

237

261

261

Giulio NATTA

Catalisi stereospecifica e polimeri isotattici



Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,"

ANNO XXXVIII - SETTEMBRE 1956 - Pag. 751

**SOC. P. AZ. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3**

GIULIO NATTA

Catalisi stereospecifica e polimeri isotattici (*)

L'individuazione, effettuata negli ultimi anni al Politecnico di Milano di processi di polimerizzazione stereospecifici, ha consentito di produrre degli alti polimeri lineari cristallini di alfa-olefine e di diolefine a struttura regolare aventi elevata temperatura di fusione ed i loro stereoisomeri amorfi non cristallizzabili.

Vengono qui confrontate le proprietà di alcuni polimeri stereoisomeri ed inoltre illustrata la natura dei fenomeni di stereoisomeria che interessano il campo delle poliolefine e polidiolefine, ed in particolare vengono messe in rilievo le strutture, le proprietà e le forme cristalline di polimeri, definiti dall'A. isotattici e sindiotattici, caratterizzati da una elevata regolarità nelle distribuzioni degli atomi di carbonio terziario che presentano eguali configurazioni steriche.

Viene discussa la natura dei processi di polimerizzazione, che più facilmente consentono le polimerizzazioni stereospecifiche, ai quali viene attribuito un meccanismo anionico.

I polimeri cristallini isotattici ad alto peso molecolare presentano grande interesse come materie plastiche, per la produzione di film e fibre tessili, mentre quelli pure lineari, ma a struttura sterica irregolare (dall'A. denominati atattici) ad altissimo peso molecolare, presentano delle proprietà viscoelastiche simili a quelle delle gomme non vulcanizzate.

Stereoisomeria negli alti polimeri di monomeri vinilici.

Nel campo dei processi di polimerizzazione si è aperto recentemente un nuovo capitolo di notevole interesse sia teorico che pratico; quello delle polimerizzazioni stereospecifiche (1-15). Esso è strettamente legato all'impiego di catalizzatori che agiscono in modo stereospecifico durante la polimerizzazione determinando la comparsa di definite ed ordinate configurazioni steriche delle unità monomeriche del polimero o degli atomi di carbonio terziari in esse contenuti.

I diversi polimeri stereoisomeri derivanti da uno stesso monomero possono differire notevolmente per le proprietà fisiche (temperatura di fusione, cristallinità, proprietà meccaniche, ecc.), poichè i fenomeni di stereoisomeria hanno spesso effetti più appar-

scenti nel campo delle sostanze macromolecolari che in quello delle sostanze a basso peso molecolare (tab. 1, 2, 3).

Nella Tabella 1 sono confrontate le proprietà di diversi polimeri stereoisomeri preparati da noi, partendo dagli stessi idrocarburi monomeri olefinici.

I polimeri cristallini presentano alta temperatura di fusione, migliori proprietà meccaniche, mentre quelli amorfi ad alto peso molecolare presentano temperature di transizione di secondo ordine molto basse, per lo più inferiori alla temperatura ordinaria. Tali differenze di proprietà sono state da noi attribuite a fenomeni di stereoisomeria.

Dobbiamo distinguere due categorie di polimerizzazioni stereospecifiche a seconda che i monomeri presentino o non presentino, prima di partecipare alla costruzione del polimero, fenomeni di stereoisomeria.

Nel primo caso (presenza di monomeri stereoisomeri) si può avere un'azione stereospecifica selezionatrice nel guidare le molecole di entrambe le configurazioni steriche a reagire in modo che le nuove molecole formate contengano gli stereoisomeri persistenti disposti in un determinato ordine.

Agirebbe in tal modo ad es. un catalizzatore che contenesse degli agenti selettivi per uno stereoisomero ed altri selettivi per l'altro stereoisomero e che portasse perciò alla formazione di molecole, ciascuna

(*) Questa comunicazione, tenuta in lingua tedesca a Bad Nauheim il 25 aprile 1956, espone alcune interpretazioni dei risultati sperimentali sulla sintesi di polimeri stereospecifici, ottenuti nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, con la collaborazione della Società Montecatini, ai quali hanno principalmente collaborato:

P. PINO per la parte chimica organica, G. MAZZANTI, L. PORRI, G. DALL'ASTA, D. SIANESI, e P. LONGI per la parte polimerizzazioni e frazionamenti, P. CORRADINI e I. BASSI per lo studio cristallografico, F. DANUSSO e G. MORAGLIO per le misure chimico-fisiche, E. MANTICA, M. PERALDO e D. MORERO per l'analisi infrarossa, M. FARINA, I. PASQUON ed E. GIACHETTI per le misure cinetiche e G. CRESPI per la determinazione delle proprietà meccaniche

TABELLA 1

Confronto tra polimeri lineari isotattici e non isotattici ottenuti per polimerizzazione anionica

| Polimero | Densità g/cm ³ | Temp. di transizione °C | Periodo di identità lungo l'asse C in Å | No unità monomeriche nel periodo id. |
|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---|--|
| Polipropilene isotattico | 0,92 | 160-170 I ord. | 6,50 | 3 |
| Polipropilene atattico | 0,85 | -35 II » | — | — |
| Polibutene-1 isotattico I | 0,91 | 126-128 I » | 6,50 | 3 |
| Polibutene-1 isotattico II | — | — | 6,85 | 4 |
| Polibutene-1 atattico | 0,87 | -42 II » | — | — |
| Polipentene-1 | 0,87 | 75-80 I » | 6,60 | — |
| Poli-3-metilbutene-1 | 0,90 | > 250 I » | 6,84 | 4 |
| Poli-4-metilpentene-1 | 0,83 | 205 I » | 13,85 | 7 |
| Poli-4-metilesene-1 | 0,86 | 188 I » | 14,0 | 7 |
| Poli-5-metilesene-1 | 0,85 | 130 I » | 6,50 | 3 |
| Polistirolo isotattico | 1,08 | 230 I » | 6,65 | 3 |
| Polistirolo atattico | 1,05 | 85 II » | — | — |

delle quali prodotta per polimerizzazione di più molecole aventi la stessa configurazione sterica. Un tale tipo di polimerizzazioni stereospecifiche è stato proposto per spiegare la cristallinità del poli-4-metilesene-1 da noi preparato (12). Esso può spiegare la struttura e l'alta temperatura di fusione dei polimeri dell'ossido di propilene secondo PRICE (16), ottenuti in particolari condizioni impiegando un monomero racemico.

TABELLA 2

Temperatura di transizione del II ordine di alcune poliolefine lineari amorphe, determinata per via dilatometrica (valori approssimati)

| | |
|------------------------|-------|
| Polietilene | — 21° |
| Polipropilene atattico | — 35° |
| Polibutilene » | — 42° |
| Polipentene » | — 50° |

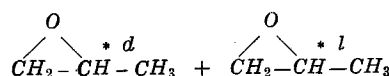
Tali polimeri dell'ossido di propilene sono cristallini, otticamente inattivi e presentano un'alta temperatura di fusione, eguale a quella dei polimeri otticamente attivi ottenuti da un monomero otticamente attivo. Con i normali processi di polimerizzazione (che impiegano idrati od alcoolati alcalini) si ottiene invece, dal monomero racemico, un polimero amorfo basso fondente (vedi schema 1).

