio legato a due diversi gruppi laterali.

Si può definire struttura polimerica isotattica in senso più lato, una struttura caratterizzata dalla ripetizione periodica nella catena principale di grup-

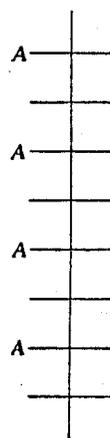
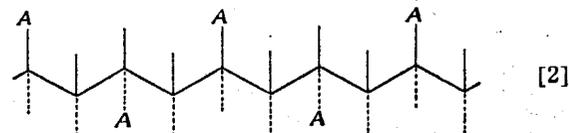
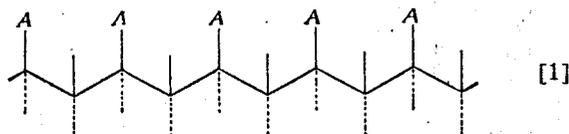
pi $\begin{matrix} A_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ A_2 \end{matrix}$ contigui o no, in cui i sostituenti A_1 e A_2

sono differenti e disposti stericamente in modo tale che sovrapponendo gli atomi di carbonio in catena di due gruppi successivi (per mezzo di traslazioni, ed eventualmente di rotazioni, lungo la catena) pure tali sostituenti risultano sovrapposti (⁶).

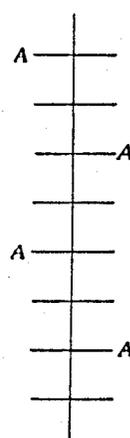
In una struttura sindiotattica invece, questa sovrapposizione non è possibile per due gruppi successivi, ma solo per gruppi alternati.

Nel caso dei polimeri vinilici e in generale, di tutti i polimeri aventi nella catena principale un numero pari di atomi per ogni unità strutturale, se noi supponiamo la catena principale stesa a zig-zag su un piano, tutti i sostituenti dello stesso tipo (A_1 o A_2)

appartenenti al gruppo $\begin{matrix} A_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ A_2 \end{matrix}$ citato vengono a trovarsi dalla stessa parte del piano se la struttura è



[3]



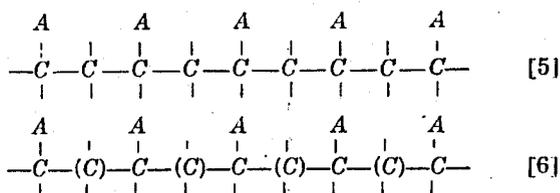
[4]

isotattica; una volta da una parte, una volta dall'altra del piano se la struttura è sindiotattica.

Le due strutture sono raffigurate in [1] e [2] usando la rappresentazione a zig-zag, e in [3] e [4] seguendo la proiezione di FISCHER. Per semplicità viene indicato uno solo dei sostituenti.

Viceversa nei polimeri formati da unità strutturali aventi in catena un numero dispari di atomi (ad esempio tre nel caso del poli (propilene ossido) od uno nel caso di polimeri etilidenici), i sostituenti si trovano dalla stessa parte del piano su cui è stesa a zig-zag la catena principale, se la struttura è «sindiotattica», mentre si trovano una volta da una parte, una volta dall'altra se la struttura è «isotattica». Ad esempio è stata trovata una struttura isotattica nei polimeri preparati con i metodi descritti da PRICE per ottenere polimeri cristallini da una miscela racemica di propilenoossido (7).

Per i polimeri regolari viene talvolta usata la rappresentazione [5], ossia una proiezione ortogonale della catena, stesa a zig-zag in un piano perpendicolare al piano del disegno e con l'asse parallelo a tale piano. Questa rappresentazione può essere confusa con una proiezione di FISCHER alla quale tipograficamente simile. Si deve solo al fatto che per i polimeri vinilici le due rappresentazioni si equivalgono se codesto uso non ha causato finora il prodursi di gravi equivoci. Se si vuol usare questa rappresentazione, ci sembra opportuno indicare con caratteri tipografici diversi, o, per maggiore evidenza, chiudere fra parentesi gli atomi della catena stesa a zig-zag che giacciono su una stessa linea, come viene mostrato in [6].



Polimeri di-isotattici.

