

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

PAOLO GANIS

## **Analisi conformazionale di polimeri cristallini ditattici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.3, p.  
250-260.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_34\\_3\\_250\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_3_250_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica macromolecolare.** — *Analisi conformazionale di polimeri cristallini ditattici* (\*). Nota di PAOLO GANIS, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente è stato riferito sui risultati dell'analisi roentgenografica di numerosi polimeri di alchenileteri e di  $\beta$ -cloro-vinileteri [1]. Tale analisi ha portato a definire agevolmente la conformazione della catena dei polimeri stereoregolari esaminati. Per quanto riguarda la successione sterica delle unità monomeriche, è stato possibile escludere una configurazione disindiotattica ed assegnare con sicurezza quella diisotattica.

Non essendo stata possibile una ricostruzione completa del reticolo reciproco di detti polimeri, si è dovuto ricorrere largamente a considerazioni teoriche sulla natura dei contatti intramolecolari associabili a una diversa configurazione sterica relativa ai gruppi laterali, « treo » o « eritro », per l'assegnazione, ai polimeri provenienti da monomeri con doppio legame interno *trans*, di una struttura treo-diisotattica ed ai polimeri, provenienti da monomeri con doppio legame interno *cis*, di una struttura eritro-diisotattica. Abbiamo pertanto ritenuto interessante eseguire una dettagliata analisi conformazionale dei polimeri diisotattici con i criteri illustrati in un precedente lavoro nel caso del polipropilene, in modo da corroborare conclusivamente gli assegnamenti postulati [2].

#### STEREOCHIMICA DEI POLIMERI REGOLARI DI MONOMERI AVENTI UN DOPPIO LEGAME INTERNO.

Immaginiamo un tronco di catena di un polimero ditattico come in fig. 1 e indichiamo con  $l_{2i}$  e  $l_{2i+1}$  due legami adiacenti ad uno stesso gruppo CHR' e con  $l_{2i-1}$  e  $l_{2i}$  due legami adiacenti ad uno stesso gruppo CHR''. Sia  $\sigma_{2i}$  ( $\sigma_{2i+1}$ ) l'angolo di rotazione interna definito da  $l_{2i-1}$ ,  $l_{2i}$ ,  $l_{2i+1}$  ( $l_{2i}$ ,  $l_{2i+1}$ ,  $l_{2i+2}$ ),  $\sigma'_{2i}$  ( $\sigma'_{2i+1}$ ) l'angolo di rotazione interna relativo ai tre legami  $l_{2i-1}$ ,  $l_{2i}$ ,  $l'_i$  ( $l'_i$ ,  $l_{2i+1}$ ,  $l_{2i+2}$ ) e  $\sigma''_{2i}$  ( $\sigma''_{2i-1}$ ) infine, quello relativo a  $l'_j$ ,  $l_{2i}$ ,  $l_{2i+1}$  ( $l_{2i-2}$ ,  $l_{2i-1}$ ,  $l'_j$ ). Assumendo angoli di valenza tetraedrici, per gli angoli di rotazione interna relativi ai due legami adiacenti ad uno stesso gruppo CHR' e CHR'' valgono sempre simultaneamente le relazioni [3]:

$$(I) \quad \begin{cases} \sigma_{2i} + \sigma_{2i+1} = \sigma'_{2i} + \sigma'_{2i+1} \\ \sigma_{2i-1} + \sigma_{2i} = \sigma''_{2i-1} + \sigma''_{2i} \end{cases}$$

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli-Sezione VII Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(\*\*) Nella seduta del 9 marzo 1963.

Se il polimero è diisotattico è sempre, per sé,

$$(2) \quad \begin{cases} \sigma_{2i-1} + \sigma_{2i} = \sigma'_{2i-1} + \sigma'_{2i} \\ \sigma_{2i} + \sigma_{2i+1} = \sigma''_{2i} + \sigma''_{2i+1} \end{cases}$$

ed inoltre è

$$(3) \quad \begin{cases} \sigma'_{2i} = \sigma_{2i} \mp 120^\circ \\ \sigma''_{2i} = \sigma_{2i} \mp 120^\circ \end{cases}$$

se il polimero è treo-diisotattico; e

$$(3') \quad \begin{cases} \sigma'_{2i} = \sigma_{2i} \mp 120^\circ \\ \sigma''_{2i} = \sigma_{2i} \pm 120^\circ \end{cases}$$

se il polimero è eritro-diisotattico.

