
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALFONSO MARIA LIQUORI, GIUSEPPE ANZUINO,
VINCENZA MARIA COIRO, MARIA D'ALAGNI, PASQUALE
DE SANTIS, MARIA SAVINO

Formazione di uno stereocomplesso fra macromolecole isotattiche e sindiotattiche

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.3, p. 380–388.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_3_380_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. — *Formazione di uno stereocomplesso fra macromolecole isotattiche e sindiotattiche*^(*). Nota di ALFONSO MARIA LIQUORI, GIUSEPPE ANZUINO, VINCENZA MARIA COIRO, MARIA D'ALAGNI, PASQUALE DE SANTIS e MARIA SAVINO, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

Dopo la scoperta da parte di Natta e della Sua Scuola della polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine [1], Fox e coll. [2, 3] riportarono la preparazione di tre tipi di polimetilmetacrilato cristallino ottenuti per iniziazione fotochimica a bassa temperatura e mediante catalizzatori metallorganici.

Sulla base degli spettri di diffrazione ai raggi X e di spettri di assorbimento nell'I.R. questi Autori conclusero che oltre al polimero isotattico e sindiotattico, in certe condizioni, si osserva la formazione di un polimero « stereoblocco » contenente sequenze lineari isotattiche e sindiotattiche relativamente corte nella stessa macromolecola. Questa ipotesi fu ulteriormente sviluppata in numerosi lavori successivi e divenne largamente accettata [4, 5, 6, 7, 8].

La riluttanza ad ammettere che un polimero a blocchi isotattici e sindiotattici potesse cristallizzare ed alcune osservazioni su certe similarità fra molte proprietà fisiche di miscele di polimetilmetacrilati isotattici e sindiotattici e di cosiddetti stereoblocchi [9, 10] ci hanno spinti ad intraprendere una ricerca con diversi metodi su questo interessante problema.

I risultati ottenuti dimostrano che una interazione stereospecifica ha luogo fra molecole isotattiche e sindiotattiche in solventi polari che conduce alla formazione di un complesso caratterizzato da una stechiometria definita. Questo complesso fornisce allo stato solido un diagramma di diffrazione del tutto simile a quello di un cosiddetto stereoblocco cristallino.

Si tratta perciò di un unico tipo di struttura che si può definire « stereocomplesso » per il quale viene proposto un modello che non soltanto risulta compatibile con la distribuzione dei riflessi di diffrazione del diagramma di fibra, ma spiega in modo del tutto soddisfacente il meccanismo di formazione in solventi polari.

POLIMERI STEREOREGOLARI DEL POLIMETILMETACRILATO.

Un campione altamente cristallino di polimetilmetacrilato isotattico venne ottenuto dopo estrazione con acetone del polimero preparato mediante polimerizzazione a 20° C in toluene usando bromuro di fenilmagnesio come iniziatore [11].

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Chimico - Università di Napoli. Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole (CNR) - Sez. III - Napoli.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1965.

Il polimetilmetacrilato sindiotattico venne preparato per fotopolimerizzazione a -60°C in toluene in presenza di benzoino come sensibilizzante. Un campione di polimetilmetacrilato convenzionale venne ottenuto per polimerizzazione in massa a 60°C usando perossido di benzoile come iniziatore. Un polimero « stereoblocco » altamente cristallino venne ottenuto mediante polimerizzazione a -50°C in dimetossietano usando 9-fluorenil-litio come catalizzatore. I pesi molecolari medi di tutti i campioni vennero determinati viscosimetricamente impiegando la relazione di Chinai [12].

INTERAZIONE FRA POLIMETILMETACRILATO ISOTATTICO
E SINDIOTATTICO IN SOLVENTI POLARI.

