

42
648
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

GIULIO NATTA

Fenomeni di isomeria negli alti polimeri

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

Fenomeni di isomeria negli alti polimeri (*)

GIULIO NATTA

Istituto di Chimica Industriale - Politecnico di Milano

1 - Introduzione.

In questa lezione verranno discusse le relazioni tra le proprietà, in particolare quelle fisiche, e la struttura delle macromolecole lineari.

Tali relazioni vengono messe in particolare evidenza dal confronto tra proprietà e struttura dei polimeri isomeri di diverso tipo, considerando i fenomeni di isomeria di natura chimica e quelli di natura sterica.

Molti monomeri forniscono polimeri di proprietà molto diverse a seconda del metodo di polimerizzazione. Le differenze non sono dovute solo al diverso valore del peso molecolare medio ed alla distribuzione dei pesi molecolari. Questi ultimi, come è noto già dai lavori classici di STAUDINGER [12], hanno di per sé stessi una influenza notevole sulle proprietà fisiche. Queste variazioni di proprietà seguono però regole generali che valgono per i diversi tipi di macromolecole, indipendentemente dalla costituzione chimica. Per i polimeri lineari cristallini, infatti, un aumento del peso molecolare porta ad un aumento della temperatura di fusione, quando si passa dai bassi polimeri a polimeri a peso molecolare di qualche decina o centinaia di migliaia, ma resta poi costante per ulteriori aumenti del peso molecolare. Per tutti i polimeri lineari, anche per quelli non cristallini, un aumento del peso molecolare porta ad un aumento di viscosità, sia in soluzione sia allo stato fuso; per valori di peso molecolare di un ordine di grandezza superiore ad alcune centinaia di migliaia, tale aumento di viscosità può causare delle difficoltà nelle operazioni di stampaggio, in particolare di iniezione e di estrusione, limitando così le applicazioni pratiche del polimero.

Questi argomenti verranno trattati in modo più diffuso in altre lezioni: in questa desidero limitarmi ad esporre in modo riassuntivo l'influenza della struttura chimica e sterica sulle proprietà di macromolecole isomere.

2 - Isomeria chimica.

È noto da lungo tempo che le proprietà fisiche dipendono in grado notevole dalla struttura delle macromolecole. Come verrà esposto più dettagliatamente in altre lezioni, anche nel caso delle polimerizzazioni con iniziatori radicalici, le condizioni di polime-

(*) Lezione introduttiva al Corso di chimica delle macromolecole (Consiglio Nazionale delle Ricerche e Fondazione «Francesco Giordani»), Varenna, settembre 1961.

rizzazione possono portare a polimeri che differiscono notevolmente nelle loro proprietà. Infatti fenomeni di trasferimento di catena durante la polimerizzazione possono portare alla formazione di macromolecole più o meno ramificate che presentano diversa cristallinità, diversa temperatura di fusione, o diversa viscosità a parità di peso molecolare. Un esempio ci è dato dal polietilene (Tab. 1). A seconda della temperatura e della velocità di polimerizzazione, si ottengono nella polimerizzazione radicalica ad alta pressione dei polimeri aventi cristallinità, temperature di fusione e proprietà meccaniche ed elastiche notevolmente diverse. Nella produzione commerciale i diversi polimeri vengono caratterizzati con dei numeri chiamati « gradi », che indicano la diversa velocità di scorrimento plastico ad una data temperatura. Le ramificazioni presenti nella catena polimerica provengono per la massima parte da un trasferimento di catena ⁽¹⁾

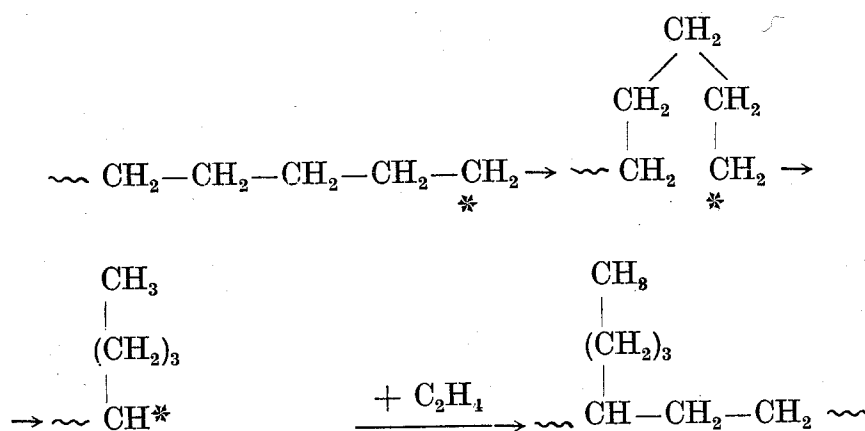


TABELLA 1 - Caratteristiche di alcuni tipi di polietilene.

Tipo di polietilene	Gruppi CH ₃ /100 atomi C	Densità g/cm ³	Cristallinità %	Temperatura fusione °C	Modulo elastico kg/cm ²	Tenacità fibre g/den	Riferimenti
(a)	2-3	0,92-0,93	60-70	110-125	1500-4000	2-2,5	[1]
(b)	0,7-0,9	0,93-0,94	65-75	120-130	4000-5000	—	[1]
(c)	0,3-0,7	0,93-0,95	65-80	125-132	6000-7000	3-4	[1]
(d)	< 0,05	0,96-0,965	80-95	137-138	9000-11000	5-6	(e)

(a) Polietilene ottenuto ad alta pressione e alta temperatura per polimerizzazione radicalica.
 (b) » ottenuto ad alta pressione e bassa temperatura per polimerizzazione radicalica.
 (c) » ottenuto a bassa pressione per polimerizzazione ionica coordinata. (TiCl₄ + AlR₃).
 (d) » ottenuto a bassa pressione per polimerizzazione ionica coordinata. (TiCl₃ + AlR₃).
 (e) Nostri dati.

(1) La localizzazione del radicale libero è indicata con un asterisco.

tra le estremità della catena in accrescimento e i punti vicini più facilmente accessibili della stessa catena.

Ciò spiega la piccola lunghezza delle ramificazioni dovuta alla maggior probabilità che tale trasferimento abbia luogo con dei gruppi CH_2 distanti 5 o 6 atomi di carbonio dal radicale libero, presente all'estremità della catena stessa.

Il trasferimento di catena con altre macromolecole porta invece a lunghe ramificazioni, che sono presenti in grado molto minore nei polietileni comuni ottenuti con processi radicalici e ad altissime pressioni.

La polimerizzazione a temperatura più bassa (che è favorita dalla pressione più alta) consente di ridurre questo fenomeno di trasferimento di catena e di ottenere polimeri più cristallini aventi più alta temperatura di fusione e maggior carico di rottura.

L'impiego di particolari processi di polimerizzazione ionica (scoperti da ZIEGLER) [2], consente di operare a più bassa temperatura ed a bassa pressione, e di ottenere polietileni meno ramificati di quelli prodotti ad alta pressione con i processi radicalici.

Anche i processi Ziegler, per lo meno nel loro aspetto iniziale, potevano portare, a polimeri leggermente ramificati (contenenti circa 0,3 % di gruppi metilici presenti come gruppi terminali delle ramificazioni laterali), che secondo un'interpretazione data da noi si formano attraverso un processo di copolimerizzazione dell'etilene con le alfa-olefine, che costituiscono i polimeri bassi dell'etilene stesso.

Ciò si verifica nella polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori Ziegler, ottenuti da TiCl_4 e composti metallorganici. Usando invece un catalizzatore costituito da TiCl_3 (mod. violetta) e composti metallorganici dell'alluminio, si ottiene un politene che fonde a 137-138 °C (il cui tenore in gruppi CH_3 è tanto piccolo da non essere rilevabile dall'esame I.R.), a differenza dei 132 °C dei primi politeni Ziegler e dei 120-125 °C dei polimeri ottenuti ad alta pressione con i vecchi procedimenti I.C.I. Ciò è dovuto alla particolare natura dei centri attivi che si formano sulla superficie del TiCl_3 cristallino, che impediscono la formazione di polimeri bassi dell'etilene copolimerizzabili con l'etilene stesso e quindi la formazione di molecole ramificate.

Polimeri dell'etilene, pure completamente esenti da ramificazioni, ma di peso molecolare più basso, si ottengono usando catalizzatori anionici coordinati solubili, che non polimerizzano le alfa-olefine [3-5].

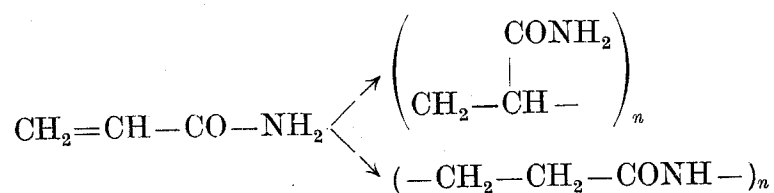
Ho accennato al caso dell'etilene perché è uno degli esempi più studiati, ma le osservazioni sopra esposte possono estendersi come è noto, a numerosi altri polimeri, ad es. al cloruro di polivinile, le cui proprietà variano sensibilmente a seconda della frequenza delle ramificazioni.

3 - Isomeria chimica dovuta a presenza nel monomero di diverse funzioni chimiche capaci di partecipare a reazioni di polimerizzazione.

Dei monomeri che presentano gruppi reattivi di natura chimica diversa possono fornire polimeri aventi struttura chimica diversa: un caso tipico ci è dato dalla acrilammide che, con processi di condensazione di natura ionica, può fornire polimeri di natura poliammidica, del tipo di quelli presenti nel nylon.

Come è stato messo in evidenza da chimici della Hercules Powder Co. [6], polimeri di natura chimica e di proprietà molto diverse si ottengono per polimerizzazione

della stessa acrilammide, se si usano i catalizzatori che promuovono la polimerizzazione del doppio legame vinilico. In questo caso, si ottiene un polimero con la catena principale idrocarburica, contenente dei gruppi ammidici nelle catene laterali:



Altri esempi di isomeria di natura chimica si hanno, come è noto da lungo tempo, nella polimerizzazione delle diolefine a seconda che si abbia un concatenamento 1,2 oppure 1,4. I polimeri naturali dell'isoprene presentano concatenamento 1,4 e sono cristallizzabili; quelli ottenuti per polimerizzazione delle diolefine prima del 1954 presentavano proprietà molto diverse (Tab. 2), le unità monomeriche in essi contenute non avendo tutte lo stesso concatenamento. Questi polimeri non erano cristallizzabili a temperatura ambiente nemmeno nel caso dei prodotti ricchi in unità 1,4 trans ottenuti con sistemi Redox.

