

339

387

G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, A. MACCHI

Polimerizzazione stereospecifica di monomeri vinilaromatici

Nota IV - Reattività dei monomeri nel processo globale

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO XLI - OTTOBRE 1959 - Pag. 968

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, A. MACCHI

Polimerizzazione stereospecifica di monomeri vinilaromatici

Nota IV - Reattività dei monomeri nel processo globale

Si determinano le reattività di un'ampia serie di monomeri vinilici aromatici nel processo globale di polimerizzazione stereospecifica, effettuata a 60°C, con catalizzatori da $TiCl_4$ ed $Al(C_2H_5)_3$.

I risultati sono discussi in base all'effetto, sia sterico che polare, esercitato dal sostituente del gruppo vinilico. Le reattività risultano particolarmente influenzate da fattori di natura sterica. In numerosi casi, per i quali tale influenza può essere trascurata, la reattività aumenta regolarmente al crescere della densità elettronica sul doppio legame monomerico. Altre interessanti relazioni vengono messe in evidenza tra reattività e tipo di sostituzione.

Introduzione.

In precedenti Note (1) (2) sono stati descritti i risultati ottenuti applicando processi di polimerizzazione stereospecifica, di meccanismo anionico coordinato, ad una ampia serie di monomeri vinilaromatici. Si è osservato che anche con questi monomeri l'impiego di catalizzatori che agiscono in modo stereospecifico per la polimerizzazione delle α -olefine, porta in generale alla formazione di polimeri a struttura ordinata. A seconda della forma e delle dimensioni del gruppo legato al vinile, i polimeri sono risultati in alcuni casi isotattici cristallizzabili ed in altri casi, invece, pure isotattici ma non cristallizzabili (3). Si è inoltre potuto osservare che, le più significative caratteristiche cinetiche della loro polimerizzazione sono del tutto corrispondenti a quelle osservate per il caso dello stirolo (4) e che in generale i diversi monomeri presentano, nei confronti degli stessi sistemi catalitici, reattività sensibilmente differenti (5).

Inizieremo ora uno studio più approfondito delle relazioni tra la struttura del monomero e la sua reattività nella polimerizzazione anionica coordinata. In questo lavoro saranno prese in particolare considerazione le reattività rispetto al processo complessivo di polimerizzazione, con riferimento anche ai problemi connessi alla loro determinazione sperimentale. I risultati consentono di stabilire una significativa scala di reattività per tutti i monomeri da noi esaminati nelle precedenti Note e di individuare inoltre la dipendenza di tale reattività dalle caratteristiche chimiche e strutturali del gruppo legato al vinile.

In una Nota successiva saranno invece esaminate le reattività degli stessi monomeri unicamente nei confronti del processo di accrescimento di catena, indipendentemente dalla eventuale presenza di ogni altro processo elementare, che possa influenzare le reattività nel processo globale o determinare l'andamento cinetico apparente di quest'ultimo.

In seguito a questo secondo esame, attuabile mediante lo studio della copolimerizzazione, sarà possibile giungere ad una più intima comprensione del meccanismo della polimerizzazione coordinata dei monomeri vinilaromatici a polimeri isotattici.

Reattività relative.

Da un numero complesso di prove di polimerizzazione stereospecifica di diversi monomeri vinilaromatici, si è potuto concludere che, con il catalizzatore qui impiegato, il processo di polimerizzazione obbedisce alle stesse relazioni cinetiche trovate e messe in evidenza nel caso della polimerizzazione dello stirolo (4). In particolare, in condizioni iniziali si ha:

$$v_0 = K w_{t_0} m_0 \quad [1]$$

essendo v_0 la velocità iniziale di polimerizzazione, K una costante, m_0 la concentrazione iniziale di monomero e w_{t_0} la quantità, rapportata al volume di reazione, di un componente significativo del catalizzatore (es. atomi di Ti), rappresentativa della quantità di catalizzatore inizialmente presente.

Nelle esperienze descritte in questo lavoro si è per lo più impiegato un catalizzatore ottenuto per reazione di alluminio trietile su $TiCl_4$ in rapporto molare Al/Ti intorno a 3. Il catalizzatore così ottenuto subisce una certa diminuzione di attività nel tempo, con un processo indipendente dalla polimerizzazione stessa

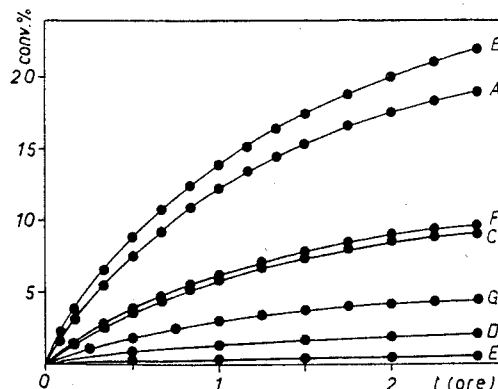


Fig. 1 - Curve di conversione, ottenute per via dilatometrica, dello stirolo (A) e degli stiroli metilsostituiti (B: p.metil.; C: m.metil.; D: o.metil- e 2,4-dimetil.; E: 2,5-dimetil.; F: 3,4-dimetil.; G: 3,5-dimetil.). Condizioni di reazione: temperatura 60°C; $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 = 3,1$; solvente benzolo; concentrazioni « effettive » (4 b, d): monomero = 1,76 moli/litro; $TiCl_4 = 0,037$ moli/litro.

TABELLA 1

Velocità iniziali di polimerizzazione e reattività relative di stiroli metil-sostituiti (ricavate dalle curve di conversione di figura 1).