Mescolando soluzioni diluite di polimetilmetacrilato isotattico e di polimetilmetacrilato sindiotattico in dimetilformammide si osservano variazioni caratteristiche della torbidità in funzione della composizione. Quando il rap-

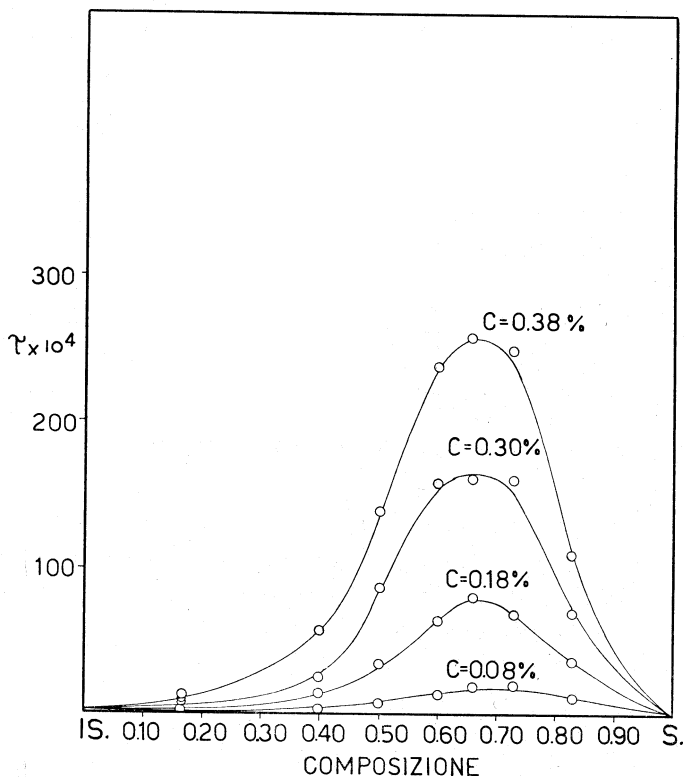


Fig. 1. — Torbidità in funzione della composizione di miscele di polimetilmetacrilato isotattico e sindiotattico in DMF a diverse concentrazioni.

porto molare sindiotattico: isotattico è di circa 2/1 si osserva un massimo marcato che persiste anche a concentrazioni molto basse (fig. 1).

Un simile comportamento si osserva anche in acetonitrile a diluizioni molto maggiori. Soluzioni dei due polimeri in questo solvente mostrano inoltre

un marcato ipercromismo (fig. 2) alla stessa composizione per la quale si osserva un massimo nella torbidità. Questo caratteristico comportamento indica la formazione in solventi polari di aggregati fra polimetilmetacrilato isotattico e sindiotattico che risultano stabili sino a concentrazioni relativamente basse.

Particolarmente interessante appare il comportamento di questi aggregati al variare della temperatura. Come è infatti mostrato nella fig. 3 aumentando

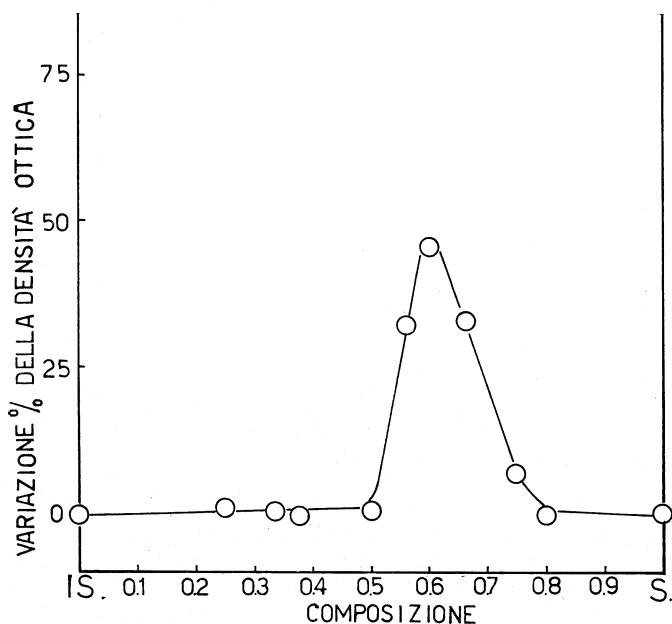


Fig. 2. - Variazione percentuale della densità ottica a 212,5 m μ in funzione della composizione di miscele di polimetilmetacrilato isotattico e sindiotattico in acetonitrile alla concentrazione di 0,045 g/100 cc.

la temperatura si verifica una brusca diminuzione della torbidità entro un intervallo di temperatura piuttosto ristretto che corrisponde ad un processo di « fusione » degli aggregati. È da notare che la stabilità termica di tali aggregati risulta notevolmente abbassata quando il grado di stereoregolarità del polimero sindiotattico è basso.