TABELLA 2 - Polibutadieni ottenuti con catalizzatori od iniziatori non stereospecifici.

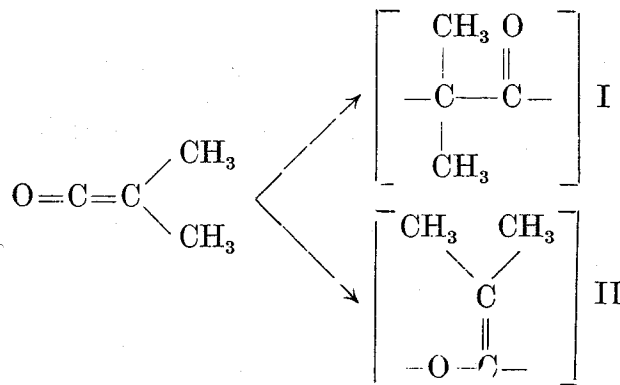
Tipo di polimero	% di unità monomeriche concatenate 1,2	% di unità monomeriche concatenate 1,4	Riferimenti
ottenuto con catalizzatore al sodio (Buna)	~ 80 %	~ 20 %	[7]
ottenuto con iniziatore Redox (a -33 °C) (a)	~ 15 %	~ 85 %	[8]
ottenuto con catalizzatore « Alfin »	~ 25 %	~ 75 %	[9]

(a) Il prodotto più ricco in unità 1,4 ottenuto da Binder [8], conteneva 5,4 % di unità 1,4 cis, 79,7 % di unità 1,4 trans e 14,9 % di unità 1,2.

Solo i polimeri del butadiene ottenuti da MORTON [9] con un particolare processo ionico di polimerizzazione (con catalizzatori eterogenei, chiamati alfinici che hanno suscitato un certo interesse una decina di anni or sono) erano ricchi di unità monomeriche a concatenamento 1,4 [7] (Tab. 2) e presentavano già a temperatura ambiente una debole cristallinità di tipo 1,4 trans.

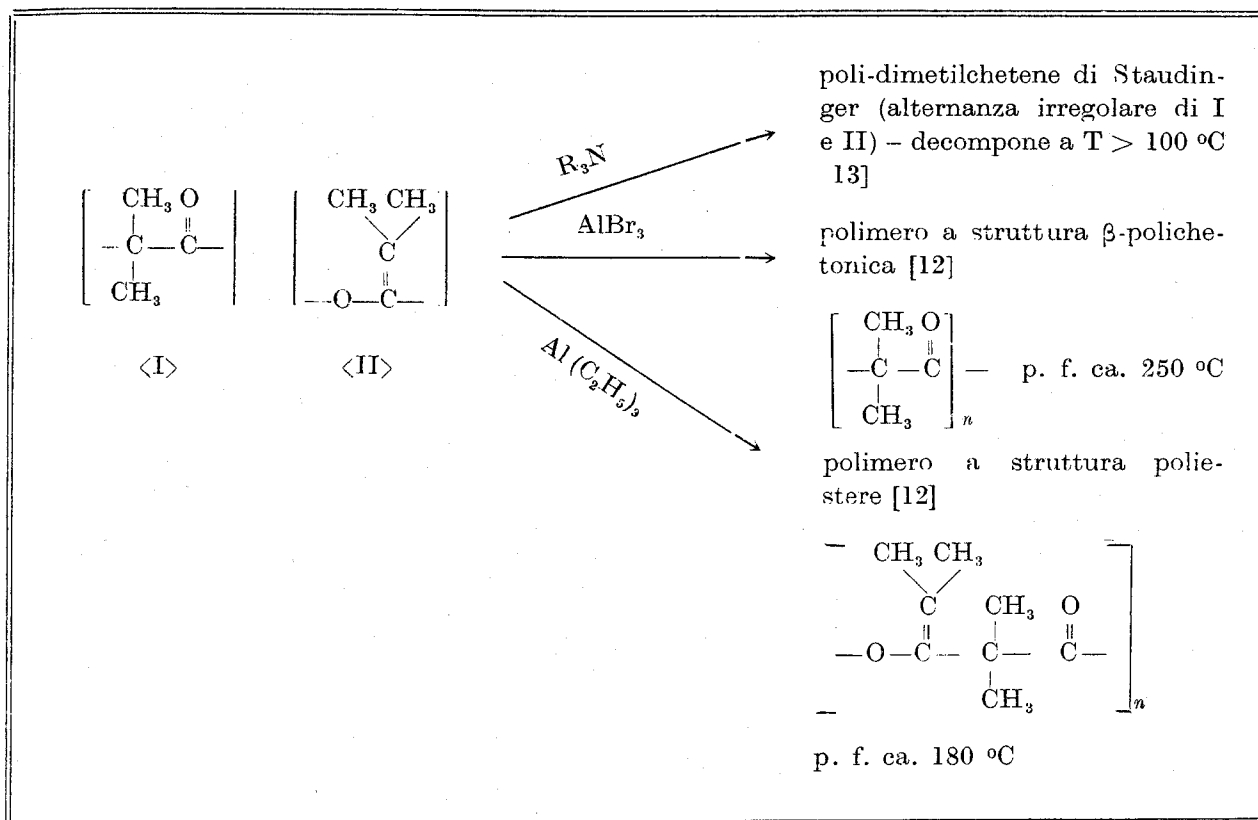
Sui fenomeni di isomeria sterica dei polimeri delle diolefine riferirò in seguito.

Un altro interessante caso di isomeria chimica si ha nella polimerizzazione di certi monomeri aventi 2 doppi legami vicinali, quali il dimetilchetene. Aprendosi il doppio legame carbonio-ossigeno, si ottengono polimeri aventi struttura acetaleica. Se si apre invece il doppio legame tra carbonio e carbonio, si ottiene un polichetone [10]:



Nostre ricerche hanno permesso inoltre di ottenere un polimero avente struttura di poliesteri, dovuta ad una polimerizzazione alternata di unità monomeriche secondo i 2 schemi precedenti [10, 11] (Tab. 3). Lo stesso polimero è stato ottenuto successivamente da HASEK *et al.* per polimerizzazione di un dimero del dimetilchetene [13].

TABELLA 3 - Polimerizzazione del dimetilchetene.

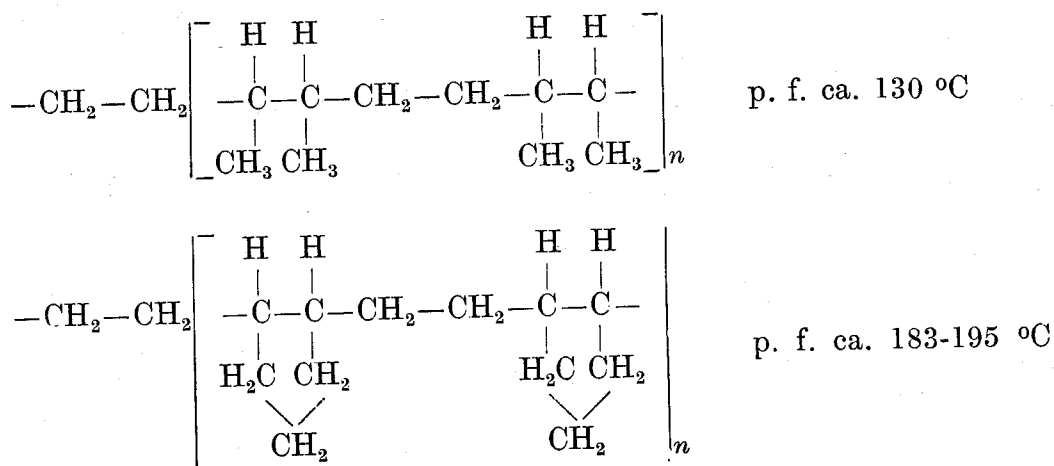


Un altro interessante fenomeno di isomeria chimica nel campo macromolecolare si ha nella copolimerizzazione o nella copolicondensazione di monomeri diversi. È infatti possibile in certi casi, con certi catalizzatori omogenei oppure con catalizzatori contenenti un solo tipo di centri attivi, ottenere un copolimero che corrisponde ad una distribuzione casuale delle unità monomeriche diverse [14, 16], oppure in altri casi una successione (polimeri a blocchi), di lunghe sequenze, costituite da unità monomeriche di un tipo, alternate con lunghe sequenze di unità monomeriche dell'altro tipo [17, 18] (Tab. 4). Tali polimeri a blocchi erano noti da tempo, nel caso delle policondensazioni (ad esempio nei poliesteri). Noi abbiamo preparato dei copolimeri a blocchi per poliaddizione con processi ionici, nei casi in cui la durata dei processi di accrescimento, ossia la vita media di una singola macromolecola in accrescimento è abbastanza lunga. In tali casi, ad es. copolimeri etilene- α -olefine (ad es. propilene), sono state ottenute delle macromolecole a blocchi, aggiungendo al sistema catalitico alternativamente ciascuno dei monomeri e sottoponendo ad un processo di completa degasazione quella parte del monomero che non risulta polimerizzata alla fine di ciascuno dei singoli stadi successivi [17-19]. Mentre i copolimeri *random* sono in generale amorfi, quelli a blocchi possono presentare, se i singoli blocchi di entrambi i tipi sono sufficientemente lunghi, entrambi le cristallinità dei due omopolimeri.

TABELLA 4 - Copolimeri etilene-propilene.