Monomero	Velocità iniziale di polimerizzazione v_0 (moli · l ⁻¹ · h ⁻¹)	Reattività relativa a
Stirolo	0,342	1,00
<i>o</i> .Metilstirolo	0,035	0,10
<i>m</i> .Metilstirolo	0,147	0,43
<i>p</i> .Metilstirolo	0,415	1,21
2,4-Dimetilstirolo	0,035	0,10
2,5-Dimetilstirolo	0,013	0,04
3,4-Dimetilstirolo	0,165	0,48
3,5-Dimetilstirolo	0,080	0,23

(4b.^o). Formalmente, questa diminuzione di attività può essere espressa come una diminuzione di w_{i0} nel tempo. Per condizioni non iniziali di polimerizzazione, in luogo della [1] si ha, quindi:

$$v = K \cdot w_i \cdot m \quad [2]$$

in cui v , m , e $w_i = w_{i0} f(t)$ rappresentano i valori attuali delle variabili e K è la costante globale della reazione. Il valore di K , ad una data temperatura, per un dato solvente del monomero e per un dato sistema catalitico, può essere considerato come unicamente determinato dalla natura del monomero in reazione.

Ai fini che ci interessano, assumendo il valore della costante K come caratteristico della reattività del monomero impiegato nella polimerizzazione e scegliendo lo stirolo come monomero di confronto, si è definita reattività relativa a di un monomero i nell'omopolimerizzazione, il rapporto:

$$a = \frac{K_i}{K_s} \quad [3]$$

tra il valore della costante di velocità globale del monomero in esame e quella dello stirolo, in condizioni equivalenti di polimerizzazione.

TABELLA 2

Rese di conversione e reattività relative nella polimerizzazione stereospecifica di stiroli metil ed alogeno sostituiti (*).

Monomero	100 · η (conversione %)	$a = \frac{\log(1 - \eta_i)}{\log(1 - \eta_s)}$
Stirolo	39,7	1,00
<i>o</i> .Metilstirolo	5,4	0,11
<i>m</i> .Metilstirolo	20,0	0,44
<i>p</i> .Metilstirolo	44,9	1,18
<i>o</i> .Fluorostirolo	10,1	0,21
<i>m</i> .Fluorostirolo	21,9	0,49
<i>p</i> .Fluorostirolo	31,3	0,74
<i>o</i> .Clorostirolo	0	0
<i>m</i> .Clorostirolo	18,4	0,40
<i>p</i> .Clorostirolo	21,8	0,48
<i>p</i> .Bromostirolo	17,9	0,39
<i>o</i> .Metil- <i>p</i> .fluorostirolo	5,1	0,10

(*) Condizioni di reazione: $TiCl_4 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ moli; $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 = 3,0$; monomero = 0,1 moli; volume totale di reazione = 40 cm³. Solvente benzolo; 7 ore di reazione a 60°C

Tale rapporto è stato sperimentalmente determinato, per i vari monomeri, con due diversi sistemi. Col primo di essi si sono misurate, con metodo dilatometrico, le velocità iniziali di polimerizzazione per il monomero in esame e per lo stirolo, in uguali condizioni di reazione (concentrazione e quantità dei reagenti usati per la preparazione del catalizzatore, concentrazione di monomero, tipo di solvente, temperatura). In questo caso il rapporto tra le due rispettive velocità iniziali di polimerizzazione, $\frac{V_{oi}}{V_{os}}$, uguagliava direttamente il rapporto $\frac{K_i}{K_s}$.

Nella figura 1, a titolo di esempio, vengono riportate le curve di conversione dilatometriche ottenute nella polimerizzazione stereospecifica dello stirolo e di vari metilstiroli. I corrispondenti valori delle velo-

TABELLA 3

Caratteristiche di riproducibilità e di stereospecificità della polimerizzazione dello stirolo con il sistema catalitico $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ (*)

Durata della reazione (ore)	$TiCl_4$ (moli/l)	$\frac{Al(C_2H_5)_3}{TiCl_4}$	Conversione %	
			polimero isotattico (**)	polimero amorfo
2	0,055	3,0	22,1	0,2
			21,8	~ 0,1
			21,7	~ 0,1
15	0,055	3,0	41,8	0,15
			41,5	0,2
			42,4	0,2
1	0,083	3,2	16,2	0,2
			15,8	~ 0,1
			15,3	~ 0,1
10	0,083	3,2	47,3	~ 0,1
			48,5	0,2

(*) Temperatura 60°C. Volume totale di reazione 47 cm³. Concentrazione di monomero: 3,70 moli/litro.

(**) Polimero residuo all'estrazione con metiletichetone.

cià iniziali di polimerizzazione, ricavati per estrapolazione grafica (con limiti di incertezza che si possono considerare compresi entro $\pm 5\%$) e delle reattività relative da esse calcolabili, sono riportate nella tabella 1.

L'altro metodo impiegato per la determinazione di a consisteva nel misurare gravimetricamente le rese di conversione ottenute con il monomero in esame e con lo stirolo, in polimerizzazioni di uguale durata e condotte in completa parità di condizioni. La reattività relativa veniva poi calcolata in base alla relazione, ottenuta per integrazione della [2] ammettendo la funzione $w_i = w_{i0} f(t)$ indipendente dalla natura del monomero:

$$a = \frac{K_i}{K_s} = \frac{\log(1 - \eta_i)}{\log(1 - \eta_s)} \quad [4]$$

in cui η_i e η_s sono le rese di conversione ottenute rispettivamente con il monomero in esame e con lo stirolo.

Nella tabella 2 sono riportati alcuni risultati esemplificativi di prove di polimerizzazione condotte a questo scopo su stiroli metil ed alogeno sostituiti.