SPETTRI DI DIFFRAZIONE DELLO STEREOCOMPLESSO.

Il diagramma di diffrazione ai raggi X dello stereocomplesso allo stato solido ottenuto seccando una soluzione viscosa contenente polimetilmetacrilato sindiotattico e isotattico in dimetilformammide nel rapporto 2 : 1 e orientando il preparato, mostra aspetti molto significativi. La caratteristica distribuzione dei riflessi di diffrazione più intensi lungo i lati di un rombo con un vertice nell'origine è tipica della trasformata di Fourier di una conformazione

elicoidale che sembra differire da quella del polimero isotattico essenzialmente per la riduzione del passo dell'elica da 10,5 Å a 9 Å come è rilevabile dall'avvicinamento dello strato più intenso allo strato equatoriale.

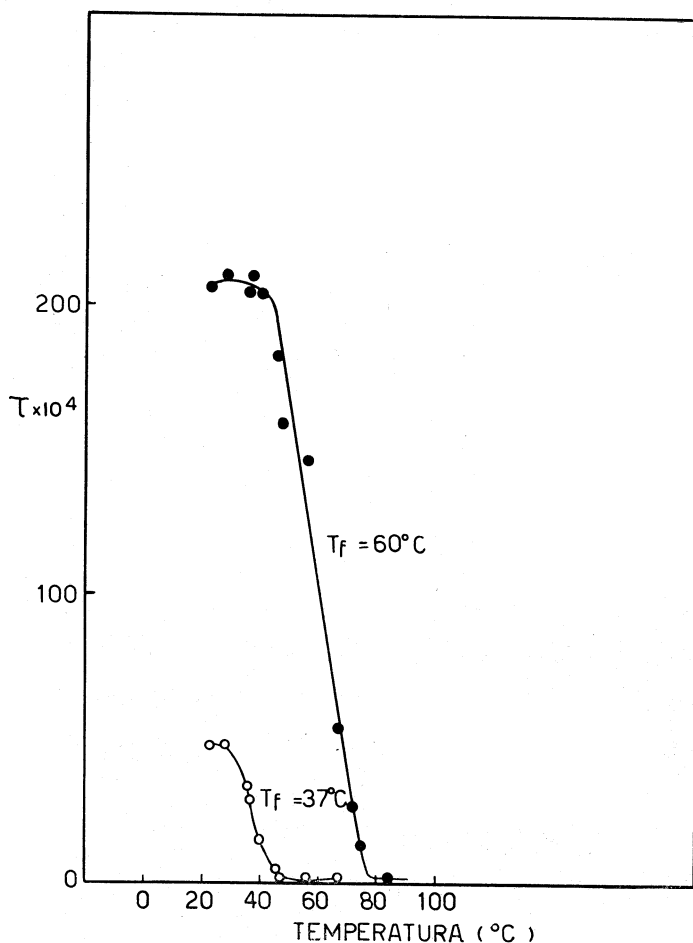


Fig. 3. - Variazione della torbidità con la temperatura di miscele 2:1 di polimetilmetacrilato sindiotattico e isotattico ● e di polimetilmetacrilato convenzionale ed isotattico ○ alla concentrazione di 0,3 g/100 cc.

Questa riduzione comporta una variazione della conformazione delle catene isotattiche da un'elica con cinque monomeri per spira stabilita per il polimero isotattico [13] ⁽¹⁾ ad un'elica con 4,5 monomeri per spira nello stereocomplesso.