<p><i>A blocchi</i> (50 : 50)</p> $(C_2 \dots C_2)_n - (C_3 \dots C_3)_n - (C_2 \dots C_2)_n - (C_3 \dots C_3)_n$ <p>cristallinità per polietilene lineare e per polipropilene isotattico per $2n > 20$</p>
<p><i>A distribuzione casuale</i> (50 : 50)</p> $C_2C_2C_3C_2C_2C_3C_3C_2C_3C_2C_3C_3C_2C_2C_3C_3C_2C_3$ <p>amorfo</p>

Un altro interessante tipo di copolimeri cristallini è stato ottenuto per polimerizzazione alternata di monomeri diversi: ad es. nella copolimerizzazione dell'etilene con *cis*-butene-2 o con ciclopentene [20, 21]:



Tali copolimeri alternati sono stati ottenuti con i catalizzatori capaci di omopolimerizzare uno solo dei monomeri (etilene) e non l'altro, che però può copolimerizzare in presenza del primo. In tali casi, la catena in accrescimento, avente come unità monomerica terminale (legata al catalizzatore) una unità etilenica, può aggiungere l'uno o l'altro dei monomeri con una velocità relativa corrispondente al rapporto delle rispettive reattività, mentre una unità monomerica terminale corrispondente all'altro monomero può aggiungere soltanto etilene. In questi casi è possibile ottenere copolimeri contenenti il secondo comonomero entro una percentuale compresa tra 0 e 50 % in moli.

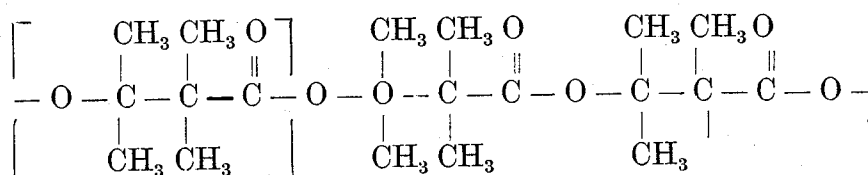
Nel caso che si operi con un forte eccesso del secondo comonomero (ad es. con tale comonomero liquido, ma con bassissime pressioni parziali di etilene) è possibile ottenere dei polimeri a composizione di circa 50 %-50 % (in moli), i quali risultano cristallini a differenza dei copolimeri isomeri della stessa composizione che si avrebbero nel caso di una copolimerizzazione *random* o alternata non stereospecifica, che risultano amorfi (Tab. 5).

TABELLA 5 - Cristallinità di copolimeri etilene-cis-butene-2.

Composizione % in moli del copolimero		Tipo di cristallinità
<i>cis</i> butene-2	etilene	
12	88	Cristallinità da politene (a)
38	62	Cristallinità da politene (b)
41	59	Cristallinità da copolimero (a)
		Cristallinità da politene (tracce) (b)
50	50	Cristallinità da copolimero (a)
		Amorfo (b)

(a) copolimerizzazione stereospecifica.
(b) copolimerizzazione non stereospecifica.

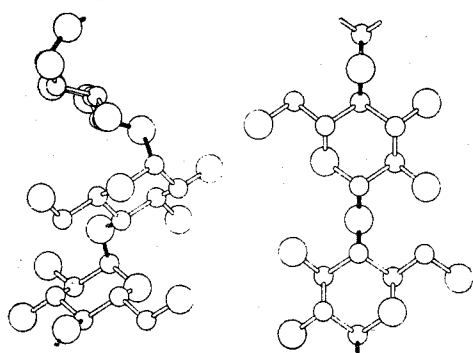
Copolimeri alternati sono stati ottenuti anche nel caso della polimerizzazione del dimetilchetene con aldeidi o chetoni con impiego di catalizzatori che non polimerizzano aldeidi o chetoni da soli [20, 22]. Qui di seguito è rappresentata la catena del copolimero alternato cristallino acetone-dimetilchetene, che possiede struttura poliesteri:



Questi, a differenza dei più noti polimeri poliesteri, che sono ottenuti per policondensazione, sono stati da noi preparati per poliaddizione.

4 - Fenomeni di stereoisomeria.

Sebbene fenomeni di isomeria geometrica fossero già noti in natura, nel campo delle macromolecole naturali (la gomma naturale, la guttaperca, che sono polimeri dell'isoprene rispettivamente a concatenamento 1,4 cis ed 1,4 trans) e macromolecole corri-



<I> <II>
 FIG. 1 - Conformazione delle catene del:
 <I> poli- β -D (+) glucopiranosio (amido)
 <II> poli- α -D (+) glucopiranosio (cellulosa).

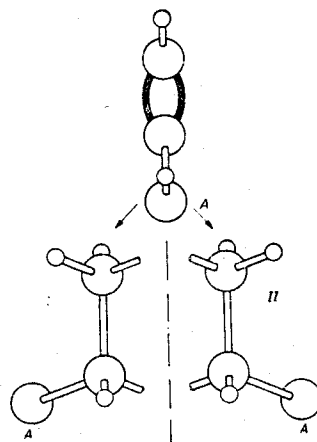


FIG. 2 - Unità monomeriche enantiomorfe derivanti da un monomero vinilico.

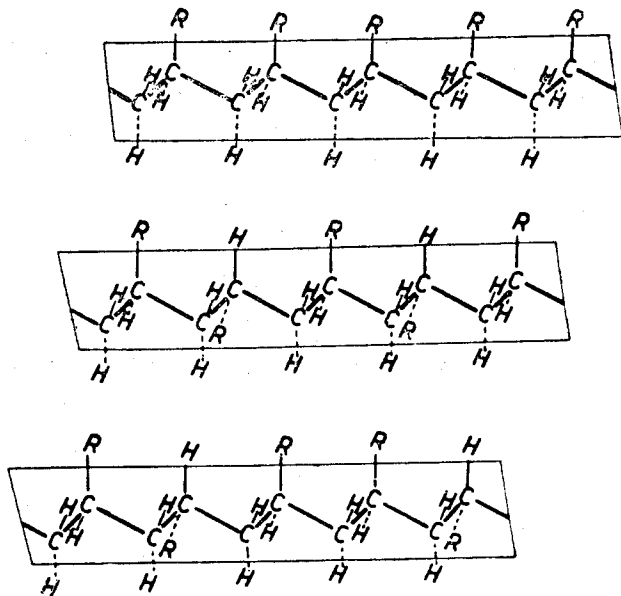


FIG. 3 - Conformazione di catene, supposte stese su un piano, di polimeri lineari testa coda di alfa-olefine.
 Dall'alto verso il basso: isotattico, sindiotattico, atattico.

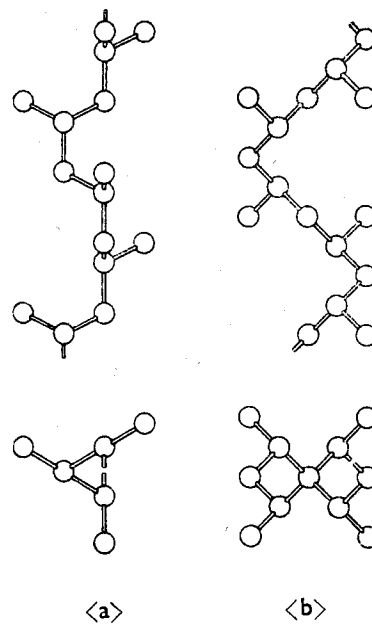


FIG. 4 - Conformazione delle catene di polipropilene stereoregolari allo stato cristallino: <a> isotattico, sindiotattico.

spondenti a stereoisomeria di natura ottica fossero presentati da certi polisaccaridi (ad es. la cellulosa e l'amido, rispettivamente polimeri del α -D(+)-glucopiranosio e del β -D(+)-glucopiranosio) (Fig. 1), ciò nondimeno solo dopo la scoperta dei processi di

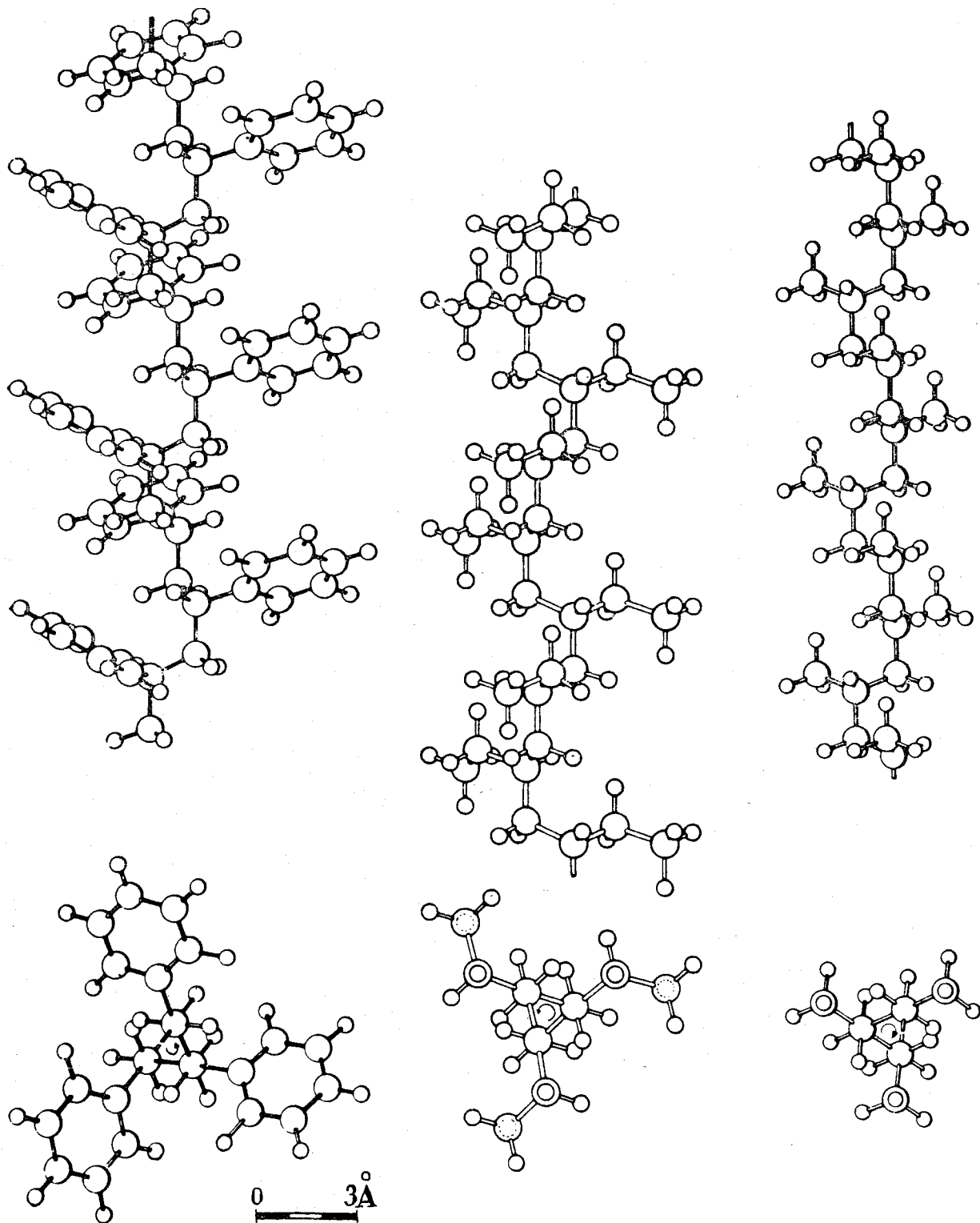


FIG. 5 - Conformazione allo stato cristallino delle catene di polimeri isotattici, da sinistra verso destra: polistirolo, poli-alfa-butene, polipropilene.

polimerizzazione stereospecifica, la sintesi di macromolecole stereoordinate ha assunto una notevole importanza pratica.

