

186
502

496

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLXI

1964

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXVI, 1° sem., fasc. 6 - Giugno 1964



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1964

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

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

Serie VIII, vol. XXXVI, fasc. 6. - Giugno 1964

Chimica macromolecolare. — *Polipentadiene 1,4-trans isotattico mediante litio alchili* (*). Nota di LIDO PORRI, M. CARLA GALLAZZI, GIULIO NATTA, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Le ricerche condotte negli ultimi dieci anni sulla polimerizzazione stereospecifica del butadiene, dell'isoprene e del pentadiene-1,3 hanno portato all'ottenimento di vari polimeri stereoregolari di queste diolefine e cioè: i polibutadieni a struttura 1,4 trans [1], 1,4 cis [2], 1,2 isotattica [3] e 1,2 sindiotattica [4]; i poliisopreni 1,4 trans [1] ed 1,4 cis [5]; i due polipentadieni 1,4 cis (iso e sindiotattico) [6] ed il polipentadiene 1,4 trans isotattico [7]. Tutti i quattro polimeri regolari del butadiene, i due finora noti dell'isoprene e così pure i due polipentadieni 1,4 cis possono essere ottenuti mediante catalizzatori omogenei. Solo il polipentadiene 1,4 trans isotattico, tra i polimeri stereoregolari sopra menzionati, era stato ottenuto finora solo con catalizzatori eterogenei (per esempio col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$). Una estesa ricerca sulla polimerizzazione del pentadiene mediante catalizzatori omogenei non era stata tuttavia ancora effettuata e non si poteva quindi escludere che anche questo polimero potesse essere ottenuto in fase omogenea.

Recenti studi hanno mostrato che il polistirolo isotattico (in un primo tempo ottenuto con sistemi eterogenei, per esempio col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—TiCl}_4$ [8]) può essere ottenuto, sia pure a più bassa cristallinità, anche in fase omogenea, mediante litio alchili in solventi idrocarburici [9, 10, 11].

Non esiste una ovvia analogia tra il caso della polimerizzazione dello stirolo a polimero isotattico e quella del pentadiene a polimero 1,4 trans isotattico; in questo ultimo caso infatti risulta necessario, per ottenere un polimero stereoregolare, che si abbia ordine non solo nella configurazione degli atomi di carbonio asimmetrici di ogni catena, ma anche nella configurazione dei doppi legami. Si poteva ritenere tuttavia che, nel caso si potessero ottenere con litio alchili polipentadieni a concatenamento tutto o prevalentemente 1,4 trans, quegli stessi elementi che nella polimerizzazione dello stirolo determinano il formarsi di una catena isotattica, potessero determinare la formazione di un polimero isotattico anche nel caso del pentadiene.

Abbiamo perciò ritenuto interessante esaminare la polimerizzazione di questo monomero mediante litio alchili in solventi idrocarburici. I risultati di questo esame sono riportati in questa Nota.

(*) Lavoro effettuato presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Sez. I.

(**) Nella seduta del 10 giugno 1964.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Sono stati polimerizzati separatamente sia l'isomero trans che l'isomero cis del pentadiene. Alcuni dati relativi a polimerizzazioni effettuate con litio *n*-butile e litio *t*-butile sono raccolti in Tabella I. I risultati, per quanto riguarda la struttura dei polimeri, possono essere riassunti come segue:

a) l'isomero trans fornisce polimeri amorfi ai raggi X, costituiti prevalentemente da unità 1,4 trans (circa 80 %; le rimanenti unità sono 1,4 cis e 1,2). Nello spettro IR del polimero solido non risultano presenti le bande, cosiddette di cristallinità, caratteristiche del polipentadiene 1,4 trans isotattico [7];

