

39 405

437

ATTI  
DELLA  
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLXI

1964

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXVI, 1° sem., fasc. 4 - Aprile 1964



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1964

# ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

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

Serie VIII, vol. XXXVI, fasc. 4. - Aprile 1964

---

**Chimica macromolecolare.** — *Determinazione della struttura cristallina del copolimero alternato etilene-ciclopentene* (\*). Nota di GIULIO NATTA, GIUSEPPE ALLEGRA, IVANO WALTER BASSI, PAOLO CORRADINI e PAOLO GANIS, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente [1] sono stati comunicati alcuni dati preliminari relativi alla struttura dei copolimeri alternati cristallini etilene-ciclopentene ed etilene-2-butene-cis preparati per la prima volta presso il Politecnico di Milano da G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori e A. Zambelli [2]. Successivamente sono stati riportati i risultati dettagliati di una analisi roentgenografica del copolimero alternato etilene-2-butene-cis [3]. A tale copolimero è stato possibile assegnare una configurazione eritro-isotattica della catena.

Desideriamo riferire in questa Nota sui risultati di una analoga indagine roentgenografica eseguita sul copolimero alternato cristallino etilene-ciclopentene.

I risultati ottenuti permettono di assegnare anche alla catena di questo copolimero una conformazione  $A_3 B A_3 C$  (secondo la terminologia di Bunn [4]) e sono fortemente indicativi di un ordinamento configurazionale di tipo eritro-diisotattico.

(\*) Lavoro eseguito presso il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole - Sez. I (Milano) e Sez. VII (Napoli).

(\*\*) Nella seduta dell'11 aprile 1964.

## DATI SPERIMENTALI.

Abbiamo esaminato un campione di copolimero ottenuto per estrazione con *n*-eptano da un prodotto preparato come descritto in [2]. Lo spettro di diffrazione ai raggi X registrato con un contatore di Geiger è mostrato nella fig. 1 ed è tipico di un prodotto polimerico cristallino.

Fibre orientate sono state tirate da filamenti estrusi a caldo. Il periodo di identità misurato dallo spettro di fibra è  $c = 9,00 \pm 0,15 \text{ \AA}$ .

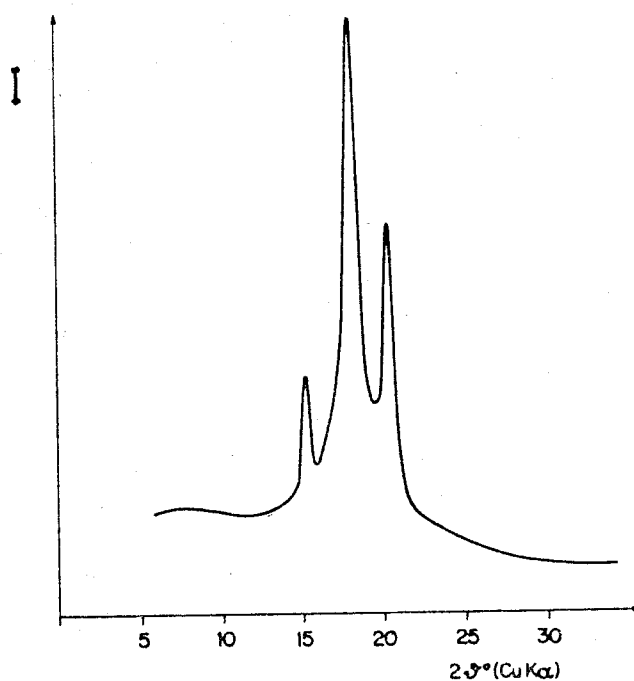


Fig. 1. - Spettro di polveri del copolimero etilene-ciclopentene registrato con contatore Geiger (Cu—K $\alpha$ ).

