

**ИЗОТАКТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
 α -ОЛЕФИНОВ¹**

П. Пино, Д. П. Лоренци, Л. Лардиччи, Ф. Киарделли

Открытие изотактических полимеров [1] явилось причиной возникновения вопроса об оптической активности алифатических макромолекул, представляющего большой интерес.

Для изотактических полимеров оптически неактивных мономеров, обладающих идентичными концевыми группами, не должно существовать влияния асимметрических атомов углерода главных цепей на оптическое вращение, так как изотактические макромолекулы обладают специфической мезо-структурой [2].

В твердом состоянии изотактические макромолекулы имеют форму спиралей [3] и, следовательно, даже если они обладают идентичными концевыми группами, можно предвидеть существование двух типов структурных изомеров, имеющих форму спиралей противоположного вращения².

Действительно, в случае изотактических полимеров оптически неактивных мономеров не обнаружено никакой оптической активности в твердом состоянии; оптическая активность, возникающая вследствие наличия спиралей левого вращения, компенсируется таким же влиянием спиралей правого вращения.

В разбавленных растворах и в расплавленном состоянии постулируется возможность существования макромолекул в форме спиралей, однако нет надежного экспериментального доказательства этого предположения [4].

В соответствии с теоретическими представлениями [5] в растворе должно быть достигнуто динамическое равновесие между участками основных цепей, образованными спиральными правого и левого вращения, и в каждой макромолекуле должны присутствовать статистически распределенные короткие спиральные участки и левого и правого вращения. В этом случае, следовательно, оптической активности в результате наличия спиральных структур возникнуть не может, так как влияние спиралей левого и правого вращения эквивалентно.

Иное положение можно предсказать в случае изотактических полимеров оптически активных винильных мономеров; в этом случае, если главные цепи имеют спиральное строение, то стабильность участков цепи с правым или левым вращением должна быть различна благодаря присутствию боковых ветвей, содержащих один или более асимметрических центров одного и того же типа.

Следовательно, благодаря преобладанию спиральных структур одного типа вращения должна существовать оптическая активность, возникающая в результате того, что главные цепи изотактических полимеров имеют

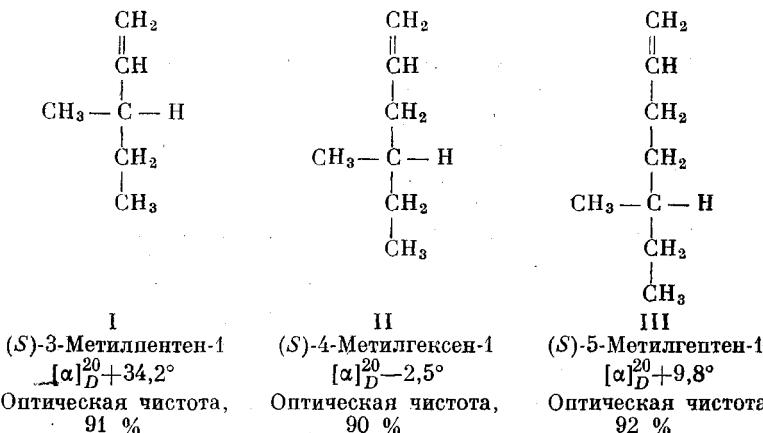
¹ Доклад, доложенный на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г. Представлен на английском языке; перевод Г. С. Колесникова.

² Во всех случаях термином «вращение» обозначено направление витков спирали. Оптическое вращение во всех случаях оговорено (*Примечание переводчика*).

определенную пространственную форму, и существование спиральных структур макромолекул в растворе или в расплавленном состоянии может быть доказано экспериментально.

Для проверки этого предположения мы получили изотактические полимеры некоторых оптически активных α -олефинов и в настоящем сообщении мы рассматриваем некоторые свойства полученных нами полимеров.

Синтез и полимеризация оптически активных α -олефинов. Были синтезированы самые простые оптически активные α -олефины I, II и III, в которых асимметрические атомы углерода, обладающие одной и той же абсолютной конфигурацией, находятся на различном расстоянии от двойной связи [6, 7], и была определена их оптическая чистота [6, 8].



