Ich weiß aber heute ganz sicher und habe es damals geahnt, daß der Versuch eines Anfangs in Mülheim mit dem Streben nach einem gesetzten Ziel die Quellen meiner schöpferischen Tätigkeit verschüttet hätte. In der Tat: Ein Aufgeben der Beschäftigung mit den metallorganischen Verbindungen zu Gunsten anderer, „handfesterer" Probleme der Kohlenchemie – viele Kollegen meinten damals, das wäre die selbstverständliche Konsequenz meines Übergangs nach Mülheim – hätte den Faden abgeschnitten, den ich unsichtbar schon in der Hand hielt und der mich sicher zu den dann auch für die Industrie an der Ruhr wichtigen Resultaten geführt hat.

Ich habe mir damals für meinen Übergang nach Mülheim ausbedungen, ich müsse völlige Freiheit der Betätigung im Gesamtgebiet der Chemie der Kohlenstoffverbindungen haben ohne Rücksicht darauf, ob dabei irgendwelche direkten Beziehungen zur Kohle erkennbar wären oder nicht. Daß man hierauf einging, entsprach den Prinzipien der damaligen Kaiser-Wilhelm-, heutigen Max-Planck-Gesellschaft, der mein Institut angehört. Auf Seiten des deutschen Kohlenbergbaus, der mein Institut trug, war es ein Akt großer Weitsicht, der die Voraussetzungen geschaffen hat für alles, was sich dann ereignete, und insbesondere auch dafür, daß mein Institut jetzt mit mir so sehr ausgezeichnet worden ist.

Das Institut aber – was ist es in seiner entscheidenden geistigen Substanz anderes als die Gesamtheit der darin tätigen Menschen. Ich habe diesen Vortrag begonnen mit einem Dank an alle die vielen mir wenig oder gar nicht Bekannten in der Welt, die aus unseren Anfängen große Industrien haben werden lassen. Ich will ihn beenden mit meinem sehr herzlichen Dank an die vielen mir sehr wohl bekannten Angehörigen meines Instituts, die mir in all den Jahren treu zur Seite standen und mit Anteil haben an dem Preis, der mich getroffen hat.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [A 390]

Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen

Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963 [*]

VON PROF. DR. GIULIO NATTA

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO, MILANO (ITALIEN)

I. Einleitung

Die makromolekulare Chemie ist eine relativ junge Wissenschaft. Obwohl natürliche und synthetische makromolekulare Substanzen schon lange bekannt waren, gab erst *Hermann Staudinger* zwischen 1920 und 1930 unserem Wissen über die chemische Struktur verschiedener makromolekularer Substanzen eine wissenschaftliche Basis [1].

Als Folge der Staudingerschen Entdeckungen und Hypothesen hat die makromolekulare Chemie seither erhebliche Fortschritte gemacht. Zahlreiche synthetische makromolekulare Verbindungen wurden durch Polymerisation oder Polykondensation dargestellt. Man fand Methoden zur Bestimmung und Regulierung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung. Man versuchte, die Beziehungen zwischen Struktur, chemischer Regelmäßigkeit und Molekulargewicht einerseits und den physikalischen und technologischen Eigenschaften andererseits aufzuklären. Sehr viel schwieriger war es, Makromoleküle mit sowohl chemisch als auch sterisch regelmäßiger Struktur zu erhalten.

Als erster Erfolg auf diesem Gebiet, der auch ein gewisses Interesse im Zusammenhang mit Elastomeren erweckte, ist die Herstellung eines Polybutadiens mit relativ hohem Gehalt an trans-1.4-Monomereinheiten in Gegenwart heterogener Katalysatoren zu nennen [2].

Eine grundlegende Entwicklung dieses Gebiets wurde durch die kürzliche Entdeckung der stereospezifischen Polymerisationen ermöglicht. Sie führten zur Synthese sterisch regelmäßiger Polymerer wie auch zur Herstellung neuer Klassen kristalliner Polymerer.

Ehe ich mich den stereospezifischen Polymerisationen und ihren weiteren Entwicklungen zuwende, möchte ich kurz über die besonderen Voraussetzungen berichten, die es mir und meiner Schule ermöglichten, rasch schlüssige Resultate über die Genese und Struktur neuer Klassen von Makromolekülen zu erhalten. Ich möchte ferner die wesentlichsten Stadien bei der Synthese und Charakterisierung der ersten sterisch regelmäßigen Polymeren aus α-Olefinen beschreiben.

[*] © 1964 The Nobel Foundation. – Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und der Nobel-Stiftung, Stockholm, ermöglicht es uns, diesen Nobel-Vortrag, der erst später in den Veröffentlichungen der Nobel-Stiftung erscheinen wird, schon jetzt zu drucken.

[1] *H. Staudinger:* Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin 1932.

[2] *A. A. Morton, E. E. Magat* u. *R. L. Letsinger*, J. Amer. chem. Soc. *69*, 950 (1947).

Zu diesen Ergebnissen haben bereits die Untersuchungen beigetragen, die ich 1924 als Student unter der Anleitung meines Lehrers, Professor *Bruni*, ausführte. Ich begann damals, die Röntgenstrukturuntersuchung von Kristallen auf die Lösung chemischer und struktureller Probleme anzuwenden [3]. Zunächst waren diese Untersuchungen hauptsächlich auf niedermolekulare anorganische Substanzen und Isomorphie-Phänomene gerichtet. Aber nachdem ich 1932 das Glück hatte, mit Professor *Staudinger* in Freiburg zusammenzutreffen, zog mich das Studium von linearen Hochpolymeren unwiderstehlich an, und ich versuchte, ihre Gitterstruktur zu bestimmen.

Zu diesem Zweck verwendete ich auch die Elektronenbeugungsmethoden, die ich bei Dr. *Seemann* in Freiburg kennenlernte und die besonders für die Untersuchung dünner orientierter Filme geeignet schienen [4].

Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden benützte ich ferner auch zur Strukturuntersuchung der heterogenen Katalysatoren, die für gewisse technische organische Synthesen verwendet werden. Dadurch hatte ich Gelegenheit, im Laboratorium die Syntheseverfahren für Methanol [5] und höhere Alkohole [6] zu studieren und ihre industrielle Entwicklung in Italien und einigen anderen Ländern zu verfolgen.

Wegen der Erfahrungen, die ich auf dem Gebiet der chemischen Industrie gesammelt hatte, betrauten mich italienische Regierungs- und Industriekreise 1938 mit der Aufgabe, Forschungs- und Entwicklungsstudien zur Produktion von synthetischem Kautschuk in Italien einzuleiten. So wurde die erste großtechnische Herstellung von Butadien-Styrol-Copolymeren in Italien in den Ferrara-Werken realisiert. Zur Trennung des Butadiens von 1-Buten wurde dort erstmals der rein physikalische Prozeß der fraktionierten Absorption angewendet [7].

Zu dieser Zeit begann ich mich auch für die Möglichkeiten einer chemischen Anwendung von Petroleum-Derivaten und besonders für die Verwendung von Olefinen und Diolefinen als Ausgangsmaterialien für chemische Synthesen wie die Oxosynthese [8] und Polymerisationen [9] zu interessieren.

Meine Kenntnisse auf dem Gebiet der Olefin-Polymerisation versetzten mich in die Lage, die Einzigartigkeit der Methoden zur Dimerisierung von α-Olefinen richtig zu würdigen, die Professor *Karl Ziegler* 1952 in einem Vortrag in Frankfurt beschrieb [10]. Ich war beeindruckt von der Tatsache, daß es in Gegenwart metallorganischer Katalysatoren möglich war, von jedem einzelnen α-Olefin nur ein Dimeres zu erhalten, während ich wußte, daß die bisher benützten kationischen Katalysatoren komplexe Gemische von Isomeren unterschiedlicher Struktur ergaben.

Zu dieser Zeit wurde ich auch mit *Zieglers* Ergebnissen über die Herstellung streng linearer Äthylen-Oligomerer in Gegenwart homogener Katalysatoren bekannt.

Um den Reaktionsmechanismus [11] besser zu verstehen, über den damals nur sehr wenig bekannt war, begann ich die kinetische Untersuchung solcher Polymerisationen. Inzwischen entdeckte *Ziegler* das Verfahren der Niederdruckpolymerisation des Äthylens [12]. Daraufhin beschloß ich, meine Aufmerksamkeit auf die Polymerisation anderer Monomerer als Äthylen zu konzentrieren. Insbesondere studierte ich die α-Olefine, die in der Petroleum-Industrie in großer Menge zu niedrigem Preis anfallen.

Anfang 1954 gelang uns die Polymerisation von Propylen, anderen α-Olefinen und Styrol. Wir erhielten Polymere, deren Eigenschaften völlig anders waren als die der bisher bekannten Polymerisate dieser Monomeren [13].

Ich beobachtete bald, daß die ersten Rohpolymerisate von α-Olefinen und Styrol, die zunächst in Gegenwart gewisser Ziegler-Katalysatoren ($TiCl_4$ + Aluminiumalkyle) erhalten wurden, nicht homogen waren, sondern aus einem Gemisch verschiedener Produkte bestanden, von denen einige amorph und nicht kristallisierbar, andere mehr oder weniger kristallin oder kristallisierbar waren. Ich untersuchte daher die Trennung der verschiedenen Polymertypen durch Lösungsmittelextraktion und die Struktur der einzelnen abgetrennten Produkte.

Zwar waren die leichter löslichen Polymeren amorph und hatten ein kleineres Molekulargewicht als die kristallinen, aber sehr viel weniger löslichen Polymerfraktionen aus dem gleichen Rohprodukt, doch beobachtete ich, daß einige wenig lösliche, kristalline Fraktionen ein nur wenig höheres Molekulargewicht als andere amorphe Fraktionen hatten. Von der Gültigkeit

[3] *G. R. Levi* u. *G. Natta*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *2*, 1 (1925); *G. Natta*, ibid. (6) *2*, 495 (1925); *G. Natta* u. *A. Rejna*, ibid. (6) *4*, 48 (1926); *G. Natta*, Nuovo Cimento *3*, 114 (1926); *G. Natta* u. *E. Casazza*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *5*, 803 (1927); *G. Natta*, ibid. (6) *5*, 1003 (1927); Gazz. chim. ital. *58*, 344 (1928); *G. Natta* u. *L. Passerini*, ibid. *58*, 472 (1928); *G. Natta* u. *M. Strada*, ibid. *58*, 419 (1928); *G. Natta*, ibid. *58*, 619, 870 (1928); *G. Natta* u. *M. Strada*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *7*, 1024 (1928); *G. Natta* u. *L. Passerini*, Gazz. chim. ital. *58*, 597 (1928); *59*, 280 (1929); Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *9*, 557 (1929); Gazz. chim. ital. *59*, 129 (1929); *G. Bruni* u. *G. Natta*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas *48*, 860 (1929); *G. Natta* u. *L. Passerini*, Gazz. chim. ital. *59*, 620 (1929); *G. Natta*, Atti Congr. naz. Chim. pura appl., III. Congr., Firenze 347 (1929); *G. Natta* u. *L. Passerini*, ibid. 365 (1929); *G. Natta*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *11*, 679 (1930); *G. Natta* u. *A. Nasini*, Nature (London) *125*, 457 (1930); *G. Natta*, ibid. *126*, 97 (1930); ibid. *127*, 129, 235 (1931).

[4] *G. Natta*, *M. Baccaredda* u. *R. Rigamonti*, Gazz. chim. ital. *65*, 182 (1935); Mh. Chem. *66*, 64 (1935); S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. Abt. IIb *144*, 196 (1935); Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *23*, 444 (1936); *G. Natta* u. *R. Rigamonti*, ibid. (6) *24*, 381 (1936).

[5] *G. Natta*, Giorn. Chim. ind. appl. *12*, 13 (1930); Österr. Chemiker-Ztg. *40*, 162 (1937); *G. Natta*, *P. Pino*, *G. Mazzanti* u. *I. Pasquon*, Chim. e Ind. (Milano) *35*, 705 (1953).

