

**Chimica.** — *Struttura della catena del polipropilenoossido cristallino* (\*). Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI e GINO DALL'ASTA, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

In precedenti Note presentate a questa Accademia, erano stati definiti come polimeri isotattici, i polimeri vinilici lineari a concatenamento testa-coda nei quali sequenze di atomi di carbonio terziario posseggono la stessa configurazione sterica (2).

Tali polimeri presentano allo stato cristallino struttura elicoidale caratterizzata dall'equivalenza degli atomi di carbonio terziario.

È stato possibile dimostrare che l'asse elicogiro lungo cui si ripetono le unità monomeriche può assumere, a seconda dell'ingombro del sostituente laterale, una simmetria ternaria (polipropilene, polistirolo, modificazione stabile del polibutilene), oppure una simmetria quaternaria (poli-3-metilbutene-1) corrispondenti rispettivamente a 3 o 4 unità monomeriche per passo. Inoltre, per il poli-4-metil pentene-1 ed il poli-4-metil esene-1 sono state trovate delle spirali contenenti 3,5 unità monomeriche per passo e perciò periodi di identità corrispondenti a 7 unità monomeriche (2).

(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(\*\*) Nella seduta del 14 aprile 1956.

(1) G. NATTA, « Atti Acc. Naz. Lincei », Memorie, ser. VIII, vol. IV, Sez. II, fasc. 4, 61 (1955).

(2) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, 397 (1955); G. NATTA P. CORRADINI, e I. W. BASSI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, 404 (1955); P. CORRADINI e I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 6, 453 (1955).

Recentemente è stato pubblicato da Price <sup>(3)</sup> un lavoro sulla sintesi del polipropilenossido cristallino, ottenuto per polimerizzazione di monomeri otticamente attivi.

Per polimerizzazione invece del monomero racemico si ottiene, a meno di non usare particolari catalizzatori, un polimero amorfo basso fondente.

In particolari condizioni di polimerizzazione del monomero racemico, è stato ottenuto invece un polimero otticamente inattivo, che ha la stessa temperatura di fusione di quello ottenuto dal monomero otticamente attivo.

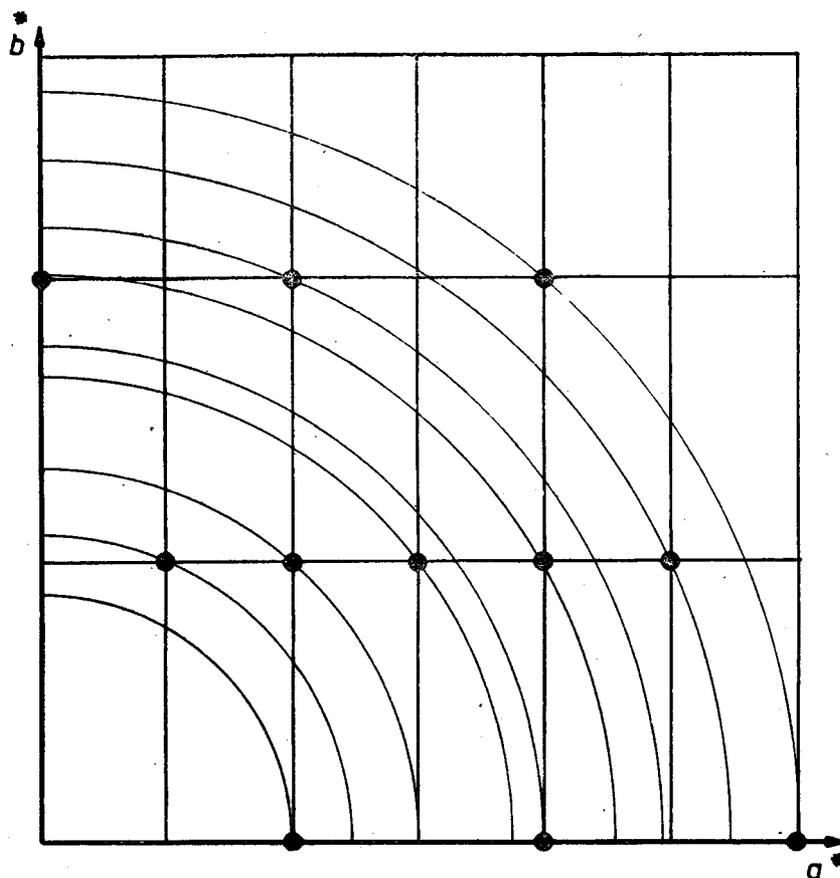


Fig. 1. - Ricostruzione del reticolo reciproco (sul piano equatoriale) di un cristallo di polipropilenossido.