Полимеризацией в присутствии обычных стереоспецифических катализаторов были получены кристаллические полимеры I, II и III.

Некоторые данные о физических свойствах мономеров и об условиях полимеризации приведены в табл. 1.

Опыты по полимеризации были недавно описаны [9]; никакой рацемизации мономеров во время полимеризации не наблюдалось.

Полученные таким образом неочищенные полимеры фракционировали экстракцией растворителем для выделения фракций различной степени стереорегулярности. В табл. 2 приведены некоторые физические свойства наиболее стереорегулярных фракций и сравнены с физическими свойствами полимеров, полученных нами из соответствующих рацемических мономеров¹.

Как было сообщено ранее [9], рентгенографические данные для поли-*(S)*-4-метилгексена-1 и поли-*(S)*-5-метилгептена-1, полученные Натта, Коррадини и Басси в Миланском политехническом институте [10], ясно показывают, что оба полимера обладают изотактической структурой; рентгенографическое исследование поли-*(S)*-3-метилпентена-1 проводится в настоящее время. Если принять во внимание метод получения и сходство физических свойств этого полимера и изотактического поли-3-метилбутена-1 [11], то остается мало сомнений в том, что поли-*(S)*-3-метилпентен-1 является изотактическим и обладает спиральной структурой, по крайней мере в твердом состоянии.

Найденная величина молярного оптического вращения, отнесенного к одной мономерной единице, изотактических полимеров является очень высокой по сравнению с максимальной величиной оптического вращения, приведенной в литературе для парафинов низкого молекулярного веса, обладающих схожей структурой (см. табл. 3).

¹ Мы приносим свою благодарность Г. Натта, П. Коррадини и И. В. Басси за рентгенографическое определение периодов идентичности.

Таблица 1
Полимеризация оптически активных и рацемических α -олефинов

Мономер	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Условия полимеризации					Конверсия ² , %
			хлорид титана	молярное отношение олефина: хлорид титана	молярное отношение триизобутилалюминий: хлорид титана	продолжительность реакции, часы	температура, °C	
(S)-3-Метилпентен-1	1,3845	+34,2°	TiCl ₄	16,4	3,3	46	20—25	60
(R) (S)-3-Метилпентен-1	1,3845	—	TiCl ₄	16,8	3,4	45	20—25	42
(S)-4-Метилгексен-1	1,4003	-2,5°	TiCl ₃	14,7	3,0	96	20—25	48
(R) (S)-4-Метилгексен-1	1,4002	—	TiCl ₃	37,5	4,0 ¹	343	20—25	22
(S)-5-Метилгептен-1	1,4104	+9,8°	TiCl ₃	6,7	3,1	168	20—25	81
(R) (S)-5-Метилгептен-1	1,4103	—	TiCl ₃	22,0	3,2	86	20—25	92

¹ Триизобутилалюминий был применен в виде комплекса с диэтиловым эфиrom.
² Конверсия вычислена для неочищенного полимера.

Таблица 2
Физические свойства кристаллических оптически активных и рацемических поли- α -олефинов

Полимер	Растворимость ¹ в			Т. пл., °C	Период идентичности, отнесенный к одной мономерной единице, Å	$[\eta]_D^{20}$	$[\eta]^2, \text{dl/g}$
	ацетоне	эфире	бензоле				
Поли-(R) (S)-3-метилпентен-1	нр	нр	нр	266—268 ²	Не определяли	—	$0,8 \pm 0,1^4$
Поли-(S)-3-метилпентен-1	нр	нр	нр	271—273 ²	» »	+163° ⁴	$0,8 \pm 0,1^4$
Поли-(R) (S)-4-метилгексен-1	нр	нр	р	190—195 ³	2,00	—	$4,78 \pm 0,05$
Поли-(S)-4-метилгексен-1	нр	нр	р	190—195 ³	2,00	+278°	$7,50 \pm 0,05$
Поли-(R) (S)-5-метилгептен-1	нр	р	р	46—53 ³	$2,085 \pm 0,01$	—	$1,72 \pm 0,05^5$
Поли-(S)-5-метилгептен-1	нр	р	р	48—52 ³	$2,126 \pm 0,01$	+67°	$1,43 \pm 0,05^6$

¹ При температуре кипения растворителей; нр — нерастворим; р — растворим. ² В канифоле.

