

435  
442

**ATTI**  
DELLA  
**ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI**

ANNO CCCLIX

1962

**SERIE OTTAVA**

**RENDICONTI**

**Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali**

**ESTRATTO**

dal vol. XXXIII, 2° sem., fasc. 5 - Novembre 1962



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1962

# ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXXIII, fasc. 5. - Novembre 1962

**Chimica macromolecolare.** — *Calcolo dell'energia conformazionale di catene di polipropilene stereoregolari a struttura periodica.* Nota di GIULIO NATTA (\*), PAOLO CORRADINI (\*\*), e PAOLO GANIS (\*\*), presentata (\*\*\*) dal Socio G. NATTA.

In Note precedenti sono stati annunciati due postulati atti a definire la conformazione più probabile della catena di un polimero tattico allo stato cristallino: il postulato di equivalenza geometrica delle unità monomeriche nei riguardi di un asse; il postulato che la conformazione sia tale da far minima l'energia potenziale della catena, considerata isolata dal reticolo cristallino [1]. Cercheremo di giustificare in questa Nota, a partire dai postulati precedenti, la conformazione della catena trovata per il polipropilene isotattico e per il polipropilene sindiotattico. Alcuni risultati preliminari di tale ricerca sono stati pubblicati in una precedente lettera all'editore [2] e riferiti in una conferenza tenuta a Montreal in occasione del XVIII Congresso Internazionale di Chimica Pura ed Applicata.

## IMPLICAZIONI DEL POSTULATO DI EQUIVALENZA.

Le implicazioni generali del postulato di equivalenza sulla conformazione della catena di un polimero cristallino sono state già sviluppate in una Nota precedente [3]. In tale Nota erano stati classificati tutti i gruppi di ripetizione a catena di polimeri lineari cristallini soddisfacenti al postulato di equivalenza. Era stato anche dimostrato che se due unità strutturali adiacenti sono isomorfe isocline il loro ricoprimento avviene attraverso una traslazione elicogira, se unità strutturali adiacenti sono isomorfe anticline l'operazione di ricoprimento avviene attraverso un asse binario, se unità strutturali adiacenti sono enantiomorfe isocline l'operazione di ricoprimento avviene attraverso un piano di scorrimento, infine se le unità strutturali adiacenti sono enantiomorfe anticline l'operazione di ricoprimento avviene attraverso un piano od un centro di simmetria. Consideriamo ora un tronco di catena di un polimero vinilico a struttura regolare (fig. 1). Chiamiamo  $l_{2i}$  ed  $l_{2i+1}$  due legami adiacenti allo stesso gruppo  $\text{CH}_2$ ;  $l_{2i+1}$  e  $l_{2i+2}$  due legami della catena adiacenti allo stesso gruppo  $\text{CHR}$ .

Associati con qualunque  $l_{2i}$  ( $l_{2i+1}$ ) sono due angoli di rotazione interna: uno che chiameremo  $\sigma_{2i}$  ( $\sigma_{2i+1}$ ), relativo ai tre legami successivi della catena

(\*) Istituto Chimica Industriale del Politecnico - Milano - Sez. I Centro Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(\*\*) Istituto Chimica Generale dell'Università - Napoli - Sez. VII Centro Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(\*\*\*) Nella seduta del 17 novembre 1962.

$l_{2i-1}, l_{2i}, l_{2i+1}, (l_{2i}, l_{2i+1}, l_{2i+2})$  l'altro, che chiameremo  $\sigma'_{2i} (\sigma'_{2i+1})$  relativo ai tre legami successivi  $l'_i l_{2i} l_{2i+1} (l_{2i} l_{2i+1} l'_{i+1})$  (1).

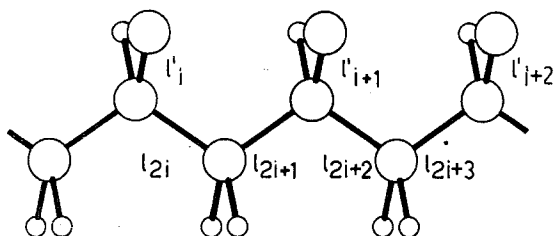


Fig. 1. - Modello di catena distesa in piano di un generico polimero vinilico a struttura regolare.

