

Polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica di alcuni alcadieni-1,3

Viene riferito sulla sintesi di polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica di alcune diolefine idrocarburiche di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$. Come catalizzatori di polimerizzazione sono stati impiegati sistemi eterogenei ottenuti da un alluminio trialchile e VCl_3 .

Sono stati polimerizzati separatamente sia l'isomero *cis* che quello *trans* di ogni monomero. Viene riferito sull'analisi I.R., sull'esame con i raggi X e su alcune proprietà fisiche dei polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica ottenuti.

In precedenti lavori è stato riferito sulla sintesi e sulle proprietà di polimeri del pentadiene-1,3 aventi struttura 1,4 *trans* isotattica. Questi polimeri possono essere ottenuti mediante vari catalizzatori tra i quali sono risultati particolarmente stereospecifici quelli eterogenei ottenuti da alluminio trialchili e VCl_3 (^{1 a, b}).

Per analogia con quanto osservato nel caso della polimerizzazione delle α -olefine (²), era da attendersi che polimeri aventi struttura 1,4 *trans* isotattica potessero essere ottenuti anche da omologhi del pentadiene-1,3.

Poichè ci interessava conoscere le proprietà di questa classe di polimeri omologhi abbiamo esaminato la polimerizzazione delle seguenti diolefine, mediante sistemi ottenuti da alluminio trialchili e VCl_3 : esadiene-1,3; eptadiene-1,3; ottadiene-1,3; 5-metil-esadiene-1,3; 6-metil-eptadiene-1,3.

E' scopo di questa nota riferire su alcuni aspetti della polimerizzazione di questi monomeri e sulla caratterizzazione dei polimeri 1,4 *trans* isotattici ottenuti.

Polimerizzazione.

Si è operato in condizioni sperimentali analoghe a quelle già seguite per la polimerizzazione del pentadiene-1,3 col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{VCl}_3$ (solvente *n*.eptano; rapporto molare Al/V da 1,5 a 3; polimerizzazione a temperatura ambiente). Di ogni monomero sono stati polimerizzati separatamente sia l'isomero *cis* che l'isomero *trans*.

I prodotti di polimerizzazione risultano tutti costituiti da una miscela di polimeri aventi un differente grado di regolarità sterica, alcuni dei quali sono cristallini a temperatura ambiente (insolubili in etere dietilico), altri amorfi (solubili in etere).

TABELLA 1

Polimerizzazione di alcuni alcadieni-1,3 di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$ con catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e VCl_3 (*).

Monomero	Isomero cm ³	<i>n</i> .eptano cm ³	VCl_3 g	Al/V rapp. molare	Durata polimeriz- zazione ore	Polimero g	Frazionamento dei polimeri			
							estratto etereo %	estratto % [η] (**) 100 cm ³ /g	esanico % (***)	residuo all'estraz. con <i>n</i> .esano % (****)
Esadiene-1,3	<i>cis</i> 5	20	0,3	3	70	1	10	75	2,3	15
	<i>trans</i> 5	30	0,8	2,5	110	1,4	75	25	1,78	—
Eptadiene-1,3	<i>cis</i> 5	20	0,3	3,5	110	1,2	25	55	3,2	20
	<i>cis</i> 8	10	0,7	2	120	2	20	50	—	30
	<i>trans</i> 5	20	1,5	3	150	2	65	22	2,5	13
	<i>trans</i> 5	20	0,9	1,5	150	3,7	21,5	60	3,5	18,5
Ottadiene-1,3	<i>cis</i> 5	20	1	2,5	150	1,5	27	55	—	18
	<i>trans</i> 5	25	1	2	100	2,1	52	45	3,6	3
5-metil-esadie- ne-1,3	<i>cis</i> 5	20	2	3 (***)	200	0,7	33	45	0,9	22
	<i>cis</i> 5	15	1,5	2,5	200	0,55	37	40	—	23
	<i>trans</i> 5	15	1	2 (***)	200	0,15	65	25	—	10
	<i>trans</i> 5	20	1	2,5	250	0,2	70	20	0,88	10
6-metil-epta- diene-1,3	<i>cis</i> 5	20	1,3	2,5	100	0,25	31	50	2,7	19
	<i>cis</i> 10	20	1,9	3 (***)	100	0,7	20	62,5	—	17,5
	<i>trans</i> 5	10	0,8	2 (***)	100	1,2	53	33	—	14
	<i>trans</i> 5	10	0,8	2	100	1,25	62	30	3,3	8

(*) Temperatura di polimerizzazione 18-20 °C.

(**) Determinata in CHCl_3 a 30 °C.

(***) E' stato impiegato $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$; nelle altre prove $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

(****) Cristallino ai raggi X; il tipo di cristallinità è lo stesso di quello presentato dall'estratto con *n*.esano.

I risultati delle polimerizzazioni possono essere riassunti come segue (tabella 1).

- 1) Nelle condizioni sperimentali in cui si è operato la conversione in polimero è risultata molto bassa, per tutti i monomeri.
- 2) La percentuale di frazione cristallina (residuo all'estrazione con etere dietilico) (*) è risultata maggiore nei prodotti di polimerizzazione ottenuti dall'isomero *cis*, rispetto a quelli ottenuti dall'isomero *trans*. Ciò è stato osservato per tutti i monomeri presi in esame.

