

Chimica. — *Polimerizzazione stereospecifica dell'acetilene* (*). Nota di GIULIO NATTA, GIORGIO MAZZANTI e PAOLO CORRADINI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Erdmann e Koethner indicarono per primi la possibilità di polimerizzare l'acetilene in presenza di rame o di suoi ossidi a temperatura di 230 °C [1], ottenendo un prodotto di reazione solido, chimicamente inerte, leggero, di colore bruno che fu poi chiamato cuprene [2]. Esso non assorbe ossigeno a freddo, si alogena con grande difficoltà [3] e secondo Kaufmann e Monhaupt è costituito da idrocarburi aromatici policiclici non aventi catene laterali [3]. Il cuprene, secondo Sabatier e Sandersen [2] contiene meno idrogeno di quanto corrisponde alla formula $(C_7H_6)_n$ e, secondo Calhoun [4], è costituito da un idrocarburo tridimensionale, altamente reticolato.

Sostanze solide, di aspetto simile al cuprene, sono state ottenute per azione di vari tipi di radiazioni ad alta frequenza sull'acetilene. I polimeri ottenuti a bassa temperatura sono costituiti da prodotti pulverulenti, di colore giallo, insolubili, più reattivi del cuprene, che reagiscono con ossigeno già a temperatura ambiente. Job e Champetier [5], impiegando un catalizzatore preparato da cloruro ferrico e bromuro di fenilmagnesio, ottennero un polimero nero insolubile ed infusibile. Questi autori non forniscono però altre descrizioni del prodotto ottenuto. Noi abbiamo ripetuto tale preparazione ed ottenuto un polimero che ai raggi X risulta amorfo.

Dopo la scoperta di particolari sistemi catalitici metallorganici capaci di promuovere la polimerizzazione di monomeri etilenicamente insaturi ed

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 10 giugno 1958.

in particolare di sistemi catalitici stereospecifici nella polimerizzazione delle α -olefine e delle diolefine, abbiamo voluto estendere l'impiego di questi catalizzatori anche alla polimerizzazione degli idrocarburi acetilenici.

In questa nostra comunicazione, riferiamo soltanto sui risultati ottenuti in alcune prove di polimerizzazione dell'acetilene, mentre ci riserviamo di riferire in altra sede sulla polimerizzazione degli idrocarburi acetileni superiori, in particolare dell'1-esino, che forniscono polimeri lineari più facilmente frazionabili e purificabili.

1. POLIMERIZZAZIONE DELL'ACETILENE CON CATALIZZATORI PREPARATI DA COMPOSTI METALLORGANICI E COMPOSTI DI METALLI DI TRANSIZIONE.

Facendo gorgogliare acetilene gassosa in una soluzione eptanica di alluminio trietile si forma, anche a temperatura ambiente, una piccola quantità di prodotto solido, nero, infusibile ed insolubile, amorfo all'esame con i raggi X. La bassa resa di conversione del monomero rispetto all'alluminio trialchile non aumenta sensibilmente operando sotto pressione od a temperature più elevate. La velocità di polimerizzazione viene molto aumentata se si aggiungono composti di metalli di transizione, ossia se si impiegano i catalizzatori proposti da Ziegler per la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene [6] e da noi per quella delle α -olefine [7].

Le rese e la cristallinità dei prodotti che si ottengono variano a seconda del tipo di composto di metallo di transizione che viene impiegato.

a) *Polimerizzazione dell'acetilene con i più tipici catalizzatori Ziegler.*

Impiegando catalizzatori preparati da alluminio trialchili e da alogenuri di metalli di transizione solubili in idrocarburi, si ottiene, accanto a dei prodotti oleosi, a basso peso molecolare, un polimero solido, nero, pulverulento, amorfo all'esame con i raggi X.

