

**Chimica macromolecolare.** — *Struttura cristallina del poli 1-propilbutadiene 1,4 trans isotattico* (\*). Nota di GIULIO NATTA, IVANO WALTER BASSI e GIOVANNI PEREGO, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

#### INTRODUZIONE.

Nel quadro delle ricerche roentgenografiche da noi intraprese su molti polimeri stereoregolari abbiamo rivolto la nostra attenzione ai polimeri ditattici, con concatenamento 1-4, di alcuni 1-alchil-butadieni. Come già è stato messo in evidenza [1, 2] la catena principale, derivante da un concatenamento 1-4 delle unità monomeriche 1-alchil-butadieniche, presenta due centri di isomeria sterica. La regolarità di successione, lungo la catena polimerica, delle unità monomeriche dipende infatti, in questo caso, sia dalla configurazione geometrica del doppio legame, sia dalla configurazione sterica dell'atomo di carbonio terziario. Sono così possibili quattro tipi semplici di successione regolare testa-coda delle unità 1-alchil-butadieniche:

- 1) 1,4 trans isotattico
- 2) 1,4 cis isotattico
- 3) 1,4 trans sindiotattico
- 4) 1,4 cis sindiotattico

I sistemi catalitici impiegati in questo laboratorio hanno permesso di ottenere polimeri cristallini presentanti tre dei quattro tipi di successione sopra elencati per il poli-1-metil-butadiene (1,4 trans isotattico, 1,4 cis isotattico, 1,4 cis sindiotattico) [3, 4, 5] e per molti altri poli-1-alchil-butadieni si è trovata una struttura della catena principale corrispondente ad una successione di tipo 1,4 trans isotattico [2]. Descriveremo in questa Nota la struttura cristallina del poli 1-propil-butadiene 1-3, a concatenamento 1,4 trans, isotattico.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Il polimero è stato ottenuto dal prof. Porri per polimerizzazione anionica coordinata, con catalizzatore eterogeneo, dell'1-propil-butadiene e la descrizione dettagliata della sua preparazione sarà oggetto di una pubblicazione separata. Mediante estrusione del polimero fuso e successivo stiro a temperatura ambiente, ci è stato possibile ottenere fibre discretamente orientate del polimero. L'orientamento dei cristalliti e l'indice di cristallinità delle fibre, migliora per ulteriore ricottura sotto tensione, ad una temperatura di 80°C per alcune ore, delle fibre previamente stirate.

(\*) Lavoro eseguito dal Centro Naz. Chim. Macromol. del C.N.R., Sez. I, presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, e Istituto Ricerche, Montecatini S.p.A., Milano.

(\*\*) Nella seduta del 14 marzo 1964.

Il periodo d'identità lungo l'asse della catena polimerica, misurato dagli spettri di fibra, è di  $4,85 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Le riflessioni di tipo  $(h k 0)$ ,  $c$  asse della fibra, possono essere interpretate con un reticolo rettangolare, i cui assi reciproci sono:  $a^* = 0,18117$  e  $b^* = 0,19393$  (in unità  $\lambda/d$ ).

Sullo spettro di fibra compare, oltre alle riflessioni  $(h k 0)$  sopra interpretate, ed all'alone di diffrazione dovuto alla fase amorfa, anche una riflessione equatoriale molto diffusa, cui corrisponde una distanza reticolare  $d$  di  $4,40 \text{ \AA}$ . Tale riflessione, non interpretabile sulla base di questo reticolo reciproco e chiaramente attribuibile alla presenza nel polimero di una fase solo parzialmente ordinata, non è stata presa in considerazione. Passando all'esame delle riflessioni con indice  $l$  diverso da 0, non appare possibile alcuna interpretazione sulla base di una cella elementare rombica, mentre è possibile attribuire indici a tutte le riflessioni dello spettro, assumendo una inclinazione di  $\alpha^*$  su  $c^*$  di  $81^\circ$ . La cella elementare risultante è quindi caratterizzata dalle seguenti costanti:

$$a = 8,62 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 7,95 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 4,85 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \alpha = \gamma = 90^\circ \quad ; \quad \beta = 99^\circ .$$

Nella cella elementare trovata sono contenute 2 unità monomeriche e la densità che si calcola ( $0,97 \text{ g/cm}^3$ ) è in buon accordo con quella sperimentale.

