

70. Polimeri vinilici otticamente attivi XXI. Determinazione del tipo e del grado di stereoregolarità in alcuni polivinilchetoni

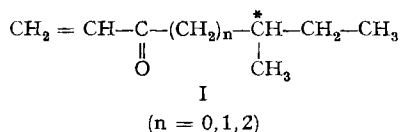
di A. Allio e P. Pino

Laboratorio di Chimica Industriale del Politecnico Federale, Universitätstrasse 6,
8006 Zürich

(31. I. 74)

Summary. Using NMR. spectroscopy it has been shown that the stereoregularity in the polyvinylketones prepared with $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ or LiAlH_4 as initiator is of the isotactic type. A surprisingly high stereoregularity (% isotactic diads > 95) has been observed not only in polymethylvinylketone but also in poly[(S)-1-methyl-propyl]vinylketone.

Introduzione. - In una precedente pubblicazione [1] era stata descritta la preparazione di polimeri stereoregolari e non stereoregolari di vinilchetoni del tipo I, ed era stata osservata una dipendenza dell'ampiezza dell'effetto *Cotton* corrispon-



dente alla banda $n \rightarrow \pi^*$ di tali composti, sia dalla struttura dell'unità monomerica, sia dalla stereoregolarità della catena principale. In tale lavoro non era stato tuttavia stabilito il tipo di stereoregolarità dei polimeri cristallini ottenuti. Per quanto riguarda il grado di stereoregolarità, era stata determinata, nel caso dei polimeri di I (n = 0), la stereoregolarità relativa di frazioni aventi diversa solubilità e diversa cristallinità, utilizzando il rapporto tra le intensità delle due bande a 1192 cm^{-1} e a 1170 cm^{-1} dello spettro IR.

Nella presente comunicazione viene descritta la determinazione del tipo di stereoregolarità prevalente in una serie di polivinilchetoni ottenuti da monomeri chirali e non chirali mediante spettroscopia RMN. Con lo stesso metodo è stato possibile anche valutare quantitativamente la stereoregolarità di frazioni di polivinilchetoni aventi diversa solubilità.

Parte sperimentale. - Il metilvinilchetone e l'etilvinilchetone, prodotti *Fluka*, furono purificati secondo i metodi usuali [2]. Il fenilvinilchetone (p.e. $80^\circ/7$ Torr) fu preparato dalla corrispondente base di *Mannich* [3]. I monomeri otticamente attivi I (n = 0) (p.e. $43^\circ/22$ Torr, $[\alpha]_D^{25} = +44,67$, p.o. 94% [4]) e I (n = 1) (p.e. $60^\circ/20$ Torr, $[\alpha]_D^{25} = +9,76$, p.o. 94,6% [4]) furono sintetizzati per addizione di etilene ai corrispondenti cloruri acilici in presenza di AlCl_3 anidro e successiva deidroalogenazione con trietilammina come descritto in letteratura [4]. Il *t*-butil-sec-butylchetone (p.e. $57^\circ/8$ Torr) fu preparato con resa del 50% per addizione di cloruro di *t*-butilmagnesio al cloruro dell'acido 2-metilbutanoico in presenza di $(\text{CuCl})_2$ [5].

La polimerizzazione radicalica fu effettuata in toluene anidro con azodiisobutirronitrile (AIBN) come iniziatore (0,5 mol %) a 50° per 48 ore. La polimerizzazione anionica fu effettuata in toluolo anidro a -78° per 5 giorni con LiAlH_4 (3 mol %) o con $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ (5 mol %) ottenuto per reazione di scambio tra $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ e ZnCl_2 in *n*-eptano [6]. I polimeri furono purificati precipitandoli con metanolo da soluzioni di cloroformio o acetone.

Il frazionamento dei polimeri fu eseguito mediante estrazione con solventi in un estrattore *Kumagawa* [7]. Le serie dei solventi usati sono riportate nella Tab. 1. I punti di fusione furono misurati con un apparecchio *Kofler*. La cristallinità fu determinata per analisi röntgenografica con un diffrattometro MZIII della ditta *Seifert*.