³ Рентгенографический. ⁴ Фракция, растворимая в декалине. ⁵ Фракция, нерастворимая в метилэтилкетоне. ⁶ Фракция, частично растворимая в метилэтилкетоне. ⁷ Определена при 120°. В случае поли-(R) (S)-3-метилпентена-1 и поли-(S)-3-метилпентена-1 в качестве растворителя применяли декалин; в других случаях определение характеристической вязкости проводили в тетрагидрофуране.

При сравнении молярной оптической активности поли-(S)-3-метилпентена-1 с оптической активностью (S)-2,3-диметилпентана, обладающего абсолютно такой же конфигурацией, как и боковые ветви полимера, видно, что молярная оптическая активность парафина низкого молекулярного веса не только ниже, чем оптическая активность полимера, отнесенная к одной мономерной единице, но даже имеет противоположный знак.

Таблица 3

Сравнение молярного оптического вращения, отнесенного к мономерной единице, кристаллических поли- α -олефинов с максимальной величиной молярного оптического вращения парафинов низкого молекулярного веса

$n\text{-CH} - \text{CH}_2 -$ $\text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H}$ $[M]_D^{20} + 163^\circ$	Поли-(S)-3-метилпентен-1 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] - \text{CH} - \text{CH}_2 - w$	$\text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H}$ $(S)\text{-2,3-Диметилпентан}$ $\text{CH}_3 - \left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] - \text{H}$ $[M]_D^{20} - 11,4^\circ [20]$	
$n\text{-CH} - \text{CH}_2 -$ $\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}_3} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H}$ $[M]_D^{20} + 278^\circ$	Поли-(S)-4-метилгексен-1 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}_3} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] - \text{CH} - \text{CH}_2 - w$	$\text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H}$ $(S)\text{-2,4-Диметилгексан}$ $\text{CH}_3 - \left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}_3} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] - \text{H}$ $[M]_D^{25} + 21,3^\circ [21]$	$\text{H} -$ $(S)\text{-3-Метилгексан}$ $\text{H} - \left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}_3} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] - \text{H}$ $[M]_D^{25} + 9,9^\circ [21]$
$n\text{-CH} \text{CH}_2 -$ $\text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H}$ $[M]_D^{20} + 67^\circ$	Поли-(S)-5-метилгептен-1 $\left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \end{array} \right] - \text{CH} - \text{CH}_2 - w$	$\text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H}$ $(S)\text{-2,5-Диметилгептан}$ $\text{CH}_3 - \left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \end{array} \right] - \text{H}$ $[M]_D^{25} + 11,7^\circ [22]$	$\text{H} -$ $(S)\text{-3-Метилгептан}$ $\text{H} - \left[\begin{array}{c} -\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \end{array} \right] - \text{H}$ $[M]_D^{25} + 11,4^\circ [21]$

В случае поли-(*S*)-4-метилгексена-1 и поли-(*S*)-5-метилгептена-1 молярная оптическая активность полимеров, отнесенная к мономерной единице, имеет одинаковый знак и значительно выше молярной оптической активности соответствующих парафинов схожего строения и обладающих абсолютной конфигурацией, идентичной конфигурации боковых ветвей полимеров.

Мы попытались объяснить упомянутые выше факты, исходя из предположения, что оптическая активность изотактических поли- α -олефинов является следствием алгебраического суммирования относительно малых влияний асимметрических атомов углерода боковых ветвей и значительно большего влияния спиральной структуры участков главной цепи, имеющих одинаковое вращение и продолжающих существовать в растворах в углеводородах.

Так как боковые ветви во всех полученных нами полимерах имеют одну и ту же абсолютную конфигурацию, то они должны благоприятствовать образованию спиральных структур главных цепей, причем спиралей с одинаковым направлением вращения.