Così, ad esempio, a temperatura ambiente o poco superiore, in presenza di catalizzatori preparati da alluminio trietile e tetracloruro di titanio, la resa in polimero dell'acetilene rispetto al catalizzatore è di circa 3 g/g, e non aumenta sensibilmente prolungando il tempo di reazione. Il 20 % del polimero è costituito da prodotti oleosi, a basso peso molecolare. Il rimanente 80 % è costituito da un solido nero, infusibile, insolubile in tutti i solventi organici, amorfo all'esame con i raggi X.

b) *Polimerizzazione dell'acetilene con catalizzatori altamente stereospecifici nella polimerizzazione delle α -olefine.*

Nell'intento di ottenere polimeri dell'acetilene aventi una maggiore regolarità di struttura, abbiamo impiegato quei catalizzatori che risultano altamente stereospecifici nella polimerizzazione delle α -olefine, preparati da alluminio trietile e dalle modificazioni dei trialogenuri di metalli di transizione aventi reticolo a strati (TiCl_3 , violetto, tricloriglio di vanadio).

TABELLA I.

Prove tipiche di polimerizzazione dell'acetilene con catalizzatori preparati da alluminio trialchili e dalle modificazioni dei trialogenuri di metalli di transizione aventi reticolo a strati.

| Alogenuro | | Al (C ₂ H ₅) ₃ moli | n-eptano cm ³ | Durata ore. | Tem- peratura °C | Polimeri ottenuti g | Prodotti estraibili con acetone % |
|---------------------|------|--|-----------------------------|----------------|------------------------|---------------------------|--|
| tipo | moli | | | | | | |
| α TiCl ₃ | 0,05 | 0,05 | 400 | 10 | 35-40 | 21 | 18 |
| α TiCl ₃ | 0,05 | 0,05 | 400 | 20 | 35-40 | 24 | 20 |
| VCl ₃ | 0,04 | 0,10 | 500 | 10 | 40-45 | 25 | 65 |

Con l'acetilene si è ottenuta, con basse conversioni del monomero, una miscela di polimeri, contenenti una elevata percentuale di prodotti oleosi, separabili dai polimeri solidi neri, mediante estrazione con acetone (vedi Tabella I).

Il polimero solido, nero, ottenuto in queste condizioni, depurato dal catalizzatore, presenta solo una debole cristallinità all'esame con i raggi X (fig. 1).

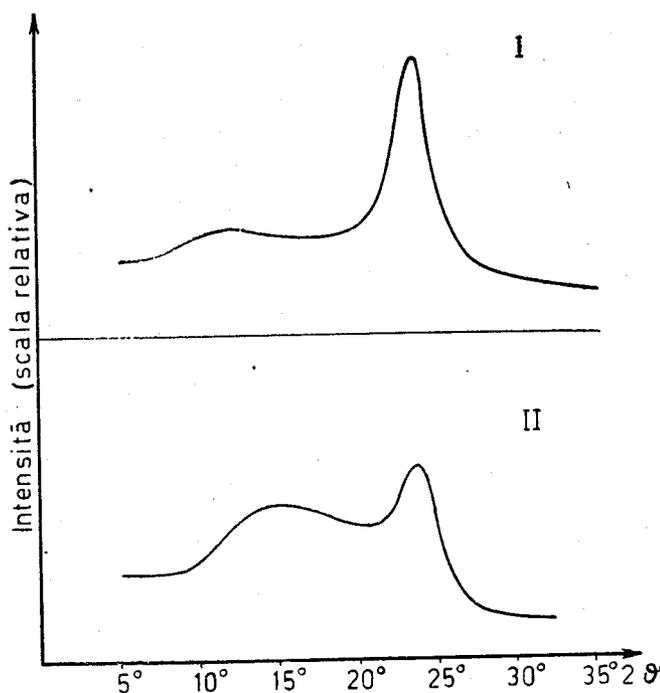


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger di spettri ai raggi X (CuK α) di un campione di poliacetilene a struttura regolare prima (I) e dopo (II) trattamento con tetralina all'ebollizione in atmosfera di azoto per 1 giorno.

c) *Polimerizzazione con catalizzatori preparati da alcolati di titanio.*

Nel corso delle ricerche effettuate presso il nostro Istituto nel campo della polimerizzazione dei monomeri vinilici era stato osservato che i catalizzatori solubili in idrocarburi, preparati da alcolati di metalli di transizione e da composti metallorganici, operando con opportuni rapporti tra le moli dei due reattivi, polimerizzano l'etilene fornendo [8] polimeri altamente lineari [che differiscono da quelli indicati in a) perché contengono ancor meno ramificazioni] e polimerizzano il butadiene fornendo polimeri lineari a concatenamento prevalentemente 1-2 [9].