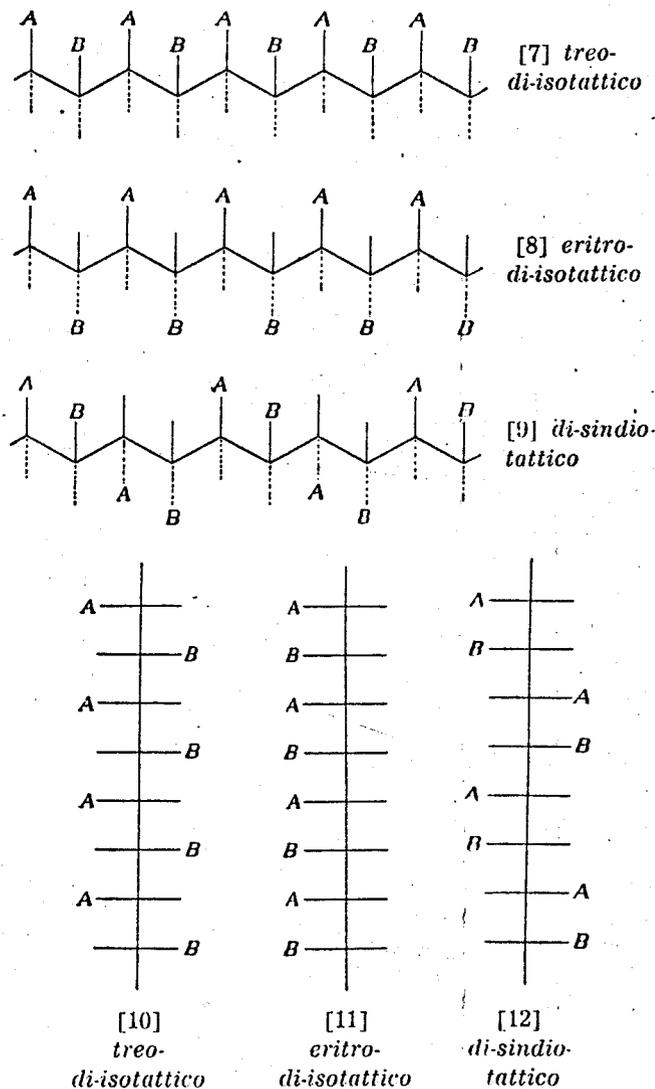
Il termine «di-isotattico» (ed in generale poli-isotattico) rappresenta una logica estensione dei criteri e dei termini ora esposti al caso di polimeri aventi struttura sterica regolare, nei quali in ogni unità monomerica sono presenti due o più atomi di carbonio in catena non equivalenti, legati ciascuno a due sostituenti laterali fra loro diversi.

Consideriamo per es. un polimero lineare testa-coda derivato da un monomero del tipo $CHA=CHB$ (i monomeri tri- e tetra-sostituiti $CHA=CBD$ e $CAE=CBD$ ricadono per quanto riguarda le possibilità di ordinamento sterico nel caso dei bisostituiti), aventi cioè almeno uno dei sostituenti legati ad uno degli atomi di carbonio insaturi diverso da ambedue i sostituenti dell'altro atomo di carbonio non saturo. In questo caso, per le strutture nelle quali è possibile riconoscere tassie di tipo isotattico per ciascuna delle due serie di atomi di carbonio terziari, noi usiamo il termine di strutture «di-isotattiche». In particolare chiamiamo «*treo*-di-isotattica» quella struttura polimerica in cui tutti i sostituenti *A* e *B* si trovano dalla stessa parte del piano sul quale si suppone stesa a zig-zag la catena principale (*A* e *B* sono da parti opposte in proiezione di FISCHER); «*eritro*-di-isotattica» la struttura polimerica avente tutti i so-

stituenti *A* da una parte e tutti i sostituenti *B* dalla parte opposta del piano (*A* e *B* dalla stessa parte in proiezione di FISCHER).

Chiamiamo inoltre «di-sindiotattiche» le strutture nelle quali è possibile riconoscere tassie di tipo sindiotattico per le due serie di atomi di carbonio terziari.

Osserviamo che per i polimeri delle mono-olefine non cicliche, mentre sono possibili due tipi di polimeri di-isotattici (*eritro* e *treo*), può esistere invece solo un polimero a struttura di-sindiotattica (8). Queste strutture sono indicate in [7-8-9] secondo la rappresentazione a zig-zag e in [10-11-12] secondo la proiezione di FISCHER.

