

684

~~478~~

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

**GIULIO NATTA**

**CENTRO NAZIONALE  
DI CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE**  
**Attività scientifica nel biennio 1961-62 e 1962-63**

ROMA  
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
1964

# **CENTRO NAZIONALE DI CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE**

## **Attività scientifica nel biennio 1961-62 e 1962-63**

**GIULIO NATTA**

Professore ordinario di chimica industriale - Politecnico di Milano  
Presidente del Consiglio Direttivo - Centro Naz. di Chimica delle Macromolecole (CNR)

### **1 - Premesse sulla struttura e sulle attività del Centro.**

#### **1.1 - Istituzione e organizzazione.**

Il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole è stato istituito con decreto del Presidente del CNR il 1° luglio 1961. La presente relazione si riferisce quindi al suo primo biennio di funzionamento.

Il Centro è articolato in 8 Sezioni. La direzione di queste è stata affidata a Professori universitari il cui nome era già noto nel campo della chimica macromolecolare. Questi sono: il prof. GIULIO NATTA per la *Sezione I* (Milano); il prof. ANTONIO NASINI<sup>(1)</sup> per la *Sezione II* (Torino); il prof. ALFONSO LIQUORI per la *Sezione III* (Napoli); il prof. PIERO PINO per la *Sezione IV* (Pisa); il prof. CORRADO ROSSI per la *Sezione V* (Genova); il prof. MARIO BACCAREDDA per la *Sezione VI* (Pisa); il prof. PAOLO CORRADINI per la *Sezione VII* (Napoli) ed il prof. SILVIO BEZZI per la *Sezione VIII* (Padova).

L'attività scientifica del Centro ha trovato così una larga base di partenza nel precedente lavoro scientifico italiano nel campo, lavoro che in qualche caso aveva già acquisito una risonanza internazionale di un carattere che può essere senz'altro definito eccezionale. Il lavoro del Centro ha potuto pertanto iniziare in laboratori in cui già operava un certo numero di persone qualificate ed in cui già era funzionante un'attrezzatura scientifica e tecnica specializzata.

Tutto ciò ha consentito al Centro, seppure nel suo primo biennio di esistenza e con dotazioni ancora relativamente limitate, di attuare un importante numero di ricerche e di svolgere diverse attività culturali di rilievo.

L'attività complessiva del Centro non è tuttavia da considerare come relativa ad un biennio di effettivo funzionamento, poiché diversi problemi hanno dovuto essere risolti in relazione al suo avviamento.

#### **1.2 - Personale di ricerca.**

Oltre a comprensibili problemi di ordine organizzativo ed amministrativo, vi è stato anche per esso l'impegno non indifferente della sollecita creazione di

<sup>(1)</sup> Il Prof. ANTONIO NASINI, nato a Padova l'8 febbraio 1898 è deceduto a Torino il 21 gennaio 1963.

un primo adeguato quadro di personale di ricerca, che ha potuto comprendere alcune delle persone che già collaboravano con i laboratori universitari, ma che ha dovuto includere anche vari elementi nuovi.

Il vivo interesse di giovani elementi ad inserirsi nel gruppo di ricerca già preesistente ha consentito, al termine dell'anno 1961-62, di portare il numero

adatti, ma per puro equilibrio di condizioni economiche, sia nel rapporto di spesa tra funzionamento e personale, rimasto relativamente basso, sia nel livello degli stipendi a contratto, resi relativamente rigidi da uno stretto collegamento tra cifra di stipendio e qualifica e giudicati talvolta, specie negli ultimi tempi, non del tutto adeguati alle condizioni di vita nei maggiori centri.

TABELLA 1 - *Personale di ricerca del Centro Naz. di Chimica delle Macromolecole.*

SEZIONI	Ricercatori	Aiutanti di Laboratorio	Tecnici di Laboratorio	TOTALI
I - Milano . . . . .	11	4	—	15
II - Torino . . . . .	3	2	—	5
III - Napoli . . . . .	9	—	4	13
IV - Pisa . . . . .	4	2	—	6
V - Genova . . . . .	3	3	1	7
VI - Pisa . . . . .	4	5	1	10
VII - Napoli . . . . .	4	2	1	7
VIII - Padova . . . . .	7	2	9	18
TOTALI . . . . .	45	20	16	81

di *personale di ricerca* a contratto a 81 elementi, ripartiti come indicato nella Tab. 1.

### 1.3 - Finanziamento.

La *dotazione*, complessivamente di 200 milioni al primo anno (55 per personale e 145 per funzionamento e borse di studio), è stata aumentata al secondo anno a 275 milioni (119,7 per personale e 155,3 per funzionamento e borse di studio). Nonostante l'aumento di dotazione al secondo anno, non è stato ancora possibile l'allargamento desiderato dei quadri e ciò non per carenza di elementi

### 1.4 - Attività di ricerca.

Nonostante queste difficoltà, di cui gli organi direttivi tengono in continua ed attenta considerazione le cause, la attività del Centro ha potuto raggiungere nel primo biennio un consuntivo da giudicare particolarmente soddisfacente in relazione ai nuovi mezzi di lavoro acquisiti.

I primi contatti tra i ricercatori del Centro ed i più vicini collaboratori dell'ambiente universitario hanno praticamente avuto inizio, in sede scientifica, a Villa Monastero, a Varenna, dal 18 al 30 settembre 1961, in occasione del *Corso Estivo di Chimica Macromolecola-*

re, organizzato dalla Sezione I del Centro per iniziativa e con finanziamento del Comitato Nazionale per la Chimica (CNR).

In tale primo incontro hanno iniziato a profilarsi le più utili competenze specifiche ed i programmi giudicati di maggior convenienza per gruppi di ricercatori. Attraverso questi e successivi incontri è prevalsa la sensazione che, almeno in un primo periodo di funzionamento, il Centro dovesse sviluppare in maggior grado un certo numero di ricerche già intraprese e di collaudata importanza anche in rapporto ai risultati ed alle attività di ricerca note sul piano internazionale, senza doversi in alcun modo avventurare in nuovi campi di lavoro per i quali sarebbero stati necessari bilanci preventivi di particolare impegno, privi dell'opportuno grado di sicurezza nell'entità della contropartita in un regime di oculata economia della ricerca.

In altre parole, le ricerche già in atto nella scuola italiana nel campo della chimica macromolecolare erano motivo di soddisfazione perché sicuramente all'avanguardia e già doviziose di risultati apprezzati, per cui come migliore indirizzo del Centro si presentava quello di un deciso potenziamento degli sforzi in atto, senz'altro associato alla massima garanzia di risultato.

È tuttavia da notare che tale linea di condotta, benché giudicabile ottima in relazione alle condizioni iniziali, non è stata scevra da sacrificio, in quanto le attuali dotazioni finanziarie hanno consentito in maggior grado lo sviluppo degli studi relativi agli alti polimeri sintetici, già avviati ad alto livello dalla scuola italiana, specie con riguardo alle sintesi aventi carattere stereospecifico, ma hanno consentito solamente un li-

mitato riguardo ai programmi, pure di notevole importanza, relativi allo studio di polimeri naturali o di particolare interesse biologico. Questi occupano infatti oggi un importante posto non solo nella biologia molecolare, ma anche e soprattutto nel dominio complessivo della chimica macromolecolare. E ciò nonostante che presso alcune delle Sezioni del Centro vi sia già in tradizione ed in atto un tale tipo di lavoro, che già presenta potenzialmente notevoli possibilità di sviluppo.

#### 1.5 - Programma generale di ricerca.

Tenuti in conto tutti questi fattori, il *Consiglio Direttivo Scientifico* del Centro, composto dai direttori delle otto Sezioni, sotto la presidenza del prof. GIULIO NATTA, in una serie di sedute ha discusso e portato a termine un primo programma generale del Centro, nel quale le ricerche sono state classificate secondo tre capitoli corrispondenti, per contenuto, alle tre direzioni principali nelle quali può essere articolata la chimica macromolecolare e cioè: *sintesi delle macromolecole, trasformazione chimica delle macromolecole, caratterizzazione e studio delle proprietà dei composti ad alto peso molecolare.*

In tal modo sono state definite le seguenti tre *classi di ricerca* per il Centro:

- <1> Meccanismo dei processi di formazione di macromolecole (con particolare attenzione per le sintesi aventi carattere stereospecifico);
- <2> Trasformazioni chimiche di macromolecole;
- <3> Struttura e proprietà di sostanze macromolecolari (con particolare at-

tenzione per i problemi attinenti la conformazione macromolecolare e la cristallinità).

### 1.6 - Pubblicazioni.

Nel biennio in considerazione sono stati pubblicati complessivamente oltre 150 lavori ed altri 80 lavori risultavano in corso di pubblicazione al termine del periodo.

Il contenuto di tali lavori sarà brevemente riassunto nel successivo paragrafo 2, mantenendo la suddivisione sopra riportata a ripartizione del programma generale del Centro.

Il personale che si è interessato alle ricerche è stato, numericamente, quello indicato nella Tab. 2.

I nominativi di queste persone e le ricerche a cui hanno partecipato possono essere essenzialmente reperite nell'elenco delle pubblicazioni, al quale è dedicato il paragrafo 3, che termina con la Tab. 3 in cui sono riepilogati i dati numerici distinti per Sezioni.

### 1.7 - Attività varie.

Oltre alla partecipazione — attiva o passiva — a Congressi o simili manifestazioni, alla quale è dedicato il paragrafo 4, nell'attività del Centro è da annoverare l'organizzazione di numerosi Seminari ed altre iniziative culturali, il cui elenco è riportato nel paragrafo 5.

## 2 - Relazione sulle attività di ricerca del Centro.

### 2.1 - Meccanismo dei processi di formazione di macromolecole.

#### 2.1.1 - Polimerizzazione stereospecifica di monomeri diversi.

Un primo complesso di lavori riguarda la polimerizzazione stereospecifica di monomeri diversi ed è stato effettuato presso la Sezione I.

Precedenti lavori sulla polimerizzazione stereospecifica del propilene a polimero isotattico, mediante catalizzatori

TABELLA 2 - Personale di ricerca nel quadro del Centro Naz. di Chimica delle Macromolecole.

SEZIONI	Personale CNR		Borse di studio	Personale degli Istituti	TOTALI
	laureato	non laureato			
I - Milano . . . . .	11	4	7	43	65
II - Torino . . . . .	3	2	1	5	11
III - Napoli . . . . .	9	4	3	9	25
IV - Pisa . . . . .	5	3	—	6	14
V - Genova . . . . .	3	4	—	6	13
VI - Pisa . . . . .	4	6	—	6	16
VII - Napoli . . . . .	4	3	—	6	13
VIII - Padova . . . . .	7	11	2	18	38
TOTALI . . . . .	46	37	13	99	195

eterogenei da  $TiCl_3$ , violetto e composti metallorganici dell'Al, sono stati continuati allo scopo di chiarire i fattori che determinano l'attività e la stereospecificità della catalisi. In particolare è stato, in un caso, esaminato lo stadio d'inizio dell'accrescimento della catena mediante variazione sistematica della pressione parziale del propilene. I risultati consentono di precisare che la velocità di addizione della prima unità monomerica sul legame metallorganico del complesso catalitico deve essere inferiore di alcune decine di volte a quella di addizione delle successive unità.

Diverse interessanti precisazioni hanno potuto essere fatte anche circa la natura dei centri attivi catalitici, usando diversi composti metallorganici dell'Al previamente complessati con basi di Lewis o composti diversi. Si osserva, così che, anche se l'attività può variare, per formazione di quantità diverse di centri attivi catalitici, la stereospecificità è dipendente dalla natura non dell'agente complessante, ma del composto metallorganico, il quale agisce nella sua forma monomerica libera, che si trova sempre presente in equilibrio col complesso di partenza ed è la sola responsabile della formazione dei centri attivi stereospecifici.

Un altro lavoro concerne la *polimerizzazione stereospecifica del propilene a polimero prevalentemente sindiotattico*, sulla quale poche precisazioni erano apparse in letteratura. Vengono segnalati catalizzatori metallorganici a base di vanadio che producono direttamente polimeri parzialmente cristallini, ma esenti da cristallinità isotattica. La sintesi avviene sotto condizioni specifiche con una catalisi omogenea, e può essere migliorata nell'attività dall'aggiunta di basi deboli di Lewis.

Precedenti risultati sistematici sulla polimerizzazione con catalisi Ziegler-Natta a polimeri isotattici di una trentina di stiroli diversamente sostituiti nel nucleo, integrati da diversi nuovi risultati sul grado di polimerizzazione ottenuto in diverse condizioni di esperienza e sulle composizioni di copolimeri con catalisi diverse, sono stati riorganizzati in un'unica trattazione, dalla quale sono dedotte importanti conclusioni sul *meccanismo della reazione stereospecifica*. Viene dettagliatamente dimostrato che nella polimerizzazione studiata, benché la catena polimerica si formi per accrescimento di un terminale di polarità negativa (ciò che in precedenza aveva già portato alla classificazione della polimerizzazione come anionica), l'addizione del monomero è controllata da un attacco del doppio legame da parte non dello ione crescente, ma del controione catalitico, che coordina a sé il monomero e lo predispone all'inserzione nella catena. Il meccanismo, che viene per questo definito 'anionico ad attacco controionico', differisce essenzialmente da quello 'ad attacco ionico' delle polimerizzazioni ioniche convenzionali.

Un ulteriore lavoro studia la *polimerizzazione degli isomeri orto, meta e para del metossistirolo* in presenza di catalizzatori detti « Friedel-Crafts modificati », che si erano dimostrati stereospecifici con eteri vinilici ed alchenilici. L'isomero meta non polimerizza e quelli orto e para danno polimeri amorfi. Idrogenando, però, il polimero dell'o-metossistirolo si ottiene poli-o-metossi-vinilcicloesano cristallino, ciò che dimostra la stereospecificità anche della sintesi del poli-o-metossistirolo.

Alcuni lavori di carattere teorico trattano il *calcolo della distribuzione dei pesi molecolari* secondo schemi di reazione

comprendenti casi interessanti di polimerizzazioni stereospecifiche. L'ampiezza della distribuzione è messa in relazione con campi di valori delle variabili cinetiche e vengono indicate condizioni atte alla produzione di polimeri di distribuzione anche molto ristretta.

Sulla *polimerizzazione stereospecifica delle diolefine*, oltre alla preparazione di monomeri marcati con  $^{14}\text{C}$ , a scopi analitici e di ricerca, sono stati effettuati studi intesi a preparare nuovi polimeri con la caratteristica della ditassia. Con 1,3-pentadiene sono stati ottenuti in un primo tempo polimeri che, caratterizzati all'IR ed ai raggi X, si sono dimostrati stereoregolari e del tipo *cis-sindiotattico* ed in un secondo tempo altri nuovi polimeri che hanno dimostrato stereoregolarità del tipo *cis-iso-tattico*. Per entrambi questi tipi di polimeri sono anche state discusse le conformazioni di catena allo stato solido ordinato.

*Polimeri nuovi diisotattici* sono stati preparati partendo da beta-clorovinil-eteri di configurazione monomerica sia *cis*, sia *trans*. La ditassia, del tipo in un caso eritro e nell'altro treo, porta ad importanti conclusioni circa il meccanismo di attacco del monomero da parte del catalizzatore. In esso predomina la constatazione di un'apertura costante ripetitiva del tipo detto *cis* del doppio legame.

Ulteriori interessanti *nuovi polimeri* sono stati ottenuti da *dimetilchetene*. Questi, cristallini e dotati di una struttura prevalentemente acetaleica, risultante da esame IR e demolizione chimica, hanno caratteristiche molto vicine a quelle di poliisobutirraldeide isotattica, ottenuta in precedenti studi. Pure da dimetilchetene, copolimerizzato con aldeidi aromatiche od eterocicliche, so-

no stati ottenuti per la prima volta *copolimeri alternati cristallizzabili*.

Questi hanno la struttura di catena di un poliestere e rappresentano quindi il primo caso di sintesi di un poliestere stereoregolare e mediante polimerizzazione per addizione, anziché per condensazione.

Un'altra interessante classe di nuovi polimeri è stata ottenuta per *copolimerizzazione alternata stereospecifica di etilene* rispettivamente con *butene-2*, *ciclopentene* e *cicloesene*. Di questi polimeri risultano cristallizzabili solo quelli con butene-2-*cis* e quelli con ciclopentene. La struttura di catena si è dimostrata stereoregolare, del tipo eritro-diisotattico.

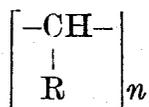
Mentre le olefine ora ricordate, a doppio legame interno, possono copolimerizzare con etilene, ma non omopolimerizzare, il *ciclobutene* con gli stessi catalizzatori metallorganici omopolimerizza e non dà perciò con etilene copolimeri alternati. Gli omopolimeri possono essere di diverso concatenamento. In un caso si è ottenuta la struttura policiclobutanica, ma in un altro caso si è pure ottenuta la struttura di un polibutadiene a concatenamento 1-4, con configurazione prevalentemente *cis* o *trans* a seconda del catalizzatore usato.

Polimeri cristallini sono stati infine ottenuti anche da *fenil* e *n-butyl-isocianato*, usando litio o sodio alchili. Con catalizzatori acidi si ottengono polimeri amorfi e solo da fenilisocianato.

Sulla cinetica della *reazione di formazione di polimeri dal diazometano e diazoetano* sono stati effettuati studi sistematici presso la Sezione II.

È noto che, per decomposizione di diazoalcani superiori, quali il diazoetano, il diazopropano, etc., usando come cata-

lizzatori oro colloidale o superficie di oro, si ottengono, unitamente a sottoprodotti a basso peso molecolare, polialchilideni amorfi e cristallini, di formula generale



(in cui R è un gruppo metilico, etilico, etc.), ossia costituiti da una successione di atomi di carbonio terziario, che rappresentano una particolare classe di polimeri che possono essere cristallini e stereoregolari.

Le ricerche strutturali sui polialchilideni preparati per questa via, unitamente a quelle sulla natura del sistema catalitico, hanno permesso di formulare alcune ipotesi di lavoro, in via di conferma, sul meccanismo di formazione dei polialchilideni amorfi e cristallini (questi secondi a struttura stereoregolare) per decomposizione dei diazoalcani usando come catalizzatore superfici metalliche diverse. In particolare, nel corso di queste ricerche, sono stati sintetizzati per la prima volta il *polipropilidene* ed il *polibutilidene* cristallini, di cui sono stati riportati anche gli spettri IR, e si è potuto stabilire che le superficie di oro, tra quelle di vari metalli, hanno azione catalizzante estremamente caratteristica quando si vogliono ottenere polimeri cristallini, con struttura di catena dotata di stereoregolarità.

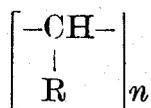
Lo studio sul decorso delle reazioni di formazione di polietilidene amorfo e cristallino dalla decomposizione di diazoetano in soluzione eterea, catalizzata da alogenuri aurici, ha permesso inoltre di ricavare interessanti dati sulla dipendenza della velocità di formazione di tali macromolecole dalla temperatura e dalle concentrazioni del catalizzatore e del diazoetano.

In particolare è stato osservato che, contrariamente a quanto si verifica per la formazione di polimetilene da diazometano disciolto in etere, usando alogenuri aurici come catalizzatori, la velocità di formazione sia del polietilidene amorfo che di quello cristallino, e così pure la velocità di decomposizione del diazoetano, non dipendono dalla concentrazione del diazoetano. Questo dato sarà completato da altri, provenienti da esperienze ancora in via di elaborazione, sia sulla dipendenza del grado di polimerizzazione del polietilidene dalle condizioni di reazione che sull'influenza del mezzo solvente sul decorso di quest'ultima.

Una ricerca sull'influenza della natura del sistema catalitico sulla microstruttura del polimetilmetacrilato cristallizzabile, è stata effettuata presso la Sezione III. Sono state analizzate le proprietà di vari campioni di questo polimero preparati con l'ausilio di catalizzatori stereospecifici, anionici (butillitio, 9-fluorenillitio, reattivi di Grignard, a varie temperature). I dati raccolti, unitamente a quelli riportati recentemente in letteratura, vengono discussi e inquadrati in un unico plausibile schema interpretativo.

Nel campo dello studio dei processi di polimerizzazione è stata iniziata, presso la Sezione VI una serie di ricerche sulla polimerizzazione del triossano disciolto in solventi idrocarburi viscosi in presenza di fluoruro di boro eterato; provocando una graduale cristallizzazione del triossano dalla soluzione attraverso un abbassamento di temperatura graduale e in assenza di agitazione è stato ottenuto con alte rese un poliossimetilene ad alto grado di cristallinità, direttamente in forma di fibre orientate parallelamente all'asse c. La

lizzatori oro colloidale o superficie di oro, si ottengono, unitamente a sottoprodotti a basso peso molecolare, polialchilidenei amorfi e cristallini, di formula generale



(in cui R è un gruppo metilico, etilico, etc.), ossia costituiti da una successione di atomi di carbonio terziario, che rappresentano una particolare classe di polimeri che possono essere cristallini e stereoregolari.

Le ricerche strutturali sui polialchilidenei preparati per questa via, unitamente a quelle sulla natura del sistema catalitico, hanno permesso di formulare alcune ipotesi di lavoro, in via di conferma, sul meccanismo di formazione dei polialchilidenei amorfi e cristallini (questi secondi a struttura stereoregolare) per decomposizione dei diazoalcani usando come catalizzatore superfici metalliche diverse. In particolare, nel corso di queste ricerche, sono stati sintetizzati per la prima volta il *polipropilidene* ed il *polibutilidene* cristallini, di cui sono stati riportati anche gli spettri IR, e si è potuto stabilire che le superficie di oro, tra quelle di vari metalli, hanno azione catalizzante estremamente caratteristica quando si vogliono ottenere polimeri cristallini, con struttura di catena dotata di stereoregolarità.

Lo studio sul decorso delle reazioni di formazione di polietilidene amorfo e cristallino dalla decomposizione di diazoetano in soluzione eterea, catalizzata da alogenuri aurici, ha permesso inoltre di ricavare interessanti dati sulla dipendenza della velocità di formazione di tali macromolecole dalla temperatura e dalle concentrazioni del catalizzatore e del diazoetano.

In particolare è stato osservato che, contrariamente a quanto si verifica per la formazione di polimetilene da diazoetano disciolto in etere, usando alogenuri aurici come catalizzatori, la velocità di formazione sia del polietilidene amorfo che di quello cristallino, e così pure la velocità di decomposizione del diazoetano, non dipendono dalla concentrazione del diazoetano. Questo dato sarà completato da altri, provenienti da esperienze ancora in via di elaborazione, sia sulla dipendenza del grado di polimerizzazione del polietilidene dalle condizioni di reazione che sull'influenza del mezzo solvente sul decorso di quest'ultima.

Una ricerca sull'influenza della natura del sistema catalitico sulla microstruttura del polimetilmetacrilato cristallizzabile, è stata effettuata presso la Sezione III. Sono state analizzate le proprietà di vari campioni di questo polimero preparati con l'ausilio di catalizzatori stereospecifici, anionici (butillitio, 9-fluorenillitio, reattivi di Grignard, a varie temperature). I dati raccolti, unitamente a quelli riportati recentemente in letteratura, vengono discussi e inquadrati in un unico plausibile schema interpretativo.

