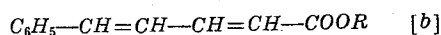
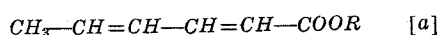


Polimeri tritattici.

Una nuova classe di polimeri cristallini, aventi regolarità sterica di ordine superiore rispetto a quella degli altri polimeri sintetici precedentemente descritti, è stata ottenuta nel nostro Istituto a partire da carboalcossibutadieni sostituiti. In particolare, da diversi esteri alchilici della forma *trans-trans* dell'acido sorbico [a] e dell'acido β stiril acrilico [b].



sono stati ottenuti, usando come catalizzatori composti metallorganici che agiscono in modo stereospecifico con meccanismo di tipo anionico, numerosi alti polimeri cristallizzabili. Essi si presentano dopo precipitazione come prodotti solidi polverulenti o fibrosi che si comportano come materiali termoplastici ad alto peso molecolare ed elevata temperatura di fusione (tabella 1). Il punto di fusione e la solubilità dei polimeri cristallini dipendono in modo notevole dalla natura del gruppo alchilico legato al carbossile.

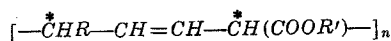
TABELLA 1

	$[\eta]$ (*)	p.f. (**) °C	Solubilità del polimero cristallino
Poli metil sorbato	0,3-0,65	210	insol. in metanolo, acetone, etere, eptano; solub. in CHCl_3
Poli etil sorbato	0,2	175	insol. in metanolo; parzialmente solub. in acetone; solub. in benzolo, CHCl_3
Poli butil sorbato	0,6-1,5	145	insolub. in metanolo; solub. parzialmente in acetone; solubile in benzolo, CHCl_3
Poli metil β stirilacrilato	0,3	~ 250	insol. in metanolo, acetone, etere; solub. in CHCl_3

(*) in 100 cm^3/g ; determinato in tetralina a 135°C.

(**) Determinato col microscopio polarizzatore.

Le unità monomeriche che costituiscono i polimeri ora descritti sono risultate del tipo



Infatti l'esame I.R. indica la presenza di doppi legami sostanzialmente di tipo *trans* che non risultano coniugati al carbossile e neppure, per i polimeri derivati da monomeri secondo la formula [b], al fenile, mentre dallo spettro di fibra ai raggi X si calcola un periodo di identità di 4,8 Å, che conferma il concatenamento regolare 1,4 *trans* in quanto è praticamente uguale a quello del polibutadiene 1,4 *trans*.

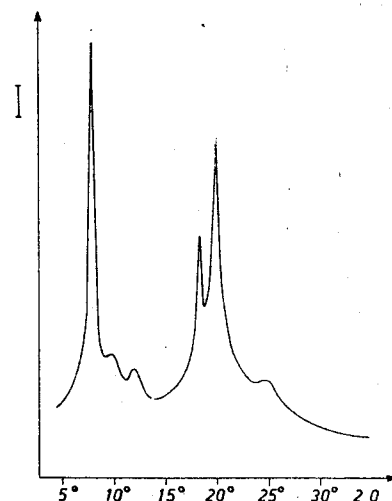
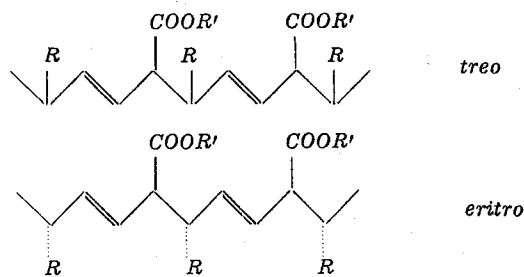


Fig. 1 - Spettro X eseguito con contatore GEIGER del poli *n*-butil sorbato [$\text{Cu K}\alpha$].

L'elevata cristallinità dei polimeri ottenuti (v. fig. 1), il valore del periodo di identità e le dimensioni della cella elementare permettono di affermare che i poli sorbati esaminati sono isotattici almeno per quanto riguarda il sostituente più ingombrante, e cioè il carbossile esterificato, mentre la cristallinità all'I.R. (fig. 2) permette di affermare che pure il metile ha una disposizione sterica regolare.

