

287  
333

333

ATTI  
DELLA  
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVI  
1959

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXVI, 1° sem., fasc. 4 - Aprile 1959



ROMA  
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
1959

## NORME PER LA PUBBLICAZIONE DEGLI ATTI ACCADEMICI (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)

1. I *Rendiconti* della *Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali* si pubblicano, di norma, una volta al mese e contengono le *Note* ed i titoli delle *Memorie*, presentate da Soci ed estranei in occasione delle sedute precedenti. Sei fascicoli consecutivi, corrispondenti ad un semestre, compongono un volume.

2. Le *Note* di Soci ed estranei per i *Rendiconti* della Classe di Scienze fisiche, non possono oltrepassare le sei pagine di stampa, comprese le eventuali figure e tabelle.

Ove questo limite venisse superato, gli Autori saranno tenuti ad un contributo alle spese di pubblicazione fissato in L. 2.500 (duemilacinquecento) per ogni pagina in più; comunque, l'ampiezza delle singole *Note* non potrà oltrepassare le otto pagine.

In linea di massima, non è ammessa la suddivisione di uno stesso lavoro in più *Note* consecutive da pubblicarsi a brevi intervalli di tempo.

3. Le *Note* di estranei all'Accademia debbono essere presentate da Soci, che ne assumono naturalmente la responsabilità. Gli estranei possono pubblicare nei « *Rendiconti* » di Scienze fisiche sino a tre *Note* per ogni volume semestrale, ma non più di una per ogni fascicolo mensile.

4. È indispensabile che i manoscritti siano consegnati, od inviati esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia; che siano redatti nella forma definitiva, possibilmente dattilografati, oppure scritti in calligrafia ben chiara; essi dovranno sempre contenere l'indirizzo completo dell'Autore.

Nella revisione delle bozze sono da evitare le correzioni « straordinarie » (cioè, quelle che corrispondono a modificazioni del testo primitivo); le maggiori spese di stampa, eventualmente addebitate dalla Tipografia per questa ragione, saranno a carico degli Autori.

5. Gli Autori sono pregati di restituire le bozze corrette (ed il relativo manoscritto) entro sei giorni (indirizzando esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia).

Non si inviano seconde bozze, a meno che l'Autore ne faccia, caso per caso, esplicita richiesta. In questo caso, però, la pubblicazione del lavoro subirà gli inevitabili ritardi del caso.

6. Se il lavoro da pubblicare è illustrato o completato da figure o tavole fuori testo, è indispensabile che i relativi disegni o fotografie vengano consegnati insieme al manoscritto e redatti in forma tale da consentirne senz'altro la riproduzione.

Nei riguardi delle *Note* si raccomanda di evitare le figure a colori e quelle che richiedessero speciali qualità di carta per la tiratura. L'Accademia assume a suo carico le spese di riproduzione sino ad un massimo di L. 1.500 (mille e cinquecento) per ogni *Nota*.

7. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia, se i Soci che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnarne al Segretario, seduta stante, il testo.

8. Le *Note* che oltrepassino i limiti indicati al punto 2 e le *Memorie* propriamente dette, sono senz'altro iscritte nei volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le *Memorie* presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce per iscritto in una prossima tornata della Classe, concludendo:

- a) con una proposta di stampa in esteso o in sunto nelle *Memorie* accademiche;
- b) colla proposta di far conoscere alcuni risultati o considerazioni contenute nel lavoro;
- c) con un ringraziamento all'autore;
- d) con la semplice proposta dell'invio del lavoro agli archivi dell'Accademia.

La Classe è tenuta a pronunciarsi sulle proposte della Commissione.

9. L'Accademia fornirà agli Autori, in prosieguo di tiratura, n. 50 estratti gratuiti senza copertina, ai Soci, e n. 30 estratti gratuiti, senza copertina, agli estranei. Gli Autori potranno avere n. 50 estratti in più a pagamento, secondo la tariffa speciale riprodotta in calce (1). Per gli estratti con tiratura a parte che gli Autori desiderassero, oltre quelli concessi dall'Accademia, essi dovranno trattare direttamente con la tipografia Bardi (Roma - Salita dei Crescenzi, 16).