TABELLA 4

Reattività relative del *p*-metilstirolo e della 1-vinilnaftalina in diverse condizioni di catalisi stereospecifica e di ambiente di reazione (temperatura 60°).

Sistema catalitico	Solvente	a	
		<i>p</i> -metil-stirolo	1-vinil-naftalina
$\frac{Al(C_2H_5)_3}{TiCl_4} = 2,5$	benzolo	1,20	0,25
» = 3,0	»	1,18	0,22
» = 5,0	»	1,21	0,21
» = 3,0	n.eptano	1,16	0,23
$\frac{Al(C_2H_5)_3}{TiCl_3} = 1,0$	benzolo	1,20	0,21
» = 2,5	»	1,17	0,24
$\frac{Al(iC_4H_9)_3}{TiCl_4} = 3,0$	»	1,19	0,19
$\frac{Be(C_2H_5)_2}{TiCl_3} = 1,5$	n.eptano	1,21	0,23

Validità dei risultati.

Per gli scopi che questo studio si prefigge e cioè per la possibilità di individuare significative relazioni tra struttura e reattività dei monomeri, è indispensabile che i valori sperimentalmente determinati delle reattività possano essere sicuramente confrontati tra loro. Per questo, oltre a rendersi necessaria una accurata purificazione dei vari monomeri, effettuata come sarà descritto nella parte sperimentale, occorre che le polimerizzazioni si svolgano con caratteristiche di velocità e di stereospecificità riproducibili e che esse non abbiano dipendenze secondarie, nei loro aspetti essenziali, dalla natura del monomero posto a reagire o dalle proprietà del polimero che si forma nell'ambiente di reazione prescelto.

Le reazioni qui descritte sono state realizzate scegliendo condizioni, individuate nello studio condotto sulla polimerizzazione stereospecifica dello stirolo⁽⁴⁸⁾, tali da escludere la possibile coesistenza di altri meccanismi di polimerizzazione, ionici o radicalici, non stereospecifici. Si è per questo impiegato un catalizzatore ottenuto per reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ in rapporto molare 3 : 1, col quale i risultati sono riproducibili in modo particolarmente soddisfacente ed il prodotto di reazione è tutto praticamente costituito da polimero avente struttura isotattica. Ciò è dimostrato ad es. da alcuni dati che riportiamo nella tabella 3.

Agli scopi di questo lavoro si è preferito impiegare questo catalizzatore invece di altri, quali ad es. quelli da $TiCl_3$, che, sebbene più attivi e in generale di più alta stereospecificità, comportano l'uso di un reagente catalitico solido e perciò le loro caratteristiche possono risentire in grado elevato della provenienza, dello stato fisico, di suddivisione, di purezza superficiale ecc. di tale composto.

Una prima importante osservazione, che conforta la validità dei risultati ottenuti, è che le reattività relative determinate per confronto di velocità iniziali di polimerizzazione sono risultate coincidenti, entro gli errori sperimentali, con quelle determinate da rese di conversione, anche elevate, in polimerizzazioni di uguale durata. Ciò è rilevabile, ad es., confrontando i dati sui metilstirololi delle tabelle 1 e 2. Questo risultato dimostra soprattutto che: a) la variazione dell'attività catalitica nel tempo segue una legge costante, indipendente dal monomero usato (condizione di validità della [4]); b) non intervengono, nelle condizioni adottate e per i tempi considerati, ad alterare nel tempo la velocità di polimerizzazione fenomeni particolari (dipendenti ad esempio da processi di diffusione) legati allo stato fisico del sistema, quantunque si ottengano polimeri di solubilità molto diversa nell'ambiente di reazione.

Questa sostanziale indipendenza del processo di polimerizzazione dal particolare monomero in reazione, risulta del resto evidente dall'esame delle curve di conversione dilatometriche della figura 1. Si nota come queste curve appartengano ad una stessa famiglia, anche se in alcuni casi (*para* e *meta*-metilstirolo) il polimero è solubile nel sistema, che resta così caratterizzato da una elevatissima viscosità, mentre in altri casi (stirololi *orto*-sostituiti) il polimero non viene neppure rigonfiato dal solvente e si separa, sotto forma di polvere, all'atto stesso della sua formazione.

Un'interessante osservazione che estende in parte la validità dei risultati ottenuti, è che nei casi esaminati le reattività relative dei monomeri sono entro certi limiti indipendenti da fattori come il rapporto catalitico Al/Ti , la natura dei reagenti usati per la preparazione del catalizzatore o del solvente impiegato in reazione. Risultati di esperienze condotte in tale senso su *p*-metilstirolo e 1-vinilnaftalina sono raccolti nella tabella 4.

Il valore della reattività relativa può invece naturalmente variare con la temperatura di esperienza, in corrispondenza di diversi valori delle energie di attivazione per la polimerizzazione del monomero in esame e dello stirolo.

TABELLA 5

Reattività relative di stirololi sostituiti in polimerizzazioni condotte con diverse concentrazioni iniziali di monomero (*).

Concentrazione iniziale di monomero (moli/l)	Conversione %				a		
	stirolo	<i>p</i> -metil-stirolo	<i>p</i> -fluoro-stirolo	<i>p</i> -cloro-stirolo	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -F	<i>p</i> -Cl
1,1	38,1	43,6	28,9	21,0	1,20	0,71	0,49
2,5	39,7	44,9	31,3	21,8	1,18	0,74	0,48
4,9	40,2	46,5	31,0	20,9	1,22	0,72	0,46

(*) Condizioni di reazione: volume totale 40 cm³; solvente benzolo; $TiCl_4$: $2,0 \cdot 10^{-3}$ moli; $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 = 3,0$; 7 ore di reazione a 60°C.