I primi polimeri cristallini aventi struttura stereoordinata sono stati ottenuti nel nostro laboratorio all'inizio del 1954, per polimerizzazione stereospecifica delle alfaolefine [23, 24].

Come risulta dalla Fig. 2, nella polimerizzazione di una alfa-olefina si ottengono delle unità monomeriche che con-

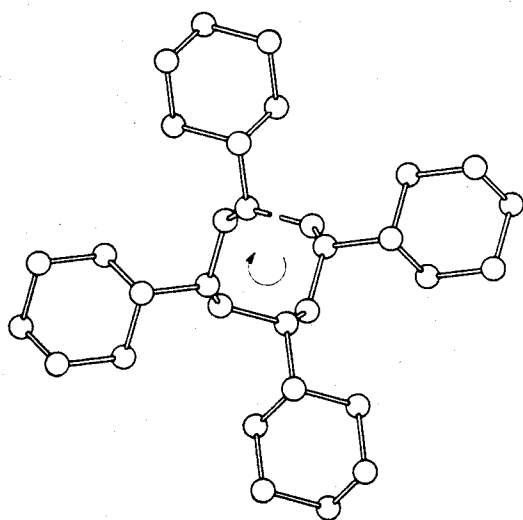
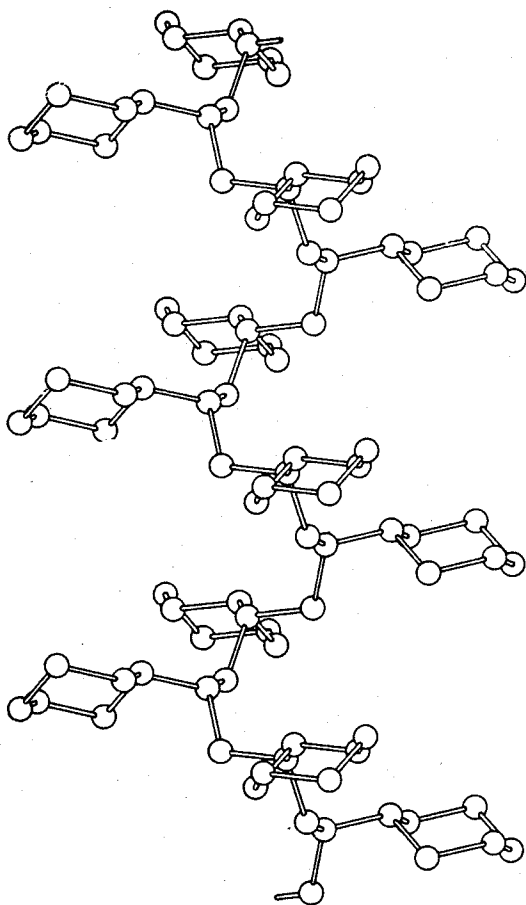


Fig. 6 - Conformazione allo stato cristallino della catena del polivinil-cicloesano isotattico.

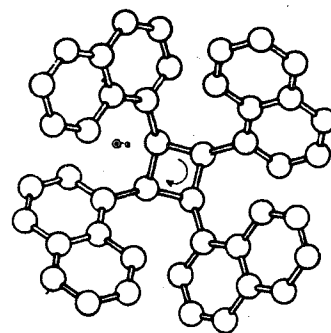
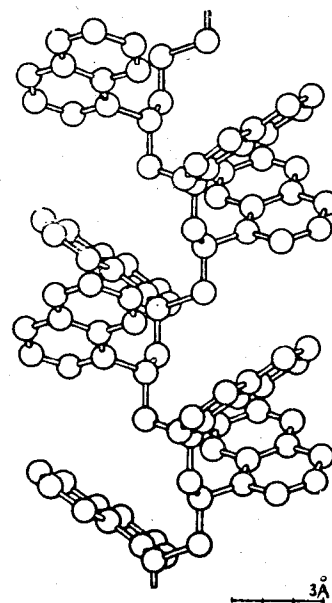


Fig. 7 - Conformazione allo stato cristallino della poli alfa-vinilnaftalina isotattica.

tengono un atomo di carbonio terziario e che possono perciò presentare dei fenomeni di stereoisomeria che i chimici organici sono abituati a considerare di tipo ottico.

Infatti a causa della presenza di un atomo di carbonio asimmetrico, perché legato a 4 gruppi generalmente diver-

si, ogni unità monomerica può assumere 2 configurazioni enantiomorfe, l'una immagine speculare dell'altra.

In Fig. 3 sono rappresentate le catene di polimeri lineari testa-coda di una alfa-olefina, supponendo che le catene principali vengano arbitrariamente stese zig-zag su un piano.

Come si vede dalla figura, a seconda che il sostituente R sia sempre da un lato del piano o alternativamente sopra o sotto il piano sul quale si è supposto stesa la catena principale, oppure sia disposto in modo casuale, si hanno 3 isomeri diversi ai quali abbiamo dato il nome di isotattico, sindiotattico e atattico. Tutti e 3 questi stereoisomeri sono stati da noi ottenuti; nel caso del polipropilene, i primi due sono cristallini alla temperatura ambiente, l'altro è sempre amorfo.

In Fig. 4 sono rappresentate le conformazioni che la catena isotattica e sindiotattica assumono nei cristalli nel caso del polipropilene [25-28]. Numerosi polimeri isotattici sono stati da noi sintetizzati, sia nel caso di monomeri idrocarburici che in quello di monomeri vinilici non idrocarburici. Nelle Fig. 5-8 sono presentate catene di alcuni di essi. Nella Tab. 6 sono riportate le caratteristiche delle eliche che descrivono le conformazioni assunte allo stato cristallino da alcuni polimeri tattici [26].

Nel caso delle alfa-olefine, polimeri isotattici aventi elevata purezza sterica sono stati da noi ottenuti con alte rese con l'impiego di catalizzatori eterogenei, costituiti da un alogenuro di un metallo di transizione a valenza inferiore alla massima, che presenta un reticolo a strati (quale ad es. ciascuna delle 3 modificazioni violette del $TiCl_3$ e da altri alogenuri trivalenti di metalli di transizione, quale il vanadio [29-32] in presenza di composti metallorganici). Tali catalizzatori agiscono in modo stereospecifico in presenza di certi metallo-alchili, che vengono adsorbiti superficialmente dai cristallini dell'alogenuro di metallo di transizione [33-34].

Noi abbiamo attribuito l'attività di questi catalizzatori alla presenza di centri attivi, costituiti da complessi superficiali prodotti da un adsorbimento epitattico di una molecola di un metallo alchile o di un alogenuro di metallo-alchile sui bordi degli strati presenti nei cristalli, Fig. 9 [33-34]. Ciò è stato confermato dallo studio delle relazioni tra attività e struttura del $TiCl_3$ [30-31] e mediante la determinazione del numero di centri attivi in base a misure cinetiche e misure radiochimiche effettuate operando con metallo-alchili radioattivi [17, 35, 36].

Questo argomento verrà sviluppato più dettagliatamente nella lezione che terrà uno dei miei collaboratori, il prof. Italo Pasquon.

Mentre la sintesi di polimeri isotattici di alfa-olefine richiede un supporto catalitico cristallino, ciò non si verifica necessariamente nel caso della sintesi di polimeri i

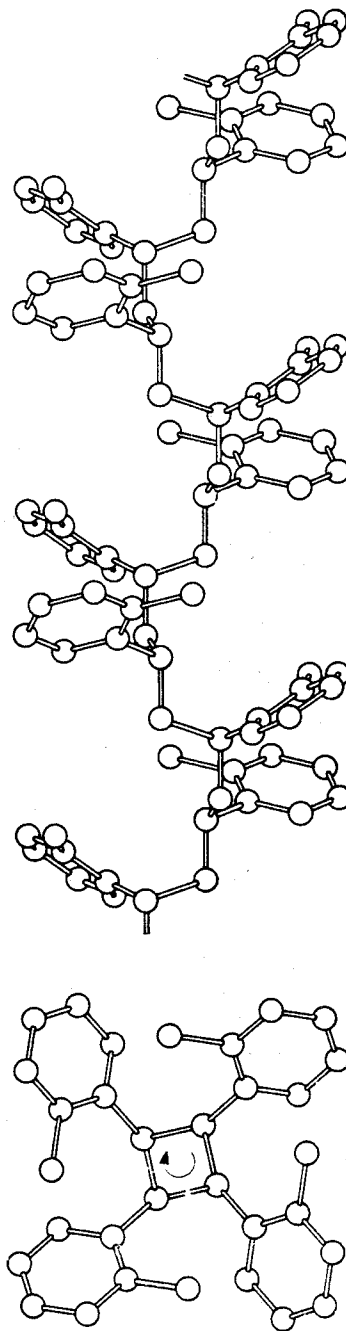


FIG. 8 - Conformazione allo stato cristallino del poli o.metilstirolo iso-tattico.

sindiotattici. Anzi, in molti casi, la formazione della struttura sindiotattica è favorita dall'assenza di un supporto cristallino nel catalizzatore, o se si è in presenza di questo, dalla presenza di metallo-alchili meno facilmente adsorbiti dal supporto solido del catalizzatore.