(1) Per n. 50 estratti, in più:

Pagg. 16 (senza copertina) . . . . .	L.	700
» 12 » . . . . .	»	650
» 8 » . . . . .	»	420
» 4 » . . . . .	»	260
Copertina (la stessa del fascicolo) . . . . .	»	620
Copertina speciale (col titolo del lavoro) . . . . .	»	2.500

**Chimica.** — *Isotassia e cristallinità di polimeri vinilici* (\*) Nota di GIULIO NATTA e DARIO SIANESI, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

Con l'impiego di processi di polimerizzazione stereospecifica sono stati recentemente ottenuti numerosi polimeri aventi strutture stericamente ordinate: tra questi, un particolare interesse presentano i polimeri isotattici delle  $\alpha$ -olefine e di altri monomeri vinilici [1].

Per l'eccezionale regolarità della loro struttura questi polimeri sono generalmente cristallini a temperatura ambiente, e cristallizzano rapidamente se raffreddati a qualche decina di gradi al di sotto della temperatura di fusione. Altri invece cristallizzano con maggiore difficoltà o maggiore lentezza. Alcuni altri polimeri, infine, risultano amorfi e non è stato possibile farli cristallizzare in alcun modo, pur essendo ottenuti per polimerizzazione di monomeri isomeri od omologhi di quelli che forniscono polimeri cristallini nelle stesse condizioni di polimerizzazione.

Così nel caso della serie delle  $\alpha$ -olefine, sono cristallini i polimeri di monomeri aventi catene normali da 3 a 5 atomi di carbonio, ma sono amorfi quelli superiori (da 6 a 10 atomi di carbonio). Nel caso degli eteri vinilici [2] e degli esteri acrilici o metacrilici [3], per polimerizzazione stereospecifica si sono ottenuti polimeri che sono o non sono cristallizzabili a seconda della struttura del gruppo alcossilico. In una recente comunicazione [4], ad esempio, sono stati descritti come cristallizzabili solo i polimeri degli esteri acrilici aventi una ramificazione sull'atomo di carbonio  $\alpha$ .

Nelle nostre ricerche sulla polimerizzazione stereospecifica dei monomeri vinilaromatici [5] abbiamo incontrato casi analoghi. Una vasta sperimentazione sulla polimerizzazione stereospecifica di stiroli sostituiti ha infatti dimostrato che i polimeri che si ottengono sono o non sono cristallizzabili secondo la natura e la posizione dei sostituenti nell'anello benzenico. Così, come regola generale, abbiamo ottenuto polimeri cristallizzabili da stiroli sostituiti in orto e da tutti gli stiroli dimetilsostituiti esaminati; nelle stesse condizioni di reazione, al contrario, i monomeri monosostituiti in para (ad eccezione del p. fluorostirolo) hanno fornito polimeri amorfi. Polimeri non cristallizzabili sono stati ottenuti dagli stiroli sostituiti nella posizione meta con un atomo di alogeno.

Un altro caso interessante è fornito dalla polimerizzazione degli isomeri della vinilnaftalina con i catalizzatori che sono stereospecifici nel caso dello stirolo: il polimero dell'isomero  $\alpha$  è cristallino, quello dell'isomero  $\beta$  è amorfo.

L'insieme di tutti questi risultati indica chiaramente che la struttura del monomero deve essere considerata come un fattore determinante l'atti-

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(\*\*) Nella seduta dell'11 aprile 1959.

tudine a cristallizzare dei polimeri ottenuti con catalizzatori normalmente stereospecifici. Di qui il sorgere del problema generale relativo alle cause responsabili della mancanza o della presenza di cristallinità in polimeri preparati in condizioni analoghe, ma da monomeri diversi.