Gli angoli di rotazione interna relativi a due legami a cavallo dello stesso gruppo CHR sono sempre collegati dalla relazione

$$(1) \quad \sigma_{2i} + \sigma_{2i-1} = \sigma'_{2i} + \sigma'_{2i-1}.$$

Gli angoli di rotazione interna relativi allo stesso gruppo  $\text{CH}_2$  sono viceversa collegati da due diverse relazioni a seconda che il polimero sia isotattico o sindiotattico. Se il polimero è isotattico, è sempre, per sé,

$$(2) \quad \sigma_{2i+1} + \sigma_{2i} = \sigma'_{2i+1} + \sigma'_{2i}.$$

Se il polimero è sindiotattico è sempre per sé

$$(3) \quad \sigma_{2i+1} - \sigma_{2i} = \sigma'_{2i+1} - \sigma'_{2i}.$$

La (2) e la (3) sono condizioni necessarie e sufficienti perché un polimero sia rispettivamente isotattico e sindiotattico, e possono essere perciò utilizzate

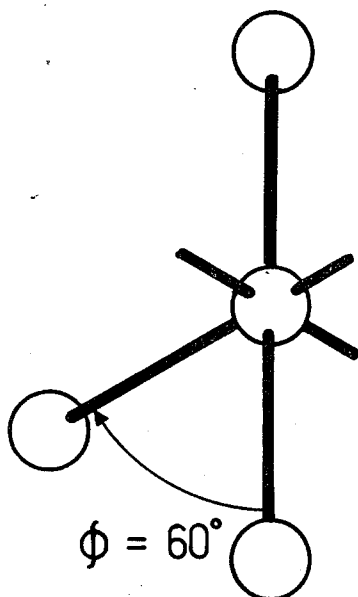


Fig. 2. - Convenzione usata per misurare gli angoli  $\Phi$  della relazione (7).

(1) La convenzione usata per misurare l'angolo di rotazione interna  $\widehat{l_1 l_2 l_3}$  relativo al legame  $l_2$  della catena rispetto a  $l_1$  e  $l_3$  è la seguente: l'angolo di rotazione interna è  $\pi$  per una conformazione trans, mentre esso è  $< \pi$ , se guardando lungo  $l_2$  dalla parte di  $l_3$  ( $l_1$ ) è necessario ruotare  $l_3$  ( $l_1$ ) in senso orario di un angolo inferiore a  $\pi$  affinché  $l_3$  ( $l_1$ ) sia sovrapposto a  $l_1$  ( $l_3$ ) [4], (fig. 2).

senza ricorrere alla tradizionale schematizzazione con la catena distesa in un piano [5] per definire la isotassia o la sindiotassia di un polimero. In modo semplice la (1), la (2) e la (3) consentono di stabilire gli operatori di simmetria permessi nella ripetizione di unità strutturali adiacenti in un polimero vinilico regolare.

Se due unità strutturali adiacenti sono ripetute da una operazione di elica deve essere

$$(4) \quad \sigma_{2i-1} = \sigma_{2i+1} \quad ; \quad \sigma'_{2i-1} = \sigma'_{2i+1}.$$

Sostituendo la (4) in (1) si ottiene la (2). Pertanto se il gruppo di catena infinita è  $s(M/N)_1$  il polimero è necessariamente isotattico. Se due unità strutturali adiacenti sono ripetute da un asse binario, esso deve necessariamente passare per l'atomo di carbonio del gruppo  $\text{CH}_2$ . Ne risulta

$$(5) \quad \sigma_{2i+1} = \sigma_{2i} \quad ; \quad \sigma'_{2i+1} = \sigma'_{2i} \quad ; \quad \sigma_{2i+3} = \sigma_{2i+2} \quad ; \quad \sigma'_{2i+3} = \sigma'_{2i+2}.$$

Le relazioni (5) soddisfano la (3); perciò, se il gruppo di catena infinito è  $(sM/N)_2$  il polimero è necessariamente sindiotattico.

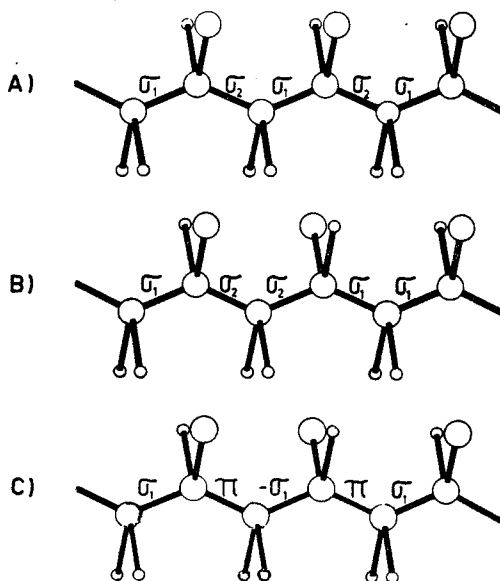


Fig. 3. - Convenzione usata per la denominazione degli angoli di rotazione interna per il polipropilene isotattico (a) e per il polipropilene sindiotattico (b) nella relazione (9).

Se due unità monomeriche adiacenti sono ripetute da un piano di simmetria con traslazione deve essere

$$(6) \quad \sigma_{2i-1} = -\sigma_{2i+1} \quad ; \quad \sigma'_{2i-1} = -\sigma'_{2i+1}.$$

Sostituendo la (6) in (1) si ottiene la (3), pertanto se il gruppo di catena infinita è  $tc$  il polimero è necessariamente sindiotattico. In questo caso è facile vedere anche che, avvenendo la ripetizione ogni due unità monomeriche e dovendo essere quindi  $l_{2i}$  parallelo a  $l_{2i+4}$ , se si suppongono tutti uguali gli angoli  $\widehat{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$  lungo la catena, alternativamente o  $\sigma_{2i}$  o  $\sigma_{2i+1}$  deve essere eguale a  $\pi$ .