La categoria di polimerizzazioni stereospecifiche di interesse più vasto è quella in cui partecipano molecole di composti vinilici che non presentano di per sé, allo stato di monomeri, fenomeni di stereoisome-

ria. I catalizzatori stereospecifici consentono di dirigere la polimerizzazione verso la associazione, in o-

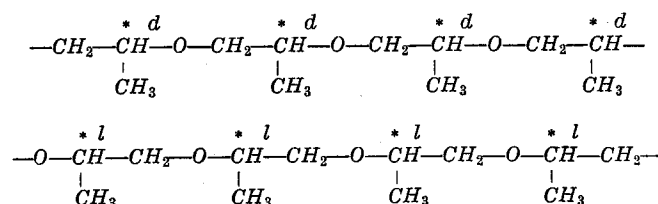
SCHEMA 1

Monomero:

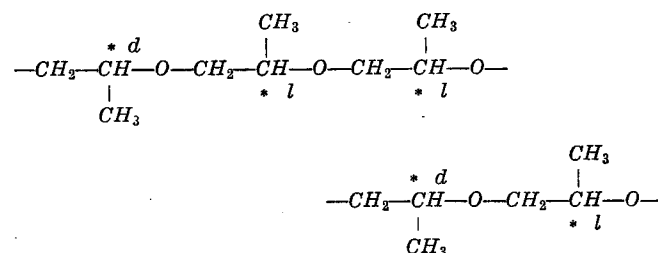


Tipi di concatenamento:

I. Polimero cristallino ad alta temperatura di fusione



II. Polimero amorfo liquido o gommoso



gni singola macromolecola, delle unità monomeriche secondo un determinato ordine, dovuto a successioni

TABELLA 3

Proprietà meccaniche di polimeri stereospecifici, non orientati

| | P.M. | Carico di snervamento kg/cm ² | Carico di rottura a trazione kg/cm ² | Allungamento rottura a trazione % | Vicat (kg 1) °C |
|----------------|---------|--|---|---|--------------------|
| Polipropilene | 350.000 | 290-310 | 420-440 | 750-800 | 150 |
| Polipropilene | 100.000 | 320-340 | 400-420 | 650-700 | 150 |
| Polibutilene-1 | 60.000 | — | 200-220 | 350-400 | 99 |
| Polipentene | 45.000 | — | 120-150 | 450-500 | — |

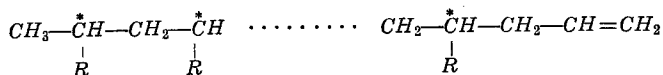
regolari di determinate configurazioni steriche (schema 2).

SCHEMA 2

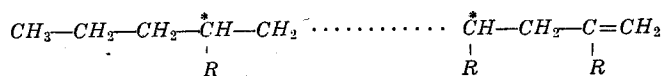
Polimeri di monomeri vinilici $CH_2=CHR$:

Gruppi terminali:

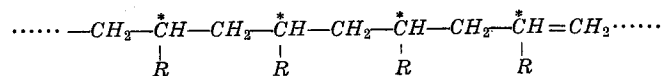
polimerizzazione cationica ideale



polimerizzazione anionica ideale



Gruppi centrali:



In una molecola lineare ottenuta per poliaddizione regolare di monomeri vinilici sono presenti almeno $n-2$ atomi di carbonio terziario. Alcuni di essi, vicinissimi all'estremità della catena, sono dei tipici atomi di carbonio asimmetrico, e le diversità esistenti nella costituzione dei gruppi sostituenti sono tali da poter determinare fenomeni di vera isomeria ottica.

Qualora però si considerino dei polimeri altissimi, è notorio che diventa trascurabile l'influenza dei gruppi terminali sulle proprietà chimiche e fisiche della macromolecola e ciò dovrebbe verificarsi anche per le proprietà ottiche.

Perciò, quando il gruppo R di un monomero del tipo $CH_2=CHR$ non presenta di per sé fenomeni di isomeria ottica, si dovrebbe prevedere, per catene di lunghezza infinita, che anche ogni molecola del polimero non presenti fenomeni di isomeria ottica. La attività ottica per la presenza di un atomo di carbonio asimmetrico è notoriamente dipendente dalla asimmetria causata prevalentemente dalla differenza di costituzione delle parti della molecola vicine all'atomo asimmetrico considerato. Le parti della molecola immediatamente adiacenti sono chimicamente uguali nei polimeri di monomeri $CH_2=CHR$.

In questo caso si presenta però un particolare tipo di stereoisomeria dovuta esclusivamente alle relative configurazioni che presentano gli atomi di carbonio terziario vicini.

E' facile comprendere tale tipo di stereoisomeria se si considera, a scopo dimostrativo, stesa su di un piano la catena principale zig-zag paraffinica (fig. 1). Sono possibili allora diversi tipi di configurazioni degli atomi di carbonio terziario a seconda delle posizioni relative dei gruppi R . Se i gruppi R si trovano tutti dalla stessa parte (tutti al di sopra o tutti al di sotto) del piano della catena principale si ha una *struttura isotattica* (1, 4, 6, 8, 9) (fig. 1).

Se i gruppi R sono alternativamente uno al di sopra ed uno al di sotto di una tale catena principale planare si ha la *struttura sindiotattica* (8, 9, 11). Indichiamo come *atattiche* le strutture nelle quali i

gruppi R sono disposti in modo irregolare, parte sotto e parte sopra il piano convenzionale della catena principale.

In realtà per i polimeri isotattici solo nelle molecole di lunghezza infinita ci si trova di fronte ad una perfetta eguaglianza di configurazione di tutti gli atomi di carbonio terziario.

Per molecole di lunghezza finita, aventi estremità diverse, le piccolissime attività ottiche prevedibili per ciascuna singola molecola vengono compensate dalla presenza, in una soluzione del polimero, di macromolecole enantiomorfe.

Nei casi di polimeri a struttura non ordinata, un atomo di carbonio terziario può differire da un altro, a seconda delle configurazioni relative che presentano gli atomi di carbonio terziario ad esso vicini. Nei

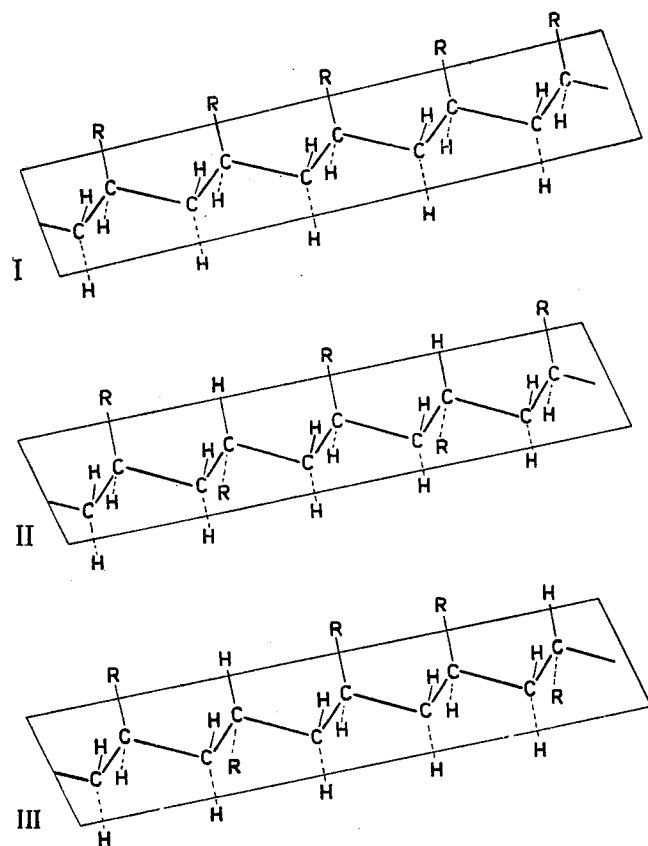
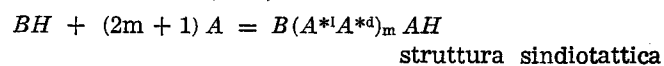
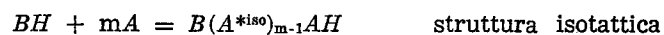
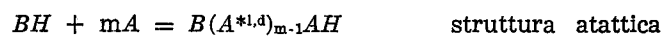


Fig. 1 - Rappresentazione arbitrariamente planare delle catene di polimeri di alfa-olefine.