Polimerizzando l'acetilene con tali catalizzatori si è ottenuto un polimero nero, completamente insolubile nei solventi organici, in cui sono presenti scaglie aventi lucentezza metallica. Operando in recipienti di vetro si osserva talvolta la formazione di uno specchio nero lucente di polimero aderente alla parete. La conversione del monomero è quasi totale (98,5 %) e la percentuale di prodotti oleosi è molto bassa, quando si opera con alti rapporti tra catalizzatore e monomero.

Lo spettro ai raggi X registrato tra $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$ (CuK α) del polimero presenta una caratteristica banda da cristallinità (fig. 1) e non mostra l'aspetto tipico dei prodotti amorfi fortemente reticolati.

TABELLA II.

Polimerizzazione dell'acetilene con catalizzatori preparati da composti metallorganici e alcolati di titanio solubili in idrocarburi.

| Composto metallorganico | | Alcolato di titanio | | Solvente | | Condizioni di polimerizzazione | | Polimero ottenuto g | Prodotti oleosi estraibili con acetone: % |
|--|------|--|-------|----------|-----------------|--------------------------------|------------|---------------------|---|
| tipo | moli | tipo | moli | tipo | cm ³ | t °C | Durata ore | | |
| Al(C ₂ H ₅) ₃ | 0,1 | Ti(OC ₃ H ₇) ₄ | 0,04 | eptano | 500 | 45 | 15 | 35,5 | 4,5 |
| Al(C ₂ H ₅) ₃ | 0,1 | Ti(OC ₃ H ₇) ₄ | 0,04 | eptano | 500 | 75 | 15 | 48,5 | 11,1 |
| Al(C ₂ H ₅) ₃ | 0,1 | Ti(OC ₃ H ₇) ₄ | 0,04 | eptano | 500 | — 20 | 10 | 4 | 3,5 |
| Al(C ₆ H ₁₃) ₃ | 0,05 | Ti(OC ₄ H ₉) ₄ | 0,025 | eptano | 300 | 50 | 15 | 35 | 10,0 |
| LiC ₅ H ₁₁ | 0,14 | Ti(OC ₃ H ₇) ₄ | 0,02 | eptano | 250 | 60 | 20 | 6,4 | 18 |

Dalle prove riportate in Tabella II risulta:

1° le rese di polimero rispetto al catalizzatore impiegato sono basse, dell'ordine di 2 g/g catalizzatore;

2° impiegando alluminio trietile o alluminio triesile o litio amile non varia il tipo di polimero ottenuto, ma le rese, rispetto al catalizzatore, sono minori con il litio amile;

3° la velocità di reazione cresce con il crescere della temperatura fra -20 e $+80^{\circ}\text{C}$. Non si è rilevata in tale intervallo una variazione sensibile della cristallinità del poliacetilene.

2. PROPRIETÀ CHIMICHE DEL POLIACETILENE CRISTALLINO.

In questa Nota descriveremo le proprietà chimiche del poliacetilene nero, cristallino, ottenuto in presenza di catalizzatori preparati da alcolati di titanio e alluminio trialchili.

La natura dei prodotti oleosi estraibili con acetone verrà descritta in una Nota successiva.

A causa della completa insolubilità del polimero solido non è stato possibile determinarne il peso molecolare e nemmeno effettuarne una separazione con solventi in frazioni di diversa cristallinità.

Trattamenti con solventi ad alta temperatura non solo non sciolgono il polimero, ma ne provocano una reticolazione (che dovrebbe ridurne ancora la solubilità). Ad esempio dopo trattamento con tetralina (esente da perossidi) all'ebollizione, in atmosfera di azoto, la cristallinità del polimero ai raggi X risulta ridotta a circa il 25 % di quella iniziale (fig. 2). Inoltre nello spettro di diffrazione compare un massimo in corrispondenza ad una larga banda, attribuibile alla formazione, per reticolazione, di prodotti amorfi, in tutto analoga a quella presente negli spettri dei prodotti ottenuti coi catalizzatori descritti nei paragrafi *a)* e *b)*.

Rispetto ai polimeri delle α -olefine il poliacetilene presenta una maggiore reattività, in particolare con reattivi ossidanti. Assorbe ad esempio ossigeno, rapidamente ad alta temperatura, con formazione di prodotti più chiari.