La ripetizione di due unità monomeriche adiacenti enantiomorfe anticline non può avvenire attraverso un centro di simmetria perché tale operatore non è consentito dalla conformazione tetraedrica dell'atomo di carbonio; se avviene attraverso un piano di simmetria passante per un gruppo  $\text{CH}_2$ , si perviene ad una catena principale completamente distesa in un piano, nella ammissione che gli angoli di valenza lungo la catena siano tutti eguali. A meno dell'orientamento del gruppo  $\text{CH}_3$  nei riguardi del legame  $\text{C}-\text{CH}_3$ , questo caso corrisponde ad una conformazione  $t_1$  di un polimero isotattico compresa evidentemente nel più generale caso  $s$  (M/N) 1.

Concludiamo che un polimero isotattico non può avere che una conformazione elicoidale con una successione degli angoli di rotazione interna del tipo  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2, \dots$  mentre un polimero sindiotattico può avere sia una conformazione elicoidale, con una successione di angoli di rotazione interna del tipo  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_2, \dots$  (le coppie di angoli  $(\sigma_1, \sigma_1)$  e  $(\sigma_2, \sigma_2)$  essendo a cavallo dello stesso gruppo  $\text{CH}_2$ ), che una conformazione caratterizzata da un piano di simmetria con traslazione con una successione di angoli di rotazione interna  $\sigma_1, \pi, -\sigma_1, \pi, \sigma_1, \pi, \dots$  (fig. 3).

#### CALCOLO DELL'ENERGIA CONFORMAZIONALE AL VARIARE DEGLI ANGOLI DI ROTAZIONE INTERNA.

Un calcolo approssimativo dell'energia potenziale di una catena isolata al variare degli angoli di rotazione interna permessi dal postulato di equivalenza è stato fatto nel modo seguente.

L'energia dovuta alla interazione tra atomi di carbonio distanziati da 3 legami, (e tra gli atomi di idrogeno ad essi appartenenti) è stata presa (con riferimento a fig. 4) della forma

$$(7) \quad V(\Phi) = \frac{3}{2}(1 + \cos 3\Phi) + \frac{2}{3}[2 + \cos \Phi + \cos(\Phi + 120^\circ)] - 1(\text{K cal./u.m.})^{(2)}.$$

L'energia dovuta a contatti di Van der Waals tra atomi di carbonio (e tra atomi di idrogeno ad essi appartenenti) distanziati da 4 legami è stata presa nella forma semplificata (dovuta a Mason e Kreevoy [7]) e funzione della sola distanza C—C in Kcal/u.m.:

$$(8) \quad \begin{cases} V(r) = 2,390 \cdot 10^4 / r^{7,37} & (2,74 \leq r \leq 3,2 \text{ \AA}) \\ V(r) = 2,739 \cdot 10^5 \exp(-3,329 r) - 2,942 \cdot 10^3 / r^6 & (r > 3,2 \text{ \AA}). \end{cases}$$

(2) In questo modo la differenza di energia tra una forma *gauche* ed una *trans* è stata assunta per semplicità di 1 Kcal (è quotata di 0,9 Kcal nell'analogo caso del 1, 1, 2, trimetiletano (6)) mentre l'altezza della barriera alla rotazione risulta di 2,7 Kcal tra forma *trans* e forma *trans* e di 3,7 Kcal nel passaggio da una forma *trans* a una forma *gauche*.

Contatti tra atomi di carbonio distanziati da più di 4 legami non sono stati presi in considerazione (benché siano importanti per certi valori di  $\sigma_1$ , e di  $\sigma_2$ ), perché trascurabili nelle zone di minimo di energia trovate. Sono stati assunti inoltre costanti gli angoli  $\widehat{C-C-C}$  ( $112^\circ$ ) e la distanza di legame C—C ( $1,54 \text{ \AA}$ ).

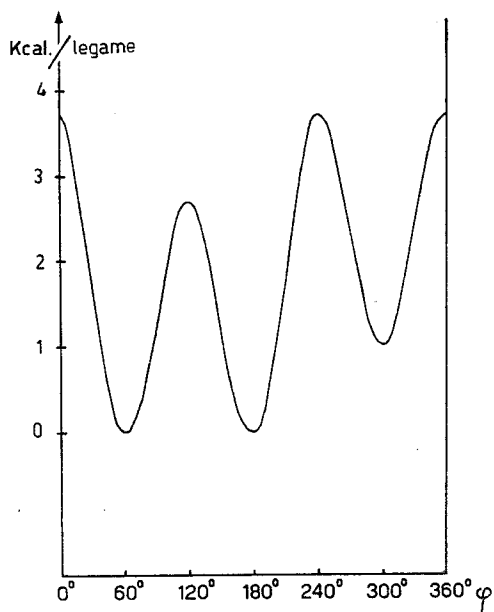


Fig. 4. - Aspetto della funzione  $V(\varphi)$  come è stata assunta da noi in prima approssimazione nei calcoli conformazionali del polipropilene isotattico e sindiotattico.