- 3) Nel caso dei monomeri lineari, le frazioni cristalline dei prodotti ottenuti dall'isomero *cis* e *trans* rispettivamente sono risultate identiche all'esame I.R. e con i raggi X e presentano la stessa temperatura di fusione. Come sarà dimostrato in seguito, questi polimeri hanno

struttura 1,4 *trans* isotattica. Nel caso invece dei monomeri non lineari (5-metil-esadiene-1,3; 6-metil-eptadiene-1,3) sono state osservate alcune differenze tra le caratteristiche delle frazioni cristalline ottenute dall'isomero *cis* e dall'isomero *trans* rispettivamente di uno stesso monomero. Come sarà messo in evidenza nel prossimo paragrafo, la frazione cristallina ottenuta dagli isomeri *trans* è costituita da macromolecole a struttura 1,4 *trans* isotattica, mentre quella ottenuta dagli isomeri *cis* è costituita da una miscela di due tipi di macromolecole, a struttura 1,4 *trans* ed 1,2 rispettivamente.

Caratterizzazione e struttura dei polimeri cristallini.

POLIMERI OTTENUTI DAI MONOMERI LINEARI.

Gli spettri I.R. dei polimeri cristallini ottenuti sia dall'isomero *cis* che dall'isomero *trans* di ogni monomero presentano una forte banda a 966 cm^{-1} , caratteristica dei doppi legami di tipo *trans*. Non sono presenti, invece, bande attribuibili a doppi legami di tipo *cis*.

Nel caso dei polimeri ottenuti dall'isomero *trans* la presenza di una banda a 966 cm^{-1} non permette di stabilire, da sola, il tipo di concatenamento delle unità monomeriche, poichè questa banda è comune

(*) Indicheremo anche in seguito con frazione cristallina il residuo all'estrazione eterica.

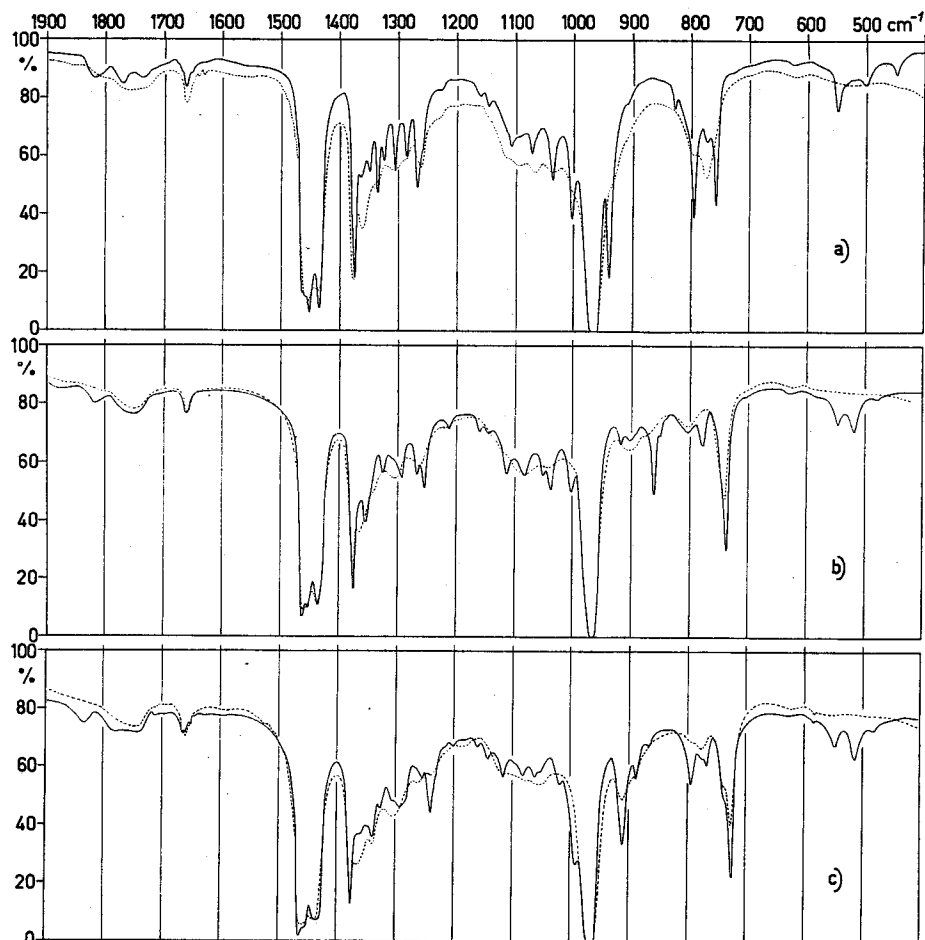


Fig. 1 - Spettri I.R. di polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica dell'esadiene-1,3 (a), dell'eptadiene-1,3 (b) e dell'ottadiene-1,3. Linea continua, polimero cristallino; linea tratteggiata, polimero fuso.

sia alle unità 1,4 *trans* che 1,2. Nel caso, invece, dei polimeri ottenuti dall'isomero *cis*, la banda a 966 cm^{-1} può essere attribuita solo ad unità 1,4 *trans*. In questo caso, infatti, unità 1,2 dovrebbero contenere doppi legami di tipo *cis*, a meno di non ammettere una isomerizzazione totale dei doppi legami dei gruppi laterali, il che appare altamente improbabile nelle condizioni sperimentali in cui si è operato. Se si tiene conto d'altra parte che gli spettri dei polimeri ottenuti sia dall'isomero *cis* che *trans* di ogni monomero risultano eguali, appare altamente probabile, già dal solo esame I.R., che il tipo di concatenamento delle unità monomeriche sia 1,4 *trans*.