In Tabella II è riportato l'accordo tra le distanze reticolari osservate e calcolate in base a tale cella elementare. Ammettendo che anche la simmetria della cella elementare sia monoclina e dato che, in base all'interpretazione puramente geometrica dello spettro, la sola possibile estinzione sistematica riguarda le riflessioni  $(0 k 0)$  con  $k \neq 2n$ , il gruppo spaziale più probabile appare essere il gruppo spaziale  $P 2_1$  [6]. I gruppi spaziali monoclini  $P 2$  e  $P m$ , che sarebbero ugualmente possibili qualora l'estinzione sistematica considerata fosse del tutto casuale, sembrano poco probabili, in quanto l'impacchettamento delle macromolecole nella cella risulterebbe alquanto più problematico, di quello realizzabile nel caso del gruppo spaziale  $P 2_1$ .

#### DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

Il valore trovato ( $4,85 \text{ \AA}$ ) del periodo di identità lungo l'asse della macromolecola è di per sé sufficiente a definire che il concatenamento delle unità monomeriche è di tipo 1,4 trans, per quanto riguarda la configurazione del doppio legame, e che gli atomi di carbonio terziario hanno, almeno per lunghi tratti della catena, la stessa configurazione sterica.

Questo tipo di concatenamento è stato già trovato infatti, nel caso dei polimeri di altre diolefine della serie omologa, presentanti un uguale periodo di identità [2, 3, 7].

Il modello della unità monomerica, da noi assunto, è mostrato in fig. 1. Le distanze di legame e gli angoli di valenza sono conformi ai dati di letteratura [8] ( $C-C = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $C=C = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $C-\widehat{C}-C = 110^\circ$ ;  $C=\widehat{C}-C = 120^\circ$ );

gli angoli di rotazione interna, che caratterizzano la conformazione della macromolecola, soddisfano al principio del massimo allontanamento dei legami semplici e le distanze di contatto intramolecolari raggiungono tutte valori soddisfacenti (fig. 2).

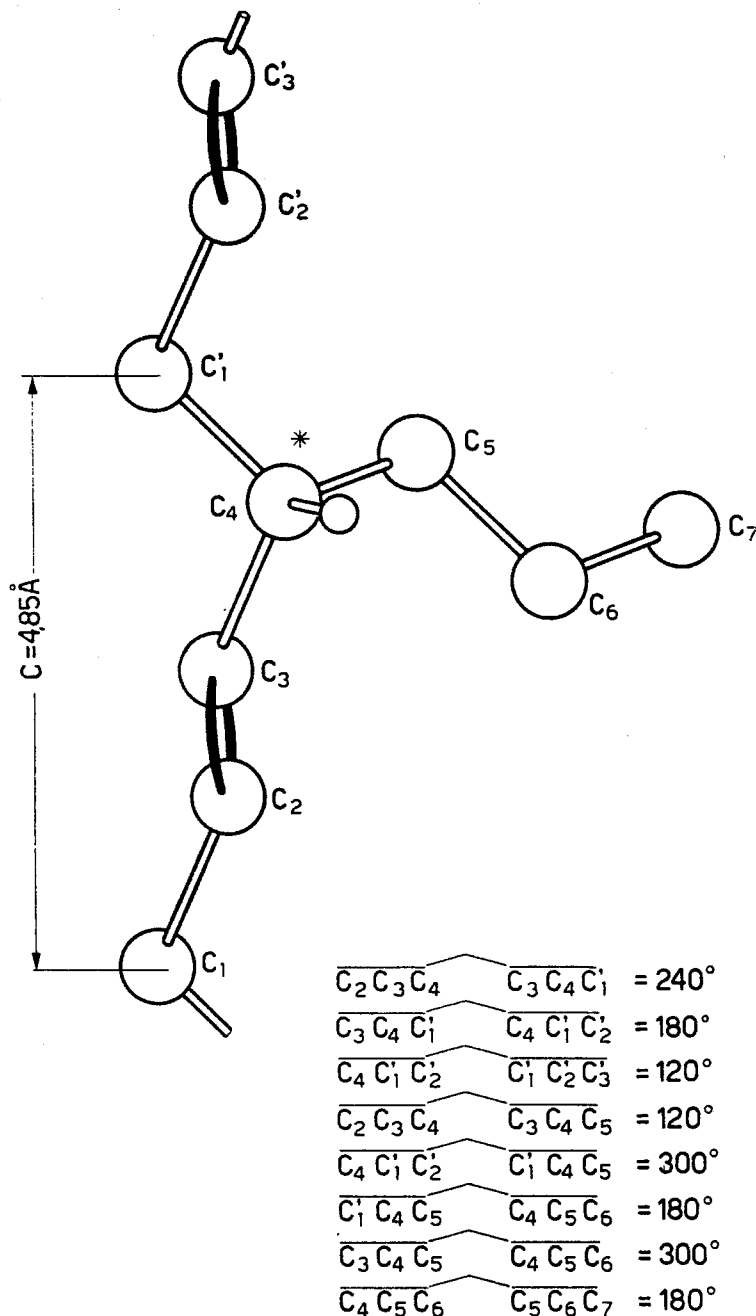


Fig. 1. — Modello dell'unità monomerica del poli-1-propil-1,4 trans isotattico, allo stato cristallino.