TABELLA 6 - *Caratteristiche delle eliche delle catene di polimeri tattici allo stato cristallino* [27].

Polimero	Tipo di elica	Periodo di identità dell'elica A
Polipropilene	3_1-3_2	6,50
Poli- α -butene [1]	»	6,50
Polistirolo	»	6,60
Poli-5-metil- esene 1	»	6,50
Poli-5-metil-eptene 1	»	6,40
Poli-o-fluorostirolo	»	6,60
Poli-vinil-metil etere	»	6,50
Poli-vinil isobutil etere	»	6,50
Poli vinil cicloesano	4_1-4_3	6,50
Poli-3-metil-butene 1	»	6,84
Poli- α -vinil naftalina	»	8,10
Poli-o-metil stirolo	»	8,10
Poli-2,5-dimetil stirolo	»	8,10
Poli acetaldeide	»	4,80
Pèli propion-aldeide	»	4,80
Poli n-butiraldeide	»	4,80
Poli-4-metil pentene 1	7_2-7_5	13,85
Poli-4-metil esene 1	»	14,00
Poli-m-metil stirolo	11_3-11_8	21,74

Polimeri sindiotattici del propilene si formano anche con catalizzatori solubili [37].

Anche nella polimerizzazione radicalica di certi monomeri (quale il metacrilato di metile) prevale la formazione di un concatenamento sindiotattico, in particolare

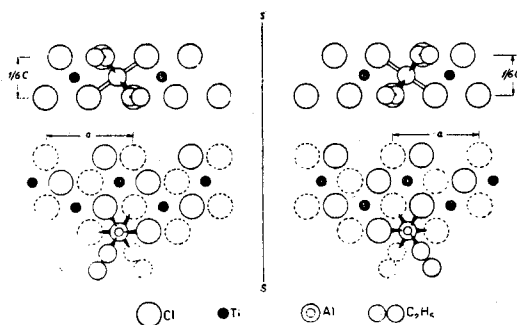


FIG. 9 - Centri attivi enantiomorfi derivanti dall'adsorbimento di $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sul bordo di un cristallo di TiCl_3 violetto ($a = 6,12 \text{ \AA}$; $c = 17,50 \text{ \AA}$).

quando si opera a bassa temperatura [38]. Polimeri isotattici e sindiotattici sono stati anche ottenuti nella polimerizzazione delle diolefine, quando si ha un concatenamento di tipo 1, 2 o 3, 4, nel caso delle diolefine coniugate (Fig. 10-12) [14, 39, 40].

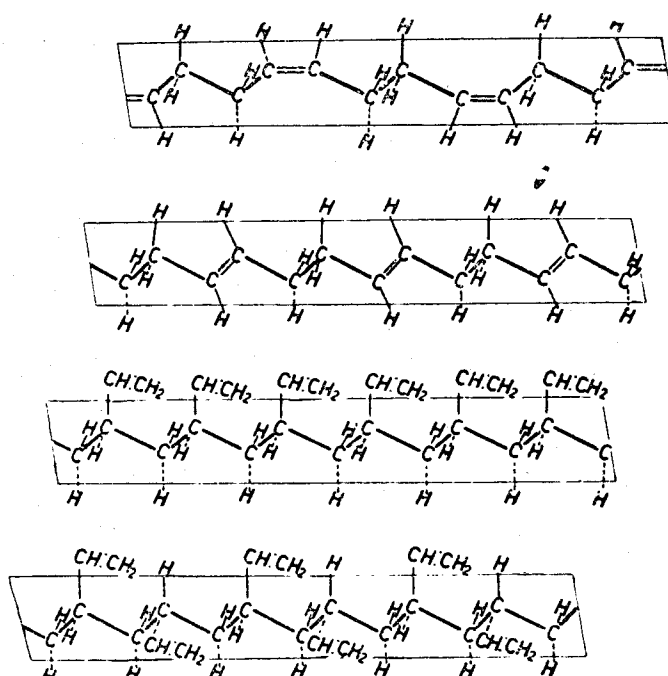


FIG. 10 - Conformazione delle catene dei polibutadieni stereocoordinati, supposte stese in un piano. Dall'alto verso il basso:

polibutadiene 1,4 *cis*
polibutadiene 1,4 *trans*

polibutadiene 1,2 isotattico
polibutadiene 1,2 sindiotattico

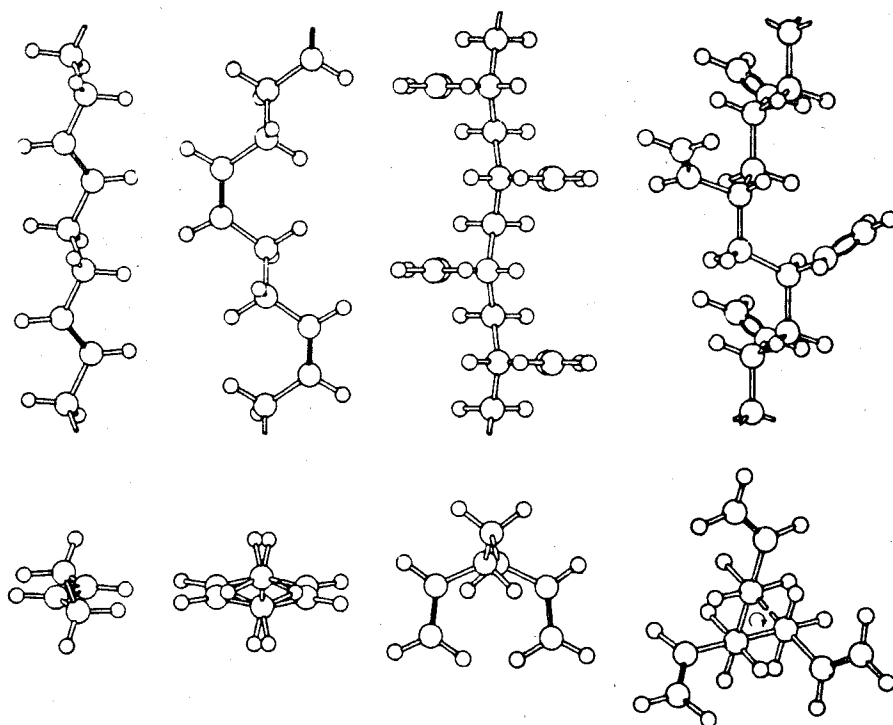


FIG. 11 - Conformazione delle catene dei polibutadieni stereoregolari nei cristalli. Da sinistra verso destra: 1,4 *trans*; 1,4 *cis*; 1,2 sindiotattico; 1,2 isotattico.

Come abbiamo già accennato, vi è nel campo macromolecolare un'altra possibilità di stereoisomeria di tipo geometrico che si presenta nella polimerizzazione delle diolfine coniugate con concatenamento 1,4 e che è già nota in natura, nel caso della gomma naturale e della guttaperca.

Nella polimerizzazione del butadiene ci è stato possibile preparare per sintesi tutti e 4 gli stereoisomeri possibili, che differiscono notevolmente nelle proprietà fisiche, in particolare nella loro temperatura di fusione. Di essi solo i polimeri atattici, e quelli a concatenamento 1,4 *cis* sono delle gomme a temperatura ambiente, ma solo queste ultime possiedono proprietà elastomeriche pregiate, che dipendono dalla purezza ste-

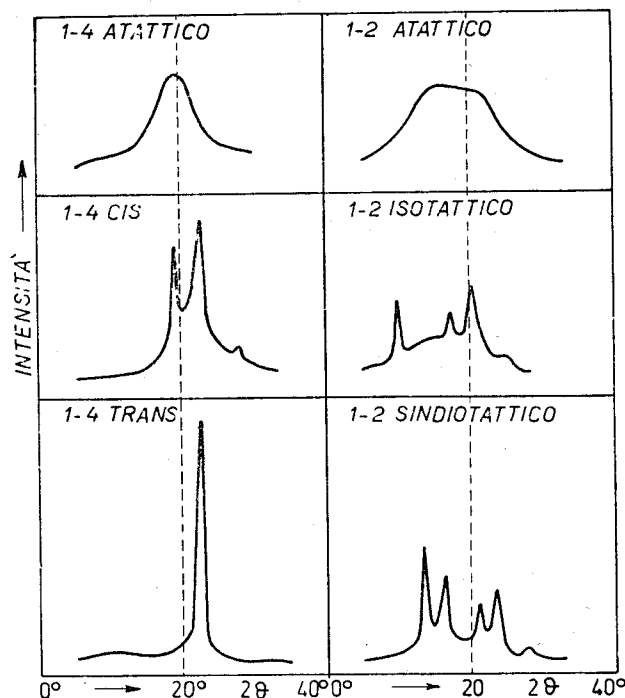


FIG. 12 - Spettri registrati ai raggi X degli stereoisomeri cristallini del polibutadiene ($\text{CuK}\alpha$).

rica. I polimeri ottenuti nel nostro laboratorio e nell'Istituto Donegani di Novara aventi un titolo in unità monomeriche 1,4 *cis* superiore al 97-98 %, presentano la proprietà di cristallizzare sotto stiro a temperatura ambiente e anche superiore, e posseggono, a differenza dei poli butadieni a titolo inferiore, elevati carichi di rottura a trazione nei prodotti vulcanizzati anche in assenza di cariche rinforzanti. Essi presentano, da questo punto di vista, proprietà analoghe a quelle della gomma naturale, che presenta una purezza sterica in unità isopreniche 1,4 *cis* del 97-98 % [42].

I polimeri atattici a concatenamento 1,4 sono amorfi e presentano buone proprietà elastomeriche soltanto nei prodotti vulcanizzati in presenza di cariche rinforzanti (nerofumo).

Interessanti e più complessi fenomeni di stereoisomeria si osservano nella polimerizzazione dei butadieni sostituiti in posizione 1 o in entrambe le posizioni 1 e 4. In tali casi, la polimerizzazione con concatenamento 1,4 fornisce delle macromolecole lineari che possono presentare più centri di stereoisomeria.