I riflessi più intensi che distinguono nettamente il diagramma di diffrazione dello stereocomplesso da quello del polimero isotattico sono quelli più

(1) La trasformata di Fourier dell'elica con 5 monomeri in 2 spire precedentemente proposta da STROUPE e HUGHES [3] è risultata incompatibile con la distribuzione delle intensità del diagramma di fibra del polimero isotattico.

vicini al meridiano sullo strato più intenso e quelli più vicini all'origine sullo strato equatoriale.

Il diagramma di diffrazione di un preparato non orientato dello stereocomplesso risulta inoltre estremamente simile a quello del cosiddetto « polimero stereoblocco » cristallino ottenuto per polimerizzazione iniziata da 9-fluorenil-litio difficilmente orientabile. La principale differenza risiede nella maggiore risoluzione ad alti angoli di Bragg del diagramma di diffrazione di questo ultimo.

STRUTTURA DELLO STEREOCOMPLESSO.

In base ai risultati suesposti è possibile derivare un modello strutturale dello stereocomplesso applicabile anche al cosiddetto « stereoblocco » data la stretta similarità fra i diagrammi di diffrazione dei due campioni. Sebbene

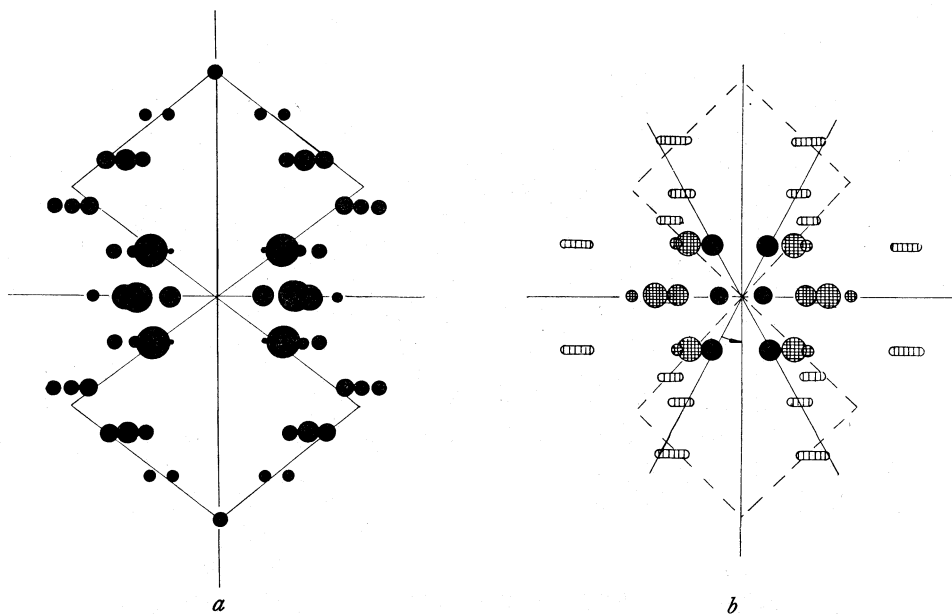


Fig. 4. - Rappresentazione diagrammatica di diagrammi di fibra di polimetilmetacrilato isotattico (4 a) e di complesso seccato 2 : 1 sindiotattico : isotattico (4 b).

Le ellissi tratteggiate rappresentano i riflessi diffusi; i cerchi neri indicano i riflessi discussi nel testo.

questo modello sia principalmente deducibile da un diagramma di fibra poco risolto e perciò non possa essere formulato allo stato attuale in modo dettagliato, esso spiega i fenomeni di interazione osservati fra polimero isotattico e sindiotattico in solvente polare in maniera del tutto soddisfacente ed è da ritenersi fondamentalmente corretto.