b) l'isomero cis fornisce polimeri che risultano costituiti da due frazioni, una amorfa ai raggi X, solubile nel solvente di polimerizzazione, l'altra cristallina, insolubile. Quest'ultima presenta, sia all'esame IR che ai raggi X la cristallinità tipica del polipentadiene 1,4 trans isotattico. La percentuale di frazione cristallina rispetto al polimero totale, è risultata 1-2 % in polimerizzazioni condotte a 20° C, 4-5 % in polimerizzazioni a 0° C, circa 30 % a -10° C. All'esame IR la frazione cristallina risulta costituita dal 95-97 % di unità 1,4 trans. La cristallinità del polimero è stata valutata dallo spettro IR, secondo un metodo già descritto [7], ed è risultata leggermente inferiore a quella dei polimeri ottenuti col sistema eterogeneo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-VCl}_3$ (ponendo eguale a 1 la cristallinità del polipentadiene 1,4 trans isotattico ottenuto con questo ultimo sistema, risulta circa 0,8 quella dei polimeri ottenuti con litio butile). Anche la temperatura di fusione ($\sim 92^\circ\text{C}$) è risultata leggermente inferiore a quella dei polimeri ottenuti col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-VCl}_3$ (95° C).

I risultati sopra esposti mostrano che anche il polipentadiene 1,4 trans isotattico può essere ottenuto mediante catalizzatori omogenei, come gli altri polimeri regolari finora noti delle diolefine coniugate.

Nel caso della polimerizzazione dello stirolo mediante litio butile si ritiene [11] che il litio butile associato sia l'iniziatore della polimerizzazione stereospecifica, mentre il litio alchile monomero sarebbe responsabile della formazione di polistirolo atattico. L'esistenza, in soluzione idrocarburica, di litio alchile associato, sia esamerico che tetramerico, è stata sperimentalmente messa in evidenza [12]. È oggi riconosciuto che fenomeni di associazione influenzano notevolmente anche la cinetica di polimerizzazione, in solventi a bassa costante dielettrica ed a basso potere di solvatazione, come per esempio gli idrocarburi [13]. Appare plausibile ammettere che tali associazioni siano in qualche modo responsabili della polimerizzazione stereospecifica anche nel caso del pentadiene.

In effetti, se si considera il sistema litio-unità pentadienica 1,4 trans (quest'ultima col doppio legame coordinato al litio) appare subito che due condizioni risultano necessarie perché si abbia una polimerizzazione stereospecifica a polimero isotattico: a) il monomero si avvicina al centro catali-

tico sempre da uno stesso emisfero rispetto al piano individuato dai legami $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{CH}$; *b*) il monomero entrante assume sempre la stessa configurazione rispetto all'unità polimerizzata.

Quest'ultima condizione si può ritenere venga realizzata attraverso l'induzione asimmetrica esercitata dall'ultima unità polimerizzata. La prima condizione sembra ragionevole ammettere che venga più facilmente realizzata nel caso di un litio alchile associato piuttosto che di un litio alchile monomero. Qualunque sia il tipo della struttura associata appare infatti ragionevole che in questo caso la presentazione del monomero al legame $\text{Li}-\text{C}$ possa avvenire solo o preferenzialmente da un emisfero.

TABELLA I.

Polimerizzazione del pentadiene 1-3, mediante litio alchili ⁽¹⁾.

Prova N°	Litio alchile ⁽²⁾ moli	<i>n</i> -epta- no cm ³	Isomero del penta- diene	Tempe- ratura polime- rizza- zione °C	POLIMERO				
					g	Frazione amorfa		Fraz. cristalline	
						%	IR 1,4 trans %	%	IR 1,4 trans ⁽⁴⁾ %
1	0,0009	20	cis	20	0,98	98,8 ⁽³⁾	90	1,2	95,5
2	0,0009	25	»	20	0,72	98,5 ⁽³⁾	91	1,5	96
3	0,0004	15	»	0	0,07	94,5 ⁽³⁾	91,3	5,5	96
4	0,0009	25	»	0	0,2	95	90,5	5	96
5	0,0003	25	»	0	0,078	95,1	91	4,9	96,5
6	0,0039	20	»	-10	0,1	68	90,5	32	96,8
7	0,0039	20	»	-10	0,1	70	91	30	96,5
8	0,0003	25	trans	20	3	100	78	—	—
9	0,0003	25	»	20	3,5	100 ⁽³⁾	81	—	—
10	0,0003	25	»	20	3,2	100	80	—	—
11	0,0003	25	»	0	0,82	100 ⁽³⁾	89	—	—

(1) Durata polimerizzazione 10 giorni; (2) Prove 2 e 3 litio *t*-butile; le rimanenti prove litio *n*-butile; (3) Pesì molecolari medi numerici della frazione amorfa: prova 1: 1690; prova 2: 2870; prova 3: 2250; prova 9: 2280; prova 11: 6640; (4) temperatura di fusione (microscopio polarizzatore) ~ 92/C.

