
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GINO DALL'ASTA, ROBERTO MANETTI

**Sulle polimerizzazioni di anelli ciclobutenici. - Nota
V. La polimerizzazione dell'1-metilciclobutene in
presenza di sistemi catalitici agenti con meccanismo
anionico coordinato**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.5, p. 351-354.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_5_351_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica macromolecolare. — *Sulle polimerizzazioni di anelli ciclobutenici.* — Nota V. *La polimerizzazione dell'1-metilciclobutene in presenza di sistemi catalitici agenti con meccanismo anionico coordinato* (*). Nota di GINO D'ALL'ASTA e ROBERTO MANETTI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — The polymerization of 1-methylcyclobutene in the presence of Ziegler-Natta catalysts containing tungsten hexachloride as transition metal compound is described. The polymerization probably proceeds via ring cleavage of the monomer to polymers having the structure of 1,4-polyisoprene. These polymers, however, could not be isolated, but are cyclized in the reaction conditions to soluble, amorphous, substantially saturated polymers exhibiting analogous structure to that of the cyclo-polyisoprenes.

Nel corso delle nostre ricerche sulle polimerizzazioni di anelli ciclobutenici avevamo sinora studiato il ciclobutene ed il 3-metilciclobutene. Si era constatato che la polimerizzazione di questi monomeri poteva decorrere, a seconda principalmente del metallo di transizione contenuto nel sistema catalitico, in due modi completamente diversi. Con sistemi ottenuti da composti metallorganici dell'alluminio e sali di vanadio o di cromo [1, 2] oppure con sali di rodio [3] o di nichel [4] in solventi polari si ha normalmente apertura del doppio legame con formazione di polimeri costituiti da anelli ciclobutanici concatenati. Con sistemi ottenuti da composti metallorganici dell'alluminio e sali di titanio, molibdeno o tungsteno [1, 2] oppure con sali di rutenio in solventi polari [5] si ha invece prevalentemente o anche esclusivamente aperture dell'anello con formazione di polimeri lineari insaturi: nel caso del ciclobutene essi hanno struttura di 1,4-polibutadieni, in quello del 3-metilciclobutene essi hanno analogamente la struttura di 1,4-polipentadieni.

Abbiamo ora esteso l'esame anche all'1-metilciclobutene, nel quale il gruppo metilico è direttamente legato ad un atomo di carbonio del doppio legame. Il monomero è stato preparato per isomerizzazione del metilenciclobutano con sodio metallico supportato su Al_2O_3 secondo il metodo descritto da Shabtai e Gil-Av [6]. La sua purezza dopo rettifica è risultata del 97%. Le polimerizzazioni sono state effettuate gocciolando il monomero nella miscela catalitica sospesa in toluolo e raffreddata a $-30^\circ C$. Dopo 2-4 ore la miscela di reazione veniva riscaldata a temperatura ambiente per completare eventualmente la reazione.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Ricerca G. Donegani della Soc. Montecatini-Edison di Milano.

(**) Nella seduta del 12 novembre 1966.

La prima constatazione che abbiamo fatto è che i più tipici sistemi catalitici per la polimerizzazione del ciclobutene e del 3-metilciclobutene via apertura del doppio legame sono praticamente inattivi nella polimerizzazione dell'1-metilciclobutene. Ciò vale in particolare per i sistemi catalitici $VCl_4/Al(C_2H_5)_3$ e $Cr(\text{acetilacetato})_3/Al(C_2H_5)_2Cl$. Tale difficoltà di polimerizzare via apertura del doppio legame è con ogni probabilità dovuta all'ingombro del sostituente metilico legato al carbonio del doppio legame. Però anche alcuni altri sistemi catalitici del tipo Ziegler-Natta, che normalmente polimerizzano il ciclobutene ed il 3-metilciclobutene prevalentemente via apertura dell'anello, risultano inefficaci nella polimerizzazione dell'1-metilciclobutene. Così, ad es., con i sistemi $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ o $MoCl_5/Al(C_2H_5)_3$ non si ottiene praticamente alcun polimero.

