

446

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

GIULIO NATTA

**Polimerizzazione stereospecifica
di monomeri non idrocarburici**

R O M A

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

1 9 6 3

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

GIULIO NATTA

**Polimerizzazione stereospecifica
di monomeri non idrocarburici**

R O M A

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

1 9 6 3

Del presente estratto sono state tirate 50+325+15 copie

Estratto dal volume
CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE
Corso Estivo tenuto a
Varenna, Villa Monastero, 18-30 settembre 1961

Printed in Italy

S. A. Arti Grafiche Panetto & Petrelli - Spoleto - Settembre 1963

Polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarburici

GIULIO NATTA

Istituto di Chimica Industriale - Politecnico di Milano

- Introduzione.

Come è noto, i tipici catalizzatori per la polimerizzazione anionica-coordinata delle alfa-olefine sono preparati da composti metallorganici di metalli molto elettropositivi aventi piccolo diametro ionico (Al, Be, Li) e da composti, in particolari alogenuri, di metalli di transizione.

Questi catalizzatori non sono adatti in generale per la polimerizzazione di monomeri non idrocarburici (contenenti ad es. nella molecola atomi di ossigeno o di azoto) perché questi monomeri reagiscono irreversibilmente con il catalizzatore stesso, o per lo meno si associano stabilmente ad esso. Tali catalizzatori anche quando siano impiegati per la polimerizzazione delle alfa-olefine vengono infatti completamente avvelenati dalla presenza di elevate quantità di sostanze (ad es. solventi) che contengono nella molecola atomi con doppietti elettronici liberi. Modificando opportunamente i composti metallorganici impiegati nella preparazione dei catalizzatori o scegliendo opportune condizioni operative, è stato possibile promuovere anche la polimerizzazione stereospecifica di numerose classi di monomeri non idrocarburici.

La modifica dei composti metallorganici impiegati per la preparazione del catalizzatore può a sua volta essere ottenuta mediante due vie fondamentali. Nel primo caso, una parte delle valenze del metallo viene saturata con elementi o gruppi elettronegativi (atomi di alogeno o gruppi alcossilici); nel secondo caso, la reattività del composto metallorganico viene ridotta complessandolo con composti che agiscono come basi di Lewis. Si può anche osservare che le condizioni operative più opportune per effettuare la polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarburici corrispondono generalmente all'operare a basse temperature, alle quali risulta ridotta la reattività dei complessi catalitici. Come verrà esposto più dettagliatamente in questa stessa comunicazione, nella maggioranza dei casi i catalizzatori per la polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarburici sono basati sull'impiego di un solo composto chimico, ben definito, mentre per la polimerizzazione stereospecifica delle olefine, e per certe polimerizzazioni stereospecifiche di altri monomeri idrocarburici, vengono generalmente impiegati catalizzatori eterogenei preparati per reazione di due composti diversi per lo più con formazione di miscele di composti aventi composizione diversa fra loro.

Inoltre, mentre per promuovere la polimerizzazione altamente stereospecifica delle alfa-olefine è richiesta la presenza, nel sistema catalitico, di una fase eterogenea preferibilmente contenente una fase cristallina, la polimerizzazione stereospecifica di molti monomeri non idrocarburici come pure di diolefine può anche essere effettuata operando in sistemi completamente omogenei. Anche in questo caso però, la stereospecificità del processo può essere attribuita ad un particolare tipo di associazione di ciascuna molecola di monomero nello stadio immediatamente precedente alla sua addizione alla catena in accrescimento con il complesso catalitico.

Questa coordinazione del monomero al catalizzatore impone una costante presentazione (orientamento relativo) del monomero stesso rispetto alla catena in accrescimento. La costanza di presentazione del monomero, unitamente ad un tipo costante di apertura (cis o trans) del doppio legame, all'atto della polimerizzazione, provoca la crescita stericamente ordinata delle macromolecole.

In questa comunicazione saranno brevemente riassunti i principali risultati sino ad ora raggiunti nella polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarburici e le ipotesi sui meccanismi di polimerizzazione che sono stati sino ad ora proposti per le diverse classi di monomeri.

Verrà dapprima trattata la polimerizzazione stereospecifica che porta alla formazione di polimeri aventi la catena principale costituita da atomi di carbonio. Saranno poi riportati anche i principali risultati raggiunti nella polimerizzazione stereospecifica che origina polimeri nella cui catena principale sono anche contenuti atomi di ossigeno.

2 - Polimerizzazione stereospecifica] con formazione di polimeri aventi catena principale idrocarburica.

2.1 - Polimerizzazioni cationiche stereospecifiche.

2.1.1 - *Vinilalchileteri.*

Il primo esempio di monomeri non idrocarburici contenenti un gruppo funzionale che siano stati polimerizzati in modo stereospecifico, è rappresentato dai vinilalchileteri. Essi costituiscono anche il primo esempio di catalisi stereospecifica nel campo della chimica macromolecolare [1], anche se i primi polimeri cristallini ottenuti possedevano una cristallinità bassa, e se la loro struttura è stata individuata molto tempo dopo la loro scoperta [2].

La polimerizzazione stereospecifica dei vinileteri è di tipo cationico-coordinato e oggi può essere effettuata anche in fase omogenea.

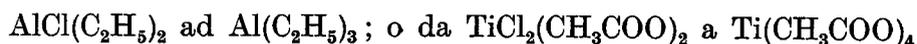
La polimerizzazione cationica stereospecifica dei vinilalchileteri è effettuabile impiegando, come catalizzatori, semplici e definiti composti di natura acida. La stereospecificità della reazione è inoltre legata ad una bassa temperatura di polimerizzazione.

La più alta stereospecificità viene raggiunta impiegando catalizzatori acidi aventi debole attività cationica ed operando a temperature molto basse (ad es. -80 °C). Ciò allo scopo di assicurare, alla reazione di polimerizzazione, un andamento lento e controllato [3]. Tutti i polivinileteri cristallini finora studiati posseggono struttura isotattica [3-6].

Un catalizzatore del tipo sopra indicato è, ad esempio, il fluoruro di boro eterato, nel quale la natura acida è ridotta per la complessazione di una molecola di etere col composto catalitico [1]. Migliori risultati si ottengono sostituendo una parte degli alogeni di tipici composti Friedel-Crafts con gruppi organici (composti « Friedel-Crafts modificati ») [2]. Esempi di questo tipo sono: $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{AlBr}_2\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$.

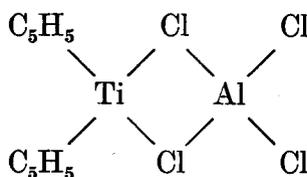
Tale modifica provoca in generale una forte diminuzione dell'attività catalitica cationica.

Un'eccessiva riduzione della natura acida, come ad esempio per completa sostituzione passando da:

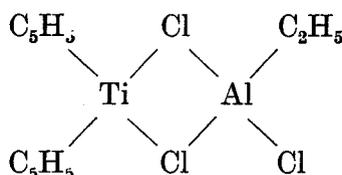


annulla in pratica l'attività cationica e non permette più alcuna polimerizzazione dei vinilalchileteri.

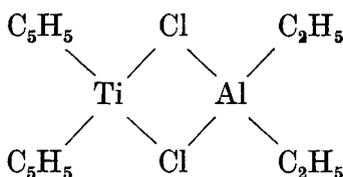
Al posto dei suddetti composti semplici di natura acida si possono anche usare, per la polimerizzazione cationica stereospecifica dei vinilalchileteri, dei composti di natura più complessa, come ad es. [3, 7] il complesso:



Si tratta, anche in questo caso, di composti « Friedel-Crafts modificati ». È interessante rilevare che, sostituendo una parte degli atomi di cloro con gruppi alchilici, si ha dapprima una riduzione



e poi la scomparsa totale



di attività per la polimerizzazione dei vinilalchileteri (polimerizzazione cationica-coordinata), mentre si trova un andamento opposto per quanto riguarda l'attività per la polimerizzazione dell'etilene (polimerizzazione anionica-coordinata).

Anche sistemi catalitici preparati da due componenti (ad es. da $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{alchile})_3$ o $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{alchile})_3$ [8-10], oppure da $\text{TiCl}_4 + \text{Cr}(\text{benzene})_2$ [11]), sono stati impiegati per la polimerizzazione stereospecifica dei vinilalchileteri. Per questi si deve ritenere che, almeno nel caso di rapporti $\frac{\text{composti metallorganici}}{\text{composto metallo di transizione}} \leq 1$, i veri catalizzatori siano i composti « Friedel-Crafts modificati », che si formano facilmente in tali condizioni (ad es. $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$).