La ricostruzione del reticolo reciproco è stata fatta con metodi standard [5]. Si possono dare indici a tutte le riflessioni equatoriali sulla base di un reticolo reciproco di assi, tra loro ortogonali:

$$a^* = \frac{1}{8,76 \pm 0,15} \text{ \AA}^{-1} \quad b^* = \frac{1}{8,05 \pm 0,15} \text{ \AA}^{-1};$$

nel volume

$$V = \frac{c}{a^* b^*} = 635 \text{ \AA}^3$$

sono contenute 4 unità di ciclopentene e 4 unità di etilene. La densità calcolata è  $1,00 \text{ g/cm}^3$ .

Si possono dare indici alle riflessioni  $h k 1$ ,  $h k 2$  ed  $h k 3$  con assi reciproci tutti ortogonali tra loro.

Sull'equatore e sugli altri strati non si osservano riflessi con  $h + k = 2n + 1$ .

Ciò è fortemente indicativo di un reticolo ortorombico centrato sulla faccia C di assi  $a = 8,76 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,05 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,00 \pm 0,15 \text{ \AA}$ .

Dato che in un reticolo di tale tipo sono presenti o 8 o 16 posizioni generali, appare evidente che (i) la conformazione molecolare contiene due elementi di simmetria del gruppo spaziale oppure (ii) la struttura è di tipo statistico.

Strutture statisticamente disordinate sono state già osservate in altri polimeri [6].

Posponiamo l'assegnamento del gruppo spaziale ad un'analisi delle possibili conformazioni della catena.

#### CONFORMAZIONE DELLA CATENA.

La presenza di una forte riflessione meridionale corrispondentemente ad una distanza reticolare di  $2,25 \text{ \AA}$ , conferma la presenza, già indicata dalla centratura della faccia C, di due unità etileniche e due unità ciclopenteniche lungo l'asse della fibra  $c$ .

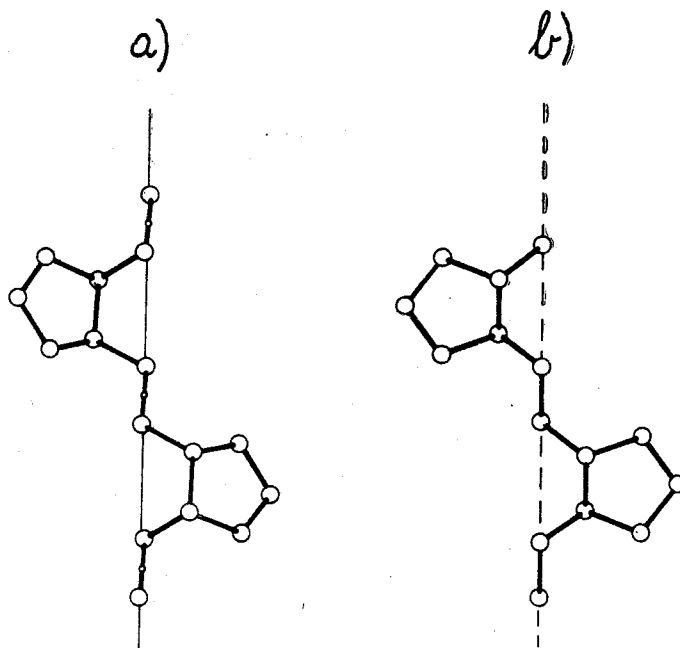


Fig. 2. - Possibili modelli molecolari del copolimero etilene-ciclopentene aventi conformazione  $A_3 B A_3 C$ .

a) eritro-isotattico; b) treo-sindiotattico.

Questo dato è in accordo con una conformazione della catena del tipo  $A_3 B A_3 C$  già osservata per l'analogo copolimero etilene-2-butene-cis.

Questa conformazione della catena principale corrisponde ad una successione di unità strutturali enantiomorfe.

Conseguentemente abbiamo preso in considerazione due configurazioni, per quanto riguarda la tassa relativa di successive unità ciclopentaniche: una successione di unità strutturali enantiomorfe isocline corrisponde ad un

polimero sindiotattico, una successione di unità enantiomorfe anticline corrisponde ad un polimero isotattico.

