

46
152

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLX

1963

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXIV, 1° sem., fasc. I - Gennaio 1963



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1963

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

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

Serie VIII, vol. XXXIV, fasc. I. - Gennaio 1963

Chimica macromolecolare. — *Analisi roentgenografica di alcuni polimeri eritro e treo diisotattici* (*). Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI e PAOLO GANIS, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Nel 1958 in una Nota presentata all'Accademia Nazionale dei Lincei da G. Natta e coll. [1] venne annunciata la scoperta di una nuova classe di polimeri caratterizzati dalla presenza di due centri di stereoisomeria; questi polimeri sono stati denominati ditattici. In Note successive [2] vennero descritte le principali caratteristiche fisiche e strutturali di polimeri cristallini di *trans*-alchenileteri. I corrispondenti polimeri dei *cis*-alchenileteri risultavano amorfi all'esame con i raggi X. In seguito, sono stati sintetizzati polimeri cristallini provenienti da β -cloro-vinileteri, sia da monomeri aventi una configurazione *trans* del doppio legame che da monomeri aventi una configurazione *cis* [3]. La forma cristallina del polimero, e quindi la sua configurazione sterica, appare dipendente dalla configurazione *cis* o *trans* del monomero di partenza. Desideriamo in questa Nota riferire sui principali risultati roentgenografici e strutturali da noi ottenuti nello studio di questi polimeri.

(*) Lavoro eseguito presso la Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, e la Sezione VII del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli.

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1962.

ANALISI R. X.

A) Spettri Geiger.

Gli spettri X di numerosi polimeri di alchenileteri sono stati da noi registrati con un contatore Geiger. Per alcuni di essi riportiamo gli spettri rispettivamente nella fig. 1 (poli-*trans*-alchenileteri) e nella fig. 2 (poli-*cis*-alchenileteri).

Mentre la maggior parte dei polimeri di *trans*-alchenileteri appaiono nettamente cristallini all'esame con i raggi X, tutti gli spettri dei polimeri di

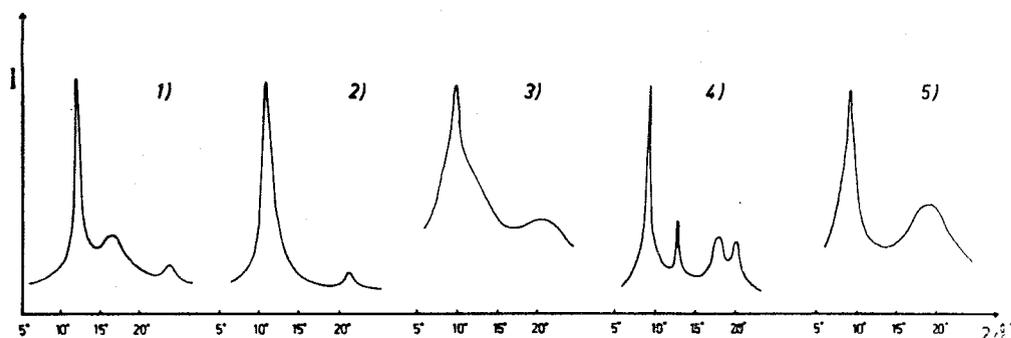


Fig. 1. - Spettri di polvere registrati con contatore Geiger di poli *trans* alchenileteri ($\text{CuK}\alpha$).

1) Polimetilmetossietilene; 2) Polietilmetossietilene; 3) Polimetilisopropossietilene; 4) Polimetilisobutossietilene; 5) Polimetilnormalbutossietilene.