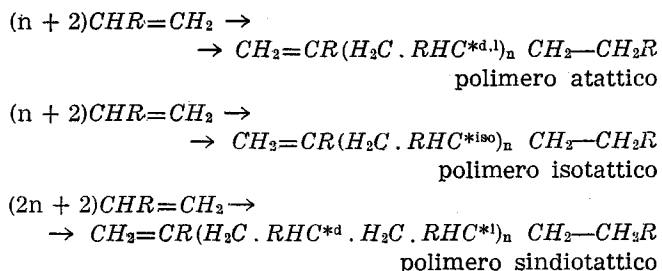
I: isotattico; II: sindiotattico; III: atattico.

polimeri atattici, a distribuzione statistica di configurazioni steriche opposte, si hanno pure dei fenomeni di compensazione interna, che accompagnano quelli di compensazione intermolecolare.

Nel caso della poliaddizione di un monomero vinilico A , che allo stato di unità polimerica può presentare fenomeni di stereoisomeria, ad un iniziatore BH agente con meccanismo ionico, si possono prevedere perciò i seguenti tipi di reazioni di addizioni stereospecifiche.



Nel caso di una pura e indisturbata polimerizzazione anionica di un composto vinilico, quale può derivare dalla precedente poliaddizione, quando ad essa segua una dissociazione con rigenerazione del catalizzatore od un trasferimento di catena col monomero, si possono presentare i seguenti tipi di macromolecole (^{8, 9, 15}):



Riassumendo, nel campo dei polimeri vinilici, è possibile ottenere i seguenti polimeri lineari testa-coda a struttura regolare semplice di monomeri $CH_2=CHR$ (dove R può ad esempio essere un gruppo alifatico od aromatico che può non presentare fenomeni di stereoisomeria).

- 1) *Polimeri isotattici*: costituiti da tratti di catena caratterizzati da una ripetizione regolare di unità monomeriche, contenenti atomi di carbonio terziario asimmetrici, aventi la stessa configurazione sterica.
- 2) *Polimeri sindiotattici*: costituiti da successioni regolari di unità monomeriche, aventi a due a due atomi di carbonio della catena con configurazioni steriche opposte.

goli segmenti. Possiamo così avere dei copolimeri a blocco, p. es.:

- a) del tipo isotattico-atattico (ossia costituiti da tratti di catene regolari isotattiche alternati con tratti a struttura irregolare);
- b) del tipo sindiotattico-atattico (ossia costituiti da tratti di catene regolari sindiotattiche alternati con tratti a struttura irregolare).

Le differenze tra le proprietà dei diversi polimeri sono notevoli nel caso in cui il gruppo R presenti dimensioni molto diverse da quelle del H e perciò molto maggiori di quelle del F e del (OH) . In tal caso i polimeri atattici risultano amorfi, non cristallizzabili neanche a bassa temperatura, e presentano bassa temperatura di rammollimento (transizione di II ordine).

I polimeri ottenuti con metodi di polimerizzazione con meccanismo a radicali liberi risultano in generale atattici e, nei casi in cui si verifica una tendenza a struttura ordinata, questa è dovuta ad una maggiore probabilità del concatenamento sindiotattico rispetto all'isotattico (^{8, 9}). I polimeri completamente isotattici o sindiotattici presentano in generale alta temperatura di fusione ed alta cristallinità e buone caratteristiche di resistenza meccanica.

In precedenti lavori avevamo descritto la struttura delle catene di alcuni polimeri isotattici delle alfa-olefine (tab. 4) [polipropilene (^{1, 2}), poli-alfa-butene (⁷), polistirolo (^{3, 6})], e si era trovato che tali catene allo stato cristallino presentano una simmetria ternaria, con un periodo di identità di 6,5 Å, dovuta al fatto che le catene assumono una struttura ad elica con un

TABELLA 4

Costanti cristallografiche di polimeri isotattici le cui catene posseggono simmetria ternaria

| Simmetria | | Polistirolo | Polibutene-1 (*) | Polipropilene |
|--------------------|---|---|---|---------------------------|
| | | esagonale: gruppo spaziale $R3c$ o $R\bar{3}c$ | esagonale: gruppo spaziale $R3c$ o $R\bar{3}c$ | monoclino o triclino |
| a | Å | 21,9 ± 0,1 | 17,69 ± 0,05 | $a' = 6,56 \pm 0,05$ |
| b | Å | 21,9 ± 0,1 | 17,69 ± 0,05 | $b' = 5,46 \pm 0,05$ |
| c | Å | 6,65 ± 0,05 | 6,50 ± 0,05 | $c = 6,50 \pm 0,05$ |
| γ | | 120° | 120° | $\gamma' = 106^\circ 30'$ |
| $d_{\text{calo.}}$ | | 1,12 | 0,95 | 0,938 |
| $d_{\text{sper.}}$ | | 1,085 | 0,91 | 0,92 |

N.B. - a' , b' , γ' per il propilene rappresentano le proiezioni su di un piano normale a c delle minime costanti a , b che interpretano i riflessi equatoriali e dell'angolo γ fra a' e b' .

(*) Le costanti reticolari della forma esagonale del polibutene-1 possono subire notevoli variazioni a seconda dei trattamenti termici e meccanici subiti dal campione. Le costanti a e b possono variare da 17,30 a 17,70 Å, mentre contemporaneamente la costante c subisce variazioni in senso opposto.

Possono inoltre esistere polimeri vinilici lineari testa-coda a struttura più o meno irregolare:

- 3) *Polimeri atattici*: Essi mancano di regolarità nella distribuzione delle configurazioni steriche delle unità monomeriche.
- 4) *Omopolimeri a blocchi*: sono prevedibili più casi tipici di omopolimeri a blocchi, aventi proprietà fisiche diverse, a seconda della prevalenza di uno dei due tipi di blocchi e delle dimensioni dei sin-

passo corrispondente a 3 unità monomeriche. Adottando la nomenclatura proposta da BUNN (¹⁷) tale struttura risulta del tipo $(AB)_3$ (fig. 2).

Successivamente si è trovato (^{12, 13, 14}) che, nel caso in cui il monomero possiede una catena ramificata, i suoi polimeri isotattici sono ancora cristallini, posseggono più alta temperatura di fusione dei polimeri dei corrispondenti monomeri lineari e presentano ancora allo stato cristallino catene a struttura ad elica, a cui possono però corrispondere passi diversi