[6] *G. Natta* u. *M. Strada*, Giorn. Chim. ind. appl. *12*, 169 (1930); *13*, 317 (1931); *G. Natta* u. *R. Rigamonti*, ibid. *14*, 217 (1932).

[7] *G. Natta*, Chim. e Ind. (Milano) *24*, 43 (1942); *G. Natta* u. *G. F. Mattei*, ibid. *24*, 271 (1942); *G. Natta* u. *G. Negri*, Dechema Monogr. *21*, 258 (1952).

[8] *G. Natta*, *P. Pino* u. *R. Ercoli*, J. Amer. chem. Soc. *74*, 4496 (1952).

[9] *G. Natta* u. *E. Mantica*, Gazz. chim. ital. *81*, 164 (1951).

[10] *K. Ziegler*, Angew. Chem. *64*, 323 (1952).

[11] *G. Natta*, *P. Pino* u. *M. Farina*, Ricerca sci., Suppl. *25*, 120 (1955).

[12] *K. Ziegler*, *E. Holzkamp*, *H. Breil* u. *H. Martin*, Angew. Chem. *67*, 541 (1955).

[13] *G. Natta*, *P. Pino* u. *G. Mazzanti*, Brit. Pat. 810023; US.-Pat. 3112300; 3112301 (Ital. Priorität, 8. Juni 1954).

des bekannten lateinischen Ausdrucks „natura non facit saltus" überzeugt, brachte ich Kristallinität nicht mit einem höheren Molekulargewicht, sondern mit einer verschiedenartigen sterischen Struktur der in den verschiedenen Fraktionen vorhandenen Makromoleküle in Zusammenhang [14].

Man kann sich vorstellen, daß alle Vinylpolymeren aus monomeren Einheiten aufgebaut sind, die ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten. In einem Polymermolekül von endlicher Länge läßt sich ein solches Kohlenstoffatom somit als asymmetrisch auffassen, und infolgedessen können zwei Typen monomerer Einheiten existieren, die enantiomorph sind [13,15].

Da alle früher bekannten Polymeren von Vinyl-Kohlenwasserstoffen, auch die als kopf-schwanz-verknüpft erkannten Polymeren wie Polystyrol, amorph waren, prüften wir die Möglichkeit, ob die von uns beobachtete Kristallinität auf einer chemisch regelmäßigen (Kopf-Schwanz-)Struktur, verbunden mit einer regelmäßigen Folge der sterischen Konfigurationen der Monomereinheiten, beruhe. In der Tat gelang es uns, durch Röntgenstrukturanalyse die Gitterkonstanten von kristallinem Polypropylen [16] und Polystyrol [17] zu bestimmen. Die Identitätsperiode in Richtung der Kettenachse ergab sich in Faserdiagrammen zu etwa 6,5 Å und ließ sich einem drei Monomereinheiten enthaltenden Kettensegment zuschreiben [18]. Dies veranlaßte uns, die Vorstellung auszuschließen, daß die Kristallinität auf ein regelmäßiges Alternieren von Monomereinheiten mit entgegengesetzter sterischer Konfiguration zurückzuführen sei. Vielmehr konnten wir voraussagen und später durch genauere Berechnungen der Strukturfaktoren auch beweisen, daß in den Polymerketten eine regelmäßige Aufeinanderfolge von Monomereinheiten mit gleicher sterischer Struktur besteht [14].

Bei der anschließenden Untersuchung der Butadien-Polymeren, die wir in Gegenwart von metallorganischen (z. B. Chrom enthaltenden [19]) Katalysatoren hergestellt hatten, und die eine 1.2-Verknüpfung aufwiesen, isolierten wir zwei Typen kristallinen Polymers. Durch Röntgen- und Elektronenbeugungsanalysen dieser Produkte vermochten wir zu zeigen, daß die Struktur des einen Polymeren analog der Struktur der Poly-α-olefine war [20], d. h. charakterisiert durch die Wiederholung von Monomereinheiten gleicher Konfiguration. Wir zeigten ferner, daß das andere kristalline Produkt durch eine Aufeinanderfolge von Monomereinheiten charakterisiert ist, die chemisch zwar äquivalent sind, aber alternierend die beiden entgegengesetzten Konfigurationen enthalten [21], wie sich durch eine eingehende Röntgenstrukturanalyse ergab.

Zur Unterscheidung dieser verschiedenen Strukturen schlug ich die aus der griechischen Sprache abgeleiteten Termini vor, die heute allgemein benützt werden [22], nämlich isotaktisch [14] und syndiotaktisch [21].

Abbildung 1 zeigt die Darstellungsweise, derer wir uns zunächst zur leichten Kennzeichnung der verschiedenen Stereoisomerietypen bei Vinylpolymeren bedienten. Dabei ist willkürlich angenommen, daß die Hauptketten gestreckt in einer Ebene liegen.

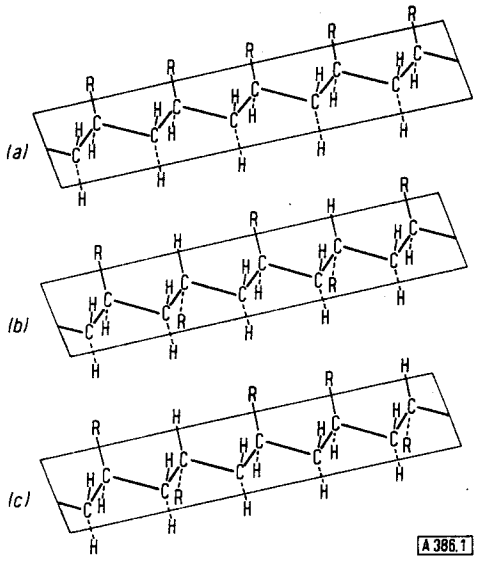


Abb. 1. Modelle der Ketten kopf-schwanz-verknüpfter Vinylpolymerer, unter der willkürlichen Annahme eben-gestreckter Ketten: (a) isotaktische, (b) syndiotaktische, (c) ataktische Folge der Monomereinheiten.

Durch eine genaue Prüfung der Struktur isotaktischer Polymerer an Faserdiagrammen konnten wir zeigen, daß alle kristallinen isotaktischen Polymeren eine Helix-Struktur besitzen, wie sie analog von *Pauling* und *Corey* [23] für α-Keratin gefunden worden war (Abb. 2). Tatsächlich erlaubt nur die Helix eine regelmäßige Wiederholung von Monomereinheiten mit gleich konfigurierten asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie bereits *Bunn* [24] vorausgesagt hatte.

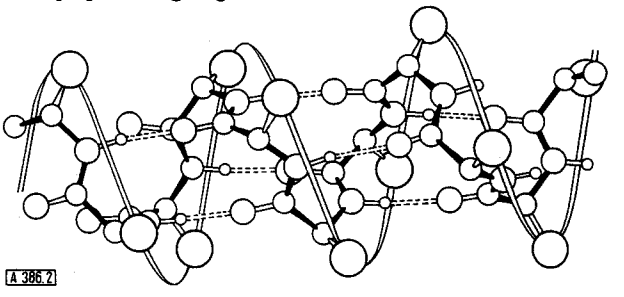


Abb. 2. Modell der α-Keratin-Kette, nach *Pauling* und *Corey* [23]. (Die großen Kreise bedeuten Reste R).

[14] *G. Natta*, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *4*, 61 (1955); J. Polymer Sci. *16*, 143 (1955). *G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzant* u. *G. Moraglio*, J. Amer. chem. Soc. *77*, 1708 (1955); *G. Natta, P. Pino* u. *G. Mazzanti*, Chim. e Ind. *37*, 927 (1955).

[15] *G. Natta, P. Pino* u. *G. Mazzanti*, Gazz. chim. ital. *87*, 528 (1957).

[16] *G. Natta* u. *P. Corradini*, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *4*, 73 (1955).

[17] *G. Natta* u. *P. Corradini*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *18*, 19 (1955).

[18] *G. Natta* u. *R. Rigamonti*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (6) *24*, 381 (1936).

[19] *G. Natta, L. Porri, G. Zanini* u. *L. Fiore*, Chim. e Ind. *41*, 526 (1959).

[20] *G. Natta, L. Porri, P. Corradini* u. *D. Morero*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *20*, 560 (1956).

[21] *G. Natta* u. *P. Corradini*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *19*, 229 (1955); J. Polymer Sci. *20*, 251 (1956); *G. Natta* u. *L. Porri*, Belg. Pat. 549544.

[22] *M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux* u. *H. Mark*, J. Polymer Sci. *56*, 153 (1962).

[23] *L. Pauling* u. *R. B. Corey*, Proc. nat. Acad. Sci. USA *37*, 205–282 (1951).

[24] *C. W. Bunn*, Proc. Roy. Soc. (London) *A 180*, 67 (1942).

Schon bald nachdem die ersten α-Olefin-Polymerisationen gelungen waren, erkannten wir die Bedeutung und die Weite des für die Forschung erschlossenen Gebietes, und zwar sowohl vom theoretischen wie auch vom praktischen Standpunkt. Wir konzentrierten daraufhin unsere Bemühungen auf die drei folgenden Themen:

1. Untersuchung der Struktur der neuen Polymeren zwecks Festlegung der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Konformation der Makromoleküle im kristallinen Zustand.

2. Auffinden der Bedingungen, welche die Synthese von Polymeren olefinischer Kohlenwasserstoffe mit bestimmtem sterischem Strukturtyp in hoher Ausbeute und mit einem hohen Grad an sterischer Regelmäßigkeit erlauben [25,26] sowie Untersuchung des Reaktionsmechanismus und der Regulierung des Molekulargewichts.

3. Versuche – eventuell in Gegenwart nicht-metallorganischer Katalysatoren – zur Synthese sterisch regelmäßiger Polymerer, welche sich von anderen Monomerklassen mit einer von α-Olefinen verschiedenen chemischen Natur herleiten.

II. Zur kristallinen Struktur von Hochpolymeren

1. Homopolymere

Die Synthese neuer Klassen kristalliner Makromoleküle und die Röntgenanalyse ihrer Struktur führte zur Formulierung einiger allgemeiner Regeln, welche die Struktur linearer Makromoleküle bestimmen [27,28]. Tabelle 1 enthält einige Daten über die Struktur isotaktischer Polymerer. Sie zeigen, daß Helices von vierfacher oder höherer Ordnung neben den bereits erwähnten dreizähligen existieren.

Tabelle 1. Röntgenographische Daten für einige typische isotaktische Polymere mit verschiedenen Kettenkonformationen.

Polymeres	Helix-Typ [*]	Ketten-achse [Å]	Elementarzelle [Å]	Raumgruppe
Polypropylen	3_1	6,50	monokl., a = 6,65 b = 20,96, β = 99 °20′	C2/c
Poly-1-buten [**]	3_1	6,50	rhomboedr., a = 17.70	R3c oder R$\bar{3}$c
Polystyrol	3_1	6,63	rhomboedr., a = 21,90	R3c oder R$\bar{3}$c
Poly-5-methyl-1-hexen	3_1	6,50		
Poly-5-methyl-1-hepten	3_1	6,40		
Poly-3-phenyl-1-propen	3_1	~6,40		
Poly-4-phenyl-1-buten	3_1	6,55		
Poly-o-methylstyrol	4_1	8,10	tetrag., a = 19,01	$I4_1cd$
Poly-α-vinylnaphthalin	4_1	8,10	tetrag., a = 21,20	$I4_1cd$
Polyvinylcyclohexan	4_1	6,50	tetrag., a = 21,76	$I4_1a$
Poly-3-methyl-1-buten	4_1	6,84		
Poly-4-methyl-1-penten	7_2	13,85	tetrag., a = 18,60	P$\bar{4}$
Poly-4-methyl-1-hexen	7_2	14,00	tetrag., a = 19,64	
Poly-m-methylstyrol	11_3	21,74	tetrag., a = 19,81	

[*] Es versteht sich, daß neben der rechtsgewendelten X_n-Helix auch die linksgewendelte X_{X-n}-Helix existiert.
[**] Modifikation I

Die Konformation, welche die einzelnen Makromoleküle im Gitter annehmen, entspricht stets der Konformation (oder einer der Konformationen) des isolierten freien Moleküls, welche unter Berücksichtigung der intramolekularen Van-der-Waals-Kräfte die niedrigste innere Energie aufweist.