Nel campo dello studio dei processi di polimerizzazione è stata iniziata, presso la Sezione VI una serie di ricerche sulla polimerizzazione del triossano disciolto in solventi idrocarburici viscosi in presenza di fluoruro di boro eterato; provocando una graduale cristallizzazione del triossano dalla soluzione attraverso un abbassamento di temperatura graduale e in assenza di agitazione è stato ottenuto con alte rese un poliossimetilene ad alto grado di cristallinità, direttamente in forma di fibre orientate parallelamente all'asse c. La

ricerca è tuttora in corso per determinare in modo più completo l'influenza dei vari fattori sperimentali (natura e viscosità del solvente e condizioni operative) sulle rese e sulle caratteristiche del prodotto, nonché per lo studio del meccanismo della reazione.

Altri studi sulla *polimerizzazione della formaldeide* e di suoi oligomeri ciclici sono proseguiti presso la Sezione VIII, in particolare sulla sintesi di alti polimeri della formaldeide per reazione topochimica del monomero sul polimero in sistemi fase gassosa-fase solida (I) e fase liquida (soluzione acquosa)-fase solida (II).

Per i sistemi I le indagini sono praticamente terminate mentre per i sistemi II è in corso di accertamento l'azione catalitica di sali di acidi organici ed inorganici e basi di metalli mono e bivalenti e la loro influenza sulla formazione di polimeri più o meno complessi al variare delle condizioni sperimentali.

Le indagini di polimerizzazione del triossano sono state compiute studiando la reazione con catalizzatori acidi per sublimazione e per irraggiamento con radiazioni ad alta energia in reattore nucleare.

Presso la Sezione VIII è stato inoltre accertato che il *trimero ciclico della formaldeide (triossano)* subisce polimerizzazione per azione di radiazioni ad alta energia. Lo studio roentgenografico ha permesso di chiarire che le catene di poliossimetilene che si formano nel processo in fase solida, si organizzano in un reticolo cristallino tridimensionale, secondo due direzioni di geminazione. Tali direzioni sono determinate dal tipo di impaccamento cristallino del triossano.

Si studia pertanto l'influenza delle relazioni geometriche e fisico-chimiche fra le strutture del trimero e del polimero.

Sempre nel campo della polimerizzazione, presso la Sezione V sono state eseguite prove di *irraggiamento con una sorgente di  $^{60}\text{Co}$  su soluzioni di stirolo e polistirolo* per studiarne sia la polimerizzazione, sia l'eventuale contemporanea degradazione. Si è trovato che in ambedue i casi, e in opportune condizioni, è possibile arrivare a prodotti che presentano uguale viscosità allo stato disciolto; i valori ottenuti dipendono dall'intensità della radiazione usata.

In una nota preliminare si è cercato di spiegare questo fatto supponendo che si realizzi un equilibrio fra le energie che può ricevere e che può disperdere una macromolecola disciolta.

Lo studio continua, però, con l'intesa di raccogliere ulteriori dati sperimentali che consentano di meglio verificare le ipotesi fatte ed accertare la struttura e proprietà dei prodotti finali.

Nel campo della sintesi di polimeri contenenti elementi diversi (inorganici) sono state condotte, presso la Sezione VI, ricerche sulla *polimerizzazione del triallilboro*. Tale ricerca è tuttora in corso, come sono pure in corso ricerche sulla condensazione di composti poliossidrilici con acidi boronici e diboronici.

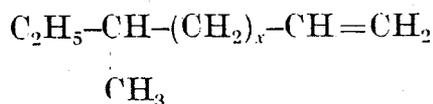
Sempre sulla sintesi di polimeri diversi, presso la Sezione VI è stata studiata la *reazione di interscambio tra acetato di vinile e acido stearico o palmitico*; gli esteri ottenuti sono stati polimerizzati e i relativi polimeri studiati. La ricerca continua anche nel campo della preparazione dei monomeri, con lo studio della reazione di interscambio vinilico in presenza di acetilene.

Presso la Sezione III è stato completato uno studio sulla *polimerizzazione di monomeri vinilici in soluzione* in presenza di catalizzatori precedentemente messi a punto per reazioni di

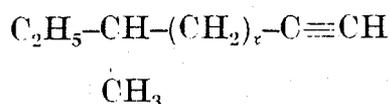
disproporzione (ossidi misti di metalli di transizione). Sono stati individuati i principali fattori che controllano il grado di stereoregolarità dei polimeri ottenuti e i diversi meccanismi competitivi nei processi di polimerizzazione in questi sistemi.

### 2.1.2 - Polimeri otticamente attivi.

Diversi studi di *processi stereospecifici di polimerizzazione* sono stati effettuati presso la Sezione IV, in parte in collaborazione con la Sezione I, mediante impiego di monomeri otticamente attivi. Le ricerche svolte comprendono in primo luogo la preparazione e la determinazione della purezza ottica di monomeri appartenenti alla *serie delle alfa-olefine* del tipo



con  $x = 1, 2, 3$ ; del 3,7-dimetil-1-ottene, dei composti acetilenici della serie



con  $x = 0, 1, 2, 3$ ; dei vinil eteri (+) [(S)-1-metil-propil]-vinil-etero e (—) [(R)-1-metil-propil]-vinil-etero e di derivati acrilici (alfa-sec.butil-acroleina, alfa-sec.butil-acrilonitrile, alfa-sec.butil-acrilammide e acido alfa-sec.butil-acrilico).

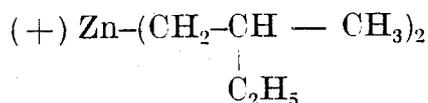
Le alfa olefine preparate sono state polimerizzate con catalizzatori stereospecifici ed è stato stabilito che, nelle condizioni adottate, non si ha racemizzazione sensibile dei monomeri durante la polimerizzazione. La composizione

stereoisomerica dei polimeri ottenuti è fortemente dipendente dalla struttura dei monomeri e la percentuale di polimero altamente stereoregolare decresce notevolmente con il crescere della distanza dell'atomo di carbonio asimmetrico della catena laterale dalla catena principale.

Dopo aver caratterizzato i polimeri delle *alfa-olefine otticamente attive* è stata presa in esame la polimerizzazione delle corrispondenti *alfa-olefine raceme*. È stato possibile dimostrare, mediante l'impiego di metodi cromatografici, che i polimeri ottenuti dal 3-metil-1-pentene e dal 4-metil-1-esene racemi non sono copolimeri degli enantiomeri (R) ed (S), ma che ciascuna macromolecola è formata in prevalenza da monomeri (R) ovvero da monomeri (S).

L'ottenimento di *polimeri otticamente attivi* per polimerizzazione di alfa-olefine raceme mediante catalizzatori ottenuti da metallo alchili otticamente attivi è stato oggetto di approfonditi studi. I polimeri del 4-metil-1-esene racemo ottenuti con tali catalizzatori presentano una attività ottica che decresce con lo aumentare del peso molecolare delle frazioni e può essere spiegata pressoché interamente in base alla presenza di gruppi terminali otticamente attivi.

La polimerizzazione del 3-metil-1-pentene e del 3,7-dimetil-1-ottene racemi mediante catalizzatori a base di  $\text{TiCl}_4$  e



ha invece fornito *polimeri la cui attività ottica cresce al crescere della stereoregolarità del polimero*. In tali casi il monomero recuperato è risultato otticamente attivo.

In base al segno dell'attività ottica delle alfa-olefine non polimerizzate ed

al segno dell'attività ottica del polimero è stato possibile stabilire che i catalizzatori ottenuti da zinco alchili i cui gruppi alchilici hanno struttura assoluta (S), polimerizzano preferibilmente le alfolefine aventi la stessa struttura assoluta.

La sintesi e le proprietà di alcuni polimeri vinilici otticamente attivi sono anche state studiate dalla Sezione III. Da questa sono stati descritti i metodi di preparazione di quattro polimeri vinilici otticamente attivi e precisamente: poliacrilato di l-Mentile, l-Polivinil-Mentil-Etere, l-Polivinil-colesteril-etere, l-Polivinil-bornil-etere.

Di questi polimeri sono state studiate alcune proprietà chimico fisiche ed in particolare l'attività ottica. Dai valori di quest'ultima grandezza e in base a considerazioni semiempiriche sono formulate delle ipotesi sulla struttura di questi polimeri in soluzione.

In relazione ad un complesso di lavori sulla *sintesi asimmetrica di polimeri stereoregolari* da monomeri non otticamente attivi, in corso presso la Sezione I, è da segnalare qui una ricerca fatta in questa Sezione sulla *determinazione della configurazione sterica assoluta* di una serie di polimeri ottenuti (polsorbati e poliacrilati sostituiti). La determinazione procede attraverso un'opportuna demolizione ossidativa ed esame dei prodotti ottenuti. Oltre alla configurazione sterica assoluta è discussa l'entità minima della sintesi asimmetrica, allo scopo di tenere conto di eventuali racemizzazioni verificatesi nel corso della demolizione.

Una seconda linea di ricerca della Sezione I nel campo della sintesi asimmetrica di polimeri a partire da monomeri non otticamente attivi, riguarda la *polimerizzazione del benzofurano*. Dopo la

prima notizia su tale argomento (febbraio 1961), un notevole lavoro è stato svolto per chiarire il processo di induzione asimmetrica. Dall'esame della variazione del potere rotatorio del polimero al variare del peso molecolare, si è potuto determinare che l'induzione asimmetrica è costante per ogni stadio di polimerizzazione e che questo fatto deve essere attribuito alla presenza di un controllo asimmetrico. Si è visto inoltre che i fenomeni di racemizzazione del sistema catalitico sono legati almeno in parte ai processi di terminazione di catena.

Un altro fenomeno assai interessante è stato isolato e studiato in opportune condizioni. Si è infatti osservato che *la attività ottica del polimero è bassa nei primi stadi di polimerizzazione e aumenta successivamente*. Sulla base dei primi dati si poteva pensare di essere in presenza di una reazione asimmetrica autocatalitica, fatto questo di eccezionale interesse per gli evidenti legami coi processi vitali. Lo studio più approfondito del fenomeno ha mostrato che l'autocatalisi è realmente presente, nel senso che il prodotto di reazione (il polimero) influisce sul processo di formazione di se stesso, ma l'autocatalisi non è di tipo sterico diretto: si ha cioè una modificazione chimica del sistema catalitico, operata dal polimero, che esalta le proprietà asimmetriche del processo.

### 2.1.3 - Complessi metallorganici e preparazione di catalizzatori stereospecifici.

Sull'argomento relativo a *composizione e struttura di complessi metallorganici*, che hanno riferimento con importanti tipi di catalizzatori stereospecifici, la

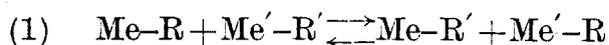
Sezione I ha studiato la struttura cristallina di un composto di coordinazione ad atomo centrale di fluoro, di formula  $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  che ha dimostrato di avere la peculiare colinearità dei legami Al-F-Al. Similmente è stata determinata la struttura cristallina di tricarbonil-vanadio-cicloeptatrienile.

Uno studio chimico della reazione tra  $\text{AlRCl}_2$  con una molecola basica donatrice di elettroni D è stato inoltre effettuato ed ha dimostrato che si hanno come prodotti della reazione il composto  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  ed il complesso  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{D}$ . La deduzione è importante, perché spiega fatti rilevanti sulla stereospecificità osservati su catalizzatori preparati a partire da  $\text{AlRCl}_2$ .

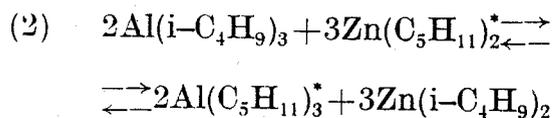
Per studi vari di questo tipo è stato messo a punto, sempre presso la Sez. I, un metodo di *determinazione quantitativa del titanio in presenza di alluminio*, per titolazione spettrofotometrica.

Il chimismo delle reazioni che conducono alla *preparazione dei catalizzatori stereospecifici* è stato utilmente studiato, presso la Sezione IV, mediante l'impiego di composti organometallici otticamente attivi.

Sono state pertanto in primo luogo determinate le purezze ottiche di alcuni composti organometallici, del magnesio, del litio e del boro e recentemente dello zinco; in base ai risultati ottenuti l'attività ottica calcolabile per i gruppi (S)-2-metil-butilico e (S)-3-metil-pentilico appare notevolmente diversa a seconda del tipo di atomo metallico a cui tali gruppi sono legati. È quindi possibile mediante misure di attività ottica determinare le costanti degli equilibri del tipo (1):

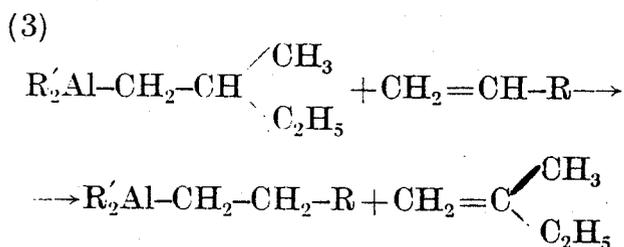


In base a misure preliminari l'equilibrio (2):



risulta sorprendentemente spostato verso sinistra; l'eccesso di gruppi isoamilici legati allo zinco aumenta all'aumentare della temperatura.

Usando composti otticamente attivi dell'alluminio è stato inoltre studiato il meccanismo della reazione di spostamento (3), ed è stato confermato che tale reazione, in assenza di catalizzatori, avviene tramite la formazione iniziale di un alluminio dialchil monoidruro:

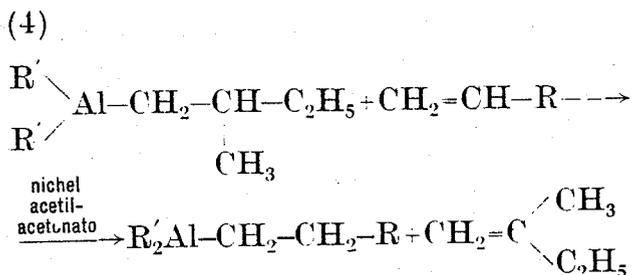


È stato infine osservato che l'aggiunta dell'etilene al (+) (R)-2-metil-butillitio avviene senza alcuna racemizzazione e non è accompagnata dalle reazioni di spostamento del tipo della (3) che invece prevalgono nel caso della reazione fra etilene e tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio. Tali ricerche hanno dimostrato la possibilità di sintetizzare alcoli, olefine e paraffine contenenti un gruppo 2-metil-butilico terminale, di elevata purezza ottica, in un solo passaggio a partire da (+) (R)-2-metil-butillitio.

Le indagini sulla *natura dei complessi catalitici a base di alluminio triisobutile e metalli di transizione* sono state iniziate mediante lo studio dei sistemi nichel acetilacetato/alluminio triisoamile ot-

ticamente attivo e nichel bis-N-metil-salicil-aldimmina/alluminio triisoamile otticamente attivo.

Esaminando la reazione (4):



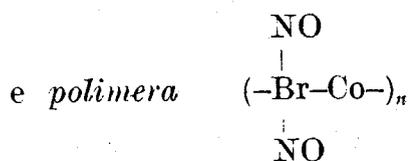
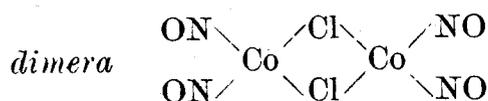
è stato possibile stabilire che l'aggiunta di nichel acetilacetato aumenta di  $10^7$  volte la velocità della reazione. L'azione catalitica del nichel si esplica però soltanto in presenza di alfa-olefine aventi un gruppo vinilico terminale; nessuna azione catalitica è stata osservata operando in presenza di olefine del tipo vinilidenico o di cicloolefine.

Tali ricerche proseguono attualmente, presso la Sezione IV, per chiarire nei dettagli l'andamento cinetico della reazione.

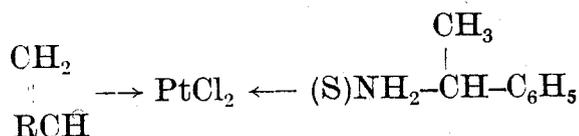
Sempre sullo studio chimico e strutturale di opportuni complessi di metalli di transizione ha effettuato ricerche anche la Sezione VII.

Nel quadro di una serie di ricerche già iniziate presso la Sezione I, intese a precisare la stereochimica dei complessi metallorganici contenenti titanio, è stato portato a termine in modo completo lo studio roentgenografico dei composti  $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$  e  $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$ , mentre si è iniziato lo studio del complesso  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  nel quale sono presenti legami diretti titanio-alluminio di tipo dativo. La formazione di legami di questo tipo può avere una notevole importanza nella catalisi stereospecifica in quanto tali legami sembrano stabilizzare le valenze basse del titanio.

È stato inoltre intrapreso lo studio della struttura cristallina di due complessi contenenti cobalto con numero di ossidazione +1, (che come è noto è attivo nella polimerizzazione stereospecifica del butadiene a polibutadiene cis-stattico) per i quali sono state dimostrate allo stato solido le strutture rispettivamente:



Anche indagini chimiche sono in corso di rapido sviluppo presso la Sezione VII. Lo studio sulla natura dei catalizzatori di polimerizzazione stereospecifica viene affrontato su modelli il più possibile semplici. Recentemente sono stati separati gli antipodi ottici di complessi olefinici del tipo:



il che rende evidente per la prima volta su molecole modello isolabili e caratterizzabili l'importanza di differenze di stabilità di diastereoisomeri di coordinazione diversi nella catalisi stereospecifica.

\* \* \*

Sulla natura di catalizzatori eterogenei metallici, capaci di particolari polimerizzazioni, sono stati effettuati studi nella Sezione II.

Oltre ad una miglior definizione dei limiti, delle diverse *tecniche di misura nel campo dell'adsorbimento*, le ricerche della Sezione II hanno permesso di ottenere una descrizione alquanto dettagliata dei fenomeni di *chemisorpzione dell'azoto e dell'ossido di carbonio su superficie di tungsteno*. L'analisi dei dati, ottenuti con il metodo della misura della cinetica degli adsorbimenti successivi, ha consentito, in particolare, di stabilire che:

- ⟨a⟩ gli atomi superficiali di tungsteno responsabili della chemisorpzione «forte» del CO sono gli stessi sui quali si ha la chemisorpzione atomica di N<sub>2</sub>;
- ⟨b⟩ le molecole di CO così chemisorbite occupano ciascuna due di tali atomi superficiali, probabilmente attraverso ad un legame a ponte; e
- ⟨c⟩ gli atomi superficiali di tungsteno responsabili della chemisorpzione «debole» di CO non danno luogo ad adsorbimento di N<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

L'insieme di questi dati permette quindi di meglio definire le *caratteristiche della superficie di un possibile catalizzatore metallico*, mettendo in evidenza, in modo nuovo, l'esistenza di siti capaci di un comportamento differenziato nei confronti di gas diversi.

Diverse tecniche per la *misura dinamica dei processi di adsorbimento* sono state introdotte in questi ultimi anni. Di esse, sulla base dei dati sperimentali, è stata fatta dalla Sezione II un'analisi critica che mettesse in risalto le caratteristiche ed i limiti di applicazione. In particolare il confronto tra le due tecni-

che fondamentali del flusso capillare di Knudsen e della *flash filament cell* ha dimostrato il carattere complementare del tipo di informazioni ottenibili per queste due vie.

#### 2.1.4 - Sintesi di polipeptidi.

Un ulteriore notevole gruppo di lavori è stato effettuato dalla Sezione VIII su problemi relativi alla sintesi di polipeptidi.

In una prima serie di lavori, allo scopo di studiare le relazioni fra *struttura ed attività enzimatica della Ribonucleasi A*, è stata intrapresa la sintesi del peptide 1-20 della Ribonucleasi e di suoi analoghi con modificazione nella sequenza degli amminoacidi. Sono stati preparati l'esapeptide di-carbobenzossi-L-lisil-L-glutammil-L-treonil-L-alanil-L-alanil-L-alanina etilestere, corrispondente alla sequenza 1-6; i peptidi carbobenzossi-ε-formil-L-lisil-L-fenilalanina metilestere e carbobenzossi-ε-tosil-L-lisil-L-fenilalanina metilestere rappresentanti la sequenza 7-8; i dipeptidi carbobenzossi-L-glutamminil-L-istidina metilestere, carboterbutossi-L-metionil-β-t.butil-L-aspartil idrazide e carbobenzossi-β-benzil-L-aspartil-L-serina metilestere corrispondenti rispettivamente alle sequenze 11-12, 13-14 e 14-15. Inoltre è stato sintetizzato il pentapeptide carbobenzossi L-seril-L-treonil-L-seril-L-alanil-L-alanina etilestere corrispondente alla sequenza 16-20.

Contemporaneamente sono stati preparati alcuni peptidi con sequenza di residui di amminoacidi diversa da quella del peptide naturale.

Una seconda serie di lavori è relativa allo studio della *sintesi di poli-alfa-amminoacidi*.

Allo scopo di chiarire il meccanismo di tale reazione si è iniziato uno studio

sistematico sulla polimerizzazione di carbonidridi degli amminoacidi, in particolare dell'acido  $\gamma$ -etil-L-glutammico.

Le prime indagini sull'influenza della natura del catalizzatore sono state compiute in diossano usando varie ammine come iniziatori di polimerizzazione. Con le ammine diisopropil e di n-butil ammina e con  $\text{CH}_3\text{ONa}$  si ottengono poli- $\gamma$ -etil-glutammati a peso molecolare molto elevato con reazione del 1° ordine rispetto al monomero e di ordine 0,5 rispetto all'iniziatore.

## 2.2 - Trasformazioni chimiche di macromolecole.

### 2.2.1 - Reazioni d'innesto.

Lavori di modifica chimica di polimeri mediante reazioni d'innesto sono stati effettuati dalla Sezione I. In questa è stata studiata la *perossidazione autocatalitica con aria di polibutene-1 lineare* in assenza di particolari iniziatori. Sono state analizzate le quantità di gruppi idroperossidici, perossidici, alcolici e di idrogeni « attivi » nel tempo.

Risulta che il polimero degrada in relazione diretta al contenuto di ossigeno attivo; all'inizio della reazione la quantità di perossidi è trascurabile, ma il rapporto tra questi e gli idroperossidi aumenta col tempo. Funzioni acide appaiono solo dopo lunghi tempi di reazione.

In altro lavoro è descritta la *polimerizzazione in emulsione dello stirolo* effettuata usando polibutene-1 perossidato come iniziatore, con formazione di un polimero innestato, nel quale su « tronchi » di polibutene sono innestati « rami » di polistirolo. Vengono specificate varie modalità operative per la separazione di questo polimero con buone rese.

Presso la Sezione V sono pure in corso studi di *innesto di polistirolo su film di politetrafluoroetilene* mediante irradiazione con bomba al  $^{60}\text{Co}$  sotto alto vuoto. I risultati sperimentali raggiunti hanno permesso di chiarire alcuni aspetti relativi alla cinetica dell'innesto ed alle caratteristiche morfologiche del prodotto ottenuto.

### 2.2.2 - Reazioni di polimeri con composti inorganici.

Nel campo della modifica di macromolecole organiche per reazione con composti inorganici sono state preparate e studiate, presso la Sezione VI, delle *resine* ottenute sia introducendo acido borico durante il *processo di policondensazione* tra anidride ftalica e glicerina, sia caricando con acido borico o suoi derivati delle *resine gliceroftaliche*.

### 2.2.3 - Effetti di radiazioni ionizzanti su polimeri.

Nel settore di ricerca delle modificazioni di macromolecole per effetto di radiazioni ionizzanti sono stati studiati presso la Sezione VI, i fenomeni di rilassamento meccanico e la mobilità molecolare nel polipropilene isotattico irradiato e sono in corso analoghe determinazioni su polistirolo isotattico, su copolimeri etilene-propilene e su altri elastomeri e sul polioossimetilene. Nel polipropilene isotattico irradiato è stata dimostrata con questo metodo la presenza di ramificazioni corte flessibili, confermando così, sperimentalmente, alcune ipotesi sul meccanismo di interazione tra radiazione e molecole di polipropilene formulate recentemente da alcuni autori.