Le viscosità intrinseche $[\eta]$ sono state misurate in cloroformio a 25° con un viscosimetro automatico Modello 52000 della ditta *Fica*. Gli spettri RMN. furono registrati mediante uno spettrometro *Varian* HR 220 nelle condizioni riportate in calce alla Tab. 2. Come referenza interna fu usato esametildisilossano. Gli spostamenti chimici riportati nel testo e nella Tabella 2 sono riferiti al tetrametilsilano. Gli spettri UV. sono stati misurati mediante uno spettrofotometro *Cary* Mod. 14 e gli spettri di dispersione ottica rotatoria e di dicroismo circolare con un apparecchio *Cary* Mod. 60. Le misure polarimetriche furono effettuate con un polarimetro *Perkin-Elmer* Mod. 141 in celle da 1 dm termostate a 25°.

Risultati e discussione. - La Tab. 1 riporta le condizioni di polimerizzazione dei vinilchetoni studiati e le proprietà dei polimeri ottenuti. I polimeri ottenuti usando LiAlH_4 e $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ come iniziatori furono frazionati mediante estrazione con solventi all'ebollizione nell'ordine indicato.

Determinazione del tipo di stereoregolarità dei polivinilchetoni mediante spettroscopia RMN. a 220 MHz. - La Fig. 1a riporta lo spettro della frazione insolubile in acetone del polimetilvinilchetone ottenuto usando $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ come iniziatore. A questo polimero era già stata assegnata una struttura isotattica mediante analisi röntgenografica [8] e spettroscopica RMN. [9]. Lo spettro presenta quattro bande ben distinte a 2,33, 2,12, 1,90 e a 1,17 ppm, le cui intensità relative risultano rispettivamente 1:3:~0,95:~0,95. In base agli spostamenti chimici dei segnali, il multipletto a 2,33 ppm dev'essere attribuito al protone metinico della catena principale, il segnale a 2,12 ppm ai protoni metilici e i due multipletti a 1,90 e a 1,17 ppm ai due protoni diastereotopici dei gruppi metilenici nelle sequenze isotattiche. Lo spettro del polimetilvinilchetone ottenuto per via radicalica (Fig. 1b) presenta un'ulteriore banda con massimo a 1,60 ppm (intensità relativa rispetto alla banda a 2,33 ppm: 1,12) attribuibile ai protoni metilenici enantiotopici delle diadi sindiotattiche. Inoltre il segnale del gruppo metilico risulta complesso. Si hanno infatti due picchi e una spalla rispettivamente a 2,10, 2,12 e 2,16 ppm che, per confronto con lo spettro della frazione altamente isotattica e tenendo conto del maggior percento di diadi sindiotattiche presenti nel polimero ottenuto per via radicalica, possono essere attribuiti rispettivamente alle triadi sindio-, iso- ed eterotattiche. Anche per la frazione più stereoregolare, effettuando la misura a temperatura più elevata, è stato possibile osservare una risoluzione della banda corrispondente al gruppo metilico nelle triadi sindio- (2,02 ppm), iso- (2,04 ppm) ed eterotattica (2,08 ppm) (Fig. 1c). Data la piccola differenza negli spostamenti chimici non è stato finora possibile valutare in modo sufficientemente accurato la percentuale relativa dei tre tipi di triadi.

