

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 5. — Maggio 1960.

Chimica. — *Polimeri isotattici del vinilciclopropano* (*). Nota di GIULIO NATTA, DARIO SIANESI, DOMENICO MORERO, I. WALTER BASSI e GERARDO CAPORICCIO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Alcuni vinilderivati di idrocarburi cicloalifatici sono risultati suscettibili di polimerizzazione stereospecifica, quando si impiegano i sistemi catalitici tipici per la preparazione di polimeri isotattici di α -olefine. Notizie sulla preparazione e sulle proprietà del polimero isotattico cristallino del vinilcicloesano sono già state riferite in una precedente pubblicazione [1]. Recentemente Overberger e coll. hanno descritto una analoga sintesi di polimeri stereordinati di alcuni vinilmetilcicloesani [2]. Abbiamo ora accertato che anche il vinilciclopropano, primo termine dei vinilderivati aliciclici, fornisce, nelle abituali condizioni della catalisi stereospecifica, un polimero ad alto peso molecolare, di struttura isotattica, cristallizzabile in grado elevato.

Il vinilciclopropano è stato sintetizzato per la prima volta nel 1922 [3]; in seguito la sua preparazione e le sue proprietà sono state oggetto di più approfondite ricerche [4] [5], anche in conseguenza di un certo interesse che i suoi polimeri e copolimeri hanno destato nel campo degli elastomeri [6]. Nei confronti delle olefine alifatiche il vinilciclopropano presenta alcune interessanti proprietà, che derivano dalle singolari caratteristiche chimico-fisiche dell'anello a tre atomi di carbonio. È noto infatti che, sotto certi aspetti, il comportamento del gruppo ciclopropilico può essere considerato intermedio tra quello di un gruppo alchilico saturo e quello di un gruppo vinilico. Le conseguenze di questo comportamento sono particolarmente importanti quando, come nel vinilciclopropano, il gruppo ciclico è direttamente legato ad un gruppo insaturo, poiché ne risulta una notevole tendenza dell'anello a coniugarsi con l'insaturazione adiacente [7]. In seguito a questa particolarità, il vinilciclopropano acquista un comportamento chimico in certo grado affine a quello delle diolefine coniugate e dello stirolo e si distingue così, soprattutto per quanto può riguardare la tendenza alla polimerizzazione, dai suoi omologhi superiori e dalle α -olefine. Mentre infatti, ad esempio, il vinilcicloesano non è risultato in nessun altro modo polimerizzabile se non con l'impiego dei sistemi catalitici stereospecifici, il vinilciclopropano ha una elevatissima reattività nei confronti dei catalizzatori di tipo Friedel-Crafts dando luogo, anche a temperature molto basse, ad una rapida polimerizzazione, con formazione di alti polimeri di tipo gommoso [6].

Polimerizzazione stereospecifica del vinilciclopropano. — Si sono adottati i sistemi catalitici, che sono generalmente considerati tra i più stereospecifici

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

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

nella polimerizzazione delle α -olefine, cioè quelli costituiti di TiCl_3 - α e composti alluminioorganici.

Nella Tabella I sono riportati i risultati di una polimerizzazione con catalizzatore stereospecifico e del frazionamento condotto sul grezzo di reazione secondo metodi già da noi adottati per altri polimeri stereordinati. Analogamente a quanto è stato da noi osservato per le poli α -olefine, le frazioni aventi una maggiore regolarità sterica presentano più alto peso molecolare ed una più elevata temperatura di fusione. Il polimero residuo alla estrazione con n. eptano è dotato di un elevato grado di cristallinità, con temperatura finale di fusione cristallina di 228-230°C; esso risulta insolubile in benzolo, cicloesano, CCl_4 e CS_2 all'ebollizione, a differenza del poli (vinilcicloesano) isotattico cristallino, che è facilmente solubile in tutti questi solventi. Esso è solubile in tetralina a 135°, ossia nelle condizioni in cui viene normalmente effettuata la misura delle viscosità intrinseche delle poli- α -olefine.

È da notare che in prove di polimerizzazione condotte con sistemi catalitici ottenuti da TiCl_4 (in rapporto molare $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_4 = 3$) la frazione di polimero residuo all'estrazione con n. eptano è risultata inferiore (circa 40%), in accordo con quanto noto sulla minore stereospecificità di tali sistemi catalitici rispetto a quelli da TiCl_3 .