Somma cloro, anche a temperatura ambiente, con formazione di un prodotto solido bianco, amorfo ai raggi X. Inviando una corrente di cloro per 20 ore, in una sospensione di poliacetilene in tetracloruro di carbonio, mantenuta a temperatura ambiente, il prodotto di reazione completamente bianco, rimasto in sospensione, ha un contenuto di cloro del 64 %.

In base alla determinazione dell'acido cloridrico sviluppato durante la reazione si può calcolare che solo 85 % del cloro totale fissato è di addizione, mentre il 15 % è di sostituzione di atomi di idrogeno del poliacetilene.

L'elevata reattività con cloro differenzia nettamente il poliacetilene da noi preparato dal cuprene.

Dato che la clorurazione con sostituzione è un processo di natura radicalica, è prevedibile che sia accompagnata da processi di polimerizzazione dei doppi legami presenti nel polimero. Ciò, oltre a fattori di natura sterica, può essere la causa della minore quantità di cloro addizionata rispetto a quella prevedibile per un polimero lineare dell'acetilene.

Il polimero clorurato inscurisce rapidamente per riscaldamento a $70-80^{\circ}\text{C}$, con perdita di acido cloridrico. Per trattamento prolungato a caldo

con potassa etilalcolica N/2 perde la quasi totalità del cloro, trasformandosi in un solido, nero, pulverulento, amorfo all'esame con i raggi X.

L'elevata insolubilità del polimero può essere la causa della scarsa reattività, che abbiamo riscontrata nell'idrogenazione con idrogeno elementare, anche operando ad alta pressione e in presenza di notevoli eccessi di catalizzatori eterogenei.

Anche limitata risulta la reattività nella reazione di ossosintesi, effettuata con catalizzatori solubili.

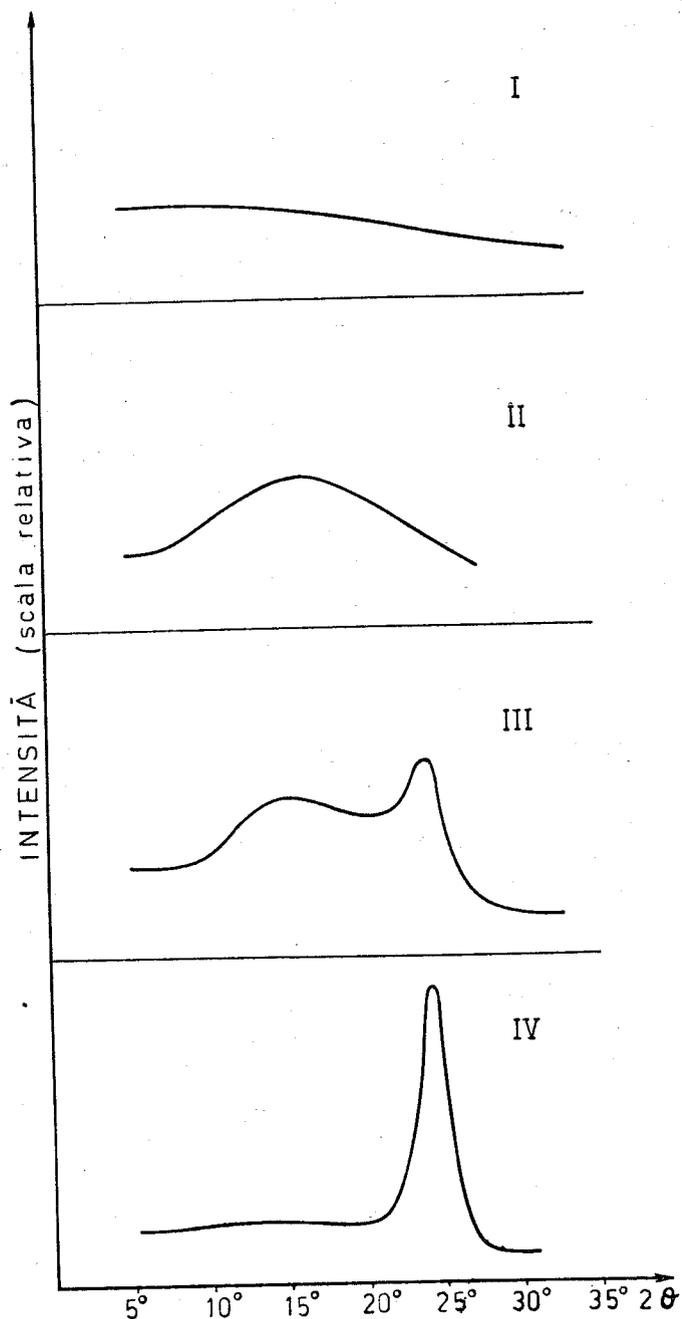


Fig. 2. - Spettri ai raggi X ($\text{CuK}\alpha$) di campioni di poliacetilene:

- I: Cuprene.
- II: Poliacetilene preparato col sistema catalitico alluminiotrietile - tetracloruro di titanio.
- III: Poliacetilene lineare trattato con tetralina alla ebollizione in atmosfera di azoto per 1 giorno.
- IV: Poliacetilene lineare preparato col sistema catalitico alluminiotrietile - alcoolato di titanio.

3. STRUTTURA DEL POLIACETILENE CRISTALLINO.

Sono stati eseguiti per i diversi poliacetileni spettri di polveri registrati su pellicola fotografica, oppure con un contatore Geiger; mentre non è risultato possibile preparare e quindi esaminare fibre orientate a causa della infusibilità e insolubilità degli alti polimeri dell'acetilene.

Lo spettro di polveri del poliacetilene ottenuto con catalizzatori preparati da alcoolati di titanio, risulta già di per sè, a differenza dello spettro del cuprene, fortemente indicativo di una struttura che presenta una certa cristallinità. Essa può essere attribuita ad una struttura lineare del polimero, come cercheremo ora di dimostrare. Si osserva infatti nello spettro, oltre a bande allargate più o meno intense attribuibili a sostanza amorfa, un forte picco per una distanza reticolare $d_1 = 3,65 \text{ \AA}$. In regioni angolari più alte, si trova un picco, pure molto netto, per una distanza reticolare $d_2 = 2,11 \text{ \AA}$. Si osserva che $d_1 = \sqrt{3} d_2$. Questo fa pensare che tali riflessi provengano da piani reticolari paralleli agli assi di catene lineari, di ingombro presso a poco cilindrico, impacchettate densamente in un reticolo pseudoesagonale, a distanze relative di $4,22 \text{ \AA} = 2\sqrt{3} d_1 = 2 d_2$. A supporto di questa ipotesi si possono citare i seguenti argomenti generali, corroborati da fatti sperimentali.

Come è noto, nei polimeri lineari allo stato solido le catene tendono a realizzare la migliore occupazione dello spazio ed a disporsi parallelamente tra loro. Questo si verifica per i polimeri lineari, non solo allo stato cristallino, ma anche allo stato amorfo, quando le irregolarità presenti nella catena impediscono la cristallizzazione. Tale tendenza si mantiene, sia pure in grado minore, anche allo stato fuso, come è stato da noi dimostrato per il polietilene [11].

Se le irregolarità nella successione dei sostituenti lungo la catena lineare, o le irregolarità nella configurazione della catena stessa, non riescono ad impedire che gli atomi appartenenti alle stesse catene od a catene diverse occupino posizioni regolarmente distanziate tra loro, lo spettro ai raggi X si presenta sotto forma di righe nette per le riflessioni provenienti da piani paralleli agli assi delle catene e di bande allargate in tutte le altre regioni dello spettro. In altre parole, il polimero si comporta ai raggi X come dotato di ordine soltanto in due direzioni, quelle perpendicolari agli assi delle catene, e non in tre come nelle normali sostanze cristalline. Un'ingombro quasi cilindrico delle catene fa sì che i loro assi tendano ad occupare le posizioni corrispondenti ad un reticolo esagonale compatto, cioè in modo che ogni macromolecola sia circondata da altre sei ad eguale distanza. Se chiamiamo a tale distanza, saranno allora attese riflessioni nette (e sempre più deboli nell'ordine) nelle posizioni corrispondenti a distanze di Bragg $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, $\frac{a}{2}$, $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, ecc. Questo si trova attualmente nel poliacetilene posto $a = 4,22 \text{ \AA}$. Naturalmente, dato che mancano riflessioni nette da piani non equatoriali nello spettro del poliacetilene, è possibile affermare solo che il polimero è sostanzialmente