La Tab. 2 riporta gli spostamenti chimici osservati e l'attribuzione dei segnali per i diversi polivinilchetoni studiati. Sia per il polietilvinilchetone, sia per i polimeri di $I(n=0)$ e $I(n=1)$ è stato possibile confrontando gli spettri dei polimeri amorfi ottenuti per via radicalica con quelli altamente cristallini nel caso dei polimeri dell'etilvinilchetone e di $I(n=0)$, e con quelli debolmente cristallini nel caso dei polimeri di $I(n=1)$, identificare le bande dello spettro attribuibili ai protoni metilenici delle diadi sindiotattiche e isotattiche. In tutti i polimeri cristallini studiati la stereo-

Tabella 1. Condizioni di polimerizzazione e caratteristiche dei polivinilchetoni ottenuti

Monomero	Iniziatore	Temper. [°C]	Resa ^{a)} [%]	Frazionamento ^{b)} Solvente	%	[η] [dl/g]	P. f. [°C]	Punto rammollim. [°C]	Cristall. ^{c)}	% diadi isotattiche ^{d)}
Metilvinilchetone	AIBN	40	80	acetone cloroformio	50	0,67	151-156	85-92	A	44
	Zn(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂	-78	85			0,33	167-172	79-84	C	65
Etilvinilchetone	AIBN	50	~100	acetone cloroformio	73	0,71	160-164	79-84	A	47
	Zn(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂	-78	60			0,54	166-169	86-91	C	81
Fenilvinilchetone	AIBN	50	53	pentano etere	2,2	0,35	110-116	86-91	A	47
[(S)-1-metil- propil]vinilchetone [I (n = 0)]	AIBN LiAlH ₄	50 -78	~100 62			0,40	187-192	108-113	A	48
[(S)-2-metil- butil]vinilchetone [I (n = 1)]	AIBN	50	78	acetone cloroformio	2,5	0,37	227-231	108-113	C	93
	Zn(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂	-78	47			5,54	172-175	172-175	C	82

a) grammi polimero insolubile in metanolo/grammi monomero usato.

b) mediante estrazione con solventi all'ebollizione [7].

c) A = amorfo, C = cristallino.

d) da misure RMN.

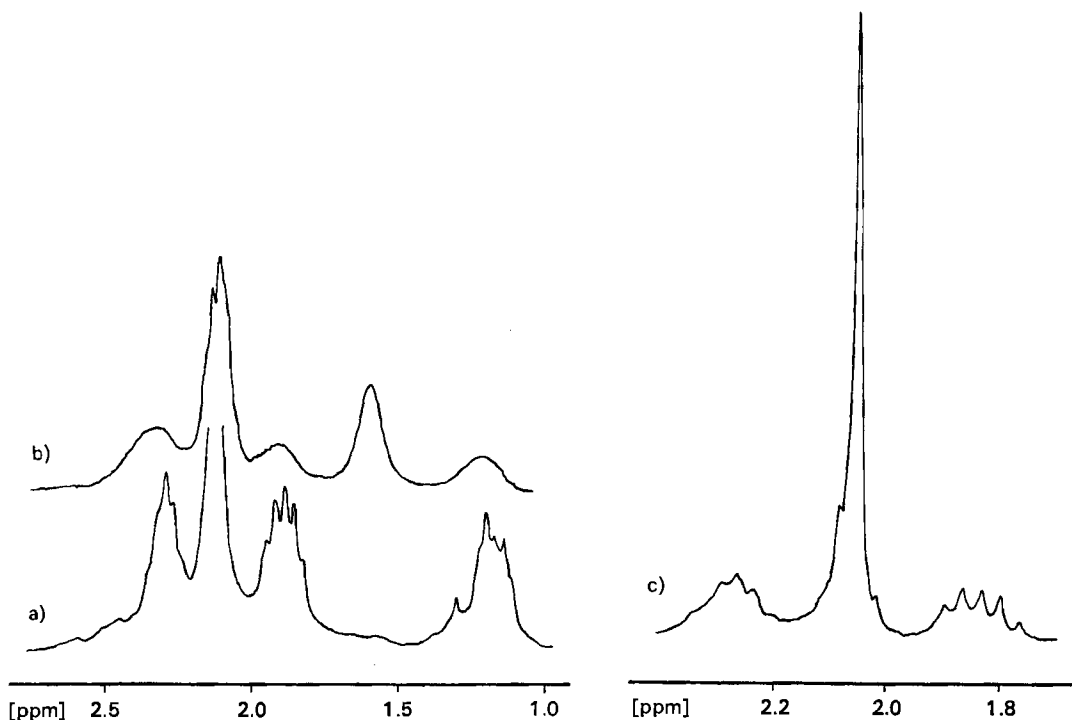


Fig. 1. Spettri RMN. (220 MHz) del polimetilvinilchetone in tetrachloroetano a 105°