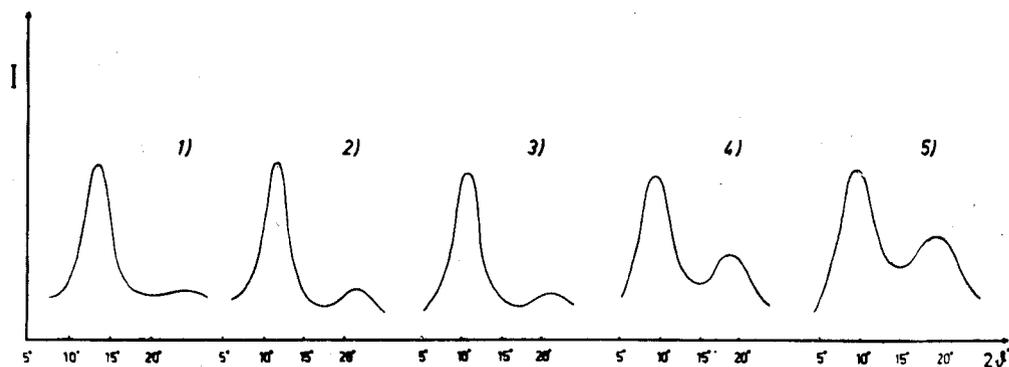


Fig. 2. - Spettri di polvere registrati con contatore Geiger ($\text{CuK}\alpha$) di poli *cis* alchenileteri nello stesso ordine di fig. 1.

cis-alchenileteri da noi esaminati appaiono caratterizzati da una banda di ampiezza, a metà altezza, di $\sim 4^\circ$ ai bassi angoli e di una banda slargata nell'intorno di $2\theta = 19^\circ\text{-}23^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$). In entrambi i casi la distanza reticolare corrispondente al primo massimo di diffrazione è in stretta relazione con l'ingombro sterico dei gruppi laterali come si nota in Tabella I.

È evidente che il primo massimo di diffrazione è direttamente connesso con la distanza media tra le catene e che, pertanto, anche nel caso dei poli *cis*-alchenileteri, sebbene sia difficile, dall'esame degli spettri, poter parlare

di polimeri cristallini, deve esistere un notevole grado d'ordine, almeno nel modo di impacchettamento delle macromolecole tra di loro.

Mentre, tuttavia, ci è stato possibile ottenere fibre cristalline orientate di polimeri di *trans*-alchenileteri, questo non è stato possibile per i polimeri di *cis*-alchenileteri. Tale fatto può essere preso almeno come un indizio di un minor grado di ordine in quest'ultimi.

TABELLA I.

POLIMERO	Numero di atomi nei gruppi laterali	Posizione del primo massimo di diffrazione (2θ , CuK α) per i polimeri <i>trans</i>	Distanza reticolare. ($\pm 2\%$)	Posizione del primo massimo di diffrazione (2θ , CuK α) per i polimeri <i>cis</i>	Distanza reticolare. ($\pm 2\%$)
Polimetilmetossietilene	3	11,4°	7,75 Å	13,1°	6,75
Poliethylmetossietilene	4	10,4°	8,50 Å	11,2°	7,89
Polimetilisopropossietilene . .	5	9,7°	9,10 Å	10,6°	8,34
Polimetilisobutossietilene . .	6	9,0°	9,80 Å	9,5°	9,30
Polimetilnormalbutossietilene	6	8,9°	9,90 Å	9,4°	9,40

B) Spettri di fibra.

Per quanto riguarda gli spettri di fibra, riportiamo i risultati dell'indagine strutturale eseguita per i polimeri per i quali è stato possibile ottenere fibre soddisfacenti al requisito di avere un buon grado di cristallinità e di orientamento.

Prenderemo in considerazione i polimeri del

- 1) *trans*-metil-isobutossietilene
- 2) *trans*- β -clorovinil-*n*-butiletere
- 3) *trans*- β -clorovinilisobutiletere
- 4) *cis*- β -clorovinil-*n*-butiletere.

Dato che in altri lavori sono stati da noi ampiamente discussi i criteri attraverso i quali è possibile stabilire il periodo di identità per unità strutturale ed il numero di unità monomeriche per passo che caratterizzano un determinato polimero [4], riferiremo senza molti dettagli i nostri risultati.

1) *Polimetilisobutossietilene trans*. - Il periodo di identità è di $13,8 \pm 0,15$ Å, in esso sono contenute 7 unità monomeriche. Da un confronto della distribuzione di intensità diffratta sugli strati con gli indici Bessel n ricavabili dalla formula [5]

$$l/c = n/P + m/p$$

tanto più piccoli quanto più gli strati l risultano intensi nella zona meridionale, (Tabella II), appare evidente che la conformazione della catena è quella di un'elica 7_2 .