Il diverso comportamento potrebbe essere attribuito a cause di natura diversa:

1° ad una mancanza di stereospecificità nel meccanismo di polimerizzazione, qualora si polimerizzino monomeri aventi dei sostituenti di particolari forma e dimensioni. Come la presenza di impedimenti sterici può in certi casi (ad esempio nelle olefine-1 la presenza di una ramificazione in posizione 2, o di due ramificazioni in posizione 3) impedire del tutto la polimerizzazione anionica coordinata, così si potrebbe pensare che essa, in altri casi, possa impedire la stereospecificità nella polimerizzazione;

2° all'insorgere, nel polimero solido, di particolari conformazioni strutturali che impediscono la cristallizzazione delle macromolecole anche se stereordinate.

Nel primo caso bisognerebbe ammettere che la presenza di certi tipi di sostituenti nel monomero contrasti la crescita regolare delle macromolecole, così da provocare la formazione di polimeri disordinati, incapaci di cristallizzare. Questo comportamento potrebbe ad esempio essere preso in considerazione per alcune particolari polimerizzazioni, che in certi casi risultano stereordinate e che vengono effettuate a bassissima temperatura con iniziazione radicalica [5].

Nel caso invece della polimerizzazione di idrocarburi vinilici e di alcuni alogenostiroli, con meccanismo anionico coordinato, tutti i risultati supportano l'ipotesi che la cristallizzabilità dei polimeri isotattici non sia legata alla natura chimica dei sostituenti presenti (che può influire sulla velocità di polimerizzazione), ma sia invece strettamente dipendente dalle loro caratteristiche di ingombro sterico. Ad esempio le piccole dimensioni del fluoro potrebbero giustificare la cristallinità del poli-(p. fluorostirolo), unico polistirolo monosostituito in para che cristallizzi, sebbene ciò non trovi un corrispondente riscontro nel caso del poli-(m. fluorostirolo) che è amorfo.

Una serie di osservazioni, relative alla natura dei sostituenti ed al meccanismo di formazione ed alle proprietà dei polimeri amorfi, ottenuti con catalizzatori stereospecifici, ci ha da tempo portato a ritenere che non sia un'irregolare conformazione della catena principale ad impedire la loro cristallizzazione [6]. La cristallizzazione di un polimero isotattico può essere infatti ostacolata dalla presenza di un gruppo laterale sufficientemente ingombrante, tale da originare impedimenti sterici contrastanti sia il normale processo di spiralizzazione delle catene principali isotattiche, sia il loro impacchettamento in un reticolo cristallino. In tutti i casi in cui l'ingombro sterico e la conformazione della catena non consentono un impacchettamento regolare in un reticolo cristallino, se non in condizioni che determinino una densità allo stato solido minore di quella allo stato liquido, può risultare che l'energia libera di cristallizzazione assuma valori positivi e quindi che

la cristallizzazione non risulti termodinamicamente possibile. Infatti, in tali casi l'energia reticolare può risultare inferiore al lavoro che deve essere fornito per gli allontanamenti contrastanti le forze di Van der Waals.

Riassumendo, sebbene una serie di indizi potesse lasciare intuire una soluzione, nel senso sopra indicato, del problema se l'isotassia determinasse sempre la cristallizzabilità, ciò nondimeno mancava fino ad oggi una sicura evidenza sperimentale della esistenza di macromolecole sicuramente isotattiche incapaci di cristallizzare.

Siamo ora riusciti ad ottenere una chiara dimostrazione sperimentale che polimeri amorfi, non contenenti parti cristallizzabili, preparati da monomeri vinilaromatici con catalizzatori che sono stereospecifici nella polimerizzazione dello stirolo, sono anch'essi costituiti da macromolecole aventi essenzialmente una struttura isotattica.

Questa dimostrazione è stata ottenuta convertendo polimeri amorfi in polimeri cristallizzabili, mediante una modificazione chimica dei gruppi laterali, lasciando inalterata la catena principale. A tale scopo si sono usati i polimeri, entrambi amorfi, del para-cloro e del meta-clorostirolo, preparati con catalizzatori a base di alogenuri di titanio e di composti organici dell'alluminio. Tutti i tentativi da noi fatti per

