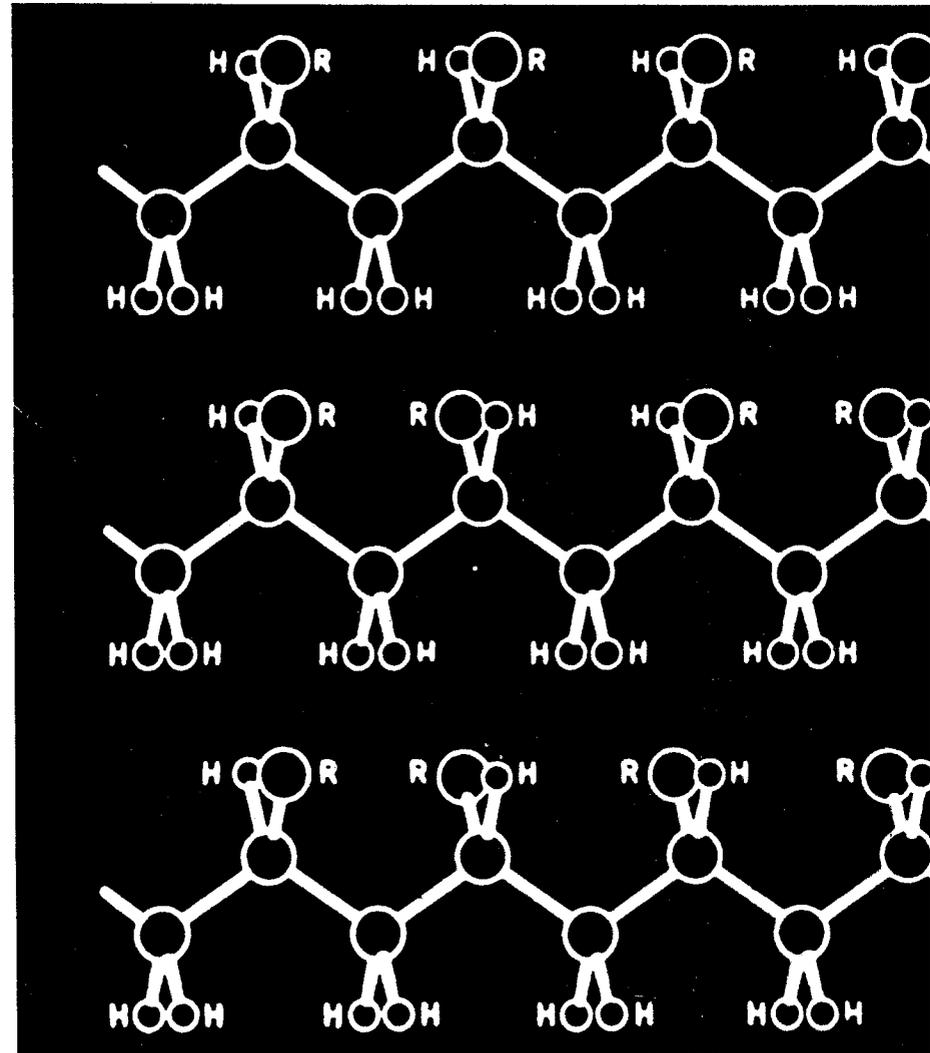


690

g. na

7  
P

dalle polimerizzazioni stereospecifiche  
alla sintesi asimmetrica autocatalitica di macromolecole



## Dalle polimerizzazioni stereospecifiche alla sintesi asimmetrica autocatalitica di macromolecole

*Il testo di questo articolo rappresenta la traduzione letterale italiana della conferenza tenuta a Stoccolma il giorno 11 dicembre 1963, in occasione del conferimento del Premio Nobel per la Chimica.*

*In tale conferenza è stato più che altro descritto lo sviluppo delle ricerche fatte dal prof. NATTA in tutta la sua carriera universitaria e sono stati messi in evidenza gli stadi successivi delle ricerche che hanno condotto poi alla scoperta delle polimerizzazioni stereospecifiche ed alla determinazione della configurazione delle catene dei polimeri stericamente ordinati e della conformazione assunta da esse nei cristalli.*

*Viene anche esposto lo sviluppo successivo delle ricerche che, oltre ai polimeri stereoregolari delle  $\alpha$ -olefine, hanno portato alla polimerizzazione stereospecifica di olefine e cicloolefine a doppio legame interno e delle diolefine più o meno sostituite.*

*Tali ricerche portarono inoltre alla scoperta di nuove classi di polimeri stereoregolari idrocarburici ed alla preparazione di polimeri isotattici, sindiotattici, ditattici e tritattici, per molti dei quali è stata determinata la struttura reticolare.*

*Vengono messe in evidenza le relazioni tra stereoregolarità, cristallinità e struttura delle macromolecole più o meno stereoregolari, che determinano l'applicabilità dei nuovi polimeri alla produzione di materie plastiche altofondenti, di fibre tessili e di nuovi elastomeri.*

*Lo studio della polimerizzazione di monomeri diolefinici sostituiti e di certi monomeri eterociclici a doppio legame interno, ha permesso di giungere alla produzione di macromolecole otticamente attive partendo da monomeri che non lo sono.*

*Tali sintesi asimmetriche sono state sviluppate anche in modo autocatalitico e presentano un interesse scientifico per la loro eventuale connessione con processi naturali biologici che portano alla formazione di macromolecole naturali otticamente attive, che potrebbero involgere eventualmente l'interpretazione di fenomeni connessi con l'origine della vita.*

## Introduzione.

La chimica macromolecolare è una scienza relativamente giovane. Sebbene sostanze macromolecolari naturali e sintetiche fossero note da lungo tempo, fu soltanto negli anni fra il 1920 e il 1930 che il prof. Hermann STAUDINGER pose su basi scientifiche la conoscenza della struttura chimica di numerose sostanze macromolecolari (1).

Sulla scia delle scoperte e ipotesi di STAUDINGER, la chimica macromolecolare ha fatto numerosi progressi. Vennero preparati numerosissimi polimeri sintetici sia per polimerizzazione sia per policondensazione; vennero trovati metodi per regolare il peso molecolare medio e la distribuzione, e si cercò di chiarire le relazioni fra struttura, regolarità chimica, peso molecolare e proprietà fisiche e tecnologiche delle sostanze macromolecolari.

Assai più difficile risultò l'ottenimento di macromolecole sintetiche aventi struttura regolare oltre che dal punto di vista chimico anche dal punto di vista sterico. Un risultato in questo campo, che ha suscitato un certo interesse per quanto riguarda gli elastomeri, è stato l'ottenimento di un polibutadiene avente alto contenuto di unità 1,4 *trans*, ottenuto con catalizzatori eterogenei (2).

Solo recentemente tale campo ha avuto particolare sviluppo con la scoperta delle polimerizzazioni stereospecifiche, che hanno consentito di produrre per sintesi dei polimeri stericamente regolari ed anche di sintetizzare nuove classi di polimeri cristallini.