Die Packung der Polymerketten im Kristallgitter ist wie im Falle von Molekülkristallen niedermolekularer Substanzen derart, daß der verfügbare Platz möglichst gut ausgefüllt wird.

Wenn die Polymerkette im kristallinen Zustand eine schraubenförmige Konformation annimmt und wenn sie keine asymmetrischen Kohlenstoffatome enthält, kann man erwarten, daß entweder nur gleichsinnige Helices oder aber gleichviele Helices von entgegengesetztem Drehsinn im Gitter vorhanden sind. Wie im Falle nicht-enantiomorpher, niedermolekularer kristalliner Substanzen, so sind auch in Polymeren, welche keine echt asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten, rechts- und linksgewendelte Helices gewöhnlich in gleicher Menge im Gitter vorhanden.

Andererseits enthält die Raumgruppe im Falle von isotaktischen Polymeren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen keine Symmetrieelemente, die eine Inversion zur Folge haben, wie Symmetriezentren oder Spiegel- oder Gleitebenen. Eine Ausnahme stellt ein racemisches Gemisch von Antipoden-Makromolekülen dar. Weiter ist der Hinweis von Interesse, daß die Kettensymmetrie häufig auch in der Raumgruppe wieder auftritt, zu welcher die Elementarzelle des Polymeren gehört.

Für enantiomorphe Raumgruppen findet man typische Beispiele bei einigen Poly-1-alkylbutadienen, in deren Kristallgitter für jeden Kristall entweder ausschließlich rechts- oder ausschließlich linksgewendelte Makromoleküle existieren [29] (Abb. 3). Auch im Falle des isotaktischen Poly-tert.butylacrylats zeigen die Helices im Gitter offenbar alle den gleichen Drehsinn [30].

Wenn die Symmetrie der Kette auch im Kristallgitter wieder auftritt, wird die Möglichkeit des Auftretens verschiedener Raumgruppen erheblich eingeschränkt.

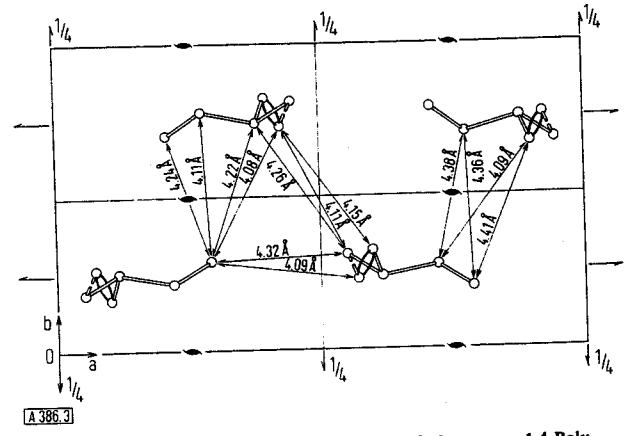


Abb. 3. Packungsmodell von kristallinem isotaktischem trans-1.4-Poly-1-äthylbutadien; Projektion auf die (001)-Ebene, Raumgruppe $P2_12_12_1$.

[25] *G. Natta, P. Pino* u. *G. Mazzanti*, Ital. Pat. 526101; Brit. Pat. 828791.

[26] *G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi* u. *L. Porri*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *24*, 121 (1958).

[27] *G. Natta* u. *P. Corradini*, Nuovo Cimento, Suppl. (10) *15*, 9 (1960).

[28] *P. Corradini*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *28*, 632 (1960).

[29] *G. Perego* u. *I. W. Bassi*, Makromolekulare Chem. *61*, 198 (1963).

[30] *I. W. Bassi*, persönliche Mitteilung.

Wenn gleiche Mengen enantiomorpher Makromoleküle im Gitter vorhanden sind, müssen wir hinsichtlich der relativen Orientierung benachbarter Seitengruppen enantiomorpher Makromoleküle zwei Fälle unterscheiden: Sie kann isoklin oder antiklin sein.

Im ersten Fall sind die möglichen Symmetrieoperatoren für die Deckung benachbarter Makromoleküle entweder eine Spiegelebene oder eine Gleitspiegelebene parallel zur Kettenachse. Es ist jedoch bekannt, daß eine dichte Packung gewöhnlich leichter durch eine Gleitebene als durch eine Spiegelebene erreicht wird, besonders wenn es sich um Körper handelt, die periodische Vertiefungen und Erhebungen aufweisen, wie im Falle schraubenförmiger Polymerketten.

Im Falle einer dreizähligen Helix ist jede rechtsgewendelte Helix wegen des Vorhandenseins der Gleitspiegelebene von drei isoklinen linksgewendelten Helices umgeben und umgekehrt. Als Raumgruppe ergibt sich R3c (Abb. 4). Dieses Gitter besitzen z. B. isotaktisches Polystyrol [31], Polybuten [32], 1.2-Polybutadien [33] und

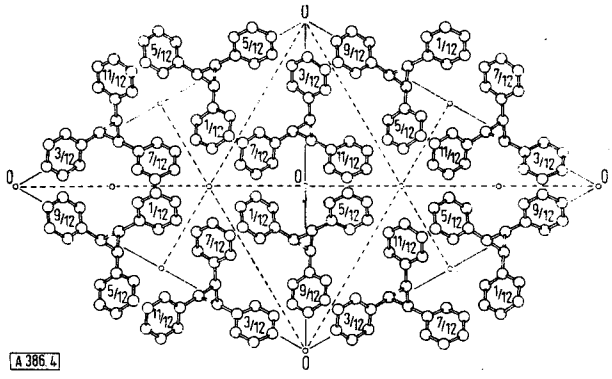


Abb. 4. Packungsmodell von kristallinem isotaktischem Polystyrol; Projektion auf die (001)-Ebene, Raumgruppe R3c.

Poly-o-fluorstyrol [34]. Andererseits besitzt isotaktisches Polypropylen kein solches Gitter, denn es würde zu einem zu wenig kompakten Gitter führen, wenn die van der Waals-Abstände zwischen Kohlenstoffatomen benachbarter Ketten bei etwa 4,2 Å liegen müssen [3].

Im zweiten der vorhin betrachteten Fälle, bei welchem die relative Orientierung der einander gegenüberstehenden Seitengruppen enantiomorpher Makromoleküle antiklin ist, gibt es als einzigen Symmetrieoperator für eine Beziehung zwischen benachbarten Makromolekülen das Symmetriezentrum. Liegt wieder eine dreizählige Helix vor, so ist jede rechtsgewendelte Helix wegen des Vorhandenseins von drei um 120° versetzten Symmetriezentren von drei linksgewendelten Helices umgeben und umgekehrt. Die Makromoleküle sind so angeordnet, daß die zur dreizähligen Achse senkrechten Kanten der Elementarzelle bei bestmöglichen van der Waals-Abständen möglichst kurz werden: Die Raumgruppe ist $R\bar{3}$ (Abb. 5), wie sie beispielsweise wahrscheinlich Polyvinylmethyläther [35] und Poly-n-butyl-vinyläther [36] besitzen.

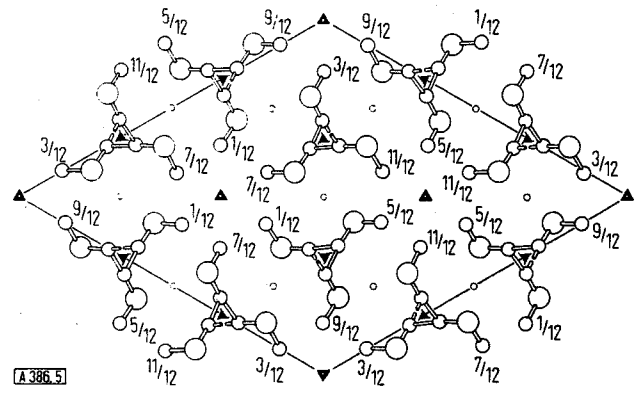


Abb. 5. Packungsmodell von kristallinem isotaktischem Polyvinylmethyläther; Projektion auf die (001)-Ebene, Raumgruppe $R\bar{3}$.

2. Copolymere

Die statistisch ungeordnete Einführung fremder Monomereinheiten in ein kristallines Polymeres durch Copolymerisation verursacht gewöhnlich eine Abnahme des Kristallinitätsgrades und des Schmelzpunktes, wenn ihr Anteil kleiner als 20 bis 25 % ist. Bei höheren Gehalten ist das Copolymere im allgemeinen amorph.

Wie wir im Kapitel über sterisch regelmäßige Polymere aus Kohlenwasserstoff-Monomeren mit interner Doppelbindung noch sehen werden, gelingt es manchmal, chemisch und sterisch regelmäßige, alternierende Copolymere aus diesen Monomeren und Äthylen zu erhalten, die gleichfalls kristallin sind. Dies ist z. B. bei den alternierenden Äthylen-cis-2-Buten- [37], Äthylen-Cyclopenten- [38] und Äthylen-Cyclohepten-Copolymeren [39] der Fall.

Bei den Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation ist das eine Monomere zur Homopolymerisation nicht in der Lage, kann aber zu alternierenden Polymeren polymerisieren, wenn es in großem Überschuß vorliegt. Im Falle anderer monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe wurden alternierende Copolymere aus zwei verschiedenen Monomeren erhalten [40], die beide in Gegenwart stereospezifischer Katalysatoren sehr reaktionsfähig sind (z. B. bei der Copolymerisation von Dimethylketen mit höheren Aldehyden [41]), wenn die relativen Geschwindigkeiten der Copolymerisation sehr

[31] *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Nuovo Cimento, Suppl. (10) *15*, 68 (1960).

[32] *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Nuovo Cimento, Suppl. (10) *15*, 52 (1960).

[33] *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *23*, 363 (1957).

[34] *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Nuovo Cimento, Suppl. (10) *15*, 83 (1960).

[35] *I. W. Bassi*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *29*, 193 (1960).

[36] *G. Dall'Asta* u. *I. W. Bassi*, Chim. e Ind. *43*, 999 (1961).

[37] *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori* u. *A. Zambelli*, J. Amer. chem. Soc. *83*, 3343 (1961); *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti* u. *F. Ciampelli*, Kolloid-Z. *182*, 50 (1962); *P. Corradini* u. *P. Ganis*, Makromolekulare Chem. *62*, 97 (1963).

[38] *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori* u. *A. Zambelli*, Makromolekulare Chem. *54*, 95 (1962).

[39] *G. Natta, G. Dall'Asta* u. *G. Mazzanti*, Chim. e Ind. *44*, 1212 (1962).

[40] *G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia* u. *M. Binaghi*, J. Amer. chem. Soc. *82*, 5511 (1960).

[41] *G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia* u. *G. Pozzi*, J. Polymer Sci. *58*, 1201 (1962).

viel größer als die der Homopolymerisation sind. In dem soeben erwähnten Fall besitzt die sich wiederholende Baueinheit die Struktur eines Polyesters, der sich durch Einwirken eines Dimethylketen-Moleküls auf ein Molekül des betreffenden Carbonyl-Monomeren bildet.

Unsere Untersuchungen ermöglichten auch das Auffinden spezieller kristalliner Copolymerer mit „Random-Verteilung" [*] der chemisch verschiedenen Monomereinheiten in der Polymerenkette, wenn diese Monomereinheiten sowohl chemisch als auch bezüglich ihrer Dimensionen eine enge Analogie zeigen. Wir definierten dieses Phänomen als Isomorphie der Monomereinheiten, obwohl – im Gegensatz zu den niedermolekularen Substanzen – die Kristalle nicht aus physikalischen Gemischen isomorpher Moleküle, sondern aus Makromolekülen bestehen, in welchen verschiedenartige Monomereinheiten einander ersetzen können. In diesem Falle variieren die physikalischen Eigenschaften der Copolymeren (Dichte, Schmelztemperatur usw.) kontinuierlich mit der Zusammensetzung und liegen zwischen denen der reinen Homopolymeren. Die Erscheinung wurde bei der Copolymerisation von Styrol und Monofluorstyrol [42] und auch bei der Copolymerisation von Butadien mit 1.3-Pentadien zu trans-1.4-Polymeren [43] beobachtet.