Siamo invece riusciti a polimerizzare l'1-metilciclobutene utilizzando i più tipici catalizzatori per l'apertura di anelli cicloolefinici che attualmente conosciamo. Si tratta di sistemi catalitici ottenuti da WCl_6 e composti metalorganici dell'alluminio (Tabella I). I polimeri pulverulenti che si ottengono con buone rese sono facilmente solubili in molti solventi organici. Essi hanno pesi molecolari relativamente bassi e risultano amorfi all'esame dei raggi X, anche dopo prolungata ricottura a secco.

TABELLA I.

Polimerizzazione dell'1-metilciclobutene in presenza di catalizzatori a base di WCl_6 .

(Rapporti molari $W/Al = 1 : 2,5$; monomero/ $W = 40 : 1$; diluente toluolo; polimerizzazione per 2 ore a $-30^\circ C$ e quindi per 48 ore a $+20^\circ C$).

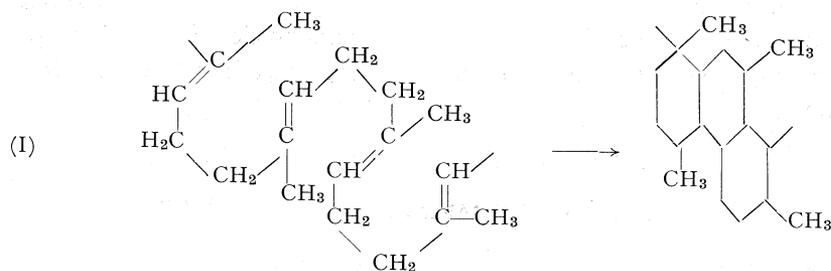
SISTEMA CATALITICO	Resa polimero %	PROPRIETÀ POLIMERO				
		Temperatura di ramollimento $^\circ C$	Peso molecolare	Solubilità in benzolo	Esame ai raggi X	Contenuto doppi legami (esame IR) (*)
$WCl_6/Al(C_2H_5)_3$	36	98-115	n.d.	solubile	amorfo	15-20%
$WCl_6/Al(C_2H_5)_2Cl$	100	96-112	≈ 1000	solubile	amorfo	< 5%

(*) Riferito al monomero = 100%.

Dall'esame degli spettri IR di questi polimeri risulta una struttura sostanzialmente satura con contenuto di doppi legami molto basso (nell'ordine variante dal 5 al 15% circa riferito al contenuto del monomero). Ciò potrebbe, a prima vista, far pensare ad una struttura ad anelli metilciclobutanici, originata dalla polimerizzazione via apertura dei doppi legami. Una tale struttura

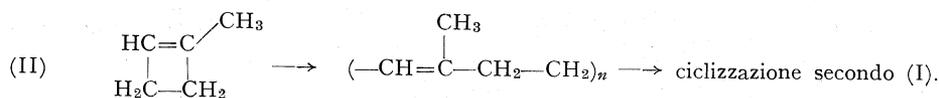
può però essere esclusa in base allo spettro IR. Sono infatti assenti alcune bande caratteristiche di anelli ciclobutanici, in particolare quella a $8,12 \mu$. La posizione delle bande tipiche dei gruppi metilenici dello spettro NMR indica invece sostanzialmente una struttura ad anelli cicloesanici.

Lo spettro IR dei nostri polimeri corrisponde a quello dei ciclopoliisopreni e dei 1,4-poliisopreni ciclizzati, ottenuti con catalizzatori acidi. In questi ultimi polimeri, secondo quanto descritto da Gaylord, Kössler, Stolka e Vodehnal [7], le unità 1,4-isopreniche subiscono una ciclizzazione con scomparsa dei doppi legami secondo il seguente schema:



La banda più tipica di tale polimero si trova a $12,30-12,35 \mu$. Essa viene attribuita, in recenti studi, da Golub e Heller [8] e da Carbonaro e Greco [9] a legami trisostituiti in anello. Essa indicherebbe quindi una ciclizzazione incompleta e pertanto una struttura con tratti di anelli cicloesanici condensati intercalati da segmenti di catena aperta. La banda a $12,30-12,35 \mu$ aumenta d'intensità man mano che scompare la banda a $11,95 \mu$, tipica del doppio legame trisostituito in catena aperta, che si ha nei normali 1,4-poliisopreni. Nel polimero dell'1-metilciclobutene ottenuto con il catalizzatore $WCl_6/Al(C_2H_5)_2Cl$, polimero che risulta quasi completamente saturo, la banda a $11,95 \mu$ è completamente assente, mentre appare chiaramente quella a $12,30 \mu$. Nel più insaturo polimero ottenuto con il sistema $WCl_6/Al(C_2H_5)_3$ sono invece presenti entrambe le bande dei doppi legami trisostituiti. Accanto a tali bande, si trovano nei nostri polimeri lievi accenni a doppi legami interni trans ($10,35 \mu$), vinilici ($11,0 \mu$) e vinilidenici ($11,25 \mu$). Essi derivano probabilmente per la massima parte da vari tipi di gruppi terminali.

Possiamo perciò concludere che la polimerizzazione dell'1-metilciclobutene con i suddetti catalizzatori a base di WCl_6 fornisce dei polimeri aventi sostanzialmente la struttura di 1,4-poliisopreni, anche se tali polimeri subiscono una ciclizzazione:



La possibilità che l'1-metilciclobutene possa polimerizzare con formazione di unità monomeriche del tipo di quelle che costituiscono i 3,4-poliisopreni e che siano poi questi polimeri a subire una ciclizzazione con scomparsa

dei doppi legami può essere esclusa per le seguenti ragioni: gli spettri IR dei 3, 4-poliisopreni ciclizzati si distinguono da quelli dei 1, 4-poliisopreni ciclizzati per lo sdoppiamento della banda a $7,25 \mu$, caratteristico della presenza di metili geminali [7]. Tale sdoppiamento non è per nulla rilevabile nei nostri polimeri. Inoltre, la formazione di unità monomeriche corrispondenti a quelle che risultano dalla polimerizzazione vinilica dei dieni coniugati non è stata mai riscontrata, nemmeno in tracce, nei casi sinora esaminati di polimerizzazione di cicloolefine. Ciò vale in particolare per il ciclobutene [2], il 3-metilciclobutene [5], il ciclopentene [10] e le cicloolefine superiori [11]. La formazione di unità monomeriche di questo tipo richiederebbe infatti, nel caso delle cicloolefine, una isomerizzazione del doppio legame, che, viceversa, non si è mai osservata nelle polimerizzazioni di cicloolefine da noi studiate.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. NATTA e L. PORRI, «Makromol. Chem.», 56, 224 (1962).
- [2] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI e G. MOTRONI, «Makromol. Chem.», 69, 163 (1963).
- [3] G. NATTA, G. DALL'ASTA e G. MOTRONI, «J. Polymer Sci., Letters», B2, 349 (1964).
- [4] L. PORRI, G. NATTA e M. C. GALLAZZI, «La Chim. e l'Ind.», 46, 428 (1964).
- [5] G. NATTA, G. DALL'ASTA e L. PORRI, «Makromol. Chem.», 81, 253 (1965).
- [6] J. SHABTAI e E. GIL-ÁV, «J. Org. Chem.», 29, 2893 (1963).
- [7] N. G. GAYLORD, I. KÖSSLER, M. STOLKA e J. VODEHNAL, «J. Polymer Sci.», A2, 3969 (1964); M. STOLKA, J. VODEHNAL e J. KÖSSLER, «J. Polymer Sci.», A2, 3987 (1964).
- [8] M. A. GOLUB e J. HELLER, «J. Polymer Sci., Letters», B4, 469 (1966).
- [9] A. CARBONARO e A. GRECO, «La Chim. e l'Ind.», 48, 363 (1966).
- [10] G. NATTA, G. DALL'ASTA e G. MAZZANTI, «Angew. Chem.», 76, 765 (1964); «Int. Ed.», 3, 723 (1964).
- [11] G. NATTA, G. DALL'ASTA, I. W. BASSI e G. CARELLA, «Makromol. Chem.», 91, 87 (1966).