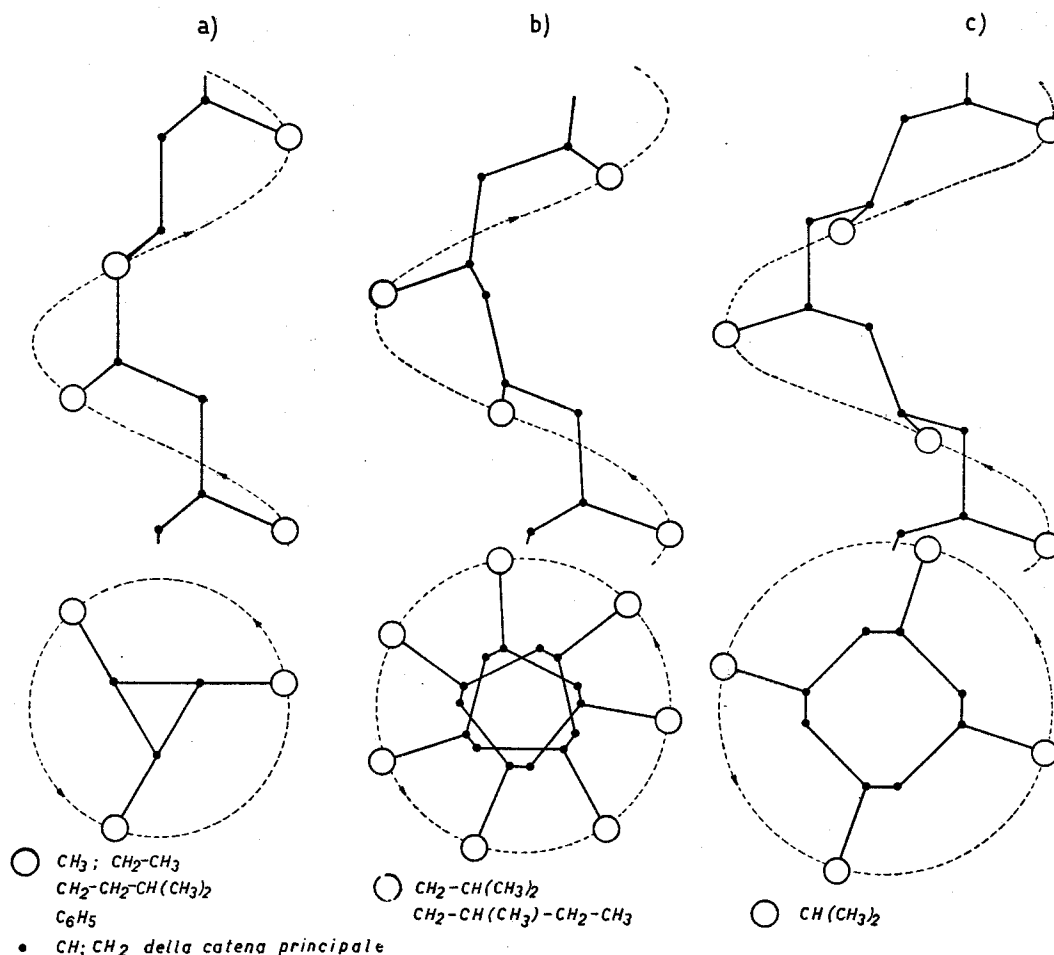


Fig. 2 - Forma assunta nel reticolo cristallino da catene isotattiche con differente simmetria.

delle eliche e diverso numero di unità monomeriche. Tali strutture si possono considerare del tipo $(A'B')_{3,5}$ e $(A'B')_4$, non previsto da BUNN. Esse richiedono un leggero scostamento dal principio del massimo allontanamento dei legami (*staggered bond*) (tab. 5).

Polimeri cristallini sono stati anche ottenuti per polimerizzazione di olefine contenenti già allo stato monomericamente atomi di carbonio asimmetrico, quale il

4-metilesene, partendo da monomeri racemici. Si tratta di polimeri isotattici ossia a struttura regolare, per quanto riguarda gli atomi di carbonio della catena principale.

Per quanto riguarda invece gli atomi di carbonio terziari delle catene laterali, si possono prevedere dei fenomeni di stereoisomeria, per i polimeri aventi gli atomi di carbonio della catena principale isotattici,

TABELLA 5

Confronto tra le temperature di fusione dei polimeri cristallini di alcune alfa-olefine lineari e ramificate

| Monomero lineare | Temperatura di fusione del polimero (a) | Monomero ramificato | Temperatura di fusione del polimero (a) |
|--|---|--|---|
| $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ | 165 °C | $\text{CH}_3\text{-CH-CH=CH}_2$ | > 250 °C |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ | 128 °C | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array}$ | 205 °C |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH=CH}_2$ | 80 °C | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array}$ | 188 °C |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH=CH}_2$ | n. d. (*) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 130 °C |

(a) Determinata con il metodo dei raggi X.

(*) I campioni di poli-n-esene-1, preparati e purificati secondo lo stesso procedimento come per altre poli-alfa-olefine isotattiche, sono amorfi a temperatura ambiente.

a seconda che gli atomi delle catene laterali abbiano l'una o l'altra delle configurazioni *d* od *l*, oppure alternativamente l'una e l'altra, oppure entrambe distribuite statisticamente. La relativamente alta solubilità e la scarsa nitidezza dei fotogrammi fanno

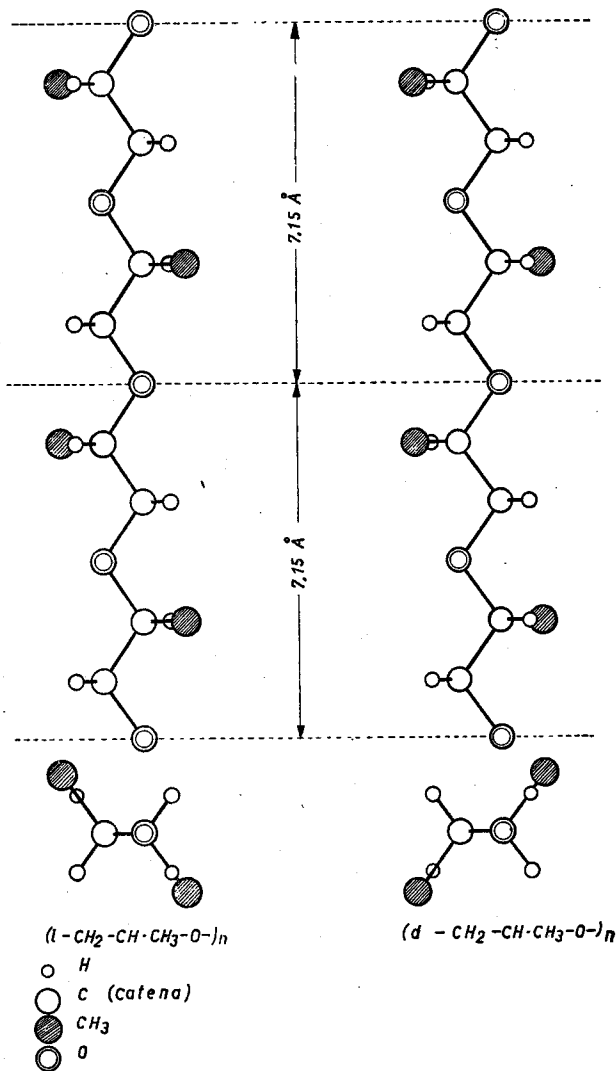


Fig. 3 - Forme assunte dalle catene del l- e d-polipropileno-ossido cristallino.

apparire più probabile l'ultimo tipo di struttura per i polimeri isotattici del 4-metilese-ne-1 da noi preparati, malgrado la sua cristallinità e la relativamente alta sua temperatura di fusione.

Appena conosciuti i risultati di PRICE sulla polimerizzazione dell'ossido di propilene, abbiamo voluto esaminarne la struttura per stabilire se il polimero cristallino del propileno-ossido presenti analogie di struttura con i polimeri isotattici (fig. 3).

Campioni da noi preparati di polipropileno-ossido con il processo di PRICE e della Soc. Dow ^(16, 18) hanno fornito dei fotogrammi di fibra da cui si calcola una cella elementare contenente 4 unità monomeriche ⁽¹⁹⁾ avente le costanti reticolari: $a = 10,60 \text{ \AA}$; $b = 4,66 \text{ \AA}$; c (asse della fibra) = $7,16 \text{ \AA}$.

La struttura della catena principale allo stato cristallino risulta planare ed i gruppi metilici sono di-

sposti alternativamente uno rivolto da un lato e l'altro dall'altro del piano della catena (fig. 4).

Gli atomi di carbonio terziario risultano però cristallograficamente equivalenti, e le catene del polipropileno-ossido cristallino presentano, da certi punti di vista, delle analogie con i polimeri isotattici. La catena può essere considerata come un'elica a simmetria binaria, avente un passo corrispondente a due unità monomeriche.