Sotto queste condizioni il quadrato della distanza tra atomi di carbonio distanziati da 4 legami in funzione degli angoli di rotazione interna che caratterizzano l'insieme dei 4 legami assume la forma [8]:

$$(9) \quad r^2 = 16,40 - 5,61 (\cos \Phi_1 + \cos \Phi_2) + 4,08 \sin \Phi_1 \sin \Phi_2 - 1,53 \cos \Phi_1 \cos \Phi_2,$$

dove  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  sono legati a  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , presi come nella fig. 3, per i singoli contatti, dalle relazioni elencate nelle Tabelle I, II e III, in cui è anche indicata la molteplicità dei contatti riferiti a una unità monomerica.

TABELLA I.

*Polipropilene isotattico.*

Contatto	$\Phi_1$	$\Phi_2$	Molteplicità (per u.m.)
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_1 + 240^\circ$	$\sigma_2 + 120^\circ$	1
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_1 + 240^\circ$	$\sigma_2$	1
CH—CH . . . . .	$\sigma_1$	$\sigma_2$	1
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_1$	$\sigma_2$	1
CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_1$	$\sigma_2 + 120^\circ$	1

TABELLA II.

*Polipropilene sindiotattico (elica).*

Contatto	$\Phi_1$	$\Phi_2$	Molteplicità (per u.m.)
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_2 + 120^\circ$	$\sigma_2 + 120^\circ$	1/2
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_1 - 120^\circ$	$\sigma_1 - 120^\circ$	1/2
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_2 + 120^\circ$	$\sigma_2$	1/2
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_1 - 120^\circ$	$\sigma_1$	1/2
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_1$	$\sigma_1$	1/2
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_2$	$\sigma_2$	1/2
CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_2$	$\sigma_2 + 120^\circ$	1/2
CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_1$	$\sigma_1 - 120^\circ$	1/2
CH—CH . . . . .	$\sigma_1$	$\sigma_2$	1/2
CH—CH . . . . .	$\sigma_2$	$\sigma_1$	1/2

TABELLA III.

*Polipropilene sindiotattico (piano di simmetria con traslazione).*

Contatti	$\Phi_1$	$\Phi_2$	Molteplicità (per u.m.)
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_1 - 120^\circ$	$60^\circ$	1
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_1 - 120^\circ$	$\pi$	1
CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> . . . . .	$\sigma_1$	$\pi$	1
CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> . . . . .	$\sigma_1$	$60^\circ$	1
CH—CH . . . . .	$-\sigma_1$	$\pi$	1

## RISULTATI.

Per ogni valore di  $\sigma_1$  e di  $\sigma_2$ , permessi dal postulato di equivalenza, sono riportati in fig. 5 i valori dell'energia potenziale (in Kcal/u.m.) per il polipropilene isotattico. Questi valori, dai quali è escluso il contributo dovuto alla deformazione di legame ed alla deformazione dell'angolo di valenza,

avendo assunto costanti sia la distanza C—C che l'angolo  $\widehat{C-C-C}$ , si possono assumere quali *reali* valori dell'energia nei limiti di validità delle espressioni (7) e (8), eccettuati i punti della retta  $\sigma_1 = -\sigma_2$  e quelli nelle immediate vicinanze di essa. Infatti si può dimostrare (9) dalle:

$$(10 a) \quad d = 2r \operatorname{sen}^2 \varphi / 2 \operatorname{sen} \left( \frac{\sigma_1}{2} + \frac{\sigma_2}{2} \right) / \operatorname{sen} \theta / 2$$

$$(10 b) \quad 2 \cos \theta = 2 \cos \sigma_1 \cos \sigma_2 + 2 \cos \varphi \operatorname{sen} \sigma_1 \operatorname{sen} \sigma_2 - \\ - \operatorname{sen}^2 \varphi (1 + \cos \sigma_1)(1 + \cos \sigma_2)$$

ove  $r$  è la distanza di legame C—C e  $\varphi$  l'angolo  $\widehat{C-C-C}$  di valenza, le quali danno in funzione di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  il periodo di identità  $d$  per unità monomerica in