La possibilità di una polimerizzazione stereospecifica di vinilalchileteri mediante tipici composti di Grignard [12] non è stata finora confermata.

Il fatto che la polimerizzazione stereospecifica dei vinilalchileteri sia possibile impiegando semplici composti di natura acida senza ricorrere ad una fase catalitica ete-

rogenea è certamente connesso con l'esistenza, nel monomero, di un gruppo funzionale (l'ossigeno etero) ricco di elettroni. Il monomero, nell'istante precedente la polimerizzazione, si associa, per opera di un doppietto libero di elettroni dell'ossigeno etero, al metallo del composto catalitico, che presenta sempre una lacuna d'ottetto. Infatti, i composti di natura acida, i quali non sono in grado di associarsi al monomero per mancanza di tale lacuna d'ottetto (ad es. $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$), oppure nei quali un metallo di dimensioni piccole è già schermato da grossi sostituenti (ad es. BCl_3 o BCl_2 alchile), non permettendo perciò l'associazione del monomero ⁽¹⁾, non sono catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione dei vinilachileteri.

Sul meccanismo di questa catalisi stereospecifica in fase omogenea sono state avanzate diverse ipotesi.

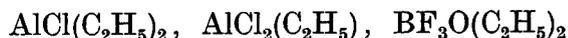
Vari A. propongono dei meccanismi basati sull'impostazione classica con macrocattione e controione, senza tener conto della natura specifica del catalizzatore e della sua funzione nella determinazione della conformazione sterica delle unità monomeriche all'atto della polimerizzazione [13, 14].

Il meccanismo da noi proposto [3, 15], ugualmente applicabile alle polimerizzazioni in fase omogenea con meccanismo cationico-coordinato ed anionico-coordinato, basato sulla formazione di un complesso tra etero-elemento del monomero (O, N) e metallo del catalizzatore, e che implica il costante orientamento delle unità monomeriche all'atto della loro entrata nella catena crescente, interpreta meglio la specifica funzione del catalizzatore.

2.1.2 - Alchenil-eteri.

Un comportamento molto simile ai vinil-eteri, rispetto ai catalizzatori cationici sopra elencati, presentano anche gli alchenil-eteri $\text{R-CH}=\text{CH-O-R}'$; composti che si possono pensare formalmente derivati dai vinil-eteri per sostituzione di un idrogeno del metilene insaturo con un radicale alchilico. Questa serie di composti presenta un interesse del tutto particolare dal punto di vista stereochimico, in quanto rappresenta la prima classe di monomeri ad insaturazione non terminale che sia stata polimerizzata in modo stereospecifico [16]. Da essi sono stati ottenuti polimeri aventi struttura di isotattica e l'esame dei rapporti configurazionali fra monomero e polimero ha permesso di ottenere importanti notizie sul meccanismo di polimerizzazione [17].

Gli alchenileteri monomeri si presentano in forme stereoisomere *cis* e *trans*, separabili tra loro per via fisica [18]: entrambi gli isomeri e le loro miscele polimerizzano rapidamente a bassa temperatura e in soluzione toluenica in presenza di composti metallorganici o metallici, agenti con meccanismo di tipo cationico coordinato, ad esempio



Le tre strutture regolari semplici che teoricamente possono essere derivate dagli etileni 1,2 bisostituiti di formula $\text{CHA}=\text{CHB}$, sono rappresentate in Fig. 1 nella quale la catena principale è rappresentata stesa su un piano, in conformazione *trans*: (a) rappresenta una struttura *trans*-di-isotattica, (b) rappresenta una struttura *trans*-eritro-di-isotattica, mentre (c) rappresenta una struttura di-sindiotattica.

In esse sono infatti riconoscibili per i sostituenti A e B tassie di tipo isotattico in Fig. 1 (a), (b) e di tipo sindiotattico in Fig. 1 (c).

⁽¹⁾ Risultati ottenuti nel nostro Istituto e non ancora pubblicati.

I termini eritro e treo sono usati in modo coerente al loro significato normale e definiscono i rapporti sterici all'interno di una delle unità strutturali.

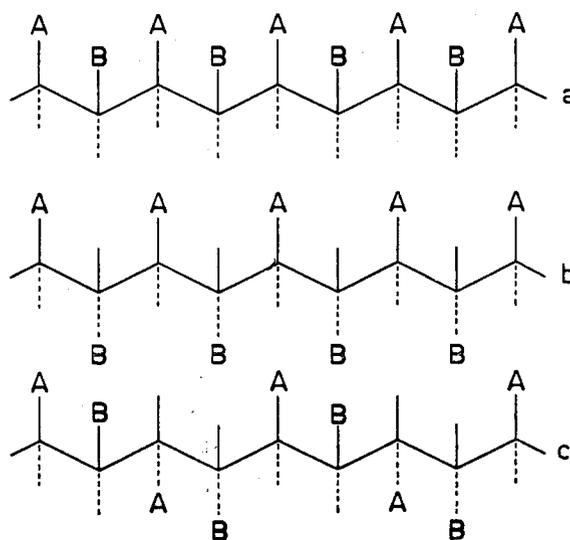
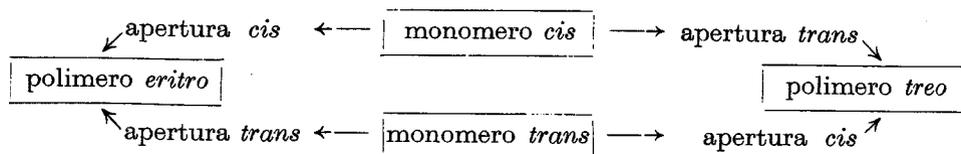


FIG. 1 - Rappresentazione dei possibili tipi di configurazioni regolari nei polimeri testa-coda degli alchenil-eteri. <a> *treo*-di-isotattico, *eritro*-di-isotattico, <c> *di-sindiotattico*.

Le relazioni steriche fra monomero e polimero sono espresse dal seguente schema:



dal quale è possibile ricavare il tipo di apertura (o di addizione) del doppio legame.

Lo spettro di fibra del poli(*trans* propenil-isobutil-etero) è in accordo con un modello di catena elicoidale 7/2, avente configurazione *treo*-di-isotattica.

Viene così dimostrato che l'addizione sul doppio legame del monomero è di tipo *cis*, contrariamente a quanto avviene nella massima parte delle reazioni di addizioni di tipo ionico.

Solo polimeri amcrfi sono stati invece ottenuti finora dalla forma *cis* di numerosi alchenil-eteri. Varie cause possono essere invocate per spiegare questo fenomeno: da una minore regolarità di struttura ad una intrinseca difficoltà a cristallizzare per i polimeri *eritro* di detti monomeri. Risultati assai diversi vengono riportati in una recente pubblicazione da altri A. sulla polimerizzazione dei propenil-eteri [19]. Mediante l'impiego di catalizzatori che non vengono descritti, sia la forma *cis* che la forma *trans* dei propenil alchil eteri forniscono il medesimo polimero cristallino. Per spiegare anche le differenti velocità di reazione riscontrate, gli autori propongono l'ipotesi di una polimerizzazione selettiva della sola forma *cis* o, più verosimilmente, la formazione di un composto intermedio comune alle due forme. In questo caso si deve però ammettere uno schema formale di addizione al doppio legame diverso per i due stereoisomeri, oppure una isomerizzazione del monomero.

Un meccanismo di addizione costante è invece stato confermato nei nostri laboratori dall'ottenimento di polimeri cristallini a struttura diversa fra loro, dalla forma *cis* e dalla forma *trans* di alcuni β -clorovinil alchil eteri Cl-CH-CH-OR [20]. Più precisamente

dall'isomero *cis* si è ottenuto un polimero *eritro*-di-isotattico, dall'isomero *trans* un polimero *treo*-di-isotattico, dimostrando ancora in modo inequivocabile, per lo meno per i casi da noi esaminati, l'apertura *cis* del doppio legame.

2.2 - Polimerizzazioni anioniche stereospecifiche.

2.2.1 - Acrilati e metacrilati.