Se il polimero è disindiotattico è sempre, per sé,

$$(4) \quad \begin{cases} \sigma_{2i-1} - \sigma_{2i} = \sigma'_{2i-1} - \sigma'_{2i} \\ \sigma_{2i} - \sigma_{2i+1} = \sigma''_{2i} - \sigma''_{2i+1} \end{cases}$$

Le due configurazioni disindiotattiche derivanti dalle condizioni (4) combinate con (3) e (3'), apparentemente diverse, sono in realtà indistinguibili tra loro,

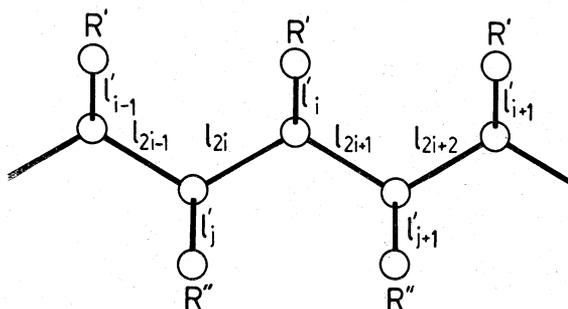


Fig. 1. - Convenzione usata per la denominazione dei legami in un polimero diisotattico.

come può essere facilmente verificato se si scambia il legame  $l_{2i}$  dell'una con il legame  $l_{2i+1}$  dell'altra.

Se si ha ripetizione di successive unità monomeriche mediante operazione d'elica (unità isomorfe isocline), deve essere

$$(5) \quad \sigma_{2i-1} = \sigma_{2i+1} ; \quad \sigma'_{2i-1} = \sigma'_{2i+1} ; \quad \sigma''_{2i-1} = \sigma''_{2i+1}$$

che per sostituzione in (1) danno le (2); cioè se il gruppo di ripetizione infinito è  $s(M/N)_1$  [4], come è stato sperimentalmente trovato per i polimeri in esame, il polimero è necessariamente diisotattico. La successione degli angoli di rotazione interna è allora  $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_1 \dots$  (fig. 2). Non sarà pertanto presa ulteriormente in esame l'analisi conformazionale di polimeri disindiotattici. Sotto questi vincoli l'analisi conformazionale di un polimero ditattico, atta a giustificare l'attuale conformazione trovata sperimentalmente per alcuni di essi, resta confinata ai soli casi in cui essi abbiano configurazione treo-diisotattica o eritro-diisotattica.

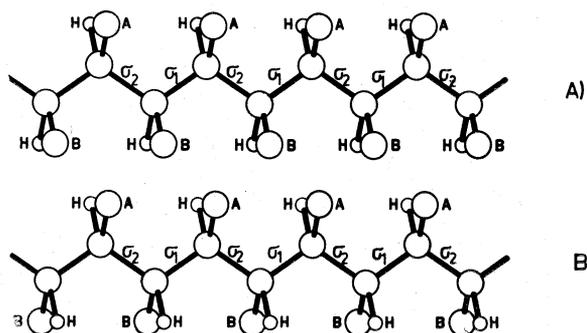


Fig. 2. - Modello schematico di catena di un polimero A) treo-diisotattico  
B) eritro-diisotattico.

#### CALCOLO APPROSSIMATO DELL'ENERGIA CONFORMAZIONALE.

Un calcolo approssimato dell'energia conformazionale in funzione degli angoli di rotazione interna permessi dal postulato di equivalenza [5], per un polimero ditattico ideale in cui i due sostituenti  $R'$  e  $R''$  siano rispettivamente  $\text{CH}_3-$  o  $\text{Cl}-$  e  $-\text{O}-$  (trascurando in approssimazione zero il gruppo alchilico ad esso adiacente), è stato fatto come segue.

L'energia dovuta all'interazione tra atomi separati da tre legami non è calcolabile in modo rigoroso non essendo note le funzioni di potenziale per torsione attorno al legame  $\text{C}-\text{C}$  nei quattro casi di fig. 3.