TABELLA II.

l	7_1	7_2	7_3	Intensità diffratta nelle regioni meridionali
	n	n	n	
1	+ 1	- 3	- 2	dd
2	+ 2	+ 1	+ 3	f
3	+ 3	- 2	+ 1	m
4	- 3	+ 2	- 1	m
5	- 2	- 1	- 3	f
6	- 1	+ 3	+ 2	—
7	0	0	0	—

2) *Poli β -clorovinil- n -butiletere trans.* - Il periodo di identità è di $6,5 \pm 0,05 \text{ \AA}$, il numero di unità monomeriche in esso contenute è 3; la catena pertanto ha la confermazione di un'elica a simmetria ternaria $3_1(d)$ o $3_2(l)$.

3) *Poli β -clorovinil-isobutiletere-trans.* - Il periodo di identità risulta di $20,75 \pm 0,20 \text{ \AA}$; entro tale periodo la ripetizione avviene praticamente dopo 10 unità monomeriche (presenza di un intenso riflesso meridionale a $2,07 \text{ \AA}$). Anche in tal caso un confronto tra la distribuzione di intensità diffratta sugli strati e gli indici Bessel (Tabella III) consente di assegnare con sicurezza una conformazione elicoidale con 3,3 unità monomeriche per passo alla catena polimerica.

4) *Poli β -clorovinil- n -butiletere cis.* - Per tale polimero il periodo di identità è di $8,6 \pm 0,10 \text{ \AA}$. Il primo strato superiore dipendente da una funzione Bessel di ordine zero è il quarto e quindi nel periodo di identità sono contenute 4 unità strutturali.

Dalle distanze medie tra le catene ricavabili dai riflessi equatoriali è semplice concludere che ogni unità strutturale coincide con una unità monomeriche.

L'assegnazione strutturale pertanto, per tale polimero, è quella di una elica quaternaria di tipo $4_1(d)$ o $4_3(l)$. La possibilità che nel periodo di identità si ripetano elicoidalmente due unità strutturali, ciascuna formata da due unità monomeriche, risulta automaticamente scartata dal fatto che il più piccolo indice Bessel per il secondo strato sarebbe stato, in tal caso, zero (Tabella IV).

TABELLA III.

	10 ₁	10 ₂	Intensità diffratta nelle regioni meridionali
<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	
1	+ 1	- 3	<i>d</i>
2	+ 2	+ 4	<i>ddd</i>
3	+ 3	+ 1	<i>ff</i>
4	+ 4	- 2	<i>f</i>
5	+ 5	+ 5	—
6	- 4	+ 2	<i>m</i>
7	- 3	- 1	<i>f</i>
8	- 2	- 4	—
9	- 1	+ 3	—
10	0	0	—

TABELLA IV.

	4 ₁	4 ₂	Intensità diffratta nelle regioni meridionali
<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	
1	+ 1	+ 1	<i>m</i>
2	+ 2	0	<i>md</i>
3	- 1	+ 1	<i>m</i>
4	0	0	<i>f</i>

CONFORMAZIONE DELLE CATENE DEI POLIMERI STUDIATI.

Come è noto, per un polimero di tipo ABAB... , una volta che si conoscano il periodo di identità, il numero di unità monomeriche per passo di elica, e vengano ragionevolmente fissati gli angoli di valenza e le lunghezze di legame, è possibile dedurre [4] da

$$(1) \quad d = 2r \operatorname{sen}^2 \varphi / 2 \operatorname{sen} \left(\frac{\sigma_1}{2} + \frac{\sigma_2}{2} \right) / \operatorname{sen} \theta / 2$$

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

gli angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 che caratterizzano la conformazione della catena; nella Tabella V sono riportati gli angoli di rotazione interna che definiscono la conformazione dei quattro polimeri studiati avendo fissato in $1,54 \text{ \AA}$ la distanza di legame C—C e in 112° gli angoli di valenza $\widehat{\text{C—C—C}}$. È evidente inoltre la posizione nettamente differente in cui si colloca, in relazione a queste analisi, il polimero del *cis*- β -cloronormalbutilviniletere, per il quale l'angolo di rotazione interna «gauche» della catena differisce sensibilmente da 60° . Vedremo come questa deviazione venga necessariamente imposta nel caso di un polimero avente configurazione «eritro», in seguito a semplici considerazioni sui possibili contatti intramolecolari.