TABELLA I.

Polimerizzazione stereospecifica del vinilciclopropano e frazionamento del polimero.

Condizioni di reazione. TiCl_3 : 2,8 · 10⁻³ moli; $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_3 = 1$; solvente: benzolo; monomero: 3,32 g; volume totale di reazione: 12 cm³; 46 ore di reazione a 50°C. Polimero totale ottenuto: 2,54 g (76,5% conversione).

Frazione	g	% sul prodotto totale di poli- merizzazione	% sul polimero solido	$[\eta]$ (100 cm ³ /g)	stato fisico	temperatura di fusione (°C)
Olii . . .	0,40	15,7	—	—	amorfo	—
Estratto acetnico .	0,274	10,6	12,6	0,06	amorfo	—
Estratto etereo . .	0,474	18,7	22,2	0,215	amorfo	—
Estratto eptanico .	0,280	11,0	13,1	0,264	debolmente cristallino	ca. 180°
Residuo . .	1,116	44,0	52,1	1,30	cristallino	228-230°

Caratterizzazione roentgenografica e I. R. dei polimeri. — Il polimero cristallino, esaminato ai raggi X, risulta dimorfo. Nella figura 1 sono confrontati tre spettri di polveri, registrati con contatore di Geiger (Cu, $K\alpha$) su di uno stesso campione di polimero residuo all'estrazione eptanica, sottoposto a diversi trattamenti termici. Tale residuo presenta una debole cristallinità dovuta ad una forma (I^a) che presenta i massimi di diffrazione corrispondenti allo spettro indicato con A nella figura. Essa per ricottura a 180° si trasforma gradualmente nella forma cristallina (II^a), il cui spettro di diffrazione diventa via via più netto all'aumentare della durata della ricottura (spettri B e C). La modificazione I^a , esente da quella II^a , si ottiene per ricottura a temperature non superiori a 100° circa del polimero reso amorfo per precipitazione da una soluzione o per rapido raffreddamento dallo stato fuso (spettro A). L'esame dello spettro di fibra del polimero ha permesso di determinare, per la modificazione I^a , un periodo di identità lungo l'asse della catena, di circa $6,5 \text{ \AA}$ ed una conformazione della catena corrispondente ad un'elica ternaria di tipo isotattico.

L'esame I. R. dei polimeri mostra chiaramente le bande caratteristiche dell'anello a tre atomi di carbonio. In figura 2 vengono riportati gli spettri delle due modificazioni cristalline del poli (vinilciclopropano) isotattico; le relative frequenze dei massimi di assorbimento sono raccolte nella Tabella II. Le bande di assorbimento a 3101 e 3012 cm^{-1} derivano dalle vibrazioni di stiramento dei legami C—H dei gruppi metilenici appartenenti al ciclopropile e la loro frequenza insolitamente elevata si spiega con lo stato di tensione cui è soggetto l'anello del ciclopropano [8].

Imputabili alla presenza del ciclopropile sono pure le bande a 1445 e 1428 cm^{-1} , che derivano dalle vibrazioni di deformazione angolare dei gruppi