La determinazione della struttura cristallina è stata da noi effettuata con il metodo «trial and error», muovendo successivamente, nella cella elementare, il modello di macromolecola sopra descritto. Nel calcolo finale dei fattori di struttura si è tenuto conto anche degli atomi di idrogeno ( $C-H = 1,08 \text{ \AA}$ ).

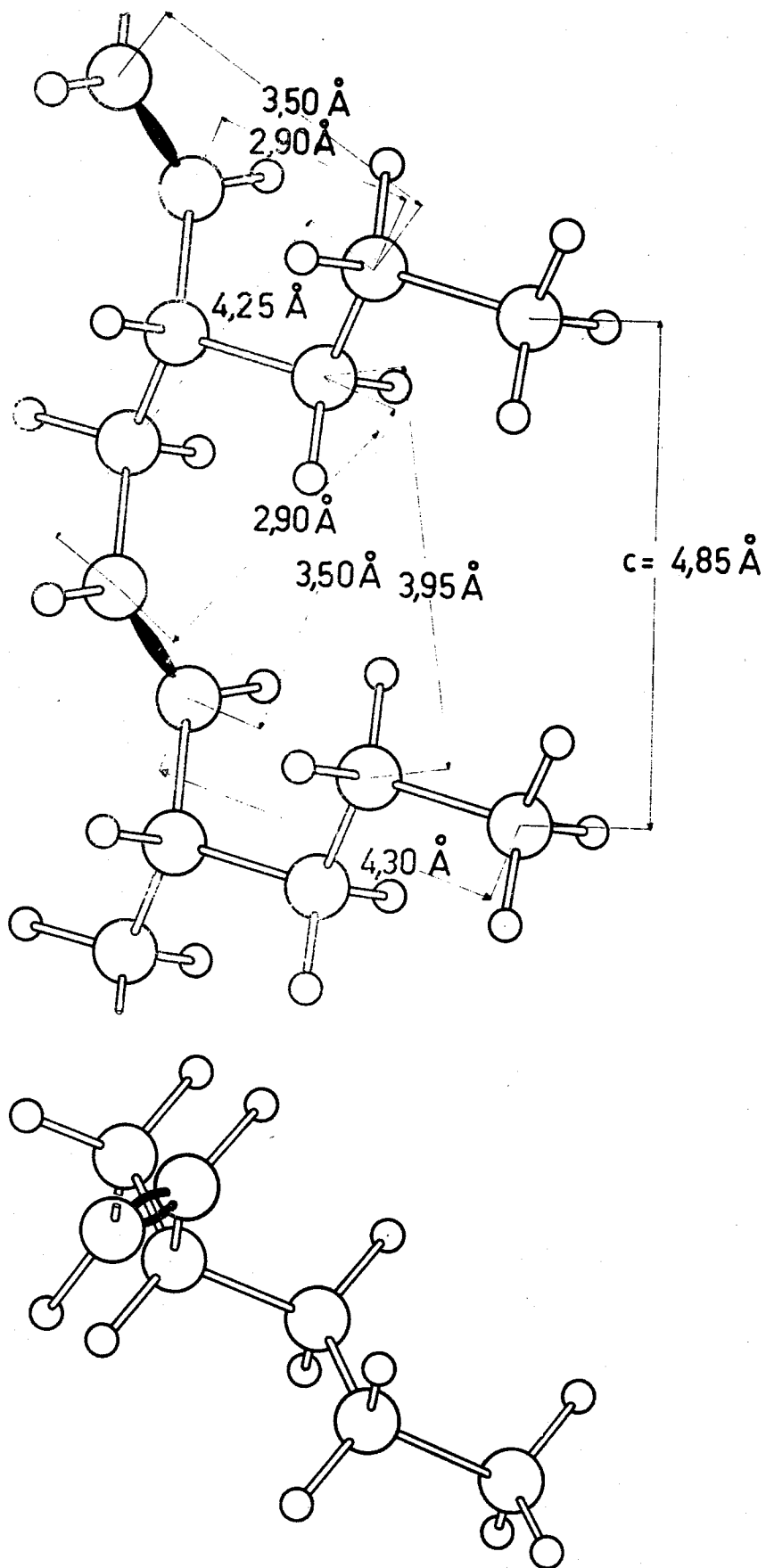


Fig. 2. - Proiezione in un piano normale e in uno parallelo al proprio asse, della macromolecola del poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico, allo stato cristallino.