Un ulteriore esempio della possibilità di polimerizzazione stereospecifica in soluzione omogenea è offerto dalla polimerizzazione dei metacrilati e degli acrilati con composti metallorganici.

In questi ultimi anni sono stati infatti descritti vari sistemi catalitici, costituiti prevalentemente da derivati di metalli del I e del II gruppo del sistema periodico, capaci di polimerizzare in modo stereospecifico questi monomeri.

Per primi, Fox e coll. [21], effettuando la polimerizzazione del metilmetacrilato con litio-9-fluorenilo in toluolo a bassa temperatura, isolarono un polimero che, dopo ricottura in 4-eptanone, mostrava bande di diffrazione all'esame con i raggi X; dall'esame dello spettro di fibra è stata attribuita a questo polimero una struttura di tipo isotattico.

Effettuando la polimerizzazione con lo stesso catalizzatore, ma usando come solvente l'1-2-dimetossietano, si ottiene un polimero che differisce nelle sue proprietà e nella diffrazione ai raggi X dal polimero isotattico. Benché non siano stati ottenuti dallo spettro di fibra dei dati che permettano una precisa assegnazione di struttura, secondo gli stessi A. appare probabile che la cristallinità di questo polimero sia dovuta a segmenti di catena sindiotattica. Lo stesso tipo di polimero si ottiene effettuando la polimerizzazione a bassa temperatura con l'impiego di radiazioni γ [22].

Se la polimerizzazione è condotta sempre a bassa temperatura con litio-9-fluorenilo in toluolo contenente piccole quantità di eteri, il polimero ottenuto possiede delle proprietà intermedie tra quelle dei polimeri precedenti e ad esso è stata attribuita una struttura a stereoblocchi consistente di sequenze alternate di struttura isotattica, e sindiotattica. Le diverse forme cristallizzabili del polimetilmetacrilato mostrano anche differente spettro di assorbimento infrarosso.

Successivamente, MILLER ha ottenuto polimeri isotattici del metilmetacrilato effettuando la polimerizzazione a temperatura ambiente, in presenza di composti di Grignard.

Polimeri sindiotattici del metilmetacrilato sono stati preparati da FURUKAWA [23, 24], effettuando la polimerizzazione a bassa temperatura, in presenza di cadmio dietile o litio alluminio tetraetile. Recentemente, W. G. GALL e H. C. McCURUM [25] hanno ottenuto polimeri isotattici del metilmetacrilato usando come catalizzatore una sospensione di litio alluminio idruro in trietilammina.

Impiegando sistemi catalitici analoghi a quelli usati per il metilmetacrilato, sono stati ottenuti polimeri cristallini polimerizzando acrilati di alcoli-alfa-ramificati. Così, usando come iniziatori dispersioni di litio o litio alchili [26, 27] e composti di Grignard [28] a bassa temperatura, sono stati sintetizzati polimeri isotattici del *terz*-butil, *isopropil*, *sec. butil*; *cicloesil* e *isobornil* acrilato.

Nelle stesse condizioni, gli acrilati di alcoli non ramificati, danno polimeri amorfi e ciò indica l'importanza dell'interazione dei gruppi sostituenti dovuta al loro ingombro sterico.

È stato possibile ottenere il poliacrilato di metile cristallino solo per transesterificazione del *terz*-butil acrilato isotattico [27].

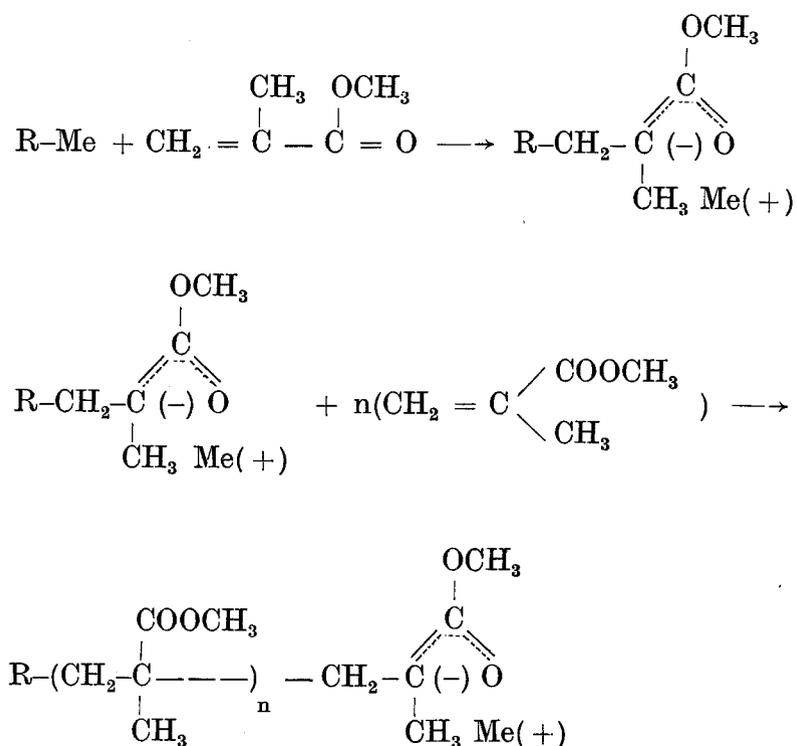
Polimeri sindiotattici dell'isopropilacrilato sono stati invece ottenuti per polimerizzazione radicalica a bassa temperatura [28].

La possibilità di ottenere polimeri cristallini per polimerizzazione radicalica a bassa temperatura, può essere attribuita a piccole differenze nelle energie di attivazione e nelle entropie delle due possibili disposizioni, per cui a bassa temperatura viene favorita una disposizione di tipo sindiotattico.

Polimeri isotattici degli acrilati ramificati sono stati da noi preparati impiegando come catalizzatori composti metalloammidici di litio e magnesio [29], in particolare litio N-carbazil e bromuro di magnesio dietilammide.

Secondo GOODE *et al.* [30] per la polimerizzazione degli acrilati e metacrilati, la reazione di inizio della polimerizzazione, che avviene per addizione dell'iniziatore metallorganico al monomero, può essere rappresentata secondo lo schema sotto riportato.

Infatti, misure di spettroscopia infrarossa e radiochimiche hanno rivelato la presenza in ogni catena polimerica dei gruppi organici inizialmente presenti nel catalizzatore. La catena si propagherebbe poi con un meccanismo di tipo anionico:



Poiché la polimerizzazione avviene in fase omogenea, la stereospecificità del processo è, anche in questo caso, attribuibile al fatto che la coordinazione del monomero al metallo centrale del complesso catalitico avverrebbe in modo che le molecole di monomero si presentino con orientamento costante rispetto alle catene in accrescimento.

Da alcuni A. [30, 31], è stato proposto un meccanismo di polimerizzazione stereospecifica del metilmetacrilato in cui l'addizione del monomero alla catena in crescita avviene tramite un intermediario ciclico, costituito da un anello a 6 termini formato dalle ultime unità monomeriche della catena in crescita e in cui il metallo contro-ione (Li o Mg) si complessa con l'ossigeno carbonilico dell'ultimo e penultimo gruppo estereo

della catena polimerica. Secondo CRAM *et al.* [31] questo complesso è rappresentabile come indicato in Fig. 2.

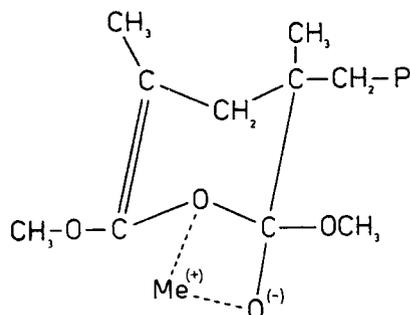


FIG. 2 - Complesso ciclico ipotetizzato nella polimerizzazione stereospecifica del metil-metacrilato con metallo-alcili (Me = Li o Mg).

La formazione di un complesso del contro-ione metallico col gruppo carbonilico del monomero entrante, obbligherebbe la molecola del monomero ad entrare dalla parte inferiore dell'anello poiché non può complessarsi col contro-ione ed entrare dal di sopra (Fig. 3).