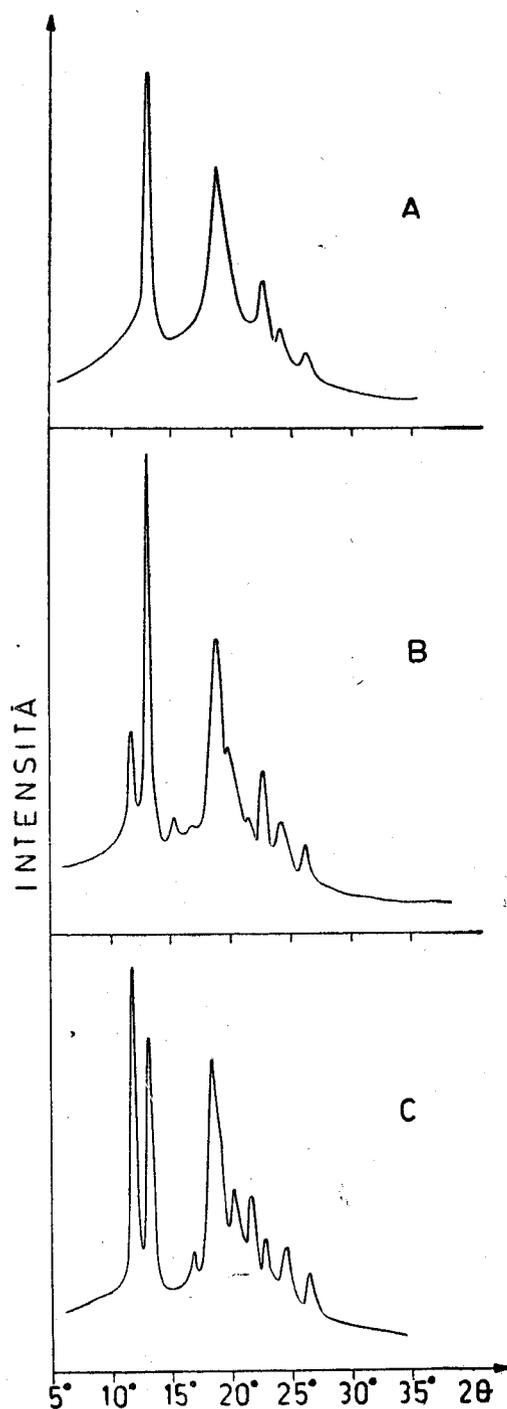


Fig. 1. — Spettri di diffrazione ai raggi X, di uno stesso campione di poli (vinilciclopropano) isotattico, residuo eptanico, dopo diversi trattamenti di ricottura. (A: 3 ore a 100° ; B: 1 ora a 180° ; C: 5 ore a 180°).

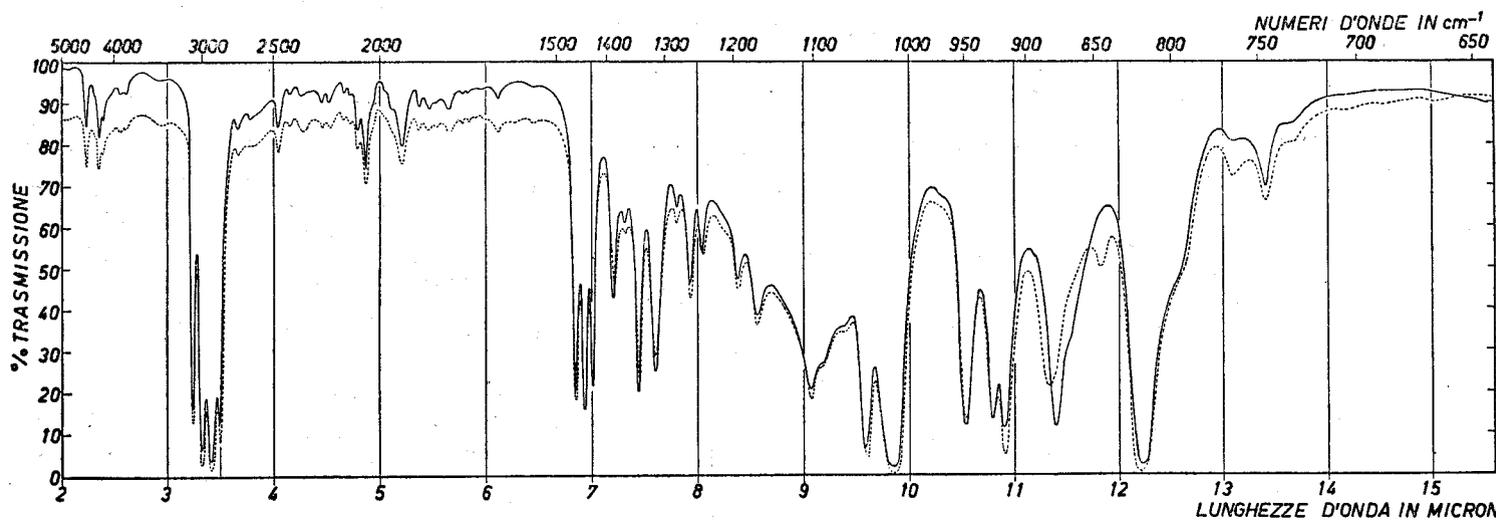


Figura 2. - Spettri di assorbimento I. R. delle due modificazioni del poli (vinilciclopropano) cristallino. (Linea continua: modificazione I^a; linea tratteggiata: modificazione II^a).