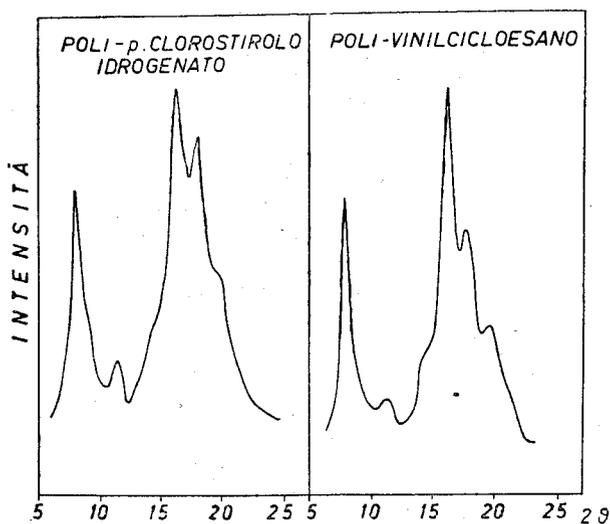


Fig. 1. - Spettri di diffrazione ai raggi X del poli(vinilcicloesano) e del poli(p.clorostirolo) idrogenato.

provocare la cristallizzazione (ricottura in presenza od in assenza di solventi e rigonfianti ecc.) non hanno permesso di rilevare la minima cristallinità osservabile ai raggi X. Gli stessi polimeri sono stati sottoposti ad idrogenazione catalitica dei nuclei fenilici in condizione in cui avviene la contemporanea eliminazione dell'alogeno. I prodotti idrogenati così ottenuti sono risultati in entrambi i casi, costituiti di polimeri di identica costituzione facilmente cristallizzabili. Essi presentano lo stesso spettro di diffrazione ai raggi X e la stessa temperatura di fusione (circa  $370^{\circ}\text{C}$ ) di un polimero cristallino da noi ottenuto per polimerizzazione del vinilcicloesano puro, con gli stessi catalizzatori stereospecifici. Nella fig. 1 riportiamo ad esempio il confronto tra le registrazioni Geiger degli spettri di diffrazione ai raggi X del poli-(vinilcicloesano) e del polimero ottenuto dall'idrogenazione del poli-(p. clorostirolo).

Polimeri cristallini aventi la stessa struttura sono stati ottenuti anche per idrogenazione del polistirolo isotattico.

Gli spettri di assorbimento I. R., di cui riportiamo un esempio nella fig. 2, si possono considerare praticamente coincidenti per tutti questi poli-

velocità di riscaldamento era dell'ordine di  $1^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . Le temperature di fusione sono risultate rispettivamente di  $370\text{--}375^{\circ}\text{C}$  per il poli(vinilcicloesano) preparato dal monomero puro e di  $360\text{--}370^{\circ}\text{C}$  per i prodotti idrogenati. Questa leggera differenza può essere attribuita sia al più basso peso molecolare dei polimeri ottenuti per idrogenazione, sia alla loro minor purezza, a causa della presenza di gruppi aromatici non idrogenati.

Il vinilcicloesano (p. eb.  $127^{\circ}\text{C}$ ) è stato preparato per pirolisi a  $450^{\circ}\text{C}$  dell'acetato del 2-cicloesiletanolo [8]. Esso è stato polimerizzato con buone rese nelle stesse condizioni di reazione impiegate per gli stiroli. Il poli(vinilcicloesano) così ottenuto ha una viscosità intrinseca, in toluolo a  $30^{\circ}\text{C}$ , di  $0,90 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Esso è risultato insolubile in acetone e metiletilchetone, facilmente solubile in diversi solventi tra cui benzolo, toluolo, cicloesano,  $\text{CS}_2$ , tetralina.

Gli spettri di diffrazione ai raggi X sono stati ottenuti su polveri dei polimeri, dopo un trattamento di ricottura condotto a  $160^{\circ}\text{C}$  per 4 ore. Le registrazioni con contatore di Geiger sono state effettuate con apparecchio Philips con anticatodo di rame.

Gli spettri di assorbimento nell'infrarosso sono stati determinati su pellicole di spessore di qualche centesimo di millimetro, ottenute per fusione dei polimeri tra piastre di metallo riscaldate. La misura è stata effettuata con apparecchio Perkin-Elmer, Mod. 21, fornito di ottica in cloruro di sodio.