Questa conclusione è confermata in modo inequivocabile dall'esame con i raggi X. Dagli spettri di fibra dei polimeri si calcola infatti un periodo di identità di $4,85 \pm 0,05\text{ \AA}$, e ciò permette di escludere che i polimeri abbiano struttura 1,2 isotattica o sindiotattica, poichè in tali casi sarebbero da attendersi periodi di identità di circa 6,5 e 5,2 \AA rispettivamente, come nei corrispondenti polimeri del butadiene (6, 7).

Per quanto riguarda la configurazione sterica degli atomi di carbonio asimmetrici di ogni catena, essa non può essere che di tipo isotattico (almeno per lunghi tratti di catena), poichè il numero di unità monomeriche contenute nel periodo di identità è 1 (per una struttura 1,4 *trans* sindio-

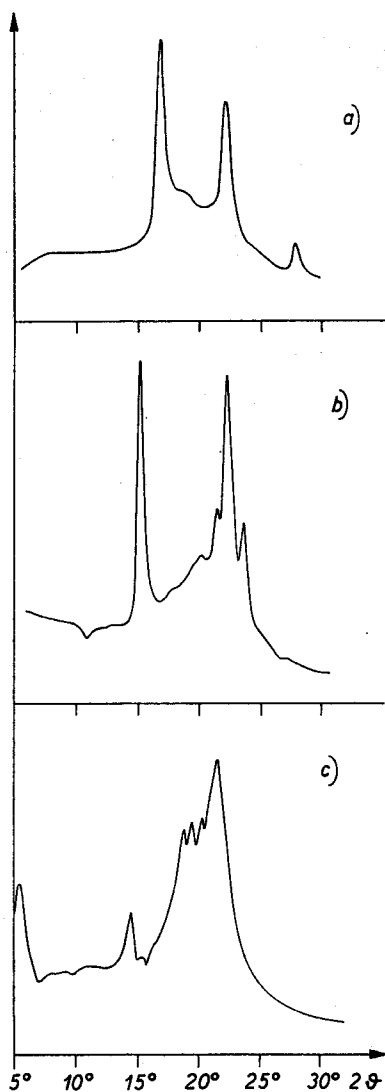


Fig. 2 - Spettri ai raggi X (CuK_{α}), registrati con contatore GEIGER, dei polimeri 1,4 *trans* isotattici di: a) esadiene-1,3; b) eptadiene-1,3 e c) ottadiene-1,3.

tattica il periodo di identità dovrebbe comprendere almeno due unità monomeriche).

Nella fig. 1 sono riportati gli spettri I.R. dei polimeri cristallini dell'esadiene-1,3, dell'eptadiene-1,3 e dell'ottadiene-1,3, allo stato solido e fuso. Nello spettro dei polimeri solidi sono presenti bande attribuibili alla cristallinità, la posizione delle più intense delle quali è riportata qui di seguito:

- poli(esadiene-1,3) : 450; 555; 759; 795; 942; 1005; 1038; 1270; 1288; 1308; 1338 cm^{-1} .
- poli(eptadiene-1,3): 515; 545; 735; 777; 859; 916; 1002; 1037; 1114; 1254; 1294; 1325 cm^{-1} .
- poli(ottadiene-1,3): 515; 549; 727; 770; 798; 890; 913; 1064; 1085; 1118; 1145; 1241 cm^{-1} .

Gli spettri ai raggi X dei polimeri sono riportati nella fig. 2; la loro temperatura di fusione nella tab. 2.

POLIMERI OTTENUTI DAI MONOMERI RAMIFICATI.

I polimeri cristallini ottenuti dall'isomero *trans* del 5-metil-esadiene-1,3 e del 6-metil-eptadiene-1,3 ri-

spettivamente presentano un periodo di identità di $4,85 \pm 0,05$ Å, mentre nello spettro I.R. sono presenti bande attribuibili solo a doppi legami di tipo *trans* (966 cm^{-1}). A questi polimeri deve essere quindi attribuita una struttura 1,4 *trans* isotattica. La loro regolarità di struttura è dimostrata non solo dagli spettri ai raggi X (fig. 3) che presentano riflessi nitidi, ma anche dagli spettri I.R. (fig. 4), che, nel caso dei polimeri solidi, presentano tipiche bande di cristallinità. La posizione delle più intense di queste bande è riportata qui di seguito:

- poli(5-metil-esadiene-1,3) : 487; 548; 572; 754; 791; 900; 1015; 1041; 1147; 1175; 1230; 1298 cm^{-1} .
- poli(6-metil-eptadiene-1,3): 776; 810; 850; 995; 1148; 1264; 1350 cm^{-1} .

Più complesso si presenta il caso dei polimeri ottenuti dall'isomero *cis* del 5-metil-esadiene-1,3 e del 6-metil-eptadiene-1,3 rispettivamente.