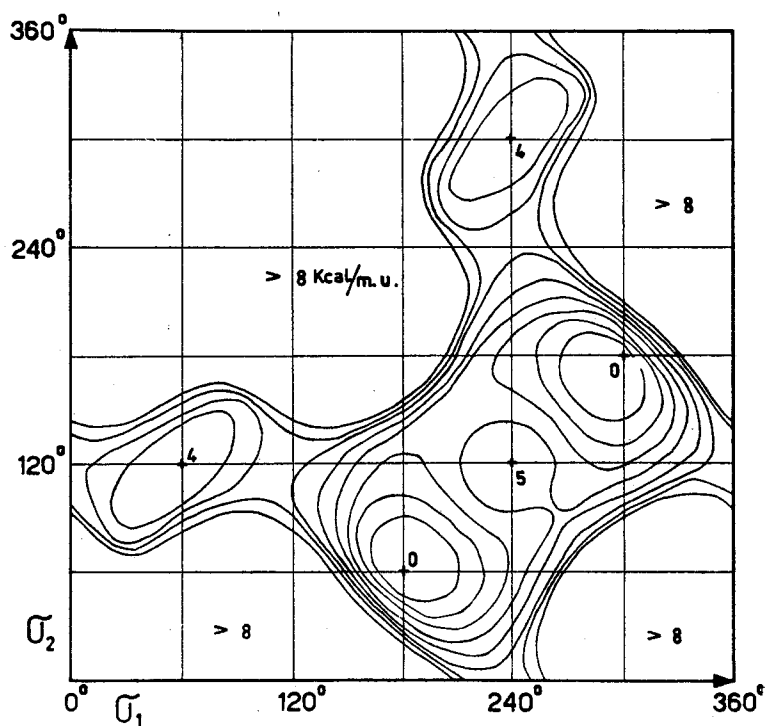


Fig. 5. - Energia interna di una catena del polipropilene isotattico per differenti conformazioni elicoidali ( $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2, \dots$ ).

una catena isotattica, che se  $\sigma_1 = -\sigma_2$   $d = 0$ ; in tali circostanze la catena diviene un ciclo (molto spesso oligomerico) salvo il caso degenerare in cui  $\sigma_1 = -\sigma_2 = \pi$  nel quale caso il ciclo ha raggio infinito. Se  $\sigma_1 = -\sigma_2$  o  $\sigma_1 \simeq -\sigma_2$  dovremmo pertanto prendere in considerazione anche contatti tra atomi distanziati da più di quattro legami, che in questo caso possono essere estremamente stretti. Nell'approssimazione dei calcoli da noi effettuati, bisogna pertanto escludere in quanto erronei i valori della retta  $\sigma_1 = -\sigma_2$  (salvo il punto  $\sigma_1 = -\sigma_2 = \pi$ ) ed i valori nelle immediate vicinanze di essa. I valori della energia nei punti di minimo e nelle loro adiacenze sono tuttavia esenti da ogni grossolana approssimazione. Detti punti sono anche i più ricchi di interesse in quanto ad essi corrispondono le reali conformazioni sperimentalmente



trovate per il polipropilene isotattico avente  $\sigma_1 = 180^\circ$  e  $\sigma_2 = 60^\circ$  (elica ternaria sinistra) o  $\sigma_1 = 300^\circ$  e  $\sigma_2 = 180^\circ$  (elica ternaria destra) (10) (fig. 6). Possiamo altresì constatare che tutti i polimeri vinilici isotattici studiati hanno conformazioni tali che i corrispondenti valori di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  sono circoscritti nel diagramma di fig. 5 dalla curva di livello di  $\sim 1,5$  Kcal/u.m. al massimo [11]. Deformazioni di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  associate ad un incremento di 1,5 Kcal/u.m. possono

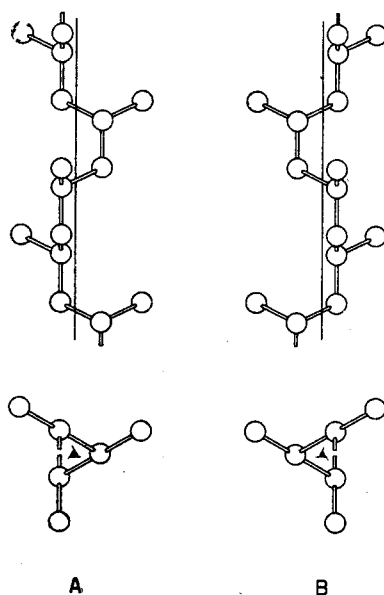


Fig. 6. — Modello rappresentante l'attuale conformazione del polipropilene isotattico (a) elica destra, (b) elica sinistra.

consentire un più favorevole impacchettamento delle catene polimeriche nella cella cristallina, e miglicri contatti del gruppo laterale con gli atomi della catena. A titolo d'esempio riportiamo in Tabella IV per alcuni polimeri isotattici da noi studiati i valori angolari  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  trovati sperimentalmente.

TABELLA IV.