Se si assume inizialmente di poter trascurare gli effetti di interferenza fra molecole isotattiche e sindiotattiche nel diagramma di fibra dello stereo-

complesso, si può attribuire la « distribuzione elicoidale » al componente isotattico e gli extra riflessi intensi più vicini al meridiano sullo strato più intenso al componente sindiotattico. Poiché lo strato più intenso corrisponde

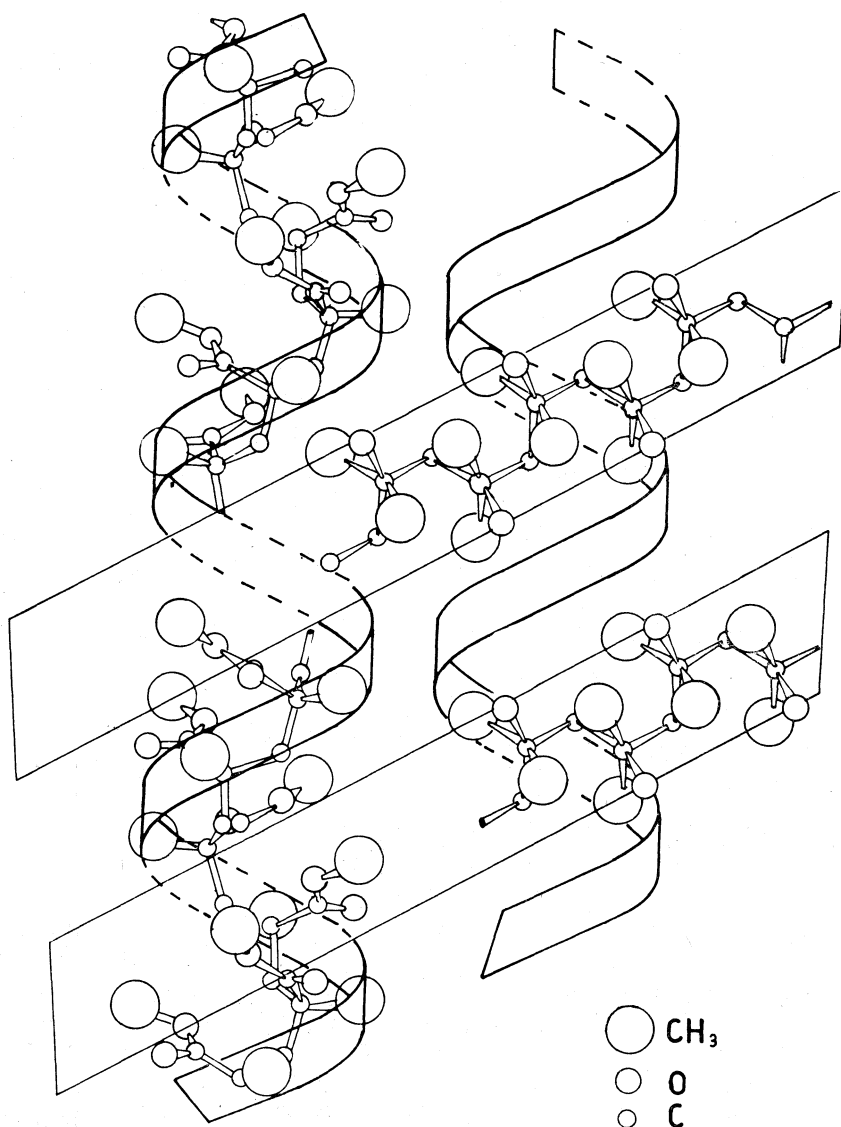


Fig. 5. — Rappresentazione schematica della struttura di uno stereocomplesso che mostra l'arrangiamento di catene sindiotattiche e isotattiche.

al passo dell'elica isotattica si può concludere che le catene sindiotattiche si ripetano lungo l'asse delle eliche isotattiche con un periodo corrispondente al passo di quest'ultima. Dall'angolo formato fra il vettore di diffrazione del riflesso attribuibile alle molecole sindiotattiche e l'asse di fibra si deduce inoltre che le molecole sindiotattiche sono inclinate di circa 60° rispetto all'asse

elicoidale delle molecole isotattiche. Questa sorprendente correlazione spaziale fra molecole isotattiche e sindiotattiche nello stereocomplesso trova una diretta spiegazione se si ammette che le catene sindiotattiche siano caratterizzate da un piano di simmetria con traslazione parallela alla lunghezza della molecola e normale al piano molecolare. È da notare che questa conformazione implica che i gruppi metilici siano disposti tutti al di sotto e i gruppi estere tutti al di sopra del piano molecolare medio.