Il fatto poi che anche per il polimero del 4-fenil 1-carbometossi butadiene (metil β -stirilacrilato) si osservi una struttura molto simile e lo spettro ai raggi X riveli un elevatissimo numero di riflessi (anche maggiore di quelli del poli metil sorbato), dimostra che anche per il secondo sostituente la catena polimerica presenta struttura regolare di tipo isotattico.

Si tratta perciò di un polimero di-isotattico per il quale possono esistere due forme diamere *eritro*- e *treo*-, che vengono schematizzate come segue, supponendo la catena principale stessa a zig-zag su un piano.



I polimeri ottenuti risultano perciò stereordinati sia per quanto riguarda il tipo del doppio legame, che è sempre *trans*, sia per quanto riguarda la configurazione delle due serie di atomi di carbonio terziari, ambedue isotattiche. Tali polimeri possono quindi essere indicati come polimeri tritattici. Applicando la nomenclatura dei polimeri di-isotattici (1) e quella più generale dei polimeri tattici (2), da noi proposta alla commissione per le macromolecole, proponiamo per tali polimeri il nome di (*eritro* o *treo*) di-iso-*trans*-tattici. Considerazioni steriche e termodinamiche rendono più probabile la struttura *eritro* che la *treo*.

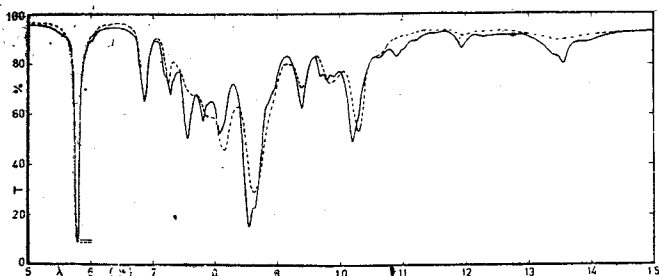


Fig. 2 - Spettro I.R. del poli *n*-butil sorbato.
 — allo stato cristallino
 - - - - - allo stato fuso.

Come detto sopra, le evidenze roentgenografiche portano a concludere che la conformazione della catena principale è identica a quella del polibutadiene 1,4 *trans* allo stato cristallino. Con riferimento alla fig. 3 tale conformazione è caratterizzata dalle successioni di angoli di rotazione interna [definiti come in (3)] 1) $\sigma_1 = 120^\circ$, $\sigma_2 = 180^\circ$, $\sigma_3 = 240^\circ$, oppure 2) $\sigma_1 = 240^\circ$, $\sigma_2 = 180^\circ$, $\sigma_3 = 120^\circ$.

Tali conformazioni sono identiche nel caso del polibutadiene 1,4 *trans*, per la presenza di un centro di simmetria sul centro del legame C_3-C_4 , ma risultano non equivalenti nel caso dei polisorbati a causa della presenza di due atomi (C_3 e C_4) asimmetrici diversamente sostituiti.

L'unità monomerica dei polisorbati può assumere infatti 4 configurazioni assolute diverse, costituenti due coppie di antipodi ottici, caratterizzate, nell'ipotesi che gli angoli di valenza degli atomi di carbonio siano esattamente

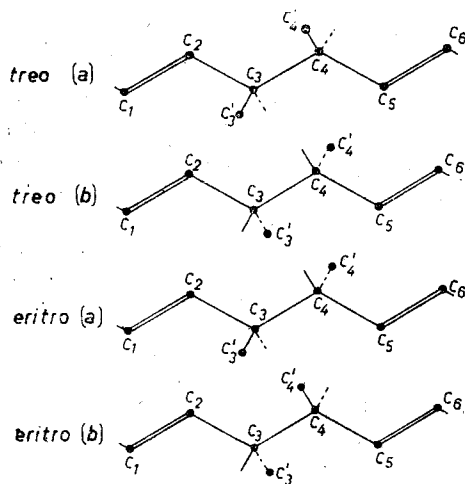
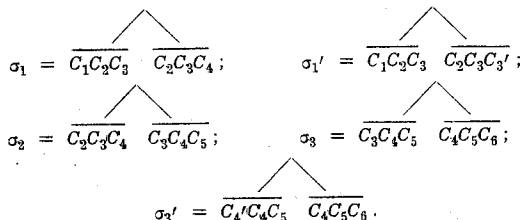