Ein völlig anderer Typ kristalliner Copolymerer entsteht durch Polymerisation verschiedener Monomerer nacheinander in Gegenwart von Katalysatoren, welche zur Homopolymerisation beider Monomerer in der Lage sind. Es handelt sich um lineare Copolymere, die aus sich abwechselnden Blöcken aufgebaut sind, von denen jeder eine chemisch und sterisch regelmäßige Folge gleichartiger Einheiten darstellt. In manchen Fällen ergibt die Röntgenstrukturanalyse, daß beide Kristallinitäten denen der einzelnen Homopolymeren entsprechen [44].

III. Die Stereospezifität bei Polymerisationen

1. Stereospezifische Polymerisation monomerer Kohlenwasserstoffe

Die Bedeutung der stereospezifischen Polymerisation – auch im Hinblick auf ihre praktischen Anwendungen – beruht auf der Tatsache, daß in den meisten Fällen (wenn auch nicht immer) die sterische Regelmäßigkeit linearer Polymerer ihre Kristallinität bestimmt. Wenn der Unterschied zwischen Glasumwandlungstemperatur und Schmelztemperatur sehr groß ist, dann sind auch die physikalischen und speziell die mechanischen Eigenschaften sehr verschieden von denen der entsprechenden sterisch unregelmäßigen Polymeren. Wegen dieser Eigenschaften finden sterisch regelmäßige Polymere im allgemeinen sehr interessante praktische Anwendungen, und zwar entweder als plastische Kunststoffe oder Textilfasern, wenn die Schmelztemperatur hoch ist, oder als Elastomere, wenn die Schmelztemperatur nicht wesentlich über der Anwendungstemperatur liegt.

Die in den letzten zehn Jahren auf dem Gebiet der Stereospezifität der Polymerisationsprozesse gewonnenen Erkenntnisse zeigen, daß sterisch regelmäßige und insbesondere isotaktische Polymere gewonnen werden können, wenn man in Gegenwart geeigneter Katalysatoren arbeitet, die durch einen ionischen (anionischen oder kationischen) Koordinationsmechanismus wirken. Hingegen lassen sich sterisch regelmäßige Polymere gewöhnlich durch Prozesse, die nach einem Radikalmechanismus verlaufen, nicht erhalten.

Die Katalysatoren, die hoch stereospezifisch wirken, sind durch die Gegenwart eines Metallatoms charakterisiert, das die Monomermoleküle in der Stufe, die der Einschaltung der Monomereinheit zwischen das Ende der wachsenden Kette und den Katalysator unmittelbar vorgelagert ist, koordinieren kann [45,46,63].

Eine stereospezifische Wirkung zeigen entweder Katalysatoren mit Metallatomen, deren koordinierende Eigenschaften auf ihrer Ladung und ihrem kleinen Ionenradius beruhen (Al, Be, Li) [46], oder Verbindungen der Übergangsmetalle [47,48].

Verschiedene Autoren [49–51] gelangten zu der Annahme, daß die sterische Struktur der letzten Monomereinheit (oder -einheiten) der wachsenden Kette bei der sterischen Regulierung des Polymerisationsprozesses eine wichtige Rolle spielen müsse. Die geringe Stereospezifität von Radikalprozessen zeigt jedoch, daß dieser Faktor allein nicht entscheidend sein kann. Jedenfalls ist die sterische Regelmäßigkeit bei den zuletzt genannten Prozessen eine syndiotaktische und könnte auch auf thermodynamischen Faktoren beruhen, entsprechend der starken Erhöhung der Stereospezifität mit abnehmender Temperatur.

Die ersten in hohem Maße sterisch regelmäßigen isotaktischen Polymeren wurden in Gegenwart heterogener Katalysatoren erhalten. Es zeigte sich jedoch bald, daß die Heterogenität des Katalysatorsystems zwar für die Polymerisation aliphatischer Monoolefine zu isotaktischen Polymeren wichtig ist, nicht aber für die Polymerisation gewisser anderer Monomertypen. So wurde gefunden, daß aliphatische Aldehyde und gewisse Monomere, welche eine zur Koordination fähige Zwei-Elektronen-Donator-Gruppe enthalten (z. B. konjugierte Diolefine, Vinyläther, Alkenyläther, Acryl-Monomere, im

[*] Unter „Random"-Verteilung versteht man eine völlig unregelmäßige Verteilung wie sie rein zufällig zustande kommt.

[42] *D. Sianesi, G. Pajaro* u. *F. Danusso*, Chim. e Ind. *41*, 1176 (1959); *G. Natta*, Makromolekulare Chem. *35*, 93 (1960).

[43] *G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro* u. *G. Lugli*, Makromolekulare Chem. *53*, 52 (1962).

[44] *G. Natta*, J. Polymer Sci. *34*, 531 (1959); *G. Natta* u. *I. Pasquon* in: Advances in Catalysis. Academic Press, New York, Vol. XI, 1 (1959).

[45] *G. Natta*, Angew. Chem. *68*, 393 (1956); Chim. e Ind. *38*, 751 (1956).

[46] *G. Natta*, Ricerca Sci., Suppl. *28*, 1 (1958).

[47] *G. Natta*, Experientia, Suppl. VII, *21* (1957); Materie plast. *21*, 3 (1958).

[48] *G. Natta* u. *G. Mazzanti*, Tetrahedron *8*, 86 (1960).

[49] *D. J. Cram* u. *K. R. Kopecky*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 2748 (1959).

[50] *D. J. Cram* u. *D. R. Wilson*, J. Amer. chem. Soc. *85*, 1249 (1963).

[51] *M. Szwarc*, Chem. and Ind. *1958*, 1589; *G. E. Ham*, J. Polymer Sci. *40*, 569 (1959); *46*, 475 (1960).

Benzolring substituierte Styrole, Vinylpyridin usw.), auch in Gegenwart löslicher Katalysatoren stereospezifisch polymerisiert werden können.

Zu beachten ist, daß zwar die typischsten hoch stereospezifischen Katalysatoren für die Polymerisation von α-Olefinen metallorganische Verbindungen enthalten, manche Monomerklassen (z. B. Vinyläther) aber bei Gegenwart kationischer Katalysatoren in Abwesenheit metallorganischer Verbindungen zu isotaktischen Polymeren polymerisiert werden können [52].

Die Stereospezifität der Polymerisation hängt nicht nur vom Katalysatorsystem ab, sondern ist eine Eigenschaft jedes Monomer-Katalysator-Systems. Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Polymerisation einiger homologer konjugierter Diolefine, wo eine Variation des Monomeren sowohl den Grad der Stereospezifität des Prozesses als auch in einigen Fällen den Typus der sterischen Regelmäßigkeit des Polymeren ändert [53].

Um eine allgemeine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der stereospezifischen Polymerisation zu erhalten, ist es daher nützlich, die wichtigsten für jede Monomerklasse erhaltenen Ergebnisse getrennt zu betrachten.

a) *Stereospezifisch polymerisierte α-Olefine*

Hier handelt es sich um den am eingehendsten untersuchten Zweig der stereospezifischen Polymerisation. Wie bereits erwähnt, wurden isotaktische Polymere von α-Olefinen bisher nur bei Verwendung heterogener Katalysatoren erhalten.

Eine hohe Stereospezifität beobachtet man nur mit metallorganischen Katalysatoren, die ein spezielles kristallines Substrat enthalten, wie die ein Schichtgitter aufweisenden [44,57,58] violetten α-, γ- [54] und δ-Modifikationen [55,56] des $TiCl_3$. Die Anwendung der β-Modifikation von $TiCl_3$ [59], die kein Schichtgitter besitzt, oder anderer heterogener Katalysatoren (z. B. solchen, die ein aus Metalloxyden bestehendes Substrat enthalten), die gleichfalls lineare Polymere aus Äthylen ergeben, führt zu Katalysatoren mit geringer Stereospezifität für die Polymerisation von α-Olefinen [57,60].

Durch die Untersuchung von Katalysatoren, die aus aromatische Gruppen [60] oder markierten Kohlenstoff enthaltenden metallorganischen Verbindungen hergestellt waren, konnten wir den ionischen Koordinationsmechanismus solcher Polymerisationen und die Zahl der aktiven Zentren auf der Oberfläche der heterogenen Katalysatoren bestimmen [61].

Chemische und kinetische Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß die stereospezifische Polymerisation des Propylens eine Polyaddition ist, bei der jede Monomereinheit bei ihrer Addition in die Bindung zwischen einem elektropositiven Metallatom und dem elektronegativen endständigen Kohlenstoffatom der wachsenden Polymerkette eingeschoben wird. Diese Untersuchungen zeigten auch, daß einige ausschließlich Titan als Metallatome enthaltende metallorganische Katalysatoren stereospezifisch sein können [62]. Der erste Reaktionsschritt entspricht einer Koordination des Monomermoleküls an das zum aktiven Zentrum gehörende Übergangsmetallatom [54,63].

Die Reaktionskette zeigt gewöhnlich keinen kinetischen Abbruch [64], vielmehr wird die Länge der einzelnen Makromoleküle durch die Geschwindigkeit von Kettenübertragungsprozessen entweder mit dem Monomeren [65] oder mit den Alkylgruppen der anwesenden metallorganischen Verbindung [66,67] bestimmt. Diese Übertragungsprozesse erlauben nach der Bildung eines Makromoleküls den Beginn eines neuen Makromoleküls am gleichen aktiven Zentrum [60,68].

Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen konkurrierenden Kettenwachstums- und Kettenabbruchsprozesse sind für einige typische Katalysatoren bestimmt worden [69]. Später erlaubte uns die Untersuchung homogener Katalysatoren (auf der Basis von Vanadin-Verbindungen und Alkylaluminiumchloriden) die Synthese kristallinen, nicht-isotaktischen Polypropylens. Eine eingehendere Fortführung dieser Studie führte zur Darstellung von Katalysatoren aus kohlenwasserstoff-löslichen Vanadium-Verbindungen (Acetylacetonate oder Vanadiumtetrachlorid) und Dialkylaluminiumchlorid. Diese Katalysatoren liefern bei niedriger Temperatur mehr oder weniger kristalline Polymere, die aber frei von isotaktischen, kristallisierbaren Makromolekülen sind [70]. Durch Röntgenstrukturanalyse von Faserdiagrammen gelang uns zu beweisen, daß es sich hier um ein syndiotaktisches Polymeres handelt: Seine Gitterstruktur weist eine Identitätsperiode

[52] *C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert* u. *A. O. Zoss*, Ind. Engng. Chem. *40*, 2104 (1948).

[53] *G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro* u. *G. Stoppa*, Makromolekulare Chem., im Druck.

[54] *G. Natta, P. Corradini* u. *G. Allegra*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *26*, 155 (1959).

[55] *G. Natta, P. Corradini* u. *G. Allegra*, J. Polymer Sci. *51*, 399 (1961).

[56] *G. Allegra*, Nuovo Cimento (10) *23*, 502 (1962).

[57] *G. Natta*, Actes II Congrès Int. de Catalyse, Paris 1960, S. 39 (1961); Chim. e Ind. *42*, 1207 (1960).

[58] *G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli* u. *G. Gatti*, J. Polymer Sci. *51*, 387 (1961).

[59] *G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi* u. *L. Porri*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *24*, 121 (1958).

[60] *G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Peraldo*, Chim. e Ind. *38*, 124 (1956).

[61] *G. Natta, G. Pajaro* u. *V. Stellacci*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *24*, 479 (1958).

[62] *G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti* u. *R. Lanzo*, Chim. e Ind. *39*, 1032 (1957).

[63] *G. Natta, F. Danusso* u. *D. Sianesi*, Makromolekulare Chem. *30*, 238 (1959); *F. Danusso*, Chim. e Ind. *44*, 611 (1962).

[64] *G. Natta, I. Pasquon* u. *E. Giachetti*, Angew. Chem. *69*, 213 (1957).