a) polimero ottenuto con $Zn(i-C_4H_9)_2$, frazione insol. in acetone, sol. in cloroformio; b) polimero ottenuto con AIBN; c) spettro parziale del campione a), misura effettuata a 143°

regolarità prevalente è di tipo isotattico. Gli spettri del poli[(S)-1-metil-propil]vinilchetone ottenuto usando $LiAlH_4$ e rispettivamente AIBN come iniziatori sono riportati nella Fig. 2. Lo spettro del polimero cristallino di $I(n = 0)$ (Fig. 2a) risulta ben risolto. L'attribuzione dei segnali è riportata nella Tab. 2. In particolare l'assegnamento delle bande a 1,71 ppm (1 protone) e a 1,34 ppm (1 protone) ai protoni metilenici della catena laterale venne compiuto per confronto con lo spettro del *sec*-butil-*t*-butilchetone in cui per lo stesso gruppo si hanno due multipletti a 1,63 e a 1,32 ppm¹⁾. Il segnale centrato a 2,7 ppm (1 protone) è da attribuire al protone metinico legato al carbonio asimmetrico della catena laterale in base a misure di disaccoppiamento a 100 MHz. Nello spettro del polimero di $I(n = 0)$ ottenuto usando AIBN come iniziatore (Fig. 2b), si osserva che l'intensità della banda a 2,03 ppm risulta assai minore rispetto a quella corrispondente ad un protone (0,48), mentre la

¹⁾ Spettro RMN. del *sec*-butil-*t*-butilchetone misurato in $CHCl_3/CCl_4$ 1:1. Spostamenti chimici, δ , in ppm:

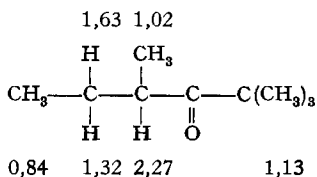


Tabella 2. Spettri RMN. di polivinilchetoni

Polimero	δ_{CH} ppm	Catena principale		Catena laterale δ ppm
		δ_{CH_2} diade <i>rac</i> ppm	δ_{CH_2} diade <i>meso</i> ppm	
Polimetil- vinilchetone ^{a)}	2,33	1,60	1,90 1,17	$\text{CH}_3\text{—CO—}$ 2,10 s ^{c)} 2,12 i ^{c)} 2,16 h ^{c)}
Polietil- vinilchetone ^{a)}	2,19	1,49	1,79 1,05	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—}$ 0,96 2,32
Polifenil- vinilchetone ^{b)}	3,18	1,77	2,0 1,27	
Poli[(S)-1-metil- propil]vinilchetone ^{b)} [I (n = 0)]	2,53	1,70	2,03 1,0	$\begin{array}{c} 1,34 \quad 2,70 \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{—C—*C—CO—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 0,89 1,71 1,06
Poli[(S)-2-metil-butil] vinilchetone ^{b)} [I (n = 1)]	2,4	1,71	2,0 1,2	$\begin{array}{c} 2,0 \quad 2,2 \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—*C—C—CO—} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$ 0,9 1,3 0,95 2,6

a) in 1,1,2,2-tetracloroetano a 105°.

b) in *o*-diclorobenzolo a 160°.

c) s = triade sindiotattica, i = triade isotattica, h = triade eterotattica [10].

banda a 1,7 ppm ha un'intensità corrispondente a circa 2 protoni. Confrontando tale spettro con quello del polimero ottenuto usando LiAlH_4 come iniziatore è possibile attribuire la banda a 2,03 ppm ad uno dei protoni metilenici delle diadi isotattiche, mentre la banda a 1,7 ppm risulta dalla sovrapposizione del segnale di uno dei protoni del gruppo metilenico della catena laterale con quello dovuto ai protoni metilenici delle diadi sindiotattiche. Il segnale corrispondente al secondo protone delle diadi isotattiche è in parte sovrapposto a quello derivante dal gruppo metilico legato all'atomo di carbonio asimmetrico.