Il polipropileno-ossido cristallino presenta analogie ancora più strette con le molecole delle proteine, e, come per le proteine, differisce dai polimeri isotattici

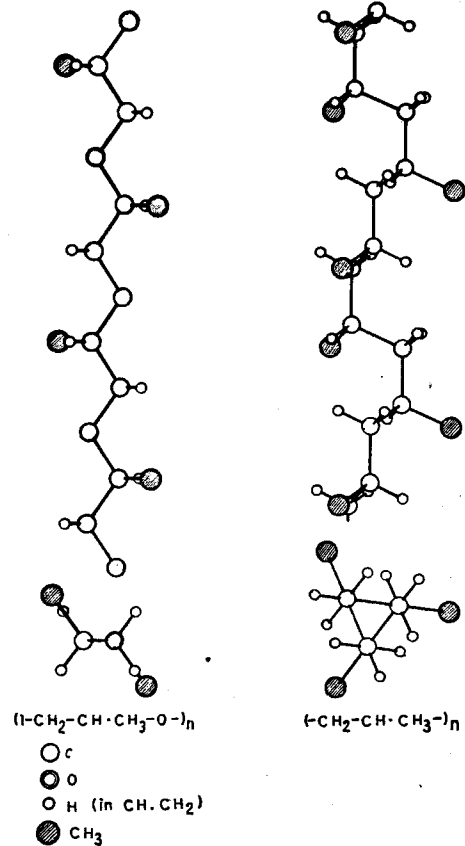
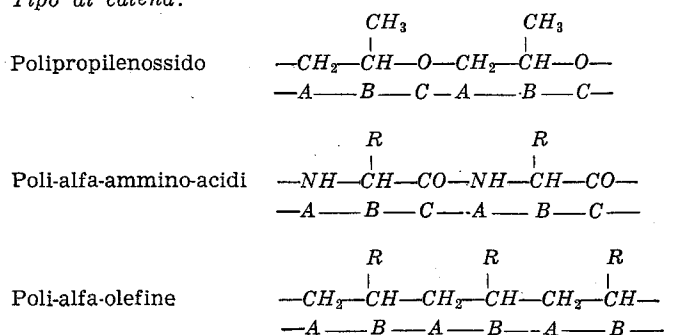


Fig. 4 - Confronto della struttura delle catene del polipropileno-ossido e del polipropilene isotattico presenti nei cristalli.

delle alfa-olefine per avere gli atomi di carbonio terziario compresi tra gruppi che presentano notevoli diversità di costituzione (schema 3).

SCHEMA 3

Tipo di catena:



Fenomeni di stereoisomeria nei polimeri di diolefine coniugate.

Nei polimeri delle diolefine coniugate il numero degli stereoisomeri è molto elevato. Esistono due tipi principali di isomeria, quella tradizionalmente in-

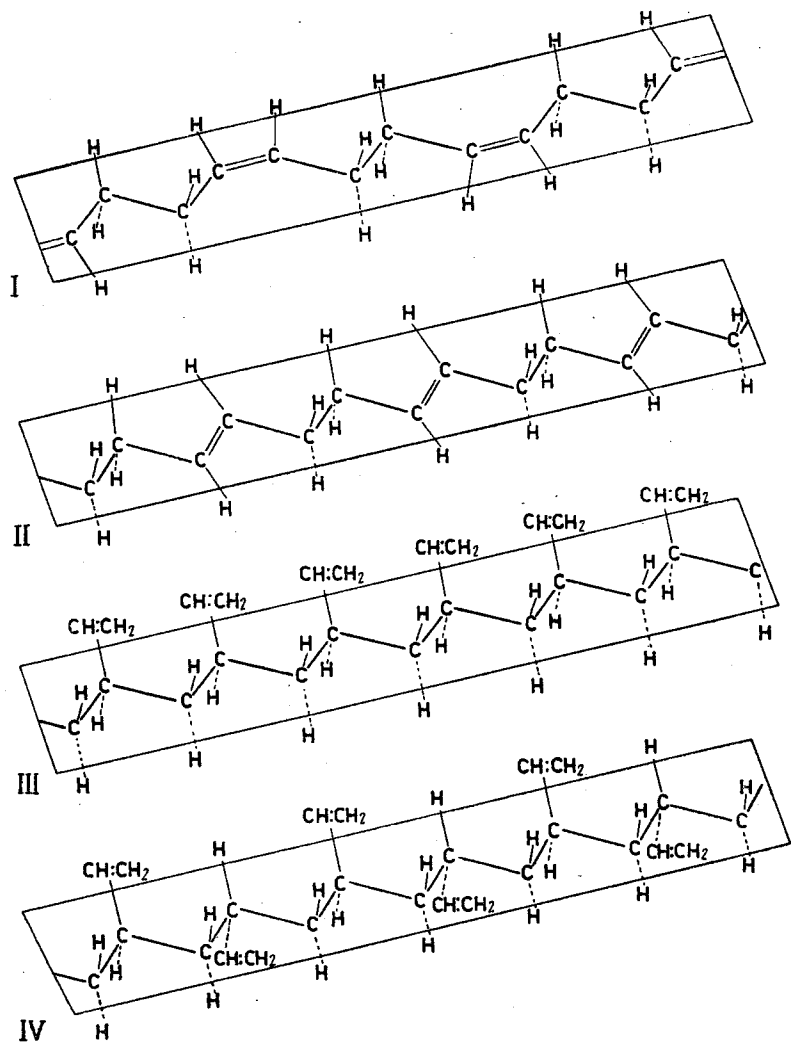


Fig. 5 - Rappresentazione arbitrariamente planare di alcuni polimeri del butadiene.

I - Polibutadiene 1-4 cis; II - Polibutadiene 1-4 trans; III - Polibutadiene 1-2 isotattico; IV - Polibutadiene 1-2 sindiotattico.

dicata come isomeria geometrica (legami olefinici a struttura cis e trans) nel caso di concatenamento 1-4, e quella del tipo tradizionalmente indicato come isomeria ottica (per presenza di atomi di carbonio asimmetrici) nel caso di concatenamento 1-2 o 3-4. Possono inoltre presentarsi casi di isomeria dovuta a diverse combinazioni dei tipi precedenti, nel caso di concatenamento 1-4 di certe diolefine coniugate asimmetriche (per esempio piperilene).

Nel caso della più semplice diolefina coniugata, il butadiene, sono prevedibili quattro stereoisomeri diversi a struttura regolare (fig. 5):

polibutadiene a concatenamento 1-2 : isotattico
 polibutadiene a concatenamento 1-2 : sindiotattico
 polibutadiene a concatenamento 1-4 trans
 polibutadiene a concatenamento 1-4 cis.

Nelle nostre ricerche al Politecnico di Milano sono già stati isolati e studiati allo stato cristallino il polibutadiene 1-4 trans e i due polibutadieni 1-2 isotattico⁽²⁰⁾ e sindiotattico^(8,9,11).

Sono stati ottenuti inoltre diversi tipi di polimeri amorfi, tra cui dei polimeri misti, contenenti in rapporti diversi i diversi tipi di configurazione, tra di essi anche alcuni ricchi nella forma 1-4 cis (tab. 6).

Numerose sono infatti le possibilità di combinazione dei diversi tipi di concatenamento e di configurazione sterica per cui è possibile ottenere una elevatissima varietà di prodotti aventi proprietà diverse, a seconda delle diverse proporzioni delle singole strutture assunte dalle unità monomeriche (fig. 6).

- Concatenamenti irregolari di unità monomeriche 1-4 trans, 1-4 cis ed 1-2, erano presenti nelle vecchie gomme sintetiche tedesche (Buna) ottenute con i noti vecchi procedimenti di polimerizzazione del butadiene. Nel polibutadiene ottenuto da MORTON⁽²¹⁾ si aveva una più elevata concentrazione (fino al 75%) in unità monomeriche trans, però ancora insufficiente per ottenere degli stereoisomeri altamente cristallini.

Nel caso dell'isoprene (2-metilbutadiene 1-2) abbiamo già sintetizzato al Politecnico di Milano alcuni tra i 6 possibili polimeri isomeri e stereoisomeri a struttura lineare regolare. Ad es., per quanto riguarda i polimeri altamente cristallini, è stata da noi realizzata la sintesi con alte rese del poliisoprene 1-4 trans, avente la stessa struttura cristallina della guttaperca naturale. Abbiamo anche ottenuto dei prodotti ad altissimo peso molecolare medio⁽²²⁾. La sintesi dei polimeri ad alto tenore di concatenamento 1-4 cis, aventi struttura analoga alla gomma naturale, è stata annunciata alla fine del 1955 da diverse Compagnie Americane⁽²³⁾.