Un'analisi qualitativa dell'intensità diffratta ed elementari considerazioni relative all'ingombro sterico di un anello ciclopentanico nei riguardi di una catena di conformazione  $A_3 B A_3 C$ , permettono di concludere che l'anello ciclopentanico è unito agli atomi della catena  $A_3 B A_3 C$  più lontani dell'asse della catena stessa (secondo uno dei due modelli riportati nella fig. 2).

Questi sono: un modello di simmetria  $ti$  (fig. 2 *a*), nel caso che la configurazione del polimero sia eritro-isotattica e un modello di simmetria  $tc$  nel caso che il polimero sia treo-sindiotattico (fig. 2 *b*).

Per la conformazione dell'anello ciclopentanico, abbiamo scelto quella di simmetria  $C_2$  che consente di fare più largo possibile l'angolo di rotazione interna dell'anello relativo al legame che fa parte contemporaneamente della catena e dell'anello stesso [7].

Tutti questi modelli corrispondono ad accettabili valori dell'energia conformazionale interna calcolata [8].

Per analogia col caso del copolimero etilene-2-butene-cis, sembra « a priori » più probabile il modello di simmetria  $ti$  corrispondente ad un polimero eritro-isotattico.

I modelli provati nei calcoli di tentativo sono stati costruiti per successioni di angoli di rotazione interna lungo la catena del tipo  $\dots 180^\circ, 180^\circ, 180^\circ, \sigma, 180^\circ, 180^\circ, 180^\circ, -\sigma, \dots$  facendo variare  $\sigma$  e corrispondentemente gli angoli di valenza (supposti tutti eguali, come pure le lunghezze di legame) lungo la catena. Per il modello  $ti$ , tuttavia,  $\sigma$  non può essere assunto molto superiore a  $\sim 25^\circ$ , né, per il modello  $tc$ , molto inferiore a  $\sim 95^\circ$  per non indurre nell'anello ciclopentanico angoli di valenza troppo piccoli.

Nella molecola di ciclopentano il più grande angolo di rotazione interna è di  $\pm 25^\circ$  e gli angoli di valenza  $\widehat{C\hat{C}C} > 107^\circ$ , secondo J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer e R. Spitzer [7].

#### STRUTTURA CRISTALLINA.

Abbiamo ritenuto di prendere in esame dapprima i gruppi spaziali centrati sulla faccia  $C$  (*i*) che contenessero gli elementi di simmetria propri dei modelli conformazionali presi in considerazione (centro di simmetria o piano di simmetria con traslazione) e (*ii*) per i quali una eventuale vicarianza statistica delle macromolecole avvenisse con atomi ripetuti pressapoco nelle stesse posizioni degli atomi delle macromolecole vicariate. Sotto queste condizioni, unico gruppo spaziale possibile risulta per tutti e due i modelli il  $C m c m$  (o il  $C m c 2_1$ , per i soli modelli con simmetria  $tc$ ). Se l'estinzione osservata dei riflessi  $h k l$  con  $h + k = 2n + 1$  è dovuta soltanto a pseudocentratura, un gruppo spaziale possibile è anche il  $P b c n$ .

I gruppi spaziali  $Pbcn$  e  $Cm c 2_1$  sono sottogruppi di  $Cmcm$ . Il gruppo spaziale  $Cm c 2_1$  appare per lo meno improbabile se la catena ha simmetria  $ti$  dato che manca di centro di simmetria.

Comunque i riflessi equatoriali si calcolano in modo uguale per quanto riguarda i gruppi spaziali  $Cmcm$ ,  $Cm c 2_1$ ,  $Pbcn$ .

Un primo esame delle intensità e dei possibili modi di impacchettamento porta alla conclusione che gli assi delle macromolecole devono essere centrati in  $0,0$  e  $1/2, 1/2$  con la dimensione equatoriale di massimo ingombro press'a poco orientata lungo l'asse  $b$  (riflesso 200 forte, riflesso 020 debole).