Negli spettri I.R. della frazione cristallina di tali polimeri appaiono non solo tutte le bande che sono presenti negli spettri dei corrispondenti polimeri ottenuti dagli isomeri *trans*, ma anche nuove bande, evidentemente indicative della presenza, accanto al polimero 1,4 *trans* isotattico, di un altro polimero avente differente struttura. Il nuovo polimero è caratterizzato da doppi legami di tipo *cis*, come dimostra la presenza di una intensa banda a 758 cm^{-1} nello spettro del polimero fuso del 5-metil-esadiene-1,3 e di una a 737 cm^{-1} in quello del polimero fuso del 6-metil-eptadiene-1,3 (*). Doppi legami *cis* possono derivare, nel caso dei due polimeri qui considerati, sia da unità 1,4 *cis* che 1,2 e non risulta facile, dal solo esame I.R., distinguere tra questi due tipi di concatenamento.

TABELLA 2

Temperature di fusione dei polimeri a struttura 1,4-*trans* isotattica di diolefine idrocarburiche
 $CH_2=CH-CH=CHR$.

Monomero	Temp. di fusione (°) dei polimeri, °C
Pentadiene-1,3	95
Esadiene-1,3	82
Eptadiene-1,3	85
Ottadiene-1,3	87
5-metil-esadiene-1,3	88
6-metil-eptadiene-1,3	119

(°) Determinata col microscopio polarizzatore.

Nel caso dei polimeri ottenuti dall'isomero *cis* del 6-metil-eptadiene-1,3 è stato tuttavia possibile stabilire, dall'esame con i raggi X, che il secondo polimero presente nei prodotti di polimerizzazione ha struttura 1,2 e, più precisamente, 1,2 isotattica.

(*) Negli spettri dei polimeri solidi le bande sopra citate appaiono di frequenza e intensità leggermente variate. La banda del poli(5-metil-esadiene-1,3) cade a 760 cm^{-1} mentre quella del poli(6-metil-eptadiene-1,3) si sdoppia in due, a 745 e 719 cm^{-1} rispettivamente. Variazioni di questo tipo nella posizione e intensità della banda dei doppi legami *cis* è stata osservata in tutti i polimeri cristallini finora noti che contengono tali legami, per es. gomma naturale (3), polibutadiene 1,4 *cis* (3), polipentadieni 1,4 *cis* isotattico e sindiotattico (3).

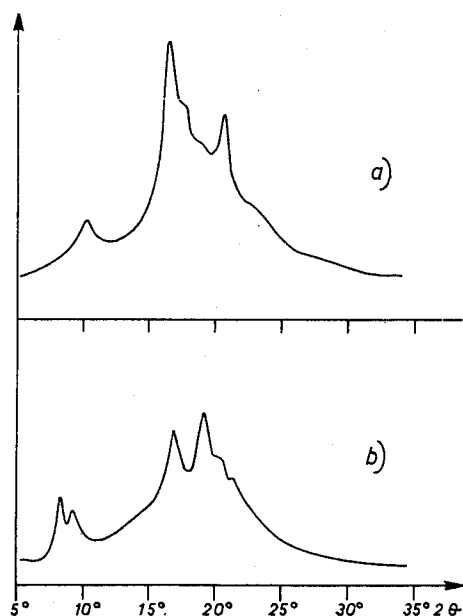


Fig. 3 - Spettri ai raggi X ($CuK\alpha$), registrati con contatore GEIGER, dei polimeri 1,4 *trans* isotattici di: a) 5-metil-esadiene-1,3 e b) 6-metil-eptadiene-1,3.

Dallo spettro di fibra si possono calcolare infatti due differenti periodi di identità, uno di 4,85 Å, caratteristico del polimero a struttura 1,4 *trans* isotattica, l'altro di circa 6,5 Å. Quest'ultimo è il valore caratteristico dei polimeri isotattici delle α -olefine (?) e del polibutadiene-1,2 isotattico (6^a) ed è quello che dovrebbe attendersi da un polimero del 6-metil-eptadiene-1,3 a struttura 1,2 isotattica.

La percentuale di polimero 1,2 presente nella frazione cristallina del poli(6-metil-eptadiene-1,3) è valutabile intorno al 40-50% (il dato è da considerare solo come orientativo). Mediante estrazioni con *n*-esano e quindi con benzolo bollenti è stato possibile isolare frazioni leggermente più ricche in polimero 1,4 *trans* od 1,2 del prodotto di partenza,