Prima di riferire sulle polimerizzazioni stereospecifiche ed i loro successivi sviluppi, desidero riassumere brevemente le condizioni particolari che hanno consentito alla mia Scuola di giungere rapidamente a risultati conclusivi sulla genesi e sulla struttura di nuove classi di macromolecole e descrivere i passi principali che condussero alla sintesi ed alla caratterizzazione dei primi polimeri stereoregolari delle  $\alpha$ -olefine. A tali risultati ha contribuito il fatto che già fin dal 1924,

quando io ero ancora studente ed allievo interno del mio maestro prof. BRUNI, avevo iniziato applicazioni dello studio delle strutture reticolari dei cristalli con raggi X per la risoluzione di problemi chimici e strutturali (3).

Sebbene inizialmente le ricerche fossero prevalentemente rivolte allo studio di sostanze inorganiche a basso peso molecolare e dei fenomeni di isomorfismo, cionondimeno, dopo che ebbi la fortuna di conoscere nel 1932 a Friburgo in Germania, il prof. STAUDINGER, fui attratto dallo studio di alti polimeri lineari per tentare di determinarne la struttura reticolare.

A tale scopo impiegai anche i metodi di diffrazione dei raggi di elettroni che appresi a Friburgo nel laboratorio del dott. SEEMAN, che risultarono particolarmente adatti all'esame di film sottili orientati (4).

Applicai sia i metodi ai raggi X che di diffrazione di elettroni anche allo studio della struttura dei catalizzatori eterogenei usati per certe grandi sintesi organiche ed ebbi così la possibilità di studiare in laboratorio i procedimenti di sintesi dell'alcool metilico (5) e di alcoli superiori (6) e di seguirne lo sviluppo industriale in Italia ed in altri paesi.

L'esperienza acquisita nel campo dell'industria chimica indusse degli Enti statali e industriali italiani ad affidarmi nel 1938 le ricerche e l'impostazione dei procedimenti per la produzione di gomma sintetica in Italia.

Esse portarono alla prima grande realizzazione industriale italiana di copolimeri butadiene-stirolo a Ferrara, che applicò per la prima volta un mio processo puramente fisico (assorbimento frazionato) per la separazione butadiene-butene-1 (7).

Cominciai in quell'epoca anche ad interessarmi delle possibili applicazioni chimiche dei derivati del petrolio ed in particolare dell'impiego delle olefine e delle diolefine come materie prime per sintesi chimiche [tra cui l'ossosintesi (8) e le polimerizzazioni (9)].

Le nozioni acquisite nel campo della polimerizzazione delle olefine mi consentirono di apprezzare, durante una conferenza tenuta dal prof. ZIEGLER a Francoforte nel 1952, la singolarità dei suoi metodi di dimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine<sup>(10)</sup>; rimasi colpito dal fatto che l'impiego di catalizzatori metallorganici consentisse di ottenere da ciascuna  $\alpha$ -olefina un solo dimero, mentre sapevo che i comuni catalizzatori precedentemente usati, che agivano con meccanismo cationico, fornivano miscele complesse di isomeri aventi strutture diverse.

Conobbi allora anche i risultati di ZIEGLER sulla produzione di oligomeri rigorosamente lineari dell'etilene ottenuti con catalizzatori omogenei.

Iniziai allora lo studio cinetico di tali polimerizzazioni per meglio comprendere il meccanismo di reazione<sup>(11)</sup> che era ancora poco conosciuto. Nel frattempo il prof. ZIEGLER trovò il suo processo di polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione<sup>(12)</sup>. Decisi allora di concentrare gli studi sulla polimerizzazione di monomeri diversi dall'etilene ed in particolare sulle  $\alpha$ -olefine di cui esisteva larga disponibilità a basso costo presso l'industria petrolifera.

Nei primi mesi del 1954 riuscimmo a polimerizzare il propilene, altre  $\alpha$ -olefine e lo stirolo, ottenendo polimeri che avevano proprietà ben diverse da quelle dei polimeri precedentemente noti ottenuti da tali monomeri<sup>(13)</sup>.

Notai subito come i primi polimeri grezzi delle  $\alpha$ -olefine e dello stirolo ottenuti inizialmente con certi catalizzatori ZIEGLER ( $TiCl_4$  + Al-alchili) non erano omogenei, ma costituiti da una miscela di prodotti diversi, alcuni amorfi non cristallizzabili, altri più o meno cristallini o cristallizzabili.

Affrontai subito lo studio della separazione dei diversi tipi di polimero mediante estrazione con solventi e lo studio della struttura dei singoli prodotti separati.

Sebbene i polimeri più solubili fossero amorfi ed avessero peso molecolare più basso dei poli-

meri cristallini provenienti dallo stesso prodotto greggio, ma assai meno solubili, osservai che alcune frazioni cristalline poco solubili avevano peso molecolare solo di poco superiore ad altre frazioni amorfe. Pertanto, convinto della massima ben nota «natura non facit saltus», attribuii la cristallinità non ad un maggior peso molecolare ma ad una differente struttura sterica delle macromolecole presenti nelle diverse frazioni<sup>(14)</sup>.

Infatti tutti i polimeri vinilici possono essere considerati come derivanti da unità monomeriche contenenti un atomo di carbonio terziario, cosicchè, in un polimero di lunghezza finita, tale atomo di carbonio può considerarsi asimmetrico e possono esistere due tipi di unità monomeriche fra loro enantiomorfe<sup>(15, 16)</sup>. Siccome tutti i polimeri di idrocarburi vinilici precedentemente noti, anche quelli a sicuro concatenamento testa-coda come il polistirolo, erano amorfi, abbiamo esaminato la possibilità che la cristallinità da noi riscontrata fosse dovuta ad una struttura chimicamente regolare (testa-coda) accompagnata da una regolarità nella successione delle configurazioni steriche delle singole unità monomeriche. L'esame con i raggi X consentì di determinare le costanti reticolari del polipropilene<sup>(16)</sup> e del polistirolo cristallini<sup>(17)</sup>.

Il fatto che il periodo di identità lungo l'asse delle catene negli spettri di fibra risultava di circa 6,5 Å, attribuibile ad un tratto di catena contenente 3 unità monomeriche<sup>(18)</sup>, ci indusse ad escludere che la cristallinità fosse dovuta ad una alternanza regolare di unità monomeriche aventi configurazione sterica opposta. Si giunse così alla previsione (confermata poi da più accurati calcoli dei fattori di struttura) che le catene polimeriche fossero costituite da successioni regolari di unità monomeriche aventi tutte la stessa configurazione sterica<sup>(14)</sup>.