Calcoli di tentativo sono stati eseguiti sia per il modello  $tc$  che per il modello  $ti$  per diversi orientamenti  $\varphi$  (fig. 3) delle macromolecole nel reti-

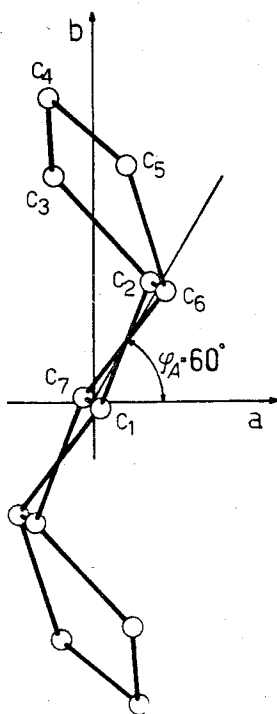


Fig. 3. - Orientamento della macromolecola del copolimero etilene-ciclopentene di configurazione eritro-isotattica, rispetto agli assi  $a$  e  $b$  della cella cristallina.

colo, per diversi angoli di rotazione interna  $\sigma$  e corrispondenti angoli di valenza  $\psi$ .

Data la presenza di una vicarianza statistica delle macromolecole, la distribuzione degli atomi e quindi i risultati dei calcoli non differiscono di molto nel caso che la configurazione sia treo-sindiotattica o eritro-isotattica.

Sensibilmente migliore è risultato tuttavia l'accordo per un modello eritro-isotattico della catena ( $\varphi = 60^\circ$ ,  $\sigma = 25^\circ$ ,  $\psi = 116^\circ$ ) (Tabella I).

I risultati di un calcolo completo, eseguito per il modello eritro-isotattico, in buon accordo con i dati sperimentali, sono riportati in Tabella II; le coordinate usate sono date nella Tabella III.

Non si è tentato di raffinare ulteriormente la struttura dato lo scarso numero di riflessi.

TABELLA I.

Confronto tra fattori di struttura calcolati e osservati per le sole riflessioni  $h k 0$  per un modello eritro-isotattico ( $\varphi = 60^\circ$ ,  $\sigma = 25^\circ$ ,  $\psi = 116^\circ$ ) ed un modello treo-sindiotattico ( $\sigma = 80^\circ$ ,  $\psi = 112^\circ$ ) ( $B = 14 \text{ \AA}^2$ ).

$h k 0$	I	MODELLO ERITRO-ISOTATTICO $F_c^{(*)}$	MODELLO TREO-SINDIOTATTICO $F_c^{(*)}$
1 1 0	$f$	34	28
2 0 0	$ff$	69	85
0 2 0	—	3	12
2 2 0	$d$	6	4
3 1 0	$dd$	9	6
1 3 0	$m$	19	16
4 0 0	$dd$	11	44
0 4 0			
3 3 0	$d$	16	6
4 2 0			
2 4 0	—	3	—
5 1 0	—	2	1
1 5 0	—	2	—
4 4 0	—	7	1
5 3 0			
6 0 0	—	—	—
3 5 0	—	1	2
6 2 0	—	3	—

(\*)  $L'F_c$  delle riflessioni  $h 0 0$  e  $0 k 0$  è stato diviso per  $\sqrt{2}$ .

Anche una distinzione tra i gruppi spaziali  $Pbcn$  e  $Cmcm$  non è possibile, per l'analogia di posizioni che gli atomi assumono statisticamente nelle due strutture, e dato che i riflessi osservati si calcolano nello stesso modo per i due gruppi spaziali, ed i riflessi non osservati o si calcolano deboli ( $Pbcn$ ) o sono estinti sistematicamente ( $Cmcm$ ).

TABELLA II.

Confronto tra fattori di struttura calcolati (secondo il gruppo spaziale  $Cmcm$ )  
e osservati per il copolimero etilene-ciclopentene (\*).