La sistemazione delle macromolecole nella cella elementare è stata oltremodo facilitata dal confronto fra le intensità relative delle riflessioni (020) e (200). Siccome la riflessione (020) è estremamente forte mentre la riflessione (200) è addirittura non osservata, era evidente che la direzione di massimo allungamento della macromolecola, nel piano normale al suo asse, doveva essere all'incirca parallela all'asse  $a$ . Partendo da questa considerazione abbiamo cercato di definire una sistemazione spaziale delle macromolecole tale che permettesse di ottenere i migliori possibili contatti intermolecolari di « van der Waals » [9].

Le coordinate atomiche finali sono riportate in Tabella I, mentre in Tabella II è riportato l'accordo tra le intensità osservate e calcolate per le riflessioni  $(h k 0)$ ,  $(h k 1)$  e  $(h k 2)$ .

TABELLA I.

*Coordinate dell'unità asimmetrica del poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico*  
(origine in  $z_1$ ,  $b$  asse unico).

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C <sub>1</sub> . . . . .	.921	.717	.612
C <sub>2</sub> . . . . .	.883	.799	.887
C <sub>3</sub> . . . . .	.845	.702	.092
C <sub>4</sub> . . . . .	.809	.781	.366
C <sub>5</sub> . . . . .	.639	.735	.405
C <sub>6</sub> . . . . .	.526	.797	.156
C <sub>7</sub> . . . . .	.359	.750	.195
H <sub>1</sub> . . . . .	.911	.586	.625
H <sub>1</sub> ' . . . . .	.037	.750	.599
H <sub>2</sub> . . . . .	.887	.929	.911
H <sub>3</sub> . . . . .	.842	.569	.068
H <sub>4</sub> . . . . .	.818	.911	.355
H <sub>5</sub> . . . . .	.630	.602	.418
H <sub>5</sub> ' . . . . .	.615	.792	.601
H <sub>6</sub> . . . . .	.535	.927	.144
H <sub>6</sub> ' . . . . .	.553	.740	.963
H <sub>7</sub> . . . . .	.350	.619	.209
H <sub>7</sub> ' . . . . .	.332	.809	.389
H <sub>7</sub> '' . . . . .	.280	.794	.026

TABELLA II.

Confronto fra l'intensità calcolata ed osservata delle riflessioni del poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico.

Alle intensità calcolate non è stato applicato alcun fattore termico. Le riflessioni di fine tabella sono osservate sullo spettro di fibra «tilted».

$h k l$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{oss}}$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{oss}}$	$h k l$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{oss}}$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{oss}}$
1 0 0	8,51	—	8	—	6 1 0	1,40	—	35	—
1 1 0	5,81	5,83	7904	<i>f</i>	3 5 0	1,39	—	6	—
2 0 0	4,26	—	8	—	6 2 0	1,34	—	55	—
0 2 0	3,98	3,98	9528	<i>f</i>	0 6 0	1,33	—	60	—
2 1 0	3,76	3,72	3805	<i>mf</i>	1 6 0	1,31	—	36	—
1 2 0	3,61	—	138	—	5 4 0	1,29	—	5	—
2 2 0	2,91	—	16	—	$\bar{1}$ 0 1	4,49	—	78	—
3 0 0	2,84	2,84	211	<i>dd</i>	0 1 1	4,11	4,09	5276	<i>mf</i>
3 1 0	2,67	2,67	1030	<i>md</i>	1 0 1	3,93	3,93	6	7406
1 3 0	2,53	2,52	418	<i>d</i>	$\bar{1}$ 1 1	3,92		7400	
3 2 0	2,31	2,31	152	<i>dd</i>	1 1 1	3,52	3,53	1462	<i>md</i>
2 3 0	2,25	2,25	332	<i>d</i>	$\bar{2}$ 0 1	3,47	—	18	—
4 0 0	2,13	2,13	551	<i>d</i>	$\bar{2}$ 1 1	3,18	—	129	—
4 1 0	2,06	2,06	251	<i>ddd</i>	0 2 1	3,06	—	110	—
0 4 0	1,99	1,99	693	<i>d</i>	$\bar{1}$ 2 1	2,98	—	33	—
3 3 0	1,94	1,93	98	<i>ddd</i>	2 0 1	2,96	—	45	—
1 4 0			63		161	1 2 1	2,80	—	30
4 2 0	1,88	1,87	472	<i>d</i>	2 1 1	2,78	2,77	1474	<i>md</i>
2 4 0	1,80	—	3	—	$\bar{3}$ 0 1	2,63	—	68	—
5 0 0	1,70	—	9	—	$\bar{2}$ 2 1	2,61	—	311	—
5 1 0	1,67	—	10	—	$\bar{3}$ 1 1	2,50	—	32	—
4 3 0	1,66	—	79	—	2 2 1	2,38	—	119	—
3 4 0	1,63	—	48	—	0 3 1	2,32	—	395	—
5 2 0	1,57	—	8	—	3 0 1	2,29	2,29	725	1950
1 5 0	1,56	—	33	—	$\bar{1}$ 3 1	2,28		830	
2 5 0	1,49	—	25	—	1 3 1	2,20	—	83	—
4 4 0	1,45	—	135	—	3 1 1	2,20	—	126	209
5 3 0	1,43	—	9	—	$\bar{3}$ 2 1	2,19	—	35	—
6 0 0	1,42	—	48	—					

Segue: TABELLA II.