В случае поли-(*S*)-5-метилгептена-1 и поли-(*S*)-4-метилгексена-1 влияние и спиральных структур и боковых ветвей должно быть положительным (со знаком «плюс»); в случае поли-(*S*)-3-метилпентена-1 положительный знак вращения поляризованного света должен явиться результатом алгебраического суммирования малого, вероятно, со знаком «минус», влияния боковых ветвей и очень сильного влияния, со знаком «плюс», спиральной структуры участков цепи, большинство которых является спиральями с одинаковым направлением вращения.

Оптическая активность фракций поли- α -олефинов, обладающих различной стереорегулярностью. Оптическая активность растворов полученных нами поли- α -олефинов в углеводородах сильно зависит от стереорегулярности.

Как показано в табл. 4 в случае поли-(*S*)-3-метилпентена-1 было получено шесть фракций, пять из которых, по данным рентгеноструктурного анализа, оказались кристаллическими; только фракция, экстрагируемая ацетоном, является аморфной.

Оптическая активность растворимых фракций возрастает с повышением температуры плавления, т. е. с увеличением стереорегулярности [12].

Данные, найденные для фракции, растворимой в эфире, согласуются с величинами, недавно найденными Бэйли [13].

В описываемом нами случае повышение стереорегулярности также сопровождается увеличением молекулярного веса, но, по-видимому, не существует никакой взаимосвязи между молекулярным весом и оптической активностью; так, фракции 2, 3 и 4, молекулярные веса которых являются величинами одного порядка, обладают сильно различающейся оптической активностью, в то время, как фракции 4 и 5, сильно различающиеся по молекулярному весу, имеют близкую оптическую активность.

Влияние молекулярного веса на оптическую активность макромолекул, состоящих не менее чем из 10—15 мономерных единиц, можно не принимать во внимание также и на основании результатов опытов Гудмана и Шмитта [14] с поли- γ -метил-*l*-глутаматом.

При получении поли-(*S*)-3-метилпентена-1 из мономера, содержащего около 4% (*R*)-3-метилпентена-1 и около 1% 4-метилпентена-1, можно было бы ожидать небольшого отличия в оптической активности, если загрязнения распределяются во всех фракциях не статистически; однако если присутствие примесей влияет только на способность асимметрических атомов углерода боковых ветвей вращать плоскость поляризации, то нельзя ожидать значительного влияния присутствия примесей на оптическую активность.

Таблица 4

Фракционирование оптически активных поли- α -олефинов экстракцией растворителями и физические свойства полученных фракций

Фракция	Растворитель, использованный для экстракции ¹	Поли-(S)-3-метилпентен-1				Поли-(S)-4-метилгексен-1				Поли-(S)-5-метилгептен-1			
		содержание фракции, %	T. пл., °C ²	[η] ³	[M] _D ⁴	содержание фракции, %	T. пл., °C ²	[η] ³	[M] _D ⁴	содержание фракции, %	T. пл., °C ²	[η] ³	[M] _D ⁴
1	Ацетон	6,3	—	—	+30°	11,3	—	—	+102°	33	—	—	+13,1°
2 ^a	Эфир	2,6	65—75	0,08	+104°	61,8	105—110	3,0	+250°	67	48—52	1,4	+67°
3	Изооктан	0,9	135—140	0,09	+122°	26,9	160—164	7,5	+278°	—	—	—	—
4	Бензол	0,4	175—180	0,09	+160°	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Декалин	2,7	228—232	0,8	+163°	—	—	—	—	—	—	—	—
6 ^a	Остаток после экстракции декалином	87,1	271—273 ^b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ При температуре кипения. ² Определена по методу Коффлера. ³ Определяли при 120° в тетралине, за исключением 5-й фракции поли-(S)-3-метилпентена-1, для которой [η] определяли в декалине. ⁴ По данным рентгеноструктурного анализа эта фракция является кристаллической. ^b Определяли в капилляре.

Большие различия в способности вращать плоскость поляризации, наблюдающиеся у различных фракций, должны быть отнесены к значительным влияниям, возникающим в результате наличия спиральной конфигурации участков главной цепи, имеющих одно и то же вращение. Действительно, этот тип влияния должен сильно зависеть от стереорегулярности макромолекул, так как только те части цепи, которые имеют форму спирали, могут влиять на оптическое вращение.