### 2.2.4 - Ossidazione di polimeri d'interesse biologico.

Ulteriori studi riguardano il *comportamento di macromolecole di interesse biologico con agenti ossidanti*. Questi sono stati effettuati presso la Sezione VIII secondo i seguenti concetti e sviluppi.

Una delle fasi preliminari nello *studio di sequenza di proteine* è costituita dalla rottura dei legami di solfuro della cistina quasi sempre presente. Dei metodi attualmente a disposizione il più semplice ed efficace è l'ossidazione della cistina ad acido cisteico mediante acido performico. L'unica grave limitazione all'applicazione di questo metodo è dovuta all'impossibilità di localizzare il triptofano che viene degradato a prodotti in gran parte sconosciuti.

Un'indagine sistematica condotta sul *comportamento di amminoacidi, peptidi e proteine di fronte all'ozono*, ha reso possibile il superamento degli inconvenienti che si incontrano con l'ossidazione performica. Oltre all'ossidazione della cistina ad acido cisteico e della metionina a metioninsolfone, l'ozono opera la trasformazione quantitativa del triptofano in chinurenina, senza rottura di legami peptidici. La maggiore stabilità della chinurenina rispetto al triptofano, specie nelle condizioni di idrolisi acida delle proteine, consente la sua localizzazione e rende vantaggioso il trattamento con ozono anche in assenza di legami di solfuro.

Ulteriori indagini hanno accertato la possibilità di un'ossidazione selettiva e controllata degli amminoacidi sopra accennati rendendo possibile le corrispondenti modificazioni di peptidi e di proteine per studi di relazione tra struttura ed attività.

### 2.3 - Struttura e proprietà di sostanze macromolecolari.

#### 2.3.1 - Polimeri cristallini.

Sulla struttura e proprietà di sostanze macromolecolari, un primo gruppo di lavori riguarda lo studio dei polimeri cristallini dal punto di vista della determinazione di caratteristiche roentgenografiche, della determinazione della cella elementare o della conformazione macromolecolare ordinata e dell'affinamento dei metodi di ricerca.

Presso la Sezione I è stata determinata la *struttura del fluoruro di polivinile atattico*. Benché non stereoregolare, questo polimero cristallizza in alto grado, essendo il fluoro dotato di piccolo ingombro. I dati sono in accordo con una cella centrata, ad assi ortogonali, contenente due unità monomeriche.

In collaborazione con la Sezione VII è stata ulteriormente studiata, su prodotti altamente cristallini, la *struttura del cloruro di polivinile sindiotattico*. Presso la Sezione III è in corso lo studio della struttura di alcuni polimeri cristallini, tra cui il *polimetilmetacrilato isotattico* e la *poli-alfa metil-caproammide* otticamente attiva.

In collaborazione tra la Sezione I e la Sezione VII diversi polimeri cristallini sono stati oggetto di una approfondita indagine strutturale. Lo studio conformazionale è stato prevalentemente orientato — in linea con la moderna tendenza introdotta dalla scuola di NATTA — alla risoluzione contemporanea di problemi di assegnamento configurazionale.

Notevoli a questo riguardo sono i lavori sull'assegnamento di una struttura eritro-isotattica ai *copolimeri alternati cristallini etilene-butene-2-cis ed etilene-*

*ciclopentene*. In particolare, è stata risolta in modo completo la struttura cristallina del copolimero etilene-butene-2-cis. Questo ha permesso di confermare definitivamente l'assegnamento configurazionale proposto.

Ai polimeri cristallini dei  $\beta$ -cloroviniliteri, con un doppio legame del monomero *cis* o *trans*, sono state assegnate rispettivamente le strutture eritro e treo-diisotattiche.

Tale assegnamento è stato conseguito attraverso una analisi dei dati roentgenografici (che ha permesso di stabilire le conformazioni delle catene) seguita da un'analisi conformazionale (che ha permesso di stabilire le rispettive configurazioni).

L'assegnamento è stato confermato attraverso lo studio della *diffrazione ottica di modelli*.

Le relazioni tra tipo di stereoregolarità e conformazione della catena in macromolecole tattiche allo stato cristallino sono state criticamente esaminate in una serie di lavori successivi. In particolare sono state discusse le linee future di sviluppo prevedibili per la ricerca in questo campo.

Presso la Sezione VIII è stata compiuta un'indagine roentgenografica sulla *struttura cristallina dei polimeri della formaldeide*.

Un accurato riesame del poliossimetilene 'esagonale', ha condotto all'attribuzione di una diversa cella elementare e di un nuovo tipo di catena ad elica con periodicità 29/16 anziché 9/5.

È stato inoltre accertato che il poliossimetilene ottenuto dal monomero per reazione topochemica in fase solida a temperatura ambiente, cristallizza in una nuova forma ortorombica caratterizzata da eliche 2/1 a proiezione quadrata e con

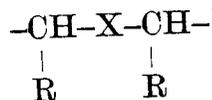
Un complesso di studi è stato fatto presso le Sezioni III e VII, sia ai raggi X che all'IR, di *composti modello a basso peso molecolare*.

Presso la Sezione III sono stati studiati alcuni *cloruri e bromuri di polifosfonitrile* a basso e ad alto peso molecolare. Per questi ultimi, attraverso diagrammi di fibra e sintesi di Fourier è stata stabilita la conformazione di catena. Per i primi si è trovato isomorfismo tra cloruro e bromuro di fosfonitrile trimerici. Altre proprietà geometriche molecolari sono state discusse per gli *alogenuri fosfonitrilici* e in qualche caso sono stati effettuati assegnamenti vibrazionali per fasi solide e per vapore.

Per film orientati di trimeri è stato anche possibile l'osservazione e il calcolo di *dicroismo dei modi attivi all'I.R.*

Nella Sezione IV e nella Sezione VII sono in corso degli studi in collaborazione sulla sintesi e rispettivamente sulle *proprietà fisiche di composti modello* nei quali sono presenti aggruppamenti strutturali simili a quelli presenti in polimeri stereoregolari.

In particolare nella Sezione VII si sono ottenuti interessanti informazioni sulla *struttura di composti a basso peso molecolare* contenenti raggruppamenti del tipo



(X = O ovvero CH<sub>2</sub>) in cui i sostituenti R si trovano in posizione relativa diversa.

Sono stati preferiti in questo studio quei composti, per i quali era lecita l'aspettativa che le molecole tendessero ad associarsi in catene nel reticolo cristallino

Dati preliminari sono stati pubblicati sulla struttura cristallina del 5-5'-*diisossazolo* e dell'*acido meso- $\alpha$ - $\alpha'$ -dimetilglutarico*. Sono in corso di risoluzione le strutture cristalline dei prodotti di condensazione ciclica del *succinato di metile* (per due polimorfi) e dell'*aldeide cicloesamica*.

Nel campo dell'infrarosso si è iniziato lo studio del problema dell'*assegnamento vibrazionale negli alti polimeri*, specificamente per quanto riguarda lo studio della *microtassia*. Anche per questo, i lavori pubblicati finora riguardano la messa a punto per molecole piccole di metodi sperimentali e teorici che si ritiene di poter applicare in seguito allo studio delle macromolecole.

È iniziato inoltre lo studio dell'*assegnamento vibrazionale di alcuni oligomeri ciclici*, come il trimero del butadiene *trans-trans-trans*.

### 2.3.2 - Studio di sostanze modello di interesse biologico.

Diversi lavori su sostanze modello sono stati effettuati dalla Sezione VIII con particolare riguardo alla chimica di composti di interesse biologico. In una serie di *reazioni fra polimetilene-di-isotiocianati ed ammine* si è dimostrato che il composto etilenico forma derivati imidazolici, mentre il tri- e il tetra-metilen-diisotiocianato non conducono alla formazione di eterocicli ma solo a prodotti di somma, le ditioureine.

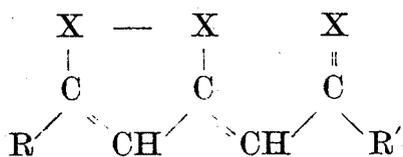
Si sta studiando la *reattività delle funzioni amminica e tioeterica* di basi di N-N'-alchilen-isotiouronio rispetto a vari reattivi, in particolare ad alchil- e ariliiisotiocianati e si stanno studiando le proprietà degli addotti anche in relazione alla lunghezza della catena polimetilenica.

Di alcuni tra i più interessanti composti ottenuti è in corso la caratterizzazione strutturale mediante indagini roentgenografica.

Per una migliore conoscenza delle *relazioni acido-base in proteine* è stato inoltre studiato l'effetto di alogenuri di tetralchilammonio sulla costante di ionizzazione di acidi e basi organiche mono e bifunzionali. Sono state riscontrate notevoli variazioni dei valori di  $pK_b$  (generalmente aumenti di  $pK_b$ ) per ammine, acidi ed amminoacidi.

In rapporto alla notevole *influenza della chimica dello zolfo sulle proprietà chimiche e fisiche delle proteine*, sono state intraprese indagini roentgenografiche su composti eterociclici, omologhi ed isologhi del tio-tioftene.

La caratterizzazione strutturale delle sostanze sotto elencate condotta con analisi bi- e tri-dimensionale è giunta a stadi di avanzamento diversi per i diversi composti.



- <I> 2,5 dimetil-tiotioftene  
(S-S-S, R=R'=CH<sub>3</sub>)
  - <II> S-S-S, R=H, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
  - <III> S-Se-S, R=R'=CH<sub>3</sub>
  - <IV> Se-Se-S, R=R'=CH<sub>3</sub>
  - <V> S-S-O, R=R'=CH<sub>3</sub>
  - <VI> S-Se-O, R=R'=CH<sub>3</sub>
  - <VII> Se-Se-O, R=R'=CH<sub>3</sub>
  - <VIII> S-S-O, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=COOH
- ed inoltre
- <IX> il prodotto di isomerizzazione alcalina di <I>.

La mesomeria biciclica che in I e II determina il carattere aromatico nafta-

lino-simile, si conserva nei composti con Se.

L'esame dei composti V, VI, VII ha permesso di accertare che la presenza di un atomo di ossigeno modifica profondamente le interazioni nel gruppo X-X-X.

Per la maggior parte delle sostanze indicate l'esame comparativo degli spettri IR in soluzione e allo stato solido ha confermato questi risultati.

### 2.3.3 - Altri studi sui polimeri cristallini.

Mediante analisi roentgenografica tridimensionale è stata infine affinata la *struttura cristallina del triossano* allo scopo di definire le relazioni intramolecolari ed iniziare lo studio sul meccanismo con il quale il triossano polimerizza per azione di radiazioni ad alta energia, formando cristalli geminati di polioossimetilene.

Della *morfologia di polietilene cristallini* si è occupata la Sezione III, con osservazioni di cristalli singoli da soluzione, al microscopio elettronico. A seconda delle condizioni di cristallizzazione si ottengono forme diverse. Insieme a note losanghe, sono state osservate forme esagonali di temperatura di fusione un poco inferiore e di struttura ortorombica.

Nella Sezione VI si sono messe a punto osservazioni che consentono la *correlazione*, per diversi tipi di polimeri e materiali macromolecolari, *tra grado di cristallinità e valori di grandezze meccaniche dinamiche*, quali la velocità del suono, il modulo di Young e la dissipazione interna.

Sull'affinazione dei metodi ai raggi X, presso la Sezione I sono stati effettuati esempi di calcolo, mediante teoria in precedenza formulata, dell'in-

*tensità media diffratta da parte di strutture ipotetiche denotanti disordine monodimensionale*, costituite da strati sia dello stesso tipo che di tipo diverso. Il metodo viene poi applicato allo studio di fenomeni di disordine monodimensionale presente in due modificazioni violette del triclورو di titanio, risalendo così al più probabile tipo di disordine di stratificazione presente in tali modificazioni.

Presso la Sezione III sono in corso ricerche tendenti a mettere a punto metodi matematici sia numerici sia analitici per facilitare l'analisi dei dati relativi ad esperimenti di *diffrazione dei raggi X*, sia su *cristalli molecolari* sia su *fibre di polimeri cristallini*.

Questi metodi includono l'elaborazione di programmi per il calcolatore elettronico IBM 1620 ed il calcolo su superfici sferiche della trasformata di Fourier di semplici molecole non planari o di tratti di catene elicoidali. Dalla stessa Sezione III sono pure stati studiati programmi cristallografici per il calcolatore IBM 1620 a schede perforate in grado di correggere intensità di riflessi, calcolare effetti di dispersione, portare su scala assoluta le intensità dei riflessi, calcolare angoli e distanze di legame e i coefficienti dell'equazione del piano quadratico medio.

### 2.3.4 - Proprietà meccaniche e applicative di polimeri amorfi e cristallini.

Per quanto concerne lo studio di proprietà meccaniche, e in generale applicative, di polimeri amorfi o cristallini, si trovano in primo luogo diversi lavori della Sezione I riguardanti *elastomeri* in genere, con particolare riguardo a quelli più recenti ottenibili con sintesi

stereospecifiche. In alcuni lavori d'insieme, si trova la trattazione teorica e pratica di vari problemi relativi alle *gomme sintetiche* e di correlazioni tra struttura chimica dei polimeri e proprietà meccaniche, termodinamiche e di cristallizzabilità.

Oggetto di trattazione più particolare sono stati alcuni lavori relativi a *copolimeri elastomerici etilene-propilene* contenenti insaturazione, per i quali sono state sistematicamente esaminate fondamentali proprietà meccaniche e dinamiche, discusse poi sulla base soprattutto della viscosità Mooney e del titolo d'insaturazione.

Nel campo delle proprietà meccaniche dei polimeri amorfi e cristallini sono stati effettuati numerosi studi sistematici presso la Sezione VI.

In particolare sono state messe in relazione le proprietà meccaniche dinamiche con la struttura, con le transizioni e con le mobilità molecolari nei *polietileni*, nel *polioossimetilene*, nel *poliisobutilene*, in alcune *polialfaolefine*, in alcune *poliammidi*, nel *poliisoprene cis e trans*, in alcuni *vetri inorganici* e in *copolimeri isobutilene-butadiene*, *butadiene-stirene*, *butadiene-acrilonitrile*, *etilene-propilene*, in *poliammide 6*, in *poliammide 11*, nonché in alcuni *polimeri innestati* (prodotti antiurto) ed a *blocchi*, ed infine in *miscelte* (leghe) di polimeri.

Nelle *polialfaolefine* si riscontra una transizione tra  $-25$  e  $-10$  °C (dal polipentene al polipropilene) che è attribuita a moti segmentali di larghi tratti di catena (transizione vetrosa) e una transizione a circa  $-130$  °C (salvo che nel polipropilene) dovuta ai moti delle ramificazioni alifatiche. Nel polietilene lineare si ha l'unica transizione a  $-125$  °C, identica a quella riscontrata anche nelle *poliammidi alifatiche* (pur essendo in

queste ultime più o meno leggermente spostata verso temperature più elevate a seconda della presenza dei gruppi polari), dovuta alla eccitazione dei moti cooperativi dei gruppi metilenici. Nel polietilene ramificato, oltre a quest'ultima, si riscontra anche la transizione a circa  $-20$  °C, simile a quella caratteristica delle *polialfaolefine*, per cui tale prodotto viene assimilato a un copolimero a blocchi polimetilenici con *alfaolefine superiori*.

Nel *poliisobutilene* di basso peso molecolare è stata trovata una transizione secondaria, oltre a quella vetrosa, attribuita ai moti dei gruppi terminali.

L'influenza dell'isomeria *cis-trans* nella catena principale dà luogo a transizioni vetrose spostate verso più alte temperature negli isomeri *trans*; fenomeno questo che è più spiccato nei *polisopreni* che non nei *polibutadieni*. Il confronto tra i *copolimeri statistici butadiene-stirene* e *butadiene-acrilonitrile* ha dimostrato che mentre nei primi la presenza del nucleo benzenico dà luogo a irrigidimento locale nella catena, la quale dà quindi ancora la transizione tipica delle sequenze butadieniche, nei secondi si ha un irrigidimento più spinto a causa dell'azione dei gruppi polari poco voluminosi  $-CN$ .

Nel campo dei copolimeri sono stati esaminati copolimeri statistici amorfi *etilene-propilene*, copolimeri statistici *naylon 6-naylon 11* e copolimeri innestati *acrilonitrile-stirene/acrilonitrile-butadiene*.

È stato trovato che i *copolimeri statistici* mostrano un'unica transizione principale a temperature intermedie a quelle corrispondenti alle transizioni principali dei singoli omopolimeri, mentre i copolimeri a blocchi presentano inalterate tutte le transizioni tipiche dei polimeri componenti. I prodotti innestati nel

comportamento meccanico dinamico non differiscono molto dalle corrispondenti miscele meccaniche quando la frequenza di innesto è bassa e irregolare, mentre per gradi di innesto più elevati mostrano sensibili spostamenti verso temperatura più bassa della transizione principale del polimero base e un restringimento della banda dei tempi di rilassamento; questi fatti sono stati attribuiti ad un aumento di mobilità segmentale dovuto alle ramificazioni frequenti e rigide.

In questo studio è stata impiegata un'apparecchiatura elettrostatica a media frequenza messa a punto nell'Istituto Nazionale di Ultracustica del CNR in Roma. Questa apparecchiatura è stata recentemente completata allo scopo di renderla atta anche allo studio di materiali sotto forma di piastre circolari che vengono sottoposte a vibrazioni flessionali e che, grazie anche alla possibilità di effettuazione delle misure nel vuoto, consentono di raggiungere precisioni più elevate (fino a  $10^{-5}$  nella misura della dissipazione interna).

Oltre alle citate relazioni è stata chiarita la natura di varie transizioni che si verificano nei prodotti studiati in vasti intervalli di temperatura, nonché l'influenza della frequenza impiegata nella misura sull'estensione dei campi di temperatura interessati dalle transizioni stesse e dai fenomeni di rilassamento meccanico ad esse connessi.

Inoltre, nel settore dello studio di applicazioni di prodotti ad alto peso molecolare, sono stati studiati con il metodo delle proprietà meccaniche dinamiche i *film di alcune vernici grasse sintetiche* ed alcuni *asfalti naturali e bitumi da petrolio*; tali lavori sono tuttora in corso, anche su prodotti irradiati o sottoposti a modificazioni di natura chimica.

Per lo studio del comportamento elastico ed anelastico dei *film di vernici* vengono impiegate piastre circolari costituite da gesso contenente dispersi pezzetti di film di vernici. Poiché le proprietà elastiche ed anelastiche della matrice di gesso variano relativamente poco al variare della temperatura, le variazioni delle proprietà meccaniche dinamiche del campione al variare della temperatura possono essere attribuite esclusivamente al film di vernice. Il metodo permette (contrariamente agli analoghi metodi che fanno uso di piastre composte) una esatta determinazione dei punti di transizione e la possibilità di esaminare film di vernici staccati dal supporto originario e studiare così gli effetti dell'invecchiamento e le altre modificazioni cui essi sono soggetti nell'impiego pratico.

Nel campo degli *asfalti naturali* e dei *bitumi* il comportamento meccanico dinamico nel campo elasto-plastico è stato messo in relazione con le altre caratteristiche dei prodotti esaminati e sono inoltre state individuate transizioni e fenomeni di rilassamento secondari, dovuti alla eccitazione dei moti molecolari dei componenti polimerici (asfalti e resine). È stato dimostrato che, studiando accuratamente, i fenomeni di rilassamento nel campo delle basse temperature, è possibile, almeno in alcuni casi, distinguere con sicurezza i prodotti naturali da quelli provenienti dalla lavorazione del petrolio.

Studi sistematici di *proprietà reologiche e viscoelastiche* su polimeri sono stati effettuati dalla Sezione II.

Dalle misure delle curve di flusso e delle tensioni di rilassamento a varie temperature ed in un ampio campo di gradienti di velocità su un congruo numero di polimeri diversi, è stato possi-

bile definire una nuova funzione caratteristica, risultante dalla combinazione di fattori elastici e di fattori viscosi, che permette di disegnare dei diagrammi di rilassamento normalizzati. È inoltre possibile individuare una nuova grandezza, il numero elastico, equivalente alla *recoverable shear* ed al rapporto tra tensione normale e tensione tangenziale.

Dalla conoscenza dei valori del numero elastico e della viscosità intrinseca, unitamente allo studio dei diagrammi di rilassamento normalizzati (assunti come elemento di caratterizzazione), appare possibile, unicamente in base a dati reologici, una rapida e pratica correlazione semiquantitativa con la lunghezza media di catena, col grado di polidispersità, con eventuali reticolazioni e ramificazioni lunghe, nonché con la regolarità di struttura delle catene polimeriche.

### 2.3.5 - Proprietà fisiche di polimeri.

*Proprietà dielettriche di polibutadieni transtattici* sono state studiate nella Sezione I. Misure di costante dielettrica e di angolo di perdita in un vasto campo di temperatura mettono in evidenza le caratteristiche dielettriche alla transizione polimorfa solido-solido ed alla fusione di questo polimero.

Diversi lavori su *polimorfismo e proprietà fisiche e termodinamiche di polimeri stereoregolari* sono pure stati effettuati presso la Sezione I.

In primo luogo sono stati studiati copolimeri butadiene-pentadiene, che manifestano pure interessanti fenomeni di isomorfismo. Per la prima volta è studiato l'effetto dell'inserzione di unità comonomeriche in polimero noto su di una transizione polimorfa termodinamica solido-solido, caratteristica del polibutadiene transtattico. In altro lavoro

vengono invece determinate le temperature di fusione e le entalpie ed entropie di fusione delle tre modificazioni polimorfe del poli-butene-1 isotattico, e viene dedotto che il polimorfismo deve aver fondamento, in questo caso, in una monotropia.

Esperienze diverse su poli-pentene-1 isotattico hanno dimostrato l'esistenza di almeno due modificazioni polimorfe di questo polimero e rivelano, per il polimorfo altofondente, accentuati fenomeni di dipendenza della temperatura di fusione da quella di cristallizzazione precludendo, così, a recenti scoperte sull'esistenza in generale di una fusione « termodinamica » dei polimeri più elevata di quella finora determinata con metodi convenzionali. Caratterizzazioni ai raggi X e mediante curve dilatometriche completano le ricerche ora descritte.

Uno studio termodinamico è stato pure effettuato su polibutadiene transtattico mediante applicazione del metodo dell'abbassamento della temperatura di fusione in presenza di diluenti, allo scopo di determinare l'entalpia e l'entropia di fusione delle due modificazioni polimorfe stabili note in tale polimero. L'entalpia di fusione delle due modificazioni risulta in accordo con la constatazione roentgenografica e dilatometrica dell'esistenza, nel polibutadiene transtattico, di una transizione termodinamica solido-solido, con entalpia positiva della trasformazione.

Sempre presso la Sezione I sono stati effettuati pure tentativi di applicare in modo utile l'*analisi termica differenziale* a polimeri cristallini. Viene studiata all'analisi termica una serie di polimeri isotattici di stiroli variamente sostituiti nel nucleo ed ogni curva termodifferenziale viene esaminata in tutte le particolarità che possano essere messe

in relazione con proprietà determinate per questi polimeri mediante altri metodi sicuramente noti. Le conclusioni non risultano particolarmente favorevoli al metodo, che solo limitatamente ad alcune trasformazioni può essere interpretato con accettabile attendibilità.