Nello studio successivo dei polimeri del butadiene, da noi preparati con catalizzatori metallorganici [per. es. contenenti cromo<sup>(19)</sup>] aventi concatenamento 1,2, potemmo isolare e purificare due

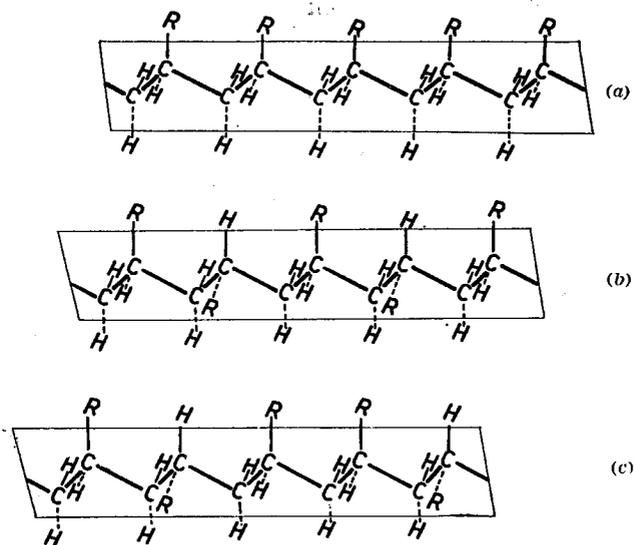


Fig. 1 - Modelli di catene di polimeri vinilici testa-coda supposte arbitrariamente distese su un piano, con successioni isotattica (a), sindiotattica (b) e rispettivamente atattica (c) delle unità monomeriche.

tipi diversi di polimeri cristallini. Lo studio coi raggi X e di diffrazione di elettroni di tali prodotti ci consentì di assegnare ad uno di essi una struttura analoga a quelle trovate allora per le poli- $\alpha$ -olefine<sup>(20)</sup>, ossia caratterizzata dalla ripetizione di unità monomeriche aventi la stessa configurazione, e di stabilire che l'altro prodotto pure cristallino era caratterizzato da una successione alternata di unità monomeriche chimicamente uguali, ma aventi configurazione sterica opposta<sup>(21)</sup>, come è stato confermato da una approfondita analisi della struttura ai raggi X.

Per distinguere tali diverse strutture proposi di adottare termini derivanti dal greco e oggi ormai di uso generale<sup>(22)</sup> ossia: isotattico<sup>(14)</sup> e sindiotattico<sup>(21)</sup>.

Riportiamo nella figura 1 il primo modo di rappresentazione che abbiamo usato per distinguer-

re facilmente i diversi tipi di stereoisomeria dei polimeri vinilici, supponendo la catena principale arbitrariamente distesa a zig-zag su un piano (fig. 1).

L'esame accurato della struttura sugli spettri di fibra dei polimeri isotattici permise di stabilire che tutti i polimeri cristallini isotattici presentano una struttura ad elica analoga a quella trovata da PAULING e COREY<sup>(23)</sup> per l' $\alpha$ -cheratina (vedi fig. 2) ed infatti la struttura ad elica è l'unica che consenta la ripetizione regolare di unità monomeriche, contenenti atomi di carbonio asimmetrici come era stato previsto da BUNN<sup>(24)</sup>.

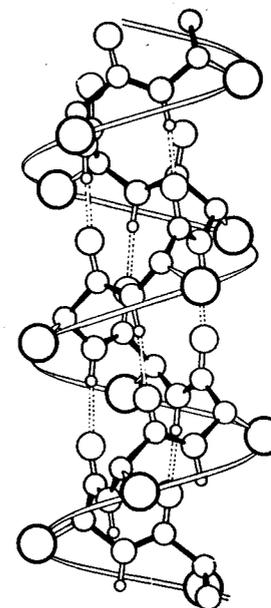


Fig. 2 - Modello di catena dell' $\alpha$ -cheratina secondo PAULING e COREY.

Subito dopo le prime polimerizzazioni delle  $\alpha$ -olefine ci siamo resi conto dell'importanza e della vastità dei campi che si aprivano alla ricerca sia dal punto di vista teorico che applica-

TABELLA 1

Dati roentgenografici di alcuni tipici polimeri isotattici con diversa conformazione di catena.

Polimero	Tipo di elica (*)	Asse della catena Å	Cella elementare	Gruppo spaziale
Polipropilene	3 <sub>1</sub>	6,50	Monoclina $a = 6,65 \text{ \AA}$ $b = 20,96 \text{ \AA}$ , $\beta = 99^\circ 20'$	C2/c
Poli- $\alpha$ -butene (**)	3 <sub>1</sub>	6,50	Romboedrica $a = 17,70 \text{ \AA}$	R3c o R3̄c
Polistirolo	3 <sub>1</sub>	6,63	Romboedrica $a = 21,90 \text{ \AA}$	R3c o R3̄c
Poli-5-metilesene-1	3 <sub>1</sub>	6,50		
Poli-5-metilheptene-1	3 <sub>1</sub>	6,40		
Poli-3-fenilpropene-1	3 <sub>1</sub>	~ 6,40		
Poli-4-fenilbutene-1	3 <sub>1</sub>	6,55		
Poli- <i>o</i> -metilstirene	4 <sub>1</sub>	8,10	Tetragonale $a = 19,01 \text{ \AA}$	I 4,cd
Poli- $\alpha$ -vinilinaftalina	4 <sub>1</sub>	8,10	Tetragonale $a = 21,20 \text{ \AA}$	I 4,cd
Polivinilcicloesano	4 <sub>1</sub>	6,50	Tetragonale $a = 21,76 \text{ \AA}$	I 4 <sub>1</sub> a
Poli-3-metilbutene-1	4 <sub>1</sub>	6,84		
Poli-4-metilpentene-1	7 <sub>2</sub>	13,85	Tetragonale $a = 18,60 \text{ \AA}$	P̄4
Poli-4-metilesene-1	7 <sub>2</sub>	14,00	Tetragonale $a = 19,64 \text{ \AA}$	
Poli- <i>m</i> -metilstirene	11 <sub>3</sub>	21,74	Tetragonale $a = 19,81 \text{ \AA}$	

(\*) E' da tener presente che oltre all'elica destrorsa X<sub>n</sub>, esiste anche l'elica levogira X<sub>X-n</sub>.  
 (\*\*) Modificazione I.

tivo. Le nostre ricerche vennero rivolte allora a tre campi principali:

- affinare l'indagine strutturistica dei nuovi polimeri per stabilire le relazioni fra struttura chimica e sterica e conformazione delle macromolecole allo stato cristallino;
- individuare le condizioni nelle quali poteva ottenersi, con alte rese e con elevato grado di regolarità sterica, la sintesi di polimeri di idrocarburi  $\alpha$ -olefinici aventi un tipo determinato di struttura sterica (26, 28) e affrontare lo studio del meccanismo di reazione e la regolazione del peso molecolare;
- tentare la sintesi di polimeri stereoregolari corrispondenti ad altre categorie di monomeri aventi natura chimica diversa dalle  $\alpha$ -olefine, anche con l'impiego eventuale di catalizzatori non metallorganici.

### Struttura cristallina di alti polimeri.

#### OMOPOLIMERI.

La sintesi di nuove classi di macromolecole cristalline e lo studio della loro struttura con i raggi X ha portato alla formulazione di alcune regole generali che determinano la struttura delle macromolecole lineari (27, 28). Nella tabella 1 sono riassunti alcuni dati strutturali relativi a polimeri isotattici. Da essi risulta che oltre alle eliche ternarie a cui si è già accennato, possono esistere eliche quaternarie e di ordine superiore.

La conformazione che assumono le singole macromolecole nel reticolo corrisponde sempre alla conformazione od a una delle conformazioni della molecola isolata, che presentano il minimo contenuto di energia interna, tenuto conto dei contatti di VAN DER WAALS intramolecolari. Il modo di impacchettamento delle catene di un polimero in un reticolo cristallino si realizza, come nel caso di cristalli molecolari di sostanze a basso peso molecolare, in modo da riempire nel miglior modo possibile lo spazio.