Наличие атактических участков цепи, образующихся в результате обращения конфигурации третичных атомов углерода, присутствующих в основной цепи, во время процесса полимеризации [15] (и чему благоприятствует включение в цепь некоторого числа молекул (*R*)-3-метилпентена-1, содержащегося в мономере) должно понижать содержание спиралей и вследствие этого уменьшать влияние формы молекул на оптическое вращение. Действительно, атактические участки не имеют, вероятно, правильной спиральной формы, и, кроме того, пространственная неупорядоченность понижает стабильность соседних спиральных участков цепи в растворе.

И в случае поли-(*S*)-3-метилпентена-1 и в случае поли-(*S*)-4-метилгексена-1 при увеличении стереорегулярности оптическое вращение явно стремится к пределу, вероятно, отвечающему алгебраической сумме влияния участков спиральной формы полностью изотактических цепей и влияния асимметрических атомов углерода боковых цепей.

Относительно высокое оптическое вращение фракций с низкой температурой плавления, а также аморфных фракций может быть объяснено, если исходить из предположения, что в стереоблочных макромолекулах и даже в атактических макромолекулах присутствуют небольшие участки цепи [16], обладающие изотактическим строением и имеющие спиральную форму; в случае полимеров оптически активных α -олефинов, когда боковые цепи содержат асимметрические группы той же самой абсолютной конфигурации, изотактические участки, даже если они очень малы, имеют форму спиралей одного и того же вращения и вследствие этого оказывают влияние на оптическое вращение (см. рисунок).

Температурный коэффициент оптического вращения изотактических полимеров и блок-сополимеров оптически активных α -олефинов. Дальнейшее подтверждение существования изотактических полимеров опти-

Таблица 5

Оптическое вращение частично кристаллического поли-(*S*)-5-метилгептена-1 в твердом и жидким состоянии и в растворе в декалине при различных температурах

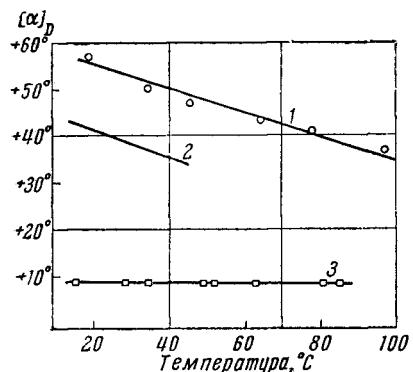
Исследуемый образец	α_D	Толщина образца, см	Температура, °C	$[\alpha]_D$	$\frac{\Delta[\alpha]_D}{\Delta t}$	Температурный интервал, °C
Твердый, частично кристаллический полимер ¹	+1,02°	0,2	19,0	+59°	—0,01	19,0—44,5
Расплавленный полимер	+0,96°	0,2	56,0	+57°	—0,3	56,0—105,0
Раствор в декалине	+0,95 ²	10,0	18,5	+56,5°	—0,25	18,5—96,5

¹ Температура плавления, найденная рентгенографически и методом Коффера, равна 48—52°.

² c=1,69 г/100 мл.

чески активных α -олефинов в растворах в углеводородах в форме спиралей было получено в результате изучения оптического вращения полимеров в твердом и расплавленном состоянии и разбавленных растворах.

Как показано в табл. 5, удельное вращение, найденное для поли-(S)-5-метилгептена-1 в твердом состоянии, когда спиральное строение было доказано рентгенографически, является подобным удельному вращению, найденному в растворе в декалине. Возможное объяснение этого факта может быть основано на присутствии в растворе макромолекул, имеющих форму спиралей одного и того же вращения, подобно тому, как это имеет место в твердом состоянии.