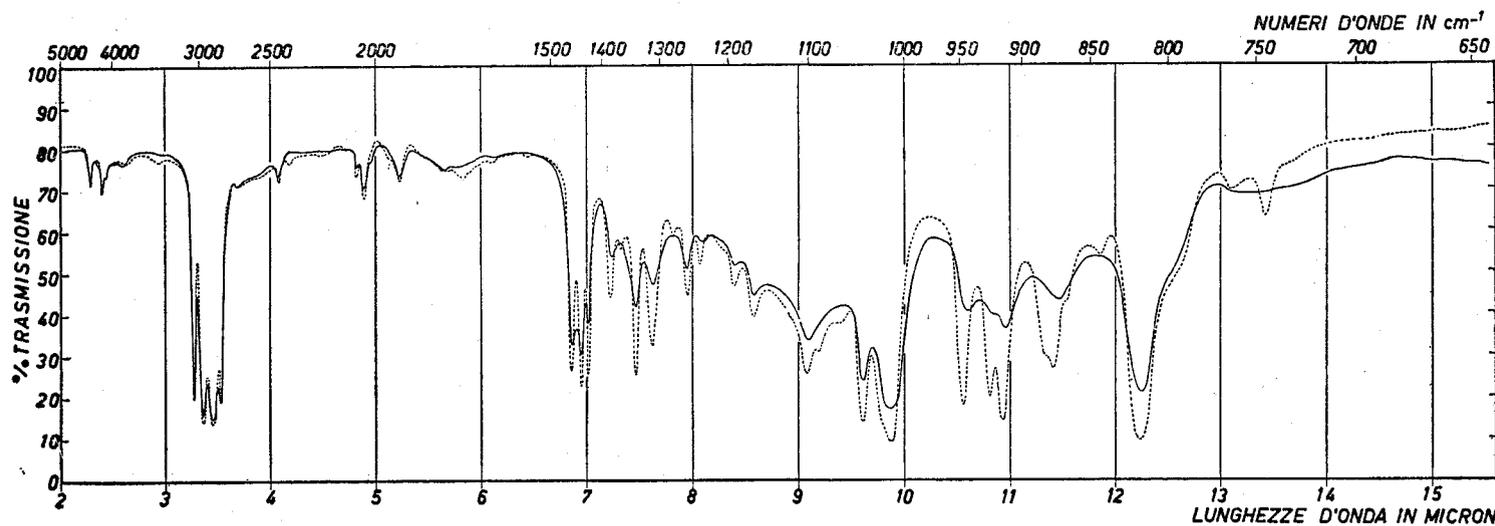


Figura 3. - Confronto tra gli spettri di assorbimento I. R. di un film di poli (vinilciclopropano) isotattico solido (linea tratteggiata) e fuso (linea continua).