Oltre alla possibilità di isomeri *cis* e *trans* dovuta ai doppi legami interni nella catena principale, esistono dei fenomeni di isomeria ottica dovuta alla presenza di atomi di C asimmetrici nella catena principale [20] (Fig. 13).

Nella Fig. 14 sono rappresentati alcuni esempi di polimeri stereoregolari di butadieni 1-sostituiti. Dall'1-metil-butadiene sono stati ottenuti dei polibutadieni contenenti unità monomeriche con concatenamento 1,4 *trans* aventi struttura isotattica [43] e polimeri a concatenamento 1,4 *cis* aventi struttura sindiotattica [44]. Entrambi sono

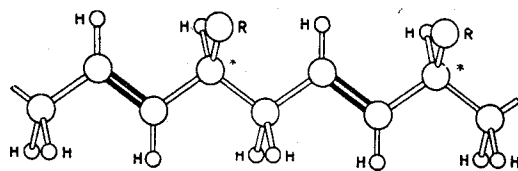


FIG. 13 - Porzione di catena di un poli 1,3-pentadiene a concatenamento 1,4-*trans*-isotattico. Gli atomi di C indicati con un asterisco sono asimmetrici.

cristallini; il secondo, rispetto al primo, presenta migliori proprietà elastomeriche allo stato vulcanizzato.

Noi abbiamo proposto alla Commissione per la nomenclatura dei polimeri stereoregolari costituita presso la Commissione delle Macromolecole della IUPAC, la denominazione di polimeri politattici per quelli che contengono più centri di asimmetria [45].

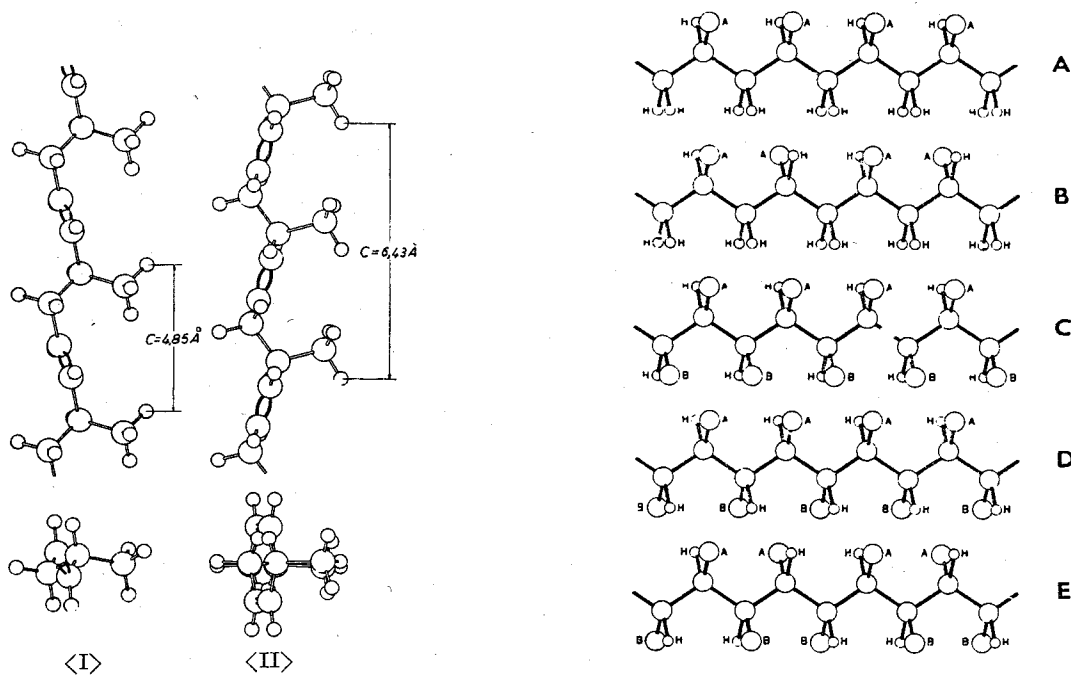


FIG. 14 - Conformazione delle catene di poli 1,3-pentadieni stereoregolari allo stato cristallino.

- <I> - poli 1,4 *trans*-isotattico,
- <II> - poli 1,4 *cis*-sindiotattico.

FIG. 15 - Conformazione delle catene supposte stese in un piano di polimeri stereoregolari di monomeri $\text{CH}=\text{CHA}$ e $\text{CHA}=\text{CHB}$:

- <A> - isotattico, <D> - *eritro*-diisotattico,
- - sindiotattico, <E> - disindiotattico.
- <C> - *treo*-diisotattico, <E> - disindiotattico.

In Fig. 15 sono riportati i diversi possibili stereoisomeri che possono presentarsi nel caso che le unità monomeriche contengano due centri diversi di isomeria e siano derivanti da monomeri del tipo $(\text{CH}_2 = \text{CHA}$ e $\text{CHA} = \text{CHB})$. Oltre ai polimeri atattici, per uno o per entrambi i centri di asimmetria, si possono avere tre diversi tipi di stereoisomeri a seconda della posizione che posseggono i gruppi sostituenti come

indicato in figura nel caso che la catena principale sia supportata distesa a zig-zag su un piano [46].

Nel caso che venga usata la proiezione di Fischer, ben conosciuta dai chimici organici, i polimeri ditattici sono rappresentati come risulta dalla Fig. 16.

Polimeri diisotattici sono stati ottenuti da noi per polimerizzazione di monomeri ciclici o non ciclici contenenti un doppio legame interno ad es. gli alchenil eteri [46] (Fig. 17). I polimeri del benzofurano contengono due atomi di carbo-

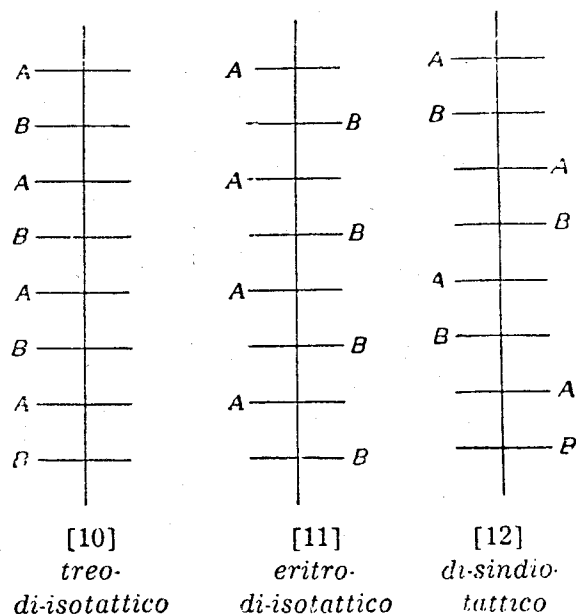


FIG. 16 - Rappresentazione secondo Fischer di catene di polimeri ditattici.

nio asimmetrici per unità monomerica e per essi si deve prevedere una struttura di tipo diisotattico [47]. Struttura ditattica è stata pure riscontrata per i copolimeri alternati cristallini etilene-cis-butene-2 [21].

Polimeri con tre centri di stereoisomeria per ogni unità monomerica sono stati ottenuti per polimerizzazione di butadieni bisostituiti quali l'acido sorbico ed i suoi derivati [20, 48, 49].

Per polimerizzazione dei sorbati alchilici sono stati ottenuti dei polimeri cristallini aventi struttura 1,4 *trans*, per

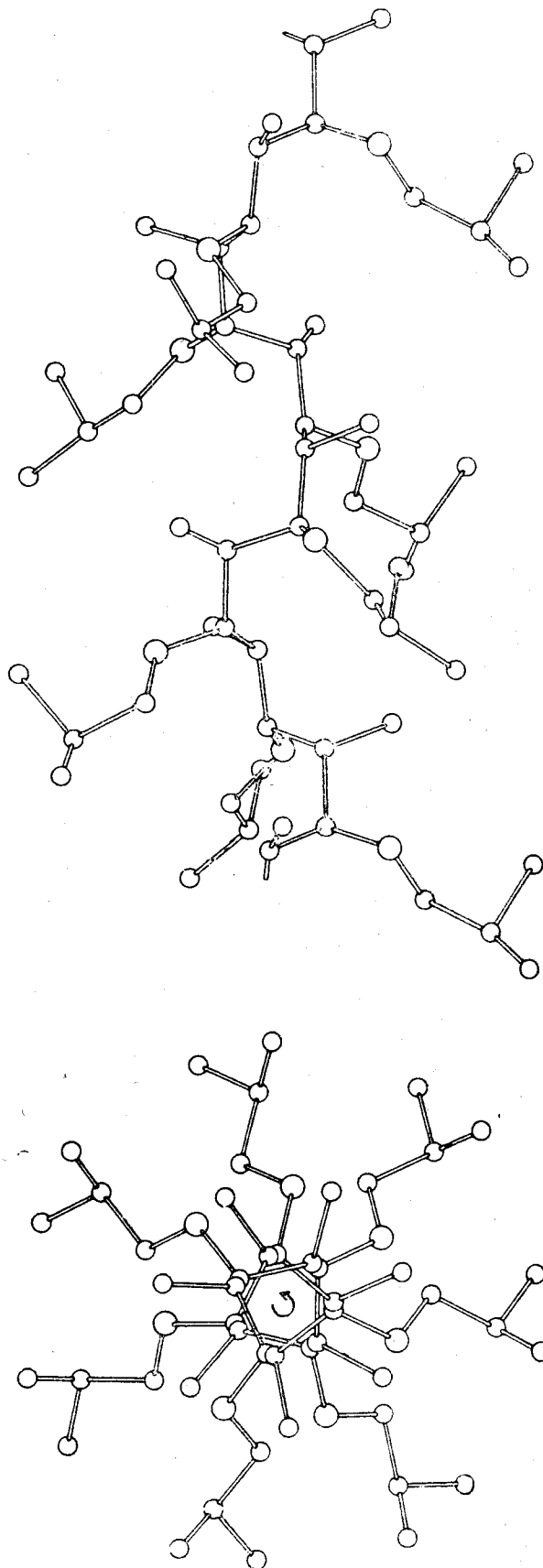


FIG. 17 - Conformazione della catena del poli-*trans* 1-metil-2-*iso*-butossi-etilene-*treo*-diisotattico allo stato cristallino.

quanto riguarda l'isomeria geometrica e aventi struttura isotattica per ciascuno dei due tipi di atomi di carbonio asimmetrici presenti (Fig. 18). I polimeri di sorbati alchilici sopra descritti sono perciò dei polimeri tritattici avendo due tassie di tipo ottico ed una di tipo geometrico (Fig. 19) [20, 48, 49].