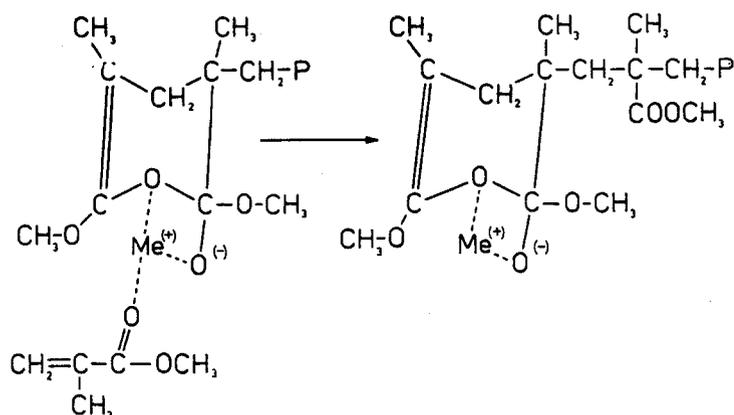


FIG. 3 - Meccanismo di propagazione nella polimerizzazione stereospecifica del metilmetacrilato con metallo alcili (Me = Li o Mg).

A questa addizione regolare del monomero alla catena polimerica verrebbe attribuita la stereospecificità del processo.

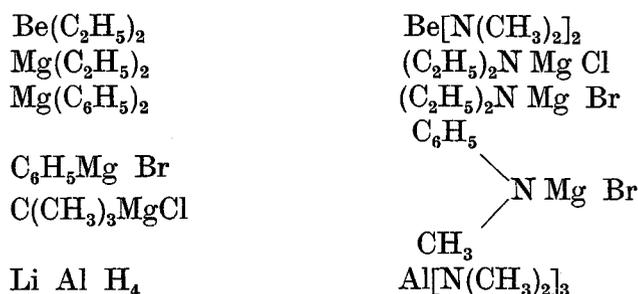
La presenza di eteri, che hanno potere solvatante nei confronti del contro-ione metallico, riduce l'attitudine di questo a complessarsi con i gruppi esterei sia del polimero che del monomero, impedendone una partecipazione effettiva nel dirigere la reazione di addizione.

Questa mancata coordinazione dello ione metallico con la molecola del monomero entrante, porta ad una diminuzione del grado di isotatticità del polimero e tanto maggiore è il potere solvatante dell'etere tanto minore è la stereospecificità della polimerizzazione.

2.2.2 - Vinilpiridine.

La polimerizzazione stereospecifica della 2-vinilpiridina costituisce il primo esempio di polimerizzazione anionica coordinata stereospecifica in fase omogenea di un composto vinilico contenente azoto [32-34].

I catalizzatori che rendono possibile questo tipo di polimerizzazione sono sostituiti da composti metallorganici o metalloammidici di metalli del II e del III gruppo A del sistema periodico degli elementi [35] come ad es.:



I migliori risultati, per quanto riguarda la cristallinità della poli-2-vinilpiridina, si ottengono con i composti del magnesio. L'esame dello spettro di fibra ai raggi X ha permesso di stabilire che la poli-2-vinil-piridina, ottenuta in tal modo, possiede struttura isotattica.

A differenza delle catalisi cationiche-coordinate, effettuate preferenzialmente a temperature molto basse, la catalisi anionica-coordinata della 2-vinilpiridina fornisce i migliori risultati a temperature comprese tra 0 e + 70 °C. Con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione diminuisce però sia il peso molecolare, sia la temperatura di fusione dei polimeri cristallini ottenuti, come risulta dalla Tab. 1.

TABELLA 1 - Polimerizzazione anionica coordinata della 2-vinilpiridina in presenza di bromuro di fenil-magnesio a diverse temperature.

Temperatura di polimerizzazione °C	g polimero / g monomero %	Polimero cristallino		
		del totale	$[\eta]$ 100 m ³ /g	Temperat. di fusione °C
- 78	0	0	-	-
- 20	76	92	1,52	212,5
0	85	95	n.d.	211
15	98	92	1,07	210
45	98	94	0,56	207
70	98	77	0,2	193,5

Il meccanismo anionico di questa polimerizzazione è comprovato dal fatto che i gruppi organici, legati originariamente ad un metallo molto elettropositivo, vengono ritrovati, come gruppi terminali, nel polimero. Così ad esempio nello spettro di assorbimento nell'infrarosso di una poli-2-vinilpiridina, polimerizzata con C₆H₅Mg Br, si può rilevare la presenza di una banda dei gruppi fenilici a 14,25 μ che diminuisce di intensità proporzionalmente all'aumentare del peso molecolare del polimero.

Nonostante la scarsa solubilità della maggior parte dei catalizzatori stereospecifici sopra indicati nel solvente normalmente usato (toluolo) per questa polimerizzazione, la reazione di polimerizzazione avviene in fase omogenea. Ciò perché il catalizzatore, formando un complesso con il monomero (caratterizzato dall'intensa colorazione all'atto dell'aggiunta del monomero e dalla contemporanea scomparsa delle particelle

solide del catalizzatore), porta il catalizzatore in fase liquida. A conferma di ciò sta anche il fatto che, sospendendo il catalizzatore in molto toluolo ed usando, dopo separazione delle parti indissolte, la soluzione molto diluita che ne risulta per la polimerizzazione della 2-vinilpiridina, si ottiene ugualmente un polimero cristallino.

In condizioni in cui l'associazione del catalizzatore al monomero è ostacolata o impedita, la stereospecificità della polimerizzazione della 2-vinilpiridina risulta ridotta, oppure non si ha alcun polimero. Infatti, aggiungendo piccole quantità di una sostanza basica secondo LEWIS alla miscela di polimerizzazione, questa agisce in modo competitivo rispetto al monomero per quanto riguarda l'addizione al catalizzatore. La diminuzione di stereospecificità dipende dalla basicità della sostanza aggiunta. Basi molto deboli, come ad es. eteri alifatici, riducono sensibilmente il grado di cristallinità del polimero ottenuto, mentre influenzano solo leggermente l'attività catalitica. Basi forti, come la piridina, oltre a ridurre notevolmente l'attività catalitica, tolgono alla reazione ogni stereospecificità, di modo che il polimero ottenuto è completamente amorfo (Tab. 2).

TABELLA 2 - Polimerizzazione della 2-vinilpiridina in presenza di catalizzatori previamente complessati con basi di Lewis (temperatura di polimerizzazione = 45 °C ; solvente toluene).

Catalizzatore	Agente complessante	$\frac{\text{moli complessante}}{\text{moli catalizzatore}}$	$\frac{\text{g polimero}}{\text{g monomero}}$ %	Percentuale di polimero cristallino (insolubile in acetone)
$(C_2H_5)_2NMgBr$	C_5H_5N	2	48	0
$C_6H_5Mg Br$	C_5H_5N	2,5	45	0
$C_6H_5Mg Br$	$(C_2H_5)_2 O$	4	80	38
$(CH_3)_3C Mg Cl$	$(C_2H_5)_2 O$	2	45	40
$C_6H_5 Mg Br$	—	—	98	94

In questo caso la polimerizzazione, da anionica-coordinata ad elevata stereospecificità, si trasforma in una polimerizzazione anionica non coordinata di tipo classico.

Una conferma dell'importanza della coordinazione del monomero al catalizzatore per la stereospecificità della polimerizzazione, si ha esaminando le notevoli differenze riscontrate al variare della posizione dell'azoto piridinico rispetto al gruppo vinilico. Nel caso della 2-vinilpiridina, a causa della relativa vicinanza del gruppo vinilico all'atomo di azoto, è possibile la formazione di complessi di addizione tra il monomero e il catalizzatore, che interessano sia il doppio legame polimerizzabile sia l'atomo di azoto.

Nella 4-vinilpiridina, l'atomo di azoto si trova molto più distante dal gruppo vinilico. Risulta quindi più difficile la formazione di un complesso, tra la molecola di monomero e il catalizzatore, che interessi sia il doppio legame che l'atomo di azoto. Di conseguenza si ottengono, con buone conversioni, alti polimeri amorfi all'esame con i raggi X.

A parità di condizioni, la 3-vinilpiridina fornisce solo tracce di bassi polimeri amorfi. In questo caso, la mancanza di stereospecificità può ancora essere attribuita alla lontananza dell'atomo di azoto dal gruppo vinilico, mentre la maggiore inerzia alla polimerizzazione è attribuibile alla diversa densità elettronica del doppio legame vinilico.

2.2.3 - Sorbati.

