

Assegnazione di una struttura *eritro-isotattica* ai copolimeri alternati cristallini etilene-butene-2 *cis* ed etilene-ciclopentene.

Sono stati recentemente sintetizzati presso l'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano (1) numerosi copolimeri alternati cristallini dell'etilene con olefine contenenti un doppio legame interno nella configurazione *cis*, come il butene-2 *cis* e il ciclopentene.

Per tali copolimeri possono essere presi in considerazione quattro tipi di configurazioni stereoregolari diverse, a seconda della tassa relativa dei gruppi laterali alla catena adiacenti allo stesso legame C—C (*treo*- o *eritro*-) e della tassa relativa di unità monomeriche successive (isotattica o sindiotattica) (2).

Le configurazioni *treo*- ed *eritro*- corrispondono rispettivamente ad una apertura *trans* o *cis* del doppio legame della olefina con il doppio legame interno.

Desideriamo comunicare in questa nota alcuni risultati preliminari di una indagine strutturale, che portano ad assegnare una configurazione *eritro-isotattica* ai copolimeri studiati.

Sono stati eseguiti spettri di fibra per il copolimero etilene-butene-2 ed etilene-ciclopentene e per entrambi il periodo di identità lungo l'asse della catena risulta uguale a $9,1 \pm 0,15 \text{ \AA}$.

Dalla densità sperimentale e dal volume delle celle elementari ($a = 10,92 \pm 0,10 \text{ \AA}$, $b \text{ sen } \alpha = 5,94 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 9,15 \pm 0,10 \text{ \AA}$, monoclina, per il copolimero etilene-butene-2; $a = 8,76 \pm 0,10 \text{ \AA}$, $b = 7,83 \pm 0,10 \text{ \AA}$, $c = 9,02 \pm 0,10 \text{ \AA}$, rombica, per il copolimero etilene-ciclopentene) risulta che nel periodo di identità di entrambi i polimeri sono contenute due unità strutturali, contenenti ciascuna una unità monomerica etilenica e una unità monomerica dell'olefina superiore. Il periodo di identità si accorda molto bene con una conformazione della catena principale del tipo A_3BA_3C già riscontrata in altri polimeri (3). Tale conformazione della catena principale corrisponde ad una successione di unità strutturali enantiomorfe; pertanto, se successive unità strutturali sono isocline tra loro, il polimero

deve essere sindiotattico; se successive unità sono anticline il polimero deve essere isotattico (4).

Una ricerca preliminare per l'assegnazione configurazionale è stata dapprima eseguita utilizzando la diffrazione ottica di modelli e criteri energetici del tipo di quelli da noi illustrati in un precedente lavoro (5).

Tra le configurazioni energeticamente più plausibili per un modello A_3BA_3C della catena, ve n'è una corrispondente ad una successione *treo*-sindiotattica, in cui ciascuno dei due gruppi adiacenti CH_3 , CH e CH_2 sono equivalenti nei riguardi dell'asse della catena e che per tale motivo era stata da noi presa in particolare considerazione in uno stadio iniziale della ricerca, ed una corrispondente ad una successione *eritro*-isotattica caratterizzata dalla ripetizione di unità strutturali equivalenti attraverso l'operazione di un centro di simmetria situato su un legame CH_2-CH_2 .

Quest'ultima ha dato i migliori risultati nella correlazione tra intensità sperimentali e calcolate tanto per il copolimero alternato etilene-butene-2 che per il copolimero alternato etilene-ciclopentene. I calcoli dettagliati saranno pubblicati in altra sede. E' la prima volta, benchè fosse prevedibile teoricamente (6), che viene constatato che un polimero isotattico assume una conformazione allo stato cristallino non corrispondente a una ripetizione elicoidale di unità strutturali isomorfe isocline.

(*) *Centro nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sezione I, Milano.*

(**) *Centro nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sezione VII, Napoli.*

G. NATTA (*), P. CORRADINI (), P. GANIS (**),
I. W. BASSI (*), G. ALLEGRA (*)**

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3343 (1961).
G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, F. CIAMPELLI, in corso di pubblicazione su *Kolloid-Zeitschrift*.
G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, lavoro in corso di pubblicazione su *Makromol. Chemie*.

- (2) G. NATTA, Conferenza tenuta al « International Symposium of Macromolecular Chemistry », Montreal, Canada, 27.VII-1.VIII.1961 in corso di pubblicazione su *J. Polymer Sci.*
- (3) C. W. BUNN, *Proc. Roy. Soc. A.* 180, 67 (1942).
- (4) G. NATTA, P. CORRADINI, *J. Polymer Sci.* 39, 238 (1960).
- (5) G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, *Makromol. Chemie* 39, 238 (1960).
- (6) P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 28, 632 (1960).
G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, comunicazione presentata a « International Symposium of Macromolecular Chemistry » Montreal, Canada, 27.VII-1.VIII.1961 in corso di pubblicazione su *J. Polymer Sci.*

Ricevuto il 7 maggio 1962.