Fig. 3 - Possibili configurazioni assolute delle unità monomeriche dei polisorbati cristallini isotattici.



te tetraedrici, dalle seguenti relazioni tra angoli di rotazione interna:

<i>treo</i>	a) $\sigma_1' = \sigma_1 + 120^\circ$	b) antipodo $\sigma_1' = \sigma_1 - 120^\circ$
	$\sigma_3' = \sigma_3 + 120^\circ$	ottico $\sigma_3' = \sigma_3 - 120^\circ$
<i>eritro</i>	a) $\sigma_1' = \sigma_1 + 120^\circ$	b) antipodo $\sigma_1' = \sigma_1 - 120^\circ$
	$\sigma_3' = \sigma_3 - 120^\circ$	ottico $\sigma_3' = \sigma_3 + 120^\circ$

Le seguenti considerazioni portano ad assegnare al polimero la configurazione *eritro*.

- 1) Poiché in generale un sostituente ingombrante non assume, ove possibile, una conformazione « gauche » rispetto a due altri sostituenti ingombranti, il valore migliore di σ_3 è, per un polimero a configurazione *eritro* 180° , mentre è 300° [caso a)] o 60° [caso b)] per un polimero a configurazione *treo*.
- 2) La configurazione *treo* richiede, data la conformazione di catena trovata, che σ_1 o σ_3 assumano il valore 0° (corrispondente ad una improbabile conformazione « eclipsed »), mentre ciò non succede per un polimero *eritro*, assegnando la conformazione 1) al polimero isotattico di configurazione a) e la conformazione 2) al polimero isotattico di configurazione b).

Un polimero *treo* con basso contenuto di energia interna richiederebbe dunque una diversa conformazione della catena allo stato cristallino.

Riteniamo quindi che la configurazione dei polimeri da noi studiati sia *eritro*-di-*iso*-*trans*-tattica.

Particolare caratteristica delle strutture ora trovate è il fatto che il polimero è ordinato rispetto a tre possibili centri di stereoisomeria per unità monomerica e che gli atomi di carbonio tetraedrici facenti parte della catena sono asimmetrici, sia considerando l'immediato intorno di ciascun atomo, sia considerando l'intera catena polimerica. Questo fatto li differenzia nettamente non solo dai polimeri delle α -olefine, ma anche dai polimeri di isotattici precedentemente ottenuti, per i quali ogni asimmetria scompare se si considerano polimeri eutattici ideali di lunghezza infinita.

Summary.

A new class of crystalline polymers having a higher steric order structure has been obtained starting from esters of substituted butadiene carboxylic acids, and in particular from sorbic acid and from β -styryl acrylic acid. On the basis of the I.R. and X-Ray spectra, a *trans* 1,4 structure has been determined for such polymers.

Both the saturated carbon atoms of the chain show a regular enchainment, for which the polymers are also di-isotactic: therefore they can be called di-*iso*-*trans*-tactic polymers (and usually tritactic polymers).

The *erythro* configuration was ascribed to the crystalline polymer by examining the chain conformation, which is analogous to that of *trans* 1,4 polybutadiene, and on the basis of considerations on the steric hindrance of the substituents.

Moreover it has been observed that the tertiary carbon atoms present in the main chain of these polymers are asymmetric, considering both the immediate surrounding of each atom and the whole polymeric chain.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

Giulio NATTA, Mario FARINA, Paolo CORRADINI
 Mario PERALDO, Mario DONATI, Paolo GANIS

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 42, 255 (1960).
- (2) G. NATTA, F. DANUSSO, *Chimica e Industria* 40, 743 (1958).
- (3) G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, *Makromol. Chem.* 39, 238 (1960).

Ricevuto il 30 novembre 1960.