$h k l$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{oss}}$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{oss}}$	$h k l$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{oss}}$	$I_{\text{calc}}$	$I_{\text{oss}}$		
$\bar{2} 3 1$	2,11	—	14	—	$\bar{6} 0 1$	1,42	—	12	95	—	
$\bar{4} 0 1$	2,07	2,07	375	<i>dd</i>	$\bar{5} 3 1$			83			
$\bar{4} 1 1$	2,00	1,98	333	<i>d</i>	$2 5 1$	1,40	—	67	—	—	
$3 2 1$	1,98		496		1907	$\bar{3} 5 1$	1,36	—			35
$2 3 1$	1,98		268		—	$4 4 1$	1,35	—			29
$\bar{3} 3 1$	1,87	—	53	—	$\bar{6} 2 1$	1,34	—	44	—	—	
$4 0 1$	1,84	1,84	244	<i>dd</i>	$5 3 1$	1,33	—	28			
$\bar{4} 2 1$			286		574	$6 0 1$	1,31	7			117
$0 4 1$			44		—	$3 5 1$		110			
$1 4 1$	1,82	—	8	—	$6 1 1$	1,29	1,28	788	1033	<i>d</i>	
$4 1 1$	1,79	—	56	—	$\bar{5} 4 1$			245			
$1 4 1$	1,77	—	14	—	$0 6 1$	1,28	—	51	—	—	
$3 3 1$	1,73	—	135	—	$\bar{1} 6 1$	1,27	—	1			
$\bar{2} 4 1$	1,72	—	107	—	$1 6 1$	1,25	—	7			15
$\bar{5} 0 1$	1,69	—	65	—	$\bar{6} 3 1$			8			
$4 2 1$	1,67	—	181	—	$6 2 1$	1,24	—	13	66	—	
$\bar{5} 1 1$	1,65	—	154	—	$\bar{2} 6 1$			53			
$2 4 1$			47		201	—	$\bar{7} 0 1$	1,23	—	<1	—
$4 3 1$	1,63	1,63	353	<i>ddd</i>							
$\bar{3} 4 1$	1,59	—	15	—	$\bar{1} 0 2$	2,41	2,41	non calc	<i>md</i>	—	
$\bar{5} 2 1$	1,56	—	248	—	$\bar{1} 1 2$	2,30	2,29	non calc			
$5 0 1$	1,53	—	19	—	$0 1 2$	2,29		non calc			
$4 3 1$	1,51	—	3	—	$\bar{2} 0 2$	2,24	—	622	—	—	
$0 5 1$			81		84						
$5 1 1$	1,50	—	78	—	$1 0 2$	2,22	—	33	—	—	
$3 4 1$			69		349	$\bar{2} 1 2$	2,16	2,14			652
$\bar{1} 5 1$			202		—	$1 1 2$	2,14				890
$1 5 1$	1,47	—	12	—	$\bar{1} 2 2$	2,06	2,05	1197	1239	<i>d</i>	
$\bar{2} 5 1$	1,45	—	6	—	$0 2 2$	2,05		42			
$4 4 1$	1,43	—	67	—	$\bar{3} 0 2$	1,99	—	76	—	—	
$5 2 1$			16		83	$2 0 2$	1,96	—			63

Segue: TABELLA II.