Rispetto alla polimerizzazione dello stirolo, due sono le differenze fondamentali riscontrate nel caso della polimerizzazione del pentadiene-1,3:

a) nel caso del pentadiene si ha formazione di polimero isotattico anche a temperatura ambiente, pur risultando la frazione cristallina più alta nei prodotti ottenuti a più bassa temperatura;

b) è stato ottenuto polipentadiene 1,4 trans isotattico anche con litio terziario-butile, mentre nel caso dello stirolo i litio alchili ramificati danno polimeri atattici [10, 11].

Le cause per cui, nella polimerizzazione dello stirolo, si ottiene polimero isotattico solo a bassa temperatura e solo con litio alchili lineari non sembrano tuttora chiarite completamente. R. J. Kern ha avanzato una ipotesi plausibile per spiegare questi fatti, sulla base di un esame NMR delle soluzioni di litio alchili [14]. Avvengono in soluzione scambi tra litio alchile associato e litio alchile monomero o fra alchili legati a litio associato ed alchili legati a litio monomero. Questi scambi, nel caso di litio alchili lineari sono rapidi a temperatura ambiente, ma non a bassa temperatura (-10°C circa o inferiore); nel caso dei litio alchili ramificati sarebbero rapidi anche a bassa temperatura. Se la stereospecificità si ha solo quando la crescita del polimero avviene su un litio associato, è chiaro che quando scambi di questo tipo sono rapidi non si possa avere formazione di lunghe sequenze di catena stereoregolari, ma tutt'al più brevissimi segmenti di catena stereoregolari, corrispondenti al tempo in cui la catena rimane unita al litio associato.

Questa ipotesi richiede conferme. Desideriamo tuttavia fare presente che essa non è in contrasto con quanto osservato nella polimerizzazione del pentadiene. Occorre infatti considerare che il legame tra litio ed unità diene non è un semplice legame di tipo σ , ma di tipo allilico e che di conseguenza fenomeni di « transfer » tra catena polimerica crescente e litio alchili dovrebbero essere molto meno frequenti che nel caso in cui la catena crescente è legata al metallo da legami di tipo σ . In effetti in tutto il lavoro da noi effettuato sulla polimerizzazione stereospecifica del butadiene e di altre diolefine coniugate è stato osservato che i fenomeni di « transfer » tra catena polimerica crescente e alluminio alchili sono molto meno frequenti che nel caso della polimerizzazione delle α -olefine, mediante gli stessi catalizzatori ed a parità di condizioni sperimentali (temperatura di polimerizzazione, rapporto Al/metallo di transizione).

Il fatto che, mediante litio alchili, si ottenga polipentadiene 1,4 trans isotattico solo dall'isomero cis e non dal trans, dipende verosimilmente dal fatto che i polimeri ottenuti dall'isomero trans risultano a titolo in unità 1,4 trans troppo basso. Riteniamo che ciò sia da mettere in relazione con il fatto che mentre l'isomero cis del pentadiene può assumere solo la conformazione trans, l'isomero trans può assumere anche la conformazione cis (sebbene la trans sia energeticamente favorita nell'intervallo di temperature alle quali si è operato). Di conseguenza si forma una maggiore percentuale di unità 1,4 trans dall'isomero cis che da quello trans. I polimeri ottenuti da questo ultimo isomero contengono infatti più unità 1,4 cis, rispetto a quelli ottenuti dall'isomero cis.

Ci sembra opportuno infine accennare al fatto che sebbene polimeri del pentadiene a struttura 1,4 trans isotattica possano essere ottenuti anche mediante catalizzatori omogenei, ciò non significa che la eterogeneità del catalizzatore non abbia alcuna influenza sulla stereospecificità.

Da un confronto tra i risultati ottenuti con il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$ [7] e con litio n-butile rispettivamente si osserva quanto segue: *a*) la percentuale di frazione cristallina, a parità di temperatura di polimerizzazione, è molto più alta per i polimeri ottenuti col sistema eterogeneo a base di VCl_3 (circa 80–90 % contro qualche unità percento); *b*) col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$ sia l'isomero trans che l'isomero cis forniscono polipentadiene 1,4 trans isotattico, pur risultando più alta la percentuale di frazione cristallina nel caso dei polimeri ottenuti dall'isomero cis.

