

Polipentadiene 1,4 *trans* isotattico otticamente attivo.

In precedenti comunicazioni (1) sulla sintesi di polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica del pentadiene-1,3 abbiamo messo in evidenza che in tali polimeri gli atomi di carbonio terziari sono da ritenersi effettivamente asimmetrici, perchè legati a gruppi che sono chimicamente diversi tra loro già nell'immediata vicinanza dell'atomo di carbonio considerato. Di conseguenza ogni sequenza isotattica deve risultare otticamente attiva, a differenza di quanto avviene negli alti polimeri isotattici dei monomeri vinilici.

L'inattività ottica dei polipentadieni ottenuti con i normali catalizzatori da noi precedentemente impiegati, per es. col sistema eterogeneo $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$, è evidentemente da attribuirsi all'equivalenza statistica di sequenze *d* e *l*; è probabile che si abbiano, nel polimero, macromolecole a stereoblocchi internamente compensate (mesoforme), insieme con macromolecole che presentano attività ottica in diverso grado di diverso segno, in miscela racemica tra di loro.

In analogia con i risultati ottenuti recentemente nel nostro Istituto (2) nella polimerizzazione di esteri dell'acido 1 metil ed 1 fenil pentadienoico-1,3, si poteva ritenere che impiegando un adatto catalizzatore asimmetrico fosse possibile ottenere un polipentadiene 1,4 *trans* isotattico otticamente attivo.

Abbiamo polimerizzato il pentadiene con un catalizzatore eterogeneo preparato da eterato del (+)tris[(S)-2-metil-butil]-alluminio (3) e da VCl_3 , operando in *n*-eptano a +15°C, ed abbiamo ottenuto un polimero la cui frazione cristallina (residuo estrazione con etere), esaminata al polarimetro (*l* = 4 dm) in soluzione di CCl_4 (conc. 2,6 g polimero/100 cm³ soluzione) è risultata otticamente attiva, mostrando $\alpha_D^{18} = -0,11^\circ$, da cui si calcola $[\alpha]_D^{18} = -1,05$ e $[M]_D^{18} = -0,7$, considerato sull'unità monomerica.

L'attività ottica delle soluzioni rimane costante anche dopo molti giorni. Essa non può essere attribuita solo alla presenza di eventuali gruppi isoamilici terminali; infatti dall'esame del potere rotatorio dei composti più semplici aventi il gruppo asimmetrico $\begin{matrix} C \\ > \\ C \end{matrix} CH-CH_2-CH(CH_3)C_2H_5$ (che sarebbe eventualmente presente all'estremità delle catene del polipentadiene) si deduce che la frazione da noi esaminata ($[\eta] = 0,53$ 100 cm³/g, da cui grado di polimerizzazione dell'ordine di grandezza di 500) ha un potere rotatorio che, in valore assoluto, è qualche decina di volte superiore a quello che potrebbe risultare dalla presenza dei gruppi terminali otticamente attivi (4). Se ne deduce che l'attività ottica osservata deriva almeno per la massima parte, dagli atomi di carbonio asimmetrici delle catene polimeriche, i quali presentano configurazione prevalentemente di un tipo rispetto all'enantiomorfa. Ciò dimostra che partendo da un monomero idrocarburico diolefinico non contenente atomi di carbonio asimmetrici è possibile ottenere, mediante un iniziatore asimmetrico

eterogeneo, un polimero monoisotattico otticamente attivo.

Il polipentadiene da noi ottenuto col sistema asimmetrico (+)tris[(S)-2-metil-butil]-alluminio - vanadio tricloruro, sebbene costituito dal 100% di unità 1,4 *trans*, non è risultato stericamente puro per quanto riguarda la sua isotassia (5).

Non abbiamo elementi per stabilire come le irregolarità steriche sono distribuite nelle catene.

Uno studio più approfondito è in corso per ottenere polimeri stericamente più puri per determinarne l'attività ottica.

L'interesse del problema è dovuto al fatto che a differenza dei sistemi catalitici usati per la sintesi asimmetrica degli acidi polipentadienoici, che sono omogenei e sono stereospecifici solo a temperature molto basse alle quali la mobilità interna delle catene è molto ridotta, quelli qui usati sono eterogenei. Essi contengono, analogamente a quelli tipici per la produzione di polimeri isotattici delle alfa-olefine, una fase cristallina costituita da un reticolo a strati sui quali vengono chemiadsorbiti i composti metallorganici dell'alluminio.

L'impiego di un composto di alluminio otticamente attivo crea probabilmente una prevalenza di centri attivi asimmetrici, aventi una particolare configurazione rispetto a quella enantiomorfa.

Poichè la purezza sterica dei polimeri isotattici dipende dai processi di trasferimento di catena, che ne regolano anche il peso molecolare, uno studio approfondito dalla distribuzione delle sequenze isotattiche di una data configurazione in funzione delle condizioni di polimerizzazione potrà portare una maggior luce per l'interpretazione del meccanismo delle polimerizzazioni stereospecifiche.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, G. LUGLI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Ser. VIII, 20, 728 (1956).
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPPELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Ser. VIII, 29, 257 (1960).
- (2) G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 42, 1363 (1960).
- (3) Il prodotto, a purezza ottica circa 90%, ci è stato gentilmente fornito dal prof. Piero PINO e dal dott. Leonetto CONTI dell'Università di Pisa, che vivamente ringraziamo; la sua preparazione è stata descritta da P. PINO, L. LARDICCI, G. P. LORENZI, *Ann. Chim.* 48, 1426 (1958).
- (4) Ciò vale solo nel caso di un polimero monodisperso. E' da tenere presente tuttavia che la frazione da noi esaminata era stata estratta per 48 ore con etere all'ebollizione, e quindi era esente da bassi polimeri, i quali, anche se cristallini, sono estratti dall'etere.
- (5) La presenza di irregolarità steriche può essere rivelata, come è già stato scritto (1), dall'intensità relativa delle bande a 11,54 μ e 12,80 μ nello spettro I.R. del polimero solido. Il polimero otticamente attivo da noi esaminato aveva p.f. $\sim 92^\circ C$ e quindi di poco inferiore a quella del polimero isotattico stericamente più puro da noi precedentemente ottenuto (95 - 96 °C).

Ricevuto il 24 aprile 1961.