Зависимость удельного оптического вращения от температуры для поли-(S)-5-метилгептена-1, фибронина шелка и (S)-3-метилгексана:

1 — поли-(S)-5-метилгептен-1; эфирный экстракт, растворенный в декалине; 2 — фибронин шелка, раствор в смеси дихлоруксусной кислоты и дихлорэтана (1 : 4) [17]; 3 — (S)-3-метилгексан [23]

Температурный коэффициент оптического вращения значительно меньше в твердом состоянии, чем в растворе; в соответствии с выше высказанной гипотезой это можно объяснить, исходя из предположения, что ниже точки плавления при повышении температуры практически не происходит никакого изменения спиральной формы и изотактические участки прочно соединены в кристаллы, а в разбавленном растворе при повышении температуры слагающая общего оптического вращения, обусловленная влиянием спиральной формы, может заметно уменьшиться вследствие деформаций, нарушений спиральной структуры или изменения направления вращения спиралей.

Высокое оптическое вращение, наблюдавшееся у поли-(S)-5-метилгептена-1 в растворе при температуре на 40° выше точки плавления, и различие в температурном коэффициенте оптического вращения кристаллического полимера и раствора практически исключают возможность того, что оптическая активность возникает в результате присутствия в растворе кристаллитов неполностью растворившегося полимера¹.

Таблица 6

Температурные коэффициенты оптического вращения поли- α -олефинов

Полимер	Фракция	$[\alpha]_D$	Темпера- тура °C	$\frac{\Delta[\alpha]_D}{\Delta t}$	Температур- ный интервал. °C
Поли-(S)-3-метилпен- тен-1	Апетоновый экстракт ¹	+35,5° ($c=6,01$, тетрагидрофуран)	18,5	-0,10	18,5—96,5
Поли-(S)-4-метил- гексен-1	Изооктановый экстракт ²	+286° ($c=0,198$, тетрагидрофуран)	18,0	-0,66	18,0—97,5
Поли-(S)-5-метил- гептен-1	Эфирный экстракт ³	+56,5° ($c=1,69$, декалин)	18,5	-0,25	18,5—96,5

¹ Молекулярный вес, найденный криоскопически в бензole, равен 1200.

² Фракция, нерастворимая в эфире.

³ Фракция, нерастворимая в ацетоне.

ⁱ Мы благодарим О. Б. Птицына за весьма полезное обсуждение этого вопроса.

Предварительные данные о температурном коэффициенте оптического вращения чистого полимера выше его температуры плавления подтверждают эту гипотезу.

Температурные коэффициенты оптического вращения всех полученных нами полимеров (см. табл. 6) приблизительно в 10—100 раз больше, чем коэффициенты парафинов низкого молекулярного веса, и имеют величину того же порядка, что и коэффициенты некоторых протеинов [17] и синтетических полиаминокислот [18], имеющих спиральную форму в разбавленных растворах (см. рисунок).

Авторы приносят свою благодарность Montecatini Company за большую финансовую поддержку во время проведения настоящей работы.

Выводы

Все экспериментальные данные, приведенные выше, очень хорошо согласуются с гипотезой, что изотактические макромолекулы оптически активных α -олефинов принимают в жидком состоянии или в растворе форму спиралей и что спиральные участки основной цепи являются, преимущественно, спиралями одного и того же направления вращения.

Преобладание спиралей одного и того же вращения может быть приписано в нашем случае асимметрическому влиянию асимметрических боковых цепей, которые способствуют тому, что растворенные макромолекулы приобретают форму спиралей одного из возможных типов вращения.

Никакого определенного вывода о длине участков цепи, имеющих спиральную форму, из этих данных сделать нельзя; то, что даже аморфные фракции в случае поли-(S)-3-метилпентена-1 и поли-(S)-4-метилгексена-1 обладают относительно высоким оптическим вращением, показывает, что последовательного соединения нескольких мономерных единиц достаточно для образования участков цепи спиральной формы, которые заметным образом влияют на оптическое вращение.

Полученные нами данные не противоречат тому, что вискозиметрическое поведение растворов изотактических и атактических макромолекул весьма схоже [19]; действительно, в соответствии с теоретическими исследованиями [5] эти данные не изменяют общепринятых взглядов на форму макромолекул в растворе, но только дают возможность предположить существование частей цепи, вероятно, небольших, которые имеют хорошо выраженную форму спирали не случайного, а определенного направления вращения.