Quanto sopra mette in evidenza che anche nella polimerizzazione delle diolefine coniugate la presenza di un substrato catalitico ordinato (costituito in questo caso dai cristalli di VCl_3) può avere, in particolari casi, una certa influenza sulla stereospecificità. Verosimilmente ciò è connesso con fenomeni di adsorbimento del monomero sulla superficie catalitica.

PARTE SPERIMENTALE.

Prodotti. - Il litio n-butile era un prodotto della Fluka A. G. (Buchs S. G., Svizzera). Il litio terz-butile è stato preparato secondo quanto descritto in letteratura [15]. Il solvente (n-eptano) veniva disidratato per ebollizione (24 ore) su lega sodio-potassio, poi distillato e conservato sotto azoto anidro. L'isomero cis e l'isomero trans del pentadiene sono stati isolati da un prodotto grezzo (Houdry Process Corp., Philadelphia, Pa. U.S.A.) avente la seguente composizione: isomero trans: 67 %; isomero cis: 25 %; ciclopentene 7 %; ciclopentadiene ed isoprene: 1 %. L'isomero trans è stato isolato attraverso reazione del prodotto grezzo con SO_2 liquida, purificazione del solfene ottenuto e sua successiva decomposizione [16]. Purezza 98–99 % (1–2 % di isomero cis). L'isomero cis è stato ottenuto mediante separazione cromatografica del prodotto grezzo (Apparecchio cromatografico preparativo « Rotochrom » [17]). Purezza circa 99,5 % (circa 0,5 % di isomero trans).

La determinazione della purezza dei monomeri veniva effettuata mediante analisi cromatografica (Perkin-Elmer Vaporfractometer, Modello 154 D, colonna Golay, tipo U).

Polimerizzazione. - Le polimerizzazioni sono state effettuate in provettoni di vetro, della capacità di 50 cm³, muniti di attacco laterale per fare il vuoto od introdurre azoto. Nel provettone venivano introdotti, nell'ordine, il solvente, il litio alchile e quindi (dopo avere portato la temperatura della soluzione catalitica al valore desiderato), il monomero. Tutte le operazioni venivano effettuate sotto N_2 anidro. Durante la polimerizzazione il recipiente di reazione veniva mantenuto in bagno termostatico ed agitato di tanto in tanto. Nelle polimerizzazioni dell'isomero cis si osserva fin dai primi minuti la comparsa di un precipitato costituito dal polimero cristallino insolubile. Le polimerizzazioni venivano interrotte mediante aggiunta di metanolo. Il

polimero veniva quindi coagulato con eccesso di metanolo, poi seccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Frazionamento dei polimeri. - I prodotti di polimerizzazione venivano frazionati mediante estrazione con etere all'ebollizione, che scioglie la frazione amorfa, ma non quella cristallina a struttura 1,4 trans isotattica [7].

Determinazioni fisiche sui polimeri. - L'esame con i raggi X è stato effettuato con un diffrattometro Norelco, munito di contatore Geiger. Il polimero veniva ricotto fondendolo e quindi lasciandolo raffreddare molto lentamente fino a temperatura ambiente (10-15 ore).

L'analisi IR è stata effettuata con apparecchio Perkin-Elmer mod. 221 oppure mod. 125. L'analisi dei polimeri cristallini venivano effettuate su lamine sottili ottenute per pressofusione, oppure su films depositati su dischi di NaCl da soluzioni del polimero in CS₂.