<i>h k l</i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>d<sub>oss</sub></i>	<i>I<sub>calc</sub></i>	<i>I<sub>oss</sub></i>	<i>h k l</i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>d<sub>oss</sub></i>	<i>I<sub>calc</sub></i>	<i>I<sub>oss</sub></i>
$\bar{2} 2 2$	1,95	1,94	1014	<i>d</i>	$2 4 2$	1,40	—	447	—
$1 2 2$	1,94		190 1299		$4 2 2$	1,39	—	1	—
$\bar{3} 1 2$	1,93		95		$\bar{1} 5 2$	1,33	—	438	—
$2 1 2$	1,90	1,89	724	$0 5 2$	116			554	—
$\bar{3} 2 2$	1,78	1,77	110	<i>d</i>	$\bar{6} 0 2$	1,31	—	64	—
$\bar{1} 3 2$			881		1880			$\bar{5} 3 2$	
$0 3 2$	1,76	—	229	—	$\bar{4} 4 2$	1,30	—	1	—
$2 2 2$	1,76		660		$5 0 2$			77	
$\bar{1} 0 2$	1,73	1,70	5	<i>ddd</i>	$\bar{6} 1 2$	—	—	14 115	—
$\bar{2} 3 2$	1,71		86		$\bar{2} 5 2$			24	
$3 0 2$	1,70	—	1	—	$4 3 2$	1,29	—	54	—
$1 3 2$	1,70		620		$3 4 2$			1 254	
$\bar{4} 1 2$	1,69	—	331	—	$1 5 2$	—	—	199	—
$\bar{4} 1 2$	1,69		202		$5 1 2$			2	
$3 1 2$	1,67	—	129	—	$0 0 1$	1,28	—	3	—
$\bar{3} 3 2$	1,59		79		$\bar{1} 0 2$			2,41	
$\bar{4} 2 2$	1,59	—	277	—	$0 0 2$	—	—	1	—
$2 3 2$	1,58		356		$\bar{1} 1 2$			2,40	
$3 2 2$	1,58	—	236	—	$0 1 2$	2,29	—	219	<i>m</i>
$3 2 2$	1,57		—		$\bar{1} 0 2$			2,41	
$\bar{1} 4 2$	1,53	—	291	—	$0 0 2$	—	—	1	—
$0 4 2$	1,53		315		$\bar{1} 1 2$			2,30	
$\bar{5} 0 2$	1,50	—	161	—	$0 1 2$	2,29	—	50	<i>m</i>
$\bar{2} 4 2$	1,49		397		$\bar{1} 0 3$			1,62	
$4 0 2$	1,48	1,48	6	<i>dd</i>	$0 0 3$	—	—	5	—
$1 4 2$			114 921		$\bar{1} 1 3$			1,58	
$\bar{5} 1 2$	1,48	—	404	—	$\bar{2} 0 3$	—	—	13	—
$4 1 2$	1,46		20		$0 1 3$			1,57	
$\bar{4} 3 2$	1,45	—	177	—	$\bar{1} 0 4$	—	—	36	—
$3 3 2$	1,43		84		$0 0 4$			188	
$\bar{5} 2 2$	1,41	—	215	—	$\bar{2} 0 4$	1,20	1,20	8 204	<i>md</i>
$\bar{3} 4 2$			268		$\bar{1} 1 4$			8	
			53						