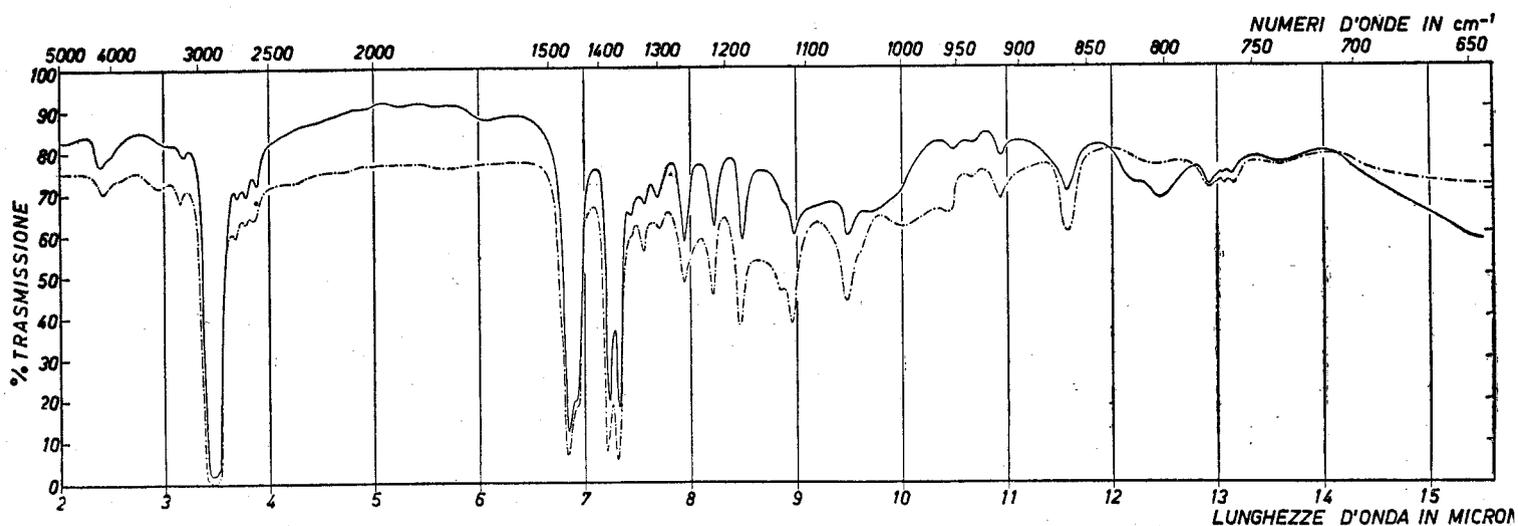


Figura 4. - Spettri di assorbimento I. R. del poli (3-metilbutene-1) isotattico (linea tratteggiata) e del prodotto di idrogenazione del poli (vinilciclopropano) isotattico (linea continua).

metilenici del ciclo, e che sono già presenti quindi, come le bande a 3101 e 3012 cm^{-1} , nello spettro del monomero in soluzione, nelle posizioni rispettivamente di 1450 e 1428 cm^{-1} . La terza banda di assorbimento che si trova in questa regione dello spettro I. R. del poli (vinilciclopropano), a 1463 cm^{-1} , deriva invece dalle vibrazioni di deformazione dei CH_2 della catena. Altro assorbimento legato alla presenza del gruppo ciclopropilico è quello a 1015 cm^{-1} , che è una deformazione del ciclo [9], e che è presente in tutti i derivati del ciclopropano [10].

TABELLA II.

Spettro I. R. del poli (vinilciclopropano) isotattico ⁽¹⁾.

Frequenza in cm^{-1}	Frequenza in cm^{-1}	Frequenza in cm^{-1}
733	1104	1865
746*	1169	1922
763*	1193	1960
794	1244*	2060
820	1263	2090
846 (forma II ^a)*	1282*	2200
868 (forma I ^a)*	1316	2250
877 (forma I ^a)*	1343	2420
886 (forma II ^a)*	1370*	2480
916	1389	2650
926*	1428	2740
950	1445	2874
1015	1463	2941
1044	1639	3012
1066*	1769	3101
1092*	1830	

Gli spettri I. R. delle due modificazioni differiscono in modo evidente nella zona 900–800 cm^{-1} , mentre nella zona restante dell'intervallo di frequenze studiato (5000–650 cm^{-1}) sono del tutto simili. La modificazione cristallina I^a

(1) Le bande contrassegnate da asterisco * dipendono dallo stato cristallino del polimero.

è caratterizzata dal flesso a 868 cm^{-1} e dalla banda a 877 cm^{-1} , mentre la modificazione cristallina II^a è caratterizzata dalle bande a 846 e 886 cm^{-1} e dall'intensificarsi della banda già presente nella prima forma a 746 cm^{-1} . Le altre bande (oltre alle quattro già citate che permettono di individuare la modificazione cristallina presente) dipendenti dallo stato cristallino del poli (vinilciclopropano), che scompaiono quindi nello spettro del prodotto portato a fusione (vedi figura 3), sono contrassegnate da un asterisco nella Tabella II.

Come verrà riferito in una Nota successiva, il processo di polimerizzazione qui impiegato, che noi avevamo definito come anionico coordinato, differisce dagli altri processi precedentemente noti per la polimerizzazione del vinilciclopropano, ed in particolare da quelli di natura cationica, per la grande regolarità non soltanto sterica ma anche chimica dei polimeri che si ottengono. Abbiamo infatti osservato che nella polimerizzazione cationica di questo monomero i fenomeni di isomerizzazione dell'unità monomerica risultano molto più pronunciati di quanto si verifica nelle polimerizzazioni cationiche delle α -olefine e portano a rottura del ciclo con formazione di unità monomeriche con strutture diverse.