Si ringraziano il prof. P. Corradini ed il dott. D. Morero per il contributo dato rispettivamente nel campo degli esami ai raggi X e nell'infrarosso.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, « *Atti Acc. Naz. Lincei* », Mem., 8, 4 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, « *J. Amer. Chem. Soc.* », 77, 1708, (1955); G. NATTA, « *Experientia* », Suppl. VII, 21 (1957).
- [2] C. E. SCHILDNECHT et al., « *Ind. Eng. Chem.* », 40, 2104 (1948); 41, 1998 (1949).
- [3] M. L. MILLER, C. E. RAUHUT, « *J. Amer. Chem. Soc.* », 80, 4115 (1958).
- [4] B. S. GARRETT et al., « *J. Amer. Chem. Soc.* », 81, 1007 (1959).
- [5] G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, « *Makromol. Chem.* », 28, 253 (1958).
- [6] D. SIANESI, G. NATTA, F. DANUSSO, Comunicazione presentata all'VIII Congresso Nazionale della Soc. Chimica Ital., Torino, 26 maggio 1958.
- [7] Ved. ad esempio D. SIANESI, M. RAMPICHINI, F. DANUSSO, « *Chimica Ind.* », 41, 287 (1959).
- [8] J. B. VAN DER BIJ, E. C. KOOYMAN, « *Rec. trav. chim.* », 71, 837 (1952).

# RENDICONTI - Aprile 1959

## Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta dell'II aprile 1959

### INDICE

#### NOTE DI SOCI

COLONNETTI G., Sui rapporti di forma e di posizione tra curve di rilassamento e cicli di isteresi. Nota VI . . . . .	Pag. 415
NATTA G. e SIANESI D., Isotassia e cristallinità di polimeri vinilici (pres. dal Socio <i>G. Natta</i> ) . . . . .	» 418
GIACOMELLO G., RICCIERI F. M. e STEIN M. L., Preparazione di sostanze ad azione farmacologica polivalente (pres. dal Corrisp. <i>G. Giacomello</i> ) . . . . .	» 424
CAMBI L. e PAGLIA E., Cianurazione di metalli con acido cianidrico e ossigeno: mercurio. Nota II (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i> ) . . . . .	» 428
PIONTELLI R., POLI G. e RIVOLTA B., Comportamento elettrodico di monocristalli di stagno (pres. dal Corrisp. <i>R. Piontelli</i> ) . . . . .	» 431
TONZIG S., TREZZI F., PEGORARO L. e VACCARI E., Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice. - III. Azione dell'acido indolacetico sulla crescita, la respirazione e il valore dei rapporti ascorbico/deidroascorbico, glutatione ridotto/glutazione ossidato e deidroascorbico/indolacetico (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i> ) . . . . .	» 435
STEFANELLI A. e ZACCHEI A.M., Sull'orientamento delle fibre nervose in coltura <i>in vitro</i> di cellule nervose spinali disgregate di embrione di pollo (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i> ) . . . . .	» 447

#### NOTE PRESENTATE DA SOCI

PIC G., Sopra un Teorema di P. Hall (pres. dal Socio <i>B. Segre</i> ) . . . . .	» 451
RODRIQUEZ G., Sui quasicorpi distributivi finiti (pres. dal Socio <i>B. Segre</i> ) . . . . .	» 458
FICHERA G., Misure tensoriali e omologia su una varietà differenziabile (pres. dal Socio <i>B. Segre</i> ) . . . . .	» 466
RAYNER C. B., Le Concept d'un Mouvement Rigide (pres. dal Socio <i>E. Bompiani</i> ) . . . . .	» 478
TALLINI G., Caratterizzazione grafica di certe superficie cubiche di $S_{3,q}$ . Nota I (pres. dal Socio <i>B. Segre</i> ) . . . . .	» 484
VENINI C., Moto di dipoli elettrici nell'ultima teoria unitaria einsteiniana (pres. dal Socio <i>B. Finzi</i> ) . . . . .	» 490
CLAUSER E., Condizioni di integrabilità e moto di particelle nell'ultima teoria unitaria einsteiniana (pres. dal Socio <i>B. Finzi</i> ) . . . . .	» 498
CHIARA L., Limiti superiori della variazione dell'eccentricità nei sistemi binari di massa decrescente. Nota II (pres. dal Socio <i>C. Mineo</i> ) . . . . .	» 506
CORRADINI P. e ALLEGRA G., Applicazione dei metodi di sovrapposizione allo studio strutturale del cromotricarbonilbenzolo (pres. dal Socio <i>G. Natta</i> ) . . . . .	» 511