Nel caso delle diolefine coniugate asimmetriche il numero di stereoisomeri a struttura regolare è elevatissimo. Per il piperilene ad es. è possibile prevedere 12 stereoisomeri tipici e precisamente:

4 stereoisomeri a concatenamento 1-4, e cioè due cis e due trans, rispettivamente isotattici e sindiotattici.

TABELLA 6

Stereoisomeri del polibutadiene cristallini a temperatura ambiente

| | Temp. fusione °C | Periodo di identità | Unità monomeriche Å | Densità cristalli |
|-------------------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Concatenamento | | | | |
| 1-2 isotattico | 120 | 6,5 | 3 | 0,96 |
| 1-2 sindiotattico | 154 | 5,14 | 2 | 0,96 |
| 1-4 trans | 135 | 4,9 | 1 | 1,01 |

tici; 4 a concatenamento 1-2, di cui due isotattici e due sindiotattici, rispettivamente con doppi legami nei gruppi laterali di tipo cis e trans; 4 a concatenamento 3-4, a seconda delle configurazioni reciproche dei 4 atomi di carbonio terziario di due unità monomeriche vicine.

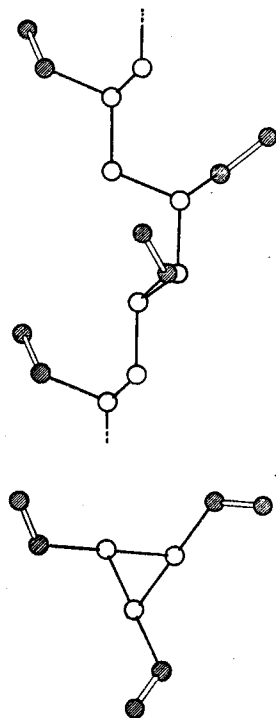
Caratteristiche delle polimerizzazioni stereospecifiche.

Per la produzione di polimeri stericamente omogenei, aventi una perfetta regolarità di struttura, occorrono dei particolari processi di catalisi, che obbedi-

E' verosimile che tali catalisi stereospecifiche siano connesse con la chemioadsorzione delle molecole del monomero alla superficie del catalizzatore solido, e che la molecola adsorbita si presenti sempre con un particolare orientamento rispetto alla catena in accrescimento.

Evidentemente non tutti i catalizzatori solidi sono adatti per polimerizzazioni stereospecifiche; occorre che la superficie che contiene i centri attivi presenti una particolare struttura. Inoltre occorre che il processo di catalisi risponda anche ai requisiti di I e III sopraindicati.

Polibutadiene 1-2 isotattico



Polibutadiene 1-2 sindiotattico

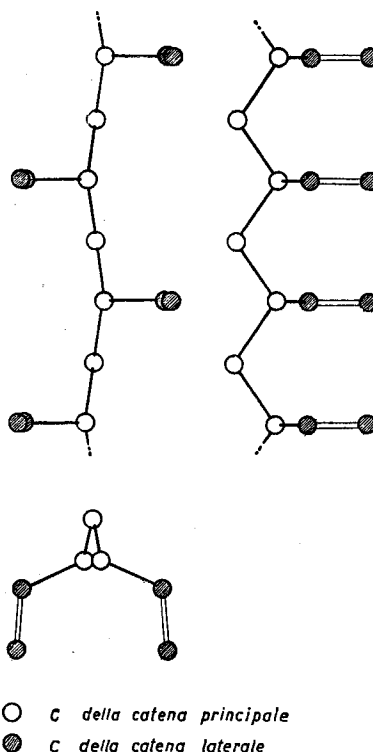


Fig. 6 - Forme assunte allo stato cristallino dalle catene dei due polibutadieni stereoisomeri a concatenamento 1-2.

scono ai seguenti requisiti fondamentali. La polimerizzazione deve avvenire:

I - Sempre testa-coda (non si conoscono processi che agiscono sempre testa-testa-coda-coda, con eccezione del caso di bassi polimeri).

II - Senza che si formino ramificazioni nella catena per processi di trasferimento di catena.

III - Senza che si formino ramificazioni per copolimerizzazione del monomero con i suoi bassi polimeri.

IV - In modo tale che le unità monomeriche assumano delle configurazioni steriche, corrispondenti ad un determinato ordinamento.

Come è stato affermato nelle nostre precedenti pubblicazioni (^{4, 8, 9}), le catalisi stereospecifiche allora considerate, che portano alla produzione di polimeri isotattici di alfa-olefine, sono sempre connesse con la presenza di catalizzatori solidi che sono chimicamente legati alla catena polimerica in accrescimento.

Vediamo ora quali, tra i numerosi metodi possibili di polimerizzazione, meglio si prestino per realizzare delle polimerizzazioni rigorosamente stereospecifiche.

Meccanismo dei processi impiegati per catalisi stereospecifiche.

I processi di polimerizzazione che agiscono con meccanismo a radicali liberi non risultano in generale stereoselettivi. Sebbene l'impiego di certe condizioni di polimerizzazione (ad es. operare a temperature basse) possa ridurre i processi di trasferimento di catena e, nel caso di alcuni monomeri vinilici, rendere più probabile il concatenamento testa-coda sindiotattico, ciò nondimeno non risulta in generale possibile produrre con meccanismo radicalico polimeri che presentino un'elevata regolarità di struttura.

I processi di polimerizzazione cationici hanno l'inconveniente di presentare frequenti fenomeni di trasferimento di catena, che si possono ridurre solo qualora si operi a temperatura bassissima e quando si

polimerizzano monomeri di tipo vinilidenico. Ciò nondimeno essi possono in rari casi (quando si tratta di monomero contenente gruppi polari capaci di associarsi col catalizzatore) consentire di ottenere dei polimeri vinilici contenenti delle frazioni a struttura regolare. Sono stati infatti descritti da SCHILDKNECHT⁽²⁴⁾ dei polimeri cristallini degli alchil-vinileteri, per i quali noi abbiamo riscontrato una struttura isotattica⁽²⁵⁾.

Le nostre ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica sono state prevalentemente condotte sulle alfa-olefine e sulle diolefine con catalizzatori particolari, ai quali noi attribuiamo un meccanismo di tipo anionico, che presenta la caratteristica di corrispondere meglio di quelli cationici ai requisiti I-III.

I primi fra i catalizzatori usati sono stati scelti tra quelli appartenenti al tipo di catalizzatori proposti da K. ZIEGLER per le polimerizzazioni a bassa pressione dell'etilene^(26, 27). I catalizzatori usati consentono la polimerizzazione di idrocarburi vinilici $CH_2=CHR$ ad alti polimeri^(28, 29) e non quella di idrocarburi vinilidenici ($CH_2=CR_1R_2$).

colore (inferiore a 4 Ve) e così pure il potenziale di prima ionizzazione (inferiore a 7 V). Solo i metalli (per es. *Na, Li, Ba, Al*) che presentano un lavoro di estrazione inferiore a 4 Ve possono fornire idruri stabili nei quali il legame *Me-H* è tanto più polarizzato (sino al limite di un ione H^- in idruri di metalli a più bassa valenza) quanto più basso è tale lavoro d'estrazione.

Nei composti metallo-alchilici degli elementi, a cui gli elementi considerati presentano un valore delle elettronegatività inferiore a 1,7.

Nei composti metallo-alchilici degli elementi, a cui corrisponde un basso valore nella scala delle elettronegatività, si può ritenere che il legame *Me-C* sia polarizzato nel senso di un carboanione.