Idrogenazione del poli (vinilciclopropano) isotattico. - Un campione di polimero isotattico, residuo eptanico, sottoposto ad idrogenazione con Nichel Raney ha fornito un prodotto che è stato separato in due frazioni, l'una solubile e l'altra insolubile in n. eptano a caldo. Lo spettro I. R. della frazione solubile è risultato equiparabile a quello di un poli (3-metilbutene-1), dotato di parziale cristallizzabilità. La frazione insolubile in n. eptano, all'analisi I. R., è pure risultata costituita da unità monomeriche derivabili dal 3-metilbutene-1, accanto però ad una sensibile quantità di unità non idrogenate. La figura 4 riporta lo spettro I.R. dell'estratto eptanico del polimero idrogenato e quello del poli (3-metilbutene-1) isotattico. In entrambi compaiono le bande a 1385 e 1366 cm^{-1} , derivanti dallo sdoppiamento della vibrazione di deformazione simmetrica del gruppo CH_3 , quando questo fa parte

di un gruppo tipo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$, e la banda a 1178 cm^{-1} di vibrazione di legame C-C caratteristica del gruppo isopropile.

L'idrogenolisi dell'anello ciclopropanico è quindi sostanzialmente avvenuta tra i due gruppi metilenici, in quanto non si rivelano bande corrispondenti a gruppi n. propilici. Questo risultato è in accordo con quanto noto sulla idrogenolisi di idrocarburi ciclopropilalchilici. Per idrogenazione, infatti, dall'isopropilciclopropano si ottiene il 2,3-dimetilbutano [11] e dal 1,1-dietilciclopropano si ottiene il 3,3-dimetilpentano [12].

Può essere qui interessante rilevare che per idrogenazione del vinilciclopropano monomero si ottiene invece solo il n. pentano [4], con apertura quindi del ciclo tra gli atomi di carbonio 1 e 2. Analogamente, per idrogenazione diretta del isopropenilciclopropano è unicamente ottenibile il 2-metilpentano [11] e così pure è noto come la riduzione del metilciclopro-

pilchetone porti spesso, accanto al carbinolo corrispondente, alla apertura del ciclo, con formazione del pentanolo-2 [4] [13]. Questi risultati, apparentemente in contraddizione, sono direttamente connessi con il già notato carattere insaturo del gruppo ciclopropilico per cui, quando esso è legato ad una funzione insatura (doppio legame olefinico, gruppo carbonilico), nell'idrogenazione si verifica preferenzialmente un meccanismo di « addizione 1,4 », in analogia con quanto accade per i dieni coniugati.

PARTE SPERIMENTALE.

Vinilciclopropano. — È stato ottenuto dal metilciclopropilchetone per riduzione a carbinolo e disidratazione. Seguendo metodi già descritti [14] il metilciclopropilchetone (P. Eb. 111-2°/765 mm; $n_D^{20} = 1,4226$; $d_4^{20} = 0,8968$) è stato preparato con resa dell'80% dal 5-cloro-pentanone-2 (P. Eb. 51-2°/8 mm; $n_D^{20} = 1,4366$; $d_4^{20} = 1,0510$) che è stato a sua volta ottenuto, con una resa del 60%, dall' α -acetobutirrolattone (P. Eb. 106-8°/5 mm; $n_D^{20} = 1,4558$). La riduzione del chetone a metilciclopropilcarbinolo (P. Eb. 122-3°/758 mm; $n_D^{20} = 1,4295$; $d_4^{20} = 0,8867$) è stata effettuata con $LiAlH_4$, con una resa del 75%, secondo la procedura generalmente adottata (cfr. [4] [13]). La disidratazione del carbinolo è stata condotta a 200-210°, su $KHSO_4$ polverizzato, effettuando una lenta alimentazione in continuo e distillando un azeotropo ternario contenente acqua, olefina e carbinolo. Da questo, dopo essiccamento, per distillazione si è isolata l'olefina e si è recuperato l'alcool inalterato (30% del prodotto iniziale). L'olefina è stata purificata per rettificazione in atmosfera di azoto. Rispetto al carbinolo reagito si è ottenuta una resa del 57% in vinilciclopropano (P. Eb. 40-1°/745 mm; $n_D^{20} = 1,4137$; $d_4^{20} = 0,7168$) (cfr. [4] [5]).