TABELLA 6

Rese di conversione nella polimerizzazione stereospecifica dello stirolo, in presenza di quantità crescenti di anisolo o di bromobenzolo (*).

Sostanza aggiunta (moli · 10 ⁻³)	Rese di conversione %
0	18,8
Anisolo	
10	6,6
20	3,8
30	2,6
40	2,1
50	1,7
100	0,8
150	0,6
Bromobenzolo	
10	18,1
50	17,2
100	16,3

(*) Condizioni di reazione: stirolo 0,05 moli; $TiCl_4$ 1,5 · 10⁻³ moli; $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4 = 3,0$; volume totale di reazione 45 cm³; 5 ore di reazione a 60 °C.

Monomeri con sostituenti non idrocarburici.

Come risulta già da nostri precedenti lavori, la presenza di atomi di *F*, *Cl*, *Br*, legati direttamente al nucleo benzenico non impedisce la polimerizzazione dei monomeri aromatici, a differenza di quanto si verifica per quelli alifatici. E' però da tenere presente che un presupposto necessario perchè il confronto delle reattività così determinabili per i vari monomeri possa essere significativo, è che tutte le polimerizzazioni si svolgano anche con caratteristiche ambientali e catalitiche paragonabili. E' invece da rilevare che per la presenza stessa di certi monomeri, e specialmente se contenenti eteroatomi, il sistema di reazione può subire sensibili alterazioni di proprietà (per es. dielettriche) che si possono ripercuotere, sin dall'inizio, sulla velocità di reazione, indipendentemente dalla reattività « per se » del gruppo vinilico.

Inoltre possono stabilirsi particolari interazioni tra un sostituito presente nel monomero ed il complesso catalitico, tali da provocare alterazioni all'attività di quest'ultimo.

Allo scopo di verificare l'esistenza e l'importanza di questi effetti secondari, che dovrebbero in generale risentire della concentrazione del monomero nel sistema, si sono effettuate, in alcuni casi, determinazioni del valore di *a* con polimerizzazioni condotte con diverse concentrazioni iniziali di monomero. Nella tabella 5 si riportano i risultati di prove così condotte sul *p*.metil-, *p*.fluoro e *p*.clorostirolo: i risultati indicano che in questi casi particolari il valore di *a* non varia in modo apprezzabile con la concentrazione del monomero.

Effetti secondari di questo tipo sono invece apparsi con il *p*.bromo ed il *p*.metossi-stirolo; in quest'ultimo caso essi sono molto pronunciati e sono probabilmente attribuibili ad una riduzione dell'attività del catalizzatore.

Tenuto conto dell'azione avvelenante che gli eteri alifatici esercitano su certi catalizzatori di tipo ZIEGLER nella polimerizzazione delle α -olefine, e sull'alterazione della stereospecificità esercitata da essi

nel caso delle diolefine, è da ritenere che anche l'atomo di ossigeno del *p*.metossistirolo possa interagire con il complesso catalitico, dando luogo ad associazioni stabili e provocandone una diminuzione di attività crescente al crescere della propria concentrazione. Ciò viene confermato dai dati della tabella 6, che dimostrano la diminuzione di velocità nella polimerizzazione stereospecifica dello stirolo provocata da aggiunta di quantità crescenti di anisolo. Una minore diminuzione si ha anche, come visibile dalla stessa tabella, in presenza di bromobenzolo.

Ammettendo, in prima approssimazione, che l'effetto sul sistema di reazione originato dalla presenza di anisolo o di bromobenzolo sia uguale a quello provocato da uguali quantità dei due corrispondenti vinil-derivati, si può determinare un valore approssimato, ma più significativo, delle reattività dei due monomeri, confrontando le rese di reazione da essi ottenute con quelle dello stirolo in presenza di quantità equimolecolari di anisolo o di bromobenzolo. Ad esempio, operando nelle condizioni descritte nella tabella 6, in due uguali polimerizzazioni del *p*.metossistirolo (0,05 moli) si sono ottenute conversioni di 3,7 e 3,4%. Dal confronto con la resa di 1,7% ottenuta dallo stirolo (0,05 moli) in presenza di una quantità equivalente di anisolo (v. tabella 6), si calcola per il *p*.metossistirolo un valore di *a* compreso tra 2,0 e 2,2. In modo analogo si può determinare per il *p*.bromostirolo una reattività, corretta per il leggero effetto secondario, di 0,45.

Un notevole supporto alla validità dei valori così

TABELLA 7

Reattività relative (*a*) e costanti globali di reazione (*K*) nella polimerizzazione stereospecifica dei monomeri vinilaromatici (temperatura 60 °C).

Monomero	<i>a</i>	<i>K</i> (litri · mole ⁻¹ · h ⁻¹) (*)
Stirolo	1	5,30
<i>o</i> .Metilstirolo	0,10	0,53
<i>m</i> .Metilstirolo	0,43	2,28
<i>p</i> .Metilstirolo	1,20	6,35
2,4-Dimetilstirolo	0,10	0,53
2,5-Dimetilstirolo	0,04	0,21
3,4-Dimetilstirolo	0,48	2,54
3,5-Dimetilstirolo	0,23	1,22
2,4,6-Trimetilstirolo	0	0
α -Metilstirolo	0	0
<i>p</i> .Etilstirolo	1,10	5,83
<i>p</i> .Isopropilstirolo	0,49	2,60
<i>p</i> .Cicloesilstirolo	0,50	2,65
<i>p</i> .Metossistirolo	2-2,2 (**)	~ 11
<i>o</i> .Fluorostirolo	0,20	1,06
<i>m</i> .Fluorostirolo	0,50	2,65
<i>p</i> .Fluorostirolo	0,74	3,92
2-Metil,4-fluorostirolo	0,10	0,53
<i>o</i> .Clorostirolo	0	0
<i>m</i> .Clorostirolo	0,40	2,12
<i>p</i> .Clorostirolo	0,47	2,50
<i>p</i> .Bromostirolo	0,45(**)	2,40
1-Vinilnaftalina	0,22	1,17
2-Vinilnaftalina	0,67	3,55
1-Vinil,4-cloronaftalina	0,20	1,06
4-Vinildifenile	0,73	3,87
9-Vinilantracene	0	0
9-Vinilfenantrene	0,17	0,90

(*) Nelle condizioni di reazione indicate nella Figura 1.