Nel caso dei metalli di transizione sopra considerati una notevole basicità corrisponde solo ai composti a valenza minima. Ciò è la causa della diversità di comportamento tra i composti a valenza minima e quelli a valenza massima. Questi ultimi, ad esempio $VOCl_3$ e $TiCl_4$, si comportano come acidi secondo LEWIS e forniscono con cocatalizzatori (quali

TABELLA 7

| Metallo di transizione del catalizzatore | Lavoro di estrazione elettronico Ve | Potenziale ionizzazione volt | | | Struttura elettronica dell'atomo | |
|--|-------------------------------------|------------------------------|------|------|----------------------------------|-------------------------|
| | | I | II | III | | |
| <i>Ti</i> | 3,9 | 6,8 | 13,6 | 27,6 | 3 <i>d</i> ² | 4 <i>s</i> ² |
| <i>V</i> | 3,8 | 6,7 | 14,1 | 26,5 | 3 <i>d</i> ³ | 4 <i>s</i> ² |
| <i>Cr</i> | 3,7 | 6,7 | 16,7 | 32 | 3 <i>d</i> ⁶ | 4 <i>s</i> |
| <i>Mn</i> | 3,8 | 7,4 | 15,6 | 34 | 3 <i>d</i> ⁶ | 4 <i>s</i> ² |
| <i>Fe</i> | 4,7 | 7,8 | 16,5 | 30 | 3 <i>d</i> ⁶ | 4 <i>s</i> ² |
| <i>Ni</i> | 5,0 | 7,6 | 18,2 | 36 | 3 <i>d</i> ⁸ | 4 <i>s</i> ² |
| <i>Zr</i> | 3,7 | 6,9 | 14,0 | 24,1 | 4 <i>d</i> ² | 5 <i>s</i> ² |
| <i>Mo</i> | 4,11 | 7,06 | | (27) | 5 <i>d</i> ⁵ | 5 <i>s</i> |
| <i>W</i> | 4,5 | 7,94 | | (24) | 5 <i>d</i> ⁴ | 6 <i>s</i> ² |

Tali catalizzatori sono caratterizzati dalla presenza di composti di un metallo di transizione dei gruppi dal IV all'VIII in uno stato di valenza inferiore alla massima. La struttura dei loro atomi è caratterizzata dalla incompletezza dello strato *d*. I loro composti a valenza minore (più stabili rispetto alle basi) possono associarsi con idruri metallici o con metallo-alchili per formare dei complessi, che in alcuni casi sussistono come composti di superficie. In tali complessi sono presenti dei legami metallo-idrogeno o metallo-alchilici fortemente polarizzati con spostamento di un elettrone verso la formazione di un anione carboniato, od un ione idruro (tab. 7).

Non tutti i metalli di transizione si prestano egualmente bene per la produzione di catalizzatori. Abbiamo riscontrato che i migliori catalizzatori sono ottenuti a partire da metalli che presentano allo stato elementare maggiore tendenza a cedere elettroni e, come misura di essa, possiamo considerare il lavoro di estrazione elettronico ed il potenziale di ionizzazione⁽³⁰⁾.

Forniscono in pratica i migliori catalizzatori, per reazione dei loro composti con metallo-alchili, i metalli di transizione (sottolineati nella tabella 8) il cui lavoro di estrazione del primo elettrone risulta pic-

HCl, H₂O, alogenuri alchilici ecc.), dei complessi che agiscono cataliticamente con meccanismo cationico per la presenza di cationi H^+ o carbenio. I composti a valenza minore quali il VCl_2 e il $TiCl_2$ si combinano invece con sostanze quali gli idruri metallici od i metallo-alchili, per fornire catalizzatori che agiscono con meccanismo anionico, per la presenza di ioni idruri o di carboanioni.

Facendo reagire con composti metallo-alchilici dei sali di metallo di transizione a valenza massima, si può avere un buon catalizzatore per la nostra catalisi anionica, soltanto nel caso in cui avvenga una reazione di scambio con formazione di composti alchilici instabili, che si decompongono (spesso con emissione di radicali liberi o di prodotti di dimerizzazione di tali radicali o di loro disproporzionamento) con conseguente riduzione del composto del metallo di transizione ad una valenza inferiore. Questa riduzione avviene ad esempio, come ha già osservato ZIEGLER⁽²⁷⁾, con catalizzatori da lui proposti per la polimerizzazione dell'etilene, ottenuti per reazione tra $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$.

Il raffronto tra i processi catalitici, ai quali viene normalmente attribuito un meccanismo di reazione di tipo cationico, con i processi da noi studiati, rende

plausibile l'ipotesi che quest'ultimi procedano con meccanismo di tipo anionico. Questa ipotesi trova valido sostegno non solo per la presenza di legami metallo-idruro e metallo-carboniato nei catalizzatori più tipici, ma anche dai risultati dell'esame spettrografico dei polimeri e dello studio cinetico della reazione di polimerizzazione con metallo-alchili dell'etilene (31) e del propilene (32).

Riteniamo che la reazione di polimerizzazione proceda, nel caso dei monomeri vinilici, per introduzione di unità monomeriche tra catalizzatore e catena polimerica in accrescimento in modo tale che il gruppo CH_2 risulta legato al catalizzatore. L'arresto dell'accrescimento di una catena polimerica avviene principalmente o per dissociazione (rigenerazione del catalizzatore con formazione di un legame metallo-idruro) o per spostamento di un anione idrogeno dalla catena polimerica in accrescimento ad una molecola di monomero (*chain transfer* con il monomero), comunque con formazione di macromolecole di polimero non saturo per la presenza di un gruppo vinilideno terminale.

Ciò risulta dimostrato dalle seguenti constatazioni sperimentali (15):

1) Nell'impiego di catalizzatori ottenuti trattando composti alluminio-alchilici con composti di metalli di transizione, è stata rilevata la presenza nel polimero di quei gruppi organici (alchilici od arilici) che durante la preparazione del catalizzatore facevano parte del composto alluminio-alchilico. Ad esempio, usando un catalizzatore, ottenuto trattando un composto di titanio ed alluminio-trifenile, il polimero ottenuto contiene dei gruppi fenilici legati ad atomi di carbonio terziario (bande di assorbimento a 13,26 μ e 14,33 μ , presenti nelle diverse frazioni del polimero).

2) Con certi catalizzatori, stabilizzati rispetto all'invecchiamento, la velocità di polimerizzazione è costante con il tempo se è costante la concentrazione del monomero. La polimerizzazione procede perciò con numero di centri attivi costante, ciò che dimostra che il catalizzatore non viene consumato durante il processo di polimerizzazione.

3) Quando il catalizzatore viene preparato per reazione di sali di titanio con alluminio-fenile, il numero dei gruppi terminali fenilici nel polimero diminuisce man mano che la polimerizzazione procede.

Ad esempio dopo 4-5 ore di reazione a 90° il rapporto tra il numero di molecole di polimero ed il numero di gruppi fenilici terminali risulta compreso tra 3 ed 8 a seconda delle frazioni considerate. Ciò dimostra, che, sebbene il catalizzatore inizialmente contenga legami metallo-fenilici, la polimerizzazione continua quando i gruppi fenilici sono stati asportati e sostituiti da altri legami metallo-alchilici.

4) Nostre misure cinetiche non ancora pubblicate, indicano che la vita media di ogni catena polimerica risulta piuttosto lunga, corrispondente, a seconda delle condizioni di polimerizzazione, ad un ordine di grandezza compreso tra qualche minuto primo e qualche ora.

5) Le catene del polimero contengono doppi legami per la massima parte di tipo vinilideno. Il numero di legami vinilideno è approssimativamente uguale al numero delle moli di polimero determinato in base a misure viscosimetriche del peso mo-

lecolare su frazioni del polimero. Poiché tali doppi legami si formano per rottura di un legame metallo-alchilico si deve ritenere che al catione del catalizzatore sia legato un carboanione appartenente ad un atomo di carbonio primario.