Segue in quarta pagina

VACIAGO A. e MUGNOLI A., Struttura cristallina e isomorfismo di alcuni $\text{Co}^{\text{III}}$ -esacianuri di cationi bivalenti (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i> ) . . . . .	Pag. 517
LEONARDI P., Alpi meridionali e Prepirenei catalani. - I. Sintesi tettonica delle Alpi meridionali e dei Prepirenei catalani (versante spagnolo) (pres. dal Socio <i>Gb. Dal Piaz</i> ) . . . . .	» 523
FRANCESCHETTI B., Osservazioni sulla tettonica della regione del Monte Oserot (fianco sinistro della Valle Stura di Demonte fra Pontebernardo e Bersezio, Alpi Marittime) (pres. dal Socio <i>Gb. Dal Piaz</i> ) . . . . .	» 533
SCARAMELLA PETRI P., Rapporti tra lenticelle e radici avventizie in <i>Nerium oleander</i> L. (pres. dal Corresp. <i>R. Savelli</i> ) . . . . .	» 542
GEROLA F.M., Ricerche sull'infrastruttura di alcune Schizoficee di acque termali (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i> ) . . . . .	» 546
GRAZIADEI P., Contributo alla conoscenza della innervazione della muscolatura di <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i> ) . . . . .	» 552
CREPAX P. e INFANTELLINA F., Effetti della formazione reticolare mesencefalica, pontina e bulbare sull'attività deambulatoria della Cavia decerebrata (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i> ) . . . . .	» 555
CREPAX P. e VOLTA A., Modificazioni dell'attività elettrica corticocerebrale provocate dal cortisone nel Gatto con nevrassa integro ovvero operato di transsezione del tronco dell'encefalo a diversi livelli (pres. da Socio <i>G. C. Pupilli</i> ) . . . . .	» 560
AGNOLI G. C. e COTTI E., Azione curarizzante della stricnina sulla trasmissione dell'eccitamento dal tessuto nodale al miocardio comune (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i> ) . . . . .	» 567
PINNA G. e GUALTIEROTTI T., Variazioni nella glicemia del coniglio in traumi diretti o indiretti sul sistema nervoso centrale (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i> ) . . . . .	» 574
GUALTIEROTTI T., Variazioni di eccitabilità delle fibre motorie di un nervo misto indotte dai corrispondenti motoneuroni spinali (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i> ) . . . . .	» 578
COLOMBO G., Differente sensibilità ai raggi X in rapporto agli stadi di sviluppo di embrioni di <i>Locusta migratoria migratorioides</i> (R. e F) (pres. dal Corresp. <i>U. D'Ancona</i> ) . . . . .	» 583
SABBADIN A., Primi risultati dell'analisi genetica della pigmentazione di <i>Botryllus schlosseri</i> (Ascidacea) (pres. dal Corresp. <i>U. D'Ancona</i> ) . . . . .	» 592
BAFFONI G. M., L'andamento dell'attività mitotica nel prosencefalo e nel mesencefalo durante lo sviluppo di un Anfibio anuro (pres. dal Corresp. <i>A. Stefanelli</i> ) . . . . .	» 598
Comunicazioni varie . . . . .	» 604
Congressi . . . . .	» 604
Presentazione di libri . . . . .	» 605
Presentazione di Note e Memorie . . . . .	» 606
Personale accademico . . . . .	» 606
Premi in corso di assegnazione presso l'Accademia Nazionale dei Lincei . . . . .	» 607
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta dell'11 aprile 1959 . . . . .	» 611

R. Morghen, *Cancelliere dell'Accademia, Direttore responsabile.*

Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 2113 del 24-4-1951.  
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo III.