TABELLA V.

Angoli di rotazione interna sperimentalmente trovati per i polimeri elencati.

POLIMERO	σ_1	σ_2	elica
Poli <i>trans</i> -metil-iso-butossietilene	166°	287°	7_2
Poli <i>trans</i> Cl-iso-butossietilene	176°	287°	10_3
Poli <i>trans</i> Cl-n-butossietilene	180°	300°	3_1
Poli <i>cis</i> Cl-n-butossietilene	184°	266°	4_1

DISCUSSIONE DELLE CONFIGURAZIONI DELLE CATENE.

I polimeri ditattici in genere, come è già stato accennato in altra sede [2], contrariamente ai polimeri vinilici $-\text{[CH}_2-\text{CHR]}_n-$ e vinilidenici $-\text{[CH}_2-\text{CR}'\text{R}'']-$ possono assumere tre tipi di strutture regolari semplici schematicamente rappresentate in fig. 3, chiamate rispettivamente *a*) treodiisotattica; *b*) eritrodiisotattica; *c*) disindiotattica.

Affinché sia possibile attribuire a siffatti polimeri una configurazione disindiotattica il numero di unità monomeriche contenute nel periodo di identità deve essere pari. Sotto questa condizione, se l'unità strutturale coincide con l'unità monomerica, e poiché per tali polimeri una conformazione dotata di assi binari passanti per gli atomi della catena $-\text{CHR}-$ o al centro dei legami $-\text{CHR}-\text{CHR}'-$ è vietata [6], è facile dimostrare che, essendo l'unica possibile conformazione disindiotattica caratterizzata dalla presenza di un piano di simmetria con scorrimento, il periodo di identità non deve differire di molto da $\sim 5 \text{ \AA}$. Alla luce di queste considerazioni, a tutti i polimeri in esame deve essere assegnata una configurazione diisotattica, a meno che, come potrebbe capitare nel caso del poli *cis*- β -clorovinilnormalbutiletere, le unità

strutturali non fossero costituite da due unità monomeriche. Ma in tal caso la catena avrebbe una conformazione di tipo 2_1 , che è stata con chiara evidenza scartata più sopra. Ci resta pertanto da discutere la attribuzione a questi polimeri di una struttura eritro oppure treddiisotattica.

In un lavoro successivo forniremo i risultati di un più dettagliato calcolo conformazionale [7]. In questa Nota ci accontenteremo invece di portare alcuni argomenti teorici semplici, ma ugualmente probanti, relativi alle possibili attribuzioni strutturali. Nel caso del poli *cis*-clorovinilnormalbutiletere e del poli *trans*-clorovinilnormalbutiletere, riporteremo anche

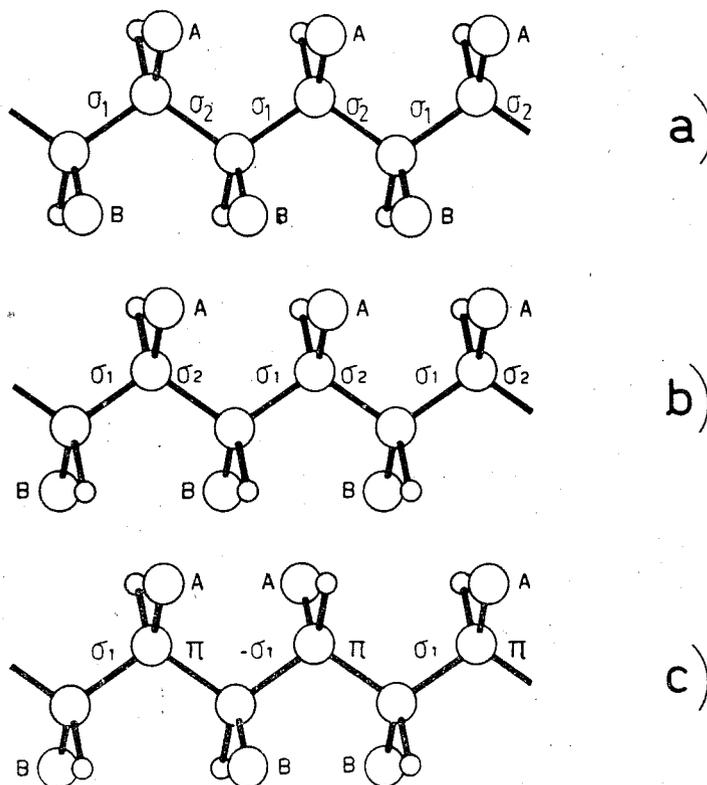


Fig. 3. - Possibili configurazioni di un polimero ditattico.

