

492

485

Estratto dalla Rivista LA CHIMICA E L'INDUSTRIA
Anno 46 - Aprile 1964 - pag. 428

Polimerizzazione del butadiene e di cicloolefine mediante π -allil-nichel-bromuro.

Derivati alchilici, alchenilici ed arilici di metalli di transizione sono già stati impiegati per la polimerizzazione stereospecifica del butadiene in soluzione eterea, ma solo scarse informazioni sono state pubblicate sull'argomento (1).

Riferiamo in questa comunicazione su alcuni risultati da noi ottenuti, relativi alla polimerizzazione del butadiene e di alcuni monomeri ciclici mediante π -allil-nichel-bromuro [I].

Tali risultati contribuiscono a chiarire i rapporti tra i catalizzatori tipo ZIEGLER, agenti in ambiente anidro, ed i catalizzatori a base di cloruri di *Ru*, *Rh*, *Os*, *Ir*, agenti in ambiente acquoso od alcolico, recentemente usati per la polimerizzazione del butadiene (2), del ciclobutene (3) e del norbornene (4).

Soluzioni di [I] in benzene polimerizzano velocemente il butadiene, a temperatura ambiente, fornendo polibutadiene 1,4 *trans* cristallino, a basso peso molecolare. Per es., introducendo 3 g di butadiene in una soluzione contenente 0,1 g di [I] in 20 cm³ di benzene si ottengono, dopo 20', 0,5 g di polibutadiene 1,4 *trans* (95%), avente peso molecolare medio numerico 1280 e temperatura di fusione 58 °C (*).

La polimerizzazione può essere effettuata anche in alcool etilico assoluto, in cui [I] è stabile; anche in questo caso si ottiene polibutadiene 1,4 *trans*, avente caratteristiche simili a quello ottenuto in benzene.

Impiegando invece come solvente etere dietilico è stato ottenuto un polibutadiene a struttura prevalentemente 1,4 *cis* (75% 1,4 *cis*; 21% 1,4 *trans*; 4% 1,2).

Oltre al butadiene, anche alcuni monomeri ciclici come ciclobutene e norbornene possono essere polimeriz-

(*) E' noto che il polibutadiene 1,4 *trans* ad alto peso molecolare fonde a circa 145 °C.

(**) E' noto che sia il ciclobutene che il norbornene possono polimerizzare anche mediante apertura dell'anello, fornendo rispettivamente polibutadiene (5) ed un polinorbornene (6) contenente un doppio legame per ogni unità monomeric.

zati mediante [I], sia in ambiente idrocarburico che etero o alcolico. I polimeri ottenuti risultano costituiti da unità monomeriche cicliche (***) e hanno un peso molecolare medio numerico compreso tra 1000 e 1500 circa.

La polimerizzazione può essere effettuata anche formando il composto [I] nell'ambiente stesso di polimerizzazione, mediante reazione tra $Ni(CO)_4$ e $CH_2=CH-CH_2Br$, secondo il metodo di FISCHER (7). Così, introducendo $Ni(CO)_4$ e bromuro di allile in una soluzione benzenica o etanolica di butadiene e lasciando a temperatura ambiente si osserva dopo alcune ore la formazione di polibutadiene 1,4 *trans* a basso peso molecolare, in cui però risultano presenti gruppi esterei e gruppi chetonici, derivanti dall'ingresso nella catena polimerica od alla estremità di essa del CO liberatosi nella reazione tra $Ni(CO)_4$ e $CH_2=CH-CH_2Br$.

Si può escludere, in base alla natura stessa dei prodotti di polimerizzazione, che [I] agisca con meccanismo radicalico. Nel caso del butadiene, infatti, iniziatori radicalici non forniscono, a temperatura ambiente, polimeri 1,4 *trans* cristallini nè polimeri prevalentemente 1,4 *cis*; inoltre, nel caso del ciclobutene, iniziatori radicalici sono risultati del tutto inattivi (8).

Si può anche escludere che [I] agisca con meccanismo cationico, poichè monomeri molto più sensibili del butadiene all'iniziazione cationica, come lo stirolo, non hanno fornito polimero mediante [I]; inoltre, da quanto noto (8), sembra che il ciclobutene non polimerizzi mediante iniziatori agenti con meccanismo cationico.

Si può concludere che la polimerizzazione del butadiene, del ciclobutene e del norbornene mediante [I] avviene mediante inserzione del monomero sul legame $Ni-C$, ossia con un meccanismo di tipo anionico coordinato. Ciò è in accordo col fatto che i gruppi allilici originariamente legati al nichel risultano presenti nei polimeri ottenuti mediante [I].

La natura anionica della polimerizzazione permette anche di spiegare la formazione di polimeri del butadiene contenenti CO copolimerizzato e gruppi esterei. E' noto (9) a), che CO reagisce con [I], in alcool, con formazione di esteri dell'acido vinilacetico, ed è stato dimostrato (10) che la reazione avviene con formazione di un intermedio contenente un gruppo $CH_2=CH-CH_2-CO-Ni-$. D'altra parte è anche noto (11) b), che acil-cobalto carbonili, $R-CO-Co(CO)_4$ ($R = alchile$), reagiscono prontamente con butadiene per formare 1-acil- π -allil-cobalto tricarbonili.