Polimerizzazione stereospecifica. — Il $TiCl_3$ impiegato (forma α) è stato preventivamente sottoposto ad un prolungato trattamento di macinazione in un mulino a palle di acciaio inossidabile, in atmosfera inerte ed in presenza di benzolo anidro quale mezzo disperdente.

Il $TiCl_3$, così macinato sospeso in benzolo, veniva introdotto sotto azoto in un provettone di vetro munito di via laterale con rubinetto per l'immissione dell'azoto. Si introduceva in seguito l'alluminio-triisobutile in soluzione benzenica e quindi il monomero. Il recipiente, chiuso, veniva immerso in bagno termostatico e la reazione veniva condotta in assenza di agitazione. La polimerizzazione veniva interrotta per aggiunta di un eccesso di alcool metilico ed il polimero coagulato veniva filtrato e lavato con altro alcool addizionato di HCl. Dal filtrato i bassi polimeri oleosi solubili in metanolo si recuperavano mediante aggiunta di acqua, estrazione con eptano, lavaggi con acqua ed acidi dello strato idrocarburico ed evaporazione della soluzione. Il polimero solido veniva sottoposto a trattamenti di estrazione con i diversi solventi in estrattore tipo Soxhlet, fino ad esaurimento dell'estraibile. Le frazioni estratte venivano recuperate per precipitazione in metanolo, filtrazione ed essiccamento sotto vuoto.

Idrogenazione del poli (vinilciclopropano). - Un campione di 0,5 g di polimero, residuo eptanico, sospeso in 100 cm³ di eptano in presenza di 2,5 g di Nichel Raney, è stato sottoposto ad idrogenazione in un autoclave oscillante da 300 cm³, a temperatura di 170° ed a 180 atm. di H₂, per una durata di 18 ore. Il polimero recuperato è stato disciolto in tetralina a caldo e, dopo filtrazione, riprecipitato con metanolo e sottoposto ad estrazione con eptano. La frazione solubile è risultata costituire il 25 % del polimero totale.

DETERMINAZIONI FISICHE SUI POLIMERI.

Viscosità intrinseca. - Determinata in soluzione di tetralina a 135°, con viscosimetri a diluizione e caduta libera.

Temperatura di fusione. - Determinata con microscopio polarizzatore a tavolino riscaldante, adottando una velocità di riscaldamento di circa 1° C minuto.

Spettri di diffrazione ai raggi X. - Registrati su polvere di polimero con apparecchio di Geiger con anticatodo di Cu.

Spettri di assorbimento I. R. - Registrati su pellicole di spessore di qualche centesimo di millimetro ottenute per fusione dei polimeri.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, D. SIANESI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 26, 418 (1959).
- [2] C. G. OVERBERGER, I. E. MULVANEY, « J. Amer. Chem. Soc. », 81, 4697 (1959).
- [3] DEMJANOV, DOJARENKO, « Ber. », 55 B, 2718 (1922).
- [4] R. VAN VOLKENBURG, K. W. GREENLEE, I. M. DERFER, C. E. BOORD, « J. Amer. Chem. Soc. », 71, 3595 (1949).
- [5] V. A. SLABEY, « J. Amer. Chem. Soc. », 74, 4930 (1952).
- [6] J. P. JONES, « Chem. Eng. News », n. 7, 454 (1949); U. S. 2.540.950, 2.540.949 -2/1951.
- [7] Ved. ad esempio E. VOGEL, « Fortschr. Chem. Forsch. », 3, 431 (1955); I. L. INGRAHAM in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry* J. Wiley and S., N. Y. 1956, p. 519 sgg.
- [8] J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*. Flugge (1958), p. 459.
- [9] A. W. BAKER, R. C. LORD, « J. Chem. Phys. », 23, 1636 (1955).
- [10] V. A. SLABEY, « J. Amer. Chem. Soc. », 74, 4928 (1952).
- [11] R. VAN VOLKENBURG, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER, C. E. BOORD, « J. Amer. Chem. Soc. », 71, 172 (1949).
- [12] R. W. SHORTRIDGE et al., « J. Amer. Chem. Soc. », 70, 946 (1948).
- [13] V. A. SLABEY, P. H. WISE, « J. Amer. Chem. Soc. », 71, 3252 (1949).