Un'altra classe di monomeri polimerizzabili in modo stereospecifico con catalizzatori anionici è costituita dagli esteri di acidi doppiamente insaturi, e precisamente di acidi 2,4 pentadienoici 5-sostituiti. Tra essi citiamo l'acido sorbico, $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}=\text{CH-COOH}$, l'acido β stiril acrilico $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-CH}=\text{CH-COOH}$ e l'acido β vinil acrilico $\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH-COOH}$. Per le diverse possibilità di disposizione dei sostituenti attorno agli atomi di carbonio insaturi, tali composti si presentano in varie forme stereoisomere, in alcuni casi - come per l'acido sorbico - tutte stabili e ottenibili separatamente. La forma *trans* per l'acido β vinil acrilico e le forme *trans-trans* per gli acidi sorbico e β stiril acrilico sono tuttavia le più comuni e facilmente ottenibili.

Partendo da questi monomeri sono teoricamente prevedibili numerose strutture polimeriche regolari a seconda del tipo di concatenamento (1-2, 3-4 e 1-4, se si applica la numerazione dei dieni) e dell'ordinamento sterico presente (isomeria *cis-trans*, *iso-sindio*, *eritro-treo*).

I primi polimeri di questa classe da noi ottenuti, presentano un concatenamento 1,4 *trans*, concatenamento dimostrato dapprima per via chimico-fisica [36] e in seguito confermato per sintesi asimmetrica [37] e per demolizione ossidativa [38]. Tale struttura presenta per ciascuna unità monomerica e può quindi presentarsi in forme enantiomorfe.

Dall'esame del periodo di identità, uguale a quello del poli butadiene 1,4 *trans* e dall'analisi conformazionale, si deduce che i polimeri hanno struttura isotattica o meglio di-isotattica e che nei poli sorbati e nei poli β stiril acrilati i due sostituenti laterali sono in posizione eritro [36].

I polisorbati rappresentano il primo esempio di polimeri tritattici, in cui cioè sono presenti tre centri di ordinamento sterico, uno di tipo geometrico (*cis-trans*) e due di tipo ottico.

La polimerizzazione viene effettuata in presenza di iniziatori ad azione tipicamente anionica, ad esempio usando composti metallorganici del I gruppo, a bassa temperatura ed in soluzione. L'uso di iniziatori contenenti gruppi alchilici marcati con ^{14}C sembra indicare la presenza di un gruppo derivato dal catalizzatore per catena polimerica e dimostra l'aumento regolare della lunghezza cinetica di catena con la conversione.

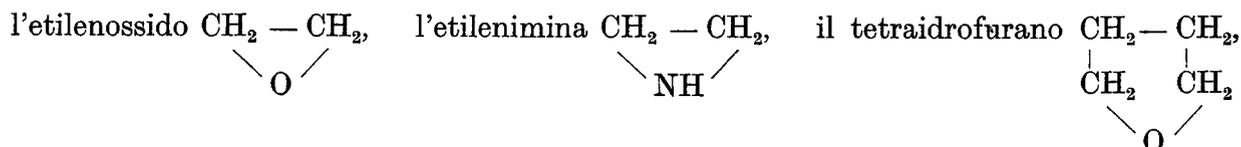
I prodotti presentano elevata temperatura di fusione, scarsa solubilità in solventi idrocarburici ed interessanti proprietà chimiche e fisiche.

Maggiori dettagli sulla struttura e sulla polimerizzazione vengono riportati nella comunicazione sulla sintesi asimmetrica [38].

3 - Polimerizzazione stereospecifica con formazione di polimeri aventi eteroatomi nella catena principale.

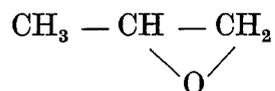
3.1 - Epossidi.

È noto che è possibile polimerizzare con catalizzatori di tipo cationico monomeri ciclici contenenti eteroatomi come ad esempio:



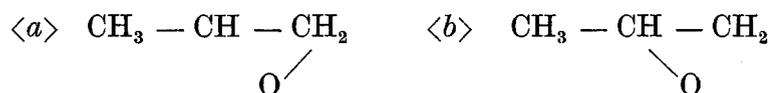
Se uno degli atomi di carbonio del ciclo è mono o bi-sostituito, per i polimeri ottenuti possono esistere fenomeni di stereoisomeria.

Il primo monomero epossidico, non simmetrico, che sia stato polimerizzato in maniera stereospecifica, è il propilenossido [39]



I catalizzatori indicati da PRUETT e BAGGET [39] sono dei complessi di addizione di natura cationica, ottenibili per reazione di una parte del propilenossido stesso con alogenuri di metalli di transizione, ad es. il cloruro di ferro anidro. Il propilenossido rappresenta il primo esempio di monomero, avente un atomo di carbonio asimmetrico, che entra a far parte della catena polimerica principale e che rimane asimmetrico anche nella macromolecola.

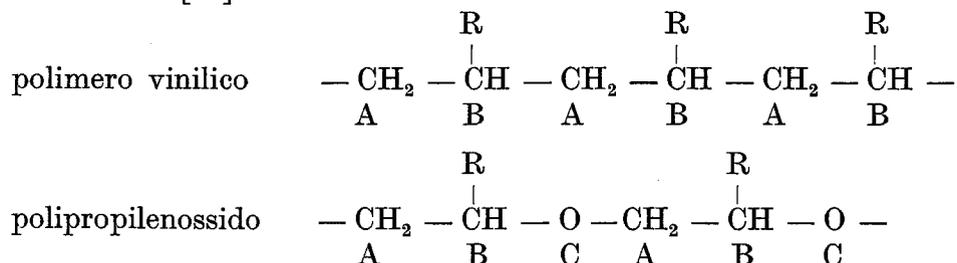
Normalmente, partendo da monomeri racemi, si ottiene un polimero racemo. Impiegando invece un monomero otticamente attivo, si arriva a polimeri otticamente attivi [40]. Ciò non era prevedibile in quanto l'apertura dell'anello del propilenossido può avvenire in due posizioni:



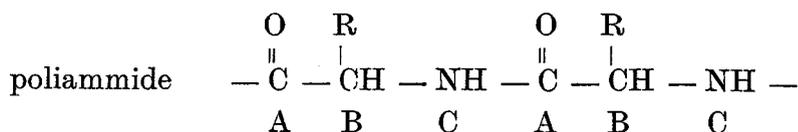
Nel caso $\langle a \rangle$, coinvolgendo l'apertura direttamente l'atomo di carbonio asimmetrico, è possibile una racemizzazione e di conseguenza, la formazione di un polimero atattico e otticamente inattivo. Solo nel caso di apertura del tipo $\langle b \rangle$ ci si può attendere un polimero otticamente attivo. Impiegando un catalizzatore del tipo FeCl_3 -propilenossido e partendo dal l(—)propilenossido si ottengono 2 frazioni di polimero. Una è costituita da polimero amorfo che non presenta attività ottica, originata probabilmente per apertura del tipo $\langle a \rangle$. L'altra frazione risulta invece cristallina all'esame con i raggi X e otticamente attiva. Essa è ovviamente formata per apertura del tipo $\langle b \rangle$.

È interessante rilevare che, anche partendo da propilenossido racemo, si ottengono, in analoghe condizioni, due frazioni diverse, una amorfa e l'altra cristallina. La frazione cristallina, a parte la mancanza di attività ottica, possiede proprietà del tutto uguali a quello dell'analoga frazione ottenibile da monomero otticamente attivo. Ciò significa che anche il polimero otticamente inattivo è costituito da macromolecole otticamente attive, enantiomorfe con distribuzione paritetica di catene tutte leve e tutte destre [40].