a) treddiisotattico; b) eritrodiisotattico; c) disindiotattico.

alcuni significativi dati ottenuti con l'uso delle trasformate ottiche relativi a modelli aventi configurazioni assolute diverse. Come è noto, la struttura cristallina di polimeri isotattici di vinileteri corrisponde in tutti i casi studiati a eliche caratterizzate da coppie σ_1 e σ_2 di angoli di rotazione interna in cui σ_1 è compreso generalmente tra 60° e 70° e σ_2 tra 180° e 190° . Incidentalmente, lo stesso si trova per polimeri di olefine [8] mentre non si conoscono dati per estendere tale correlazione ai polimeri vinilici alogenati. Consideriamo ora l'introduzione stereoregolare di un ulteriore gruppo laterale sugli atomi di carbonio adiacenti all'atomo di carbonio terziario, lasciando invariata la conformazione della catena. Si vede subito che questo può essere fatto agevolmente, senza introdurre cioè inusuali contatti carbonio-carbonio e ossigeno-ossigeno, soltanto nel caso che i gruppi laterali aggiunti abbiano una confi-

gurazione « treo » relativamente ai gruppi laterali esistenti. Per quanto riguarda i contatti tra gruppi laterali della stessa specie e di questi con gli atomi della catena, essi sono uguali a quelli che si realizzerebbero nel corrispondente polimero isotattico; per quanto riguarda i contatti tra gruppi laterali di specie diverse essi risultano sufficientemente allontanati per il fatto che sono in « gauche » tra loro. Concludiamo che per un polimero treodiisotattico non dovremmo

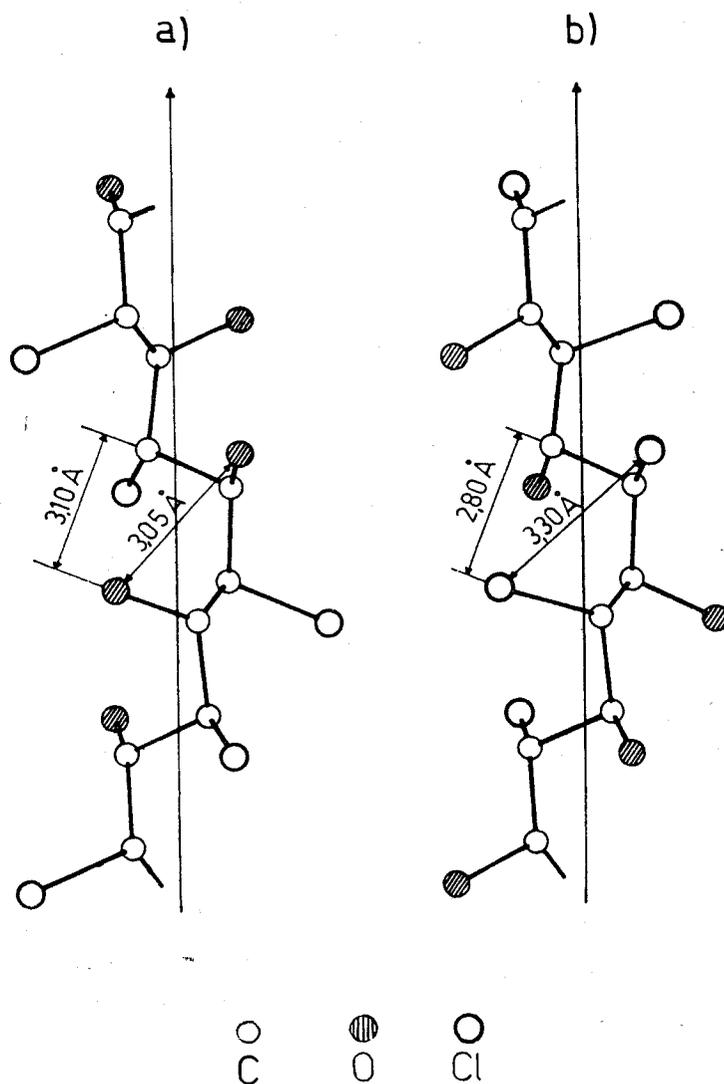


Fig. 4. - Modello illustrante gli accostamenti inferiori a $3,5 \text{ \AA}$ tra Cl, O e atomi della catena per il poli-*cis*-Cl-*n*-butossietilene.