Пизанский университет
Институт промышленной органической
химии

Поступила в редакцию
28 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantic, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1708, 1955; G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei Mem., VIII, 4, 61, 1955; G. Natta, J. Polymer Sci., **16**, 143, 1955.
2. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Chimica e industria, **37**, 927, 1955; G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Gazz. chim. ital., **87**, 528, 1957.
3. G. Natta et al., Nuovo cimento, X, Suppl. Vol. XV, 1960.
4. G. Natta et al., частное сообщение; H. Tadokoro, S. Nozakura, T. Kitazawa, Y. Yasuhura, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 313, 1958.
5. K. Nagai, J. Chem. Phys., **31**, 1169, 1959; О. Б. Птицын, И. А. Шаронов, Ж. техн. физики, **27**, 2744, 1957; М. В. Волькенштейн, J. Polymer Sci., **29**, 441, 1958.
6. P. Pino, L. Lardicci, Chem. and Industr., 1959, 483; P. Pino, L. Lardicci, L. Centoneti, J. Organ. Chem., **24**, 1399, 1959.

7. S. F. Velick, J. English, *J. Biol. Chem.*, **160**, 473, 1945.
8. L. Lardicci, Communication to the Italian Chemical Society Meeting held in Pisa on May 7th, 1960.
9. P. Pino, G. P. Lorenzi, *L. Lardicci, Chimica e industria*, **42**, 712, 1960; P. Pino, G. P. Lorenzi, L. Lardicci, Communication to the Italian Chemical Society Meeting held in Florence on April 2nd, 1960; G. Natta, P. Pino, G. P. Lorenzi, Italian Patent Application 731/59 (15.I.1959).
10. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Неопубликованные результаты.
11. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Corradini, U. Giannini, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **VIII**, 19, 397, 1955; G. Natta, *Makromolek. Chem.*, **25**, 96, 1960.
12. P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4745, 1960.
13. W. J. Bailey, E. T. Yates, *J. Organ. Chem.*, **25**, 1800, 1960.
14. M. Goodman, E. E. Schmitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5508, 1959.
15. G. Natta, I. Pasquon, *Advances in Catalysis*, Vol. XI, Academic Press, New York, 1959, p. 23.
16. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, *Chimica e industria*, **40**, 183, 1958.
17. J. T. Yang, P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 764, 1957.
18. P. Doty, A. Wada, J. T. Yang, R. E. Blout, *J. Polymer Sci.*, **23**, 851, 1957.
19. F. Danusso, G. Moraglio, *J. Polymer Sci.*, **24**, 161, 1957; G. Moraglio, *Chimica e industria*, **41**, 879, 1959; J. B. Kinsinger, R. E. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002, 1959.
20. K. Freudenberg, W. Lwowksi, *Liebigs Ann. Chem.*, **587**, 224, 1954.
21. P. A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.*, **92**, 456, 1931.
22. P. A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.*, **95**, 3, 1932.
23. D. Hardin, S. Sikorsky, *J. Chem. Phys.*, **6**, 179, 1908.

ISOTACTIC POLYMERS OF OPTICALLY ACTIVE α -OLEFINS

P. Pino, D. P. Lorenzi, L. Lardicci, F. Ciardelli

Summary

The experimental data obtained by the authors fit in very well with the hypothesis that the isotactic macromolecules of optically active α -olefins assume helical conformations also in the liquid state or in solution and that the helicized principal chain sections have primarily a single screw sense. The prevalence of conformations of a single screw sense can be attributed in the present case to asymmetric induction by asymmetric lateral groups, which favor spiralization of the dissolved macromolecules in one of the two possible screw senses. No definite conclusions can be drawn from the data obtained. The fact that even amorphous fractions in the case of poly-(S)-3-methyl-1-pentene and poly-(S)-4-methyl-1-hexene have a relatively high optical rotation shows that sequences of a few monomeric units are sufficient to afford chain portions which have a well defined helical conformation rather than a randomly coiled conformation and which remarkably contribute to the optical rotation.