Studi consimili, effettuati in altro lavoro su polistiroli isotattici ed atattici e su polietilene altamente lineare, mettono in evidenza la limitata sensibilità del metodo dell'analisi termica differenziale in tutti i casi in cui intervenga un sensibile rilassamento molecolare e non vi sia una pronta risposta del polimero all'elevazione della temperatura.

Presso le Sezioni I, III e V sono state studiate l'esistenza e le caratteristiche di una *transizione che si verifica nel polistirolo* intorno a 50 °C e che sembra debba essere attribuita a fenomeni conformazionali. Le tre Sezioni hanno usato rispettivamente metodi volumetrici, di misure di pressione interna e di proprietà ottiche. Nei due primi casi le esperienze hanno accertato l'esistenza della transizione sia nel polimero in massa, sia nel polimero in soluzione.

Presso la Sezione III è in corso uno studio analogo su films di polimetacrilato di metile isotattico.

Presso la Sezione V è stato iniziato un notevole complesso di lavori utilizzando un'attrezzatura specializzata per *misure di pressione interna e di forza elastica*, in funzione della temperatura, a volume costante.

Queste misure permettono di determinare la pressione interna di provini e porre questa grandezza in relazione con la densità di energia coesiva, con le transizioni di 1° e 2° ordine, con le variazioni di entropia e di energia intermolecolare e intramolecolare. Tali misure costituiscono una base sperimentale

sia per controllare la validità delle attuali teorie sulla elasticità macromolecolare, sia per lo studio della struttura allo stato solido di polimeri ed elastomeri. Sono stati in tal modo studiati gomma naturale, polistiroli, poliossietilenglicoli, poliisobutileni, polimetacrilati e sono in corso misure su vari altri polimeri.

È stata tra l'altro rilevata una *transizione nel polibutadiene cistattico*, ad elevata purezza sterica, che ha luogo a 60 °C a pressione costante, e che ha chiarito le ragioni di alcuni inconvenienti che hanno luogo durante la lavorazione di questo elastomero. Questa transizione non si presenta invece con esame a volume costante.

Presso la stessa Sezione V è in corso uno studio sistematico dell'*andamento della pressione interna con la temperatura*, per numerose sostanze macromolecolari (gomma naturale, polistiroli, poliossietilenglicoli, poliisobutileni, polimetacrilati), sia a pressione che a volume costante, e si sta cercando di mettere in relazione queste misure con le variazioni conformazionali delle catene alle diverse temperature.

Sono state eseguite misure su *copolimeri a blocchi*, raccogliendo interessanti informazioni sulla loro struttura interna e si sta studiando l'influenza esercitata dalla deformazione sulla pressione interna di alcuni elastomeri (in particolare su una gomma siliconica e sul copolimero etilene-propilene vulcanizzato), sempre allo scopo di creare una base sperimentale per il controllo delle teorie oggi esistenti sull'elasticità della gomma.

Su *proprietà termodinamiche*, presso la Sezione VIII è stato effettuato uno studio relativo a *stati di non equilibrio e trasformazioni in fibre orientate di cloruro di polivinile sindiotattico*. Me-

dianche differenti mezzi diagnostici (raggi X, rigonfiamento in solventi, comportamento meccanico etc.) è stato valutato l'aumento del grado di cristallinità provocato da ultrasuoni e sono stati esaminati i processi irreversibili di rilassamento molecolare connessi con il disorientamento dei cristalliti e dello stato mesomorfo delle catene libere a temperature al disopra della transizione vetrosa.

### 2.3.6 - Polimeri in soluzione.

Diversi studi di macromolecole in soluzione sono stati svolti presso le Sezioni I, II e V.

Nella Sezione I è stata riesaminata e portata a termine una serie di determinazioni della *relazione tra viscosità intrinseca e peso molecolare* di numerose frazioni di poli-butene-1 atattico, in una serie di solventi diversi. Tali relazioni, sulla base della similitudine di comportamento di molecole atattiche ed isotattiche di un medesimo polimero in buoni solventi, consentono la rapida determinazione del peso molecolare di polimeri sia atattici che isotattici del butene-1.

Un ulteriore completo lavoro sull'*ultracentrifugazione di polibutadiene cistattico* e di sue frazioni, effettuato pure presso la Sezione I, consiste nella messa a punto, sotto tutti gli aspetti indispensabili, di un metodo per la determinazione analitica della curva di distribuzione dei pesi molecolari di polimeri polidispersi, senza frazionamento, mediante la misura dei coefficienti di sedimentazione in campi centrifugali intensi. Il metodo, specificatamente messo a punto per il polibutadiene cistattico, ha significato completamente generale e costituisce valida traccia per l'even-

tuale messa a punto relativa ad altri polimeri.

Presso l'Università di Cagliari (prof. E. FERRONI), per conto della Sezione I, sono proseguite le ricerche atte a meglio definire la fenomenologia presentata dall'*andamento tensione superficiale-temperatura di soluzioni* di polimeri di natura diversa.

Tra l'altro, è stato condotto uno studio su *soluzioni di poliisoprene transtattico* in solventi diversi. La variazione della tensione superficiale al variare continuo della temperatura con gradiente  $1^{\circ}/1'$  mette in evidenza un massimo relativo in corrispondenza della temperatura di transizione polimorfa solido-solido ( $66,5^{\circ}\text{C}$ ). Dalle isoterme di adsorbimento è stato possibile accertarsi che il film di adsorbimento è plurimolecolare.

Nell'*andamento tensione superficiale-temperatura di soluzioni di polipropilene* è stato accertato oltre un massimo relativo in corrispondenza della temperatura di fusione, un 'gradino': a temperature inferiori al punto di fusione si registrava un intervallo di tensione superficiale costante. Per meglio precisare questa fenomenologia è stato condotto uno studio su *soluzioni di esacloroetano in toluolo*. Si è potuto constatare: al di sopra della concentrazione  $4 \times 10^{-3}\text{M}$  l'*andamento tensione superficiale-temperatura* presenta un massimo relativo in corrispondenza della temperatura di transizione dell'esacloroetano ( $43^{\circ}\text{C}$ ); fra  $4 \times 10^{-3}\text{M}$  e  $2 \times 10^{-3}\text{M}$ , invece, si registra un 'gradino', il cui estremo inferiore si sposta al diminuire della concentrazione, ovvero della pressione superficiale. Si è adattato a questo caso un metodo ideato da Glazer per i film insolubili; questo, usufruendo di una equazione analoga a quella di Clapeyron, e valu-

tando per questa dall'isoterma di adsorbimento la variazione di area molare nella transizione, è stato possibile attribuire il valore di 9100 cal/mol al calore della trasformazione, che trova soddisfacente accordo con i valori attribuiti alla barriera rotazionale dell'esacloroetano.

Nella Sezione II è stato effettuato lo studio delle *proprietà in soluzione della poli-N, N-dimetilacrilammide*, che si inquadra in una ricerca fondamentale sulla conformazione delle macromolecole in soluzione in relazione al maggior o minor ingombro dei sostituenti laterali alla catena polimerica. Lo studio ha permesso di stabilire che, a parità di grado di polimerizzazione, in soluzione «pseudoideale», la catena del polimero in esame risulta alquanto più estesa di quella, ad esempio, del poli-acrilato di metile. Questo è senza dubbio da ascrivere al maggior ingombro sterico del gruppo  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  rispetto a quello del gruppo  $-\text{OCH}_3$  e quindi al conseguente più severo impedimento alla libera rotazione dei legami dello scheletro di tale polimero, senza però che si abbiano deviazioni sensibili da quello che è il comportamento di macromolecole a gomito flessibile poco permeabile al solvente.

Dal confronto tra le proprietà in soluzione della poli-N,N-dimetilacrilammide in solvente organico ed in acqua, si è potuto dedurre che, in soluzione acquosa, il comportamento di queste macromolecole devia sensibilmente da quello tipico dei gomiti flessibili poco permeabili al solvente e si avvicina a quello di macromolecole particolarmente rigide e con deboli interazioni frizionali con il solvente, corrispondente al modello reologico delle macromolecole a drenaggio libero (ad esempio i derivati della cellulosa).

Presso la Sezione V sono state eseguite diverse misure di diffusione di piccole molecole in soluzione, allo scopo di predisporre uno studio sulla *diffusione di bassi polimeri*, ed è stata in particolare messa in evidenza l'influenza del rapporto tra le dimensioni molecolari del soluto e del solvente.

Lo studio è stato proseguito con misure di diffusione browniana su serie di bassi polimeri (poliossietilenglicoli, polimetilmetacrilati, polivinilacetati), che confermano per un numero sempre maggiore di casi la validità di quanto già in precedenza notato nella stessa Sezione, e cioè la tendenza di tutti i bassi polimeri a presentare un andamento lineare di  $\log D$  in funzione di  $\log M$ , con pendenza  $-0,5$ . Con uguale intendimento sono state fatte misure di viscosità sugli stessi polimeri in diversi solventi.

Presso la Sezione V, sono pure continuati studi comparativi di *viscosità e diffusione di bassi polimeri*, e sono state messe a punto misure in solventi teta binari, a diverse temperature, ciò che permette la misura delle dimensioni, non perturbate, di macromolecole a temperature prefissate.

È stata inoltre fatta per la prima volta l'importante constatazione che per bassi pesi molecolari, e almeno per le sostanze studiate, *il coefficiente di rigonfiamento tende ad uno, qualunque sia il solvente*.

Misure numerose di viscosità, diffusione browniana, e di momento polare sono state pure eseguite su *poliossietilenglicoli*, e poste in relazione con ipotesi strutturali sulla molecola in soluzione.

Su poliossietilenglicoli sono in corso misure di costanti di sedimentazione e peso molecolare con l'ultracentrifuga, per cercare di chiarire con un altro metodo di misura il diverso comportamento

che era stato trovato per questi polimeri in acqua e in solventi organici.

Con particolare metodo, messo a punto presso la Sezione stessa, si è potuta misurare la minore concentrazione di metanolo intorno alla molecola di un polimero (polistirolo) sciolto in un buon solvente (benzolo) e mettere in relazione questo fatto col volume escluso.

Sempre con il fine di studiare la struttura e proprietà di macromolecole in soluzione sono state eseguite, presso la Sezione V, misure di *momento polare a diverse temperature*, e di *viscosità in vari solventi*, pure a diverse temperature, su soluzioni di polistiroli, poliossi-etilenglicoli, polimetacrilati, siliconi, polivinilacetati, etc.

Le misure di viscosità sui *polistiroli* in soluzione hanno rivelato la presenza di un minimo intorno a 45 °C che è stato oggetto anche di alcune considerazioni teoriche e messo in relazione con la transizione già osservata sullo stesso polimero mediante misure di pressione interna.

Per i *poliossi-etilenglicoli* è stato inoltre messo a punto un *metodo di determinazione di peso molecolare*, a mezzo di spettro infrarosso valido per pesi molecolari inferiori a 10 000.

In questi lavori si inquadra anche uno studio inteso ad allargare le conoscenze sull'*influenza della natura del solvente sulle dimensioni ritenute 'non perturbate' di alti polimeri*, da tale Sezione riscontrata per la prima volta, e oggi confermata da molti altri autori.

Presso la Sezione V, tutti i dati sperimentali ottenuti dalle misure ora descritte, integrati con serie di *misure sistematiche di viscosità, di diffusione browniana, di sedimentazione per ultracentrifugazione, di diffusione della luce e di pressione osmotica* in solventi ed a

temperature diversi, vengono raccolti col programma di eseguire un'analisi critica delle diverse teorie attualmente esistenti sulle soluzioni di macromolecole.

Si stanno inoltre concludendo *misure di viscosità* in intervalli molto ampi di temperatura (e alte pressioni) su polistirolo, polivinilacetato, polimetacrilato e dimetilsilossano di basso peso molecolare, con lo scopo di ricavare il coefficiente di temperatura delle dimensioni non perturbate anche in buoni solventi (sfruttando il già detto comportamento dei bassi pesi molecolari in soluzione).

Presso la Sezione V è stato infine messo in funzione un microcalorimetro Calvet di altissima sensibilità, per misure di *calore di soluzione di alti polimeri*, allo scopo di studiare quantitativamente interazioni polimero-solvente.

In relazione al frazionamento di polimeri, presso la Sezione I è stato fatto uno studio sperimentale per il *frazionamento di polipropilene isotattico* unicamente rispetto ai pesi molecolari. Il frazionamento è stato effettuato al disopra della temperatura di fusione, in colonna, su vari tipi di campioni polimerici. Di questi campioni è stata quindi ricavata la curva di distribuzione che è risultata del tipo detto di Wesslau. È stato anche osservato, attraverso misure di temperatura di fusione, che la *regolarità strutturale isotattica aumenta all'aumentare del peso molecolare*.

### 2.3.7 - Analisi conformazionale di polimeri.

L'interesse di diverse Sezioni del Centro si è dimostrato particolarmente convergente sullo studio delle conformazioni macromolecolari, sia ordinate (allo stato solido), sia disordinate (stato fuso o di soluzione), affrontato su basi netta-

mente teoriche e di previsione. Tale interesse è naturale poiché l'interpretazione teorica, molecolare, di qualsiasi proprietà di composti ad alto peso molecolare non può prescindere dalla forma (oltreché dalla struttura) della macromolecola nelle condizioni considerate.

Presso la Sezione III una serie di lavori è stata effettuata per la *previsione delle conformazioni di macromolecole nello stato cristallino*. Per una numerosa serie di polimeri di struttura particolarmente semplice è stato possibile prevedere con sorprendente precisione la loro conformazione reale, come si può determinare sperimentalmente ai raggi X. Tale *analisi conformazionale* è stata poi estesa a più complesse macromolecole come quelle polipeptidiche della poliglicina, della poli-l-prolina e della poli-l-alanina.

Presso la Sezione I, in collaborazione con la Sezione VII, il metodo di analisi conformazionale è stato descritto dettagliatamente ed applicato alle *catene del polipropilene iso- e sindiotattico* prevedendo per questi due polimeri l'esatta conformazione allo stato cristallino. A questi tipi di lavori appartengono pure alcuni studi di analisi conformazionali di *catene di polimeri eritro- e treo-diisotattici* eseguiti dalla Sezione VII. Inoltre l'analisi conformazionale è stata estesa all'esame di *polimeri allo stato fuso o di soluzione*. Questo studio risultante dalla collaborazione delle Sezioni I e VII, ha permesso la determinazione teorica della distanza quadratica media testacoda per catene di polimeri vinilici isotattici ed atattici in soluzione pseudoideale.

Sempre in tema di analisi conformazionale di polimeri la Sezione IV ha effettuato lavori sulle *relazioni tra*

*attività ottica in soluzione e stereoregolarità* in una serie di poli-alfa-olefine e di polivinileteri, interpretando gli andamenti sperimentali in base alla struttura dei polimeri esaminati.

La Sezione V ha studiato a sua volta il problema della conformazione di sostanze macromolecolari mediante *calcoli di momento elettrico e di dimensioni di catene polimeriche*. In particolare è stato preso in considerazione il *poliossietilenglicole*. Alcuni studi sono stati effettuati, sempre dalla Sezione V, sulla barriera di potenziale di rotazione di molecole organiche semplici, allo scopo di estendere questi metodi di meccanica quantistica allo studio delle energie conformazionali di catene polimeriche.

### 2.3.8 - Proprietà di polimeri d'interesse biologico.

Presso la Sezione VIII, sempre in relazione a ricerche sulle proprietà di polimeri di interesse biologico, sono stati esaminati reattivi per la *degradazione progressiva di polipeptidi*.

Le *determinazioni dell'amminoacido N-terminale* e delle sequenze a partire dall'amminoacido N-terminale, si effettuano al momento presente con le tecniche di Sanger (dinitrofluorobenzene) e di Edman (isotiocianato di fenile). Sono ben note le limitazioni e gli inconvenienti di queste metodologie, per cui è stata iniziata un'indagine sistematica estesa a composti eterociclici azotati, in particolare piridine e pirimidine.

Tra i vari reattivi esaminati è risultato particolarmente soddisfacente il comportamento della *2-Cl-3,5-dinitropiridina* e della *2-Cl-5-nitropirimidina*. Questi reattivi permettono di determinare con ottime rese l'amminoacido N-terminale sia qualitativamente (croma-

tografia su carta) sia quantitativamente (recupero dell'amminoacido dal derivato corrispondente e analisi su colonna a scambio ionico). Le condizioni operative blande hanno permesso di superare il grave inconveniente della instabilità alla idrolisi acida che normalmente si verifica con le varie tecniche. Infatti, la presenza dell'eteroatomo, che agisce da nucleofilo, permette di ottenere una labilizzazione preferenziale del legame peptidico terminale sia in ambiente acido che alcalino e rende possibile la degradazione progressiva a partire dall'amminoacido N-terminale.

Diversi lavori, effettuati presso la Sezione III, appartenenti al campo della chimica macromolecolare o a campi ausiliari, sono pure particolarmente rivolti allo studio delle proprietà di *polimeri naturali*, prevalentemente di interesse biologico.

A questo gruppo di lavori della Sezione III appartengono gli studi sull'*acido desossiribonucleico* (DNA). In uno di essi viene studiato il fenomeno della *denaturazione del DNA* a temperatura ambiente sia attraverso misure di attività e di mobilità dei controioni sodio, sia mediante semplice diluizione. Un altro lavoro riguarda lo studio della denaturazione del DNA con la temperatura attraverso misure di attività, interpretando il fenomeno in base alle teorie dei polielettroliti.

Una serie di lavori è stata rivolta allo studio delle *interazioni tra il DNA e gli idrocarburi aromatici policiclici*, interpretando il fenomeno di solubilizzazione di tali idrocarburi in soluzioni acquose contenenti DNA come inserimento di questi tra le basi del DNA stesso. Infine lo studio della denaturazione del DNA è stato esteso assumendo come controione, oltre al sodio, il litio e il cesio.

Sempre nel quadro dei polimeri di interesse biologico è stato effettuato uno studio di *analisi conformazionale di catene polipeptidiche elicoidali*, estendendo il metodo impiegato per macromolecole lineari a più semplice scheletro. I polipeptidi studiati sono stati la *poliglicina*, la *poli-l-valina* e la *poli-l-prolina*.

### 2.3.9 -- Ricerche su complessi e polielettroliti.

Alcuni lavori sono stati dedicati allo studio dei *complessi che il polimetacrilato di metile iso- e sindio-tattico può formare con molecole organiche*: la stabilità di tali complessi è stata esaminata in relazione alle condizioni di solventi e di temperatura. Uno studio particolare è stato dedicato al *complesso acido polimetacrilico - arancio di acridina*, osservandone la stabilità con la variazione del pH del mezzo.

Nel quadro delle ricerche sui *polielettroliti*, mediante misure di potenziali di membrana è stata studiata l'*influenza che il raggio del controione ha sopra l'associazione in soluzione di polimetacrilato*, interpretando i risultati alla luce della moderna teoria dei polielettroliti. Allo stesso campo appartengono pure studi sulle proprietà elettrochimiche della *poliglucosammina* e sull'*eparina*.

Sono state pure studiate le *proprietà di membrane semipermeabili a base di polielettroliti*: per queste si sono riscontrati comportamenti elettrochimici peculiari di alcune membrane biologiche; tali membrane artificiali possono venir considerate come *modello* di certe membrane biologiche.

Alcuni studi sono rivolti alla determinazione della struttura cristallina di *complessi di idrocarburi aromatici e l'acido 1,3,5,7,9 tetrametilurico*: lo scopo è

ancora lo studio della struttura dei complessi tra idrocarburi aromatici e il DNA.

### 3 - Elenco dei lavori pubblicati e accettati per la pubblicazione

A documentazione della relazione sulle attività di ricerca del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, alla quale è stato dedicato il precedente paragrafo 2, si riporta qui appresso la bibliografia dei lavori pubblicati o in corso di pubblicazione, distinguendola per le 8 Sezioni del Centro.

I lavori sono contrassegnati da una numerazione progressiva per l'intero Centro [con numeri posti fra parentesi quadre] ed una numerazione particolare per ciascuna Sezione <con numeri posti fra parentesi angolose> distinguendo i lavori pubblicati da quelli accettati per la pubblicazione.

Nelle more dalla stesura alla stampa della presente relazione parecchi lavori accettati per la pubblicazione sono stati

pubblicati, ma soltanto di alcuni di essi è stato possibile completare la rispettiva citazione bibliografica.

Nella Tab. 3 sono riepilogati i dati statistici delle pubblicazioni del Centro.

#### 3.1 - Sezione I (Milano).

##### 3.1.1 - Lavori pubblicati.

- [1] <1> G. NATTA: « Progress in stereospecific polymerization and asymmetric synthesis of macromolecules », in *Pure and Applied Chemistry*, **4**, 363 (1962).
- [2] <2> G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO, F. CIAMPELLI & G. ALLEGRA: « Polymers of 1,3-pentadiene with a cis-1,4 syndiotactic structure », in *Makromol. Chem.*, **51**, 229 (1962).
- [3] <3> G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA, M. BINAGHI & M. CAMBINI: « Polymers of dimethylketene having prevalingly polyacetalic structure », in *Makromol. Chem.*, **51**, 148 (1962).
- [4] <4> G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA & G. POZZI: « Alternating copolymers having a stereoregular polyester structure », in *J. Polymer Sci.*, **58**, 1201 (1962).
- [5] <5> G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI & A. ZAMBELLI: « Crystalline alternating ethylene-cyclopentene copolymers and other ethylene cycloolefine copolymers », in *Makromol. Chem.*, **54**, 95 (1962).

TABELLA 3 - Prospetto numerico riepilogativo delle pubblicazioni del Centro Naz. di Chimica delle Macromolecole nel biennio 1960-61 e 1961-62.