a) con l'ossigeno interno ed il cloro esterno; b) con il cloro interno e l'ossigeno esterno rispetto l'asse della catena.

attenderci forti differenze conformazionali con i corrispondenti polimeri isotattici. In un polimero eritrodiisotattico, dei due gruppi laterali, uno dovrà essere più esterno ed uno più interno nei riguardi della catena; è evidente che solo una forte torsione dell'angolo σ_1 rispetto al valore di 60° potrà allentare i contatti intramolecolari. Queste semplici correlazioni qualitative sembrano chiaramente indicare che ai tre polimeri: 1) poli-*trans*-metil-isobutossietilene; 2) poli-*trans*- β -cloro-vinilnormalbutiletere; 3) poli-*trans*- β -cloro-vinil-isobutiletere vada assegnata una configurazione treodiisotattica, mentre

al poli-*cis*- β -cloro-vinil-normalbutiletere vada assegnata una configurazione eritrodiisotattica. Per maggiore chiarezza, a titolo di esempio sono riportati nella Tabella VI alcuni caratteristici valori delle distanze intramolecolari per i due polimeri diversi del cloro-vinil-*n*-butiletere nel caso che si assegnino alternativamente ad entrambi le due configurazioni «eritro» e «treo». Dalla Tabella IV risulta evidente la netta preferenza che si deve dare alla configurazione *treo* per il polimero *trans*.

Direttamente in base a considerazioni del tipo suaccennato non è possibile decidere tra le due configurazioni «*treo*» ed «*eritro*» per il polimero *cis*, ma solo il fatto che una configurazione «*treo*» vada preferibilmente assegnata al polimero *trans*, e il fatto che i contatti intramolecolari nel caso di una struttura «*treo*» per il polimero *cis* siano peggiori che nel caso di una struttura «*eritro*», porta a concludere per l'assegnazione al polimero *cis* di una struttura eritrodiisotattica. Dal confronto dei contatti intramolecolari realizzati nel caso di una struttura «*eritro*», una volta con l'ossigeno esterno ed il cloro interno rispetto alla catena, ed una volta l'opposto (fig. 4), appare altresì evidente come molto migliore sia la struttura corrispondente ad una catena con l'ossigeno interno ed il cloro esterno.

TABELLA VI.

Alcune tipiche distanze di contatto tra atomi separati da quattro e più legami per il poli-*cis*- e poli-*trans* Cl-*n*-butossietilene quali risultano assegnando successivamente configurazioni «*treo*» ed «*eritro*» diisotattiche.

Politrans Cl- <i>n</i> -butossietilene (elica 3.)	<i>treo</i> : (O _{est} ·Cl _{est}): tutte le distanze C—C > 3,8 Å; C—O > 3,3 Å; Cl—Cl > 3,6 Å; Cl—C > 3,7 Å; O—O > 3,2 Å.	
	<i>eritro</i> : { (O _{est} ·Cl _{int}): Cl ₁ —O ₄ = 2,70 Å; Cl ₁ —C ₄ = 2,52 Å; Cl ₁ —C ₅ = 3,05 Å (O _{int} ·Cl _{est}): O ₂ —Cl ₅ = 2,99 Å; O ₂ —C ₅ = 2,56 Å; O ₂ —C ₆ = 2,86 Å	
Policis Cl- <i>n</i> -butossietilene (elica 4.)	<i>treo</i> : (O _{est} ·Cl _{est}): Cl ₁ —C ₂ ' = 3,45 Å; C ₁ '—C ₄ = 3,55 Å	
	<i>eritro</i> : { (O _{est} ·Cl _{int}): Cl ₁ —Cl ₃ = 3,30 Å; Cl ₁ —C ₄ = 2,80 Å (O _{int} ·Cl _{est}): O ₂ —O ₄ = 3,05 Å; O ₂ —C ₅ = 3,10 Å; C ₁ —C ₂ ' = 3,70 Å; C ₂ '—C ₄ = 3,70 Å; C ₂ '—O ₄ = 3,15 Å.	