[65] *G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti* u. *F. Scalari*, Chim. e Ind. *40*, 103 (1958).

[66] *G. Natta, I. Pasquon* u. *E. Giachetti*, Chim. e Ind. *40*, 97 (1958).

[67] *G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti* u. *G. Pajaro*, Chim. e Ind. *40*, 267 (1958).

[68] *G. Natta* u. *I. Pasquon* in: Advances in Catalysis. Academic Press, New York, Vol. XI, 1 (1959).

[69] *G. Natta* u. *I. Pasquon* in: Volume Corso Estivo Chimica Macromolecole, Varenna 1961. Herausgeber: Consiglio Nazionale Ricerche, Rom 1963, S. 75.

[70] *G. Natta, I. Pasquon* u. *A. Zambelli*, J. Amer. chem. Soc. *84*, 1488 (1962).

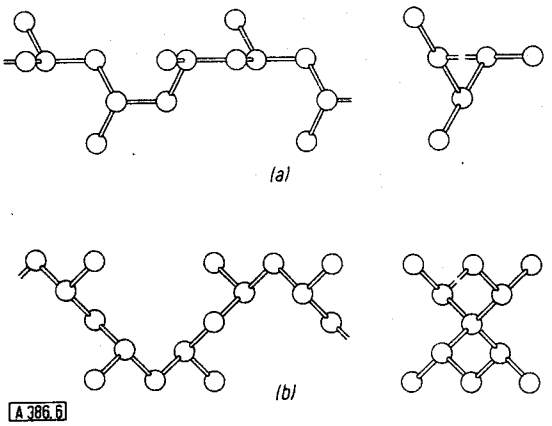


Abb. 6. Kettenstrukturen in Seitenansicht und Draufsicht von (a) isotaktischem und (b) syndiotaktischem kristallinem Polypropylen (stabile Modifikationen).

von 7,4 Å auf, vier Monomereinheiten entsprechend [71]. Ein Vergleich zwischen isotaktischem und syndiotaktischem Polypropylen findet sich in Abbildung 6.

Der gleiche homogene Katalysator, der bei niedriger Temperatur Propylen zu syndiotaktischem Polypropylen homopolymerisiert, wurde bei höheren Temperaturen (z. B. 0 °C) zur Erzeugung von Copolymeren mit „Random"-Verteilung von Propylen und Äthylen benützt [72]. Diese linearen Polymeren sind völlig amorph, wenn der Äthylengehalt unter 75 % sinkt. Sie besitzen wegen der zahlreichen CH_2-CH_2-Bindungen eine sehr flexible Kette, während der relativ kleine Anteil an $CH-CH_3$-Gruppen ausreicht, die Kristallisation der Polymethylen-Kettensegmente zu verhindern.

Diese Äthylen-Propylen-Copolymeren lassen sich durch Peroxyde leicht vulkanisieren. Hingegen lassen sich Terpolymere, die außer Äthylen und Propylen auch geringe Mengen (2 bis 3 Gew.-%) von Monomereinheiten enthalten, welche durch „Random"-Copolymerisation geeigneter Diolefine [73, 74] (oder cyclischer Verbindungen wie Cyclooctadien, das nach *Wilke* leicht durch Dimerisieren von Butadien entsteht), gebildet werden, leicht durch gängige Methoden vulkanisieren. Es sind Vulkanisationsmethoden gemeint, wie sie für wenig ungesättigten Kautschuk üblich sind. Dabei ergeben sich Elastomere, die auch vom praktischen Standpunkt sehr interessant sind, da man sie aus billigen Ausgangsmaterialien erhalten kann, sowie wegen ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Alterungsbeständigkeit.

b) *Ditaktische* [22] *Polymere.*
Polymere des 1-Methyl-2-deuteroäthylens

Die Untersuchung der Polymerisation verschieden deuterierter Propylene, die wir zur sicheren und eindeutigen Zuordnung gewisser Banden im IR-Spektrum von isotaktischem Polypropylen unternahmen, führte zur Entdeckung neuer interessanter Stereoisomerie-Typen in Polymeren des 1-Methyl-2-deuteroäthylens sowie allgemein in Polymeren 1.2-disubstituierter Äthylene [75].

Tatsächlich können an der Methylengruppe deuterierte Propylene zu Monomereinheiten führen, die je nach der relativen Orientierung der CH_3- und D-Substituenten verschiedene sterische Strukturen aufweisen. Ausgehend von diesen deuterierten Monomeren, die geometrische Isomerie zeigen, wurden zwei Polymertypen erhalten. Diese haben das gleiche Röntgendiagramm, aber verschiedenartige IR-Spektren [76]. Diese Propylen-Polymeren besitzen demnach die gleiche Helixstruktur wie normales isotaktisches Polypropylen, aber die relative Orientierung der D- und CH_3-Gruppen kann zu einem neuen Stereoisomerie-Typ führen. Ganz allgemein kann man, ausgehend von einem Monomeren vom Typ CHA=CHB, drei Typen sterisch regelmäßiger Isomerer erwarten (vgl. Abb. 7).

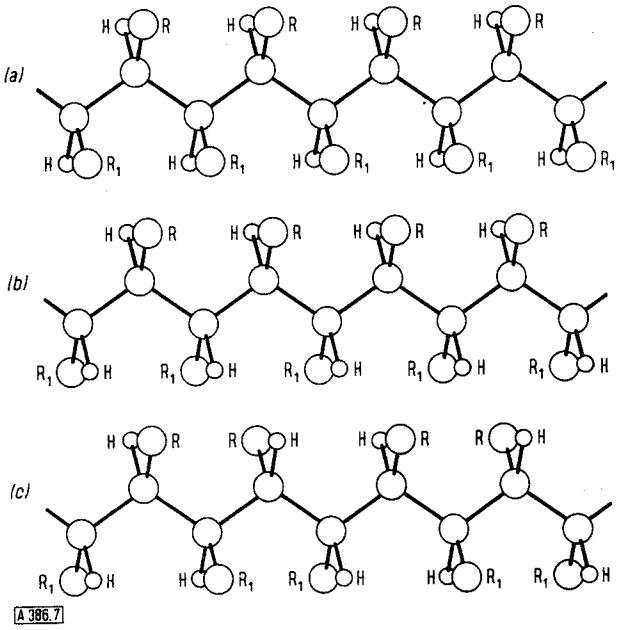


Abb. 7. Modelle der Ketten von kopf-schwanz-verknüpften ditaktischen Polymeren, unter der willkürlichen Annahme eben-gestreckter Ketten: (a) threo-diisotaktische, (b) erythro-diisotaktische, (c) disyndiotaktische Folge der Monomereinheiten.

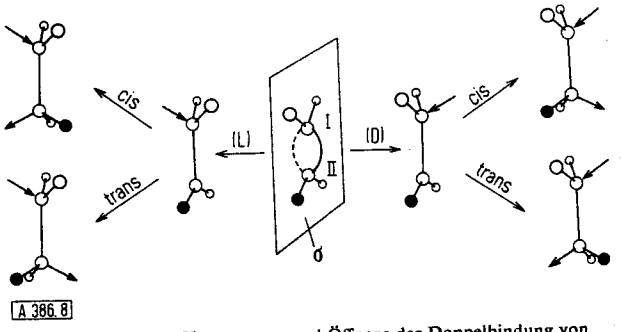


Abb. 8. Schema des Herantretens und Öffnens der Doppelbindung von Monomereinheiten bei deren Aufnahme in die wachsende Kette; (L): L-Addition an Atom I; (D): D-Addition an Atom I.

[71] *G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro* u. *A. Zambelli*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *28*, 539 (1960).

[72] *G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori* u. *D. Fiumani*, J. Polymer Sci. *51*, 411 (1961).

[73] *G. Natta*, Rubber Plastics Age *38*, 495 (1957); *G. Natta* u. *G. Crespi*, Rubber Age (New York) *87*, 459 (1960); *G. Natta, G. Crespi* u. *M. Bruzzone*, Kautschuk u. Gummi *14*, 54WT (1961); *G. Natta, G. Crespi, E. di Giulio, G. Ballini* u. *M. Bruzzone*, Rubber Plastics Age *42*, 53 (1961).

[74] *G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori* u. *P. Scaglione*, Rubber Age *89*, 636 (1961); *G. Natta, G. Crespi* u. *G. Mazzanti*, Proc. IV Rubber Technol. Conf. 1962; *G. Crespi* u. *E. DiGiulio*, Rev. gén. Caoutchouc *40*, 99 (1963); *G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori* u. *G. Sartori*, Chim. e Ind. *45*, 651 (1963).

[75] *G. Natta, M. Farina* u. *M. Peraldo*, Atti Accad naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *25*, 424 (1958).

[76] *M. Peraldo* u. *M. Farina*, Chim. e Ind. *42*, 1349 (1960).

Die Art des durch stereospezifische Polymerisation erhältlichen Stereoisomeren hängt von der Lage und Art der Öffnung der Doppelbindung jedes in die wachsende Polymerkette eintretenden Monomermoleküls ab (vgl. Abb. 8).

Später wurden diisotaktische Polymere mit Hilfe kationischer Katalysatoren, ausgehend von Monomeren des Typs CHA=CHB, erhalten, in denen A eine Alkylgruppe und B Chlor [77] oder eine RO-Gruppe [78] bedeuten (Abb. 7).

c) *Sterisch regelmäßige Homopolymere von Kohlenwasserstoffen mit innenständiger Doppelbindung*

Ich möchte zunächst über die Ergebnisse berichten, die wir bei der Polymerisation von Cyclobuten erhielten. Cyclobuten ist besonders interessant, weil es je nach Katalysator mehrere kristalline Polymere mit verschiedener chemischer oder sterischer Struktur liefert [79] (vgl. Abb. 9).

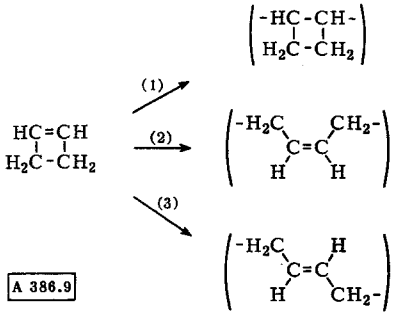


Abb. 9. Polymerisationstypen von Cyclobuten: (1) Polycyclobutylenamer-Struktur, (2) cis-1.4-Polybutadien-Struktur, (3) trans-1.4-Polybutadien-Struktur.

Die von uns erhaltenen sterisch regelmäßigen Polymeren und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie man sieht, kann die Polymerisation unter Öffnen der Doppelbindung verlaufen, wodurch cyclische Monomereinheiten entstehen, die zwei Stellen für eine optische Stereoisomerie enthalten. Sterisch regelmäßige Polymere sind demnach vom ditaktischen Typ.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß es unter geeigneten Bedingungen gelingt, zwei kristalline Polymere zu erhalten, welche Ringglieder in der Kette enthalten und verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen, haben wir die Unterschiede in ihren Eigenschaften verschiedenartigen sterischen Strukturen zugeschrieben und dem einen Polymeren vorläufig eine erythro-diisotaktische, dem anderen vorläufig eine erythro-disyndiotaktische Struktur zugeordnet [80] (vgl. Abb. 10).

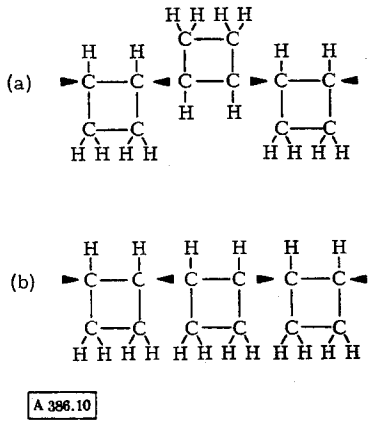


Abb. 10. Schematische Darstellung der erythro-diisotaktischen (a) und erythro-disyndiotaktischen (b) Polycyclobutylenamer Struktur.