Tale risultato è stato confermato dall'esame con i raggi X, che ha permesso di stabilire anche la struttura cristallina di questo polimero [41]. Le catene macromolecolari del polipropilenossido sono planari e la loro struttura è stata definita isotattica. Tuttavia essa si discosta da quella, ormai classica, dei polimeri vinilici, dienici ed acrilici per il fatto che gli atomi dell'unità monomerica che entra a far parte della catena polimerica sono 3 anziché 2 [42]:

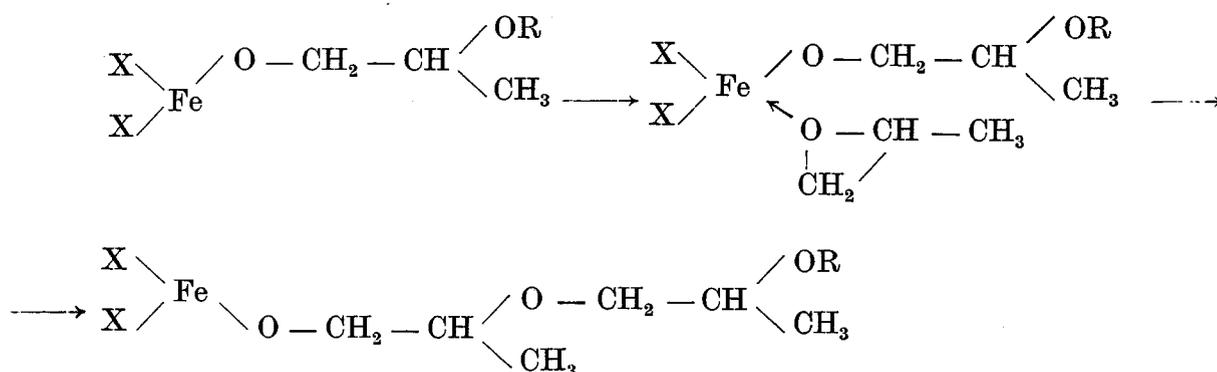


Per tale ragione, il polipropilenossido presenta notevoli analogie con le poliammidi naturali, in particolare con la fibroina della seta [43]:



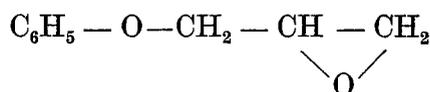
Anche catalizzatori di tipo basico, come l'idrossido di potassio, permettono di ottenere dal propilenossido otticamente attivo un polimero otticamente attivo [40], avvenute però un minor grado di cristallinità di quello ottenuto con catalizzatori ionici coordinati.

Come è stato trovato in seguito, anche i metalloalchili, in combinazione con alcoli od ossidi di metalli, sono catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione del propilenossido. Sono riportate in letteratura ad es. le combinazioni di alchili di alluminio ed alcoli [43] e di alchile di zinco con ossido d'alluminio o di silicio [44]. La parte cataliticamente attiva di queste combinazioni sono risultati essere gli alcossidi che si formano per reazione tra i componenti. Il meccanismo proposto da C. C. PRICE [40] per la polimerizzazione stereospecifica del propilenossido è il seguente:



Anche in questo caso la stereospecificità è da attribuire alla coordinazione del monomero all'atomo del metallo del catalizzatore.

Un altro epossido, polimerizzabile in modo stereospecifico con catalizzatori a base di alcoolati (Al-isopropilato + cloruro di zinco) è il fenilglicidilettere [45].

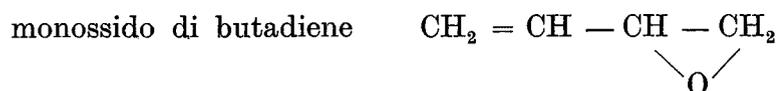


Il polimero cristallino che si ottiene fonde a 200 °C circa.

Analogamente, è stato possibile ottenere dei polimeri cristallini partendo da epichloridrina [46] ed epifluoridrina [47]:

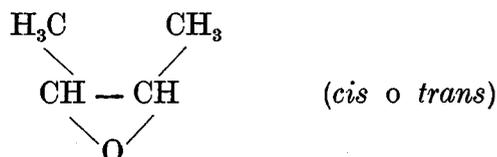


L'ulteriore sviluppo di catalizzatori del tipo degli alcoolati ha permesso di polimerizzare, in maniera stereospecifica, anche i seguenti epossidi a polimeri cristallini [48].



I catalizzatori che hanno permesso tali polimerizzazioni vengono preparati per reazione di una mole di un alchile di diversi metalli (Al, Zn, Mg) con 0,5 moli di acqua. I composti che si formano, solubili in idrocarburi, sono di natura macromolecolare e contengono raggruppamenti del tipo $-\text{Me} - \text{O} - \text{Me} - \text{O} - \text{Me}$. È possibile aumentare ulteriormente la loro stereospecificità aggiungendo una mole di acetilacetone al complesso ottenuto per reazione fra Al-alchile e acqua, in modo che si formino legami coordinativi tra alluminio e acetilacetone.

Per spiegare il meccanismo di questa polimerizzazione stereospecifica viene generalmente invocato un meccanismo di tipo anionico-coordinato [45]. Un caso particolarmente interessante di polimerizzazione stereospecifica è quello dei due butenossidi simmetrici:



I polimeri cristallini che si ottengono da questi monomeri sono ditattici, data l'esistenza di due atomi di carbonio terziario nel monomero. Il catalizzatore, ottenuto da alluminio alchile + acqua, polimerizza il solo *trans*-butenossido a polimero cristallino, mentre l'isomero *cis* o miscele dei due forniscono solo polimero amorfo [49].

Il catalizzatore, ottenuto dal precedente per aggiunta di acetilacetone, polimerizza invece solo l'isomero *cis* a polimero cristallino, mentre l'isomero *trans* non polimerizza affatto o solo in tracce [49]. Da una miscela dei due isomeri, tale catalizzatore polimerizza selettivamente l'isomero *cis*, lasciando inalterato l'isomero *trans*. Ci troviamo quindi di fronte ad un catalizzatore stereospecifico e stereoselettivo.

3.2 - Polialdeidi.

Essendo possibile polimerizzare dei monomeri anche per apertura di un doppio legame compreso tra atomi diversi, una gamma enorme di potenziali monomeri non idrocarburi si offre alla ricerca dei polimeristi.

Un esempio brillante di applicazione della catalisi stereospecifica a questo tipo di monomeri è fornito dalla polimerizzazione delle aldeidi alifatiche con formazione di strutture poliacetaliche del tipo:



che ripropongono problemi di configurazione analoghi a quelli esistenti per i polimeri vinilici.

In analogia con quanto riscontrato per i polimeri lineari del propilene, anche per il polimero della acetaldeide si offre la possibilità di due strutture tattiche accanto ad un polimero atattico, amorfo.

Mentre quest'ultimo tipo di polimero che presenta proprietà elastomeriche era stato preparato secondo diverse tecniche operative, dopo che LETORT e TRAVERS l'avevano ottenuto per la prima volta nel 1936 raffreddando il monomero alla temperatura dell'azoto liquido [50, 51], nel 1960 le scuole di NATTA e di FURUKAWA hanno descritto i polimeri cristallini della acetaldeide [52-54] ottenuti indipendentemente l'uno dall'altro. NATTA *et al.* attribuirono a questo polimero una struttura isotattica. Essi trovarono che, a basse temperature (-60-70 °C) e a pressione atmosferica, impiegando alcuni composti metallorganici come catalizzatori (ad es. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), l'aldeide acetica, isobutirrica, n-butirrica e diverse altre aldeidi di questo tipo possono polimerizzare facilmente fornendo prodotti cristallini ad alto peso molecolare.