TRASFORMATE OTTICHE.

Mentre certa appare l'assegnazione di una struttura *treo*-diisotattica al poli-*trans*-cloro-vinilisobutiletere, al poli-*trans*-metil-isobutossietilene ed al poli-*trans*- β -clorovinilnormalbutiletere, qualche dubbio poteva rimanere ancora relativamente all'assegnazione strutturale per il poli-*cis*- β -cloro-vinil-*n*-butiletere. Si poteva per esempio pensare ad un possibile polimorfismo del corrispondente polimero « *treo* ». Abbiamo voluto perciò apportare un ulteriore contributo all'assegnamento strutturale per il polimero del *cis* β -cloro vinilnormalbutiletere, eseguendo le trasformate ottiche di modelli macromolecolari corrispondenti ai due possibili assegnamenti strutturali « *eritro* » e « *treo* ». Sui dettagli di esecuzione di tali trasformate rimandiamo ad altri lavori sull'argomento [9]. Dalla fig. 5 in cui vengono confrontate le 2 trasformate ottiche ottenute con lo spettro di diffrazione pesato del polimero, appare evidente un migliore accordo nel caso di una struttura eritrodiisotattica. I corrispondenti modelli di catena sono disegnati in fig. 6.

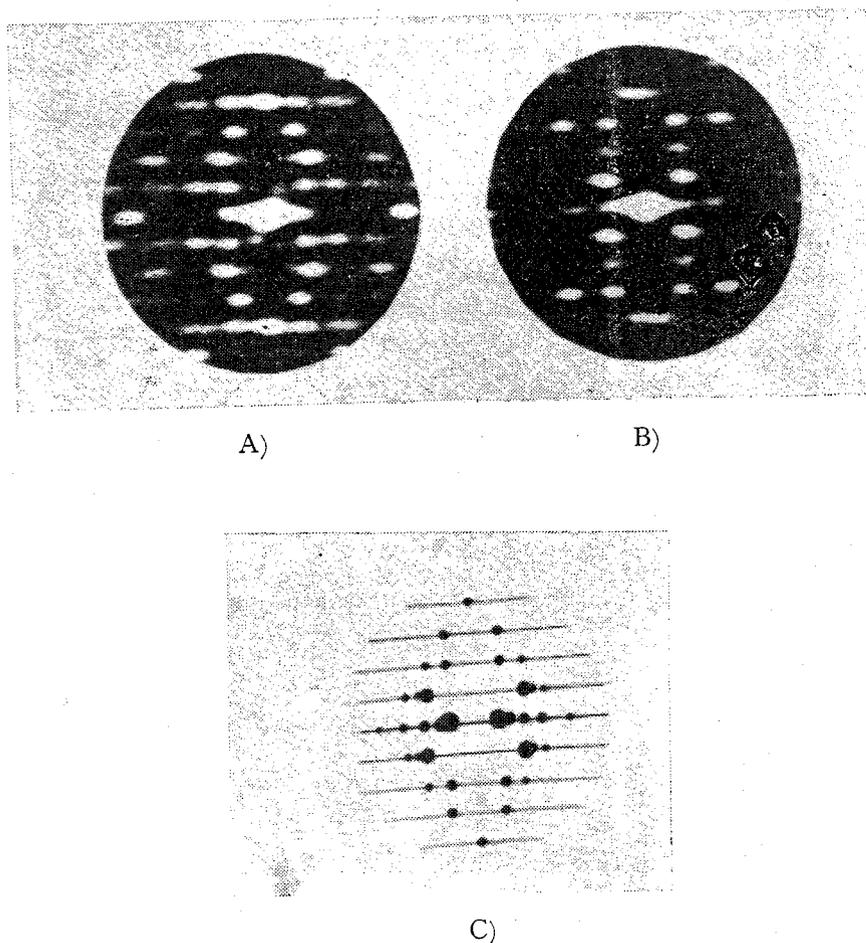
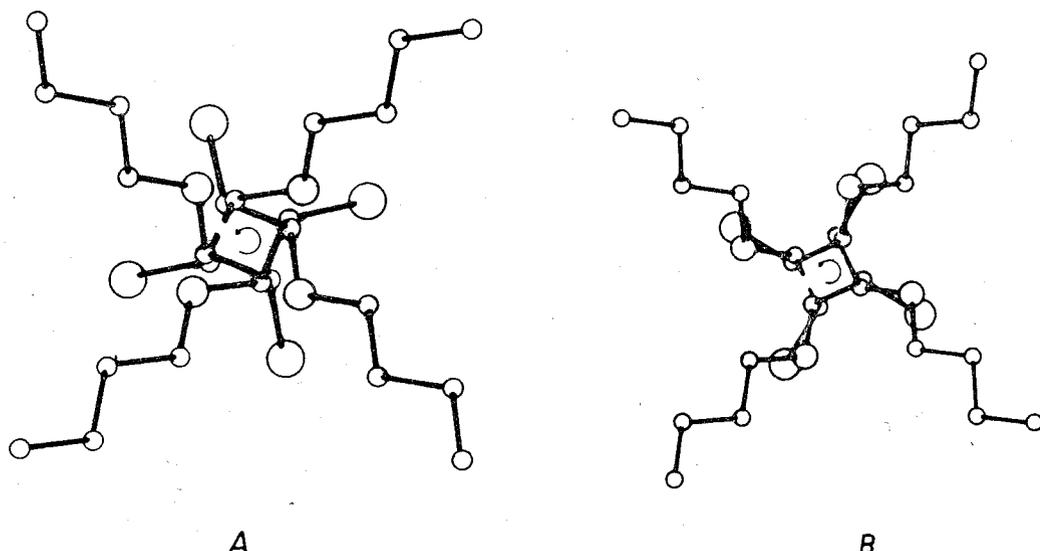