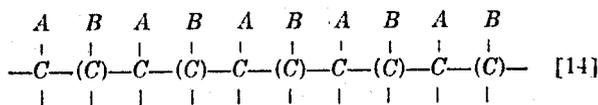
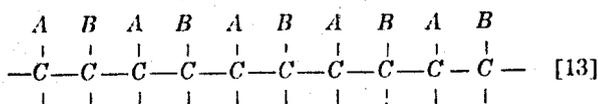


Per quanto riguarda l'uso dei prefissi *eritro* e *treo* noi abbiamo ritenuto legittimo estendere agli alti polimeri la definizione riportata da NEWMAN (9), secondo la quale *eritro* è quel diastereomero che osservato in proiezione di NEWMAN in una delle sue forme «eclipsed» presenta sovrapposte almeno due serie di sostituenti uguali o simili, mentre *treo* è l'isomero opposto.

E' bene precisare che l'uso dei termini *eritro* e *treo* non significa che i polimeri di-isotattici posseggano necessariamente (e in generale non presentano) attività ottica dovuta a strutture asimmetriche degli atomi di carbonio in catena.

Generalizzando l'uso dei prefissi *eritro* e *treo* per distinguere le posizioni steriche relative di due serie di sostituenti, *A* e *B*, legati a differenti atomi in catena, adiacenti o meno, chiamiamo «*eritro*-di-isotattico» quel polimero che in proiezione di FISCHER ha tutti i sostituenti *A* e *B* dalla stessa parte della catena, «*treo*-di-isotattico» quel polimero che in proiezione di FISCHER ha tutti i sostituenti *A* da una parte e tutti i sostituenti *B* dall'altra parte della catena. Infine chiamiamo «di-sindiotattico» quel polimero in cui, in proiezione di FISCHER *A* e *B* si trovano alternatamente da una parte e dall'altra della catena.

Riferendoci a quanto prima osservato sulla possibilità di confusione fra la proiezione di FISCHER e la particolare rappresentazione a zig-zag mostrata in [5], si può considerare un polimero *treo*-di-isotattico, che in quest'ultima rappresentazione viene indicato in [13], in modo identico a come verrebbe rappre-



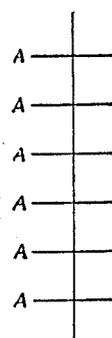
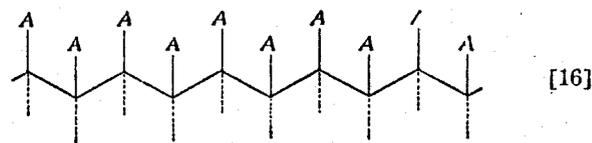
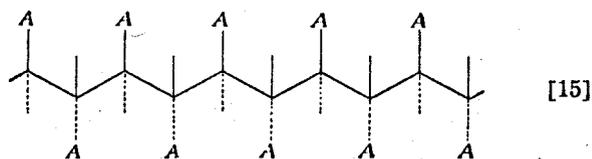
sentato secondo FISCHER un polimero *eritro*-di-isotattico. La confusione scompare adottando la forma di scrittura precedentemente proposta, come appare in [14] (*).

Casi particolari di polimeri stereordinati.

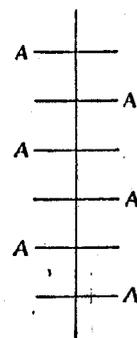
Si possono talora ottenere strutture aventi caratteristiche steriche particolari, in relazione al grado di stereospecificità del processo di polimerizzazione e alla natura del monomero impiegato. Sono ad esempio possibili strutture aventi un ordine parziale, per una sola delle due serie di atomi di carbonio terziari, come nel polimero ottenuto con catalizzatori stereospecifici da una miscela a rapporto 1 : 1 dei due propileni 1 *d*₁ *cis* e *trans*. Il polimero così ottenuto possiede infatti ordinamento isotattico rispetto ai gruppi CH₃ e atattico rispetto agli atomi di deuterio, e potrà pertanto essere definito come un poli (1 deuterio 2 metil etilene) 1 atattico, 2 isotattico, o più semplicemente, qualora appaia chiaramente prevedibile quale dei due tipi di atomi di carbonio risulta stereordinato, come polimero monoisotattico.