SEZIONI	Lavori		TOTALI
	pubblicati	accettati per la pubblicazione	
I - Milano . . . . .	60	16	76
II - Torino . . . . .	11	8	19
III - Napoli . . . . .	21	11	32
IV - Pisa . . . . .	16	3	19
V - Genova . . . . .	13	6	19
VI - Pisa . . . . .	13	8	21
VII - Napoli . . . . .	20	3	23
VIII - Padova . . . . .	16	9	25
TOTALI . . . . .	170	64	234

- [6] <6> G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI & F. CIAMPPELLI: « Stereospecifiche alternierende Copolymerisation von Äthylen mit Buten-2 », in *Kolloid-Z.*, **182**, 50 (1962).
- [7] <7> G. NATTA, I. PASQUON & A. ZAMBELLI: « Stereospecific catalysts for the head to tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer », in *J. Amer. chem. Soc.*, **84**, 1488 (1962).
- [8] <8> F. DANUSSO & D. SIANESI: « Sul meccanismo della polimerizzazione e copolimerizzazione stereospecifica di monomeri vinilaromatici. Nota I: Risultati sperimentali », in *Chimica e Industria*, **44**, 493 (1962).
- [9] <9> F. DANUSSO: « Sul meccanismo della polimerizzazione e copolimerizzazione stereospecifica di monomeri vinilaromatici. Nota II: Enunciazione del meccanismo cinetico e chimico », in *Chimica e Industria*, **44**, 611 (1962).
- [10] <10> G. NATTA, I. PASQUON, J. SVÁB & A. ZAMBELLI: « Cinetica della polimerizzazione del propilene con catalizzatori eterogenei ad elevata stereospecificità. Nota VII: Studio degli stadi di iniziazione delle catene polimeriche », in *Chimica e Industria*, **44**, 621 (1962).
- [11] <11> I. PASQUON: « Discussion on the polymeric chain termination processes in the stereospecific polymerization of propylene », in *J. Polymer Sci.*, **60**, 169 (1962).
- [12] <12> G. NATTA, I. PASQUON & M. DENTE: « Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente. Nota I: Gradi di polimerizzazione medi di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catena con il monomero », in *Chimica e Industria*, **44**, 1 (1962).
- [13] <13> G. NATTA, I. PASQUON & M. DENTE: « Calcolo della distribuzione dei pesi molecolari nelle polimerizzazioni lente. Nota II: Curve di distribuzione di polimeri ottenuti in processi caratterizzati da terminazione per trasferimento di catena con il monomero », in *Chimica e Industria*, **44**, 10 (1962).
- [14] <14> I. PASQUON: « Classi di polimeri con peso molecolare numerico proporzionale al peso molecolare viscosimetrico », in *Ist. Lombardo (Rend. Sc.)*, **95**, 755 (1961).
- [15] <15> G. NATTA, G. ALLEGRA, G. PEREGO & A. ZAMBELLI: « A new coordination type around fluorine atom », in *J. Amer. chem. Soc.*, **83**, 5033 (1961).
- [16] <16> G. NATTA, L. PORRI & A. CARBONARO: « Stereospecificità di catalizzatori omogenei preparati da  $VCl_3$  nella polimerizzazione di diolefine coniugate », in *Rend. Acc. naz. Lincei* (8) **31**, 189 (1961).
- [17] <17> A. ZAMBELLI, J. DI PIETRO & G. GATTI: « Reazione tra  $AlRCl_2$  e sostanze complessanti nei sistemi catalitici ternari per la polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine », in *Chimica e Industria*, **44**, 529 (1962).
- [18] <18> L. GIUFFRÈ & F. M. CAPIZZI: « Titolazione spettrofotometrica del titanio in presenza di alluminio », in *Annali di Chimica*, **52**, 398 (1962).
- [19] <19> G. ALLEGRA & G. PEREGO: « Struttura cristallina del tricarbonil-vanadio-cicloheptatrienile », in *Ric. sci.*, **31** (II-A), 362 (1961).
- [20] <20> G. NATTA, I. W. BASSI & G. ALLEGRA: « Struttura cristallina del polivinilfluoruro atattico », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **31**, 350 (1962).
- [21] <21> G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO & G. LUGLI: « Phenomena of isomorphism and polymorphism in trans 1,4 copolymers of 1,3 butadiene with 1,3-pentadiene », in *Makromol. Chem.*, **53**, 52 (1962).
- [22] <22> G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, I. W. BASSI & G. ALLEGRA: « Assegnazione di una struttura eritro-isotattica ai copolimeri alternati cristallini etilene-butene-2-cis ed etilene-ciclopentene », in *Chimica e Industria*, **44**, 532 (1962).
- [23] <23> G. NATTA, I. W. BASSI & P. CORRADINI: « Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **31**, 17 (1961).
- [24] <24> G. ALLEGRA: « Il calcolo dell'intensità di diffrazione dei raggi X da parte di strutture denotanti disordine monodimensionale - II. Applicazione della teoria ad alcuni modelli strutturali con disordine monodimensionale », in *Nuovo Cimento*, **22**, 661 (1961).
- [25] <25> G. ALLEGRA: « Il calcolo dell'intensità di diffrazione dei raggi X da parte di strutture denotanti disordine monodimensionale - III. Studio strutturale di due diverse modificazioni cristalline del  $TiCl_3$  che presentano disordine monodimensionale », in *Nuovo Cimento*, **23**, 502 (1962).
- [26] <26> G. NATTA, G. CRESPI & G. MAZZANTI: « Ethylene-propylene copolymers containing unsaturation », Paper presented at the 4<sup>th</sup> Rubber Technology Conference, London, 1961.
- [27] <27> G. NATTA & G. CRESPI: « Properties of ethylene-propylene copolymers and of terpolymers containing unsaturation », in *J. Polymer Sci.*, **61**, 83 (1962).
- [28] <28> F. DANUSSO & G. POLIZZOTTI: « Sull'applicazione dell'analisi termica differenziale a materiali macromolecolari: polistirolo isotattico e polietilene », in *Chimica e Industria*, **44**, 241 (1962).

- [29] <29> M. FARINA, M. MODENA & W. GHIZZONI: « Configurazione sterica assoluta di polimeri otticamente attivi », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **32**, 91 (1962).
- [30] <30> G. MORAGLIO: « Determinazione della distribuzione dei pesi molecolari del polibutadiene cistattico col metodo della velocità di sedimentazione », in *Chimica e Industria*, **44**, 352 (1962).
- [31] <31> M. PEGORARO: « Frazionamento del polipropilene in funzione dei soli pesi molecolari », in *Chimica e Industria*, **44**, 18 (1962).
- [32] <32> G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: « Prediction of the conformation of the chain in the crystalline state of tactic polymers », in *J. Polymer Sci.*, **58**, 1191 (1962).
- [33] <33> G. MORAGLIO: « Sulla determinazione del peso molecolare del polibutene-1 lineare », in *Chimica e Industria*, **44**, 32 (1962).
- [34] <34> G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA & G. BRESSAN: « Di-isotactic polymers of cis- and trans- $\beta$ -chloro-vinyl ethers and factors determining their steric configurations », in *Makromol. Chem.*, **55**, 139 (1962).
- [35] <35> G. NATTA, J. DI PIETRO & M. C'AMBINI: « Crystalline polymers of phenyl and n-butylisocyanates », in *Makromol. Chem.*, **56**, 200 (1962).
- [36] <36> P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI & G. NATTA: « Optically active vinyl polymers. VI: Chromatographic resolution of linear polymers of (R)(S)-4-methyl-1-hexene », in *J. Amer. chem. Soc.*, **84**, 1487 (1962).
- [37] <37> F. DANUSSO: « Stereoregular polymers and polymerization », in *Polymer*, **3**, 423 (1962).
- [38] <38> G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI & A. CASALE: « Stereospecificity in the cationic co-ordinated polymerization of methoxystyrenes », in *Makromol. Chem.*, **58**, 217 (1962).
- [39] <39> G. NATTA, G. ALLEGRA, I. W. BASSI & P. CORRADINI: « Crystalline alternating copolymers of ethylene-butene-2 and ethylene-cyclopentene », in *Makromol. Chem.*, **58**, 242 (1962).
- [40] <40> G. PAJARO & A. VALVASSORI: « Preparazione e demolizione di alcune diolefine marcate con  $^{14}\text{C}$  », in *Gazz. chim. ital.*, **92**, 1446 (1962).
- [41] <41> G. NATTA & I. PASQUON: « Aspetti catalitici e cinetici della polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine (in lingua russa) », in *Akad. Nauk U.S.S.R.*, **3**, 805 (1962).
- [42] <42> A. ZAMBELLI, J. DI PIETRO & G. GATTI: « The nature of active components in catalytic systems prepared from  $\text{TiCl}_3$ , monoalkylaluminum dihalides and electron-donor substances, in the polymerization of propylene », in *J. Polymer Sci.*, **1**, 403 (1963).
- [43] <43> L. GIUFFRÈ & F. M. CAPIZZI: « Sul dosaggio dell'aldeide formica e dell'aldeide acetica in alcuni loro polimeri », in *Chimica e Industria*, **45**, 40 (1963).
- [44] <44> G. NATTA: « Nuovi sviluppi della chimica macromolecolare nel campo degli elastomeri », in *Materie Plastiche ed Elastomeri*, **1**, 1 (1963).
- [45] <45> E. BEATI & F. SEVERINI: « Polimerizzazione in emulsione dello stirolo in presenza di polibutene perossidato », in *Chimica e Industria*, **45**, 10 (1963).
- [46] <46> G. NATTA & G. MORAGLIO: « Thermodynamic data on transtactic polybutadiene », in *Rubb. Plast. Age*, **44**, 42 (1963).
- [47] <47> G. ALLEGRA & G. PEREGO: « The crystal structure of the  $\text{KF}\cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  complex », in *Acta Cryst.*, **16**, 185 (1963).
- [48] <48> G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA & F. CIAMPELLI: « Isotactic cis-1,4 poly(1,3-pentadiene) », in *Polymer Lett.*, **1**, 67 (1963).
- [49] <49> E. BEATI, F. SEVERINI & G. CLERICI: « Peroxidation of polybutene », in *Makromol. Chem.*, **61**, 104 (1963).
- [50] <50> I. PASQUON, A. ZAMBELLI & G. GATTI: « Comportement de composés organométalliques de l'aluminium pendant la formation des catalyseurs à base de  $\text{TiCl}_3$  violet et pendant la polymérisation stéréospécifique des  $\alpha$ -olefines », in *Makromol. Chem.*, **61**, 116 (1963).
- [51] <51> G. NATTA & P. CORRADINI: « Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari », in *Chimica e Industria*, **45**, 229 (1963).
- [52] <52> M. PEGORARO & K. MITORAJ: « Dielectric properties of trans-1,4 polybutadiene », in *Makromol. Chem.*, **61**, 132 (1963).
- [53] <53> F. DANUSSO & G. POLIZZOTTI: « Application of differential thermal analysis to isotactic polymers of substituted styrenes », in *Makromol. Chem.*, **61**, 157 (1963).
- [54] <54> F. DANUSSO & G. GIANOTTI: « Isotactic poly-pentene-1: polymorphism and some physical properties », in *Makromol. Chem.*, **61**, 164 (1963).
- [55] <55> F. DANUSSO & G. GIANOTTI: « The three polymorphs of isotactic polybutene-1: dilatometric and thermodynamic fusion properties », in *Makromol. Chem.*, **61**, 139 (1963).
- [56] <56> G. ALLEGRA, P. GANIS & P. CORRADINI: « A calculation of the unperturbed mean-square end-to-end distance of

isotactic and syndiotactic vinylic polymer chains in solution», in *Makromol. Chem.*, **61**, 225 (1963).

- [57] <57> G. NATTA: «Crystallinity in high polymers and copolymers: A determining factor for their practical application», in *S.P.E. Transactions*, April 1963.
- [58] <58> G. NATTA: «Contributo italiano ai recenti sviluppi scientifici e tecnici nel campo delle materie plastiche», in *Atti del 14° Congresso Int. Materie Plastiche, Torino, sett. 1962*.
- [59] <59> E. FERRONI, G. GABRIELLI & C. BORRI: «Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans», in *Rend. Acc. naz. Lincei*, (8), **31**, 47 (1961).
- [60] <60> E. FERRONI & G. GABRIELLI: «Transizione di fase nei films di adsorbimento di esacloroetano», in *Rend. Acc. naz. Lincei*, (8), **34**, 161 (1963).

### 3.1.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.

- [61] <1> G. NATTA: «Fenomeni di isomeria negli alti polimeri», in *Chimica Macromolecolare, Varenna, Settembre 1961*, p. 11 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).
- [62] <2> G. NATTA & I. PASQUON: «Meccanismo e cinetica di polimerizzazioni stereospecifiche di olefine e diolefine», *ibidem*, p. 75.
- [63] <3> G. NATTA: «Relazione tra struttura molecolare e proprietà di elastomeri e fibre», *ibidem*, p. 263.
- [64] <4> G. NATTA: «Polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarburi», *ibidem*, p. 101.
- [65] <5> F. DANUSSO: «La fusione dei polimeri cristallini», *ibidem*, p. 239.
- [66] <6> G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: «Calcolo dell'energia di conformazione di catena dei polipropileni stereoregolari a struttura periodica», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.
- [67] <7> P. GANIS & G. ALLEGRA: «La struttura cristallina dei complessi  $TiCl_3(C_5H_5)$  e  $TiCl_2(C_5H_5)_2O$ . Nota I», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.
- [68] <8> G. ALLEGRA & P. GANIS: «La struttura cristallina dei complessi  $TiCl_3(C_5H_5)$  e  $TiCl_2(C_5H_5)_2O$ . Nota II», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.
- [69] <9> G. ALLEGRA & G. PEREGO: «La risoluzione della struttura roentgenografica del  $(AlCl_2CH_3)_2$  allo stato cristallino», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.
- [70] <10> G. NATTA: «Evolution des recherches sur les hauts polymères à l'École

Polytechnique de Milan», in *Presses Documentaires*.

- [71] <11> G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: «Analisi roentgenografica di alcuni polimeri eritro e treodiisotattici», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.
- [72] <12> G. NATTA & M. PEGORARO: «Volumi specifici e cristallinità di polipropileni aventi struttura prevalentemente sindiotattica», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.
- [73] <13> G. NATTA & M. FARINA: «Optically active compounds: An exception to the usual definition of asymmetric carbon atom», in *Tetrahedron Letters*.
- [74] <14> L. GIUFFRÈ & F. CASSANI: «Contributo all'analisi dei doppi legami presenti negli elastomeri sintetici a basso grado di insaturazione», in *Chimica e Industria*.
- [75] <15> G. NATTA: «Quelques considérations sur l'importance de la stéréorégularité dans le domaine des élastomères», in *Revue générale du caoutchouc*.
- [76] <16> E. LOMBARDI & A. SEGRE: «Applicazione della risonanza magnetica nucleare allo studio dei polidieni», in *Rend. Acc. naz. Lincei*.

## 3.2 - Sezione II (Torino).

### 3.2.1 - Lavori pubblicati.

- [77] <1> A. G. NASINI, G. SAINI & L. TROSSARELLI: «Polymers obtained by catalytic decomposition of diazoalkanes in heterogeneous systems», in *Pure and Applied Chemistry*, **4**, 255 (1962).
- [78] <2> A. G. NASINI & L. TROSSARELLI: «On polyalkylidenes», in *Chimia*, **127**, 16 (1962).
- [79] <3> A. G. NASINI & F. RICCA: «Modern vacuum technology and surface interactions», in *Transactions of the 2nd International Congress of Vacuum Science and Technology, Washington, October 1961*, p. 160 (Oxford, Pergamon Press, 1962).
- [80] <4> F. RICCA, A. G. NASINI & G. SAINI: «Successive adsorption of gases on tungsten. Nitrogen and carbon monoxide at room temperature», in *J. Catalysis*, **1**, 458 (1962).
- [81] <5> C. MUSSA & V. TABLINO: «Stress relaxation in molten polymers. I.», in *J. appl. Polymer Sci.*, **6**, S21 (1962).
- [82] <6> L. TROSSARELLI & M. MEIRONE: «Solution properties of poly (N,N-dimethylacrylamide)», in *J. Polymer Sci.*, **57**, 445 (1962).
- [83] <7> L. TROSSARELLI & A. NASINI: «Chimica macromolecolare», in M. GIUA,

ed.: *Trattato di chimica industriale*, vol. 6, t. 2 (Torino, Unione Tipografico-Editrice Torinese, 1962).

- [84] <8> L. TROSSARELLI: «Polymers from diazoalkanes», in *Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research*, Technical Documentary Report No. ASD-TDR-62-372, August 1962, p. 249.
- [85] <9> A. G. NASINI & L. TROSSARELLI: «On the mechanism of formation of stereoregular polyethylidene from diazoethane», in *Makromol. Chem.*, **61**, 40 (1963).
- [86] <10> A. G. NASINI & F. RICCA: «Dynamic measurements of adsorption of gases on clean tungsten surfaces», in *Annals of the New York Academy of Science*, **101**, 791 (1963).
- [87] <11> C. MUSSA: «Caratteristiche viscoelastiche da fenomeni di rilassamento», in *Atti del 14° Congresso Internazionale delle Materie Plastiche, Torino, settembre 1962*, p. 92.
- 3.2.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.**
- [88] <1> G. SAINI: «Determinazione della grandezza molecolare dei polimeri in soluzione», in *Chimica Macromolecolare, Varenna, settembre 1961*, p. 335 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).
- [89] <2> A. NASINI & C. MUSSA: «Proprietà reologiche e viscoelastiche di polimeri allo 'stato fuso'», in *Chimica Macromolecolare, Varenna, settembre 1961*, p. 285 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).
- [90] <3> C. MUSSA & V. TABLINO: «Stress relaxation in molten polymers. II.», in *J. applied Polymer Sci.*
- [91] <4> C. MUSSA & V. TABLINO: «Stress relaxation in molten polymers. III.», in *J. applied Polymer Sci.*
- [92] <5> A. G. NASINI & L. TROSSARELLI: «Recent progresses in the mechanism of the formation of polyethylidene from diazoethane», in *J. Polymer Sci.*, Part C.
- [93] <6> L. TROSSARELLI, M. GUAITA, G. PEGONE & A. PRIOLA: «A kinetic investigation of the formation of amorphous and crystalline polyethylidene from the gold-catalyzed decomposition of diazoethane in ethyl ether solutions», in *J. Polymer Sci.*, Part C.
- [94] <7> C. MUSSA, P. SACERDOTE, P. GUGLIELMINO & V. TABLINO: «Stress relaxation in molten polymers. IV.», in *J. applied Polymer Sci.*
- [95] <8> C. MUSSA: «Polymer characterization from stress relaxation data», in *Proceedings of the Conference on Advances in Polymer Science and Technology, London, May 1963*.

### 3.3 - Sezione III (Napoli).

#### 3.3.1 - Lavori pubblicati.

- [96] <1> F. ASCOLI, C. BOTRÉ & A. M. LIQUORI: «On the polyelectrolytes behavior of heparin. I: Binding of sodium ions», in *J. phys. Chem.*, **65**, 1991 (1961).
- [97] <2> F. ASCOLI, C. BOTRÉ & A. M. LIQUORI: «Irreversible changes of ionic activities following thermal denaturation of sodium deoxyribonucleate», in *J. mol. Biol.*, **3**, 202 (1961).
- [98] <3> F. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: «Molecular geometry of a 1:1 crystalline complex between 1,3,5,7,9-tetramethyluric acid and pyrene», in *Nature*, vol. 191, n. 4791, 900 (1961).
- [99] <4> A. M. LIQUORI, F. ASCOLI, C. BOTRÉ, V. CRESCENZI & A. MELE: «On the configurational stability of DNA in diluted solution», in *Electrolytes* (Oxford, Pergamon Press, 1962).
- [100] <5> A. M. LIQUORI: «Conformazione molecolare di polimeri inorganici lineari», in *Chimica Inorganica (IV Corso Estivo di Chimica) Varenna, ottobre 1959*, p. 311 (Roma, Acc. naz. Lincei, 1961).
- [101] <6> V. CRESCENZI, A. DE CHIRICO & A. RIPAMONTI: «Influenza del raggio dei controioni sull'associazione in soluzione di polimetacrilato», in *Electrolytes* (Oxford, Pergamon Press, 1962).
- [102] <7> P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: «Stability of helical conformation of simple linear polymers», in *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1383 (1963).
- [103] <8> A. M. LIQUORI, D. DE LERMA, F. ASCOLI, C. BOTRÉ & M. TRASCIATTI: «Interaction between DNA and polycyclic aromatic hydrocarbons», in *J. mol. Biol.*, **5**, 521 (1962).
- [104] <9> P. DE SANTIS, E. GIGLIO & A. RIPAMONTI: «The crystal structure of trimeric phosphonitrilic bromide», in *J. inorg. nucl. Chem.*, **24**, 469 (1962).
- [105] <10> S. CALIFANO & A. RIPAMONTI: «Vibrational spectra of phosphonitrilic halides - II», in *J. inorg. nucl. Chem.*, **24**, 491 (1962).
- [106] <11> A. DAMIANI, P. DE SANTIS, E. GIGLIO & A. RIPAMONTI: «Programmi cristallografici per il calcolatore elettronico 1620 IBM a schede perforate - Nota I», in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 195 (1962).
- [107] <12> A. DAMIANI, P. DE SANTIS, E. GIGLIO & A. RIPAMONTI: «Programmi cristallografici per il calcolatore elettronico 1620 IBM a schede perforate - Nota II», in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 291 (1962).

- [108] <13> V. CRESCENZI, M. D'ALAGNI, A. M. LIQUORI, L. PICOZZI & M. SAVINO: « Sulla polimerizzazione stereospecifica del metacrilato di metile », in *Ric. sci.*, **3**, 123 (1963).
- [109] <14> M. SAVINO & V. VITAGLIANO: « Diffusione e viscosità nelle soluzioni acquose di acido solforico a 25 °C », in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 341 (1962).
- [110] <15> G. BARONE, R. CARAMAZZA & V. VITAGLIANO: « Interazione dell'arancio di acridina con l'acido polimetacrilico », in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 485 (1962).
- [111] <16> P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « Conformational analysis of some linear polymers in the solid state », in *Nuovo Cimento*, **26**, 3 (1962).
- [112] <17> P. G. ORSINI, B. MARCHESE & L. MAZZARELLA: « Osservazioni sui cristalli singoli di polimeri sintetici », in *Chimica e Industria*, **45**, 1 (1963).
- [113] <18> W. DORST, P. L. POLAK, R. CARAMAZZA & A. J. STAVERMAN: « Permeability measurements on ion-selective membranes », in *Gazz. chim. ital.*, **92**, 1241 (1962).
- [114] <19> R. CARAMAZZA: « Coefficienti di attività di elettroliti forti in soluzioni acquose concentrate. Nota I: Cloruro di litio », in *Annali di Chimica*, **53**, 472 (1963).
- [115] <20> R. CARAMAZZA: « Coefficienti di attività di elettroliti forti in soluzioni acquose concentrate. Nota II: Cloruro di cesio », in *Annali di Chimica*, **53**, 481 (1963).
- [116] <21> F. ASCOLI, B. PISPISA, F. SERVELLO: « Assorbimento di alcoli in pentabenzoil-alfa-glucosio cristallino », in *Chimica e Industria*, **44**, 1390 (1962).

### 3.3.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.

- [117] <1> A. M. LIQUORI: « Interaction between DNA and aromatic hydrocarbons » in *Atti Accademia Pontificia*.
- [118] <2> E. GIGLIO, F. POMPA & A. RIPAMONTI: « Molecular conformation of linear polyphosphonitrilic chloride », in *J. Polymer Sci.*
- [119] <3> S. CALIFANO & A. RIPAMONTI: « Infrared spectra and vibrational assignment of phosphonitrilic halides. Crystals spectra of trimeric phosphonitrilic chloride », in *J. inorg. nuclear Chem.*
- [120] <4> P. G. ORSINI, B. MARCHESE & L. MAZZARELLA: « On the morphology of polyethylene single crystals », in *J. Polymer Sci.*

- [121] <5> A. M. LIQUORI: « Analisi conformazionale di macromolecole lineari allo stato solido », in *Chimica macromolecolare, Farenna, 1961*, p. 209 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).
- [122] <6> P. DE SANTIS, E. GIGLIO, L. MAZZARELLA, A. RIPAMONTI: « Sull'impiego dei metodi ottici nell'analisi del diagramma di fibra di macromolecole lineari », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 519 (1963).
- [123] <7> A. DAMIANI, E. GIGLIO & A. RIPAMONTI: « Influenza delle oscillazioni termiche e del raggio finito della sfera di riflessione sulle distribuzioni elettroniche ottenibili da sintesi Fourier. Lettera II: Caso Tridimensionale », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 757 (1963).
- [124] <8> G. ANZUINO, M. D'ALAGNI, F. QUADRIFOGLIO: « Poliacrilammidi N-sostituite otticamente attive », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 957 (1963).
- [125] <9> A. DAMIANI, P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. RIPAMONTI: « Programmi cristallografici per il calcolatore elettronico IBM 1620 a schede perforate. Nota III », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 965 (1963).
- [126] <10> V. M. COIRO, P. DE SANTIS, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « Conformazione molecolare del cloruro di polivinilidene », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 1043 (1963).
- [127] <11> A. M. LIQUORI & F. QUADRIFOGLIO: « On the Temperature Coefficient of the Optical Density in the U.V. of Isotactic Polystyrene in Decaline », Letter to Editor, in *Polymer*.