Nel polipropilenossido cristallino gli atomi di carbonio terziario di ogni singola catena debbono possedere tutti la stessa configurazione sterica, ed infatti il polimero cristallino ottenuto dal monomero otticamente attivo, risulta pure otticamente attivo. Si deve però ritenere, date le analogie delle sue proprietà fisiche con quelle del polimero cristallino otticamente inattivo, che quest'ultimo sia costituito da una miscela racemica di macromolecole, ciascuna costituita da unità monomeriche o tutte levo o tutte destro.

(3) C. C. PRICE, M. OSGAN, R. E. HUGHES e C. SHAMBELAN, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 690 (1956).

Per stabilire se il polimero cristallino del polipropilenoossido presenti analogie con la struttura dei polimeri isotattici, abbiamo esaminato coi raggi X il polimero da noi preparato secondo il procedimento di Price e della Dow Chem. Comp. (4). Tale polimero è stato estruso sotto forma di filamenti e successivamente stirato a freddo.

Esso fornisce un fotogramma di fibra con linee nette da cui si calcola un periodo di identità di  $7,16 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Tale valore praticamente coincide con

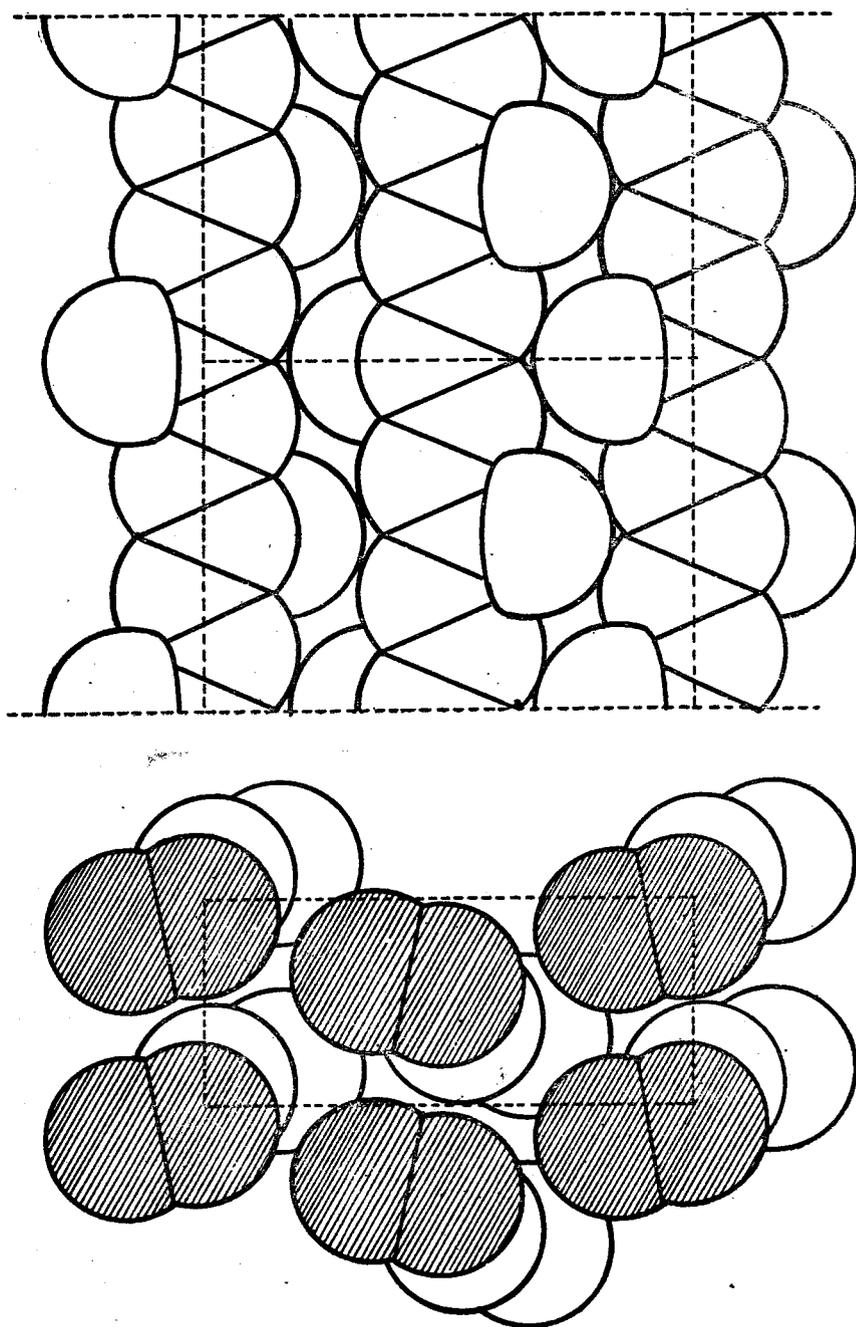
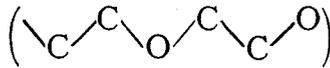


Fig. 2. - Disposizione delle molecole del polipropilenoossido cristallino in proiezione sui piani  $a-b$  e  $a-c$ .