Nel caso del polifenilvinilchetone non sono stati ottenuti fino ad ora con gli iniziatori da noi usati polimeri altamente stereoregolari. Lo spettro del polimero ottenuto con AIBN mostra, oltre alla banda a 3,18 ppm da attribuire al protone metinico della catena principale, tre segnali nella regione tra 2,2 e 1,0 ppm, di cui due non ben risolti. In base alla intensità relativa delle bande stesse sembra ragionevole attribuire i segnali centrati a 2,0 e a 1,27 ppm ai gruppi metilenici delle diadi isotattiche e quello a 1,77 ppm ai protoni metilenici delle diadi sindiotattiche.

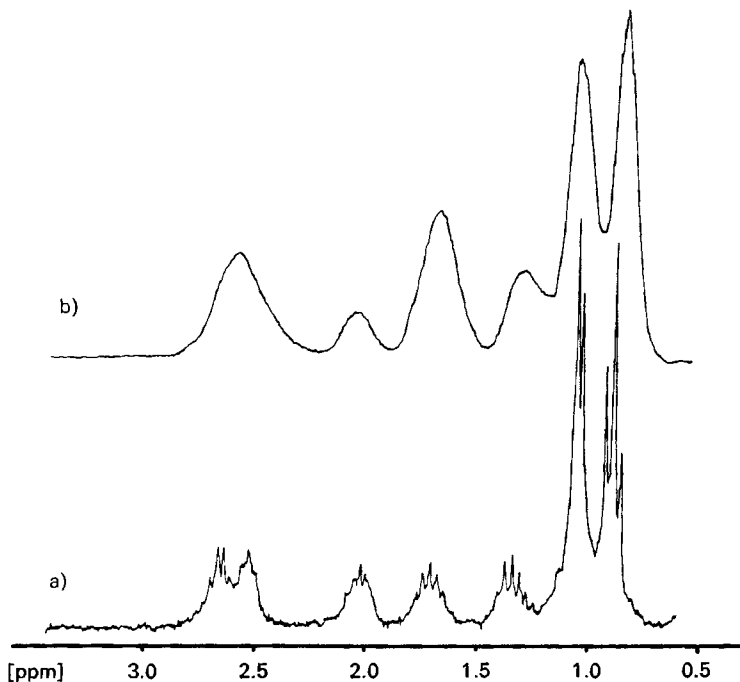


Fig. 2. Spettri RMN (220 MHz) del poli[(*S*)-1-metil-propil]vinilchetone in *o*-diclorobenzolo a 160°
 a) polimero ottenuto con LiAlH₄, frazione insol. in acetone, sol. in cloroformio; b) polimero ottenuto con AIBN

Valutazione del grado di stereoregolarità dei diversi polivinilchetoni. – Dal confronto fra l'area dei segnali attribuiti rispettivamente ad uno dei protoni delle diadi isotattiche ed ai protoni delle diadi sindiotattiche è stato possibile valutare la percentuale delle diadi isotattiche presenti nei polimeri ottenuti (Tab. 1). Nei polimeri ottenuti per via radicalica in toluolo a 50° essa è compresa in tutti i casi fra il 43% e il 48%, abbastanza vicina quindi a quella prevedibile per un polimero statistico.

Il grado di stereoregolarità di tipo isotattico ottenuto usando zincodiisobutile come iniziatore è nel caso del polimetilvinilchetone notevolmente alto (> 95%).