## 3.4 - Sezione IV (Pisa).

### 3.4.1 - Lavori pubblicati.

- [128] <1> L. LARDICCI & L. CONTI: « Determinazione della purezza ottica del cloruro del (-)(S)-2-metil-butil-magnesio e del (+)(R)-1-litio-2-metil-butano », in *Ann. di Chim.*, **51**, 823 (1961).
- [129] <2> P. PINO & G. P. LORENZI: « Optically active vinyl polymers. IV: The optical activity of [(S)-2-methyl-butyl]-ethyl-ether and poly[(S)-2-methyl-butyl]-vinyl-ether complexed with triisobutyl-aluminum », in *Makromol. Chem.*, **47**, 242 (1961).
- [130] <3> P. PINO, G. P. LORENZI, L. LARDICCI & F. CIARDELLI: « Isotactic polymers of optically active alpha-olefins », in *Vysokomol. Soedinenija*, **3**, 1597 (1961).
- [131] <4> P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI & G. NATTA: « Optically active vinyl polymers. VI: Chromatographic resolution of linear polymers of (R) (S)-4-methyl-1-hexene », in *J. Amer. chem. Soc.*, **84**, 1487 (1962).

- [132] <5> L. LARDICCI & L. CONTI: « Sintesi e determinazione della purezza ottica del (+)(S)-6-metil-1-ottene », in *Gazz. chim. ital.*, **92**, 428 (1962).
- [133] <6> P. PINO, L. LARDICCI & A. STEFANI: « Sintesi e determinazione della purezza ottica del (+)-tris-[(R)-2-metil-butyl]-boro e del (+)-tris[(S)-3-metil-pentil]-boro », in *Annali di Chimica*, **52**, 458 (1962).
- [134] <7> P. PINO, L. LARDICCI & P. SALVADORI: « Sull'addizione dell'etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano », in *Atti Acc. naz. Lincei, Rend. classe sci. fis. mat. nat.*, (8), **32**, 666 (1962).
- [135] <8> L. LARDICCI, P. SALVADORI & P. PINO: « Preparazione di paraffine ed alcoli otticamente attivi per addizione di etilene al (+)(R)-1-litio-2-metil-butano », in *Annali di Chimica*, **52**, 652 (1962).
- [136] <9> L. LARDICCI, R. ROSSI & P. PINO: « Sintesi di derivati acrilici alfa-sec-butil-sostituiti otticamente attivi », in *Chimica e Industria*, **44**, 1002 (1962).
- [137] <10> P. PINO, G. P. LORENZI & F. CIARDELLI: « Relationship of optical activity to steric structure in some optically active vinyl polymers », in *Abstracts of Scientific Papers presented at the 18<sup>th</sup> International Congress of Pure and Applied Chemistry, Montreal, Canada, August 1961*, p. 212.
- [138] <11> P. PINO & R. ROSSI: « Separazione dei due diastereoisomeri dell'acido 2,3-dimetil pentanoico e configurazione relativa dei due atomi di carbonio asimmetrici in essi presenti », in *Chimica e Industria*, **45**, 241 (1963).
- [139] <12> L. LARDICCI & L. CONTI: « Preparazione di alcuni composti acetilenici otticamente attivi e determinazione della loro purezza ottica », in *Atti Soc. tosc. Sc. nat.*, B, 83 (1962).
- [140] <13> P. PINO & F. CIARDELLI: « Polimeri vinilici otticamente attivi. VII. Polimerizzazione stereospecifica del (—) [(R)-3,7-dimetil-1-ottene] », in *Materie plastiche ed elastomeri*, **1** (1963).
- [141] <14> F. CIARDELLI & P. PINO: « Sul potere rotatorio massimo del 3,7-dimetil-1-ottene e del citronellale », in *Chimica e Industria*, **45**, 476 (1963).
- [142] <15> P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI & G. MONTAGNOLI: « Optically active vinyl polymers IX: Optical activity and conformation in dilute solution of isotactic poly-alpha-olefins », in *Makromol. Chem.*, **61**, 207 (1963).
- [143] <16> P. PINO, F. CIARDELLI & G. P. LORENZI: « Polimerizzazione del 4-metil-esene racemo con iniziatori otticamente attivi », in *Chimica e Industria*, **45**, 605 (1963).
- 3.4.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.
- [144] <1> P. PINO: « Polimeri stereoregolari di alfa-olefine otticamente attive », in *Chimica macromolecolare, Varenna, 1961*, p. 121 (Roma, Consiglio Nazionale delle Ricerche, 1963).
- [145] <2> P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI: « Optically active vinyl polymers. VIII: Some aspects of the stereospecific polymerization of racemic alpha-olefins », in *J. Polymer Sci.*
- [146] <3> P. PINO, L. LARDICCI & L. CONTI: « On the reaction between (+)-tris-[(S)-2-methyl-butyl]-aluminum and alpha-olefins ». Lavoro accettato al 19<sup>o</sup> Congresso Internazionale di Chimica Pura ed Applicata, London, 10-17 July 1963, in corso di stampa sui riassunti delle comunicazioni presentate al Congresso stesso.
- 3.5 - Sezione V (Genova).
- 3.5.1 - Lavori pubblicati.
- [147] <1> C. ROSSI & U. BIANCHI: « Reactions of polymerization and degradation by gamma-rays », in *J. Polymer Sci.*, **53**, 187 (1961).
- [148] <2> C. ROSSI & E. BIANCHI: « Diffusion of small molecules », in *Nature*, **189**, 822 (1961).
- [149] <3> C. ROSSI & V. MAGNASCO: « Poly(ethylene glycol) in solution », in *J. Polymer Sci.*, **58**, 977-989 (1962).
- [150] <4> U. BIANCHI & C. CUNIBERTI: « Volume effects in polymer solutions », in *J. Polymer Sci.*, **47**, 484 (1960).
- [151] <5> U. BIANCHI & C. CUNIBERTI: « Misure di volume escluso intrinseco di macromolecole in soluzione », in *Chimica e Industria*, **43**, 989 (1961).
- [152] <6> U. BIANCHI, C. CUNIBERTI & G. DELLEPIANE: « Coefficiente di temperatura della viscosità di polimeri in soluzione », in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 506 (1962).
- [153] <7> V. MAGNASCO: « Struttura molecolare e teoria statistica dei momenti elettrici di polimeri lineari - I. Studio del glicole poliossietilenico », in *Nuovo Cimento*, (10), **18**, 554 (1961).
- [154] <8> V. MAGNASCO: « An empirical method for calculating barriers to internal rotation in simple molecules », in *Nuovo Cimento*, (10), **24**, 425 (1962).
- [155] <9> C. ROSSI & U. BIANCHI: « Proprietà termodinamiche di alti polimeri: pressione interna », in *Chimica e Industria*, **44**, 1362 (1962).

- [156] <10> U. BIANCHI & C. ROSSI: « Su una transizione del polistirolo in fase solida », in *Chimica e Industria*, **45**, 33 (1963).
- [157] <11> V. MAGNASCO: « Conformazione molecolare di polimeri lineari in soluzione », in *La Scuola in Azione*, **6**, 36-78 (1962).
- [158] <12> V. MAGNASCO & M. ROSSI: « A Simple Determination of Low-Molecular-Weights by IR Absorption », in *J. Polymer Sci.*, **62**, 174 (1962) S172.
- [159] U. BIANCHI: « Coefficiente di temperatura della pressione interna di alti polimeri », in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 651 (1962).

### 3.5.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.

- [160] <1> V. MAGNASCO, G. DELLEPIANE & C. ROSSI: « Molecular structure and statistical theory of electric moments of linear polymers. II: Electric dipole moments of poly(ethylene glycol) in benzene solutions », in *Makromol. Chem.*
- [161] <2> U. BIANCHI & E. BIANCHI: « Su una transizione del polibutadiene 1-4, cis », in *Chimica e Industria*.
- [162] <3> C. ROSSI, U. BIANCHI & E. BIANCHI: « Internal pressure of block copolymers », in *J. Polymer Sci.*
- [163] <4> G. DELLEPIANE, U. BIANCHI & C. ROSSI: « Barriere di potenziale e rotazioni interne. Nota I. Sull'importanza di alcune approssimazioni usate nel calcolo di grandezze fisiche dipendenti da rotazioni interne di catene macromolecolari », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 837 (1963).
- [164] <5> G. DELLEPIANE, U. BIANCHI & C. ROSSI: « Barriere di potenziale e rotazioni interne. Nota II: Alcune considerazioni sulla dipendenza del coefficiente di temperatura delle dimensioni macromolecolari della forma delle barriere di potenziale », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 969 (1963).
- [165] <6> U. BIANCHI & C. ROSSI: « On a transition of atactic polystyrene in bulk », in *Polymer*.
- [168] <3> M. BACCAREDDA: « La cristallinità degli alti polimeri e le loro proprietà meccaniche dinamiche », in *Chimica e Industria*, **44**, 1383 (1962).
- [169] <4> E. BUTTA & P. GIUSTI: « Transizioni dipendenti dal peso molecolare nel poliisobutilene », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 462 (1963).
- [170] <5> M. BACCAREDDA & E. BUTTA: « Effect of carbon black on chain mobility and structure of synthetic rubbers », in *J. Polymer Sci.*, **57**, 617 (1962).
- [171] <6> E. BUTTA & G. PAOLETTI: « Determinazione delle proprietà meccaniche dinamiche del vetro mediante un metodo elettrostatico a frequenza acustica », in *Vetro e Silicati*, **29**, 21 (1961).
- [172] <7> M. BACCAREDDA & E. BUTTA: « Proprietà meccaniche dinamiche e transizioni isofasiche nei polietileni lineari e in alcune poli-alfa-olefine », in *Chimica e Industria*, **44**, 1228 (1962).
- [173] <8> M. BACCAREDDA, E. BUTTA & V. FROSINI: « Molecular motions in amorphous random ethylene propylene copolymers », in *Makromol. Chem.*, **61**, 14 (1963).
- [174] <9> E. BUTTA & P. GIUSTI: « Comportamento elastico ed anelastico e transizioni isofasiche nei copolimeri isobutylene-isoprene, butadiene-acrilonitrile e butadiene-stirene », in *Annali di Chimica*, **53**, 70 (1963).
- [175] <10> E. BUTTA & C. VANNUCCHI: « Proprietà meccaniche dinamiche e fenomeni di rilassamento meccanico in alcune poliammidi », in *Chimica e Industria*, **45**, 323 (1963).
- [176] <11> M. BACCAREDDA: « Lo studio delle proprietà meccaniche dinamiche negli impieghi delle materie plastiche », in *Atti del 14° Congresso Internazionale delle Materie Plastiche Torino, 22 settembre-2 ottobre 1962*.
- [177] <12> E. BUTTA & V. FROSINI: « Proprietà meccaniche dinamiche e isomeria cis-trans nei polimeri naturali dell'isoprene », in *Chimica e Industria*, **45**, 703 (1963).
- [178] <13> E. BUTTA & P. GIUSTI: « Proprietà dinamiche meccaniche del polioossimetilene », in *Chimica e Industria*, **45**, 705 (1963).

## 3.6 - Sezione VI (Pisa).

### 3.6.1 - Lavori pubblicati.

- [166] <1> M. BACCAREDDA, P. L. MAGAGNINI, G. PIZZIRANI: « Sulla preparazione e la polimerizzazione di esteri vinilici di acidi grassi », in *Annali di Chimica*, **52**, 1005 (1962).
- [167] <2> G. F. NENCETTI & A. LUCCHESI: « Studio sulla preparazione di resine gliceroftaliche contenenti boro », in *Annali di Chimica*, **52**, 546 (1962).

### 3.6.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.

- [179] <1> M. BACCAREDDA: « Proprietà meccaniche dinamiche, struttura e transizioni negli alti polimeri », in *Chimica macromolecolare, Varenna, 1961*, p. 299 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).

- [180] <2> M. BACCAREDDA, E. BUTTA & P. GIUSTI: « Production of high molecular weight highly crystalline fiberlike polyoxymethylene », in *International Symposium of Macromolecular Chemistry, Paris, July 1963 (J. Polymer Sci.)*.
- [181] <3> M. BACCAREDDA, E. BUTTA & V. FROSINI: « Dynamic mechanical properties of some graft polymers », in *International Symposium of Macromolecular Chemistry: Paris, July 1963 (J. Polymer Sci.)*.
- [182] <4> E. BUTTA & V. FROSINI: « Proprietà meccaniche dinamiche di copolimeri di nylon6-nylon11 », in *Annali di Chimica*.
- [183] <5> E. BUTTA & V. FROSINI: « Fenomeni di rilassamento meccanico e mobilità molecolare nel polipropilene isotattico irradiato », in *Annali di Chimica*.
- [184] <6> E. BUTTA: « Metodo per lo studio del comportamento elastico ed anelastico e per la determinazione della transizione vetrosa nei film di vernici », in *Chimica e Industria*.
- [185] <7> E. BUTTA & S. DE PETRIS: « Proprietà elastiche ed anelastiche di alcuni asfalti naturali e bitumi da petrolio », in *Chimica e Industria*.
- [186] <8> E. BUTTA & P. L. MAGAGNINI: « Fenomeni di rilassamento meccanico in alcuni polimeri vinilici contenenti ramificazioni lunghe cristallizzabili », in *Chimica e Industria*.
- 3.7 - Sezione VII (Napoli).
- 3.7.1 - Lavori pubblicati.
- [187] <1> G. NATTA, P. CORRADINI & I. W. BASSI: « Struttura cristallina del cloruro di polivinile sindiotattico », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **31**, 17 (1961).
- [188] <2> G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, P. GANIS & I. W. BASSI: « Assegnazione di una struttura eritro-isotattica ai copolimeri alternati cristallini etilene-butene-2-cis ed etilene-ciclopentene », in *Chimica e Industria*, **44**, 532 (1962).
- [189] <3> P. CORRADINI: « Struttura di alcune molecole con legami a ponte », in *Chimica Inorganica (IV Corso Estivo di Chimica) Varenna*, p. 169 (Roma, Acc. Naz. dei Lincei, 1961).
- [190] <4> G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: « Prediction of the conformation of the chain in the crystalline state of tactic polymers », in *J. Polymer Sci.*, **58**, 1191 (1962).
- [191] <5> G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, G. ALLEGRA & I. W. BASSI: « Crystalline alternating copolymers of ethylene-butene-2 and ethylene-cyclopentene », in *Makromol. Chem.*, **58**, 242 (1962).
- [192] <6> G. NATTA & P. CORRADINI: « Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari », in *Chimica e Industria*, **45**, 299 (1963).
- [193] <7> P. CORRADINI & P. GANIS: « X-ray study of the structure of the alternated copolymer ethylene-butene-2-cis », in *Makromol. Chem.*, **62**, 97 (1963).
- [194] <8> P. CORRADINI, P. GANIS, C. PEDONE & G. DIANA: « Crystal structure of low-molecular-weight model compounds having structural features similar to those of high molecular weight stereoregular polymers: The crystalline structure of meso- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl-glutaric acid », in *Makromol. Chem.*, **61**, 242 (1963).
- [195] <9> G. ALLEGRA, P. GANIS & P. CORRADINI: « A calculation of the unperturbed mean square end-to-end distance of isotactic and syndiotactic vinyl polymer chains in solution », in *Makromol. Chem.*, **61**, 225 (1963).
- [196] <10> P. GANIS & G. ALLEGRA: « La struttura cristallina dei complessi  $TiCl_3(C_5H_5)$  e  $\{TiCl_2(C_5H_5)\}_2O$ . Nota I », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **33**, 303 (1962).
- [197] <11> G. ALLEGRA & P. GANIS: « La struttura cristallina dei complessi  $TiCl_3(C_5H_5)$  e  $\{TiCl_2(C_5H_5)\}_2O$ . Nota II », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **33**, 438 (1962).
- [198] <12> P. CORRADINI: « Relazioni tra tipo di stereoregolarità e conformazione della catena in macromolecole tattiche allo stato cristallino », in *Materie plastiche ed elastomeri (Milano)*, n. 5, maggio 1963.
- [199] <13> G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: « Calcolo dell'energia conformazionale di catene di polipropilene stereoregolari a struttura periodica », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **33**, 200 (1962).
- [200] <14> P. CORRADINI, P. GANIS & P. OLIVERIO: « Analisi conformazionale delle catene del polipropilene isotattico e sindiotattico in soluzione », in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **33**, 320 (1962).
- [201] <15> S. CALIFANO: « Applicazione del potenziale modificato di Urey-Bradley alle vibrazioni planari dell'antracene e dell'antracene- $d_{10}$  », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 461 (1963).
- [202] <16> S. CALIFANO: « Misure di intensità infrarossa del ciclopropano in fase gassosa », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 391 (1963).
- [203] <17> P. CORRADINI, G. ALLEGRA & M. CANNAS: « Sulla struttura cristallina del 5-5' diisossazolo », in *Ric. sci.*, **33**, 521 (1963).
- [204] <18> P. CORRADINI, F. BERTINOTTI, P. GANIS, C. PEDONE & G. DIANA: « Costanti della cella elementare e preliminare analisi strutturale del cobaltodinitrosilmonocloruro e del cobaltodinitrosilmonobromuro », in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 210-211 (1963).

- [205] <19> G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: «Analisi roentgenografica di alcuni polimeri eritro e treo diisotattici», in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **34**, 3 (1963).
- [206] <20> P. GANIS: «Analisi conformazionale di polimeri cristallini ditattici», in *Rend. Acc. naz. Lincei*, **34**, 250 (1963).

### 3.7.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.

- [207] <1> P. CORRADINI: «Sulla struttura cristallina di polimeri stereoregolari in *Chimica macromolecolare, Varese 1961*, p. 193 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).
- [208] <2> G. PAJARO, P. CORRADINI, R. PALUMBO & A. PANUNZI: «Molecular asymmetry in the coordination of olefins to transition metals», in *Makromol. Chem.*
- [209] <3> P. CORRADINI: «New results of structural researches on high polymers», in *Advances in crystallography* (Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1963).

## 3.8 - Sezione VIII (Padova).

### 3.8.1 - Lavori pubblicati.

- [210] <1> M. MAMMI, R. BARDI, G. TRAVERSO & S. BEZZI: «Crystal structure of 2,5-dimethyl-dithio-furoptene: An isologue of thio-thiophene», in *Nature*, **192**, 1282 (1961).
- [211] <2> M. MAMMI & R. ZANETTI: «Tio-ftoene: un singolare nuovo tipo di sistema aromatico a nuclei condensati. Nota II: Accertamento di una distribuzione centrica e indagine strutturale preliminare», in *Gazz. chim. ital.*, **92**, 437 (1962).
- [212] <3> M. MAMMI, V. NARDI & G. PISENT: «Trasformazioni di stato in sistemi di polimeri lineari (CPV)», in *Chimica e Industria*, **44**, 1392 (1962).
- [213] <4> V. BUSETTI, G. CARAZZOLO & M. MAMMI: «Sulla struttura del triossano», in *Gazz. chim. ital.*, **92**, 1362 (1962).
- [214] <5> A. BERTOLIN & A. M. MATTUCCI: «Ricerche cromatografiche sulle proteine del tessuto osseo umano in rapporto alle varie età», in *La Clinica Ortopedica*, **13**, 1 (1961).
- [215] <6> A. BERTOLIN & A. M. MATTUCCI: «Modification du rapport galactosamine glucosamine dans le cartilage de conjugaison», in *Pathologie et Biologie*, **10**, 1335 (1962).
- [216] <7> F. D'ANGELI & V. GIORMANI: «Reactions of alkylene diisothiocyanates with amines and thiocarbamylation of reduced nitrogen heterocycles», in *Proc. Israel chem. Soc.*, **11A**, 5 (1962).

- [217] <8> S. BEZZI: «Contributi all'analisi strutturale roentgenografica alla risoluzione dei problemi della chimica organica», in *Gazz. chim. ital.*, **92**, 859 (1962).
- [218] <9> S. BEZZI: «Un caso di dimorfismo e di geminazione in un polimero di sintesi», in *Materie plastiche ed elastomeri*, **29**, 472 (1963).
- [219] <10> G. A. CARAZZOLO & M. MAMMI: «Crystalline structure of a new form of polyoxymethylene», in *J. Polymer Sci.*, **A1**, 965 (1963).
- [220] <11> G. A. CARAZZOLO, S. LEGHISSA & M. MAMMI: «Polyoxymethylene from trioxane. A case of twinning in a synthetic polymer», in *Makromol. Chem.*, **60**, 171 (1963).
- [221] <12> M. MAMMI, V. NARDI & G. PISENT: «Crystallite growth induced by ultrasonic and irreversible processes in a long-chain polymer (P.V.C.)», in *Suppl. Nuovo Cimento*, **26**, serie X, 1 (1962).
- [222] <13> A. SIGNOR, E. SCOFFONE, L. BIONDI & S. BEZZI: «Indagini sulla struttura delle proteine. Nota VI: Degradazione progressiva di catene polipeptidiche a partire dall'amminoacido N-terminale. Preparazione di cloronitropiridine e cloronitropirimidine e loro reattività con amminoacidi», in *Gazz. chim. ital.*, **93**, 65 (1963).
- [223] <14> A. SIGNOR, E. SCOFFONE & L. BIONDI: «Indagini sulla struttura delle proteine. Nota VII: Degradazione progressiva di catene polipeptidiche a partire dall'amminoacido N-terminale. Preparazione di nitropiridilamminoacidi», in *Gazz. chim. ital.*, **93**, 73 (1963).
- [224] <15> E. SCOFFONE, A. SIGNOR & L. BIONDI: «Indagini sulla struttura delle proteine. Nota VIII: Degradazione progressiva di catene polipeptidiche a partire dall'amminoacido N-terminale. Preparazione di nitropirimidil-amminoacidi», in *Gazz. chim. ital.*, **93**, 81 (1963).
- [225] <16> F. MARCHIORI, R. ROCCHI & E. SCOFFONE: «Indagini sulla struttura delle proteine. Nota IX: Intermedi di sintesi di peptidi. Preparazione di carbobenzossi-L-amminoacidi-p-nitrofenilesteri», in *Ric. sci.*, **32** (II-A), 647 (1962).

### 3.8.2 - Lavori accettati per la pubblicazione.

- [226] <1> S. BEZZI: «Sequenza degli amminoacidi nelle proteine», in *Chimica macromolecolare, Varese, Settembre 1961*, p. 355 (Roma, Consiglio Naz. delle Ricerche, 1963).
- [227] <2> G. A. CARAZZOLO, S. LEGHISSA, M. MAMMI & S. BEZZI: «Poliossimetilene da triossano: un caso di geminazione in un polimero di sintesi», in *Ric. sci.*, **33** (II-A), 295 (1963).

