

Sintesi asimmetrica di polimeri politattici.

La polimerizzazione stereospecifica di tipo isotattico delle alfa olefine, ottenuta per la prima volta nel nostro Istituto nel 1954 (1), come quella di altri monomeri vinilici, può essere considerata, sotto un certo aspetto, se ci si riferisce alla singola macromolecola, come una sintesi asimmetrica. Infatti in ogni macromolecola isotattica ideale tutti gli atomi di carbonio terziari presentano, all'atto dell'addizione, uguale configurazione sterica. Gli stessi atomi di carbonio terziari, considerati invece nella catena polimerica, possono essere ritenuti asimmetrici solo se si tiene conto della diversa lunghezza o configurazione dei tratti di catena a ciascuno di essi legati e della diversità dei gruppi terminali: ne deriva in pratica che i polimeri isotattici non possono normalmente presentare una rilevabile attività ottica.

Nel caso dei polimeri vinilici si osserva una attività ottica solo quando si parta da monomeri otticamente attivi, che contengono già un atomo di carbonio asimmetrico. Tale attività in alcuni casi risulta esaltata dal senso di spiralizzazione preferenziale della catena (2). In altri casi ed in particolare nei poliviniliteri nei quali il sostituito asimmetrico è legato alla catena principale con un legame poco rigido mediante un atomo di ossigeno, il contributo alla rotazione di una eventuale spiralizzazione della catena appare praticamente nullo (3). In ogni caso l'attività ottica dovuta al senso di spiralizzazione è una proprietà che tende a scomparire nel tempo quando si elimini il sostituito laterale asimmetrico. Essa diminuisce al passaggio dallo stato solido allo stato fuso od in soluzione, ed anche all'aumentare della temperatura. Questi fatti sono stati interpretati teoricamente e confermati dalla determinazione della costante di equilibrio di spiralizzazione-despiralizzazione, eseguita nel nostro Istituto (4).

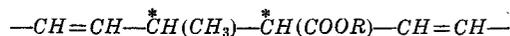
La scoperta di polimeri tritattici, annunciata nella lettera precedente (5), ha consentito di costruire delle macromolecole nelle quali gli atomi di carbonio terziari in catena sono asimmetrici, in quanto legati a quattro sostituenti che si differenziano tra di loro nell'intorno immediato dell'atomo di carbonio considerato. Per la notevole regolarità sterica, del tipo di-iso-trans-tattico, e per la solubilità relativamente elevata di diversi termini di questa classe, si poteva prevedere che i polisorbati dovessero prestarsi meglio di altri polimeri da noi trovati allo studio della polimerizzazione asimmetrica.

Polimeri otticamente attivi sono stati infatti ottenuti polimerizzando, in presenza di composti metallorganici contenenti gruppi alchilici o aliciclici otticamente attivi, alcuni esteri dell'acido sorbico che allo stato di monomero non presentano centri di isomeria ottica.

L'estere metilico dell'acido *trans-trans* sorbico $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOCH_3$ è stato polimerizzato con un catalizzatore stereospecifico otticamente attivo, ottenendo un polimero cristallino ad alto peso molecolare ($[\eta] = 0,55$) avente struttura tritattica (di-iso-trans-tattica). Dopo estrazione delle impurezze con acetone a caldo, il polimero, osservato al polarimetro alla luce del sodio in soluzione di cloroformio al 2,8% ($l = 4$ dm), ha mostrato una rotazione di $-0,31^\circ$ pari ad $[\alpha]_D = -2,8$ e a $[M]_D = -3,5$ (calcolata sul peso dell'unità monomerica). Ulteriore purificazione compiuta per dissoluzione e riprecipitazione in soluzione diluita non ha mutato, nei limiti degli errori sperimentali, il potere rotatorio del polimero ($\alpha_D = -0,235$ in soluzione al 2,55%, $l = 3$ dm; $[\alpha]_D = -3,1$, $[M]_D = -3,9$, $[M]_{3750} = -13,5$).

L'attività ottica delle soluzioni rimane costante nel tempo e non è quindi imputabile a fenomeni transitori di origine conformazionale.

La dimostrazione che l'attività ottica è dovuta alla presenza dei gruppi asimmetrici



in ciascuna unità monomerica deriva dalle considerazioni che seguono.

La rotazione specifica del polimero risulta (indipendentemente dal segno) diverse decine di volte maggiore di quella attribuibile al gruppo terminale asimmetrico proveniente dal catalizzatore.

