

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

68. Jahrgang / Nr. 19, 1956 / Seite 615-616

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“ · Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße

SONDERDRUCK

Über die Kristallstrukturen des 1,4-cis-Polybutadiens und des 1,4-cis-Polyisoprens

Von Prof. Dr. G. NATTA und Dr. P. CORRADINI, Mailand
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico

Wir beschrieben bereits die Strukturen von drei stereoisomeren Polymeren des Butadiens, die des Isomeren mit 1,4-trans- und die der beiden mit 1,2-Verkettung, wovon eines isotaktische und das andere syndiotaktische Struktur besitzt¹⁾. Sie wurden mit Katalysatoren jeweils verschiedener stereospezifischer Aktivität erhalten, die durch Einwirkung von Metallalkylen auf Verbindungen von Zwischenschalenelementen hergestellt wurden. Die Katalysatoren reagieren nach einem Reaktionsmechanismus, dem wir anionischen Charakter zuschreiben.

Wir beschreiben nunmehr die Struktur des Polybutadiens mit 1,4-cis-Verkettung.

Die Polymeren des Butadiens, die auf Grund von Infrarotmessungen als sehr reich an 1,4-cis-Gruppierungen erscheinen, zeigen eine tiefere Schmelztemperatur und eine größere Beweglichkeit der Polymerenkette als die anderen kristallinen Stereoisomeren.

Fäden, die um 300-400% gedehnt und auf -30°C abgekühlt worden waren, lieferten sehr scharfe charakteristische Faserphotogramme mit zahlreichen Reflexen (etwa 50; vgl. Tab. 1). Die Rekonstruktion der Elementarzelle gelang mit den Methoden des reziproken Gitters. Die Zelle ist monoklin und besitzt die Gitterkonstanten: $a = 4,60 \text{ \AA}$; $b = 9,50 \text{ \AA}$; $c = 8,60 \text{ \AA}$ (Faserachse); $\beta = 109^\circ$. Die unter Zugrundelegung von 4 Monomer-Einheiten in der Elementarzelle berechnete Dichte beträgt 1,01. Diese Elementarzelle enthält zwei Ketten von denen jede aus zwei Monomer-Einheiten besteht. Auf Grund des Prinzips der maximalen Entfernung der Einfachbindungen²⁾ können zwei Kettentypen in Betracht gezogen werden (Bild 1). Von diesen ist der zweite am besten mit dem für die Identitätsperiode gefundenen Wert und mit den anderen Dimensionen der Elementarzelle vereinbar.

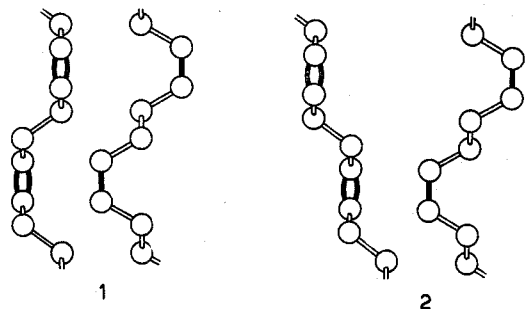


Bild 1. Modelle der betrachteten Kettentypen

Die Kette zeigt ein Symmetriezentrum und eine Gleitspiegelebene, und deshalb zogen wir von den drei auf Grund der Auslöschungen (hkl mit $h+k = 2n+1$) möglichen Raumgruppen, jene in Erwägung, die alle oben erwähnten Symmetrieelemente aufweist (C_{2h}). Diese Raumgruppe wird auch durch die Auslöschungen mit $l = 2n+1$, bestätigt.

In jeder Elementarzelle sind zwei Ketten in 000 und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ enthalten.

Eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Intensitäten findet man, wenn man den Kohlenstoff-Atomen die folgenden Koordinaten zuordnet:

	x	y	z
(CH ₂)	0,094	0,000	0,094
(CH)	0,041	0,133	0,184

¹⁾ G. Natta u. P. Corradini, Rend. Acc. Naz. Lincei, 19, 229 [1955]; G. Natta, P. Corradini, L. Porri u. D. Morero, ebenda im Druck [1956]; G. Natta, P. Corradini u. L. Porri, ebenda im Druck [1956].
²⁾ C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. [London] A 180, 40 [1942].

Die sich ergebende Raumpackung der Molekeln zeigt Bild 2. Beim Vergleich der Struktur des 1,4-cis-Polybutadiens mit allen anderen bekannten kristallinen Polymeren, die in der Kette eine Gleitspiegelebene enthalten (syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, Polyvinylchlorid, 1,4-cis-Polyisopren, Polyvinylalkohol³⁾), kann man bemerkenswerte Analogien in der Art der Packung der Polymerenketten in den erwähnten Gleitspiegelebenen bemerken.