(4) M. E. PRUITT e J. M. BAGGET, U.S. Pat. 2.706.181 (12 aprile 1955).

quello (7,18 Å) che si calcola per una catena planare () assumendo i normali angoli di valenza (109° 30') e distanze di legame (C—O 1,43 Å, C—C 1,54 Å) e pertanto si può ritenere che la catena del polipropilenoossido sia planare, come aveva proposto Price. Nella figura 1 è mostrata una ricostruzione del reticolo reciproco (sul piano equatoriale) di un cristallo del polimero.

La cella elementare risulta ortorombica con  $a = 10,52 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,67 \text{ \AA}$ ; da cui si calcola una densità di 1,096 in accordo con quella sperimentale (1,05). Nella cella sono contenute due catene approssimativamente centrate (come si può desumere dalla debolezza dei riflessi  $h k 0$  con  $h + k = 2n + 1$ ) in  $0, 0, z$  ed in  $1/2, 1/2, z$  in maniera analoga a quelle del polietilene cristallino.

Nella figura 2 è mostrata la disposizione delle molecole in proiezione sui piani  $a-b$  e  $a-c$  che ha dato il miglior accordo tra fattori di struttura calcolati ed intensità sperimentali (tabella I).

TABELLA I.

$h k l$	$\text{sen } \vartheta/\lambda$	$d_{\text{sp.}} (\text{Å})$	Int. Sper.	$(n F^2) \text{ Calc.}$
1 0 0	—	—	—	0
2 0 0	.095	5,25	<i>f</i>	142
0 1 0	—	—	—	0
1 1 0	.117	4,26	<i>ff</i>	310
3 0 0	—	—	—	0
2 1 0	.144	3,47	<i>d</i>	29
3 1 0	.179	2,80	<i>m</i>	85
4 0 0	.192	2,61	<i>m</i>	43
0 2 0, 4 1 0	.218	2,29	<i>dd</i>	23
1 2 0	—	—	—	16
5 0 0	—	—	—	0
2 2 0	.236	2,12	<i>d</i>	39
3 2 0	—	—	—	10
5 1 0	.262	1,91	<i>d</i>	71
6 0 0, 4 2 0	.287	1,74	<i>d</i>	88