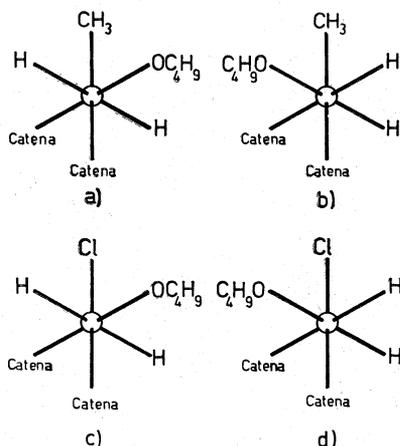


Fig. 3. - Possibili configurazioni su due atomi di carbonio adiacenti attese nel poli-metil-isobutossietilene *a)* treo, *b)* eritro e nel poli-Cl-n-butossietilene *c)* treo, *d)* eritro.

È ragionevole tuttavia assumere per questi casi, come è stato fatto per molecole analoghe a basso peso molecolare, una funzione potenziale a tre minimi [6]. Molto più difficile è valutare con qualche grado di rigore l'altezza delle barriere e la differenza di energia tra i minimi stessi; essendo probabile,

però, che i minimi non differiscano molto di più di 1 Kcal tra loro [6], abbiamo ritenuto opportuno di assegnare una differenza di energia di 1 Kcal quando i due gruppi più ingombranti si trovano entrambi nella conformazione « gauche » (fig. 4, D) rispetto alla situazione di fig. 4 A) o C) in cui uno dei due sostituenti più ingombranti è nella conformazione « trans » ed uno nella conformazione « gauche ».

La funzione  $V(\varphi)$  è stata pertanto presa approssimativamente della forma rappresentata in fig. 4.

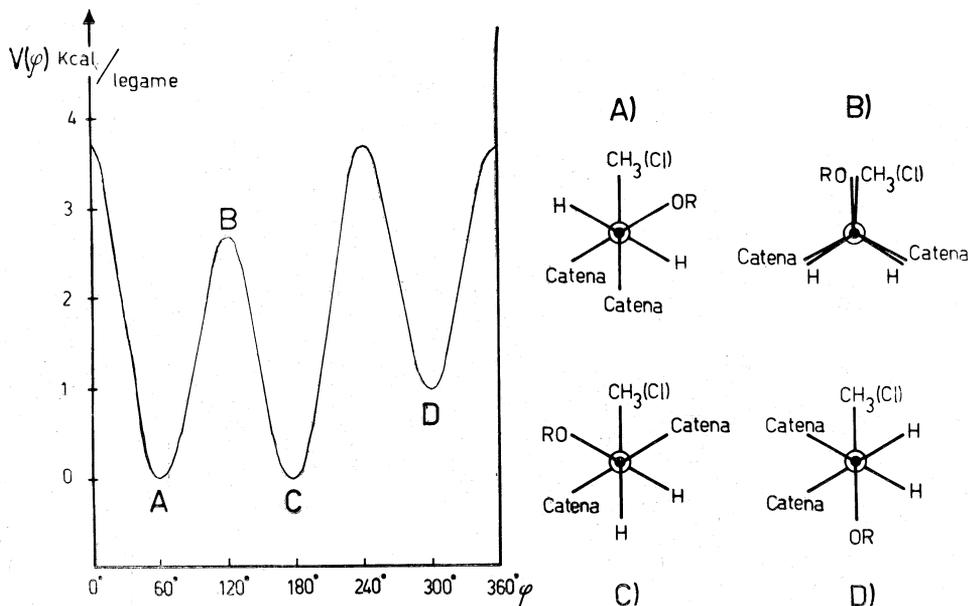


Fig. 4. - Aspetto della funzione  $V(\varphi)$  assunta nei calcoli conformazionali dei polimeri treodiisotattici.