(**) Valore corretto.

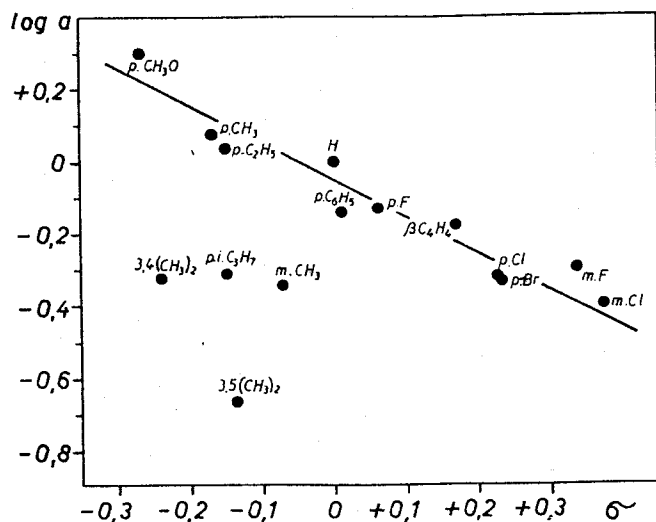


Fig. 2 - Reattività relative di monomeri vinilaromatici ordinate secondo il diagramma di HAMMETT.

calcolati ed in generale anche di tutti i valori qui determinati per le reattività, è l'ottimo accordo di essi con i rapporti di reattività, determinati per gli stessi monomeri, in copolimerizzazioni con lo stirolo (5).

Risultati sulle reattività relative.

Nella tabella 7 sono riportati i valori medi di a per tutti i monomeri esaminati, determinati alla temperatura di 60°C.

Da questi valori, noto il valore di K per la polimerizzazione dello stirolo nelle stesse condizioni di esperienza ($K = 5,30 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{ora}^{-1}$, avendo espresso w_i in atomi T_i per litro di sistema di reazione (4.4)), si può ricavare per ogni monomero il valore assoluto di K a 60°C, riportato nella seconda colonna della stessa tabella 7.

Discussione dei risultati.

I valori delle reattività relative si prestano a considerazioni essenziali sulle relazioni tra struttura dei monomeri e reattività nella polimerizzazione. Tali considerazioni possono separatamente riguardare influenze di natura sterica ed influenze di tipo polare.

Una prima importante conclusione è che la polimerizzazione stereospecifica da noi studiata è tipicamente sensibile a fattori di ordine sterico. Si osserva infatti, in primo luogo, la bassa reattività dei monomeri sostituiti in posizione *orto*, sia con gruppi semplici, sia con sostituzioni multiple o cicliche. In particolare la doppia sostituzione *orto-orto* porta praticamente all'annullamento della reattività. Tutto questo vale in generale, indipendentemente dalle caratteristiche polari della sostituzione che possono essere assai diverse.

Questo effetto *orto* si ricollega ai numerosissimi casi analoghi noti nella chimica dei derivati aromatici, ma è poco frequente nella polimerizzazione, con altri meccanismi ionici o radicalici, di stiroli sostituiti. Così, ad esempio, l'*o*-metil e l'*o*-clorostirolo sono altamente reattivi, come gli altri isomeri, nella polimerizzazione radicalica e cationica; la 1-vinilnaftalina, in cui una posizione *orto* al vinile è impegnata nella sostituzione, è qui assai meno reattiva della 2-vinilnaftalina e dello

stirolo: entrambe sono invece molto più reattive dello stirolo nella polimerizzazione radicalica, con reattività assai simili tra loro; analogamente si comportano il 2,4 ed il 2,5-dimetilstirolo, assai reattivi in polimerizzazioni radicaliche o cationiche.

Sensibili impedimenti si possono riscontrare, con i normali meccanismi di polimerizzazione, con derivati tri e tetra sostituiti dell'etilene e spesso anche con derivati 1,2 e 1,1 disostituiti: tali monomeri, come ad esempio l' α -metilstirolo, sono del tutto inattivi nella polimerizzazione stereospecifica con i catalizzatori qui considerati.

Influenze di origine sterica sulla reattività si trovano non solo con la sostituzione in *orto*, ma anche, e ciò era assai meno prevedibile in base a quanto noto per normali reazioni, nella polimerizzazione stereospecifica di alcuni stiroli *meta* e *para* sostituiti. Tali influenze risultano però più evidenti quando si esamina l'effetto di tipo polare esercitato dal sostituente.

Allo scopo di individuare la relazione tra reattività e caratteristiche polari dei sostituenti, nella figura 2 si sono riportate le reattività degli stiroli *meta* e *para* sostituiti, secondo il diagramma di HAMMETT. La regola di HAMMETT (6) è qui direttamente esprimibile nella forma:

$$\log. a = \rho \cdot \sigma \quad [5]$$

in cui σ è la costante caratteristica del sostituente nel nucleo benzenico e ρ è la costante caratteristica della reazione considerata, misura della sensibilità di questa alle influenze di tipo polare.