In Gegenwart anderer Katalysatoren [z. B. $TiCl_4$/$Al(C_2H_5)_3$] öffnet sich der Ring unter Bildung ungesättigter Monomereinheiten, welche eine geometrische Isomerie zeigen können. Auch in diesem Fall erhält man je nach dem verwendeten Katalysator zwei Produkte, deren Eigenschaften überwiegend denen des cis-1.4- bzw. trans-1.4-Polybutadiens entsprechen [79] (vgl. Abb. 9).

Ditaktische Polymere erhält man auch aus gewissen, eine interne Doppelbindung enthaltenden Monomeren, die nicht homopolymerisieren, aber, wie bereits erwähnt, mit Äthylen zu kristallinen, alternierenden Copolymeren von erythro-diisotaktischer Struktur copolymerisieren können. Von diesen Monomeren seien erwähnt: cis-2-Buten [37], Cyclopenten [38] und Cyclohepten [39]. Hingegen verhalten sich trans-2-Buten und Cyclohexen anders und liefern keine kristallinen Copolymeren.

Im Gegensatz zu den ditaktischen Polymeren des deuterierten Propylens können die durch alternierende Copolymerisation erhaltenen ditaktischen Polymeren theoretisch in zwei disyndiotaktischen Formen existieren.

Tabelle 2. Stereospezifische anionisch-koordinative Polymerisation von Cyclobuten.

Katalysator	Überwiegende chemische Struktur des Polymeren	Sterische Regelmäßigkeit des Polymeren	Eigenschaften der kristallinen Polymeren: Dichte [g/ml]	Fp [°C]	Löslichkeit
$VCl_4/Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$	Polycyclobutylenamer-2	wahrscheinlich erythro-diisotaktisch	1,06	≈200	unter 150 °C unlöslich in allen Lösungsmitteln
$V(acetylacetonat)_3/AlCl(C_2H_5)_2$	Polycyclobutylenamer-2	wahrscheinlich erythro-disyndiotaktisch	1,035	≈150	löslich in Tetralin bei 150 °C
$TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$	Polybutadien	überwiegend cis-1.4	Die Eigenschaften entsprechen den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften des 1.4-Polybutadiens		
$TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$	Polybutadien	überwiegend trans-1.4			

[77] *G. Natta, M. Peraldo, M. Farina* u. *G. Bressan*, Makromolekulare Chem. *55*, 139 (1962).

[78] *G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, P. Corradini, G. Bressan* u. *P. Ganis*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *28*, 442 (1960).

[79] *G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta* u. *L. Porri*, Makromolekulare Chem. *56*, 224 (1962).

[80] *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti* u. *G. Motroni*, Makromolekulare Chem. *69*, 163 (1963).

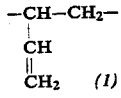
Zu erwähnen ist, daß die Copolymerisation des cis-2-Butens nur in Gegenwart heterogener Katalysatoren des zur Polymerisation von α-Olefinen zu isotaktischen Polymeren benützten Typs stereospezifisch verläuft. Hingegen verläuft die Copolymerisation von Cyclopenten und Cyclohepten auch mit homogenen Katalysatoren stereospezifisch. Wir haben kürzlich eine im wesentlichen auf sterischen Kriterien basierende Deutung dieser Tatsachen vorgeschlagen [81].

d) *Sterisch regelmäßige Polymere konjugierter Diolefine*

Stereoisomerieerscheinungen bei Diolefinen, insbesondere bei konjugierten Diolefinen, sind komplizierter als bei Monoolefinen. Neben den bei Monoolefinen zu beobachtenden Stereoisomerieerscheinungen (Isomerie auf Grund asymmetrischer Kohlenstoffatome) kann bei Diolefinen auch geometrische Isomerie auftreten. Sie hängt von der cis- oder trans-Konfiguration der in den Monomereinheiten vorhandenen restlichen Doppelbindungen ab.

α) Butadien-Polymere

1.3-Butadien, das einfachste konjugierte Diolefin, kann zwei Polymertypen liefern, je nachdem ob die Polymerisation durch Öffnen der Vinyl-Bindung (unter Bildung von 1.2-verknüpften Polymeren *(1)*)



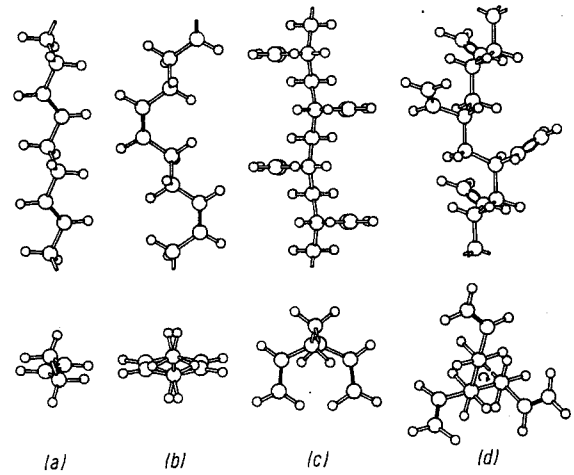
(1)

oder durch Öffnen beider konjugierter Doppelbindungen (unter Bildung von 1.4-verknüpften Polymeren *(2)*)

$$-CH_2-CH=CH-CH_2- \qquad (2)$$

erfolgt. Im ersten Falle kann man die gleichen Stereoisomerien erwarten, die man auch bei anderen Vinyl-Polymeren beobachtet (z. B. isotaktische, syndiotaktische und ataktische Polymere). Im zweiten Falle enthält jede Monomereinheit in Δ^2-Stellung noch eine Doppelbindung, die cis- oder trans-Konfiguration annehmen kann. A priori lassen sich somit vier Typen sterisch regelmäßiger Polymerer voraussagen: trans-1.4-, cis-1.4-, isotaktisches 1.2- und syndiotaktisches 1.2-Polybutadien. Alle vier Stereoisomeren wurden mit Hilfe verschiedener stereospezifischer Katalysatoren in meinem Institut dargestellt [82–86], und zwar in hoher sterischer Reinheit (bis über 98 %), wie durch IR-Analyse gezeigt wurde [87].

Röntgenbeugungsanalysen ermöglichten uns nicht nur die Ermittlung der sterischen Struktur der verschiedenen Polymeren, sondern auch der Konformation der Ketten im Kristall sowie der Gitterstruktur für drei von diesen Polymeren [21,88–91]. Abbildung 11 zeigt die Kettenkonformationen der verschiedenen Polymeren, und in Tabelle 3 sind einige physikalische Eigenschaften der einzelnen Polymeren angegeben.



A 386.11

Abb. 11. Seitenansicht und Draufsicht der Kettenkonformationen der vier stereoisomeren Polybutadiene; (a) trans-1.4; (b) cis-1.4, (c) syndiotaktisch-1.2, (d) isotaktisch-1.2.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften der vier sterisch regelmäßigen Butadien-Polymeren.

Polymeres (IR-Analyse)	Fp [°C]	Identitätsperiode [Å]	Dichte [g/ml]
trans-1.4 (99–100 %)	146 [*]	4,85 (Mod. I) 4,65 (Mod. II)	0,97 0,93
cis-1.4 (98–99 %)	2	8,6	1,01
isotaktisch-1.2 (99 % 1.2-Einheiten)	126	6,5	0,96
syndiotaktisch-1.2 (99 % 1.2-Einheiten)	156	5,14	0,96

[*] trans-1.4-Polybutadien existiert in zwei kristallinen Modifikationen: Modifikation I ist unterhalb 75 °C stabil, Modifikation II zwischen etwa 75 °C und dem Schmelzpunkt.

Wie bereits erwähnt, ist die stereospezifische Butadien-Polymerisation nicht notwendigerweise an die Verwendung heterogener Katalysatoren geknüpft. Vielmehr lassen sich alle vier regelmäßigen Stereoisomeren auch mit Hilfe homogener Katalysatoren erhalten.

Im Falle des cis-1.4-Polybutadiens erreicht man die höchste sterische Reinheit gerade mit homogenen Katalysatoren [85,86]. Von den vier stereoisomeren Poly-

[81] *G. Dall'Asta* u. *G. Mazzanti*, Makromolekulare Chem. *61*, 178 (1963).

[82] *G. Natta, L. Porri, P. Corradini* u. *D. Morero*, Chim. e Ind. *40*, 362 (1958); *G. Natta, L. Porri* u. *A. Mazzei*, Chim. e Ind. *41*, 116 (1959); *G. Natta, L. Porri* u. *A. Carbonaro*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. *31*, 189 (1961); *G. Natta, L. Porri* u. *L. Fiore*, Gazz. chim. ital. *89*, 761 (1959).

[83] *G. Natta, L. Porri, G. Zanini* u. *L. Fiore*, Chim. e Ind. *41*, 526 (1959).

[84] *G. Natta, L. Porri, G. Zanini* u. *A. Palvarini*, Chim. e Ind. *41*, 1163 (1959).

[85] *G. Natta, L. Porri, A. Mazzei* u. *D. Morero*, Chim. e Ind. *41*, 398 (1959).

[86] *G. Natta*, Rubber Plastics Age *38*, 495 (1957); Chim. e Ind. *39*, 653 (1957); *G. Natta*, Rev. gén. de Caoutchouc *40*, 785 (1963).

[87] *D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri* u. *F. Ciampelli*, Chim. e Ind. *41*, 758 (1959).

[88] *G. Natta, P. Corradini* u. *L. Porri*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *20*, 728 (1956).

[89] *G. Natta* u. *P. Corradini*, Angew. Chem. *68*, 615 (1956).

[90] *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *23*, 363 (1957).

[91] *G. Natta* u. *P. Corradini*, Nuovo Cimento, Suppl. (10) *15*, 122 (1960).

butadienen ist das cis-1.4-Stereoisomere auch in praktischer Hinsicht von besonderem Interesse. Seine Darstellung und Eigenschaften wurden von zahlreichen Forschern untersucht [92,93].

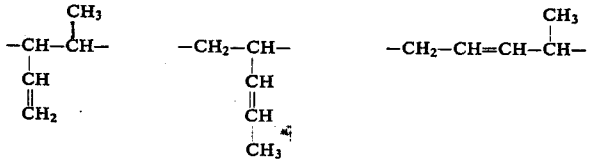
β) Isopren-Polymere

Die beiden geometrischen Polyisopren-Isomeren waren bereits aus der Natur bekannt: Natürlicher Kautschuk ist das cis-1.4-Polymere, Guttapercha und Balata sind trans-1.4-Polymere. Beide Typen wurden durch stereospezifische Polymerisation auch synthetisch erhalten, das cis-1.4-Polymere erstmals durch Chemiker der Firma Goodrich in den USA [94], und das trans-1.4-Polymere Anfang 1955 von uns [95].

Die anderen Stereoisomeren mit 1.2- oder 3.4-Verknüpfung konnten bisher noch nicht in so hoher sterischer Reinheit dargestellt werden, als daß kristalline Produkte erhalten worden wären. Das einzige bekannte 3.4-verknüpfte Polymere, das in Gegenwart von syndiotaktisches 1.2-Polybutadien liefernden Katalysatoren erhalten wurde, ist amorph.

γ) 1.3-Pentadien-Polymere

Im Gegensatz zu den Polybutadien-Polymeren besitzen die bisher dargestellten sterisch regelmäßigen 1.3-Pentadien-Polymeren wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Monomereinheit. Überdies lassen sich für einige dieser Polymeren geometrische Isomere erwarten, und zwar wegen der innenständigen Doppelbindungen, die cis- oder trans-Konfiguration besitzen können. Folglich werden alle Polymeren zwei Zentren sterischer Isomerie aufweisen. Tatsächlich zeigen Polymere mit 3.4-Verknüpfung *(3)*, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zwei Stellen optischer Isomerie; alle anderen Polymeren besitzen eine Stelle optischer Isomerie und eine Stelle geometrischer Isomerie (1.2- *(4)* und 1.4-Einheiten *(5)*).