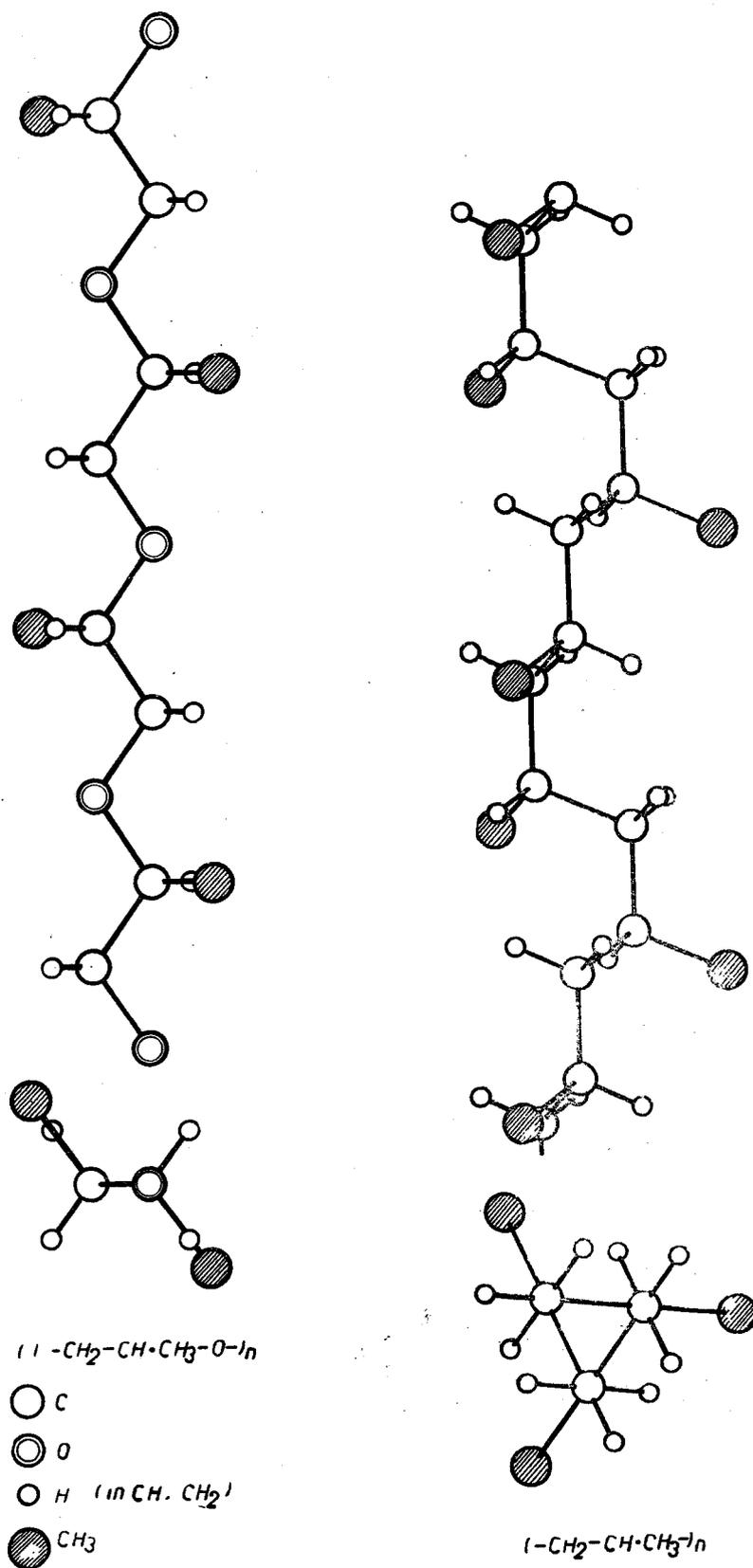


Fig. 3. - Confronto della struttura delle catene allo stato cristallino del polipropilene ossido e del polipropilene isotattico.

Tutte le distanze interatomiche risultano superiori a  $4,0 \text{ \AA}$ . Poiché le molecole si ripetono geometricamente (avendo tutti gli atomi di carbonio lungo una catena la medesima configurazione sterica) lungo un asse binario elicogiro, e cadono coi loro assi all'incirca in  $0, 0, z$  ed in  $1/2, -1/2, z$ , i gruppi spaziali possibili sono il  $Pna$  ed il  $P2_1 2_1 2_1$ . Essi differiscono, nei riguardi della disposizione delle molecole, per il fatto che l'uno consente solo l'esistenza in  $1/2, 1/2, z$  di molecole enantiomorfe rispetto a quelle che sono in  $0, 0, z$  (struttura caratteristica di un composto racemico) mentre l'altro consente solo l'esistenza di molecole nella cella o tutte destre o tutte levogire. L'uno può essere derivato dall'altro scambiando semplicemente in una delle due catene, fermi restando tutti gli altri atomi, il gruppo  $\text{CH}_2$  con l'ossigeno. Le estinzioni osservate sono in accordo con entrambi i gruppi spaziali, e c'è da attendersi che i riflessi  $hkl$  abbiano intensità non molto diverse nei due gruppi spaziali.

Notevoli sono le analogie del prodotto da noi esaminato con la fibroina della seta, la cui struttura è stata studiata da numerosi Autori ed infine risolta da Pauling <sup>(5)</sup>.

La struttura che abbiamo attribuito al polipropilenossido è confrontata nella figura 3 con quella del polipropilene isotattico. Le due catene differiscono dal punto di vista chimico perché i gruppi successivi  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  sono in un caso (polipropilene) direttamente uniti nella catena, nell'altro caso sono intercalati da un atomo di ossigeno (fig. 3).

La forma geometrica della catena allo stato solido risente della diversa distanza esistente tra i successivi atomi di carbonio asimmetrico. Nel caso del polipropilenossido il maggiore allontanamento dei gruppi laterali consente una struttura planare che è impedita per ragioni steriche nel caso del polipropilene.

Mentre quindi per quest'ultimo l'equivalenza strutturale degli atomi di carbonio terziario viene a realizzarsi intorno ad un asse ternario elicogiro, nel caso invece del polipropilenossido, tale equivalenza è già possibile con una struttura corrispondente ad una catena principale planare, che si ripete intorno ad un asse binario elicogiro.

Ciò conferma il fatto già previsto da Pauling, che le catene dei polimeri, che contengono atomi di carbonio asimmetrico equivalenti, debbono assumere allo stato cristallino forme elicoidali.

(5) « Scientific American », vol. 191, n. 1 p. 51 (luglio 1954).