L'attività ottica del polimero appare dello stesso ordine di grandezza di quella mostrata da composti semplici di struttura analoga a quella dell'unità monomerica. I confronti di questo tipo possono però essere affetti da notevoli errori, per il diverso contributo dei gruppi estremi considerati e per la diversa conformazione della molecola nei due casi.

Trattandosi di macromolecole non spiralizzate non è prevedibile per i polisorbati un'esaltazione della rotazione specifica del tipo di quella osservata nelle poli- α -olefine asimmetriche spiralizzate. Ciò non di meno è probabile, e i dati in nostro possesso non sono sufficienti per smentire questa ipotesi, che non si tratti di macromolecole stericamente pure, fatto del resto assai normale, tenuto conto che anche in altre polimerizzazioni stereospecifiche sono possibili inversioni di configurazione nella stessa molecola con formazione di polimeri a stereoblocchi.

I poli sorbati ora esaminati rappresentano pertanto, per quanto ci è noto, il primo esempio di omopolimeri otticamente attivi aventi atomi di carbonio asimmetrici nella catena principale, ottenuti a partire da monomeri che non presentano centri di isomeria ottica. Si può perciò dire che si tratta di una vera polimerizzazione stereospecifica asimmetrica.

Sono in corso ricerche allo scopo di stabilire la purezza ottica dei polimeri ottenuti e per ottenere particolari sistemi catalitici che possano consentire una sintesi asimmetrica anche in assenza di iniziatori metallorganici otticamente attivi.

Summary.

In the case of poly- α -olefins, the tertiary carbon atoms of the chain may be considered as asymmetric only if we consider either the differences existing between lengths and configurations of the chain segments bound to each of them, or the diversity of the terminal groups. On the contrary, in the case of tritactic polymers, dealt in the previous communication (5), the carbon atoms of the chain are asymmetric even though they are considered in their immediate surroundings. Therefore it can be foreseen that these polymers show an optical activity due to the atoms of the chain, in the case for instance, that an asymmetric catalyst initiates a single type of chain (+ or -).

The methyl ester of the *trans-trans* sorbic acid $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOCH_3$, in fact, has been polymerized using an optically active stereospecific catalyst, with formation of a high molecular weight crystalline polymer having a tritactic (di-iso-trans-tactic) structure. After extracting the impurities with boiling acetone, the polymer, observed in a 2.8% chloroform solution ($l = 4$ dm), by the sodium light, shows a rotation of $-0,31^\circ$, equal to $[\alpha]_D = -2,8$ and to $[M]_D = -3,5$ (calculated on the weight of the monomeric unit). Further purification by dissolution and reprecipitation in a diluted solution did not change, in the limits of experimental errors, the rotation power of the polymer ($\alpha_D = -0,235^\circ$ in a 2.55% solution, $l = 3$ dm; $[\alpha]_D = -3,1$, $[M]_D = -3,9$, $[M]_{3750} = -13,5$).

Another poly methylsorbate sample, obtained by polymerization in the presence of another asymmetric catalyst, showed a positive optical activity ($\alpha_D = +0.05^\circ$, 1.3% solution in $CHCl_3$, $l = 4$ dm; $[\alpha]_D = +1.0$; $[M]_D = +1.2$).

The optical activity of the solutions is constant in the time, and therefore cannot be ascribed to transient conformational phenomena.

The specific rotation of the polymer is, independently of the sign, much higher than the rotation which can be ascribed to the asymmetric terminal group deriving from the catalyst. The rotation power, moreover, has the magnitude of simple molecules having an analogous structure. Since the chains do not result spiralized and, consequently, it is not possible, for polysorbates, to foresee a remarkable increase of the optic activity of the same type observed in poly- α -olefins, it is thought that the synthesized macromolecules have, at least in a considerable part, of the same absolute configurations.

These results constitute the first example of synthesis of optically active polymers from symmetrical monomers; it can therefore be said that this is a real asymmetric polymerization.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

**Giulio NATTA, Mario FARINA,
Mario DONATI, Mario PERALDO**

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie 4* (8), 61 (1955).
- (2) P. PINO, G. P. LORENZI, L. LARDICCI, *Chimica e Industria* 42, 711 (1960).
- (3) P. PINO, G. P. LORENZI, S. PREVITERA, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, in corso di stampa.
- (4) P. CORRADINI, comunicazione privata.
- (5) G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI, P. GANIS, *Chimica e Industria* 42, 1361 (1960).

Ricevuto il 30 novembre 1960.