	I	$F_c$		I	$F_c$
1 1 0	<i>f</i>	34	0 0 2	<i>mf</i>	6
2 0 0	<i>ff</i>	69	1 1 2	<i>mf</i>	15
0 2 0	—	3	2 0 2	—	2
2 2 0	<i>d</i>	6	0 2 2	<i>d</i>	4
3 1 0	<i>dd</i>	9	2 2 2	<i>dd</i>	5
1 3 0	<i>m</i>	19	3 1 2	<i>dd</i>	9
4 0 0	<i>dd</i>	11	1 3 2	<i>m</i>	13
0 4 0			4 0 2	—	5
3 3 0	<i>d</i>	16	0 4 2		
4 2 0			3 3 2	<i>dd</i>	8
2 4 0	—	3	4 2 2		
5 1 0	—	2	2 4 2	<i>ddd</i>	5
1 5 0	—	2	1 1 3	<i>md</i>	11
4 4 0	—	7	0 2 3	( <i>dd</i> )	2
5 3 0	—	—	2 2 3	—	3
6 0 0	—	—	3 1 3	( <i>d</i> )	3
3 5 0	—	1	1 3 3	( <i>d</i> )	7
6 2 0	—	3	0 4 3		
1 1 1	<i>ff</i>	53	3 3 3	( <i>dd</i> )	3
0 2 1	—	2	4 2 3		
2 2 1	—	7	0 0 4	<i>f</i>	16
3 1 1	( <i>ddd</i> )	8	1 1 4	<i>mf</i>	11
1 3 1	( <i>ddd</i> )	7	2 0 4	<i>md</i>	7
0 4 1			0 2 4	—	3
3 3 1	( <i>dd</i> )	5	2 2 4	—	2
4 2 1			3 1 4	—	1
2 4 1	—	—	1 3 4	( <i>d</i> )	3

(\*)  $L'F_c$  delle riflessioni  $h00, 0k0, h0l, 0kl$  è stato diviso per  $\sqrt{2}$ .



TABELLA III.

*Coordinate atomiche frazionali.*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C <sub>1</sub> . . . . .	010	—006	085	H <sub>3</sub> . . . . .	—158	236	108
C <sub>2</sub> . . . . .	070	155	165	H <sub>3'</sub> . . . . .	—011	365	034
C <sub>3</sub> . . . . .	—047	293	131	H <sub>4</sub> . . . . .	—010	519	257
C <sub>4</sub> . . . . .	—055	396	281	H <sub>4'</sub> . . . . .	—175	408	320
C <sub>5</sub> . . . . .	039	309	406	H <sub>5</sub> . . . . .	146	378	429
C <sub>6</sub> . . . . .	089	141	335	H <sub>5'</sub> . . . . .	—024	291	509
C <sub>7</sub> . . . . .	—010	006	415	H <sub>6</sub> . . . . .	207	103	359
H <sub>1</sub> . . . . .	—101	—038	163	H <sub>7</sub> . . . . .	017	—110	366
H <sub>1'</sub> . . . . .	093	—103	108	H <sub>7'</sub> . . . . .	—133	043	391
H <sub>2</sub> . . . . .	177	183	112				

*N.B.* - La nomenclatura degli atomi di carbonio corrisponde a quella indicata in fig. 3. Gli atomi di idrogeno sono contrassegnati da indici che corrispondono agli atomi di carbonio a cui essi sono legati.

Riteniamo, per l'analogia col copolimero etilene-2-butene-cis, per il fatto che ci si sarebbe aspettato un allungamento del periodo di identità per un modello treo-sindiotattico (il copolimero etilene-2-butene-cis ha un periodo di identità di 9,15 Å con  $\sigma = 60^\circ$ , mentre se il copolimero alternato etilene-ciclopentene fosse treo-sindiotattico ci si aspetterebbe  $\sigma > 95^\circ$  con un allungamento del periodo di identità) e per il miglior accordo dei calcoli, che una struttura erito-isotattica sia senz'altro da preferire.

#### DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

Nella Tabella IV sono forniti i valori delle distanze intermolecolari di maggior contatto.

Esse appaiono ragionevoli e giustificano la possibilità di una vicarianza statistica.

Una discussione sulla maggiore o minore casualità di tale vicarianza e quindi su una eventuale correlazione tra i posizionamenti relativi di macromolecole vicine non risulta possibile, a differenza di quanto avviene nella gomma naturale [6], proprio a causa del fatto che i contatti tra macromolecole ripetute in orientamenti reciproci diversi risultano sempre buoni.

TABELLA IV.