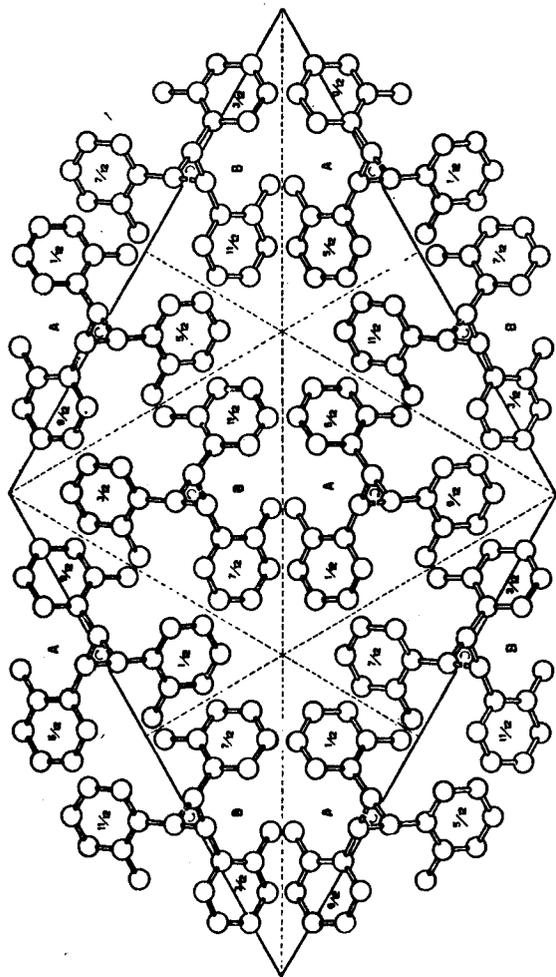


Fig. 4 - Modello dell'impacchettamento del polifluorostirolo isotattico allo stato cristallino proiettato sul piano (001) (gruppo spaziale R3c).

Nel primo caso, operatori possibili di simmetria per il ricoprimento di macromolecole vicine sono o un piano di simmetria o un piano di simmetria con traslazione, paralleli all'asse della catena. E' noto però che un buon riempimento dello spazio si ottiene in generale più facilmente con un piano di simmetria con traslazione, che con un piano di simmetria, specie nell'incastro di oggetti che presentano periodicamente rientri e risalti: ed è questo il caso delle catene spiralizzate dei polimeri.

Se l'elica è ternaria, ciascuna elica destra sarà circondata, per l'operazione di un piano di simmetria con traslazione, da tre eliche sinistre isocline e viceversa; il gruppo spaziale sarà lo R3c (fig. 4). Questo reticolo è presentato, per citare alcuni casi, dal polistirolo (31), dal polibutene (32), dal 1,2-polibutadiene (33), e dal poli-*o*-fluorostirolo (34) isotattici. Non è presentato dal polipropilene perchè darebbe luogo a un reticolo troppo poco denso, se si vogliono mantenere contatti di VAN DER WAALS tra atomi di carbonio di catene vicine nell'intorno di 4,2 Å (3).

Nel secondo dei casi precedentemente considerati, in cui l'orientamento relativo dei gruppi laterali di macromolecole enantiomorfe affacciantisi l'una all'altra sia anticlino, unico operatore di simmetria che consenta il ricoprimento di macromolecole vicine è un centro di simmetria.

Di nuovo, se la spirale è ternaria, ciascuna spirale destra sarà circondata, per l'operazione di tre centri di simmetria a 120° tra di loro, da tre spirali sinistre e viceversa; le macromolecole si impacchettano tra di loro orientate in modo da minimizzare la lunghezza delle costanti lungo gli assi della cella elementare perpendicolari all'asse ternario, con le migliori distanze di VAN DER WAALS possibili: il gruppo spaziale, che è probabilmente quello presentato ad esempio dal polivinilmetil-etero (35) e dal poli-*n*-butilvinil-etero sarà lo R3 (fig. 5) (36).

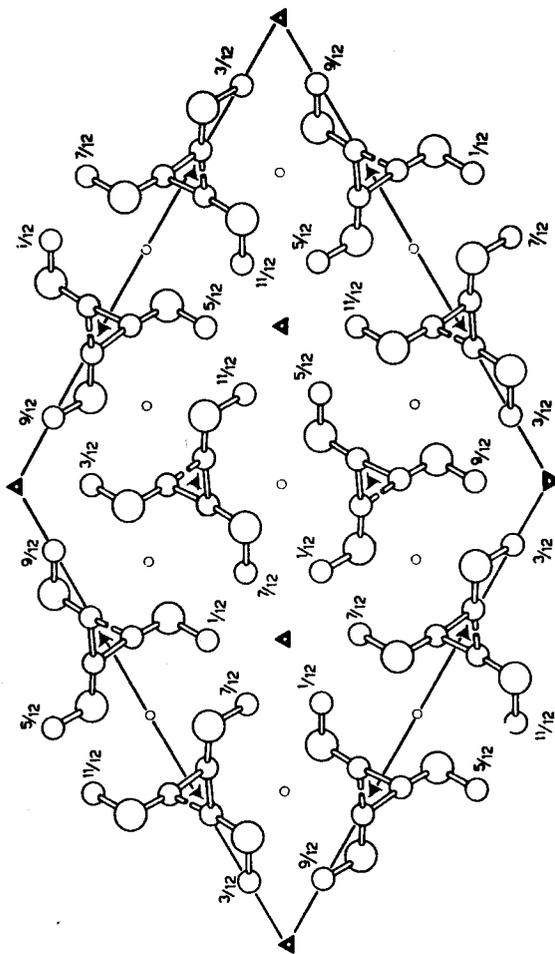


Fig. 5 - Modello dell'impacchettamento del polivinilmetil etero isotattico allo stato cristallino proiettato sul piano (001) (gruppo spaziale R $\bar{3}$ ).

## COPOLIMERI.

L'introduzione «random» per copolimerizzazione di unità monomeriche diverse in un polimero cristallino, generalmente provoca solamente un abbassamento della cristallinità e della temperatura di fusione, quando il loro contenuto è inferiore al 20-25%, ma rende il copolimero amorfo se è superiore a tali valori. Come vedremo nel capitolo relativo ai polimeri stereoregolari di monomeri idrocarburici aventi un doppio legame interno, è possibile, in certi casi, ottenere dei copolimeri alternati di tali monomeri con l'etilene, chimicamente e stericamente regolari, dotati di cristallinità, come nel caso di copolimeri alternati dell'etilene con butene-2 *cis* (37), con ciclopentene (38), con cicloptene (39) ecc. In tali casi si sono adottate condizioni di reazione (operando in presenza di un forte eccesso del primo monomero) in cui uno dei monomeri è incapace di omopolimerizzare, ma può copolimerizzare e fornire copolimeri alternati. Inoltre, nel caso di altri monomeri non idrocarburici, sono stati ottenuti (40) da due monomeri diversi entrambi molto reattivi, con catalizzatori stereospecifici [ad es. nella copolimerizzazione del dimetilchetene con aldeidi superiori (41)], copolimeri alternati cristallini, quando le velocità relative di copolimerizzazione assumono valori molto più alti di quelle di omopolimerizzazione. Nei casi sopra accennati l'unità strutturale ripetentesi ha la struttura di un poliestere ottenuto per reazione di una molecola di dimetilchetene con una del monomero carbonilico considerato.