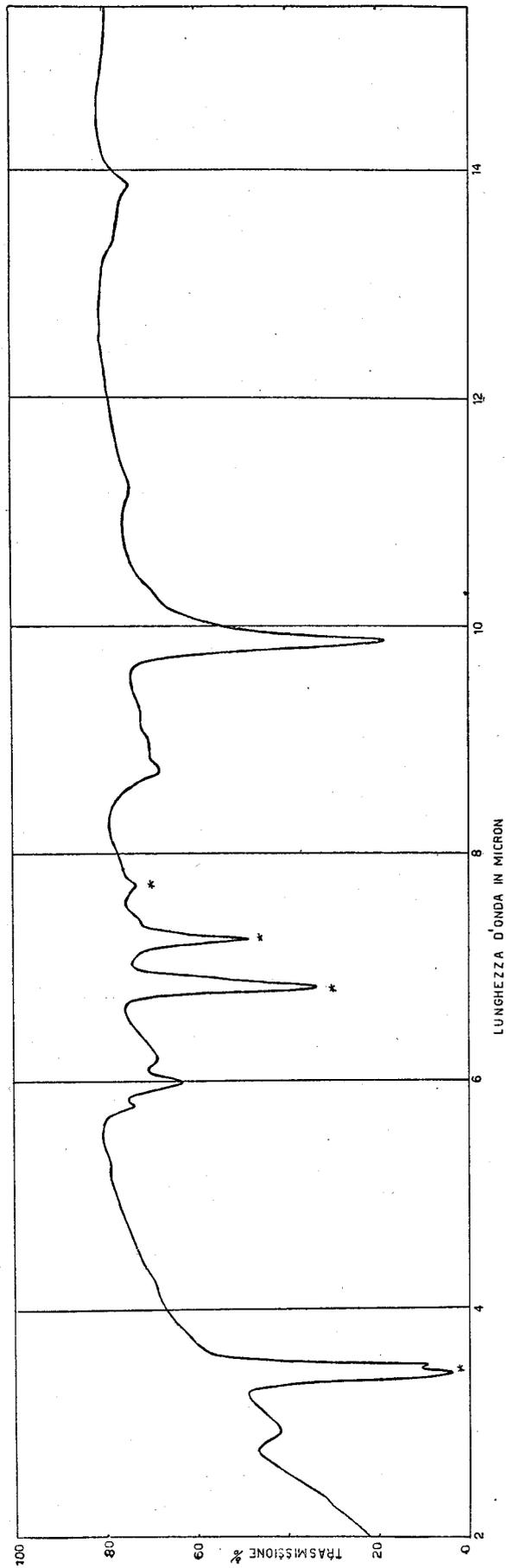


Fig. 3. - Spettro infrarosso di un campione di poliacetilene lineare in pasta con olio di vaselina. Le bande dell'olio di vaselina sono contrassegnate con un asterisco.

lineare, ma non ancora che la sua catena sia altamente regolare. Un analogo comportamento si verifica per altri polimeri, per i quali una struttura lineare della catena è fuori discussione, quali il poliacrilonitrile ed il polibutadiene 1-4 trans [11].

TABELLA III.

| Polimero | Distanza tra gli assi delle catene a (Å) | Distanze di Bragg calcolate ed intensità e distanze sperimentali di riflessi equatoriali | | | | | |
|--|--|--|------------------|-------|------------------|-----------------------|------------------|
| | | $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ | d_{oss} | $a/2$ | d_{oss} | $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ | d_{oss} |
| Poliacrilonitrile ⁽¹⁾ . . . | 5,99 | 5,19 | <i>ff</i> 5,18 | 3,00 | <i>mf</i> 3,00 | | <i>dd</i> |
| Polibutadiene 1-4 trans ⁽²⁾ | 4,54 | 3,93 | <i>ff</i> 3,95 | 2,27 | <i>f</i> 2,29 | 1,96 | <i>m</i> 1,96 |
| Poliacetilene | 4,22 | 3,65 | <i>f</i> 3,63 | 2,11 | <i>md</i> 2,11 | | <i>dd</i> |

(1) Ottenuto per polimerizzazione sia radicalica che anionica.

(2) Ottenuto per polimerizzazione anionica coordinata.

NATURA DEI LEGAMI LUNGO LE CATENE LINEARI DEL POLIACETILENE.