È possibile provare che le conclusioni che saranno raggiunte non varierebbero in nessun modo se la barriera ad esempio tra la conformazione A e B (fig. 4) fosse stata assunta anziché di  $\sim 3$  Kcal di 4 Kcal, o se la differenza di energia tra le conformazioni A e C e A e D anziché rispettivamente di 0 e 1 Kcal avesse valori differenti anche di più o meno di 1 Kcal. Risulta infatti importante, nell'analisi conformazionale che segue, poter vietare conformazioni di catene definite da angoli di rotazione interna  $\sigma_1 = 120^\circ$  e  $\sigma_2 = 120^\circ$ , o  $\sigma_1 = 240^\circ$  e  $\sigma_2 = 240^\circ$  le quali permettono un accomodamento dei gruppi laterali analogo a quello delle eliche sperimentalmente trovate, ma che per la presenza di forme eclissate sono certamente più alte di energia di un ordine di grandezza di qualche Kilocaloria per unità monomeric.



dove  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono legati a  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , presi come in fig. 2, da relazioni analoghe a quelle precisate in un precedente lavoro [2]. Per ogni distanza  $r$ , e per le varie coppie d'atomi, le corrispondenti energie d'interazione approximate sono calcolate dalle (8) e loro medie geometriche.

### RISULTATI.

A) Polimeri del tipo  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{Cl}(\text{CH}_3) \end{array} \right)_n$  aventi configurazione *treo-diisotattica*.

I diagrammi dell'energia conformazionale in funzione di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  sono riportati in figg. 5 e 6. Nel campo di valori inferiori a 8 Kcal/u.m. il diagramma

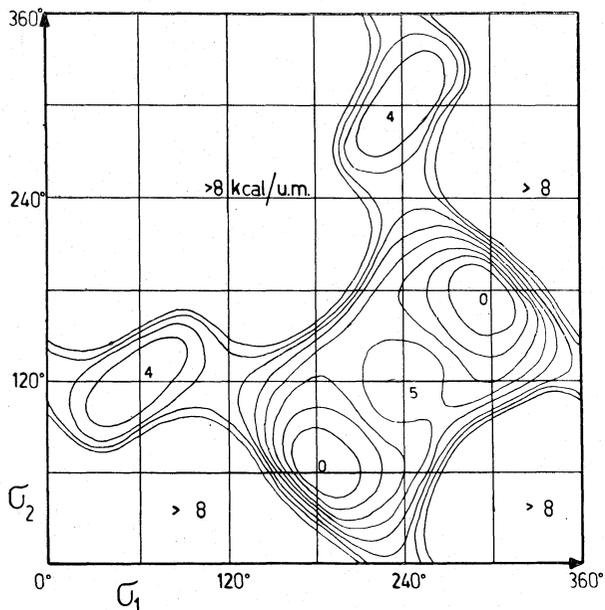
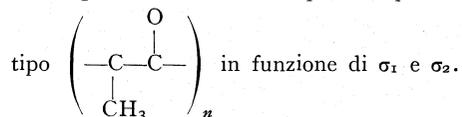


Fig. 5. - Diagramma dell'energia conformazionale per un polimero *treo-diisotattico* del



di fig. 5 non differisce apprezzabilmente da quello calcolato per il polipropilene isotattico [2]. In questo campo difatti le interazioni additive rispetto a quelle esistenti per il polipropilene, del tipo C—O e O—O, a causa delle reciproche distanze, relativamente grandi, contribuiscono con valori molto piccoli alla

energia globale. Più apprezzabili sono le differenze nel diagramma di fig. 6 per il diverso contributo delle interazioni C—Cl e Cl—Cl, minori delle corrispondenti interazioni C—C nel caso del polipropilene. Polimeri di questo tipo allo stato cristallino avranno conformazioni maggiormente stabili nell'intorno dei punti  $\sigma_1 = 180^\circ$ ,  $\sigma_2 = 60^\circ$ ;  $\sigma_1 = 300^\circ$ ,  $\sigma_2 = 180^\circ$  ove l'energia conformazionale è minima. (A queste conformazioni di minima energia interna è stata assegnata energia zero). I diagrammi di figg. 5 e 6 si riferiscono ad una catena, considerata isolata dal reticolo cristallino, schematicamente rappre-