Inoltre le nostre ricerche hanno permesso di identificare particolari copolimeri cristallini, anche se aventi distribuzione «random», quando le diverse unità monomeriche nella catena polimerica presentano notevoli analogie nella natura chimica e nelle dimensioni. Ho definito tale fenomeno come «isomorfismo di unità monomeriche», sebbene a differenza dei fenomeni di isomorfismo noti per le sostanze a basso peso molecolare, i cristalli non siano costituiti da miscele fisiche di mole-

cole isomorfe, ma da macromolecole in ciascuna delle quali unità monomeriche di tipo diverso possono sostituirsi vicendevolmente. In questo caso i copolimeri presentano proprietà fisiche (densità, temperatura di fusione, ecc.) varianti in modo continuo con la composizione, ed intermedie tra quelle degli omopolimeri puri. Tale fenomeno è stato riscontrato nella copolimerizzazione dello stirolo con monofluorostiroli <sup>(42)</sup> ed anche nella copolimerizzazione del butadiene con il 1,3-pentadiene a polimeri 1,4 *trans* <sup>(43)</sup>.

Un tipo completamente diverso di copolimeri cristallini si ottiene per polimerizzazione successiva di monomeri diversi con catalizzatori capaci di omopolimerizzarli entrambi. Si tratta di copolimeri lineari costituiti da blocchi successivi, ciascuno costituito da una successione regolare, chimicamente e stericamente, di unità di uno stesso tipo. In alcuni di questi casi l'esame con i raggi X rileva entrambe le cristallinità corrispondenti ai singoli omopolimeri <sup>(44)</sup>.

#### **Stereospecificità nei processi di polimerizzazione di monomeri idrocarburi.**

L'importanza, anche dal lato applicativo, della polimerizzazione stereospecifica è dovuta al fatto che in generale (sebbene non sempre) la stereoregolarità dei polimeri lineari determina la cristallinità. Nel caso in cui la differenza fra temperatura di transizione vetrosa e temperatura di fusione è elevata si osservano proprietà fisiche, ed in particolare meccaniche, ben diverse da quelle dei corrispondenti polimeri non stereoregolari. Tali proprietà consentono impieghi pratici particolarmente interessanti come materie plastiche e fibre tessili quando la temperatura di fusione è elevata, o come elastomeri quando la temperatura di fusione non supera sensibilmente la temperatura ordinaria.

Le conoscenze accumulate negli ultimi 10 anni sulla stereospecificità dei processi di polimerizzazione mostrano che polimeri stereoregolari,

ed in particolare polimeri isotattici, possono essere ottenuti con adatti catalizzatori, agenti con meccanismo di tipo ionico coordinato (sia anionico che cationico) ma in generale non con processi radicalici.

I catalizzatori aventi maggiore stereospecificità sono caratterizzati dalla presenza di atomi metallici capaci di coordinare le molecole di monomero in una fase che immediatamente precede lo stadio di inserzione dell'unità monomerica fra l'estremità della catena in accrescimento ed il catalizzatore <sup>(45, 46, 68)</sup>.

Infatti possono agire in modo stereospecifico catalizzatori contenenti sia atomi di metalli la cui azione coordinante è dovuta alla loro carica ed al piccolo diametro ionico (*Al, Be, Li*) <sup>(46)</sup> sia i composti di metalli di transizione <sup>(47, 48)</sup>. Alcuni autori <sup>(49-51)</sup> erano stati indotti ad assegnare un ruolo importante nella regolazione sterica dei processi di polimerizzazione, alla struttura sterica dell'ultima o delle ultime unità monomeriche della estremità della catena in accrescimento. La scarsa stereospecificità osservata finora nei processi radicalici mostra tuttavia che tale fattore non può avere da solo un'azione determinante; in ogni caso in questi ultimi processi la stereoregolarità è di tipo sindiotattico e potrebbe essere attribuita anche a fattori termodinamici, come dimostra il forte aumento di stereospecificità al diminuire della temperatura.

I primi polimeri isotattici altamente stereoregolari sono stati ottenuti con catalizzatori eterogenei; è stato tuttavia ben presto chiarito che l'eterogeneità del sistema catalitico, mentre appare un fattore indispensabile per la polimerizzazione delle alfa-olefine alifatiche a polimeri isotattici, non lo è per certi altri tipi di monomeri. E' stato infatti trovato che le aldeidi alifatiche e certi monomeri contenenti due gruppi funzionali datori di elettroni capaci di essere coordinati (diolefine coniugate, eteri vinilici, alchenil-eteri, monomeri acrilici, stiroli variamente sostituiti nell'anello ben-

zenico, vinilpiridina, ecc.) possono venir polimerizzati in modo stereospecifico anche con catalizzatori solubili.

E' da tener presente che, sebbene i più tipici esempi di catalizzatori altamente stereospecifici per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine contengano composti organometallici, vi sono classi di monomeri (per es. i vinileteri) che danno luogo a polimeri isotattici in presenza di catalizzatori agenti con meccanismo cationico senza l'apparente intervento di composti organometallici (52).

La stereospecificità dei processi di polimerizzazione non dipende soltanto dal sistema catalitico ma è una caratteristica di ciascun sistema monomero-catalizzatore, come appare particolarmente evidente nel caso della polimerizzazione di alcune diolefine coniugate omologhe, in cui anche al solo variare del monomero cambia non solo il grado di stereospecificità del processo ma anche, in alcuni casi, il tipo di stereoregolarità del polimero ottenuto (53).

Risulta perciò conveniente, se si vuol ottenere una visione generale dello stato attuale della polimerizzazione stereospecifica, esaminare, separatamente i più importanti risultati ottenuti per ciascuna categoria di monomeri.

#### $\alpha$ -OLEFINE.

E' questo il campo della polimerizzazione stereospecifica maggiormente studiato. Come si è già accennato, i polimeri isotattici delle  $\alpha$ -olefine sono stati finora ottenuti soltanto con l'impiego di catalizzatori eterogenei. Un'alta stereospecificità si osserva soltanto quando si usino catalizzatori metallorganici contenenti un particolare supporto cristallino, quale ad esempio quello proveniente dalle modificazioni violette  $\alpha$ ,  $\gamma$  (54) e  $\delta$  (55, 59) del  $TiCl_6$  aventi un reticolo a strati (44, 57, 58). L'impiego della modificazione  $\beta$  del  $TiCl_3$  (59) non corrispondente a reticoli a strati, o di altri catalizzatori eterogenei (per es. contenenti un supporto formato da ossidi metallici) che pure forniscono polimeri lineari dell'etilene, conduce alla formazione di ca-

talizzatori aventi bassa stereospecificità nella polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine (57, 60).

Lo studio dei catalizzatori preparati con composti metallorganici contenenti gruppi aromatici (60) ovvero carbonio radioattivo, consentì di stabilire il meccanismo ionico coordinato di tali polimerizzazioni e di determinare il numero di centri attivi sulla superficie dei catalizzatori eterogenei (61).

Lo studio chimico e cinetico permise di stabilire che la polimerizzazione stereospecifica del propilene è una reazione di poliaddizione (stepwise addition) nella quale ogni singola unità monomericale all'atto dell'addizione si inserisce nel legame tra un metallo elettropositivo ed il carbonio terminale (elettronegativo) della catena polimerica in accrescimento.