hkl	d _{ber}	d _{beob}	I _{ber}	I _{beob}
020	4,75	4,75	79	ms
110	3,97	3,98	262	s
200	2,17	2,18	12	sch
11 $\bar{1}$	4,10	4,07	91	ms
021	4,10			
111	3,20	3,22	19	msch
13 $\bar{1}$	2,59	—	4	ssch
131	2,31	—	3	ssch
112	3,42	3,35	18	msch
022	3,10	3,10	8	sch
112	2,50	2,51	9	sch
132	2,39	2,36	18	msch
22 $\bar{2}$	2,04	2,04	14	sch
042	2,05	—	—	—
040	2,05	2,04	10	sch

Für alle nicht beobachteten Reflexe $I_{ber} \leq 3$
Tabelle 1

Man sieht außerdem, daß sich die so erhaltenen Schichten von Molekeln untereinander in der Weise packen, daß der zur Verfügung stehende Raum besser ausgenutzt wird, d. h. daß jede Kette eine möglichst große Anzahl von benachbarten Ketten besitzt.

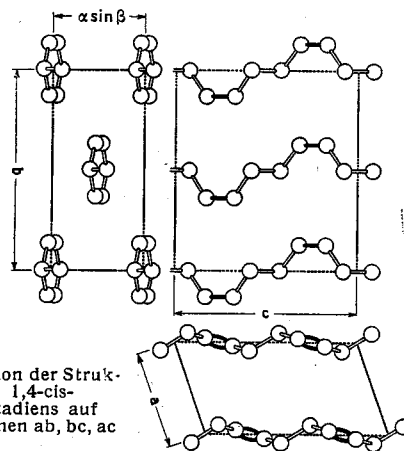
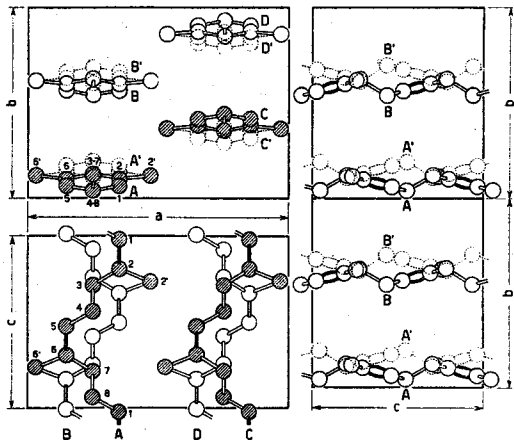


Bild 2. Projektion der Struktur des 1,4-cis-Polybutadiens auf die Ebenen ab, bc, ac

Besonders interessant ist es, die von uns gefundene Struktur des 1,4-cis-Polybutadiens mit der von Nyburg für das cis-Polyisopren vorgeschlagenen zu vergleichen. Wir nehmen an, daß diese Struktur derart interpretiert werden muß, daß die Entfernungen zwischen Atomen verschiedener Ketten nicht kleiner als die von uns für die Ketten des Polybutadiens gefundenen sind.

Nyburg fand, daß eine Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Intensitäten im cis-Polyisopren nur unter der Voraussetzung eintritt, daß in der Elementarzelle entweder die von der Raumgruppe (die infolge der Anwesenheit

³⁾ G. Natta u. P. Corradini, J. polymer Sci. 20, 251 [1956]; S. C. Nyburg, Acta Crystallogr. 7, 385 [1954].



Z 386.3

Bild 3

Projektion der Nyburgschen Struktur des 1,4-cis-Polyisoprens auf die Ebenen ab, bc, ac, gemäß unserer Interpretierung der statistischen Packung der längs der Achse b aufeinanderfolgenden Schichten von Ketten

einer Spiegelebene mit einer Gleitung von c normal zu b und in Anbetracht der Tatsache, daß alle Achsen bei 90° liegen, in P bea umgewechselt werden muß) vorgesehenen oder die entsprechenden, bezüglich der Ebene $y = \frac{1}{8}$ spiegelbildlichen Molekeln in statistischer Verteilung vorliegen.

Wir behaupten, daß eine analoge Übereinstimmung erhalten wird, wenn man annimmt, daß sich nicht die einzelnen Ketten untereinander, sondern längs der Achse b aufeinanderfolgende Schichten von Ketten in statistischer Weise parallel oder antiparallel anordnen. Auf eine Schicht von Molekeln der Typs A-B-A-B kann daher, wie man aus Bild 3 ersieht, eine Schicht C-D-C-D oder, nach Belieben, C'-D'-C'-D' folgen; eine Verteilung ABA'B, wie sie Nyburg annimmt, ist dagegen unwahrscheinlich.

Während man nach der Hypothese von Nyburg zwischen gewissen Kohlenstoff-Atomen benachbarter Molekeln Abstände von 3,1 Å hat, ergeben sich nach unserer Hypothese zwischen Kohlenstoff-Atomen benachbarter Molekeln Abstände, die nicht kleiner sind als 3,8 Å, wie es beim 1,4-cis-Polybutadien der Fall ist.

Die Strukturanalogie zwischen cis-Polybutadien und cis-Polyisopren erscheint auf diese Art bemerkenswert, sowohl was die Konfiguration der Kette als auch was die Raumpackung der Molekeln anbelangt.

Eingegangen am 13. September 1956 [Z 386]