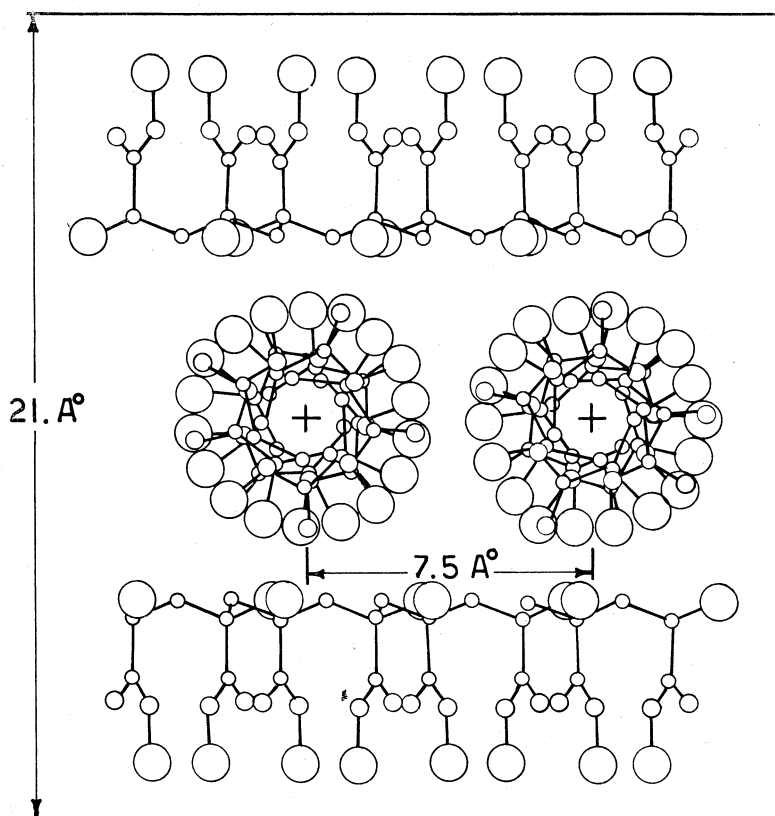


Fig. 6. - Rappresentazione schematica di una proiezione delle catene sul piano normale all'asse di fibra.

Poiché l'elica isotattica ha un passo di $9 \text{ \AA}$ corrispondente a 4,5 monomeri per spira, esso contiene dei solchi di dimensioni sufficienti per accomodare molecole sindiotattiche all'incirca secondo l'orientamento richiesto.

La struttura dello stereocomplesso si ottiene allora traslando di mezza spira eliche isotattiche adiacenti in modo che i solchi elicoidali formino dei canali aperti nei quali si dispongono le catene sindiotattiche. Nella fig. 5 è mostrato schematicamente uno strato della struttura contenente l'asse di fibra, mentre nella fig. 6 è riportata una proiezione sul piano normale all'asse di fibra. La ripetizione di $21 \text{ \AA}$ su questo piano corrisponde al periodo del riflesso

intenso più vicino all'equatore del diagramma di diffrazione. Si può notare che il rapporto sindiotattico : isotattico in questa struttura è vicino a 2 : 1.

Calcoli preliminari della distribuzione delle intensità dei riflessi di diffrazione sul diagramma di fibra dello stereocomplesso hanno fornito risultati compatibili con questo modello e si spera di raggiungere un maggior grado di affinamento sulla base del diagramma di diffrazione non orientato che presenta un elevato grado di risoluzione.

CONCLUSIONI.