In tale studio fu osservato che anche catalizzatori metallorganici contenenti soltanto  $Ti$ , come atomi metallici, potevano risultare stereospecifici (62). Il primo stadio della reazione corrisponde ad una coordinazione della molecola del monomero al metallo di transizione che fa parte del centro cataliticamente attivo (45, 63).

La catena di reazione non presenta una terminazione cinetica (64), la lunghezza delle singole macromolecole essendo determinata dalla velocità di processi di trasferimento di catena o con il monomero (65) o con gli alchili dei composti metallorganici presenti (66, 67); questi processi di trasferimento consentono, dopo la formazione di una macromolecola, l'inizio di un'altra sullo stesso centro attivo (60, 68).

Le singole costanti di velocità dei diversi processi concorrenti di accrescimento e di terminazione di catena polimerica sono state determinate per alcuni catalizzatori tipici (69). Successivamente lo studio di catalizzatori omogenei basati su composti di vanadio e su monocloruro di alluminio alchile ci ha consentito di giungere alla sintesi di polipropilene cristallini aventi struttura diversa da quella isotattica. L'affinamento di questo studio ha portato alla preparazione di catalizzatori ottenuti per rea-

zione di composti di vanadio solubili negli idrocarburi (acetilacetoni o vanadio tetracloruro), con alluminio monocloro-dialchile. Tali catalizzatori forniscono, a bassa temperatura, dei polimeri più o meno cristallini, ma comunque esenti da macromolecole aventi cristallinità isotattica (70).

Lo studio dei raggi X esteso agli spettri di fibra ha consentito di stabilire il tipo di regolarità sterica (che è risultata sindiotattica) ed infine la struttura reticolare di tali polimeri, che presentano un periodo di identità di 7,4 Å corrispondente a quattro unità monomeriche (71).

In fig. 6 sono confrontate le strutture del polipropilene isotattico e sindiotattico.

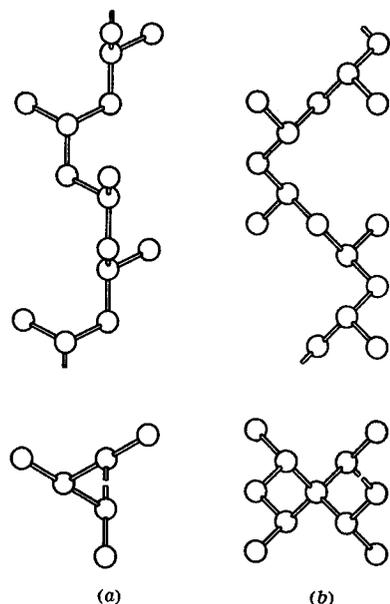


Fig. 6 - Confronto delle strutture della catena del polipropilene isotattico (a) e sindiotattico (b) cristallini (modificazioni stabili) proiettata su un piano parallelo e su uno normale all'asse della catena polimerica.

Lo stesso tipo di catalizzatore omogeneo che a bassa temperatura omopolimerizza il propilene a polimero sindiotattico, è stato utilizzato a tempe-

rature più alte, per es. 0°C, per la produzione di copolimeri a distribuzione « random » del propilene con l'etilene (72).

Tali copolimeri che sono lineari, risultano completamente amorfi, quando il tenore in etilene si abbassa al di sotto di 75%.

Essi presentano una catena assai flessibile a causa dei frequenti legami  $CH_2-CH_2$ , mentre la relativamente piccola quantità di gruppi  $CH-CH_3$  è sufficiente per impedire la cristallizzazione dei tratti di catena polimetilenica.

Tali copolimeri sono facilmente vulcanizzabili con l'impiego di perossidi, mentre i terpolimeri contenenti oltre che etilene e propilene, piccole quantità (2-3% in peso) di unità monomeriche, provenienti dalla copolimerizzazione « random » di una diolefina adatta (73, 74) (o di composti ciclici, come il ciclottadiene che può essere facilmente preparato per dimerizzazione del butadiene, secondo il metodo proposto da WILKE), risultano facilmente vulcanizzabili con i metodi convenzionali, usati per la vulcanizzazione delle gomme a bassa insaturazione. Essi forniscono degli elastomeri molto interessanti anche dal punto di vista pratico per le loro proprietà fisiche e di resistenza all'invecchiamento e soprattutto perchè ottenibili da materie prime a basso costo.

#### POLIMERI DITATTICI (75).

##### *Polimeri dell'1-metil-2-deutero etilene.*

Lo studio della polimerizzazione dei propilene diversamente deuterati, che era stato iniziato nell'intento di giungere a delle attribuzioni più sicure ed univoche di certe bande allo spettro I.R. del polipropilene isotattico, ha portato alla scoperta di nuovi interessanti tipi di stereoisomeria nei polimeri dell'1-metil-2-deutero etilene, e nel caso di polimeri di altri etilene 1,2 disostituiti (75).

Infatti i propilene deuterati nel gruppo metilico possono portare a unità monomeriche di

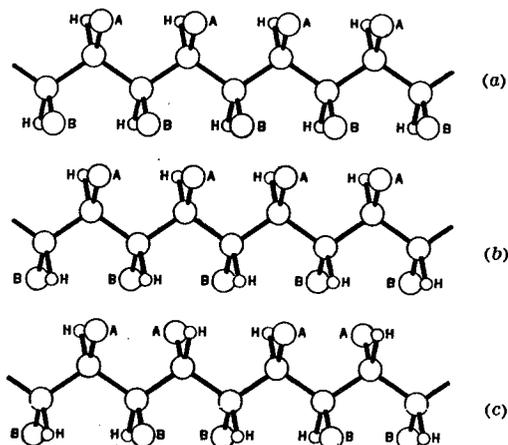


Fig. 7 - Modelli di catene di polimeri ditattici testa-coda supposte arbitrariamente stese su un piano, con successioni *treo*-diisotattica (a), *eritro*-diisotattica (b), e rispettivamente *disindiotattica* (c) delle unità monomeriche.

struttura sterica diversa, a seconda dell'orientamento relativo dei sostituenti  $CH_3$  e  $D$ .

A partire da questi monomeri deuterati che presentano fenomeni di isomeria geometrica, sono stati ottenuti due tipi di polimeri che presentano lo stesso spettro ai raggi X, ma spettri I.R.

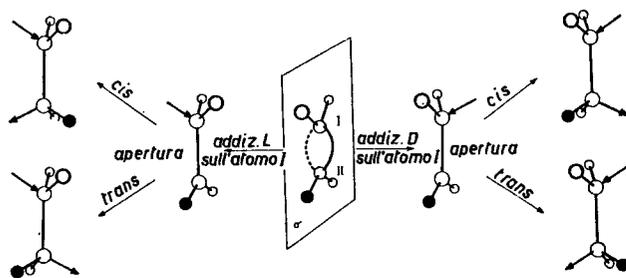


Fig. 8 - Schema di presentazione e apertura del doppio legame di unità monomeriche all'atto di entrare nella catena crescente.

diversi <sup>(76)</sup>. Ciò significa che tali polimeri presentano la stessa struttura ad elica del normale polipropilene isotattico, ma che l'orientamento relativo dei gruppi  $D$  e  $CH_3$  può determinare un nuovo tipo di stereoisomeria.