*Distanze di contatto significative.*

$C_4 - C'_5$ . . . . .	3,64 Å	$C_5 - H'_5$ . . . . .	3,25 Å
$C_5 - C'_5$ . . . . .	3,56 Å	$H_4' - H'_5$ . . . . .	2,86 Å
$C_4 - H'_5$ . . . . .	3,20 Å	$H_4 - H'_5$ . . . . .	2,54 Å
$C_4 - H'_5'$ . . . . .	3,29 Å	$H_5' - H'_5'$ . . . . .	2,89 Å
$C_5 - H'_5$ . . . . .	3,31 Å	$H_5 - H'_5$ . . . . .	2,89 Å

*N.B.* - Gli atomi di carbonio e di idrogeno aventi simbolo caratterizzato da un apice appartengono a macromolecole adiacenti a quella di riferimento.

La possibilità di una vicarianza statistica di macromolecole correlate nello stesso sito da un piano di simmetria con traslazione per il gruppo spaziale  $Pbcn$  è illustrata nella fig. 4.

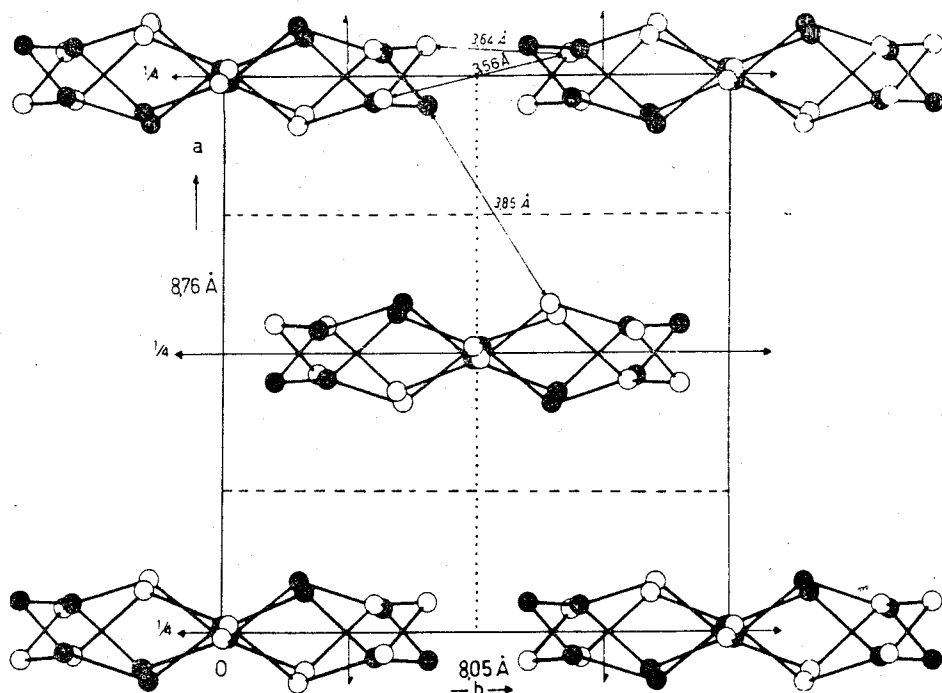


Fig. 4. - Modello di impacchettamento del copolimero etilene-ciclopentene secondo il gruppo spaziale  $Pbcn$  (omessi gli atomi di idrogeno).

Gli atomi anneriti appartengono all'unità strutturale ripetuta, quasi nello stesso sito, dal piano di simmetria con traslazione  $c$ .

Nel gruppo spaziale  $Cmcm$  si aggiunge, rispetto al  $Pbcn$ , un piano di simmetria perpendicolare all'asse della catena, e passante per l'anello ciclopentanoico.

La fig. 5 illustra l'analogo ingombro che presenta una macromolecola di configurazione *ti*, nei quattro orientamenti possibili nello stesso sito per il gruppo spaziale  $Cmcm$ .