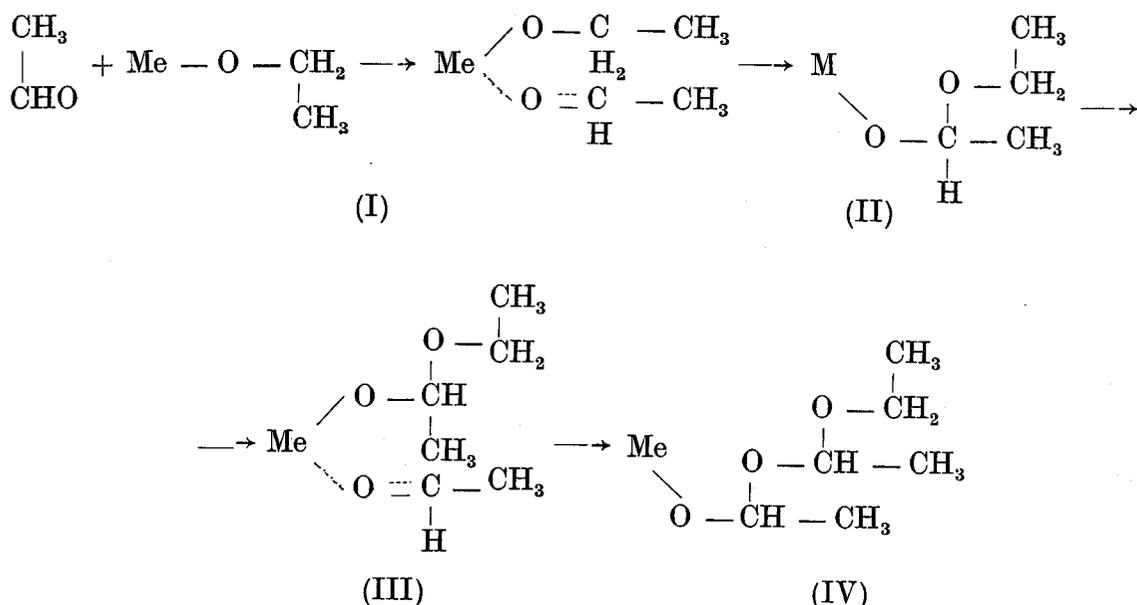
Anche in presenza di composti che generalmente sono noti come agenti della polimerizzazione cationica, come AlBr_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, si isolano polimeri cristallini a struttura acetalica. In questo caso si ha però una minore stereospecificità del processo di polimerizzazione. O. VOGL ha comunicato nel 1960 [55] di aver ottenuto gli stessi risultati polimerizzando l'aldeide acetica e altre aldeidi superiori in presenza di iniziatori anionici; i migliori catalizzatori sarebbero i metalloalcolati come ad es. litio sec. butilato.

Il meccanismo di polimerizzazione stereospecifico delle aldeidi alifatiche non è stato ancora completamente chiarito. Le scuole di NATTA e FURUKAWA hanno proposto dei modelli validi per la polimerizzazione in presenza di metallo alchili. Poiché, com'è ben noto, per reazione delle aldeidi con composti metallorganici di metalli molto elettropositivi, si formano degli alcoli, si può ammettere che il catalizzatore attivo sia l'alcoolato del metallo. Ciò è confermato dalla possibilità di impiegare direttamente un alcoolato alcalino come catalizzatore di polimerizzazione [56] oppure un monoalcoolato di alluminio alchile. Una ulteriore conferma a questa ipotesi è offerta dall'impiego di metallo alchili, come l'alluminio trietile, contenenti alchili segnati: tali gruppi non sono presenti nel polimero come gruppi terminali, ma si trovano invece usando alcoolati di alluminio contenenti carbonio marcato.

Il fatto che i gruppi etilici presenti nell' $\text{Al}(\text{Et})_3$ non si ritrovano legati nel polimero si spiega ricordando che le aldeidi reagiscono con l'alluminio trietile liberando etilene e formando alcoolati e questi ultimi agiscono da catalizzatori.

Lo stadio della propagazione della polimerizzazione richiede la coordinazione di una molecola di aldeide sul metallo-alcossido: logicamente il complesso formato è di tipo acido-base, in cui l'acido di Lewis è il catalizzatore, mentre l'ossigeno aldeidico è la base corrispondente. Lo schema seguente può chiarire questa ipotesi di meccanismo:

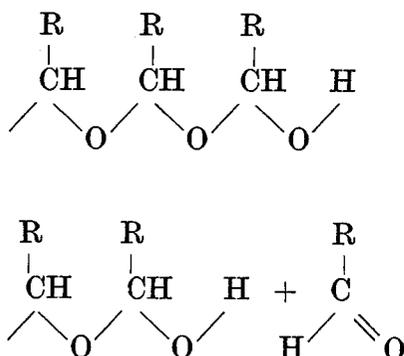




Sia il complesso II che IV sono tipo Meerwein-Ponndorf. Da un punto di vista delle proprietà dei polimeri cristallini delle aldeidi si può osservare che alla mancanza di notevoli impedimenti alla libera rotazione del legame — O — C sono probabilmente da attribuire sia le proprietà elastomeriche della poliacetaldeide atattica, sia l'elevata cristallinità di quella isotattica, poiché in questo caso ogni macromolecola assume facilmente la conformazione imposta dalla simmetria dell'elica nel cristallo.

Da un punto di vista applicativo, i polimeri cristallini delle aldeidi alifatiche possono presentare un notevole interesse, tenendo presente l'affermazione industriale del polioossimetilene della DuPont, entrato in commercio con il nome di « Delrin ». Come nel caso della poliformaldeide, condizione indispensabile per l'applicazione di queste resine è la stabilizzazione della catena acetaleica. Un polimero grezzo quale proviene dalla polimerizzazione, già alla temperatura di 100 °C subisce una rapida degradazione termica, con formazione del monomero di partenza.

Questa depolimerizzazione ha inizio in corrispondenza dei gruppi ossidrilici terminali:



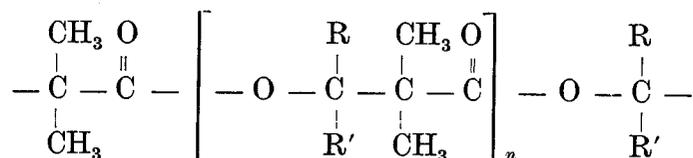
Il problema di bloccare i gruppi terminali è qui ancor più difficile che nel polioossimetilene, per la minor reattività degli ossidrili secondari rispetto a quelli primari. Re-

centemente, un brevetto DuPont descrive la stabilizzazione delle polialdeidi alifatiche mediante una acetilazione in presenza di piridina o una eterificazione con ortoformiato di metile e BF_3 eterato. I prodotti ottenuti dovrebbero fondere regolarmente senza degradazione con temperature di fusione anche superiori a 200°C (220°C per la poli-n-butirraldeide, 265°C per la poli-iso-butirraldeide).

3.3 - Poliesteri.

Recentemente, NATTA *et al.* [56] hanno realizzato la prima sintesi stereospecifica di poliesteri con processo di poliaddizione.

Più precisamente è stato osservato che i composti chetochetenici, e in particolare il dimetilchetene, possono reagire con composti carbonilici in presenza di alchili o alcoolati dei metalli alcalini, con formazione di copolimeri alternati del tipo:



Poiché il composto carbonilico reagisce per apertura del legame $\text{C}=\text{O}$, se R ed R' sono diversi tra loro, l'atomo di carbonio ad essi legato può assumere due diverse configurazioni steriche. Ogni unità ripetente, formata da una unità monomerica del chetene e da una del composto carbonilico, contiene quindi un atomo di carbonio asimmetrico.

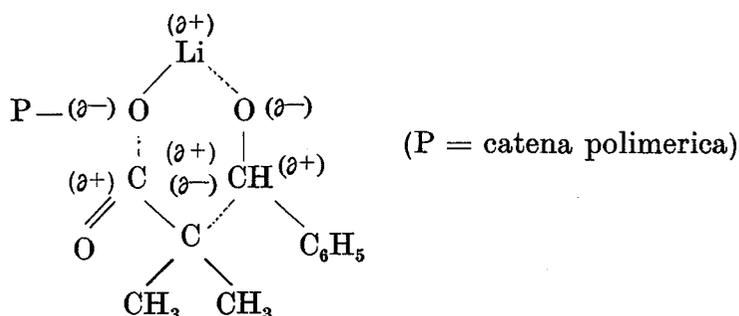
La benzaldeide, le aldeidi aromatiche sostituite e le aldeidi eterocicliche (tipo furfurolo) si sono dimostrate particolarmente adatte per la preparazione di copolimeri alternati con dimetilchetene. È interessante osservare che tutte queste aldeidi non formano omopolimeri nelle stesse condizioni di reazione.

I polimeri alternati grezzi ottenuti da NATTA *et al.*, già allo stato in cui si formano durante la polimerizzazione, risultano cristallini all'esame con i raggi X.