In generale partendo da un monomero di tipo  $CHA=CHB$ , si possono prevedere 3 tipi di isomeri stereoregolari (fig. 7).

Il tipo di stereoisomero ottenibile per polimerizzazione stereospecifica dipende dal tipo di presentazione e dal tipo di apertura del doppio legame di ciascuna unità monomeriche nell'istante della sua addizione alla catena in accrescimento (fig. 8).

Successivamente polimeri diisotattici sono stati ottenuti con catalizzatori di tipo cationico a partire da monomeri del tipo  $CHA=CHB$  nei quali  $A$  = gruppo  $OR$  e  $B$  = cloro <sup>(77)</sup> oppure alchili <sup>(78)</sup> (fig. 7).

### Omopolimeri stereoregolari di idrocarburi aventi doppio legame interno.

Riferisco in primo luogo sui nostri risultati sulla polimerizzazione del ciclobutene che presenta particolare interesse perchè, a seconda del catalizzatore impiegato, fornisce diversi polimeri cristallini aventi struttura chimica o sterica diversa <sup>(79)</sup> (fig. 9).

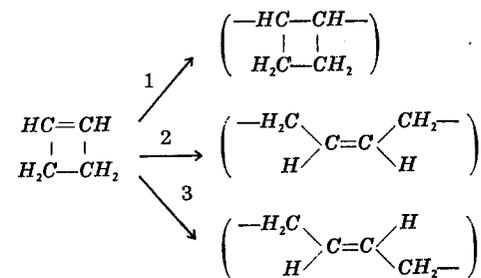


Fig. 9 - Tipi di polimerizzazione del ciclobutene: 1) policiclobutilenamerlo, 2) polibutadiene 1,4-*cis*, 3) polibutadiene 1,4-*trans*.

TABELLA 2

Polimerizzazione stereospecifica anionica coordinata del ciclobutene.

Sistema catalitico	Struttura chimica prevalente del polimero	Stereoregolarità del polimero	Proprietà dei polimeri cristallini	
			Densità	Temp. di fusione °C
$VCl_4 + Al(n-C_8H_{17})_3$	polciclobutilenamero-2	presumibilmente <i>eritro</i> -diisotattico	1,06	insolubile in tutti i solven- ti a $T < 150^\circ C$
$V(\text{acetilacetionato})_3 + AlCl(C_2H_5)_2$	polciclobutilenamero-2	presumibilmente <i>eritro</i> -disindiotattico	1,085	solubile in te- tralina a $T 150^\circ C$
$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$	polibutadiene	prevalentemente 1,4- <i>cis</i>	proprietà corrispondenti a quelle del polibutadieni 1,4 descritti in letteratura	
$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	polibutadiene	prevalentemente 1,4- <i>trans</i>		

In tabella 2 sono indicati i diversi polimeri stereoregolari da noi ottenuti ed alcune loro proprietà. Da essa risulta che la polimerizzazione può aver luogo con apertura del doppio legame e formazione di unità monomeriche cicliche contenenti due siti di stereoisomerie di tipo ottico, cosicchè i polimeri cristallini sono di tipo ditattico. Poichè in opportune condizioni si possono ottenere due polimeri cristallini ad anelli concatenati aventi proprietà fisiche diverse, abbiamo attribuito la diversità delle loro proprietà alla diversa struttura sterica ed assegnato ad uno di essi una struttura *eritro*-diisotattica ed all'altro una struttura *eritro*-disindiotattica <sup>(80)</sup> (fig. 10).

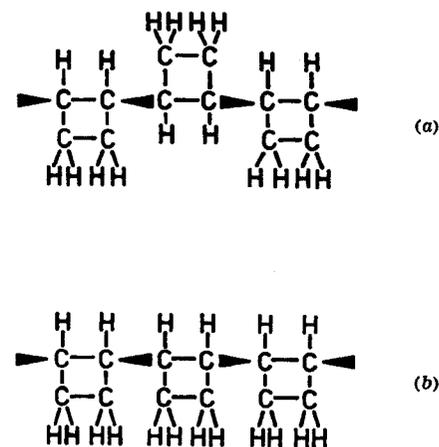


Fig. 10 - Rappresentazione schematica della struttura del ciclobutilenamero *eritro*-diisotattico (a) e rispettivamente *eritro*-disindiotattico (b).

Con altri catalizzatori si ha l'apertura dell'anello con formazione di unità monomeriche non sature che possono presentare un'isomeria di tipo geometrico. Anche in questo caso si sono ottenuti due prodotti diversi (a seconda del tipo di catalizzatore usato), le cui proprietà corrispondono a

quelle del polibutadiene 1,4-*cis* e 1,4-*trans* rispettivamente <sup>(79)</sup> (fig. 9).

Polimeri ditattici vengono ottenuti anche da certi monomeri aventi insaturazione interna, che non sono capaci di omopolimerizzare, ma che, come precedentemente accennato, possono copolimerizzare con l'etilene, fornendo copolimeri alternati cristallini a struttura *eritro*-diisotattica. Citiamo tra questi monomeri il butene-2-*cis* <sup>(87)</sup>, il ciclopentene <sup>(88)</sup> ed il cicloeptene <sup>(89)</sup>, mentre un comportamento diverso hanno il butene-2-*trans* e il cicloesene che non formano copolimeri cristallini. A differenza dei polimeri ditattici del propilene deuterato, i polimeri ditattici ottenuti per copolimerizzazione alternata possono esistere in due forme disindiotattiche. E' da notare che la copolimerizzazione del butene-2-*cis* risulta stereospecifica solo in presenza di catalizzatori eterogenei, del tipo di quelli usati per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine a polimeri isotattici, mentre la copolimerizzazione del ciclopentene e del cicloeptene è stereospecifica anche impiegando catalizzatori omogenei. Una interpretazione di questi fatti basata essenzialmente su criteri sterici, è già stata da noi proposta di recente <sup>(81)</sup>.

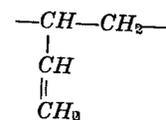
#### POLIMERI STEREOREGOLARI DELLE DIOLEFINE CONIUGATE.

I fenomeni di stereoisomeria nel campo delle diolefine, ed in particolare di quelle coniugate, sono più complessi di quelli che si presentano nel caso di monomeri monoolefinici. Infatti, oltre ai fenomeni di stereoisomeria trovati per questi ultimi (isomeria dovuta ad atomi di carbonio asimmetrici) possono presentarsi anche fenomeni di isomeria di tipo geometrico dipendenti dalla configurazione *cis* o *trans* dei doppi legami residui presenti nelle unità monomeriche.

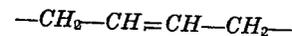
##### Polimeri del butadiene.

La più semplice diolefina coniugata, il butadiene-1,3, può infatti fornire 2 tipi di polimeri a seconda che la polimerizzazione avvenga per aper-

tura del legame vinilico con formazione quindi di polimeri a concatenamento 1,2



oppure per apertura di entrambi i doppi legami coniugati, con formazione di polimeri a concatenamento 1,4



Nel primo caso, si possono prevedere gli stessi fenomeni di isomeria osservati per altri polimeri vinilici (per es. polimeri isotattici, sindiotattici ed atattici).