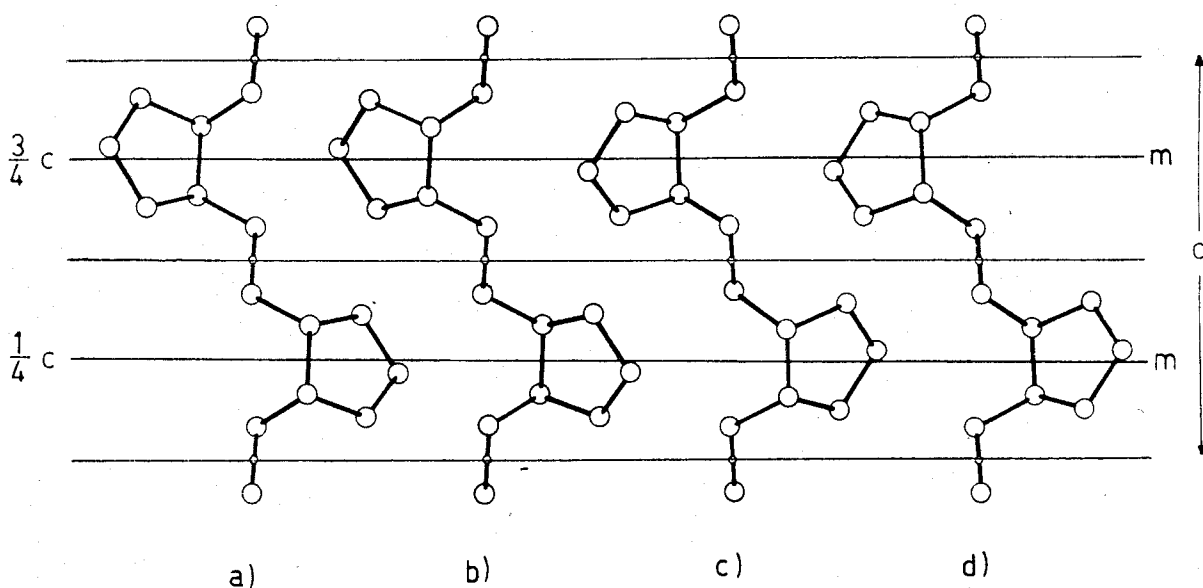


Fig. 5. - La figura rappresenta l'analogo ingombro che presenta una macromolecola di configurazione *ti* nei quattro orientamenti possibili nello stesso sito.

*a) + d) o b) + c)* sono vicariati dal gruppo spaziale  $Pbcn$ .

*a) + b) + c) + d)* sono vicariati dal gruppo spaziale  $Cmcm$ .

#### CONCLUSIONE.

È stata eseguita una indagine strutturale per via roentgenografica del copolimero alternato cristallino etilene-ciclopentene.

Le costanti della cella elementare sono:  $a = 8,76 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,05 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,00 \pm 0,15 \text{ \AA}$ . Il gruppo spaziale è  $Pbcn$  o  $Cmcm$  e la struttura è di tipo statistico. La catena risulta avere una conformazione  $A_3 B A_3 C$ , come era stato trovato per il copolimero etilene-2-butene-cis. L'assegnamento configurazionale probabile è quello di una struttura eritro-isotattica.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, G. ALLEGRA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, P. GANIS, « Makrom. Chemie », 58, 242 (1962).
- [2] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, « Makrom. Chemie », 54, 95 (1962).
- [3] P. CORRADINI, P. GANIS, « Makrom. Chemie », 62, 97 (1963).
- [4] C. W. BUNN, « Proc. Roy. Soc. (London) », A 180, 67 (1942).
- [5] C. W. BUNN, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford 1961, p. 88.
- [6] G. NATTA, P. CORRADINI, « Suppl. Nuovo Cimento », XV, 40 (1960); S. C. NYBURG, « Acta Cryst. », 7, 385 (1954); C. W. BUNN, « Proc. Roy. Soc. (London) », A 180, 40 (1942).
- [7] J. E. KILPATRICK, K. S. PITZER, R. SPITZER, « J. Am. Chem. Soc. », 69, 2483 (1947).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Makrom. Chemie », 39, 238 (1960) e « J. Polym. Sci. », 58, 1191 (1962).