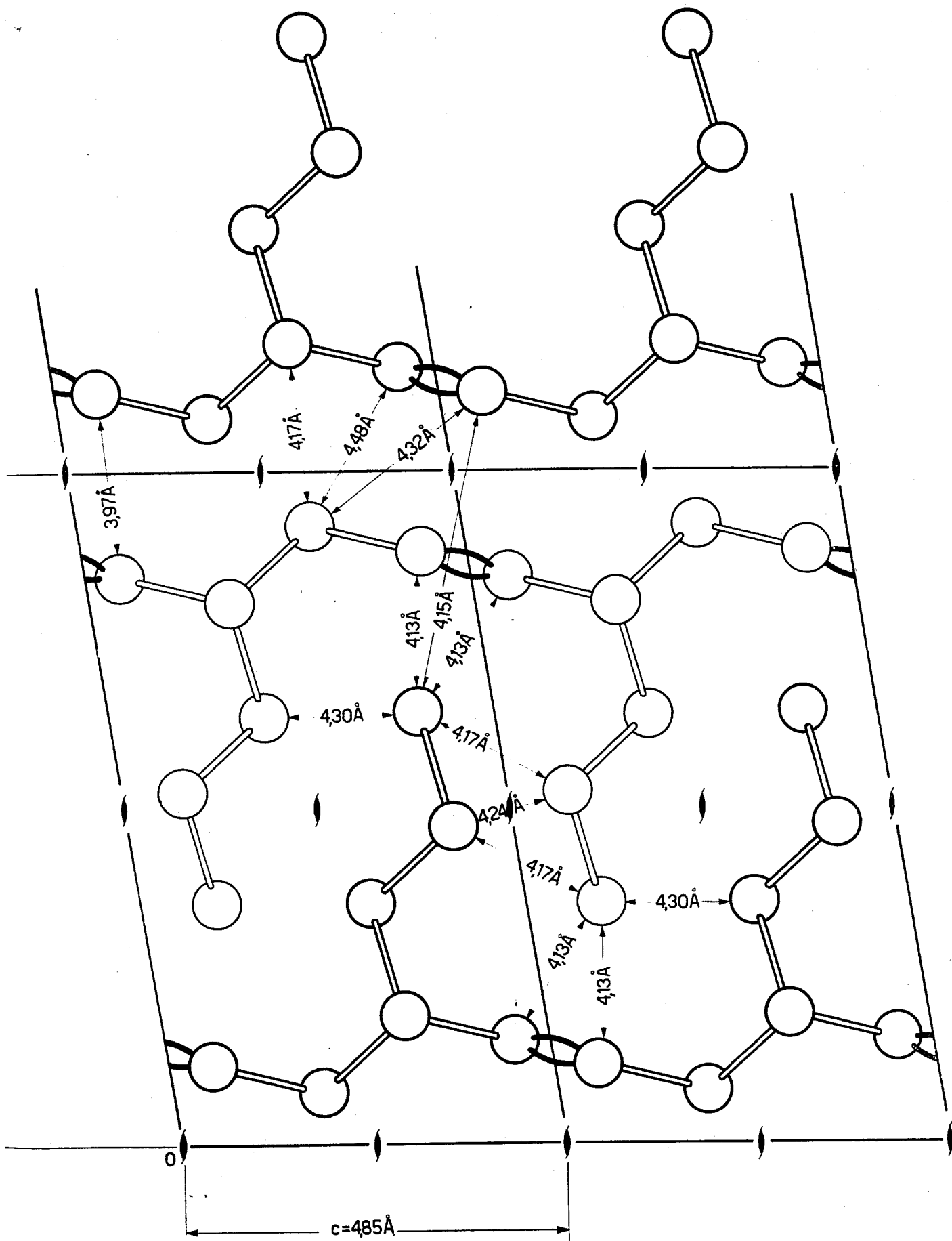


Fig. 3. - Proiezione sul piano (010) della struttura del poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico allo stato cristallino.