Si vede, dalla figura 2, che le reattività di un notevole numero di monomeri seguono, con buona approssimazione, l'andamento lineare espresso dalla [5]. Netamente al di fuori dell'allineamento, e di più basso valore, sono invece le reattività di tutti gli stiroli *meta*-metil sostituiti e del *p*-isopropilstirolo.

Per i monomeri che seguono la regola di HAMMETT, risulta un valore negativo di ρ ($\rho = -1,0$), cioè la reattività è favorita dalla presenza di sostituenti donatori di elettroni. Ciò rivela, in sostanza, che il processo di polimerizzazione qui considerato è globalmente favorito da un'alta densità elettronica sul doppio legame vinilico, come se il processo complessivo, o lo stadio di esso cineticamente determinante, consistesse in un attacco di tipo elettrofilo sul doppio legame del monomero.

La validità della regola di HAMMETT per le reattività di un buon numero di stiroli sostituiti è una chiara assicurazione del fatto che tutti i membri di questa

TABELLA 8

Reattività relative di stiroli dimetilsostituiti calcolate in base alle reattività relative dei monometilstiroli.

Monomero	Reattività relativa	
	trovata	calcolata
<i>o</i> -Metilstirolo	0,10	—
<i>m</i> -Metilstirolo	0,43	—
<i>p</i> -Metilstirolo	1,20	—
2,4-Dimetilstirolo	0,10	0,12
2,5-Dimetilstirolo	0,04	0,04
3,4-Dimetilstirolo	0,48	0,52
3,5-Dimetilstirolo	0,23	0,19

serie partecipano alla polimerizzazione secondo un identico meccanismo di reazione.

In particolare, poichè in queste condizioni di polimerizzazione alcuni monomeri forniscono polimeri cristallini, mentre altri forniscono polimeri non cristallizzabili, non appare sussistere alcuna relazione tra la reattività dei monomeri e la cristallizzabilità dei polimeri corrispondenti. Tale osservazione è del resto in accordo con l'ipotesi, già in alcuni casi sperimentalmente dimostrata (3), secondo la quale la polimerizzazione, in queste condizioni, ha sempre la caratteristica della stereospecificità, per cui tutti i polimeri che ne derivano, anche se amorfi, sono dotati di struttura isotattica.

Interessante è il comportamento dei monomeri la cui reattività non è allineata sulla retta di HAMMETT. La relativamente bassa reattività di questi stiroli, tra i quali è probabilmente da includersi anche quello sostituito in *para* con il gruppo cicloesilico (del quale la costante caratteristica σ non è sicuramente nota), è ancora verosimilmente da attribuirsi ad impedimenti di natura sterica e non ad effetti di tipo polare. Per quanto riguarda ad esempio gli stiroli *meta*-metil sostituiti, anche se in qualche caso al gruppo *m*-metilico è stata attribuita un'azione polare opposta a quella normalmente prevista (7), è da osservare che in polimerizzazioni cationiche convenzionali la reattività degli stiroli *meta*-metil sostituiti si trova allineata ad altre secondo la regola di HAMMETT (8).

E' interessante a questo proposito rilevare che, come sarà dimostrato in altro lavoro, la presenza di un gruppo metilico sostituito nella posizione *meta* dello stirolo provoca una particolare diminuzione della entropia di attivazione della polimerizzazione stereospecifica. Come è noto (6) (7), la costanza della entropia di attivazione è invece generalmente condizione necessaria per la validità della regola di HAMMETT.

In realtà, nelle reazioni dei derivati aromatici non si osservano normalmente deviazioni di reattività attribuibili ad ingombri sterici di sostituenti posti in *meta* o *para* alla funzione reattiva. D'altra parte, la polimerizzazione in esame, oltre ad essere realizzata con catalisi eterogenea, comprendente una fase di chemiadsorbimento del reagente sulla superficie solida del catalizzatore, è fondamentalmente caratterizzata dalla stereospecificità e per essa può essere prevista una particolare sensibilità a fattori di origine sterica. Conferma di questo sono del resto le notevolmente basse reattività, sopra rilevate, dei monomeri ortosostituiti. Anche nel caso della polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine è nota l'influenza deprimente sulla reattività di ramificazioni di catena prossime al doppio legame.

Per tutti i monomeri polisostituiti esaminati, compresi quelli che si sono dimostrati stericamente impediti, si verifica con buona approssimazione l'additività dei logaritmi delle reattività relative che competono ad ogni sostituzione. La reattività relativa di un monomero polisostituito è cioè calcolabile approssimativamente come prodotto delle reattività relative dei monomeri che presentano le singole sostituzioni. Dalla tabella 8 si può osservare la validità di questa regola per il caso dei metilstiroli. La regola sembra verificarsi anche in casi più complessi di sostituzioni con nuclei condensati: così, la reattività del 9-vinilfenantrene (0,17) è assai prossima al prodotto delle reattività relative delle due vinilnaftaline (0,15).

La sovrapposibilità degli effetti delle singole sostituzioni può essere interpretata, in base alla teoria dello stato di transizione, come una conseguenza del principio dell'additività delle variazioni dell'energia libera di attivazione connesse con ogni sostituzione. E' noto infatti che la variazione della energia libera di attivazione nella reazione di un composto polisostituito rispetto a quella del composto non sostituito, può essere espressa come somma delle variazioni dovute ai singoli sostituenti (7). Nel caso di una serie di reazioni simili su composti aromatici (per le quali le variazioni d'entropia di attivazione siano costanti od almeno variabili regolarmente con l'entalpia di attivazione), quanto detto per l'energia libera di attivazione diviene valido per i logaritmi delle costanti cinetiche da noi identificate con le reattività.