6) Il confronto tra le misure osmometriche e viscosimetriche delle soluzioni ed il comportamento allo stato fuso dei polimeri a peso molecolare molto alto fanno ritenere che le macromolecole siano lineari ed esenti da lunghe ramificazioni.

7) La notevole regolarità di struttura dei polimeri ottenuti con questo tipo di catalisi anionica e la verosimile mancanza di lunghe ramificazioni può essere attribuita alla maggior stabilità del carboanione costituito da un atomo di carbonio primario. Ciò si oppone al trasferimento della carica ad un atomo di carbonio secondario o terziario (tab. 8).

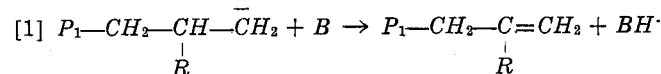
I calori di attivazione della reazione globale di polimerizzazione non sono molto alti ed in generale non superano le 15.000 cal. Nel caso della polimerizzazione del propilene a polimero isotattico si è trovato ad esempio un calore di attivazione di 11.000 cal se riferito al propilene gas (15.000 se riferito al propilene in soluzione eptanica).

Le analogie tra catalisi anioniche e cationiche sono notevoli, ma i processi differiscono per quanto riguarda il meccanismo e le possibilità di trasferimento di catena. La maggiore regolarità di struttura, che si osserva nei prodotti di certe polimerizzazioni anioniche, è attribuibile alla presenza dell'ione carboniato terminale $-\bar{C}H_2$, la cui carica non tende a trasferirsi ad altri atomi della catena del polimero.

Nel caso della catalisi cationica è invece possibile e frequente il trasferimento di un ione idruro da un atomo terziario ad un catione carbenio secondario neutralizzandolo e formando uno ione carbenio terziario. Ciò è una causa di ramificazioni.

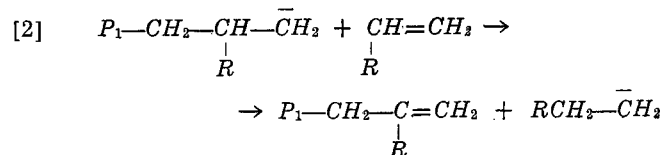
I processi anionici si prestano meglio di quelli cationici per ottenere polimeri a struttura regolare perché le reazioni di trasferimento sono meno frequenti. Nel caso delle polimerizzazioni cationiche si ottengono strutture regolari solo operando a bassissime temperature. Le polimerizzazioni anioniche da noi considerate forniscono inoltre, a parità di temperatura di polimerizzazione, più alti pesi molecolari e polimeri aventi una struttura lineare testa-coda anche nel caso della produzione di polimeri atattici.

Il trasferimento di un « idrogenanione » (ione idruro) rappresenta il caso più frequente di terminazione dell'accrescimento di una macromolecola. Essa può avvenire in due modi:

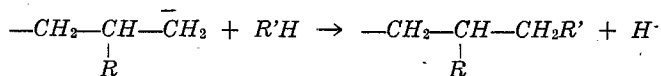


Nel caso in cui B è il catione del catalizzatore si ha la rigenerazione del catalizzatore.

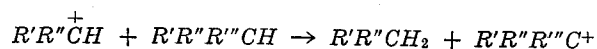
Più frequente appare il trasferimento dell'anione idrogeno ad una molecola del monomero



Un altro caso, piuttosto raro per le nostre polimerizzazioni anioniche, su cui ritorneremo in altra sede, è quello del trasferimento della carica ad un idrogeno proveniente da una molecola diversa con rigenerazione del catalizzatore. Esso differisce dai casi I e II perchè il polimero formato risulta saturato dal gruppo R' :



zazione stereospecifica delle alfa-olefine (schema 4). Infatti la reazione



nella polimerizzazione cationica (33) è molto frequente, quando non si opera a temperatura molto bassa, e porta alla neutralizzazione di un catione carbonio secondario con formazione di un catione carbonio terziario.

TABELLA 8

Confronto tra tipici processi di polimerizzazione cationici ed anionici

| | Cationici | Anionici |
|---|--|--|
| Catalizzatori | Sali di carbenione od acidi | Sali di carboanione od idruri metallici |
| Iniziatori di catena | H^+ , $R'R''C^+$ | H^- , $-CH_2^-$, Ar^- |
| Ioni che l'accompagnano | Anioni: per es. $(BF_3OH)^-$, $(AlBr_4)^-$ | Cationi: per es. $(TiAlX_n)^+$, AlX_2^+ |
| Catalizzatore principale | Sali di acidi forti e basi deboli Sostanze elettrofile Composti di valenza massima di metalli dal II al IV gruppo ($AlCl_3$, $TiCl_4$ ecc.) e successivi | Sostanze nucleofile Composti a valenza minima di metalli dal IV all'VIII gruppo ($TiCl_2$, VCl_3 ecc.) |
| Cocatalizzatore | Sostanze che danno ioni H^+ o cationi carbenio. Acidi alogenidrici. Alogenuri alchilici (HCl , H_2O , CH_3Cl ecc.) | Sostanze che danno anioni idrogeno: H^- o carboanioni. Idruri di metalli, metallo-alchili: [LiH , $LiCH_3$, $Al(C_2H_5)_3$]. |
| Scala di reattività delle olefine alifatiche | $CH_2 = CH_2$ $CH_2 = CHR$ $CH_2 = CR'R''$ | grande minore nulla o molto piccola |
| Inibitori | Accettori di elettroni Basi, ammine, alcoli | Donatori di elettroni Acidi, H_2O , composti alogenati alifatici |
| Solventi | Idrocarburi | Idrocarburi, composti clorurati aromatici |
| Cinetica | Per lo più di I ordine rispetto al catalizzatore e monomero e di ordine zero rispetto al cocatalizzatore (entro un certo intervallo di concentrazione di quest'ultimo). Eccezioni ed anomalie frequenti. | Di I ordine rispetto ad alcuni catalizzatori stabilizzati ed al monomero e di ordine zero rispetto al cocatalizzatore (entro un certo intervallo di concentrazioni di quest'ultimo). Anomalie con catalizzatori eterogenei non stabilizzati. |
| Calore di attivazione apparente | Sempre piccola (minore di 15.000 cal.) talvolta negativo | Sempre piccolo. |
| Terminazione dell'accrescimento della macromolecola | Trasferimento di un protone sul catalizzatore (dissociazione) o sul monomero (trasferimento di catena) ed altri processi secondari | Trasferimento di un anione H^- sul catalizzatore (dissociazione) o sul monomero (trasferimento di catena). |
| Spostamento della carica ionica da un atomo di carbonio ad un altro della stessa catena | Frequente da un atomo secondario ad un atomo terziario | Non osservata e non probabile da un atomo primario ad altro secondario o terziario. |
| Possibilità di copolimerizzazione del monomero coi suoi polimeri | Frequente | Possibile in certi casi per l'etilene; non osservata per le alfa-olefine. |
| Struttura dei polimeri formati | Spesso irregolare. Presenza di lunghe ramificazioni e talvolta ciclizzazioni nella catena. | Regolare. Assenza di lunghe ramificazioni nei polimeri delle alfa-olefine. |

Mentre nella polimerizzazione cationica il trasferimento della carica da un carbonio ione ad un altro atomo di carbonio si verifica di frequente, anche con atomi appartenenti alla stessa catena del polimero causando delle irregolarità di struttura, ciò non può avvenire nel caso della polimerizzazione anionica con il tipo di catalizzatori da noi usati per la polimeriz-

Mentre nel caso del catione carbonio la stabilità dell'ione segue l'ordine $\overset{+}{CH_3} < \overset{+}{CH_2R} < \overset{+}{CHR_2} < \overset{+}{CR_3}$, nel caso del carbonio anione si deve prevedere un ordine di stabilità inverso:

