

## Sintesi asimmetrica di polimeri ottenuti con processi di natura cationica.

In una lettera al Direttore pubblicata in questa Rivista nel novembre scorso (1) sono stati comunicati alcuni risultati preliminari relativi alla sintesi asimmetrica di polimeri otticamente attivi, ottenuti da un monomero (sorbato di metile) che non contiene centri di asimmetria ottica.

Le esperienze successivamente compiute con vari monomeri della serie degli esteri degli acidi butadiencarbosilici sostituiti hanno fornito polimeri aventi attività ottica più alta rispetto a quella dei prodotti allora descritti. Una più estesa relazione su questo tipo di polimerizzazione asimmetrica, ottenuta con catalizzatori che agiscono con meccanismo di tipo anionico, verrà prossimamente pubblicata in altra sede.

Nella presente comunicazione desideriamo riferire sui primi risultati ottenuti nella polimerizzazione asimmetrica di monomeri ciclici non saturi, ottenuti con catalizzatori che, a differenza di quelli indicati nella nostra precedente nota (1), agiscono con meccanismo di tipo cationico.

La polimerizzazione del benzofurano in presenza di catalizzatori cationici asimmetrici ha condotto infatti a polimeri, ottenuti per apertura del doppio legame dell'anello furanico, che, pur essendo amorfi, mostrano attività ottica in soluzione.

La polimerizzazione viene compiuta a bassa temperatura ( $-80 \div -100^\circ\text{C}$ ) in soluzione toluenica, in presenza di catalizzatori asimmetrici, ottenuti facendo reagire dei composti metallorganici, che presentano azione catalitica stereospecifica nella polimerizzazione degli alchenil eteri, ad esempio gli alogenuri di alluminio alchile, con sostanze otticamente attive, quali acidi, alcoli, ossiacidi, amminoacidi, sali ammoniaci quaternari, alcuni alcaloidi, composti terpenici ed altri prodotti naturali. Dopo coagulazione il polimero viene ripetutamente sciolto in benzolo, filtrato e riprecipitato con metanolo, onde eliminare le impurezze derivanti dal catalizzatore.

Un poli-benzofurano preparato a  $-80^\circ\text{C}$  con catalizzatore asimmetrico ottenuto da  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  e  $(-)\beta$  fenil alanina ha presentato una viscosità intrinseca, misurata in toluolo a  $30^\circ\text{C}$ , di  $0,6 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$  e

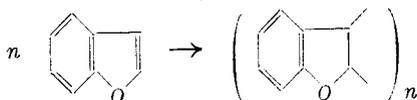
$$\alpha_D = -2,65^\circ \text{ (2,0\% in benzolo, } l = 4 \text{ dm);}$$

$$[\alpha]_D = -33,1 \quad [M]_D = -39,1 \text{ (riferito all'unità monomeric)}_D$$

$$[M]_{300} = -800 \text{ (in diossano)}$$

Un secondo campione preparato a  $-80^\circ\text{C}$  con un catalizzatore ottenuto da  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  e acido (+) canforsolfonico ha presentato  $[\alpha]_D = -0,68^\circ$  (4,7% in  $\text{CHCl}_3$ ,  $l = 4$ );  $[\alpha]_D = -3,6$ ;  $[M]_D = -4,3$ . Altro campione preparato a  $-100^\circ\text{C}$  con un catalizzatore ottenuto da  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  e  $(-)$ brucina ha presentato  $\alpha_D = +0,47^\circ$  (4,2% in benzolo,  $l = 4$ );  $[\alpha]_D = +2,8$ ;  $[M]_D = +3,3$ .

I polimeri ottenuti corrispondono al tipo di concatenamento sotto indicato, prevedibile in base ai nostri precedenti lavori sui polimeri di-isotattici degli alchenil eteri (2) e sperimentalmente confermato.



Nello spettro I.R. del polimero non è infatti osservabile la presenza di doppi legami etilenici che potrebbero derivare da apertura dell'anello furanico, mentre si nota la presenza di gruppi  $\text{CH}$  saturi nella zona delle vibrazioni di valenza  $\text{C-H}$  e di anelli aromatici unicamente del tipo *orto* bisostituito.

Le unità monomeriche del tipo sopra indicato presentano sempre, anche se inserite in catene di lunghezza infinita, due atomi di carbonio asimmetrico in catena: infatti, contrariamente a quanto accade nelle poli  $\alpha$ -olefine ed in genere nei polimeri 1,2 di monomeri etilenici non ciclici, i due legami  $\text{C-C}$  di catena che convergono ad un dato atomo di carbonio non sono fra loro equivalenti perchè uno fa parte di un ciclo e l'altro no: l'asimmetria è perciò rilevabile anche se si considera solo l'immediato intorno di ciascuno di tali atomi. E' interessante osservare che, in strutture di questo tipo, tutti gli atomi in catena sono asimmetrici.