- [228] <3> M. MAMMI & V. NARDI: « Mesomorphic and crystalline states in polyvinylchloride by X-ray diffraction », in *Nature*.
- [229] <4> F. D'ANGELI, A. BANDEL & V. GIORMANI: « Reactions of ethylene-diisothiocyanate with primary and secondary amines », in *J. org. Chemistry*.
- [230] <5> A. PREVIERO, E. SCOFFONE, P. PAJETTA & C. A. BENASSI: « Indagini sulla struttura delle proteine. Nota X: (omportamento degli amminoacidi di fronte all'ozono », in *Gazz. chim. ital.*
- [231] <6> A. PREVIERO, E. SCOFFONE, C. A. BENASSI & P. PAJETTA: « Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XI: Modificazioni del residuo del triptofano in catena peptidica », in *Gazz. chim. ital.*
- [232] <7> A. PREVIERO & E. SCOFFONE: « Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XII: Ossidazione dei legami di solfuro con ozono in peptidi della cistina », in *Gazz. chim. ital.*
- [233] <8> R. ROCCHI, F. MARCHIORI & E. SCOFFONE: « Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XIII: Sintesi del peptide S della ribonucleasi A. Sintesi dell'esapeptide dicarbobenzossi-L-lisil-L-glutammi-L-treonil-L-alanil-L-alanil-L-alanina etilestere », in *Gazz. chim. ital.*
- [234] <9> F. MARCHIORI, R. ROCCHI & E. SCOFFONE: « Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XIV: Sintesi del peptide-S della ribonucleasi A. Sintesi del pentapeptide carbobenzossi-L-seril-L-treonil-L-seril-L-alanil-L-alanina etilestere », in *Gazz. chim. ital.*

#### 4 - Partecipazioni a Congressi.

##### 4.1 - Conferenze.

**International Symposium of Macromolecular Chemistry - IUPAC, Montreal, July 1961.**

- G. NATTA: « Progress in stereospecific polymerization and asymmetric synthesis of macromolecules », <Sez. I>.
- A. G. NASINI, G. SAINI & L. TROSSARELLI: « Polymers obtained by catalytic decomposition of diazoalkanes in heterogeneous systems », <Sez. II>.

**Corso Internazionale di Biofisica, Napoli, luglio 1961.**

- A. M. LIQUORI: « Interaction between DNA and aromatic hydrocarbons », <Sez. III>.

**Corso Estivo di Chimica Macromolecolare (CNR), Varenna, 18-30 settembre 1961.**

- G. NATTA: « Fenomeni di isomeria negli alti polimeri », <Sez. I>.
- G. NATTA & I. PASQUON: « Meccanismo e cinetica di polimerizzazioni stereospecifiche di olefine e diolefine », <Sez. I>.
- G. NATTA: « Polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarburici », <Sez. I>.
- G. NATTA: « Relazioni tra struttura molecolare e proprietà di elastomeri e fibre », <Sez. I>.
- F. DANUSSO: « La fusione dei polimeri cristallini », <Sez. I>.
- A. NASINI & C. MUSSA: « Proprietà reologiche e viscoelastiche di polimeri allo stato fuso », <Sez. II>.
- G. SAINI: « Determinazione della grandezza molecolare dei polimeri in soluzione », <Sez. II>.
- A. M. LIQUORI: « Analisi conformazionali di macromolecole lineari allo stato solido », <Sez. III>.
- P. PINO: « Polimeri stereoregolari di alfa-olefine otticamente attive », <Sez. IV>.
- C. ROSSI: « Dimensioni, struttura e proprietà di macromolecole », <Sez. V>.
- M. BACCAREDDA: « Proprietà meccaniche dinamiche, struttura e transizioni negli alti polimeri », <Sez. VI>.
- P. CORRADINI: « Assegnazione della configurazione di polimeri tattici cristallini per via roentgenografica », <Sez. VII>.
- S. BEZZI: « Sequenze degli amminoacidi nelle proteine », <Sez. VIII>.

**Symposium über Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung-Zürich, November 1961.**

- A. G. NASINI & L. TROSSARELLI: « On polyalkylidenes », <Sez. II>.

**Société de Chimie Physique, Paris, 14 mars 1962.**

- A. NASINI: « Formation de polymères sur les surfaces métalliques à partir des diazoalcanes », <Sez. II>.

**Conference on Clean Surfaces, New York Academy of Science, New York, 5-7 April 1962.**

- A. NASINI & F. RICCA: « Dynamic measurements of adsorption of gases on clean tungsten surfaces », <Sez. II>.

**Second World Conference - Man-Made Fibres, London, 1-4 May 1962.**

- F. DANUSSO: « Stereoregular polymers and polymerization », <Sez. I>.

**Conference on Mechanism of Stereospecificity, Moretonhampstead 14-18 May 1962 (High Polymer Research Group).**

G. NATTA: « Ionic nature of some stereospecific polymerizations », <Sez. I>.

**Conférence Internationale sur le Caoutchouc, Paris 14-18 mai 1962.**

G. NATTA: « Propriétés des copolymères contenant principalement de l'éthylène et du propylène », <Sez. I>.

**1<sup>e</sup> Conférence Européenne des Plastiques et du Caoutchouc, Paris, 19-29 mai 1962.**

G. NATTA: « Évolution des recherches sur les hauts polymères à l'École Polytechnique de Milan », <Sez. I>.

A. G. NASINI & C. MUSSA IVALDI: « Écoulement visqueux et phénomènes viscoélastiques dans les hauts polymères à l'état fondu: Leur importance dans la fabrication et la transformation », <Sez. II>.

M. BACCAREDDA: « La cristallinité des hauts polymères d'après leur propriétés mécaniques dynamiques », <Sez. VI>.

**Rubber Technology Conference, London, 25 May 1962.**

G. NATTA, G. CRESPI & G. MAZZANTI: « Ethylene-propylene copolymers containing unsaturation », <Sez. I>.

**Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Napoli 28 maggio-2 giugno 1962.**

G. NATTA & P. CORRADINI: « Aspetti generali della struttura cristallina dei polimeri stereoregolari », <Sez. I e VII>.

G. NATTA, P. PINO & G. MAZZANTI: « Considerazioni generali sulla sintesi di polimeri stereoregolari », <Sez. I>.

S. BEZZI: « Contributi dell'analisi strutturale roentgenografica alla risoluzione di problemi della chimica organica », <Sez. VIII>.

**Gordon Conference on Polymers, New London, N.H., 2-6 July 1962.**

G. NATTA: « Chain conformation of polytactic polymers and synthesis of optically active polymers from monomers not containing asymmetric carbon atoms », <Sez. I>.

**Gordon Conference on Elastomers, New London, N.H., 16-20 July 1962.**

G. NATTA: « New polymers and copolymers with elastomeric properties », <Sez. I>.

**14<sup>o</sup> Congresso Internazionale delle Materie Plastiche, Torino, 26-28 settembre 1962.**

G. NATTA: « Contributo italiano ai recenti sviluppi scientifico e tecnico nel campo delle materie plastiche e degli elastomeri », <Sez. I>.

S. BEZZI: « Un caso di dimorfismo e di geminazione in un polimero di sintesi », <Sez. VIII>.

**Royal Netherlands Industries Fair, Utrecht, 18 October 1962.**

M. BACCAREDDA: « Developments and perspectives in plastics. Field-opening address at the International Macroplastic 1962 », <Sez. VI>.

**Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Los Angeles, California, 26 February-1 March 1963.**

G. NATTA: « Crystallinity in high polymers and copolymers: A determining factor for their practical applications », <Sez. I>.

## 4.2 - Comunicazioni.

**International Symposium on Macromolecular Chemistry - I.U.P.A.C. Montreal, July 1961.**

G. NATTA, P. CORRADINI & P. GANIS: « Prediction of the conformation of the chain in the crystalline state of tactic polymers », <Sez. I>.

G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA & G. POZZI: « Alternating copolymers having a stereoregular polyester structure », <Sez. I>.

L. TROSSARELLI & M. MEIRONE: « Solution properties of poly(N,N-dimethylacrylamide) », <Sez. II>.

P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « On the stability of helical conformation of simple linear polymers », <Sez. III>.

V. CRESCENZI, M. D'ALAGNI, A. M. LIQUORI, P. GIORDANO ORSINI & V. VITAGLIANO: « On the structure and physicochemical properties of stereoregular polyacrylates and metacrylates », <Sez. III>.

C. ROSSI & V. MAGNASCO: « A study on polyethylene-oxide in solution », <Sez. V>.

**18<sup>th</sup> International Congress of Pure and Applied Chemistry, Montreal, July 1961.**

C. MUSSA, V. TABLINO & A. NASINI: « Elasticity of molten polymers from stress relaxation data », <Sez. II>.

- S. CALIFANO, E. GIGLIO & A. RIPAMONTI: « On the crystal and molecular structure of a few phosphonitrilic halides », <Sez. III>.
- P. PINO, G. P. LORENZI & F. CIARDELLI: « Relationship of optical activity to steric structure in some optically active vinyl polymers », <Sez. IV>.
- V. MAGNASCO: « A method for calculating the barrier to internal rotation in simple molecules », <Sez. V>.

**Corso Estivo di Chimica Macromolecolare, Varenna, 18-30 settembre 1961.**

- M. FARINA: « Determinazione della configurazione assoluta di polimeri politattici otticamente attivi », <Sez. I>.
- G. MORAGLIO: « Analisi della distribuzione dei pesi molecolari mediante ultracentrifugazione in soluzione diluita », <Sez. I>.
- M. PEGORARO: « Proprietà dielettriche di alti polimeri lineari ed innestati », <Sez. I>.
- A. NASINI: « Polialchilidene amorfi e cristallini ottenuti da diazoalcani », <Sez. II>.
- L. TROSSARELLI: « Uno dei metodi assoluti per la determinazione dei pesi molecolari: la misura della diffusione della luce dalle soluzioni di polimeri », <Sez. II>.
- L. TROSSARELLI: « L'uso di isotopi radioattivi nello studio dei meccanismi di polimerizzazione », <Sez. II>.
- P. GIORDANO ORSINI & B. MARCHESE: « Alcune osservazioni morfologiche su cristalli singoli di polietilene », <Sez. III>.
- A. RIPAMONTI: « Polimeri inorganici », <Sez. III>.
- V. CRESCENZI & M. D'ALAGNI: « Sulla struttura e proprietà chimico-fisiche di polimetacrilati stereoregolari », <Sez. III>.
- F. ASCOLI & V. CRESCENZI: « Sintesi e proprietà di alcuni polimeri vinilici otticamente attivi », <Sez. III>.
- U. BIANCHI: « Pressione interna di polimeri ed elastomeri », <Sez. V>.
- U. BIANCHI: « Azioni intramolecolari e coefficiente di espansione di Flory », <Sez. V>.
- V. MAGNASCO: « Calcolo delle barriere di potenziale di rotazione in molecole semplici », <Sez. V>.
- E. BUTTA: « Metodi sperimentali elettrostatici a media frequenza per la determinazione delle proprietà meccaniche dinamiche di alti polimeri », <Sez. VI>.

**Simposio Internazionale delle proprietà meccaniche del vetro e mezzi per migliorarle - Firenze 25-29 settembre 1961.**

- E. BUTTA: « Determinazione delle proprietà meccaniche dinamiche del vetro mediante un metodo elettrostatico a frequenza acustica », <Sez. VI>.

**Settimana di studio sulle « Macromolecole di interesse biologico » Roma, ottobre 1961.**

- A. M. LIQUORI: « Interaction between DNA and aromatic hydrocarbons », <Sez. III>.

**Colloques Interlaboratoires au 'Centre de Recherches sur les Macromolécules', Strasbourg, mars 1962.**

- A. M. LIQUORI: « Sulla stabilità delle conformazioni elicoidali di alcuni polimeri lineari », <Sez. III>.

**Conference on High Temperature Polymers and Fluid Research, Dayton (Ohio) U.S.A., 8 May 1962.**

- L. TROSSARELLI: « Polymers from diazoalkanes », <Sez. II>.

**Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Napoli, 28 maggio 1962.**

- G. NATTA, M. FARINA & G. BRESSAN: « Sulla polimerizzazione asimmetrica del benzofurano », <Sez. I>.
- G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO & G. LUGLI: « Isomorfismo tra unità monomeriche in copolimeri cristallini 1,4 trans di butadiene-1,3-pentadiene-1,3 », <Sez. I>.
- G. NATTA, L. PORRI & A. CARBONARO: « Complesso cristallino contenente Al e Co avente attività stereospecifica sulla polimerizzazione del butadiene », <Sez. I>.
- G. NATTA, L. PORRI, G. CRESPI & A. CARBONARO: « Proprietà elastomeriche di copolimeri amorfi butadiene-pentadiene a struttura 1,4 trans », <Sez. I>.
- M. PERALDO & M. FARINA: « Spettri infrarossi di polipropilene deutero. II - Polimeri a blocchi isotattici e polimeri amorfi », <Sez. I>.
- L. PORRI & G. LUGLI: « Polimeri 1,4 trans isotattici di butadieni 1-sostituiti », <Sez. I>.
- G. F. PREGAGLIA & G. POZZI: « Omopolimerizzazione del chetene », <Sez. I>.
- A. VALVASSORI & G. SARTORI: « Omopolimerizzazione dell'esadiene 1-5 e copolimerizzazione di questo monomero con l'etilene », <Sez. I>.
- A. VALVASSORI & G. SARTORI: « Terpolimerizzazione etilene-propilene-butene-1 », <Sez. I>.
- G. NATTA & G. MORAGLIO: « Dati termodinamici sul polibutadiene transtattico », <Sez. I>.
- I. PASQUON: « Studio delle interazioni tra composti metallorganici e catene polimeriche nella polimerizzazione stereospecifica del propilene », <Sez. I>.

- G. MORAGLIO: « Entalpia e entropia di fusione del polibutadiene cistattico », <Sez. I>.
- F. DANUSSO & G. GIANOTTI: « Polimorfismo e proprietà termodinamiche di fusione del poli (butilene-1) isotattico », <Sez. I>.
- G. NATTA, G. ALLEGRA, P. GANIS & P. CORRADINI: « Calcolo della lunghezza quadratica media imperturbata della catena del polipropilene isotattico e sindiotattico in soluzione », <Sez. I e VII>.
- P. GANIS, P. OLIVERO & P. CORRADINI: « Analisi conformazionale della catena del polipropilene isotattico e sindiotattico in soluzione », <Sez. I e VII>.
- I. W. BASSI, P. GANIS & P. CORRADINI: « Polimorfismo del polidimetilchetene », <Sez. I e VII>.
- P. GANIS & P. CORRADINI: « Studio conformazionale della catena del polipropilene isotattico e del polipropilene sindiotattico allo stato cristallino », <Sez. I e VII>.
- P. GANIS & P. CORRADINI: « Studio roentgenografico e conformazionale della catena di polimeri eritro- e treo-diisotattici », <Sez. I e VII>.
- F. RICCA & A. NASINI: « Adsorbimento successivo di gas diversi su superfici pulite di tungsteno », <Sez. II>.
- G. BARONE, R. CARAMAZZA & V. VITAGLIANO: « Interazioni tra acido polimetacrilico e arancio di acridina », <Sez. III>.
- F. ASCOLI, G. ANZUINO, V. VITAGLIANO, M. D'ALAGNI, A. M. LIQUORI & F. QUADRIFOGLIO: « Sintesi e proprietà di alcuni polimeri vinilici otticamente attivi », <Sez. III>.
- L. COSTANTINO, V. VITAGLIANO, A. M. LIQUORI & F. QUADRIFOGLIO: « Sui fattori che controllano le transizioni conformazionali del DNA in soluzione », <Sez. III>.
- P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « Struttura cristallina del complesso molecolare 1:1 fra pirene e acido 1-3-7-9-tetrametilurico », <Sez. III>.
- P. DE SANTIS, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « Struttura cristallina del complesso molecolare 1:2 fra coronene e acido 1-3-7-9-tetrametilurico », <Sez. III>.
- A. DAMIANI, E. GIGLIO & A. M. LIQUORI: « Struttura cristallina del complesso molecolare 1:2 fra 3-4-benzopirene e acido 1-3-7-9-tetrametilurico », <Sez. III>.
- V. COIRO, P. DE SANTIS, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « Conformazione molecolare del cloruro di polivinilidene cristallino », <Sez. III>.
- V. CRESCENZI, M. D'ALAGNI, A. M. LIQUORI, L. PICOZZI & M. SAVINO: « Sulla polimerizzazione stereospecifica del metacrilato di metile », <Sez. III>.
- P. DE SANTIS & A. RIPAMONTI: « Sull'impiego delle trasformate di Fourier ottiche nello studio della conformazione di macromolecole », <Sez. III>.
- M. SAVINO & V. VITAGLIANO: « Mobilità e viscosità delle soluzioni acquose di acido solforico a 25 °C », <Sez. III>.
- P. GIORDANO ORSINI, B. MARCHESE & L. MAZZARELLA: « Osservazioni su cristalli singoli di polietilene », <Sez. III>.
- F. ASCOLI, A. M. LIQUORI, B. PISPISA & F. SERVELLO: « Adsorbimento di alcoli e sostanze aromatiche su pentabenzoil-glucosio », <Sez. III>.
- A. DAMIANI, P. DE SANTIS, E. GIGLIO & A. RIPAMONTI: « Programmi cristallografici per il calcolatore elettronico IBM 1620 a schede perforate. Nota I e II », <Sez. III>.
- F. ASCOLI & V. CRESCENZI: « Sintesi e proprietà di alcuni polimeri vinilici otticamente attivi », <Sez. III>.
- L. LARDICCI, L. CONTI & P. PINO: « Preparazione di alcuni composti acetilenici otticamente attivi e determinazione della loro purezza ottica », <Sez. IV>.
- P. PINO, A. BARGELLINI, G. P. LORENZI & F. CIARDELLI: « Polimeri vinilici otticamente attivi. Nota VII - Poli [(S)-sec. butil]-vinilettere », <Sez. IV>.
- P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI & G. MONTAGNOLI: « Polimeri vinilici otticamente attivi. Nota VIII: Risoluzione cromatografica di polimeri lineari di alfa-olefine raceme », <Sez. IV>.
- P. PINO, L. CONTI & L. LARDICCI: « Azione delle alfa-olefine sul (+)tris[(S)-2metilbutil]alluminio in presenza di nichel acetilacetato », <Sez. IV>.
- U. BIANCHI, C. CUNIBERTI & G. DELLEPIANE: « Coefficiente di temperatura delle viscosità di polimeri in soluzione », <Sez. V>.
- C. ROSSI, E. PEDEMONTE & C. CUNIBERTI: « Polimerizzazione e degradazione di stirolo e polistirolo con raggi gamma », <Sez. V>.
- M. BACCAREDDA: « La cristallinità degli alti polimeri e le loro proprietà meccaniche dinamiche », <Sez. VI>.
- M. BACCAREDDA & E. BUTTA: « Proprietà meccaniche dinamiche e transizioni isofasiche nei polietilene e in polimeri di alcune alfa-olefine », <Sez. VI>.
- E. BUTTA & C. VANNUCCHI: « Proprietà meccaniche dinamiche e fenomeni di rilassamento meccanico in alcune poliammidi », <Sez. VI>.
- E. BUTTA & V. FROSINI: « Proprietà meccaniche dinamiche e isomerie cis-trans nei polimeri naturali dell'isoprene », <Sez. VI>.
- E. BUTTA & P. GIUSTI: « Comportamento elastico ed anelastico e transizioni isofasiche in alcuni copolimeri dell'isobutilene e del butadiene », <Sez. VI>.

- M. BACCAREDDA, P. L. MAGNANINI & G. PIZZIRANI: « Sulla preparazione e la polimerizzazione di esteri vinilici di acidi grassi », <Sez. VI>.
- G. NATTA, M. FARINA, P. GANIS & P. CORRADINI: « Conformazione e configurazione della catena di polimeri tritattici: poliisoborato di n-butile e polivinilacrilato di n-butile », <Sez. I e VII>.
- G. PEREGO & P. CORRADINI: « Struttura cristallina del tetramero del cobaltotricarbonile », <Sez. VII>.
- A. SIGNOR, E. SCOFFONE, L. BIONDI & S. BEZZI: « Nuovi reattivi per la determinazione dell'amminoacido N-terminale in peptidi e proteine », <Sez. VIII>.
- F. MARCHIORI, R. ROCCHI & E. SCOFFONE: « Sintesi di alcuni peptidi della sequenza dei residui 1-20 della ribonucleasi », <Sez. VIII>.
- A. MATTUCCI & E. SCOFFONE: « Idrolisi delle ribonucleasi A con Nagarse », <Sez. VIII>.
- A. PREVIERO, E. SCOFFONE, C. A. BENASSI & P. PAJETTA: « Ossidazione con peracidi e con ozono del triptofano e di alcuni peptidi », <Sez. VIII>.
- M. MAMMI, R. BARDI & S. BEZZI: « Densitometria: correzione delle non linearità dei films radiografici », <Sez. VIII>.
- M. MAMMI, V. BUSETTI & A. Signor: « Struttura del 2 fenil-tio-tioftene », <Sez. VIII>.
- 48° Congresso Nazionale di Fisica, Bologna, 9-14 settembre 1962.**
- M. MAMMI, V. NARDI & G. PISENT: « Stati mesomorfo e cristallino di catene polimeriche (PVC) », <Sez. VIII>.
- Simposio Internazionale sulla Struttura Molecolare e Spettroscopia, Tokyo, 10-15 settembre 1962.**
- G. ZERBI, M. PERALDO & E. MANTICA: « Vibrational spectra and normal coordinate analysis of propylene and several deuteroderivatives », <Sez. I>.
- 14° Congresso Internazionale delle Materie Plastiche, Torino, 26-28 settembre 1962.**
- C. LONGIAVE & L. PORRI: « Polimerizzazione stereospecifica delle diolefine », <Sez. I>.
- C. MUSSA: « Caratteristiche viscoelastiche da fenomeni di rilassamento », <Sez. II>.
- C. ROSSI & U. BIANCHI: « Proprietà termodinamiche di alti polimeri: pressione interna », <Sez. V>.
- M. BACCAREDDA: « Lo studio delle proprietà

meccaniche dinamiche negli impieghi delle materie plastiche », <Sez. VI>.

**Riunioni della Sezione Toscana della Società Chimica Italiana, Firenze, 24.XI.1962, 30.III.1963, Pisa 26.I.1963, Siena 25.V.1963.**

- M. BACCAREDDA, E. BUTTA & V. FROSINI: « Moti molecolari nei copolimeri amorfi 'random' etilene-propilene », <Sez. VI>.
- M. BACCAREDDA, E. BUTTA & V. FROSINI: « Mobilità molecolare e fenomeni di rilassamento meccanico in miscele di omopolimeri ed in alcuni copolimeri innestati », <Sez. VI>.
- F. ANDRUZZI, M. BACCAREDDA & G. F. NENCETTI: « Polimeri del triallilboro », <Sez. VI>.
- E. BUTTA & V. FROSINI: « Fenomeni di rilassamento meccanico e mobilità molecolare del polipropilene isotattico irradiato », <Sez. VI>.
- F. ANDRUZZI, P. L. MAGAGNINI & G. PIZZIRANI: « Preparazione e caratterizzazione dell'acido di-p-tolilborinico », <Sez. VI>.
- E. BUTTA & V. FROSINI: « Proprietà meccaniche dinamiche di copolimeri di nylon 6-nylon 11 », <Sez. VI>.

**Conference on Advances in Polymer Science and Technology del Plastic Institute, London, 3 May 1963.**

- C. MUSSA: « Polymer characterization from stress relaxation data », <Sez. VI>.

**The Miller Conference on Radiation Chemistry, Rocamadur (France) 21-27 April 1963.**

- C. ROSSI & S. MUNARI: « Cinetica delle formazioni di radicali con raggi di alta energia in alti polimeri e loro attività come iniziatori di innesto », <Sez. V>.