La complementarità strutturale fra molecole isotattiche e sindiotattiche nello stereocomplesso e l'elevato grado di stereospecificità che controlla l'interazione che conduce alla sua formazione rappresentano gli aspetti più interessanti di questo modello. La stabilità dello stereocomplesso è infatti dovuta alle interazioni di van der Waals fra i gruppi metilici delle molecole isotattiche e le regioni non polari delle molecole sindiotattiche. L'influenza dei solventi polari sulla sua formazione trova così una logica spiegazione. L'azione « reticolante » delle molecole sindiotattiche chiarisce inoltre la formazione di geli rigidi in dimetilformammide anche quando il rapporto sindiotattico : isotattico è diverso da quello che caratterizza la stechiometria dello stereocomplesso [9].

È molto probabile che la formazione di stereocomplesso non sia limitata al polimetilmetacrilato ma sia comune a polimeri vinilici che presentano un certo carattere anfililico.

L'osservazione che polimeri stereoregolari del metacrilonitrile, dopo conversione nei corrispondenti metacrilati forniscono uno spettro I.R. simile a quello del cosiddetto « stereoblocco » [14, 15] suggerisce la formazione di uno stereocomplesso.

In particolare i polimeri cristallini del metacrilonitrile recentemente ottenuti da Natta e Dall'Asta [16] potrebbero risultare stereocomplessi. Infine alcune proprietà fisiche peculiari delle fibre poliacrinolitriliche potrebbero venir interpretate ammettendo l'esistenza di uno stereocomplesso disordinato.

Inoltre la similarità del modello dello stereocomplesso dei polimeri vinilici e la struttura recentemente proposta da Zubay [17] per i nucleostoni dei cromosomi appare notevole. In questa struttura le molecole di DNA avrebbero la funzione delle eliche isotattiche mentre le molecole proteiche in conformazione α -elicoidale avrebbero la funzione delle molecole sindiotattiche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, « Atti Acc. Naz. Lincei », VIII, 4, 61 (1955).
- [2] T. G. FOX, B. S. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL, J. D. STROUPE, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 1768 (1958).
- [3] J. D. STROUPE and R. E. HUGHES, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 2342 (1958).

- [4] R. G. J. MILLER, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES, D. G. M. WOOD, «Chem. Ind. (London)», 1923 (1958).
- [5] A. NISHIOKA, H. WATANABE, I. YAMAGUCHI, H. SHIMIZU, «J. Polymer Sci.», 45, 232 (1960).
- [6] U. BAUMANN, H. SHREIBER H., K. TESSMAR, «Makromol. Chem.», 36, 81 (1960).
- [7] H. NAGAI, «J. Appl. Polymer Sci.», 7, 1697 (1963).
- [8] F. A. BOVEY, G. V. D. TIERS, «J. Polymer Sci.», 46, 317 (1960).
- [9] W. H. WATANABE, C. F. RYAN, P. C. FLEISHER and B. S. GARRETT, «J. Phys. Chem.», 65, 896 (1961).
- [10] A. BEREDJIK, R. A. AHLBECK, T. K. KWAI and H. E. RIES, «J. Polymer Sci.», 46, 268 (1960).
- [11] V. CRESCENZI, M. D'ALAGNI, A. M. LIQUORI, L. PICOZZI, M. SAVINO, «Ric. Sci.», 33, 123 (1963).
- [12] S. N. CHINAI, J. D. MATLACK, A. L. RESNICK and R. J. SAMUELS, «J. Polymer Sci.», 17, 391 (1955).
- [13] M. D'ALAGNI, P. DE SANTIS, A. M. LIQUORI and M. SAVINO, «J. Polymer Sci.», B 2, 925 (1964).
- [14] H. SOBUE, T. URYU, K. MATSUZAKI and Y. TABUTA, «J. Polymer Sci.», B 2, 409 (1963).
- [15] H. SOBUE, T. URYU, K. MATSUZAKI and Y. TABUTA, «J. Polymer Sci.», 2, 3333 (1964).
- [16] G. NATTA and G. DALL'ASTA, «La Chimica e l'Industria», 46, 1429 (1964).
- [17] G. ZUBAY, in *The Nucleohistones*, p. 95 Holden-Day Inc., San Francisco (1964).