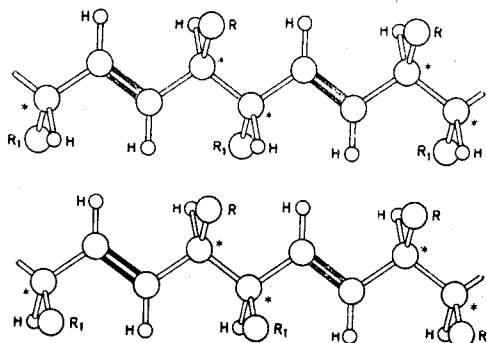


FIG. 18 - Porzioni di catene di polibutadieni 1,4 disostituiti a concatenamento, 1,4 *trans* :
 sopra: 1,4 *eritro* di-*iso-trans* tattico,
 sotto: 1,4 *treo*-di-*iso-trans* tattico.

Tra le numerose strutture isomeriche possibili, quella dei polimeri cristallini da noi ottenuti con l'impiego ad es. di litio alchili come catalizzatore risulta essere 1,4 *eritro*-di-*iso-trans*-tattica [20, 48, 49].

È da osservare che gran parte dei polimeri politattici sopra descritti, contengono

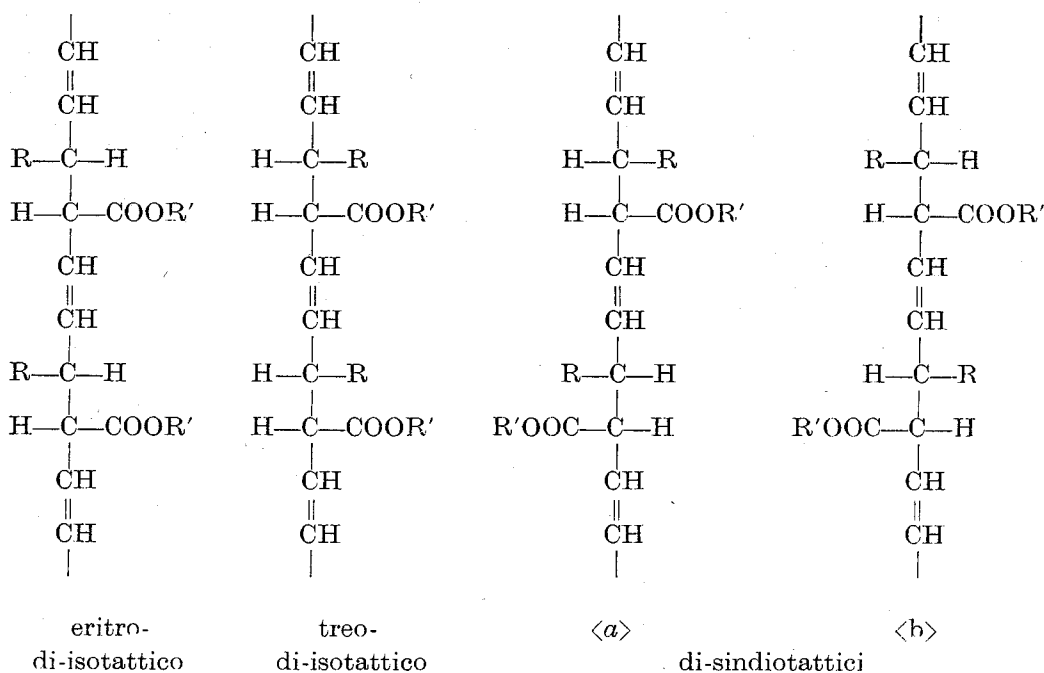


FIG. 19 - Rappresentazione secondo Fischer di polimeri stereoregolari di sorbati alchilici.

atomi di carbonio asimmetrici, la cui asimmetria deriva dalla diversa natura chimica dei gruppi immediatamente vicini. Ciò li differenzia notevolmente dai polimeri vinilici nei quali l'asimmetria degli atomi di carbonio terziari dipende soltanto dalla lunghezza o dalla configurazione dei 2 tronchi di catena ad essi legati, o dalle differenze di struttura

dei gruppi terminali, la cui influenza per una macromolecola ad altissimo peso molecolare è per lo più trascurabile.

Per tali ragioni una catena isotattica perfettamente regolare, supposta di lunghezza infinita, non contiene atomi di C asimmetrici. Come conseguenza di questa diversa struttura chimica, ci è stato possibile di ottenere, per sintesi asimmetrica, dei polimeri otticamente attivi partendo da monomeri che non lo sono, solo nel caso di polimeri almeno ditattici e non nel caso di polimeri vinilici isotattici (Tab. 7-8). [20, 47, 49].

TABELLA 7 - Polimerizzazione asimmetrica di esteri pentadienoici.

Monomero	Catalizzatore	$[\alpha]_D$ in CHCl_3
Metil-sorbato	(R) 2 metil-lutilio	- 7,95
Butil-sorbato	»	+ 3,3
Butil- β stiril-acrilato	»	+ 2,0
Metil- β vinil-acrilato	(-) mentil-etil-etero + litio butile	+ 7,2
Metil-sorbato	»	+ 6,4
Butil-sorbato	»	+ 8,4
Butil- β stiril-acrilato	»	+ 3,7

In una delle prossime lezioni verrà descritto più dettagliatamente da uno dei miei collaboratori, il dr. Farina, la sintesi asimmetrica di polimeri ed i tentativi fatti per la determinazione della configurazione assoluta; io mi limiterò qui a descrivere rapidamente i sistemi catalitici che ci hanno consentito di ottenere la sintesi asimmetrica.

TABELLA 8 - Polimeri ditattici.

Monomero	Formule del monomero e delle unità monomeriche corrispondenti
Esteri dell'acido β vinil-acrilico (o acido pentadienoico)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOR}$ $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{COOR}) - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{COOR}) -$
Esteri dell'acido sorbico (o acido 2,4-esadienoico)	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOR}$ $-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{COOR}) - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{COOR}) -$
Esteri dell'acido β stirilacrilico (o acido 5-fenil-pentadienoico)	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOR}$ $-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} = \text{CH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{COOR}) - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH} = \text{CH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{COOR}) -$ <p>(R = metil, butil)</p>
Gli atomi di carbonio asimmetrico sono segnati con un asterisco.	

Nel caso della polimerizzazione dei sorbati alchilici con catalizzatori anionici costituiti da litio-alchili, polimeri cristallini triisotattici e precisamente 1,4 trans, eritro di-isotattici, sono stati ottenuti usando come catalizzatore litio-etile od altri litio-alchili non aventi attività ottica.

Nel caso dell'impiego di catalizzatori otticamente attivi, la cui attività è dovuta alla presenza di un alchile asimmetrico, di per sé otticamente attivo, i polimeri cristallini ottenuti sono risultati anch'essi otticamente attivi e la loro attività ottica è risultata molto più alta di quanto potrebbe prevedersi nel caso che essa fosse dovuta alla presenza di un gruppo terminale otticamente attivo per ogni macromolecola [20, 50]. Ciò è stato confermato dalla determinazione del numero dei gruppi terminali, fatta impiegando catalizzatori contenenti alchili segnati con C radioattivo.

In questi casi l'attività ottica delle macromolecole potrebbe essere attribuita alla azione orientante del gruppo terminale asimmetrico sulla configurazione della prima unità monomerica all'atto della polimerizzazione, e sull'azione orientante di quest'ultima sull'unità monomerica successiva e così via.

La demolizione assidativa di questi polimeri, con formazione di acidi polivalenti otticamente attivi, conferma l'attività ottica delle singole unità monomeriche [50].

TABELLA 9 - Polimerizzazione asimmetrica del benzofurano.

Catalizzatore	Base di Lewis asimmetrica	Temperatura di polimerizzazione °C	$[\alpha]_D$ in benzolo
$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	(-) β -fenil-alanina	- 75	- 33,1
»	(+) β -fenil-alanina	- 75	+ 13,1
»	(+) 10-acido canfosulfonico	- 75	- 3,8
»	(+) tetrametilammonio 10-canfor-sulfonato	- 75	- 2,4
»	(-) brucina	- 100	+ 2,8
AlCl_3	(-) β -fenil-alanina	- 75	- 28,5

Successivamente la sintesi asimmetrica è stata realizzata impiegando come catalizzatore litio-alchili non contenenti alchili otticamente attivi, che sono stati complessati con basi di Lewis otticamente attive [51].

In questo caso il gruppo terminale proveniente dal catalizzatore non presenta attività ottica, e perciò una configurazione sterica preferenziale delle unità monomeriche deve essere attribuita alla presenza nella polimerizzazione ionica, di un controione otticamente attivo che non viene consumato durante la polimerizzazione stessa.

I gruppi otticamente attivi della base di Lewis non risultano in questo caso legati alla catena polimerica. In questo caso non si tratta di sintesi asimmetrica assoluta in quanto essa ha luogo con l'impiego di un catalizzatore già otticamente attivo. Cionon-dimeno questa induzione a distanza della base di Lewis otticamente attiva, che non partecipa direttamente alla reazione di polimerizzazione ma che è complessata ad uno ione metallico, che agisce di per sé cataliticamente, rappresenta un fatto di notevole importanza teorica, anche per le eventuali estrapolazioni nel campo della chimica biologica, ad es. in sintesi asimmetriche che potrebbero essere promosse da enzimi agenti cataliticamente con un meccanismo di natura ionica. Sintesi asimmetriche di polimeri sono state ottenute da noi anche con catalizzatori agenti con meccanismo cationico, ad es. con alogenuri di Al complessati con basi di Lewis otticamente attive (Tab. 9) [20, 47].