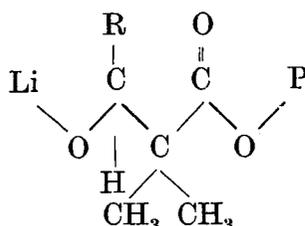
Sfruttando le diverse solubilità, è possibile separare dai polimeri grezzi frazioni di peso molecolare e purezza sterica differenti per estrazione con solventi bollenti. Ad esempio, la frazione non estraibile con benzolo del copolimero alternato dimetilchetene e benzaldeide è altamente cristallina all'esame con i raggi X e fonde alla temperatura di $280\text{-}290^\circ\text{C}$. A seconda del catalizzatore e delle condizioni di reazione adottate, questa frazione può variare dal 30 all'80 % del polimero totale prodotto. Per quanto riguarda la sintesi di questi polimeri, è stato osservato che i migliori catalizzatori stereospecifici sono i litio-alchili e i litio-alcossidi. Nella copolimerizzazione di dimetilchetene e benzaldeide, in presenza di questi catalizzatori e operando a bassa temperatura (-20 , -80°C), la velocità di reazione è sempre elevata. È interessante notare che per formare copolimeri alternati non è necessario impiegare un forte eccesso di aldeide. Si ottengono i copolimeri del dimetilchetene anche se i due monomeri sono in rapporto quasi equimolecolare o con un eccesso di aldeide di circa 10 %.

La presenza nella catena dell'unità ripetente formata dall'alternanza regolare di due unità monomeriche può essere spiegata con la simultanea coordinazione di due mo-

lecole monomere sul litio alcoolato. La propagazione della catena, quindi, dovrebbe aver luogo attraverso la formazione di un complesso di tipo :



La formazione di un nuovo legame litio-ossigeno con l'aldeide ripristina il catalizzatore già esistente al momento della coordinazione:



NATTA e coll. hanno osservato che polimeri di questo tipo ottenuti in presenza di sodio naftalina o sodio alchili in genere sono completamente solubili in benzolo e mostrano una cristallinità bassa o nulla ai raggi X. La minor stereospecificità dei catalizzatori anionici contenenti sodio può essere attribuita al suo raggio ionico che è maggiore di quello del litio. Il minor raggio ionico del litio, con il conseguente maggior potere di coordinazione, può maggiormente vincolare la configurazione sterica delle unità monomeriche nella fase di coordinazione che immediatamente precede la polimerizzazione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- | | |
|---|--|
| [1] C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT & A. O. ZOISS: in <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 39 , 160 (1947). | [8] J. LAL: in <i>J. Polymer Sci.</i> , 31 , 179 (1958). |
| [2] G. NATTA, P. CORRADINI & I. W. BASSI: in <i>Makromol. Chemie</i> , 18-19 , 455 (1955). | [9] E. J. VANDENBERG, R. F. HECK & D. S. BRESLOW: in <i>J. Polymer Sci.</i> , 41 , 519 (1959); Brev. It. 571741 (1957). |
| [3] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI & S. CESCA: in <i>Ang. Chem.</i> , 71 , 205 (1959). | [10] A. V. BOGDANOVA: in <i>Visokom. Soed</i> , 2 , 576 (1960). |
| [4] G. DALL'ASTA & N. ODDO: in <i>Chimica e industria</i> , 42 , 1234 (1960). | [11] R. M. ROCH & J. SAUNDERS: in <i>J. Polymer Sci.</i> , 38 , 554 (1959). |
| [5] I. W. BASSI: in <i>Rend. Acc. Naz. Lincei</i> , (8) 29 , 193 (1960). | [12] J. KRAY: in <i>J. Polymer Sci.</i> , 38 , 263 (1959). |
| [6] G. DALL'ASTA & I. W. BASSI: in <i>Chimica e industria</i> , 43 , 999 (1961). | [13] J. P. KENNEDY: in <i>J. Polymer Sci.</i> , 38 , 263 (1959). |
| [7] G. NATTA, G. MAZZANTI & U. GIANNINI: Brev. It. 588211 (1957). | [14] T. HIGASHIMURA, T. YONEZAWA, S. OKAMURA & K. FUKUI: in <i>J. Polymer Sci.</i> , 39 , 487 (1959). |
| | [15] G. NATTA & G. MAZZANTI: in <i>Tetrahedron</i> , 8 , 86 (1959). |

- [16] G. NATTA: Conferenza letta al Meeting dell'Unione Internazionale di Chimica pura ed applicata (IUPAC), (Wiesbaden, ottobre 1959); in *Makromolekulare Chemie*, **35**, 94 (1960).
G. NATTA, M. FARINA & M. PERALDO: in *Chimica e industria*, **42**, 255 (1960).
- [17] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN & P. GANIS: in *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) **28**, 442 (1960).
- [18] M. FARINA, M. PERALDO & G. BRESSAN: in *Chimica e industria*, **42**, 967 (1960).
- [19] R. F. MECK & D. S. BRESLOW: in *J. Polymer Sci.*, **41**, 520 (1959).
- [20] Lavoro in corso di pubblicazione.
- [21] T. G. FOX, B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL & J. D. STROUPE: in *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
- [22] R. G. MILLER, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES & D. G. M. WOOD: in *Chemistry and Industry*, 1323 (1958).
- [23] J. FURUKAWA, T. TSURUTA, T. FUENO, R. SAKATA & K. ITO: in *Makromol. Chemie*, **30**, 109 (1955).
- [24] J. FURUKAWA, T. TSURUTA & K. ITO: in *J. Chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Soc.)*, **63**, 640 (1960).
- [25] W. G. GALL & M. G. McCURUM: in *J. Polymer Sci.*, **50**, 489 (1961).
- [26] M. L. MILLER & E. E. MANHAT: in *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4115 (1958).
- [27] M. L. MILLER & E. E. MANHAT: in *J. Polymer Sci.*, **38**, 63 (1959).
- [28] B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, C. L. LEVESQUE, A. SPELL, J. D. STROUPE & W. H. WATANABE: in *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).
- [29] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI & F. BERNARDINI: in *Chimica e industria*, **42**, 457 (1960).
- [30] W. E. GOODE, F. H. OWENS & W. L. MYERS: in *J. Polymer Sci.*, **47**, 75 (1960).
- [31] D. J. CRAM, & K. R. KOPECKY: in *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2748 (1959).
- [32] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA & P. LONGI: in *Makromol. Chemie*, **37**, 160 (1960).
- [33] G. NATTA: in *J. Polymer Sci.*, **48**, 219 (1960).
- [34] G. NATTA: in *Chimica e industria*, **42**, 1207 (1960).
- [35] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, G. DALL'ASTA & F. BERNARDINI: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 487 (1961).
- [36] G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI & P. GANIS: in *Chimica e industria*, **42**, 1361 (1960).
- [37] G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI & M. PERALDO: in *Chimica e industria*, **42**, 1363 (1960).
- [38] M. FARINA: Seminario tenuto al corso di Chimica Macromolecolare, (Varenna, settembre 1961).
- [39] M. E. PRUETT & J. M. BAGGET: Brev. USA 2706181 (1955).
- [40] C. C. PRICE, M. OSGAN, R. HUGHES & C. SHAMBLON: in *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
- [41] G. NATTA, P. CORRADINI & G. DALL'ASTA: in *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8) **20**, 408 (1956).
- [42] L. PAULING: in *Scientific American*, **11**, 51 (1954).
- [43] M. OSGAN & C. C. PRICE: in *J. Polymer Sci.*, **34**, 153 (1959).
- [44] J. FURUKAWA, T. TSURUTA, T. SAEGUSA & G. KAKOGAWA: in *J. Polymer Sci.*, **36**, 541 (1959); in *Makromol. Chemie*, **36**, 25 (1959).
- [45] A. NOSHAY & C. C. PRICE: in *J. Polymer Sci.*, **34**, 165 (1959).
- [46] J. M. BAGGETT & M. E. PRUETT: Brev. USA 2871219 (1959).
- [47] S. ISHIDA: in *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 727 (1960).
- [48] E. J. VANDERBERG: in *J. Polymer Sci.*, **47**, 486 (1960).
- [49] E. J. VANDERBERG: in *J. Polymer Sci.*, **47**, 489 (1960).
- [50] M. S. TRAVERS: in *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 246 (1936).
- [51] M. LETORT & C. R. HEBD: in *Seances Acad. Sci.*, **203**, 767 (1936).
- [52] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, P. CHINI & I. W. BASSI: in *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8) **28** (1960).
- [53] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI & I. W. BASSI: in *Makromol. Chemie*, **37**, 156 (1960).
- [54] J. FURUKAWA, T. SAEGUSA, H. FUJII, A. KAWASAKI, H. IMAI & Y. FUJII: in *Makromol. Chemie*, **37**, 149, (1960).
- [55] O. VOGL: in *J. Polymer Sci.*, **46**, 261 (1960); Brevetto Belga 580,553 (1959).
- [56] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA & M. BINAGHI: in *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5511 (1960).