La formazione di gruppi esterei è spiegabile secondo *a*) (nel nostro caso, invece di avere, legato al nichel, un gruppo allilico, si ha un gruppo allilico sostituito, costituito da una catena polibutadienica). La presenza di gruppi chetonici è spiegabile sulla base di entrambe le due reazioni citate, l'ingresso del CO sul legame nichel-unità butadienica essendo analogo al primo stadio di *a*), l'ingresso successivo di una unità butadienica a *b*).

Alcuni dei risultati sopraesposti, in particolare la variazione di stereospecificità al variare del solvente nella polimerizzazione del butadiene, non sono di facile interpretazione. Stiamo tuttora esaminando questi aspetti della polimerizzazione e speriamo di poterne dare in seguito una plausibile spiegazione, quando altri dati sperimentali saranno disponibili.

Tuttavia i risultati di questa comunicazione mettono in evidenza un fenomeno interessante, prima d'ora non dimostrato, e cioè che una polimerizzazione stereospecifica di tipo anionico coordinato può essere effettuata anche in solvente ossidrilato, quando il legame metallo-carbonio attivo nella polimerizzazione è stabile nel solvente stesso. Legami metallo-carbonio stabili in acqua o in alcoli sono relativamente frequenti nel caso di metalli dell'8° gruppo ⁽¹²⁾ ed è anche noto che i derivati allilici sono più stabili dei semplici derivati alchilici od arilici.

La dimostrata possibilità di effettuare una polimerizzazione anionica coordinata in un solvente ossidrilato costituisce un valido sostegno all'ipotesi che i catalizzatori a base di sali di *Ru*, *Rh*, *Os*, *Ir*, recentemente impiegati per la polimerizzazione stereospecifica, in acqua od in alcoli, del butadiene ⁽²⁾, del ciclobutene ⁽³⁾ e del norbornene ⁽⁴⁾ agiscono con meccanismo anionico coordinato.

Verosimilmente un legame metallo-carbonio stabile in acqua od alcoli si forma in questi casi per reazione tra il sale del metallo di transizione ed il monomero. La reazione, recentemente esaminata ⁽¹²⁾, tra complessi del $PdCl_2$ e butadiene, che porta alla formazione del complesso $[Pd_2Cl_2(4-clorobutenile)_2]$, contenente il gruppo 4-cloro-2-butenilico legato π al *Pd*, è una chiara evidenza a sostegno di questa ultima ipotesi.

Poichè è ormai generalmente ammesso che i catalizzatori ZIEGLER agiscono in modo stereospecifico con meccanismo anionico coordinato e che, almeno nella polimerizzazione di monomeri idrocarburici diolefinici, un legame metallo di transizione-carbonio è la par-

te attiva nella polimerizzazione ⁽¹⁴⁾, se ne conclude che esiste una sostanziale analogia tra questi catalizzatori e quelli, più recenti, a base di cloruri di *Ru*, *Rh*, *Os*, *Ir*.

Ulteriori informazioni su questo argomento ed in particolare sulle analogie tra la polimerizzazione del butadiene mediante [I] e mediante i sistemi ottenuti da alluminio alchilalogenuri e composti di nichel saranno pubblicati in seguito.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico e Centro di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sez. I, Milano.

L. PORRI, G. NATTA, M. C. GALLAZZI

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. TSUTSUI, J. ARIYOSHI, Comunicazione al 145° National Meeting dell'Am. Chem. Soc., New York, sett. 1963, Abstracts of Papers.
- (2) R. E. RINEHART, H. P. SMIDT, H. S. WITT, H. ROMEYN, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4864 (1961); *ibid.* **84**, 4145 (1962).
A. J. CANALE, W. A. HEWETT, T. M. SHRYNE, E. A. YOUNGMAN, *Chemistry & Industry*, 1054 (1962).
- (3) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MOTRONI, in corso di stampa in *J. Polymer Sci.*
- (4) F. W. MICHELOTTI, W. P. KEAWENEY, Comunicazione al 145° National Meeting dell'Am. Chem. Soc., New York, sett. 1963, Abstracts of Papers.
- (5) G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. NATTA, L. PORRI, *Makromol. Chem.* **56**, 224 (1962).
- (6) W. L. TRUATT, D. R. JOHNSON, I. M. ROBINSON, B. A. MONTAGNA, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2337 (1960).
- (7) E. O. FISCHER, G. BÜRGER, *Z. Naturforsch.* **17b**, 77 (1961).
- (8) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. MOTRONI, *Makromol. Chem.* **69**, 163 (1963).
- (9) E. O. FISCHER, G. BÜRGER, *Z. Naturforsch.* **17b**, 484 (1962).
G. P. CHIUSOLI, S. MERZONI, *ibid.* **17b**, 850 (1962).
- (10) R. F. HECH, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2013 (1963).
- (11) R. F. HECH, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3381 (1963).
- (12) Cfr. per es.: J. CHATT, B. L. SHAW, *Chemistry & Industry*, 675 (1959).
- (13) S. D. ROBINSON, B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.* 4806 (1963).
- (14) Cfr. per es.: G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Sez. VIII, **29**, 491 (1960).
W. COOPER, D. E. EAVES, G. VAUGHAN, *Makromol. Chem.* **67**, 229 (1963).
G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, A. GRECO, *ibid.* **71**, 207 (1964).

Ricevuto il 23 marzo 1964.