Nel caso di sostituzione in entrambe le posizioni *orto* dello stirolo, l'impedimento sterico diviene tale da portare in pratica a reattività nulle. Significativa appare in questo senso l'analogia tra il comportamento del vinilmesitilene e del 9-vinilantracene, del tutto inattivi nella polimerizzazione, e la nota impossibilità di esterificazione, per via normale, degli acidi mesitilen e 9-antracencarbossilici. Ciò può essere messo in diretta relazione con l'impossibilità per questi monomeri di assumere la configurazione di coplanarità tra il gruppo vinilico ed il nucleo aromatico, coplanarità che appare invece necessaria se, come si è concluso da altri risultati (5), all'atto dell'addizione il monomero deve intermediariamente assumere la configurazione, piana, di un ione di tipo benzilico, stabilizzato per risonanza con il nucleo aromatico.

La reattività praticamente nulla dell'*o*-clorostirolo è invece chiaramente interpretabile in base alla sovrapposizione di un effetto sterico e dell'effetto polare. In base alle dimensioni del sostituente, il primo dovrebbe essere assai simile a quello provocato dal gruppo *o*-metilico (raggi di VAN DER WAALS: Cl = 1,8; CH₃ = 2,0 Å), ma è evidente che ad esso si aggiunge l'effetto polare decisamente sfavorevole esercitato dall'atomo di cloro, eventualmente per effetto anche di campo.

Conclusioni.

Dall'esame delle relazioni tra struttura e reattività per l'ampia serie di monomeri vinilaromatici esaminati, si può concludere:

- Il processo globale di polimerizzazione stereospecifica è favorito da un'alta densità elettronica sul gruppo vinilico.
- Il processo è notevolmente sensibile alla presenza di ingombri sterici nel monomero, sia, principalmente, per sostituzioni in posizione *orto* al vinile, sia in qualche caso di sostituzione in *meta* o *para*.
- Le reattività di numerosi monomeri esaminati soddisfano la relazione di HAMMETT.
- Il meccanismo della polimerizzazione appare essere identico per tutti i monomeri esaminati.
- Non si notano particolari relazioni tra reattività dei monomeri e cristallizzabilità o meno dei corrispondenti polimeri.
- Le reattività dei monomeri polisostituiti risultano calcolabili in base alla regola dell'additività delle variazioni di energia libera di attivazione connesse con le singole sostituzioni.

PARTE SPERIMENTALE

A) Monomeri.

Tutti i monomeri qui impiegati, ad eccezione del *p*.metossistirolo, sono stati preparati come descritto in altro lavoro (9). Per la preparazione del *p*.metossistirolo, dall'anisolo, per sintesi chetonica di FRIEDEL-CRAFT secondo quanto descritto da NOLLER-ADAMS (10), si è preparato (82% resa) il *p*.metossi-acetofenone (p.f. 36-7°C; p.eb. 139-40°C a 15 mm Hg). Questo è stato ridotto, secondo il metodo di MEERWEIN-PONNDORF, al corrispondente carbinolo. Da 330 g (2,2 moli) di chetone e 450 g di isopropilato di alluminio, in soluzione di 3 l di alcool isopropilico, dopo 14 ore di reazione con riscaldamento su bagno d'acqua e lenta distillazione dell'acetone, si sono ottenuti, dopo i normali procedimenti di idrolisi con ghiaccio ed HCl, estrazione con etere, lavaggi con acqua e distillazione, 257 g (77% resa) di *p*.metossifenilmetilcarbinolo (p. eb. 99-100°C a 1 mm Hg; $n_D^{20} = 1,5309$).

La disidratazione ad olefina è stata effettuata per goccio del carbinolo (250 g), ad una velocità di circa 10 g/minuto, in un palloncino da distillazione da 50 cm³, contenente 20 g di una miscela 1:1 in peso di KHSO₄ ed idrochinone. L'operazione è stata condotta alla temperatura di 200-210°C e sotto pressione di 80 mm Hg; si aveva contemporanea distillazione dei prodotti (olefina, acqua, carbinolo non reagito) che venivano raccolti in recipiente refrigerato. Dopo lavaggi con acqua ed alcali, essiccamento su MgSO₄ e distillazione dei prodotti di reazione, si sono isolati, per ridistillazione in colonnina VIGREAU da 300 mm, 122 g (55% resa) di *p*.metossistirolo (p. eb. 93-4°C a 15 mm Hg; $n_D^{20} = 1,5593$; $d_4^{20} = 1,002$) (cfr. (11)).

Tutti i monomeri sono stati sottoposti ad accurata purificazione mediante i normali processi di distillazione o cristallizzazione frazionata, sempre in atmosfera di gas inerte ed in presenza di inibitori della polimerizzazione radicalica (idrochinone). In seguito essi sono stati ridistillati su composti alluminio organici ed infine mantenuti, prelevati e misurati in atmosfera di azoto secco. Questo trattamento ha permesso di eliminare dai monomeri le ultime tracce di umidità e di impurezze ossigenate residue dalla preparazione, capaci di interagire, all'atto della polimerizzazione, con il complesso catalitico e di provocarne una alterazione.

B) Catalizzatore.

Il TiCl₄ e l'alluminio trietile usati per la preparazione del catalizzatore, sono stati purificati come descritto in altro lavoro (4^a). Di essi sono state fatte soluzioni in benzolo a titolo noto e controllato di tempo in tempo. I reagenti venivano quindi prelevati, misurati ed introdotti nel recipiente di reazione, sempre in atmosfera di gas inerte, mediante pipette a siringa tarate.