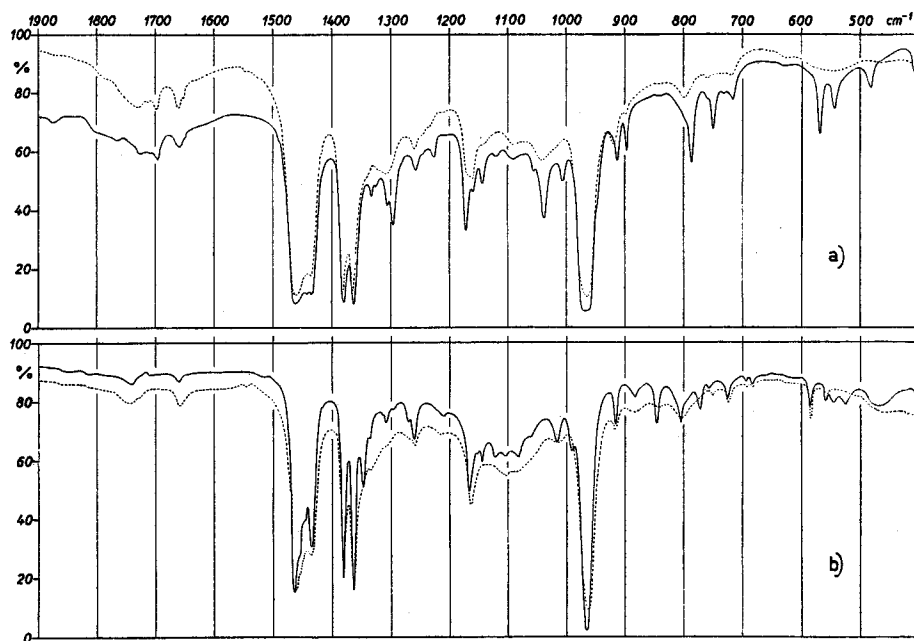


Fig. 4 - Spettri I.R. di polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica del 5-metil-esadiene-1,3 (a) e del 6-metil-eptadiene-1,3 (b). Linea continua, polimero cristallino; linea tratteggiata, polimero fuso.

ma non è stato possibile isolare il polimero 1,2 allo stato puro. In considerazione di ciò non è possibile stabilire se la frazione cristallina dei polimeri ottenuti dall'isomero *cis* del 6-metil-eptadiene-1,3 è costituita da una miscela di differenti macromolecole aventi struttura 1,4 *trans* ed 1,2 rispettivamente o piuttosto da macromolecole aventi struttura mista, ciascuna cioè costituita sia da sequenze a struttura 1,4 *trans* che 1,2.

Nonostante non sia stato isolato un polimero 1,2 allo stato puro, è stato tuttavia possibile determinare approssimativamente la temperatura di fusione dei cristalli costituiti dalle sequenze 1,2 ed individuare alcune delle bande di cristallinità nello spettro I.R. Registrando lo spettro I.R. a varie temperature si nota, tra 110 e 120°C, la scomparsa delle bande di cristallinità del polimero 1,4 *trans* isotattico; successivamente, intorno a 200°C, scompaiono altre bande (719; 745; 800; 874; 905 cm^{-1}); dopodichè un ulteriore aumento di temperatura non provoca altra variazione significativa nello spettro I.R. La variazione osservata intorno a 200°C corrisponde verosimilmente alla temperatura di fusione del polimero 1,2 isotattico.

Quanto osservato dagli spettri I.R. è stato confermato anche dall'esame del polimero al microscopio polarizzatore, da cui risultano una parziale fusione a circa 115°C ed una completa fusione tra 200 e 210°C.

Il caso dei polimeri ottenuti dall'isomero *cis* del 5-metil-esadiene-1,3 sembra analogo a quello dei polimeri ottenuti dall'isomero *cis* del 6-metil-eptadiene-1,3, ma non è stato possibile chiarirlo altrettanto bene. La percentuale di doppi legami di tipo *cis* nella frazione cristallina è, anche in questo caso, del 40-50%. Tuttavia nello spettro I.R. dei polimeri solidi non è stato possibile individuare bande di cristallinità attribuibili in modo inequivocabile alle sequenze caratterizzate da doppi legami di tipo *cis*. Solo la banda caratteristica dei doppi legami di

tipo *cis* (758 cm^{-1}) presenta una leggera differenza di frequenza negli spettri del polimero solido e fuso rispettivamente. Inoltre dallo spettro di fibra è stato osservato un solo periodo di identità, quello di $4,85 \pm 0,05$ Å, caratteristico del polimero 1,4 *trans* isotattico. Questi fatti non permettono di chiarire la struttura delle sequenze caratterizzate da doppi legami di tipo *cis*.

Discussione.

POLIMERIZZAZIONE.

E' stato recentemente mostrato che polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica di diolefine del tipo $CH_2=CH-CH=CHR$ possono essere ottenuti anche

mediante litio alchili (7) e ciò dimostra che la eterogeneità del catalizzatore non è una condizione assolutamente necessaria per ottenere questo tipo di polimeri. Tuttavia un confronto tra i risultati ottenuti mediante litio alchili ed il sistema $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$, rispettivamente ha messo in evidenza quanto segue (7):

- a) i catalizzatori omogenei a base di litio alchili forniscono polimeri 1,4 *trans* isotattici solo dall'isomero *cis*, mentre il sistema eterogeneo $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ li fornisce sia dall'isomero *cis* che da quello *trans*;
- b) operando a temperatura ambiente, la percentuale di frazione cristallina, rispetto al prodotto totale di polimerizzazione, è 1-2% quando si usano litio alchili, notevolmente più alta (dal 30 al 98%, a seconda della particolare diolefina) quando si usa il sistema $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$.

Questi fatti, a nostro avviso, mettono in evidenza che la eterogeneità del catalizzatore, e verosimilmente la natura particolare della superficie eterogenea, possono esercitare una notevole influenza sulla stereospecificità del processo catalitico. Ciò sembra anche confermato dal fatto che catalizzatori omogenei a base di VCl_3 [per es. il sistema $Al(C_2H_5)_2Cl-VCl_3 \cdot 3 THF$ (*)] non danno polimeri 1,4 *trans* isotattici dai monomeri qui esaminati (**).

Probabilmente la stereospecificità del sistema eterogeneo $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ è influenzata dal fatto che il monomero è adsorbito sulla superficie catalitica nella conformazione *trans*, mediante entrambi i doppi legami, prima dell'incorporamento nella catena crescente. Ciò potrebbe spiegare perché polimeri 1,4 *trans* isotattici sono ottenuti, mediante questo sistema, sia dall'isomero *cis* che da quello *trans* di ogni monomero.