I polimeri di cui tratta la presente nota, allo stato in cui si ottengono dopo polimerizzazione e coagulazione, non risultano in generale cristallini all'esame ai raggi X; si ha tuttavia ragione di credere che essi siano a concatenamento regolare testa-coda ed a struttura almeno parzialmente di-isotattica. Ne fa fede l'attività ottica osservata, che non può essere messa in relazione a strutture sindiotattiche, perchè queste strutture risultano compensate internamente. La difficoltà a cristallizzare può essere attribuita alla particolare struttura dell'unità monomeric, fortemente impedita stericamente, e trova conferma nella difficoltà di cristallizzazione di polimeri a struttura simile, quali quelli ottenuti con analoghi catalizzatori dai *cis* alchenil eteri, ed anche in altri casi, come in alcuni polistiroli *para* sostituiti (3).

Nei polimeri del benzofurano non si è notata in generale la presenza di gruppi terminali otticamente attivi provenienti dal gruppo asimmetrico del complesso catalitico, a differenza di quanto si è osservato per i polimeri degli esteri dell'acido sorbico e  $\beta$  stiril acrilico, da noi precedentemente descritti.

La sintesi asimmetrica si sarebbe potuta attribuire nel caso dei sorbati all'azione orientante del gruppo asimmetrico che inizia la catena sulla prima unità monomeric e all'effetto orientante di ciascuna unità monomeric sulla successiva. Non si poteva perciò affermare che l'azione orientante fosse dovuta alla presenza di un controione asimmetrico che espliciti la sua azione durante l'accrescimento della catena.

Nel caso dei polimeri del benzofurano ottenuti in presenza di  $\beta$ -fenil alanina, i gruppi fenilici monosostituiti derivati dal complesso catalitico si possono ritenere assenti nel polimero, poichè nello spettro I.R. essi non sono stati rilevati con sicurezza e comunque la loro concentrazione sarebbe inferiore a un gruppo su 4.000 unità monomeriche.

Inoltre operando con acido canforsolfonico o con canforsolfonato di tetrametilammonio marcati nel gruppo solfonato con  $^{35}\text{S}$ , il polimero non presenta radioattività (\*). Poichè si è visto che nelle condizioni di polimerizzazione non si ha scissione del legame  $\text{C-S}$ , si deve escludere che il nucleo otticamente attivo derivato dalla canfora risulti legato alla catena polimerica.

(\*) Ringraziamo il dott. Gastone PAJARO per le misure di radioattività.

L'assenza di gruppi terminali derivati dal catalizzatore è in accordo col carattere cationico della reazione di polimerizzazione, già ipotizzato per analogia con le polimerizzazioni degli alchenil eteri, data la maggior facilità di scissione che generalmente si osserva in questi casi per i legami che uniscono la catena polimerica al catalizzatore. Risulterebbe così dimostrato che, almeno nel caso qui considerato, la sintesi asimmetrica non è indotta dall'asimmetria di un gruppo proveniente dal catalizzatore e legato ad una estremità della catena. Essa potrebbe essere attribuita ad un accrescimento della catena fra un carbonio elettropositivo terminale del polimero ed un controione asimmetrico, facenti parte ambedue, almeno nello stato attivato, del complesso catalitico.

Il fatto che le prime sintesi asimmetriche catalitiche per polimerizzazione siano state ottenute con processi ionici (sia cationici che anionici) e non con processi di natura radicalica, suggerisce interessanti parallelismi con i processi naturali che avvengono con meccanismi di poliaddizione e policondensazione di natura ionica.

#### Summary.

Optically active polymers have been obtained from unsaturated cyclic monomers free of asymmetric carbon atoms, using cationic asymmetric catalysts.

For instance benzofuran polymerizes at  $-80^{\circ}\text{C}$  in toluene solution, in the presence of a catalyst obtained from monoethyl aluminum dichloride and  $(-)\beta$  phenyl alanine, under formation of a polymer which shows

$[\alpha]_{\text{D}} = -33,1$ ;  $[M]_{\text{D}} = -39,1$  (referred to the monomeric unit);  $[M]_{203} = -800$  (in dioxane).

Polymerization takes place under opening of the double bond of the furanic ring: the resulting structure shows for each monomeric unit two asymmetric carbon atoms, which remain such, even if considered in their immediate surrounding. All the carbon atoms in the polymer chain are therefore asymmetric.

I. R. and radiochemical investigation have not revealed in the polymers the presence of asymmetric groups deriving from the catalyst. This allows to state that the asymmetric synthesis can be related to an orienting effect of the asymmetric negative counter-ion.

This asymmetric synthesis of polymers, as well as the one of polymethyl sorbate, obtained with anionic catalysts, suggest interesting analogies with some natural syntheses.

*Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.*

**Giulio NATTA, Mario FARINA,  
Mario PERALDO, Giancarlo BRESSAN**

- (1) G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 42, 1363 (1960).
- (2) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, P. GANIS, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), 28, 442 (1960).
- (3) G. NATTA, D. SIANESI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 26, 418 (1959).

Ricevuto il 27 gennaio 1961.