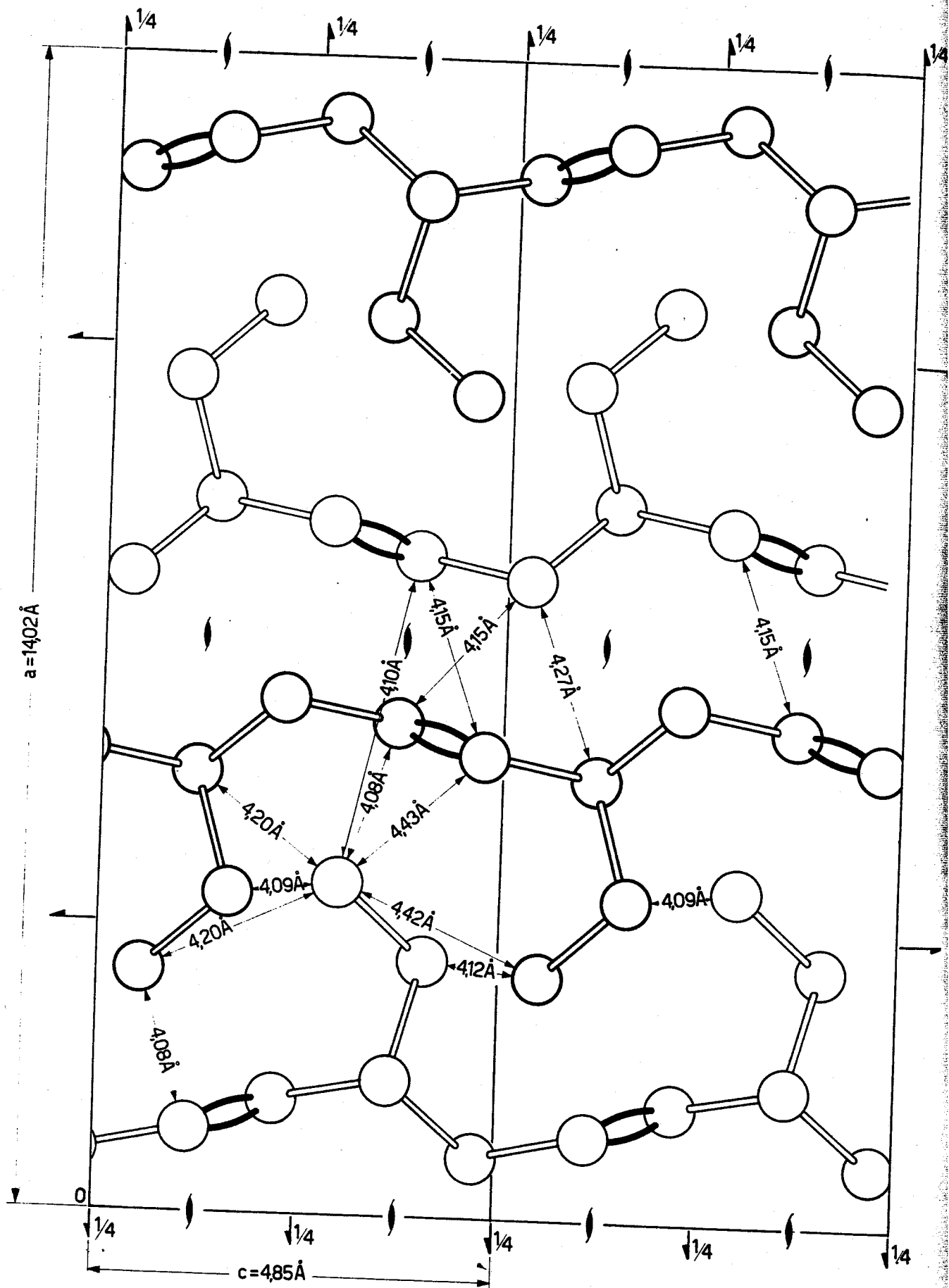


Fig. 4. - Proiezione sul piano (010) della struttura del poli-1-etilbutadiene 1,4 trans isotattico allo stato cristallino.

Una misura delle intensità delle riflessioni osservate non è stata possibile dato il non perfetto orientamento dei cristalliti e l'eccessivo valore dell'annerimento di fondo e pertanto, in Tabella II viene riportata solo una valutazione qualitativa delle intensità stesse.

In fig. 3 è riportato un modello dell'impacchettamento delle macromolecole nel piano  $a-c$ ; le distanze di Van der Waals più corte sono tutte dell'ordine di 4 Å.

#### CONSIDERAZIONI STRUTTURALI.

È interessante a questo punto confrontare la struttura trovata per il poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico con quella del poli-1-etil-butadiene 1,4 trans isotattico [2].

L'analogia allo stato cristallino, fra le conformazioni delle macromolecole del poli-1-propil-butadiene e del poli-1-etil-butadiene 1,4 trans isotattici si riflette anche sulla loro struttura cristallina.

Come già nel caso del poli-1-etil-butadiene 1,4 trans isotattico anche la cella elementare del poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico contiene solo macromolecole isomorfe.

Il polimero da noi esaminato non presenta attività ottica ed è perciò costituito da un eguale quantità di cristalliti destri e sinistri. Inoltre, come già per il poli-1-etil-butadiene 1,4 trans isotattico, la struttura cristallina non dovrebbe variare qualora si potesse ottenere mediante meccanismi di sintesi asimmetrica, un poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico otticamente attivo. È interessante osservare come le condizioni di impacchettamento delle macromolecole nei cristalli, nel caso dei due polimeri succitati, siano molto simili (fig. 3 e fig. 4). Il gruppo spaziale  $P 2_1$ , nel quale cristallizza il poli-1-propil-butadiene 1,4 trans isotattico è in effetti un sottogruppo del gruppo spaziale  $P 2_1 2_1 2_1$  relativo al poli-1-etil-butadiene 1,4 trans isotattico. Gli assi  $b$  delle due celle elementari sono equivalenti sia per quanto riguarda la loro lunghezza (8,02 Å per il poli-1-etil-butadiene, 7,95 Å per il poli-1-propil-butadiene) sia per quanto riguarda l'elemento di simmetria corrente parallelamente a questa direzione. La sistemazione relativa delle macromolecole attorno a questo elemento di simmetria, che è un asse binario elicogiro, risulta estremamente simile nei due casi e molti dei contatti di van der Waals che si realizzano sono del tutto equivalenti.

Desideriamo ringraziare il Centro di Calcolo Scientifico della Divisione Impianti e Studi della Soc. Montecatini, che ha provveduto alla esecuzione di tutti i calcoli inerenti a questo lavoro.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA e F. DANUSSO, « J. Polymer Sci. » 34, 3 (1959).
- [2] G. PEREGO e I. W. BASSI, « Die Makromol. Chemie », 61, 198 (1963).
- [3] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, F. CIAMPELLI, « J. Polymer Sci. », 51, 463 (1961).

- [4] G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, « J. Polymer Sci., Polymer Letters », *1*, 67 (1963).
- [5] G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, « Die Makromol. Chemie », *51*, 229 (1962).
- [6] *Intern. Tables of Ray Crystallography*, vol. 1; The Int. Union of Crystallography, Birmingham (1952).
- [7] G. NATTA e P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », Suppl. *15*, 32 (1960).
- [8] H. A. STUART, « Die Physik der Hochpolymeren », *1*, Springer Verlag, Berlin 1952, p. 160 e p. 172.
- [9] H. A. STUART, « Die Physik der Hochpolymeren », *1*, Springer Verlag, Berlin 1952, p. 97.