Nel caso delle diolefine lineari (esadiene-1,3; eptadiene-1,3; ottadiene-1,3) l'unica differenza osservata tra la polimerizzazione dell'isomero *cis* e di quello *trans* di ogni monomero è che i prodotti ottenuti dall'isomero *cis* hanno una percentuale di frazione cristallina più alta. Questo fatto può essere facilmente spiegato se si considera che l'isomero *trans* può assumere sia la conformazione *cis* che *trans*, mentre l'isomero *cis* può assumere, per ragioni steriche, solo la conformazione *trans*. Ciò rende più probabile la formazione di unità 1,4 *trans* da quest'ultimo isomero.

Più difficile risulta spiegare la formazione di polimero 1,2 isotattico, accanto a quello 1,4 *trans* isotattico, nella polimerizzazione dell'isomero *cis* del 6-metil-eptadiene-1,3. La formazione di unità 1,2 è attribuibile chiaramente all'ingombro sterico dovuto al sostituente legato al C_4 dell'aladiene-1,3. Non appare facilmente interpretabile tuttavia la formazione contemporanea di due polimeri cristallini, o di lunghe sequenze cristalline, di differente struttura. Ciò potrebbe dipendere dall'esistenza di centri catalitici differenti, alcuni dei quali favoriscono la formazione di polimero 1,4 *trans*, altri

di polimero 1,2. Sembra più probabile tuttavia che la formazione dei due differenti polimeri abbia altre cause, che rimangono da chiarire.

Come mostra la tab. 1, le conversioni in polimero sono risultate molto basse per tutti i monomeri, specialmente per quelli ramificati. Questo fenomeno non era stato osservato nella polimerizzazione del butadiene o del pentadiene con gli stessi catalizzatori; con questi monomeri infatti si hanno conversioni praticamente quantitative, in prove analoghe a quelle della tab. 1. La bassa conversione non ci sembra possa essere attribuita ad impurezze presenti nel solvente o nel monomero, entrambi essendo ad un elevato grado di purezza; è possibile che essa sia dovuta ad un fenomeno di natura fisica, cioè all'occlusione dei centri catalitici da parte del polimero insolubile formatosi su di essi. Poiché lo scopo principale del nostro lavoro era la caratterizzazione dei polimeri cristallini, non è stato fatto alcun tentativo per ovviare a questo inconveniente.

PROPRIETÀ FISICHE DEI POLIMERI.

È interessante il fatto che i polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica di tutte le diolefine che abbiamo esaminato hanno un periodo di identità di $4,85 \pm 0,05$ Å. Questo significa che, per tutti i polimeri, le macromolecole hanno allo stato cristallino la stessa conformazione, che corrisponde a quella, già descritta (16), del polipentadiene 1,4 *trans* isotattico. Evidentemente, in questa serie di polimeri omologhi, la distanza tra i gruppi laterali nelle catene è tale che una variazione nella grandezza di essi non causa una apprezzabile variazione nella conformazione della catena principale delle macromolecole. Differente è il caso dei polimeri isotattici delle α -olefine, $CH_2=CHR$. In questi ultimi, a causa della maggiore vicinanza dei gruppi *R* nelle catene polimeriche, si può avere una interazione reciproca di tali gruppi vicini che può indurre variazioni nella conformazione delle catene allo stato cristallino al variare di *R*. Così, per es., mentre il polipropilene isotattico ha un periodo di identità di 6,5 Å, il poli(3-metil-butene-1) isotattico presenta un periodo di identità di 6,85 Å (7).

La tab. 2 mostra che le differenze tra le temperature di fusione dei polimeri 1,4 *trans* isotattici dell'esadiene, dell'eptadiene e dell'ottadiene sono piuttosto piccole. Se si tiene conto che il polipentadiene 1,4 *trans* isotattico fonde a circa 95°C (16), si vede che nella serie omologa che va dal polipentadiene al poliottadiene la differenza massima nelle temperature di fusione dei vari polimeri è solo di circa 13°C. Differenze molto maggiori sono state osservate nella serie omologa dei polimeri isotattici delle α -olefine (circa 180°C per il polipropilene, inferiore a 0°C per il poliesene) (16).

Le temperature di fusione dei polimeri ottenuti dalle diolefine ramificate sono più alte di quelle dei polimeri ottenuti dai corrispondenti monomeri lineari aventi lo stesso numero di atomi di carbonio. Un fenomeno analogo è stato osservato nella serie dei polimeri delle α -olefine (7). Per quanto riguarda la temperatura di fusione del poli(5-metil-esadiene-1,3), che è di circa 88°C [mentre quella del poli(6-metil-eptadiene-1,3) è circa 119°C],

(*) THF = tetraidrofurano.

(**) È da ricordare che nella polimerizzazione del butadiene sia il sistema eterogeneo $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ che quello omogeneo $Al(C_2H_5)_2Cl-VCl_3 \cdot 3 THF$ danno polimeri cristallini a struttura 1,4 *trans* (8).

TABELLA 3
Caratteristiche dei monomeri impiegati.