Nel caso, ad es. del benzofurano (Fig. 20), sono stati ottenuti dei polimeri amorfi otticamente attivi [20, 47]. In questo caso, la regolarità sterica del polimero non è dimostrata da una cristallinità del polimero stesso, come nella maggior parte dei polimeri isotattici, ma dalla sua attività ottica.

L'assenza di cristallinità in un polimero stereoregolare può essere dovuta a cause di natura sterica ed è stata riscontrata anche in certi polimeri vinilici di stiroli sostituiti, ottenuti con catalizzatori stereospecifici che forniscono polimeri cristallini con lo stirolo e con certi altri stiroli sostituiti [28].

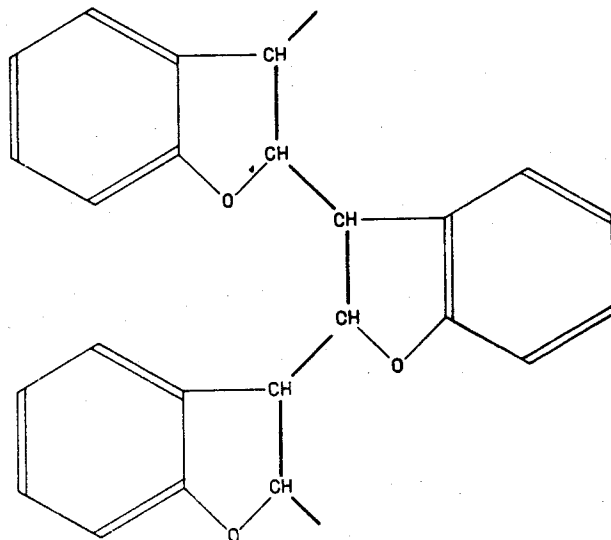


FIG. 20 - Porzione di catena del polibenzofurano otticamente attivo.

In questo caso la stereoregolarità del polimero amorfo è stata dimostrata dal fatto che tali polimeri divengono cristallini dopo idrogenazione, effettuata a bassa temperatura, del gruppo aromatico a gruppo cicloesano. Poiché non si può pensare che l'idrogenazione possa di per sé provocare una configurazione stereoregolare di atomi di C terziari, originariamente presenti nella catena principale in modo irregolare, ma tutt'al più possono conservare la configurazione pre-esistente, si deve concludere che il polimero era stereoregolare già prima dell'idrogenazione.

L'assenza di cristallinità è a nostro avviso dovuta a ragioni steriche; cioè, una conformazione regolare, ad es. spiralizzata, delle catene isotattiche darebbe luogo ad un impacchettamento tridimensionale, in eventuali cristalli, cui corrisponderebbe in ogni caso un cattivo riempimento dello spazio, peggiore di quello che si ha allo stato amorfo. Così, un eventuale passaggio dallo stato amorfo a quello cristallino darebbe luogo ad un aumento di energia libera, ed è perciò termodinamicamente sfavorito.

Nel caso del benzofurano, l'assenza di cristallinità potrebbe essere dovuta anche alla difficoltà che la catena principale assuma quella conformazione particolare richiesta per avere una struttura cristallina a causa degli impedimenti sterici che si oppongono alla rotazione dei legami C-C della catena principale.

Comunque la sintesi asimmetrica può considerarsi come un caso particolare e più avanzato della polimerizzazione stereospecifica. In molti dei casi ora accennati di polimerizzazione stereospecifica, effettuata in assenza di catalizzatori otticamente attivi,

la sintesi asimmetrica è limitata alle unità monomeriche di ogni singola catena isotattica o sequenze isotattiche, e non si ha attività ottica a causa delle compensazioni esterne dovute alla presenza in ugual proporzione di macromolecole enantiomorfe.

Nel caso della polimerizzazione stereospecifica dei monomeri sopra indicati, si deve ritenere che ogni singola molecola politattica sia otticamente attiva, mentre il polimero greggio non lo è, perché costituito da una miscela racemica di macromolecole enantiomorfe.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Cfr. ad es.: D. C. SMITH: in *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1161 (1956).
- [2] K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, & H. MARTIN: in *Angew. Chemie*, **67**, 426 (1955); *ibid.*, **67**, 547 (1955).
- [3] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA & M. PERALDO: in *Chimica e Industria*, **39**, 19 (1957).
- [4] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI & U. GIANNINI: « Complessi cristallizzabili contenenti titanio e alluminio cataliticamente attivi nella polimerizzazione dell'etilene », in *Convegno internazionale sulla chimica dei composti di coordinazione*, Roma, 1957, p. 612-620 (Roma, CNR, 1958).
- [5] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI & S. CESCA: in *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), **26**, 150 (1959).
- [6] D. S. BRESLOW, G. E. HULSE & A. S. MATLACK: in *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3760 (1957).
- [7] A. W. MEYER, R. R. HAMPTON & J. A. DAVIDSON: in *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2294 (1952).
- [8] J. L. BINDER: in *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1727 (1954).
- [9] A. A. MORTON, F. H. BOLTON, F. W. COLLINS & E. F. CLUFF: in *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2876 (1952).
- [10] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA, M. BINAGHI & M. PERALDO: in *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4742 (1960).
- [11] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA & M. BINAGHI: in *Makromol. Chemie*, **44-46**, 537 (1961).
- [12] H. STAUDINGER: in *Helv. Chim. Acta*, **8**, 306 (1925).
- [13] R. H. HASEK: Comunicazione privata.
- [14] Cfr. ad es.: G. NATTA: in *Experientia Supplementum*, **7**, 21 (1957).
- [15] Cfr. ad es.: G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI & G. PAJARO: in *Chimica e Industria*, **39**, 733 (1957).
- G. MAZZANTI, A. VALVASSORI & G. PAJARO: *ibid.*, **39**, 743 (1957); **39**, 825 (1957).
- G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI & G. SARTORI: *ibid.*, **40**, 717 (1958); **40**, 896 (1958).
- [16] G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI & D. FIUMANI: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 411 (1961).
- [17] G. NATTA, & I. PASQUON: in *Advances in Catalysis*, **11**, 1 (1959).
- [18] G. NATTA: in *J. Polymer Sci.*, **24**, 531 (1959).
- [19] G. BIER, A. GUMBOLDT & G. LEHMANN: in *Plastics Inst. Transactions*, **28**, N° 75 (1960).
- [20] G. NATTA: Conferenza pronunciata al Simposio Internaz. di Chimica Macromolecolare dell'IUPAC, (Montreal, Agosto 1961); in *Pure and Applied Chem.*, **4**, 363 (1962).
- [21] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI & A. ZAMBELLI: in *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3343 (1961).
- [22] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA & M. BINAGHI: in *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5511 (1960).
- [23] Cfr. ad es.: G. NATTA: Conferenza pronunciata al Simposio di Chimica Macromolecolare (Zurigo, Luglio 1955); in *Makromol. Chemie*, **16**, 213 (1955).
- [24] Cfr. ad es.: G. NATTA: in *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), **4**, 61 (1955).
- [25] G. NATTA & P. CORRADINI: in *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), **4**, 6 (1955).
- [26] Cfr. ad es.: G. NATTA *et al.*: « Research on crystalline synthetic high polymers with a sterical regular structure », in *Nuovo Cimento*, suppl. Vol. **15**. (1960).
- [27] G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO & A. ZAMBELLI: in *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), **28**, 539 (1960).
- [28] G. NATTA: in *Makromol. Chemie*, **35**, 93 (1960).
- [29] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI & P. LONGI: in *Gazz. chim. ital.*, **87**, 570 (1957).
- [30] G. NATTA: in *Chimica e industria*, **42**, 1207 (1960).
- [31] G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI & G. GATTI: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 387 (1961).

- [32] G. NATTA, P. CORRADINI & G. ALLEGRA: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 399 (1961).
- [33] G. NATTA: « Stereospecific polymerizations by means of coordinated anionic catalysis », in *Convegno internazionale sulla chimica dei composti di coordinazione, Roma, 1957*, p. 589-611 (Roma, CNR, 1958).
- [34] G. NATTA: in *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 52 (1959).
- [35] G. NATTA, G. PAJARO, I. PASQUON & V. STELLACCI: in *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8), **24**, 478 (1958).
- [36] G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO & E. GIACHETTI: in *Chimica e Industria*, **40**, 556 (1958).
- [37] G. NATTA, I. PASQUON & A. ZAMBELLI: in *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488, (1962).
- [38] T. G. FOX, B. S. GARRETT, W. E. GOODS, S. GRATAH, J. F. KINCAID, A. SPELL & J. D. DROUPE: in *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
- [39] Cfr. ad es.: G. NATTA: in *Angew. Chemie*, **68**, 393 (1956).
- [40] Cfr. ad es.: G. NATTA: Conferenza pronunciata al XXIX Congresso di Chimica Industriale (Parigi Novembre 1956); in *Chimie et Industrie*, **77**, 1009 (1957).
- [41] C. LONGIAVE, R. CASTELLI & G. F. CROCE: in *Chimica e Industria*, **43**, 625 (1961).
- [42] G. NATTA, G. CRESPI, G. GUZZETTA, S. LEGHISSA & F. SABBIONI: in *Rubber and Plastics Age*, **42**, 402 (1961).
- [43] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANNINI & F. CIAMPELLI: in *J. Polymer Sci.*, **51**, 463 (1961).
- [44] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI & G. ALLEGRA: in *Makromol. Chemie*, **51**, 229 (1962).
- [45] M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX & H. MARK: in *J. Polymer Sci.*, **56**, 153 (1962).
- [46] G. NATTA, M. FARINA & M. PERALDO: in *Chimica e Industria*, **42**, 255 (1960).
- [47] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO & G. BRESSAN: in *Makromol. Chemie*, **43**, 68 (1961).
- [48] G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI & P. GANIS: in *Chimica e Industria*, **42**, 1361 (1960).
- [49] G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI & M. PERALDO: in *Chimica e Industria*, **42**, 1363 (1960).
- [50] G. NATTA, M. FARINA & M. DONATI: in *Makromol. Chemie*, **43**, 251 (1961).
- [51] G. NATTA, M. FARINA: in *Rend. Accad. Naz. Lince* (8), in corso di stampa.