Polimero	$\sigma_1$	$\sigma_2$	Periodo di identità in Å
Polipropilene . . . . .	$-180^\circ$	$60^\circ$	$6,50 \pm 0,10$
Poli- <i>o</i> -metilstirolo . . . . .	$-180^\circ$	$90^\circ$	$8,10 \pm 0,10$
Poli- <i>3</i> -metilbutene . . . . .	$-156^\circ$	$84^\circ$	$6,85 \pm 0,10$
Polivinilcicloesano . . . . .	$-151^\circ$	$83^\circ$	$6,50 \pm 0,10$
Poli- <i>4</i> -metilpentene . . . . .	$-166^\circ$	$73^\circ$	$13,85 \pm 0,15$
Poli- <i>m</i> -metilstirolo . . . . .	$-164^\circ$	$76^\circ$	$21,74 \pm 0,20$

Per un polimero sindiotattico come è stato detto nel paragrafo precedente bisogna distinguere i due possibili casi:

- 1° il gruppo più generale di catena infinita è  $s(M/N)2$ ;
- 2° il gruppo più generale di catena infinita è  $tc$ .

Corrispondentemente al primo caso sono riportati nel diagramma di fig. 7 i valori dell'energia in funzione dei due angoli di rotazione interna  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  permessi dal postulato di equivalenza, per il polipropilene sindiotattico. Anche in questo caso valgono considerazioni analoghe a quelle trattate per il polipropilene isotattico poiché per  $\sigma_1 = -\sigma_2$  si ha tuttora formazioni di cicli.

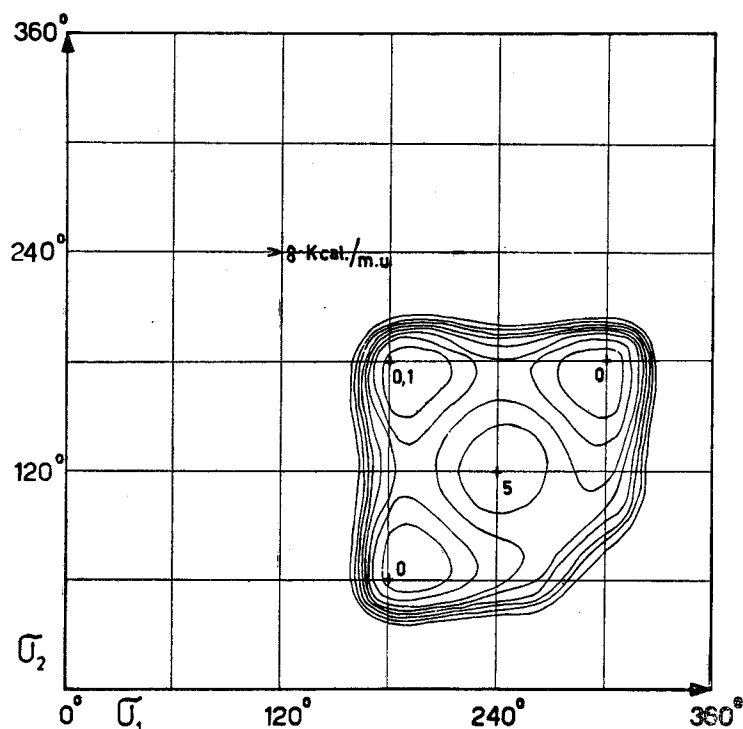


Fig. 7. - Energia interna di una catena del polipropilene sindiotattico per differenti conconformazioni elicoidali ( $\sigma_1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_2, \dots$ ).

Il periodo di identità dell'unità monomerica in un polimero sindiotattico del tipo 1° è legato a  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  dalle relazioni (vedi appendice al lavoro)

$$(II a) \quad d = r \operatorname{sen}^2 \varphi [\operatorname{tg}^2 \varphi / 2 \operatorname{sen} (\sigma_1 + \sigma_2) - \operatorname{sen} \sigma_1 - \operatorname{sen} \sigma_2] / 2 \operatorname{sen} \theta$$

$$(II b) \quad 2 \cos \theta = 2 \cos^2 \varphi / 2 - \operatorname{sen}^2 \varphi (1 + \cos \sigma_1) (1 + \cos \sigma_2) + \\ + 2 \operatorname{sen}^2 \varphi / 2 \cos (\sigma_1 + \sigma_2).$$

( $r$  distanza C—C;  $\varphi$  angolo di valenza  $\widehat{C-C-C}$ ,  $\theta$  angolo tra le proiezioni di due assi binari successivi lungo l'asse della catena). Dalle (II) è immediato constatare che se  $\sigma_1 = -\sigma_2$  risulta  $d = 0$ , ed in tal caso si genera un ciclo tranne che per  $\sigma_1 = -\sigma_2 = \pi$  in cui il ciclo ha raggio infinito. Se pertanto non si prendono in considerazione nella fig. 7 i valori situati sulla retta

$\sigma_1 = -\sigma_2$  (tranne il punto con  $\sigma_1 = -\sigma_2 = \pi$ ) ed i valori prossimi ad essa, e in particolare si considerano solo le zone circostanti i punti di minimo si può ritenere che i valori riportati siano in buona approssimazione corretti.