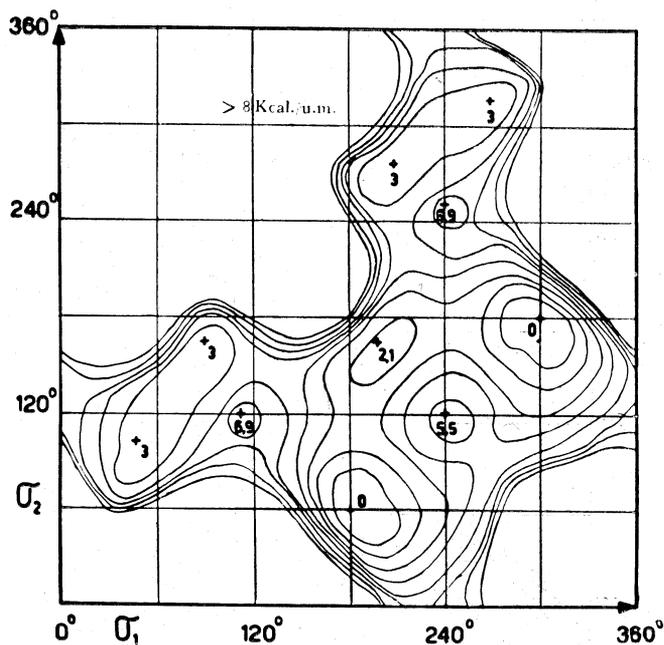
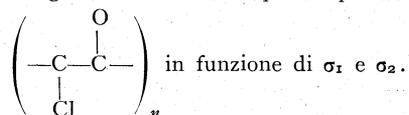


Fig. 6. - Diagramma dell'energia conformazionale per un polimero treo-diisotattico del tipo



sentata in fig. 2 (A=Cl, B=—OR) nella sua conformazione a zig-zag planare e per la quale è

$$\begin{cases} \sigma_1^{\text{Cl}} = \sigma_1 - 120^\circ \\ \sigma_1^{\text{OR}} = \sigma_1 - 120^\circ. \end{cases}$$

Nelle conformazioni di minima energia interna pertanto i due sostituenti  $\text{CH}_3(\text{Cl})$  e  $-\text{O}-$  si trovano nella posizione di maggior allontanamento dall'asse della catena.

B) Polimeri del tipo  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{Cl}(\text{CH}_3) \end{array} \right)_n$  aventi configurazione eritro-diisotattica.

Le energie conformazionali espresse in funzione di  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  sono in questo caso riportate in figg. 7 e 8. Con riferimento allo stesso zero arbitrario (paragrafo A) l'energia nei punti di minimo  $\sigma_1 \simeq 170^\circ$ ,  $\sigma_2 \simeq 85^\circ$ ;  $\sigma_1 \simeq 275^\circ$ ,  $\sigma_2 \simeq 190^\circ$  è di  $\sim 1,3$  Kcal/u.m. per una catena per la quale sia (fig. 2)

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_1^{\text{Cl}} = \sigma_1 - 120^\circ \\ \sigma_1^{\text{OR}} = \sigma_1 + 120^\circ. \end{array} \right.$$

Nelle conformazioni di minor contenuto energetico è il gruppo metilico (cloro) anziché l'ossigeno nella posizione di maggior allontanamento dall'asse

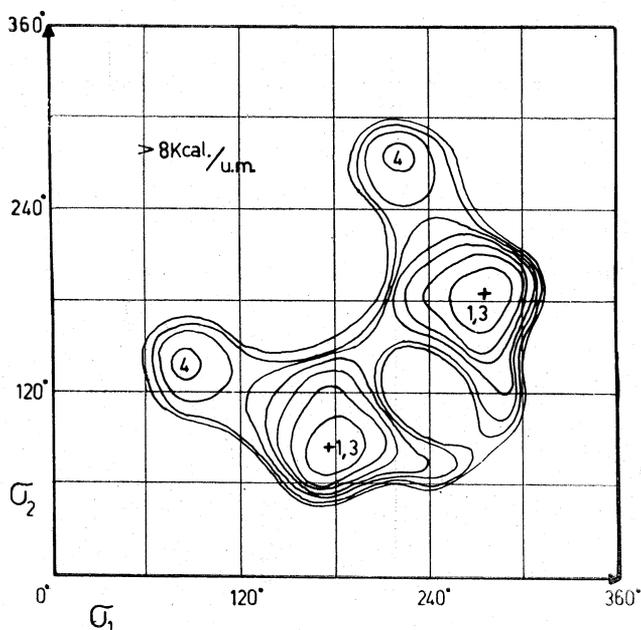
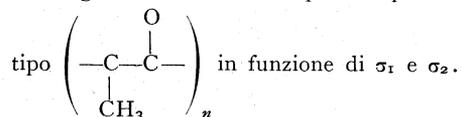


Fig. 7. - Diagramma dell'energia conformazionale per un polimero eritro-diisotattico del



della catena; si rileva inoltre che dette conformazioni sono molto prossime a quella di un'elica  $4_1$  o  $4_3$ , mentre nel caso precedente le conformazioni di minima energia erano quelle di un'elica  $3_1$  o  $3_2$ .