(3) *(4)* *(5)*

Nimmt man an, daß nur solche Polymere kristallin sind, die an beiden möglichen Stellen sterisch regelmäßig sind (ditaktische Polymere), so lassen sich elf kristalline Pentadien-Polymere erwarten:

a) Polymere mit 3.4-Verknüpfung:
   1) erythro-diisotaktisches Polymeres
   2) threo-diisotaktisches Polymeres
   3) syndiotaktisches Polymeres

b) Polymere mit 1.2-Verknüpfung:
   4–5) isotaktische Polymere mit einer cis- oder trans-Doppelbindung in der Seitenkette
   6–7) syndiotaktische Polymere mit einer cis- oder trans-Doppelbindung in der Seitenkette

c) Polymere mit 1.4-Verknüpfung:
   8–9) cis-1.4-isotaktisches bzw. -syndiotaktisches Polymeres
   10–11) trans-1.4-isotaktisches bzw. -syndiotaktisches Polymeres.

Von diesen Stereoisomeren sind bisher nur drei bekannt. Sie wurden in meinem Institut dargestellt, nämlich: trans-1.4-isotaktisches [96], cis-1.4-isotaktisches [97] und cis-1.4-syndiotaktisches Polymeres [98]. In Tabelle 4 sind einige physikalische Eigenschaften dieser Isomeren zusammengestellt, Abbildung 12 zeigt die Konformation der Ketten im Kristall.

Tabelle 4. Einige physikalische Eigenschaften der drei bisher bekannten sterisch regelmäßigen Poly-1.3-pentadien-Isomeren.

Polymeres	IR-Analyse (Reinheit)	Identitätsperiode [Å]	Fp [°C]	Dichte [g/ml]
isotaktisch, trans-1.4	98–99 % trans-1.4	4,85	96	0,98
isotaktisch, cis-1.4	85 % cis-1.4	8,1	44	0,97
syndiotaktisch, cis-1.4	90 % cis-1.4	8,5	53	1,01

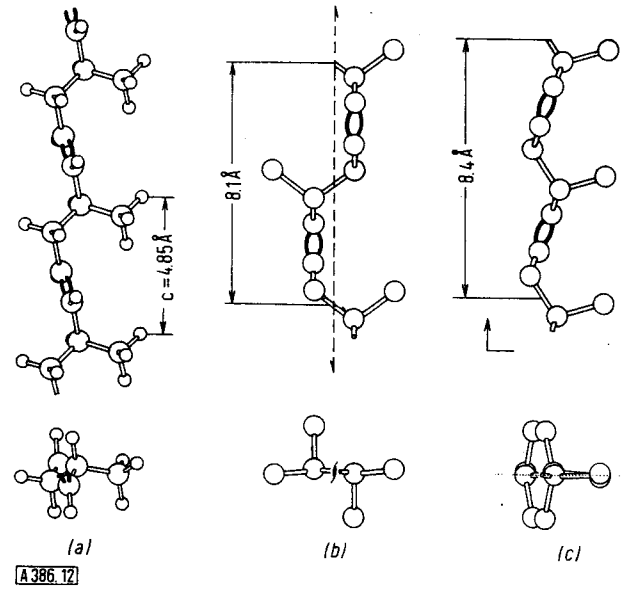


Abb. 12. Seitenansicht und Draufsicht von (a) kristallinem isotaktischem trans-Polypentadien, sowie von (b) isotaktischem cis-1.4-Polypentadien und (c) syndiotaktischem cis-1.4-Polypentadien.

Wie zu erwarten, beobachtet man an den vulkanisierten Polymeren die besten elastischen Eigenschaften für cis-1.4-Polymere. Dies beruht auf ihrem Schmelzpunkt, der wenig oberhalb des Schmelzpunkts von natürlichem Kautschuk liegt.

[92] Z. B. Belg. Pat. 551851 (1956), Phillips Co., USA; Belg. Pat. 573680 (1958) und 575507 (1959), Montecatini S.p.A., Milano.

[93] *G. Natta, G. Crespi, G. Guzzetta, S. Leghissa* u. *F. Sabbioni*, Rubber Plastics Age *42*, 402 (1961); *G. Crespi* u. *U. Flisi*, Makromolekulare Chem. *60*, 191 (1963).

[94] *S. E. Horne* et al., Ind. Engng. Chem. *48*, 784 (1956).

[95] *G. Natta, L. Porri* u. *G. Mazzanti*, Belg. Pat. 545952 (Ital. Priorität, März 1955).

[96] *G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini* u. *F. Ciampelli*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *29*, 257 (1960); J. Polymer Sci., *51*, 463 (1961).

[97] *G. Natta, L. Porri, G. Stoppa, G. Allegra* u. *F. Ciampelli*, J. Polymer Sci. B *1*, 67 (1963).

[98] *G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli* u. *G. Allegra*, Makromolekulare Chem. *51*, 229 (1962).

2. Stereospezifische Polymerisation monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe

Im Gegensatz zur Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von α-Olefinen, wurde die Polymerisation von Monomeren mit funktionellen Gruppen in Gegenwart von Katalysatoren auf metallorganischer Basis erst relativ spät untersucht.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß die in solchen Monomeren vorhandenen funktionellen Gruppen mit metallorganischen Katalysatoren Reaktionen eingehen können, wie sie in der klassischen organischen Chemie wohlbekannt sind, z. B. Grignard-Reaktionen, Michael-Additionen oder Ätherspaltungen.

Man befürchtete zunächst, daß diese Reaktionen sowohl eine Desaktivierung des Katalysators als auch eine völlige oder teilweise Veränderung der betreffenden Monomeren zur Folge haben könnten. 1956 zeigten wir erstmals am Acrylnitril [99], daß durch geeignete Übergangsmetall-Verbindungen und metallorganische Verbindungen, die den katalysierenden Komplex bilden, eine partiell stereospezifische, anionisch-koordinative Polymerisation unter gleichzeitiger Verhinderung oder Verzögerung der oben erwähnten Nebenreaktionen zwischen Monomerem und Katalysator möglich ist.

Ferner wurde gezeigt, daß die stereospezifische Polymerisation monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe auch mit anderen metallorganischen Verbindungen als denen vom Ziegler-Typ, oder sogar mit Katalysatoren, die keine Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten, ausgeführt werden kann.

Die Forschungsarbeiten über diese Monomeren sind auf zwei parallelen Wegen vor sich gegangen. Einerseits waren sie auf die stereospezifische kationisch-koordinative Polymerisation gerichtet, andererseits auf die stereospezifische anionische Polymerisation (vgl. Tabellen 5 und 6).

Tabelle 5. Stereospezifische Polymerisation monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe durch kationisch-koordinative Katalyse in homogener Phase.

Monomeres	Katalysator	Stereospezifität des Polymeren
Vinylalkyläther	$Al(C_2H_5)Cl_2$	isotaktisch
trans-Alkenylalkyläther	$Al(C_2H_5)Cl_2$	threo-diisotaktisch
cis-β-Chlorvinylalkyläther	$Al(C_2H_5)Cl_2$	erythro-diisotaktisch
trans-β-Chlorvinylalkyläther	$Al(C_2H_5)Cl_2$	threo-diisotaktisch
o-Methoxystyrol	$Al(C_2H_5)Cl_2$	isotaktisch
N-Vinylcarbazol	$Al(C_2H_5)Cl_2$	nicht bestimmt
N-Vinyl-diphenylamin	$Al(C_2H_5)Cl_2$	nicht bestimmt
Benzofuran	$AlCl_3$	nicht bestimmt

Tabelle 6. Stereospezifische Polymerisation monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe durch anionisch-koordinative Katalyse in homogener Phase.

Monomeres	Katalysator	Stereospezifität des Polymeren
Vinylpyridin	$Mg(C_6H_5)Br$	isotaktisch
Acrylnitril	$Cr(Acac)_3$ [*] + $Zn(C_2H_5)_2$	syndiotaktisch
α-substituierte Acrylnitrile	$Mg(C_2H_5)_2$	nicht bestimmt
Sorbinsäureester	LiC_4H_9	erythro-diiso-trans-taktisch
Acrylate	Mg-amide	isotaktisch
Aliphatische Aldehyde	$Al(C_2H_5)_3$	isotaktisch

[*] Acac = Acetylacetonat.

Die kationisch-koordinativen Polymerisationen, die wir in Gegenwart von Katalysatoren vom Lewis-Säure-Typ (auf der Basis metallorganischer Verbindungen oder Friedel-Crafts-Katalysatoren) ausführten, erstreckten sich hauptsächlich auf folgende Monomerklassen: Vinyl-alkyläther [100, 101], Alkenyl-alkyläther [77], Alkoxystyrole [102], Vinylcarbazole [103] und β-Chlorvinyläther [78].

Die Polymerisation des Isobutyl-vinyläthers zu kristallinen Polymeren war schon 1949 *Schildknecht* gelungen [52]. Auf Grund unserer weiteren Untersuchungen war es möglich, ihre Kristallinität einer isotaktischen Struktur zuzuschreiben [100].

Die stereospezifische anionisch-koordinative Polymerisation, die man gewöhnlich in Gegenwart basischer Katalysatoren (metallorganische Verbindungen, Metallamide, Alkoholate) ausführt, wurde hauptsächlich im Zusammenhang mit folgenden Monomerklassen untersucht: Höhere Homologe des Acrylnitrils [104, 105], Vinylpyridin [106], Sorbinsäureester [107], Acrylate [108] und aliphatische Aldehyde [109, 110].

Während die Polymerisation von α-Olefinen der Gegenwart eines ein kristallines Substrat enthaltenden Katalysators bedarf, um stereospezifisch-isotaktisch zu verlaufen, kann die Polymerisation monomerer Nicht-Kohlenwasserstoffe, die funktionelle Gruppen oder Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten (z. B. Äther-, Carbonyl- oder Carboxyl-Sauerstoff; Amin-, Amid- oder Nitril-Stickstoff), auch ohne kristallines Substrat (d. h. in homogener Phase) stereospezifisch verlaufen. Die Stereospezifität der Polymerisation, welche auch in diesem Fall eine gleichartige Orientierung und gleichartiges Herantreten der Monomereinheiten an die wachsende Kette und den Katalysator voraussetzt, beruht hier auf der Koordination eines Elektronenpaars im Monomeren mit dem Metallatom des Katalysators durch eine

[99] *G. Natta* u. *G. Dall'Asta*, Ital. Pat. 570434 (1956).

[100] *G. Natta, I. W. Bassi* u. *P. Corradini*, Makromolekulare Chem. *18–19*, 455 (1955).

[101] *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini* u. *S. Cesca*, Angew. Chem. *71*, 205 (1959).

[102] *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti* u. *A. Casale*, Makromolekulare Chem. *58*, 217 (1962).

[103] *G. Natta, G. Mazzanti, G. Dall'Asta* u. *A. Casale*, Ital. Pat. 652763 (2. August 1960).

[104] *G. Natta, G. Mazzanti* u. *G. Dall'Asta*, Ital. Pat. 643282 (14. Dez. 1960).

[105] *G. Natta, G. Dall'Asta* u. *G. Mazzanti*, Ital. Pat. 648564 (7. März 1961).

[106] *G. Natta, G. Mazzanti, G. Dall'Asta* u. *P. Longi*, Makromolekulare Chem. *37*, 160 (1960).

[107] *G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Peraldo, M. Donati* u. *P. Ganis*, Chim. e Ind. *42*, 1360 (1960).

[108] *G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi* u. *F. Bernardini*, Chim. e Ind. *42*, 457 (1960).

[109] *G. Natta, G. Mazzanti* u. *P. Corradini*, Atti Accad. nac. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *28*, 8 (1960).

[110] *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *28*, 284 (1960); *G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, Makromolekulare Chem. *37*, 156 (1960); *G. Natta, P. Corradini* u. *I. W. Bassi*, J. Polymer Sci. *51*, 505 (1961).

Donator-Bindung [48, 111]. Da die olefinische Doppelbindung notwendigerweise gleichfalls an das aktive Zentrum gebunden ist, sind solche Monomere offenbar doppelt an den aus Katalysator und Endgruppe der wachsenden Kette gebildeten Komplex gebunden. Auf diese Weise wird eine vorgegebene sterische Orientierung ermöglicht. Ebenso können auch Diolefine mit zwei an den Katalysatorkomplex gebundenen Olefingruppen in homogener Phase stereospezifisch polymerisiert werden [112].