Monomero	Isomero	Temp. di ebollizione, °C	n_D^{20}	Purezza %
Esadiene-1,3	<i>trans</i>	72,2/749 mm Hg	1,4408	99,9
	<i>cis</i>	72,6/759 »	1,4420	99,5
Eptadiene-1,3	<i>trans</i>	102,3/753 »	1,4455	99,2 (*)
	<i>cis</i>	102,5/753 »	1,4475	99,5
Ottadiene-1,3	<i>trans</i>	128/749 »	1,4509	99,8
	<i>cis</i>	128,2/749 »	1,4523	99,5
5-metil-esadiene-1,3	<i>trans</i>	90/745 »	1,4410	95 (*)
	<i>cts</i>	89,9/745 »	1,4377	99,5
6-metil-eptadiene-1,3	<i>trans</i>	118,5/755 »	1,4465	96 (*)
	<i>cis</i>	118,5/746 »	1,4478	99,9

(*) L'impurezza principale è costituita dall'isomero *cis*. La somma dei due isomeri costituisce il 99,5-99,8% del prodotto.

occorre tenere presente che il polimero esaminato ha un peso molecolare relativamente basso e ciò potrebbe influenzare la sua temperatura di fusione.

a peso molecolare relativamente più alto, oppure dalla presenza di reticolazioni.

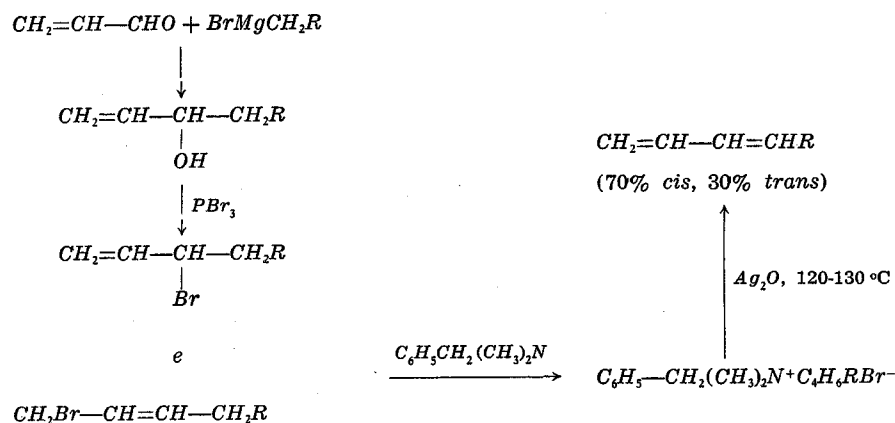
Le determinazioni fisiche per la caratterizzazione dei polimeri cristallini sono state effettuate generalmente sull'estratto con *n*.esano.

PARTE SPERIMENTALE (*)

Per quanto riguarda i prodotti usati, la tecnica di polimerizzazione e le determinazioni fisiche effettuate sui polimeri, rimandiamo ad un nostro precedente la-

Monomeri.

I monomeri sono stati preparati secondo lo schema sotto illustrato:



voro (10) sulla polimerizzazione del pentadiene-1,3 col sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{VCl}_3$.

Frazionamento dei polimeri.

I prodotti di polimerizzazione sono stati frazionati mediante estrazione con etere dietilico e quindi con *n*.esano all'ebollizione. L'etere dietilico discioglie tutti i prodotti amorfi, purchè non reticolati, indipendentemente dal loro peso molecolare. Il residuo dell'estrazione eterica, costituito dai polimeri cristallini, veniva estratto con *n*.esano bollente, allo scopo di isolare una frazione solubile dei polimeri cristallini, il più possibile esente da prodotti reticolati. Il residuo dell'estrazione con *n*.esano risulta costituito da polimeri che sono cristallini, come l'estratto con *n*.esano; la loro insolubilità potrebbe dipendere dal fatto che sono

La preparazione dei vinilalchilcarbinoli da $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ e BrMgCH_2R e le loro proprietà sono già note in letteratura (11). I bromoderivati sono stati ottenuti per reazione con PBr_3 in presenza di una traccia di acido bromidrico, secondo una procedura già descritta per altri carbinoli (12). Dalla reazione si ha una miscela di due bromuri isomeri (cfr. schema), che è stata usata, senza separazione, per la successiva reazione con benzildimetilammina. Le rese dei bromoderivati sono variate dal 75% all'85%. Tutti i vinilalchilbromuri ed i loro isomeri sono noti in letteratura (11), eccetto il vinilisoamilbromuro. Il prodotto da noi ottenuto per reazione tra vinilisoamilcarbinolo e PBr_3 (miscela del 2-metil-5-bromoeptene-6 e 2-metil-7-bromoeptene-5) aveva temperatura di ebollizione 68-72 °C/13 mm Hg.

La reazione tra i bromoderivati e la benzildimetilammina è stata effettuata in toluolo (12). Le rese in sale di ammonio sono state 80-90%. Per ottenere le basi libere, soluzioni del sale di ammonio in acqua venivano trattate con ossido di argento umido (aggiunto

(*) Una parte del lavoro (preparazione e polimerizzazione degli isomeri *cis* dell'esadiene-1,3, dell'eptadiene-1,3, dell'ottadiene-1,3 e del 6-metileptadiene-1,3) è stata effettuata dal dott. G. LUGLI, che vivamente ringraziamo.

in porzioni), il precipitato formatosi veniva separato per filtrazione, e le soluzioni filtrate venivano distillate finché non passava più olio ⁽¹²⁾. Le diolefine così ottenute (resa 65-75%) erano costituite da circa il 70% di isomero *cis* e il 30% di isomero *trans*. La purezza, determinata cromatograficamente (« Perkin-Elmer » Mod. 154 D, colonna « Goly » tipo U), era in genere superiore al 99%.