Un altro caso di particolare interesse si presenta quando i sostituenti *A* e *B* del monomero etilenico sono fra loro uguali: l'unità strutturale è in tal caso ridotta al gruppo —CHA— e contiene un solo atomo in catena. Seguendo le definizioni precedentemente date, un polialchilidene isotattico viene rappresentato in [15] (forma a zig zag) e in [17] (proiezione di

FISCHER); un polialchilidene sindiotattico in [16] (zig zag) e in [18] (FISCHER). Nel caso in cui il polimero ora considerato venga ottenuto per polimerizzazione



[17]

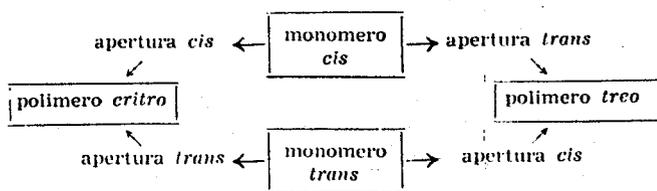


[18]

di una olefina bisostituita può risultare conveniente usare una nomenclatura derivata dal nome del monomero impiegato. Il polimero avente la struttura indicata in [15-17] potrà perciò chiamarsi anche poli (1,2 di-(A)-etilene) *eritro*-di-isotattico, mentre il polimero [16-18] si chiamerà poli (1,2 di-(A)-etilene) *treo*-di-isotattico.

Tipo di apertura del doppio legame nelle polimerizzazioni stereospecifiche.

Nel caso dei polimeri per addizione delle olefine, le denominazioni usate ricevono una piena giustificazione dalla validità delle relazioni fra struttura del composto olefinico, tipo di apertura del doppio legame e struttura risultante del composto saturo, relazioni espresse dal seguente schema:



Si può perciò osservare che mentre i termini isotattico e sindiotattico definiscono le relazioni steriche delle unità strutturali fra loro, i termini *eritro* e *treo* definiscono le relazioni steriche all'interno di una data unità strutturale.

La scoperta dei polimeri diisotattici può portare una nuova luce anche nello studio del meccanismo delle polimerizzazioni stereospecifiche di monomeri vinilici o vinilidenici.

(*) Per una svista nella trascrizione dei lavori, le definizioni delle strutture *eritro* e *treo* del polipropilene 1 *d*₁ riportata in (10) risultano invertite rispetto al lavoro originale (9). Le figure relative si riferiscono a rappresentazioni del tipo discusso in questo lavoro e indicate nello schema [5] e [13].

Non si aveva infatti nessuna evidenza sperimentale sul tipo di apertura del doppio legame durante la polimerizzazione. Sebbene fosse stato considerato più probabile il tipo di addizione *trans*, per estensione del normale comportamento osservato nei composti a basso peso molecolare (*), il fatto da noi osservato che l'isomero *trans* fornisce un polimero avente struttura *treo* nel caso dei polimeri dei propenil-alchil-eteri, dimostra che in tale polimerizzazione si ha l'apertura *cis* del doppio legame. Estendendo al caso dei vinileteri lo stesso comportamento, si dovrebbe ritenere che, anche in questo caso, la trasformazione del monomero ad unità monomeriche del polimero isotattico avvenga attraverso un'apertura *cis* del doppio legame.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 8, 25, 424 (1958).
- (2) G. NATTA, *Makromol. Chem.* 35, 94 (1960).
- (3) G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem.* 8, 4, 61 (1955).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 8, 19, 229 (1955).
- (5) G. NATTA, F. DANUSSO, *J. Polymer Sci.* 34, 3 (1959); *Chimica e Industria* 40, 743 (1958).
- (6) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, Proposta presentata il 12 ottobre 1959 alla Commissione sulle macromolecole dell'Unione Internazionale di Chimica pura ed applicata (IUPAC), al Meeting di Wiesbaden.
- (7) G. NATTA, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 8, 20, 408 (1956).
- (8) C. L. ARCUS, *J. Chem. Soc.* 2801 (1955).
- (9) M. S. NEWMANN: «Steric Effects in Organic Chemistry», J. Wiley, New York, 1956, p. 10.
- (10) N. G. GAYLORD, H. F. MARK: «Linear and Stereoregular Addition Polymers», Interscience, New York, 1959, p. 481-482.

Ricevuto il 18 febbraio 1960.