Usando sistemi catalitici inizialmente insolubili nel mezzo di reazione quali LiAlH₄ in toluolo, una stereoregolarità sorprendentemente elevata (96%) è stata raggiunta anche nel poli[(*S*)-1-metil-propil]vinilchetone. È da tenere presente che la frazione avente tale elevato grado di stereoregolarità rappresenta oltre il 94% del polimero totale ottenuto.

Influenza del grado di stereoregolarità sulle caratteristiche spettroscopiche del poli[(*S*)-1-metil-propil]vinilchetone. – In una precedente comunicazione [11] era stato osservato che le frazioni di poli[(*S*)-1-metil-propil]vinilchetone a maggiore stereoregolarità presentavano massimo d'assorbimento UV. per la banda $n \rightarrow \pi^*$ a lunghezza d'onda leggermente inferiore e valore massimo del

coefficiente di estinzione molare leggermente inferiore rispetto a quelle non stereoregolari. Tali dati sono stati pienamente confermati dalle misure di spettri UV. in diversi solventi e dalle misure di dicroismo circolare (CD.) eseguite sui campioni a diversa stereoregolarità del polimero di I(n = 0) da noi preparato (Tab. 3).

Tabella 3. UV., ORD. e CD. del poli[(S)-1-metil-propil]vinilchetone

Diadi isotattiche %	Solvente	UV.			[Φ] _D ^{25 a)}	ORD.		CD.	
		λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} ^{a)} (Temp. = 26°)	Segno eff. Cotton		λ_t [nm]	λ_p [nm]	λ_{\max} [nm]	[Φ] _{max} ^{26 a)}
48	CHCl ₃	292,5	61,9	-	46,2				
	CF ₃ CH ₂ OH	291	68,4	(-)		310,5	267,5	293	- 5400
96	CHCl ₃	291	51,9	-	126,8				
	CF ₃ CH ₂ OH	288	60,5	(-)		307,5	267,5	289	-19600

a) riferito ad un'unità monomerica.

I dati della Tab. 3 confermano che l'ampiezza dell'effetto *Cotton* corrispondente alla transizione $n \rightarrow \pi^*$ nel polimero di I(n = 0), è fortemente dipendente dalla stereoregolarità, la quale evidentemente influenza l'equilibrio conformazionale nel polimero stesso. Non è invece per ora possibile fornire un'interpretazione plausibile della piccola ma ben definita variazione ipsocroma del massimo della banda degli spettri UV. e di dicroismo circolare con l'aumentare della stereoregolarità nel polimero.

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Pieroni, F. Ciardelli, C. Botteghi, L. Lardicci, P. Salvadori & P. Pino, J. Polymer Sci., Part C, 22, 993 (1969).
- [2] W. H. Daly, Vinyl Ketone Polymers in N. M. Bikales (ed.) «Encyclopedia of Polymer Science and Technology», Vol. 14, p. 167, Interscience, New York, 1971.
- [3] J. E. Mulvaney & J. G. Dillon, J. Polymer Sci., Part A1, 6, 1849 (1968).
- [4] L. Lardicci, C. Botteghi & E. Belgodere, Gazz. chim. ital. 97, 610 (1967).
- [5] N. C. Cook & W. C. Parcival, J. Amer. chem. Soc. 71, 4141 (1949).
- [6] K. Ziegler, Brev. Brit. 836734 (1960) [Chem. Abstr. 55, 3435f (1961)].
- [7] G. Natta, P. Pino & G. Mazzanti, Gazz. chim. ital. 87, 528 (1957).
- [8] T. Tsuruta, R. Fujio & J. Furukawa, Makromol. Chem. 80, 172 (1964).
- [9] K. Matsuzaki & S. Ohshima, Makromol. Chem. 164, 265 (1973).
- [10] F. A. Bovey & G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci. 44, 173 (1960).
- [11] P. Pino, P. Salvadori, E. Chiellini & P. L. Luisi, Pure and Appl. Chemistry 16, 469 (1968).