Per la determinazione quantitativa dei vari tipi di unità monomeriche venivano utilizzate le bande a 10,35 μ (unità 1,4 trans ed unità 1,2 aventi un doppio legame trans nella catena laterale) e a 7,1 μ (unità 1,4 cis e unità 1,2 aventi un doppio legame cis nella catena laterale). Come è già noto [18], si può distinguere tra unità 1,4 trans ed 1,2 (trans) dal fatto che le prime presentano una banda del metile a 7,29 μ mentre le seconde la presentano a 7,26 μ . Nei polipentadieni cristallini ottenuti con litio alchili, la banda a 7,26 μ è praticamente assente, mentre è molto intensa la banda a 7,29 μ . Di conseguenza, in questi polimeri la banda a 10,35 μ è dovuta solo ad unità 1,4 trans. Poiché di questa banda si conosce esattamente il coefficiente di assorbimento ($10 \cdot 10^4 \text{ moli}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ml}$) i valori riportati in Tabella I per la percentuale di unità 1,4 trans dei polimeri cristallini possono essere ritenuti attendibili. Nei polimeri non cristallini, pur essendo la banda a 7,29 μ largamente prevalente, risulta presente anche la banda a 7,26 μ . Non conoscendo il coefficiente di quest'ultima banda e considerato d'altra parte che la sua intensità è risultata molto debole, si è trascurato di considerare nei polimeri amorfi le unità 1,2 di tipo trans, e si è attribuita l'intensità della banda a 10,35 μ alle sole unità 1,4 trans. Il valore così calcolato per le unità 1,4 trans risulta errato in eccesso e va considerato solo come orientativo. Per quanto riguarda la percentuale globale delle unità caratterizzate da doppi legami cis (sia 1,4 che 1,2) essa è stata determinata in via approssimata dalla banda a 7,1 μ . È stato usato come coefficiente di assorbimento per tale banda il valore $0,85 \cdot 10^4 \text{ moli}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ml}$.

Le temperature di fusione sono state determinate con microscopio polarizzatore Leitz. I pesi molecolari delle frazioni amorfe sono stati determinati mediante il «Mechrolab vapor pressure osmometer». I pesi molecolari delle frazioni cristalline non sono stati potuti determinare, poiché tali frazioni sono risultate solo parzialmente solubili in solventi idrocarburi, probabilmente a causa di una parziale reticolazione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, « Chimica e Industria », 40, 362 (1958); G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXXI (5) 189 (1961).
- [2] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, Brevetto italiano 566940 (30 luglio 1956); C. LONGIAVE, R. CASTELLI, G. CROCE, « Chimica e Industria », 43, 625 (1961).
- [3] G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, « Chimica e Industria », 41, 1163 (1959).
- [4] G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, « Chimica e Industria », 41, 526 (1959).
- [5] S. E. HORNE et al., « Ind. Eng. Chem. », 48, 784 (1956); F. W. STAVELY et al., « Ind. Eng. Chem. », 48, 778 (1956).
- [6] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, « Makromol. Chem. », 51, 229 (1962); G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, « J. Polymer Sci. », vol. I, Part B, 67 (1963).
- [7] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, « J. Polymer Sci. », 51, 463 (1961).
- [8] G. NATTA, F. DANUSSO, « Chimica e Industria », 40, 445 (1958).
- [9] H. SINN, C. LUNDBORG, K. KIRSCHNER, « Angew. Chemie », 70, 744 (1958).
- [10] R. J. KERN, « Nature », 187, 410 (1960).
- [11] D. BRAUN, W. BETZ, W. KERN, « Makromol. Chemie », 42, 89 (1960).
- [12] T. L. BROWN, D. W. DICKERHOOF, D. A. BOAFUS, « J. Am. Chem. Soc. », 84, 1371 (1962); M. WEINER, G. VOGEL, R. WEST, « Inorg. Chem. », 1, 654 (1962).
- [13] M. SZWARC, J. SMID, *The Kinetics of Propagation of Anionic Polymerization and Copolymerization*, in *Progress in Reaction Kinetics*, vol. 2 - Pergamon Press, 1964.
- [14] R. J. KERN, *Abstracts of papers*, pag. 324, National Meeting of A.C.S. New York Sept. 1963, Division of Polymer Chemistry.
- [15] C. W. KAMIENSKI, D. L. ESMAY, « J. Org. Chem. », 25, 1807 (1960).
- [16] D. CRAIG, « J. Am. Chem. Soc. », 65, 1010 (1943); R. L. FRANK, R. D. EMMEK, R. S. JOHNSON, « J. Am. Chem. Soc. », 69, 2313 (1947).
- [17] M. TARAMASSO, D. DINELLI, « J. Gas Chromatography », maggio 1964, p. 150.
- [18] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. STOPPA, « Makromol. Chemie », in corso di stampa.