I punti di minimo sono 3: due di essi ( $\sigma_1 = 180^\circ$ ,  $\sigma_2 = 60^\circ$  e  $\sigma_1 = 300^\circ$ ,  $\sigma_2 = 180^\circ$ ) corrispondono alle conformazioni trovate sperimentalmente per l'elica destra e sinistra del polipropilene sindiotattico [12] (fig. 8 *a, b*) il terzo ( $\sigma_1 = \pi$  e  $\sigma_2 = \pi$ ) corrisponde ad una conformazione analoga a quella trovata sperimentalmente per il polibutadiene sindiotattico [13] (fig. 8 *c*).

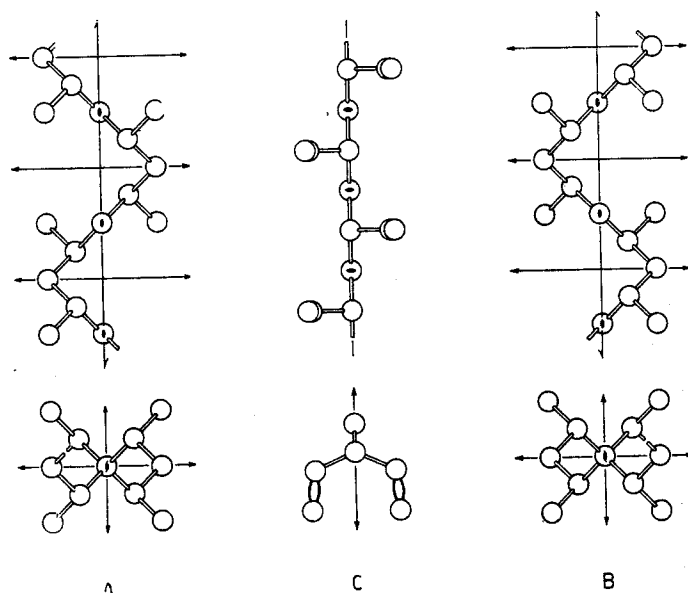


Fig. 8. - Modello rappresentante l'attuale conformazione del polipropilene sindiotattico (*a*) elica sinistra, (*b*) elica destra, (*c*) rappresenta un modello di polibutadiene sindiotattico.

Sia ora *tc* il gruppo più generale di catena infinita, allora, per quanto è stato detto sopra, siamo vincolati a porre  $\sigma_1$  o  $\sigma_2 = \pi$ . Il diagramma di fig. 9 fornisce pertanto in funzione di  $\sigma_1$  per  $\sigma_2 = \pi$  l'andamento dell'energia potenziale di un ipotetico polipropilene sindiotattico di tipo a piano di simmetria con traslazione. Non si ha qui alcuna delle restrizioni osservate per i due casi precedenti e vi notiamo un solo minimo per  $\sigma_1 = \pi$  ( $\sigma_2 = \pi$ ), in cui è riprodotta esattamente la stessa situazione del polipropilene sindiotattico del tipo ad elica qualora  $\sigma_1 = \sigma_2 = \pi$ . Il caso infine in cui si abbia una successione di unità enantiomorfe anticline può essere intieramente omesso per le considerazioni sopra addotte.

Dai risultati conseguiti in questo lavoro appare evidente l'utilità di calcoli conformazionali del tipo sopra descritto, sia perché essi possono permettere di prevedere almeno approssimativamente la conformazione che una macromolecola assume allo stato cristallino, sia perché i risultati soddisfacenti ottenuti nel caso di sostanze cristalline, lasciano intravedere che tale modo di

attacco al problema conformazionale può essere ragionevolmente utilizzato anche per affrontare il problema della conformazione di macromolecole tattiche in soluzioni  $\theta$ .

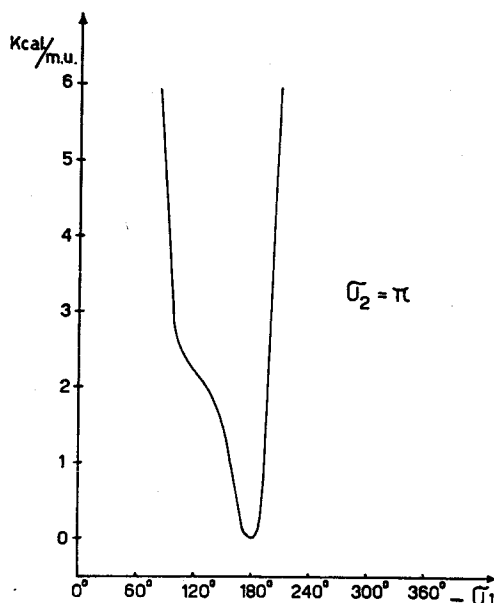


Fig. 9. - Energia interna di una catena di polipropilene sindiotattico per differenti conformazioni del tipo a piano di simmetria con traslazione ( $\sigma_1, \pi, -\sigma_1, \pi \dots$ ).