Allo scopo di ottenere l'isomero *cis* puro, la miscela dei due isomeri veniva fatta reagire (1-2 ore a 70-80 °C) con anidride maleica in eccesso ⁽¹²⁾ (il doppio dello stechiometrico, rispetto all'isomero *trans*). L'isomero *cis* veniva recuperato dalla miscela di reazione mediante distillazione. La purezza era in genere superiore al 99%.

Allo scopo di ottenere l'isomero *trans*, la miscela dei due isomeri ottenuta dalla decomposizione della base di ammonio veniva mantenuta a circa 80 °C per 6-7 ore in presenza di iodio ⁽¹³⁾ (1% rispetto alla diolefina). Si ottiene in tal modo una miscela di equilibrio costituita da 85-89% di isomero *trans* (a seconda della particolare diolefina) e 11-15% di isomero *cis*. L'isomero *trans* è stato isolato da questa miscela di equilibrio in alcuni casi (esadiene-1,3; eptadiene-1,3; ottadiene-1,3) per gascromatografia (« Perkin-Elmer », colonna preparativa H), in altri casi (5-metil-esadiene-1,3; 6-metil-eptadiene-1,3) mediante distillazione frazionata a pressione ridotta. Le proprietà dei monomeri impiegati nelle polimerizzazioni sono riportate nella tabella 3.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico,
Milano.

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

BIBLIOGRAFIA

- (14) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).
- (15) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 29 (5), 257 (1960); *J. Polymer Sci.* 51, 463 (1961).
- (2) G. NATTA, *J. Polymer Sci.* 16, 143 (1955);
G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955);
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANININI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 19 (6), 397 (1955).
- (3) Dati non pubblicati, dal nostro laboratorio.
- (4) G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, *J. Polymer Sci.* 1, Part B, 67 (1963).
- (5) G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, *Makromol. Chemie* 51, 229 (1962).
- (6a) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 20 (5), 560 (1956);
- (6b) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959).
- (7) L. PORRI, M. C. GALLAZZI, G. NATTA, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, in corso di stampa.
- (8) G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 31 (5), 189 (1961).
- (9) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANININI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Sez. VIII, 19 (6), 397 (1955).
- (10) A. TURNER JONES, *Makromol. Chemie* 71, 1 (1964).
- (11) Cfr. *Beilstein, Handbuch der Org. Chemie*, Springer-Verlag, Berlino.
- (12) J. C. H. HWA, P. L. DE BENNVILLE, H. J. SIMS, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2537 (1960).
- (13) K. ALDER, W. VOGT, *Ann.* 571, 137 (1951).

Ricevuto il 25 giugno 1964.

Polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica di alcuni alcadieni-1,3

Viene riferito sulla sintesi di polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica di alcune diolefine idrocarburiche di formula $CH_2=CH-CH=CHR$. Come catalizzatori di polimerizzazione sono stati impiegati sistemi eterogenei ottenuti da un alluminio trialchile e VCl_3 .

Sono stati polimerizzati separatamente sia l'isomero *cis* che quello *trans* di ogni monomero. Viene riferito sull'analisi I.R., sull'esame con i raggi X e su alcune proprietà fisiche dei polimeri a struttura 1,4 *trans* isotattica ottenuti.

G. Natta, L. Porri, M. C. Gallazzi

Chimica Industria 46, 1158 (1964)

Polymères à structure 1,4 *trans* isotactique de quelques alcadiènes-1,3

On réfère sur la synthèse de polymères à structure 1,4 *trans* isotactique de quelques dioléfines hydrocarburiques ayant la formule $CH_2=CH-CH=CHR$. On a employé comme catalyseurs de polymérisation des systèmes hétérogènes obtenus à partir d'aluminium trialcoyle et VCl_3 .

On a polymérisé à part soit l'isomère *cis* que celui *trans* de chaque monomère. On réfère sur l'analyse I.R., sur l'examen aux rayons X, ainsi que sur quelques propriétés physiques des polymères à structure 1,4 *trans* isotactique obtenus.

G. Natta, L. Porri, M. C. Gallazzi

Chimica Industria 46, 1158 (1964)

Trans-1.4 Isotactic Polymers of 1.3-Alkadienes

The paper reports the synthesis of *trans*-1.4 isotactic polymers of some diolefins of the general formula $CH_2=CH-CH=CH-R$.

The $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ system was used as polymerization catalyst.

The *cis* and *trans* isomers of each monomer were polymerized separately. X-ray patterns, I.R. spectra and some physical properties of the *trans*-1.4 isotactic polymers are reported.

G. Natta, L. Porri, M. C. Gallazzi

Chimica Industria 46, 1158 (1964)

Polymere mit *trans*-1,4-isotaktischer Struktur einiger 1,3-Alkadien

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese der *trans*-1,4-isotaktischen Polymere einiger Diolefine der allgemeinen Formel $CH_2=CH-CH=CH-R$ berichtet. Das System $Al(C_2H_5)_3-VCl_3$ wurde als Polymerisationskatalysator verwendet.

Die *cis*- und die *trans*-Isomere jedes Monomers wurden getrennt polymerisiert. Röntgen- und Ultrarotspektren sowie einige physikalische Eigenschaften der *trans*-1,4-isotaktischen Polymeren werden wiedergegeben.

G. Natta, L. Porri, M. C. Gallazzi