Fig. 5. - Trasformate ottiche dei modelli « *treo* » (A) e « *eritro* » (B) del poli-*cis*-Cl-*n*-butossietilene di fig. 6 confrontate con lo spettro di fibra pesato (C).



A
B
Fig. 6. - Modello del poli-*cis*-Cl-*n*-butossietilene.

a) eritrodiisotattico b) treodiisotattico.

CONCLUSIONE.

I polimeri di *trans*-alchenileteri e dei *trans*- β -clorovinileteri risultano generalmente cristallini, e dall'esame dei loro spettri di fibra è stato possibile assegnare con certezza la conformazione macromolecolare. Tale conformazione non è compatibile con una struttura disindiotattica ma solo con la configurazione diisotattica. Una discussione dei contatti intramolecolari permette in più di concludere con un notevole grado di certezza che la struttura è treodiisotattica. Analoghe considerazioni concordano per attribuire una struttura eritro-diisotattica al polimero del *cis*- β -clorovinilnormalbutiletere. I risultati ottenuti confermano che nella polimerizzazione di tutti i composti esaminati si ha una apertura *cis* del doppio legame interno.

Rimandiamo ad un precedente lavoro [3] per una discussione delle implicazioni di tali risultati nei riguardi dei possibili meccanismi di polimerizzazione.

Ringraziamo il prof. A.M. Liquori ed il prof. A. Ripamonti per averci consentito l'uso del diffrattometro ottico e per gli utili ragguagli tecnici datici.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, « Rend. Acc. Naz. Lincei » [8], 25, 424 (1958).
- [4] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, « Makr. Chem. », 38, 13 (1960) e « J. Polym. Sci », 43, 142 (1960); G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, P. GANIS, « Rend. Acc. Naz. Lincei », [8], 28, 442 (1960).
- [3] G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA, G. BRESSAN, « Makr. Chem. », 55, 139 (1962).
- [4] P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 19, 453 (1955).
- [5] W. COCHRAN, F. H. C. CRICK, V. VAND, « Acta Cryst. », 5, 581 (1952).
- [6] P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 8 (1960).
- [7] P. GANIS « Rend. Acc. Naz. Lincei » (lavoro in corso).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (in corso di stampa).
- [9] DE SANTIS, L. MAZZARELLA, A. RIPAMONTI (lavoro presentato al Congresso della Soc. Chimica Italiana, Napoli maggio 1962).