I polimeri eritro-diisotattici energeticamente più stabili tendono ad assumere allo stato cristallino conformazioni caratterizzate da angoli di rotazione interna «gauche» sensibilmente diversi da  $\pm 60^\circ$  (circa  $\pm 90^\circ$ ).

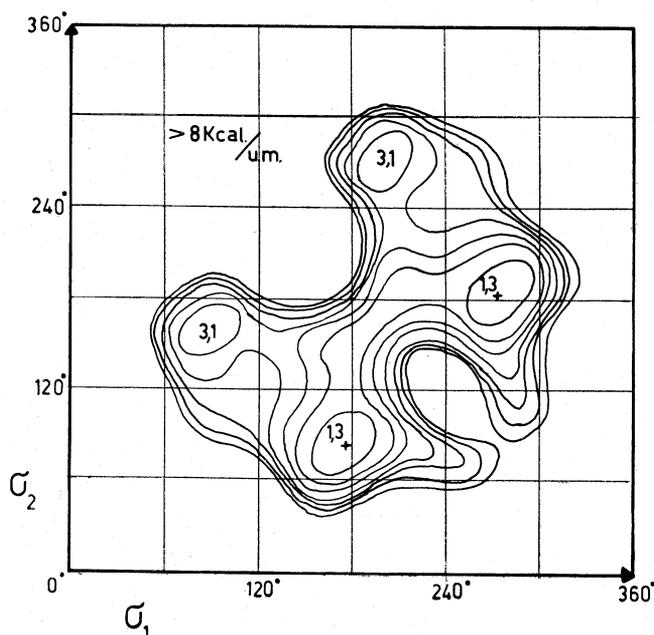
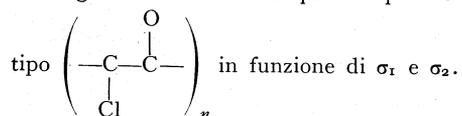


Fig. 8. - Diagramma dell'energia conformazionale per un polimero eritro-diisotattico del



#### INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI.

L'analisi conformazionale descritta, anche se condotta con i metodi approssimati suesposti, ha consentito di dare una conferma teorica della validità di conformazioni già precedentemente assegnate ad alcuni polimeri e di decidere sulla conformazione e configurazione del poli *cis* e *trans* cloronormalbutossietilene.

1° *Politransmetilisobutossietilene* [11]. - Il periodo di identità di questo polimero, dedotto da spettri di fibra ottenuti ai R. X, è di  $13,80 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ; è stato determinato che il numero di unità monomeriche in esso contenuto è di 7 in due passi. Gli angoli di rotazione interna sperimentalmente osservati sono  $\sigma_1 = 287^\circ$  e  $\sigma_2 = 166^\circ$ . Se per tale coppia vengono letti nei diagrammi di figg. 5 e 7 i corrispondenti valori dell'energia conformazionale, si trova una differenza di energia di circa 2 Kcal a favore del modello treodiisotattico. Inoltre è facile verificare che il radicale isobutossilico legato all'ossigeno, che era stato trascurato nella considerazione delle interazioni tra atomi distanziati da 4 e più legami, può essere accomodato lateralmente alla catena senza ingenerare accostamenti intramolecolari inaccettabili, solo assegnando al polimero una configurazione « treo ».