Die Koordination des Monomeren mit dem Katalysator, die sowohl in homogener als auch in heterogener Phase der einer stereospezifischen Polymerisation vorausgehende notwendige Schritt ist, wurde bei der stereospezifischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart magnesiumorganischer Verbindungen besonders gut nachgewiesen [113]. Lewis-Basen üben bei der Polymerisation des 2-Vinylpyridins einen bestimmenden Einfluß auf sein Polymerisationsverhalten aus. Verbindungen mit höherer Basizität als 2-Vinylpyridin (z. B. Pyridin) bilden mit dem Katalysator stabile Koordinationsverbindungen und verhindern so die Koordination des Monomeren. Dadurch wird nicht nur die katalytische Aktivität erheblich verringert, sondern auch die sterische Spezifität verschwindet, und das erhaltene Polymere ist ataktisch. Verbindungen mit geringerer Basizität als das Monomere (aliphatische Äther) konkurrieren lediglich mit dem Monomeren hinsichtlich der Assoziation mit dem Katalysator. Dies hat daher nicht das Verschwinden, sondern nur eine Verringerung der Aktivität des Katalysators sowie des Grades der Stereospezifität zur Folge.

IV. Asymmetrische Synthese von Hochpolymeren und Interpretation des Mechanismus stereospezifischer Polymerisationen

Die asymmetrische Synthese optisch aktiver Hochpolymerer aus Monomeren ohne optische Asymmetriezentren stellt einen speziellen, anspruchsvolleren Fall der isotaktischen stereospezifischen Polymerisation dar.

Bei der normalen stereospezifischen Polymerisation zu isotaktischen Polymeren folgen in jedem Makromolekül die Monomereinheiten einer Konfiguration aufeinander; im Rohpolymeren sind dann enantiomorphe Makromoleküle in gleicher Menge vorhanden. Im Fall der asymmetrischen Synthese hingegen ist eines der beiden enantiomorphen Isomeren der Monomereinheit im Überschuß vorhanden.

Zu beachten ist, daß isotaktische Hochpolymere von α-Olefinen oder anderen einfachen Vinyl-Monomeren keine meßbare optische Aktivität zeigen können, denn ein ideales isotaktisches Polymeres von unendlicher Länge enthält keine echt asymmetrischen Kohlenstoff-Atome. In isotaktischen Polymeren von endlicher Länge [*] kann die auf einem Unterschied der Endgruppen beruhende optische Aktivität nur in Oligomeren nachgewiesen werden und nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab. Dies beruht auf der Tatsache, daß die Asymmetrie eines jeden asymmetrischen Kohlenstoffatoms in diesem Fall nicht von der chemischen Verschiedenheit der an das betrachtete C-Atom gebundenen Nachbargruppen herrühren kann, sondern bestenfalls dem Längenunterschied der an dieses C-Atom gebundenen Kettensegmente zuzuschreiben ist [114].

Tatsächlich wurden im Falle von Poly-α-olefinen optisch aktive Polymere nur durch Polymerisation von Monomeren mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom erhalten [115–117].

Auf Grund unserer Untersuchungen war die Gewinnung optisch aktiver Polymerer aus Monomeren ohne optische Asymmetriezentren nur möglich, wenn während der Polymerisation Monomereinheiten eingebaut wurden, die zur Bildung neuer Asymmetriezentren führten. Die Asymmetrie der neuen Zentren entsteht aus einer unterschiedlichen chemischen Konstitution der den Kohlenstoffatomen benachbarten Gruppen selbst [118 bis 121].

Dieses Ergebnis wurde mit Hilfe stereospezifischer Polymerisationen unter Bedingungen erhalten, die eine asymmetrische Induktion erlauben und so die Bildung einer der beiden enantiomorphen Strukturen der Monomereinheit begünstigen. Die Methoden, die uns zur asymmetrischen Synthese von Polymeren substituierter Diolefine und gewisser heterocyclischer ungesättigter Verbindungen führten, sind von zweierlei Art:

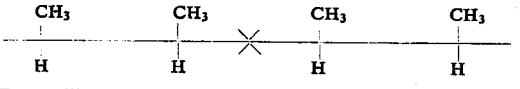
1. Verwendung normaler stereospezifischer Katalysatoren, in denen wenigstens ein Organyl-Rest der zur Herstellung des Katalysators verwendeten metallorganischen Verbindung, die als Endgruppe des Makromoleküls auftritt, optisch aktiv ist [118]. In diesem Falle be-

[111] *I. W. Bassi, G. Dall'Asta, U. Campigli* u. *E. Strepparola*, Makromolekulare Chem. *60*, 202 (1963).

[112] *D. Braun, W. Betz* u. *W. Kern*, Makromolekulare Chem. *28*, 66 (1958).

[113] *G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta* u. *F. Bernardini*, J. Polymer Sci. *51*, 487 (1961).

[*] Tatsächlich enthält zwar eine isotaktische Kette endlicher Länge formal asymmetrische C-Atome, doch wird jedes durch ein in gleichem Abstand vom Mittelpunkt der Hauptkette befindliches anderes Atom „neutralisiert".



Das völlig isotaktische Polypropylen ist somit ein spezieller Fall einer meso-Konfiguration und muß optisch inaktiv sein.

[114] *G. Natta, P. Pino* u. *G. Mazzanti*, Gazz. chim. ital. *87*, 528 (1957).

[115] *P. Pino, G. P. Lorenzi* u. *L. Lardicci*, Chim. e Ind. *42*, 711 (1960).

[116] *P. Pino* u. *G. P. Lorenzi*, J. Amer. chem. Soc. *82*, 4745 (1960).

[117] *W. J. Baileg* u. *E. T. Yates*, J. org. Chemistry *25*, 1800 (1960).

[118] *G. Natta, M. Farina, M. Peraldo* u. *M. Donati*, Chim. e Ind. *42*, 1363 (1960); *G. Natta, M. Farina* u. *M. Donati*, Makromolekulare Chem. *43*, 251 (1961).

[119] *G. Natta, M. Farina, M. Peraldo* u. *G. Bressan*, Chim. e Ind. *43*, 161 (1961); Makromolekulare Chem. *43*, 68 (1961).

[120] *G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro* u. *G. Lugli*, Chim. e Ind. *43*, 529 (1961).

[121] *G. Natta, L. Porri* u. *S. Valente*, Makromolekulare Chem. *67*, 225 (1963).

ruht die asymmetrische Induktion wahrscheinlich auf der speziellen Konfiguration der Endgruppe der an den Katalysator gebundenen wachsenden Kette.

2. Verwendung konventioneller stereospezifischer Katalysatoren, die ohne optisch aktive Alkylgruppen hergestellt wurden, jedoch mit optisch aktiven Lewis-Basen wie β-Phenylalanin komplex gebunden sind [119], oder ausgehend von optisch aktiven Übergangsmetallverbindungen gewonnen wurden [121] (Tabelle 7).

Tabelle 7. Asymmetrische Synthese von Polymeren.

Monomeres	Katalysator	Struktur des Polymeren	$[\alpha]_D$
Methylsorbat	(S) Isoamyllithium	erythro-diiso-trans-taktisch	−7,9°
Butylsorbat	Butyllithium/(−)Menthyl-äthyläther	erythro-diiso-trans-taktisch	+8,4°
Benzofuran	$AlCl_3$/(+)β-Phenylalanin	nicht bestimmt	+69°
trans-1.3-Pentadien	(+)$Al(iC_5H_{11})_3/VCl_3$	iso-trans-taktisch	−1,05°
trans-1.3-Pentadien	$Al(C_2H_5)_3$/(−)$Ti(OC_{10}H_{19})_4$ [*]	iso-cis-taktisch	−22°

[*] $Ti(OC_{10}H_{19})_4$ = Titan-tetramentholat.

Im ersten Falle nimmt die optische Aktivität mit fortschreitender Polymerisation ab, wie man aus der Tatsache erwarten kann, daß jede zufällige Konfigurationsumkehrung in ihrer Wirkung nicht auf eine Monomereinheit beschränkt bleiben, sondern sich auch auf die folgenden Einheiten auswirken wird. Im zweiten Fall dagegen beruht die asymmetrische Induktion auf der Asymmetrie des optisch aktiven Gegenions [122], das seine sterische Struktur auch dann beibehält, wenn die asymmetrische Polymerisation eine geringe optische Ausbeute liefert.

Man kann diese Ergebnisse zu einer Interpretation der stereospezifischen Katalyse der Polymerisation von Vinyl-Monomeren ausweiten: Bei Verwendung von Katalysatoren, deren aktive Zentren selbst asymmetrisch sind, ist eine höhere Stereospezifität zu erwarten, als mit symmetrischen Katalysatoren, bei denen die Stereospezifität auf die asymmetrische Induktion zurückgeht, welche durch die Struktur der letzten anpolymerisierten Einheit bewirkt wird.

Noch vor der Entdeckung der asymmetrischen Synthese von Hochpolymeren schrieben wir die Stereospezifität gewisser heterogener, aus festen Titanhalogeniden erhaltener Katalysatoren der Tatsache zu, daß die aktiven Zentren Oberflächenatome eines Übergangsmetallatoms mit der Koordinationszahl 6 enthalten [123]. Bekanntlich können in diesem Falle enantiomorphe Komplexstrukturen existieren, wenn wenigstens zwei der koordinierten Gruppen von den übrigen chemisch verschieden sind. Die hohe Stereospezifität solcher Katalysatoren beruht wahrscheinlich darauf, daß der ursprüngliche Komplex seine Asymmetrie auch dann beibehält, wenn er an die wachsende Kette gebunden ist. Ein interessanter Aspekt der asymmetrischen Polymerisation von Benzofuran ist ein autokatalytischer Effekt, den man in der ersten Reaktionsperiode beobachtet. Die optische Aktivität des Polymeren steigt nämlich mit fortschreitender Polymerisation [124] (Tabelle 8).

Tabelle 8. Autokatalytischer Effekt bei der asymmetrischen Polymerisation von Benzofuran in Gegenwart von $AlCl_3$/(+)β-Phenylalanin.

Versuch	W [*]	[α]	Δ(W[α])/ΔW [**]
A	1,48	31,0°	75
	2,30	46,7°	88
	2,72	52,7°	
B	1,22	50,2°	86
	4,60	76,3°	
C	0,68	51,5°	77
	2,30	69,3°	

[*] W = g Polymeres/mMol Phenylalanin.
[**] Δ(W[α])/ΔW = optische Aktivität des zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entnahmen gebildeten Polymeren.

Um diese Erscheinung weiter aufzuklären, wurden Polymerisationsversuche in Gegenwart von zuvor dargestelltem optisch aktivem Polybenzofuran ausgeführt. Obwohl das Vorzeichen der optischen Aktivität stets dem Drehsinn des mit dem Gegenion komplex-gebundenen β-Phenylalanins entspricht, bewirkt die Gegenwart eines vorher gebildeten Polymeren, das dem katalytischen System zu Beginn der Polymerisation zugesetzt wird, eine Erhöhung der optischen Aktivität des neugebildeten Polymeren.

Eine solche Beobachtung kann über die Interpretation der stereospezifischen Polymerisation hinaus von Interesse sein. So kann man an ähnliche Abläufe biologischer Prozesse denken, bei denen die Bildung bestimmter asymmetrischer Moleküle oder Gruppen an das Vorhandensein optisch aktiver Makromoleküle gebunden ist.

Eingegangen am 4. März 1964 [A 386]
Aus dem Englischen übersetzt von Dr. *G. Koch*, Karlsruhe

[122] *M. Farina* u. *G. Bressan*, Makromolekulare Chem. *61*, 79 (1963).

[123] *G. Natta*, Ricerca Sci., Suppl. *28*, 1 (1958).

[124] *G. Natta*, *G. Bressan* u. *M. Farina*, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (8) *34*, 475 (1963); *M. Farina*, *G. Natta* u. *G. Bressan*, J. Polymer Sci., C *4*, 141 (1964).