In Note successive svilupperemo dettagliatamente calcoli attinenti ad altre classi di polimeri e al problema del calcolo delle dimensioni quadratiche medie imperturbate delle macromolecole del polipropilene isotattico e sindiotattico in soluzione.

#### APPENDICE.

L'espressione del periodo di identità per unità monomerica in un polimero vinilico sindiotattico, funzione delle distanze di legame  $r$ , degli angoli di valenza (supposti tutti uguali) e degli angoli di rotazione interna  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  è stata dedotta come segue.

Poiché il periodo di identità per unità successive di un polimero sindiotattico del tipo ad elica coincide con la distanza tra due successivi assi binari, normali per definizione all'asse della catena, il problema si riduce alla determinazione della distanza tra detti assi. Data allora una successione  $-C^1H-C^2H_2-C^3H-C^4H_2-C^5H-$  con distanza di legame  $C-C = r$  ed angoli di valenza  $\widehat{C-C-C} = \varphi$  tutti eguali, si scelga una terna di assi cartesiani con origine in  $C^3H$  tali che: X bisechi l'angolo  $C^2H_2-C^3H-C^4H_2$  e sia positivo dalla parte in cui questo angolo è  $< \pi$ , Y sia contenuto nel piano  $C^2H_2-C^3H-C^4H_2$  e Z di conseguenza. Le equazioni delle rette  $a$  e  $b$  passanti per  $C^2H_2$  e  $C^4H_2$  contenute nei piani rispettivamente  $C^1C^2C^3$  e  $C^3C^4C^5$  e

bisecanti nell'ordine gli angoli  $C^1-C^2-C^3$  e  $C^3-C^4-C^5$  (poiché  $a$  e  $b$  sono per ipotesi assi binari) sono date dall'espressione

$$(a) \frac{X + r \cos \varphi/2}{r \cos \varphi/2 - r \operatorname{tg} \varphi/2 \operatorname{sen} \varphi/2 \cos \sigma_1} = \frac{Y - r \operatorname{sen} \varphi/2}{-r \operatorname{sen} \varphi/2 \cos \sigma_1 - r \operatorname{sen} \varphi/2} = \frac{Z}{r \operatorname{tg} \varphi/2 \operatorname{sen} \sigma_1}$$

$$(b) \frac{X + r \cos \varphi/2}{r \cos \varphi/2 - r \operatorname{tg} \varphi/2 \operatorname{sen} \varphi/2 \cos \sigma_2} = \frac{Y + r \operatorname{sen} \varphi/2}{r \operatorname{sen} \varphi/2 \cos \sigma_2 + r \operatorname{sen} \varphi/2} = \frac{Z}{-r \operatorname{tg} \varphi/2 \operatorname{sen} \sigma_2}$$

chiamando  $l m n$  e  $l' m' n'$  nell'ordine i denominatori di (a) e (b) e  $X_a Y_a Z_a$ ,  $X_b Y_b Z_b$  i termini noti nei numeratori delle medesime, ed essendo  $l^2 + m^2 + n^2 = l'^2 + m'^2 + n'^2$  l'espressione della distanza è data dalla relazione

$$(c) \quad d = \frac{(Y_a - Y_b)(l'n' - nl')}{\operatorname{sen} \widehat{ab} (l^2 + m^2 + n^2)}$$

dove

$$(d) \quad \cos \widehat{ab} = \left| \frac{ll' + mm' + nn'}{(l^2 + m^2 + n^2)} \right|$$

Da (c) e (d) si ottengono con facilità le (II).

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 39, 29 (1959); G. NATTA, P. CORRADINI « Suppl. Nuovo Cimento », 15, 9 (1960).
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Makrom. Chem. », 39, 238 (1960).
- [3] P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 8 (1960).
- [4] E. B. WILSON Jr., J. C. DECIUS, PAUL C. CROSS, *Molecular Vibrations*, (McGraw Hill Pubbl., 1955) p. 60.
- [5] G. NATTA, « Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie », 4, 61 (1955).
- [6] J. M. YOUNG e A. A. PETRAUSKAS, « J. Chem. Phys. », 25, 943 (1956); J. H. CHEN, A. A. PETRAUSKAS, « J. Chem. Phys. », 30, 304 (1959).
- [7] E. A. MASON, M. M. KREEVOY, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 5808 (1955); P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI e A. RIPAMONTI, « J. Polymer Sci. » (in stampa).
- [8] S. LIFSON, « J. Chem. Phys. », 29, 80, (1958).
- [9] P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 19, 453 (1955).
- [10] G. NATTA, P. CORRADINI, « Suppl. Nuovo Cimento », 15, 40 (1960).
- [11] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Makromol. Chemie », 33, 247 (1959); P. CORRADINI, P. GANIS, « Suppl. Nuovo Cimento », 15, (10), 96 (1960); P. CORRADINI, P. GANIS, « J. Polymer Sci. », 43, 311 (1960); P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 19, 453 (1955).
- [12] G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 28, 539 (1960).
- [13] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 20, 251 (1956).