2° *Policloronormalbutossietilene cis e trans* [1]. – Per tali polimeri sono stati trovati periodi di identità rispettivamente di  $8,65 \pm 0,10 \text{ \AA}$  e  $6,25 \pm 0,10 \text{ \AA}$ , ed il numero di unità monomeriche in essi contenuto è nel primo caso 4 e nel secondo 3. Se si escludono le energie di interazione degli atomi del gruppo butilico con gli atomi della catena principale si leggono nei due casi, in figg. 6 e 8 i seguenti valori dell'energia conformazionale, nell'ipotesi che i polimeri abbiano configurazione *treo* o *eritro*-diisotattica:

Poli Cl-n-butossietilene	$\sigma_1$	$\sigma_2$	E( <i>treo</i> )Kcal/u.m.	E( <i>eritro</i> )Kcal/u.m.
<i>trans</i>	$\sim 300^\circ$	$\sim 180^\circ$	0	$\sim 3,5$
<i>cis</i>	$\sim 266^\circ$	$\sim 184^\circ$	$\sim 1,3$	$\sim 1,3$

La grande differenza di energia conformazionale interna tra la configurazione « *treo* » e quella « *eritro* » del Poli-*trans*-Cl-n-butossietilene, consente di assegnargli con una certa sicurezza la configurazione *treo*-diisotattica. Meno sicura appare a prima vista l'assegnazione della configurazione al Poli-*cis*-Cl-n-butossietilene. Va tuttavia notato che se la sua configurazione fosse *treo*-diisotattica essa coinciderebbe con quella del polimero proveniente da monomero *trans*. A parte il fatto che, in tale ipotesi, bisognerebbe invocare nei due casi un diverso meccanismo di apertura del monomero durante il processo di polimerizzazione [12], appare sorprendente che, potendo assumere una conformazione con basso contenuto energetico, come quella trovata per il polimero ottenuto da monomero *trans*, il Poli-*cis*-Cl-n-butossietilene abbia invece una conformazione caratterizzata da un'energia notevolmente superiore. Se la sua configurazione viene invece postulata di tipo *eritro*-diisotattico, rimanendo in accordo con uno stesso meccanismo di polimerizzazione nei due casi, la conformazione attualmente assunta dalla catena sarebbe quella dotata della minore energia interna per polimeri di questo tipo.

È quindi plausibile ritenere che il polimero sia piuttosto *eritro*-diisotattico che *treo*-diisotattico. Inoltre si trova che il gruppo butilico legato all'atomo di ossigeno può essere accomodato lateralmente all'asse della catena con contatti intramolecolari migliori qualora si assegni al polimero una configurazione di tipo *eritro* [1]. Come è stato visto in un nostro precedente lavoro [1] tali risultati sono stati corroborati anche dallo studio delle corrispondenti trasformate ottiche.

Riteniamo che questo lavoro dimostri l'utilità che possono avere calcoli di energia interna conformazionale, anche se di prima approssimazione, nell'assegnamento configurazionale dei polimeri cristallini stereoregolari.

Ringrazio il prof. P. Corradini che mi ha vivamente incoraggiato con utili consigli e discussioni nell'esecuzione del presente lavoro.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (in corso di stampa).
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « J. Polym. Sci. », 58, 1191 (1962). G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (in corso di stampa).
- [3] P. CORRADINI, Corso Estivo di Varenna 1961. P. CORRADINI, Conferenza tenuta al Congresso della Società Chimica Italiana, Napoli, maggio 1962.
- [4] P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 8 (1960).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polym. Sci. », 39, 29 (1959). G. NATTA, P. CORRADINI, « Suppl. Nuovo Cimento », 15, 9 (1960).
- [6] P. B. DE LA MARE, W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry*, Ed. Butterworths, p. 138 (1962).
- [7] E. A. MASON, M. M. KREEVOY, « J. Am. Chem. Soc. », 77, 5808 (1955); P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI, A. RIPAMONTI, « J. Polymer Sci. » (in corso di stampa).
- [8] I. ADMUR, E. A. MASON, A. L. HARKNESS, « J. Chem. Phys. », 22, 1071 (1954); E. A. MASON, W. E. RICE, « J. Chem. Phys. », 22, 522 (1954).
- [9] W. R. KRIGBAUM, N. TOKITA, « J. Polym. Sci. », 43, 467 (1960).
- [10] S. LIFSON, « J. Chem. Phys. », 29, 80 (1958).
- [11] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, P. GANIS, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 28, 422 (1960).
- [12] G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA, G. BRESSAN, « Makr. Chem. », 55, 139 (1962).