Il benzolo impiegato come solvente della reazione è stato anidrificato su sodio ed in seguito mantenuto sempre in atmosfera di azoto.

C) Polimerizzazioni.

Tutte le reazioni sono state effettuate in bagno termostatico alla temperatura di 60 ± 0,1°C.

Le esperienze di polimerizzazione seguite con metodo dilatometrico per la misura della velocità iniziale di polimerizzazione, sono state condotte nell'apparecchiatura e secondo la tecnica già illustrata in un lavoro precedente (4^b).

Le esperienze di polimerizzazione per il confronto delle rese di conversione sono state generalmente condotte secondo le seguenti modalità. Un'unica sospensione di catalizzatore, nel solvente della reazione, veniva preparata per lenta introduzione, a 60°C, sotto agitazione, della soluzione di alluminio trietile nella soluzione di TiCl₄. Mediante pipette a siringa si distribuivano quindi uguali quantità della sospensione di catalizzatore, appena preparata, nei vari recipienti di reazione. Questi erano costituiti da provettoni da 70 cm³, con tappo a smeriglio e con via laterale per l'immissione dell'azoto; essi erano immersi in bagno termostatico e contenevano i vari monomeri, in eguali quantità molari e diluiti ad uno stesso volume con il solvente della reazione.

Le reazioni di polimerizzazione venivano interrotte, dopo il tempo prefissato, per aggiunta di un eccesso di alcool metilico. I polimeri prodotti venivano quindi isolati e purificati come descritto nei precedenti citati lavori.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, 11 settembre 1959.

G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, A. MACCHI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, *Makromol. Chemie* 28, 253 (1958).
- (2) Precedenti Note di questa serie: D. SIANESI, M. RAMPICHINI, F. DANUSSO, *Chimica e industria* 41, 287 (1959); D. SIANESI, R. SERRA, F. DANUSSO, *ibid.*, p. 515; D. SIANESI, A. MACCHI, F. DANUSSO, *ibid.*, p. 964.
- (3) G. NATTA, D. SIANESI, *Rend. Atti Accad. Naz. Lincei*, (VIII) 26, 418 (1959).
- (4) a) F. DANUSSO, D. SIANESI, *Chimica e Industria* 40, 450 (1958); b) F. DANUSSO, D. SIANESI, B. CALCAGNO, *ibid.* p. 628; c) F. DANUSSO, D. SIANESI, *ibid.* p. 909; d) F. DANUSSO, B. CALCAGNO, D. SIANESI, *ibid.*, 41, 13 (1959).
- (5) G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, *Makromol. Chemie* 30, 238 (1959).
- (6) L. P. HAMMETT: « Physical Organic Chemistry ». McGraw-Hill, New York, 1940, p. 184-207.
- (7) V. ad es. H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).
- (8) Nostri dati da pubblicare.
- (9) D. SIANESI, in pubblicazione su *Gazz. Chim. Ital.*
- (10) Noller Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 1892 (1924).
- (11) D. T. MOWRY, M. RENOLL, W. F. HUBER, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1105 (1946).

Polymérisation stéréospécifique de monomères vinylaromatiques

Note IV - Réactivité des monomères dans le processus global

On détermine les réactivités d'une large série de monomères vinylaromatiques dans le processus global de polymérisation stéréospécifique, effectuée à 60°C à partir de catalyseurs de $TiCl_4$ et $Al(C_2H_5)_3$.

Les résultats sont discutés sur la base de l'influence soit stérique que polaire, exercée par le substituant du groupe vinylique. Les réactivités résultent particulièrement influencées par des facteurs de nature stérique. Dans de nombreux cas, pour lesquels cette influence est négligeable, la réactivité augmente au fur et à mesure que la densité électronique de la double liaison monomérique augmente. D'autres intéressantes relations sont mises en évidence entre la réactivité et le type de substitution.

G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, A. MACCHI

Stereospecific Polymerization of Vinylaromatic Monomers

IV - Reactivity of Monomers in the Overall Process

The reactivities of a wide series of vinylaromatic monomers in the overall process of stereospecific polymerization, carried out at 60°C, with catalyst from $TiCl_4$ and $Al(C_2H_5)_3$, are determined.

Results are discussed on the basis of either steric or polar effects caused by the substituent of the vinyl group. Reactivities are particularly affected from factors of steric nature. In many cases, in which such an influence may be neglected, reactivity regularly increases with the increase of the electron density on the monomeric double bond.

Other interesting relations between reactivity and kind of substitution are pointed out.

G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, A. MACCHI

Stereospezifische Polymerisation vinylaromatischer Polymerer

IV. Mitteilung: Reaktivität der Monomeren im Gesamtprozess

Es werden die Reaktivitäten einer umfassenden Reihe aromatischer Vinylmonomeren im Gesamtprozess der bei 60°C mit $TiCl_4$ und $Al(C_2H_5)_3$ Katalysatoren durchgeführten stereospezifischen Polymerisation bestimmt.

Die Ergebnisse werden an Hand des sterischen sowie des polaren Effekts erörtert, den der Substituent der Vinylgruppe bewirkt. Die Reaktivitäten erscheinen besonders durch Faktoren sterischer Natur beeinflusst. In zahlreichen Fällen, bei denen dieser Einfluss vernachlässigt werden kann, nimmt die Reaktivität regelmässig mit dem Anwachsen der Elektronendichte an der monomeren Doppelbindung zu. Weitere interessante Beziehungen werden zwischen Reaktivität und Art des Substituenten aufgedeckt.

G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, A. MACCHI