La parte del poliacetilene che dà ai raggi X riflessioni nette è quindi sostanzialmente lineare. Si tratta ora di vedere se le evidenze roentgenografiche sono sufficienti a stabilire la natura dei legami lungo le catene lineari del poliacetilene, se cioè i legami lungo la catena sono prevalentemente a configurazione trans o cis. Il fatto che le catene si impacchettino in un reticolo pseudoesagonale indica che esse hanno un ingombro cilindrico e rende già di per sé più probabile la configurazione trans. Poiché alle due configurazioni possibili devono corrispondere valori diversi della periodicità, si è cercato di calcolare la periodicità media (\bar{p}) lungo l'asse della catena per unità monomerica dal valore della densità sperimentale. Il valore \bar{p} così calcolato dovrebbe risultare in eccesso di qualche % sul valore vero poiché la densità sperimentale risulta in pratica sempre inferiore a quella teorica. Per quasi tutti gli alti polimeri lineari, tale divergenza risulta del 4-5 % circa a causa della presenza costante di parte amorfa a densità più bassa.

Si ha

$$\bar{p} = \frac{M}{N a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot d}$$

dove:

$M = 26$ è il peso molecolare di una unità monomerica

N è il numero di Avogadro

d la densità sperimentale (circa 1,10 g/cm³)

a la distanza tra gli assi delle catene.

Risulta:

$p = 2,5 \text{ \AA}$, valore corrispondente all'ipotesi che i legami lungo la catena siano prevalentemente a configurazione trans (valore teorico: $p = 2,43 \text{ \AA}$), poiché per la configurazione cis si deve prevedere un valore minore ($2,1 \text{ \AA}$).

L'ipotesi che il polimero nero, cristallino dell'acetilene contenga dei tratti lineari di catena, in cui sono presenti sequenze di doppi legami coniugati aventi configurazione trans, appare in accordo con alcune proprietà del polimero. In primo luogo il colore nero e la lucentezza metallica possono essere attribuiti a lunghe sequenze di doppi legami coniugati. Esse possono essere la causa dei valori da noi osservati relativamente bassi della resistività elettrica (circa 10^{10} ohm/cm) del polimero depurato, rispetto a quella degli altri poliidrocarburi ($10^{15} - 10^{18}$ ohm/cm).

La semplicità dello spettro infrarosso che presenta un unico assorbimento intenso intorno a $9,86 \mu$, a differenza del cuprene, nello spettro del quale manca completamente questo assorbimento, può essere indizio di semplicità di struttura del poliacetilene cristallino ⁽¹⁾.

Viene così confermata la stereospecificità di alcuni catalizzatori, nella polimerizzazione dell'acetilene con formazione di polimeri, contenenti tratti lineari di catene, in cui sono presenti sequenze di doppi legami coniugati, con configurazione trans.

La completa insolubilità dei polieacetileni può essere attribuita, più che all'alto peso molecolare, alla presenza di una certa reticolazione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. ERDMANN, P. KOETHNER, «Z. Anorg. Chemie», 18, 48 (1898).
- [2] M. SABATIER, M. SANDERSEN, «Bull. Soc. Chim.», (3), 21, 530 (1898).
- [3] P. KAUFMANN, W. MOHNHAUPT, «Ber», 56 B, 2533 (1923).
- [4] CALHOUN, «Can. J. Res.», 15, 208 (1937).
- [5] A. JOB, G. CHAMPETIER, «Bull. Soc. Com.», M 176, 448 (1936).
- [6] K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, «Z. Angew. Chem.», 67, 426 (1955).
- [7] G. NATTA, «Chimica e Industria», 37, 888 (1955).
- [8] M. FARINA, M. RAGAZZINI, Lavoro presentato al Congresso della Soc. di Chimica Italiana: Torino 1958, in corso di pubblicazione su «Gazzetta chimica».
- [9] G. NATTA, L. PORRI, Brevetto italiano n. 538.453, 15 luglio 1955.
- [10] P. CORRADINI, «Rend. Ist. Lombardo Scienze e Lettere», 91, 889 (1957).
- [11] G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», (8), 20, 728 (1956).

(1) Uno studio più approfondito, in collaborazione con D. Morero, dello spettro infrarosso dei poliacetileni sarà oggetto di ulteriore comunicazione.