**1° Convegno Nazionale di Biofisica, Roma, 3-5 giugno 1963.**

- P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A. M. LIQUORI & A. RIPAMONTI: « Analisi conformazionale di catene polipeptidiche elicoidali », <Sez. III>.
- C. BOTRE & A. M. LIQUORI: « Su alcuni nuovi tipi di membrane semipermeabili selettive a base di polielettroliti », <Sez. III>.
- L. COSTANTINO, A. M. LIQUORI & V. VITAGLIANO: « Influenza della denaturazione termica sulla mobilità elettroforetica di soluzioni acquose di DNA » <Sez. III>.
- L. COSTANTINO, V. CRESCENZI, A. M. LIQUORI & F. QUADRIFOGLIO: « Sui fattori che controllano le transizioni conformazionali del DNA in soluzione », <Sez. III>.

## 4.3 - Semplici partecipazioni.

Sono inoltre da segnalare le seguenti partecipazioni a Corsi, Simposi e Congressi, senza presentazione di lavori personali:

- Symposium on Adhesion and Cohesion*, Warren (Michigan, U.S.A.), 24-25 July 1961.  
Prof. A. NASINI <Sez. II>.
- International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Montreal (Canada), 27 July-1 August 1961.  
Prof. E. BUTTA <Sez. VI>.  
Prof. P. CORRADINI <Sez. VII>.
- 6<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry*, Detroit, 27 August-1 September 1961.  
Prof. P. PINO <Sez. IV>.
- 14<sup>th</sup> Meeting of the American Chemical Society*, Chicago, 3-8 September 1961.  
Prof. P. PINO <Sez. IV>.
- Alta Tecnologia Chimica* (Corso Estivo della Fondazione Donegani), Milano, 18-28 Settembre 1961.  
Ing. G. NENCETTI <Sez. VI>.
- Symposium sur la Résistance Mécanique du Verre et les Moyens de l'Améliorer*, Firenze, 25-29 Settembre 1961.  
Prof. E. BUTTA <Sez. VI>.
- 2<sup>nd</sup> World Congress of Man-made Fibres*, London, 1-4 May 1962.  
Prof. M. BACCAREDDA <Sez. VI>.
- 10<sup>th</sup> Instrument Training Course* (Sponsored by the Perkin Elmer H.G.), Überlingen, Bodensee, 7-11 May 1962.  
Dr. E. NICCOLI <Sez. IV>.
- Conference on Mechanism of Stereospecificity* (High Polymer Research Group), Moretonhampstead (Great Britain), 14-18 May 1962.  
Prof. A. NASINI <Sez. II>.  
Prof. P. PINO <Sez. IV>.
- Conference on Polymers* (Gordon Research Conferences), New London, N.H. (U.S.A.) 2-6 July 1962:  
Prof. P. PINO <Sez. IV>.
- Organic Reactions and Processes* (Gordon Research Conferences), New Hampton (U.S.A.), 23-27 July 1962:  
Prof. P. PINO <Sez. IV>.
- Fifty Years of X-Ray Diffraction; and Symposium in Recent Advances in the Experimental and Theoretical Methods of Crystal Structure Research*, München, 24-31 July 1962:  
Prof. S. BEZZI <Sez. VIII>.
- Congresso Internazionale di Cristallografia*, Monaco, 25 Luglio 1962:  
Dr. A. DAMIANI, E. GIGLIO <Sez. III>.
- Summer School on Analytical Chemistry*, Manchester (Great Britain), 9-15 September 1962:  
Dr. E. BENEDETTI <Sez. IV>.
- Metodi di Separazione in Chimica Organica* (Corso estivo di cromatografia, organizzato dal prof. M. LEDERER, CNR), Roma, 17-27 Settembre 1962:  
Dr. G. BARONE, L. COSTANTINO, M. D'ALAGNI, M. SAVINO <Sez. III>;  
Dr. G. GALIAZZO, V. GIORMANI, F. MARCHIORI, U. MIOTTI <Sez. VIII>.
- Riunione del Comitato Direttivo dell'Associazione Utenti 1620 IBM*, Bruxelles, 27 Settembre 1962:  
Dr. E. GIGLIO; <Sez. III>.
- Autumn Conference on X-Ray Diffractometry*, London, 22-24 November 1962:  
Dr. M. MAMMI <Sez. VIII>.
- 14<sup>o</sup> Congresso Internazionale delle Materie Plastiche*, Torino, settembre 1962:  
Prof. P. CORRADINI <Sez. VII>.
- Annual Meeting of the European Research Association 1620 User's*, Zürich, 30 March 1963:  
Dr. E. GIGLIO <Sez. III>.
- Simposio di Cromatografia su Strato Sottile*, Roma, 1-3 Maggio 1963:  
Dr. G. ANZUINO, G. PROTA, F. QUADRIFOGLIO <Sez. III>;  
Dr. C. DI BELLO, G. VIDALI <Sez. VIII>.
- Conference on Polymer Characterization* (High Polymer Research Group), Moretonhampstead (Great Britain), 21-23 May 1963:  
Prof. L. TROSSARELLI <Sez. II>;  
Prof. P. PINO <Sez. IV>;  
Prof. P. CORRADINI <Sez. VII>.
- 1<sup>o</sup> Convegno Nazionale di Biofisica*, Roma, 3-5 giugno 1963.  
Dr. L. COSTANTINO, P. DE SANTIS, F. QUADRIFOGLIO, M. SAVINO, V. VITAGLIANO <Sez. III>.
- Gordon Research Conferences*, Rhode Island (U.S.A.), June 1963:  
Prof. A. M. LIQUORI <Sez. III>.
- Annual Meeting of the Society of Plastic Engineers*, Los Angeles, ... 1963:  
Prof. P. CORRADINI <Sez. VII>.

## 5 - Seminari e attività culturali.

### 5.1 - Seminari.

#### 5.1.1 - Sezione I (Milano).

- Prof. C. G. OVERBERGER - *Syntheses of polymers with mercaptan side chain* (25 maggio 1962).
- Prof. A. WOODWARD - *Application of nuclear magnetic resonance to the study of macromolecules* (10 ottobre 1962).
- Prof. N. G. GAYLORD - *Recent developement in polymer chemistry* (12 novembre 1962).
- Prof. W. KERN - *Untersuchungen über die Autoxydation gesättigter makromolekularer Kohlenwasserstoffe* (17 maggio 1963).
- Dr. M. GOODMAN - *Conformational studies of optically active polymers* (29 maggio 1963).
- Prof. T. TSURUTA - *Stereoregular polymerisation of acrylic esters* (20 giugno 1963).
- Dr. A. CIFERRI - *Sistemi macromolecolari* (25 giugno 1963).

#### 5.1.2 - Sezione II (Torino).

- Prof. F. BASOLO - *Octahedral substitution reactions* (21 marzo 1962).
- Prof. F. BASOLO - *Substitution and exchange reactions of metal carbonyls* (22 marzo 1962).
- Prof. M. LEDERER - *Cromatografia dei complessi metallici* (21 marzo 1962).
- Prof. P. DERVICHIAN - *Biophysique des lipides et des lipoprotéines* (22 marzo 1962).
- Prof. C. G. OVERBERGER - *New monomers and polymers* (23 maggio 1962).
- Prof. G. PARRAVANO - *Fenomeni di trasporto di masse nei solidi e attività catalitica* (25 luglio 1962).
- Prof. E. K. RIDEAL - *Reactions at liquid interfaces with some biological implications* (5 novembre 1962).
- Prof. V. DESREUX - *Polymérisation par métaux alcalins et dérivés* (26 aprile 1963).

#### 5.1.3 - Sezioni III e VII (Napoli).

- Dr. G. ALLEGRA - *Disordini reticolari negli alogenuri di titanio.*
- Dr. K. BEREDICK - *Metodi di indagine per la determinazione della stereoregolarità di macromolecole lineari.*
- Prof. M. BONAMICO - *Struttura di clatrati ad alto numero di idratazione.*

Prof. R. BUCHDAHL - *Deformation processes and structure of crystalline polymers.*

Dr. G. BRAUNITZER - *Costituzione delle emoglobine umane.*

Prof. S. CALIFANO - *Assegnamento vibrazionale e funzione potenziale dell'antracene.*

Dr. T. W. CABELL - *Polimerizzazione di isocianati.*

Dr. A. CIFERRI - *Sulla teoria dell'alta elasticità dei polimeri.*

Dr. B. COLEMAN - *Osservazioni sulla termodinamica e sulla teoria dell'elasticità finita.*

Prof. P. CORRADINI - *Relazioni tra proprietà chimico-fisiche e struttura nei polimeri stereoregolari.*

Prof. P. CORRADINI - *Isomeria chimica e sterica, polimeri stereoregolari.*

Prof. V. CRESCENZI - *Dimensioni imperturbate di macromolecole lineari.*

Dr. P. GANIS - *Determinazione della struttura cristallina dei composti a struttura polimerica.*

Dr. P. GANIS - *Analisi conformazionale di polimeri cristallini allo stato solido ed in soluzione.*

Dr. J. GAY - *Studi di spettroscopia infrarossa sulla conformazione del polietilene tereftalato.*

Dr. M. GOODMAN - *Synthesis and stereochemistry of polypeptides.*

Dr. M. GOODMAN - *Conformational aspects of peptide structure.*

Dr. C. HISATSUNE - *The infrared spectra of nitrogen oxides.*

Dr. J. HOEVE - *Applicazione dei metodi statistici allo studio della conformazione di macromolecole lineari.*

Dr. H. KINOSHITA - *Sulla struttura delle poliammidi.*

Dr. M. KREEVOY - *Isotope and structural effects on deoxymercuration rates.*

Dr. S. LIFSON - *Sull'analisi statistica di macromolecole di interesse biologico.*

Dr. V. LUZZATI - *Sull'impiego dei raggi X nello studio di alcuni sistemi macromolecolari.*

Prof. S. MIZUSHIMA - *Internal rotation in simple molecules and polymers.*

Prof. R. MOCCIA - *Funzioni d'onda elettroniche per molecole semplici.*

Prof. R. MOCCIA - *Proprietà della approssimazione di Hartree-Fock per funzioni d'onda elettroniche.*

Prof. A. MOSKOWITZ - *Teoria quantistica del potere rotatorio.*

- Prof. C. OVERBERGER - *Some aspects of ionic polymerization.*
- Prof. G. PAJARO - *Complessi di metalli di transizione con olefine speciali.*
- Prof. G. PAJARO - *Metodi radiochimici nello studio delle reazioni di polimerizzazione.*
- Prof. A. R. PEACOCKE - *Recenti sviluppi della chimica fisica degli acidi nucleici e delle nucleoproteine.*
- Prof. A. R. PEACOCKE - *Size and shape of biological macromolecules in solution.*
- Prof. A. R. PEACOCKE - *Physico-chemical studies on nucleic acid dissociation and denaturation.*
- Prof. A. R. PEACOCKE - *Physico-chemical studies on nucleoproteins.*
- Prof. A. R. PEACOCKE - *Biological macromolecules: an introduction.*
- Prof. A. R. PEACOCKE - *The effects of mutagenic agents on nucleic acids and nucleoproteins.*
- Prof. B. PULLMAN - *Structure électronique de l'acide nucléinique.*
- Ing. P. G. RIDOLFI - *Calcolatori elettronici di grande potenza.*
- Ing. A. RUJU - (Società IBM, Napoli).  
Ha tenuto presso questo Istituto, un corso di lezioni sulla programmazione con i sistemi simbolici «Fortan» e «SPS» per il calcolatore elettronico IBM 1620.
- Prof. G. SADRON - *Morphologie du D.N.A.*
- Prof. N. SILIPRANDI - *Fosfoproteine.*
- Prof. M. SINISCALCO - *Dati preliminari sulla struttura fine dell'emoglobina dei ciclostomi.*
- Dr. W. STATTON - *Nuclear magnetic resonance studies of fibres.*
- Prof. J. STEIGMAN - *Equilibri acido-base.*
- Prof. J. STEIGMAN - *Some experiments with organized solvents.*
- Prof. H. W. THOMPSON - *Infrared spectra and some physico-chemical problems.*
- Dr. A. VACIAGO - *Metodi di affinamento nella determinazione della struttura dei cristalli mediante diffrazione dei raggi X.*
- Prof. A. E. WOODWARD - *Nuclear magnetic resonance of high polymers.*
- Prof. J. WYMAN - *Molecular hybridization of mammalian hemoglobins.*
- 5.1.4 - Sezione IV (Pisa).
- Dr. T. W. CAMPBELL - *Polimerizzazione di isocianati in presenza di derivati organici del fosforo (18 ottobre 1961).*
- Dr. M. FARINA - *Sintesi e proprietà di polimeri diisotattici (27 gennaio 1962).*
- Dr. W. F. GRESHAM - *Ramplings in carbon monoxide chemistry (7 marzo 1962).*
- Prof. G. P. CHIUSOLI - *Reazione dei composti allilici con acetilene ed ossido di carbonio (16 marzo 1962).*
- Prof. R. ERCOLI - *Recenti sviluppi nella chimica dei carbonili di cobalto (17 marzo 1962).*
- Prof. R. ULMANN - *The adsorption of macromolecular substances at liquid-solid crystalline interface (21 marzo 1962).*
- Prof. R. ULMANN - *Orientation, disorientation, extension and fracture of crystalline polymers (22 marzo 1962).*
- Prof. H. H. JAFFE - *Recent ideas on electro-negativity (10 aprile 1962).*
- Prof. L. VENANZI - *Stereochimica normale e configurazione forzata nei complessi (12 aprile 1962).*
- Prof. H. H. JAFFE - *Interpretation of nuclear quadrupole resonance (13 aprile 1962).*
- Prof. H. H. JAFFE - *Steric hindrance and U.V. spectra (14 aprile 1962).*
- Prof. G. C. OVERBERGER - *Some aspects of ionic polymerization (23 maggio 1962).*
- Prof. P. DUBOIS - *Actualités sur le problème du vieillissement des matières plastiques (1 ottobre 1962).*
- Prof. A. E. WOODWARD - *Nuclear magnetic resonance of high polymers (15 ottobre 1962).*
- Prof. A. E. WOODWARD - *Dynamic mechanical properties of high polymers (16 ottobre 1962).*
- Dr. M. OSGAN - *Some new catalysts for the propylene oxide polymerization (10 dicembre 1962).*
- Prof. O. JEGER - *Photochemical reactions (8-9 aprile 1963).*
- Prof. V. SCATTURIN - *Teoria delle celle ridotte e interpretazione degli spettri a polvere (26 aprile 1963).*
- Prof. L. SACCONI - *Recenti progressi sulla stereochimica dei complessi metallici con azometine (2 maggio 1963).*
- Prof. L. SACCONI - *Termodinamica della formazione dei complessi in solventi non acquosi (3 maggio 1963).*
- Dr. A. D. AMSTUTZ - *Rate studies on the reactivities of some heterocyclic halides and the reactivities of some simple alkoxide ions (10 maggio 1963).*
- Prof. I. PASQUON - *Indagine sui processi stereospecifici di polimerizzazione delle alfa-olefine attraverso lo studio della cinetica della reazione (13 maggio 1963).*

Dr. M. GOODMAN - *Optically active polymers* (31 maggio 1963).

Prof. S. TSUTSUMI - *Radical reactions of carbon monoxide* (15 giugno 1963).

Prof. T. TSURUTA - *Optically active polymers prepared by asymmetric catalysts* (18 maggio 1963).

#### 5.1.5 - Sezione V (Genova).

Prof. WIESNER - *Moderatori organici e inorganici per reattori nucleari. Radiolisi di aldeide propionica* (15 ottobre 1961).

Dr. M. FARINA - *La polimerizzazione stereoregolare* (9 febbraio 1962).

Dr. A. CHAPIRO - *La polymérisation radiochimique des monomères solides. Propriétés des copolymères greffés* (17-18 maggio 1962).

Dr. V. LUZZATI - *Misure su macromolecole con raggi X a piccoli angoli* (5 maggio 1962).

Dr. S. TAZUKE - *Meccanismo di attivazione con raggi gamma* (7 giugno 1962).

Prof. P. PINO (e Assistenti) - *Polimeri vinilici otticamente attivi: Conformazione otticamente attiva* (9 giugno 1962).

Dr. M. LEDERER - *Metodi cromatografici* (7 maggio 1962).

Prof. L. HIRTH - *Struttura macromolecolare di virus vegetali* (17 luglio 1962).

Prof. L. HIRTH - *Struttura e proprietà di RNA di virus vegetali* (18 luglio 1962).

Prof. PETERLIN - *Determinazione della forma e dimensioni di macromolecole da misure reologiche* (5 ottobre 1962).

Prof. H. BENOIT - *Studio dei copolimeri e determinazione della loro struttura* (23 ottobre 1962).

Prof. A. SOMOGYI - *Sull'innesto di teflon con stirolo* (23 aprile 1963).

#### 5.1.6 - Sezione VI (Pisa).

Prof. R. ULMANN - *The absorption of macromolecular substances at liquid-solid crystalline interface* (21 marzo 1962).

Prof. R. ULMANN - *Orientation, disorientation extension and fracture of crystalline polymers* (22 marzo 1962).

Prof. P. DUBOIS - *Actualités sur le problème du vieillissement des matières plastiques* (1 ottobre 1962).

Prof. A. E. WOODWARD - *Nuclear magnetic resonance of high polymers* (15 ottobre 1962).

Prof. E. A. WOODWARD - *Dynamic mechanical properties of high polymers* (16 ottobre 1962).

Prof. I. PASQUON - *Indagine dei processi stereospecifici di polimerizzazione delle alfa-olefine attraverso lo studio della cinetica della reazione* (13 maggio 1963).

Prof. T. TSURUTA - *Optically active polymers prepared by asymmetric catalysts* (18 giugno 1963).

#### 5.1.7 - Sezione VIII (Padova).

Prof. J. WYMAN - *Molecular hybridization of mammalian haemoglobins.*

Prof. N. SILIPRANDI - *Fosfoproteine.*

Prof. J. STEIGMAN - *Equilibri acido-base.*

Prof. M. SINISCALCO - *Dati preliminari sulla struttura fine dell'emoglobina dei ciclostomi.*

Dr. G. BRAUNITZER - *Costituzione delle emoglobine umane.*

Dr. M. GOODMAN - *Synthesis and stereochemistry of polypeptides.*

#### 5.2 - Attività culturali.

In seguito a invito da parte dell'Accademia delle Scienze di Mosca, i prof. G. NATTA, A. NASINI, G. SAINI, M. FARINA e I. PASQUON si sono incontrati a Mosca e Leningrado con scienziati russi nel periodo compreso tra il 9-19 ottobre 1962.

In questa occasione il Prof. M. FARINA ha tenuto, presso l'Istituto Petrochimico dell'Accademia delle Scienze di Mosca, un seminario dal titolo « *Sintesi asimmetrica* » mentre il prof. I. PASQUON ha tenuto, presso l'Accademia delle Scienze di Mosca prima, e poi presso l'Accademia delle Scienze di Leningrado, il seminario dal titolo « *Discussione sugli stadi di propagazione e terminazione nei processi di polimerizzazione stereospecifica* ».

A scopo culturale l'ing. G. ALLEGRA, della Sezione I, ha trascorso un periodo presso il Weizman Institute di Rehovot (Inghilterra).

Particolarmente intensa è stata in questo campo l'attività del prof. A. M. LIQUORI, sia in sede nazionale sia all'estero; in particolare il Prof. A. M. LIQUORI ha tenuto presso l'Istituto di Fisica Teorica dell'Università di Napoli prima, e poi presso l'Istituto di Patologia Generale dell'Università di Padova, e al Department of Chemistry University di Keele un seminario dal titolo: « *Geometria dei complessi tra molecole aromatiche e purine e interazione tra DNA e idrocarburi aromatici policiclici* »; presso l'Istituto Superiore di Sanità di Roma e presso l'Università di Londra un seminario intitolato: « *Analisi conformazionale di catene polipeptidiche elicoidali* »; presso la Scuola Enrico Mattei dell'ENI a S. Donato Milanese un seminario intitolato: « *Struttura di alti polimeri* »; al Donnan Laboratories, University of Liverpool un seminario dal titolo: « *Conformational analysis of ordered linear macromolecules* ».

Inoltre il Prof. A. M. LIQUORI ha tenuto presso il Polytechnic Institute of Brooklyn di New York, il Chemistry and Research Center di Durham State, l'Harvard University di Cambridge, Mass. il

seminario dal titolo: « *Analisi conformazionale di semplici polimeri lineari e di catene polipeptidiche elicoidali* ».

Il dr. COIRO della Sezione III è stato a Rivoltella sul Garda con borsa di studio IBM dal 3 settembre al 12 ottobre 1962 e il dr. L. MAZZARELLA sempre della Sezione III si trova a Cambridge (Inghilterra) con borsa di studio Fondazione Donegani dal 21 gennaio 1963.

Il prof. P. PINO su invito della Società Chimica Giapponese, ha tenuto presso le Università di Tokyo, Kyoto e Osaka, nel periodo compreso fra il 20 aprile ed il 1° maggio 1962, una serie di conferenze sulla *polimerizzazione stereospecifica* ed in particolare sui lavori in corso nella Sezione IV del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole.

Il prof. P. CORRADINI ha tenuto conferenze presso la Stanford University (Palo Alto, California); il Polytechnic Institute Brooklyn (New York); l'Istituto di Chimica Macromolecolare di Lovanio (Belgio).

Il dr. M. MAMMI della Sezione VIII è stato ospite dal 1° novembre al 22 dicembre 1962 del Laboratory of Molecular Biology di Cambridge (U. K.).

## INDICE ANALITICO

1 - PREMESSE SULLA STRUTTURA E SULLE ATTIVITÀ DEL CENTRO . . . . .	1
1 - Istituzione e organizzazione . . . . .	»
2 - Personale di ricerca . . . . .	»
3 - Finanziamento . . . . .	2
4 - Attività di ricerca . . . . .	»
5 - Programma generale di ricerca . . . . .	3
6 - Pubblicazioni . . . . .	4
7 - Attività varie . . . . .	»
2 - RELAZIONE SULLE ATTIVITÀ DI RICERCA DEL CENTRO . . . . .	4
1 - Meccanismo dei processi di formazione di macromolecole . . . . .	»
2 - Trasformazioni chimiche di macromolecole . . . . .	14
3 - Struttura e proprietà di sostanze macromolecolari . . . . .	15
3 - ELENCO DEI LAVORI PUBBLICATI E ACCETTATI PER LA PUBBLICAZIONE . . . . .	28
1 - Sezione I ( <i>Milano</i> ) . . . . .	»
2 - Sezione II ( <i>Torino</i> ) . . . . .	31
3 - Sezione III ( <i>Napoli</i> ) . . . . .	32
4 - Sezione IV ( <i>Pisa</i> ) . . . . .	33
5 - Sezione V ( <i>Genova</i> ) . . . . .	34
6 - Sezione VI ( <i>Pisa</i> ) . . . . .	35
7 - Sezione VII ( <i>Napoli</i> ) . . . . .	36
8 - Sezione VIII ( <i>Padova</i> ) . . . . .	37
4 - PARTECIPAZIONI A CONGRESSI . . . . .	38
1 - Conferenze . . . . .	»
2 - Comunicazioni . . . . .	39
3 - Semplici partecipazioni . . . . .	43
5 - SEMINARI E ATTIVITÀ CULTURALI . . . . .	44
1 - Seminari . . . . .	»
2 - Attività culturali . . . . .	46