Nel secondo caso, rimane in ogni unità monomerica un doppio legame in posizione 2-3 che può assumere configurazione *cis* o *trans*.

Erano quindi prevedibili a priori 4 tipi di polimeri stereoregolari e precisamente i polibutadieni 1,4-*trans*, 1,4-*cis*, 1,2 isotattico, 1,2 sindiotattico. Tutti e quattro questi stereoisomeri sono stati preparati nel mio Istituto, con l'impiego di catalizzatori diversamente stereospecifici <sup>(82-86)</sup> con un alto grado di purezza sterica (sino ad oltre il 98%) come rilevato dall'esame I.R. <sup>(87)</sup>.

L'esame con i raggi X ci ha consentito non solo di stabilire la struttura sterica dei diversi polimeri, ma anche di determinare la conformazione delle catene nei cristalli e per tre di essi anche la dettagliata struttura reticolare <sup>(88-91, 21)</sup>.

Nella fig. 11 sono rappresentate le conformazioni delle catene dei vari stereoisomeri.

Nella tabella 3 sono indicate alcune caratteristiche fisiche dei singoli polimeri. Come già accennato, la stereoregolarità nel campo dei polimeri del butadiene non è necessariamente legata all'impiego di catalizzatori eterogenei ed infatti tutti e 4 gli stereoisomeri regolari possono essere

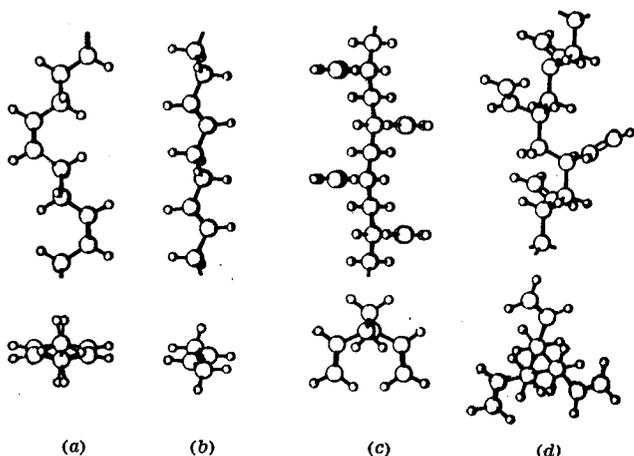


Fig. 11 - Conformazioni delle catene dei 4 stereoisomeri del polibutadiene rappresentate in proiezione su un piano parallelo e rispettivamente su un piano normale all'asse delle catene. a) 1,4 *cis*; b) 1,4 *trans*; c) 1,2 sindiotattico; d) 1,2 isotattico.

ottenuti con catalizzatori omogenei; anzi, nel caso del polibutadiene-1,4 *cis*, la maggior purezza sterica si ha con catalizzatori omogenei<sup>(85, 86)</sup>. Dei 4 stereoisomeri del butadiene, quello 1,4 *cis* presenta un particolare interesse anche dal punto di vista pratico. La sua preparazione e lo studio delle sue proprietà sono stati oggetto di esame da parte di numerosi sperimentatori<sup>(92, 93)</sup>.

#### Polimeri dell'isoprene.

I due isomeri geometrici del poliisoprene erano già noti in natura: la gomma naturale, polimero 1,4 *cis*, e la guttaperca e la balata, polimeri 1,4 *trans*.

Entrambi sono stati ottenuti per sintesi mediante polimerizzazione stereospecifica.

Il polimero 1,4 *cis* è stato ottenuto negli Stati Uniti per la prima volta da ricercatori della «Goodrich»<sup>(94)</sup>, l'1,4 *trans* è stato ottenuto da noi all'inizio del 1955<sup>(95)</sup>.

TABELLA 3

Alcune proprietà fisiche dei 4 polimeri stereoregolari del butadiene.

Polimero (analisi I.R.)	Temp. di fusione °C	Periodo di identità Å	Densità
1,4 <i>trans</i> (*) (99-100%)	146	4,85 forma 1)	0,97
		4,65 forma 2)	0,93
1,4 <i>cis</i> (98-99%)	2	8,6	1,01
1,2 isotattico (99% unità 1,2)	126	6,5	0,96
1,2 sindiotattico (99% unità 1,2)	156	5,14	0,96

(\*) Il polibutadiene 1,4 *trans* esiste in due modificazioni cristalline, una delle quali (forma 1) è stabile al di sotto di 75°C, l'altra (forma 2) tra circa 75°C e la temperatura di fusione del polimero.

Gli altri stereoisomeri a concatenamento 1,2 o 3,4 non sono stati ancora preparati a purezza sterica tale da produrre prodotti cristallini. Infatti l'unico polimero noto a concatenamento 3,4, ottenuto con gli stessi catalizzatori che forniscono il polibutadiene 1,2 sindiotattico, risulta amorfo.

#### Polimeri del pentadiene 1,3.

A differenza dei polimeri del butadiene, i polimeri stereoregolari del pentadiene 1,3, ottenuti sinora, contengono nell'unità monomerica almeno un atomo di carbonio asimmetrico.

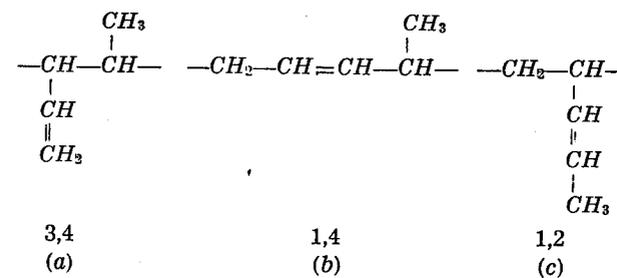
Inoltre si possono prevedere per alcuni di essi degli isomeri geometrici dovuti alla presenza di doppi legami interni che possono avere configurazione *cis* o *trans*, cosicché tutti i polimeri presentano due siti di isomeria sterica, e precisamente i polimeri a concatenamento 3,4 presentano due siti di isomeria di tipo ottico, contenendo due atomi di carbonio asimmetrici; tutti gli altri

TABELLA 4

Alcune proprietà fisiche dei tre isomeri stereoregolari finora noti del polipentadiene-1,3.

Polimero	Analisi I.R.	Periodo di identità $\lambda$	Temp. di fusione °C	Densità
1,4 <i>trans</i> isotattico	98-99% 1,4 <i>trans</i>	4,85	96	0,98
1,4 <i>cis</i> isotattico	85% 1,4 <i>cis</i>	8,1	44	0,97
1,4 <i>cis</i> sindiotattico	90% 1,4 <i>cis</i>	8,5	53	1,01

presentano un sito di isomeria ottica ed uno di isomeria geometrica (unità 1,2 e 1,4).



Supponendo che risultino cristallini soltanto i polimeri che presentano stereoregolarità in tutti e due i siti possibili (polimeri ditattici) si possono prevedere 11 polimeri cristallini del pentadiene:

a) polimeri a concatenamento 3,4:

- 1) *eritro*-diisotattico
- 2) *treo*-diisotattico
- 3) sindiotattico

b) polimeri a concatenamento 1,2:

- 4-5) polimeri isotattici, aventi rispettivamente un doppio legame *cis* o *trans* nella catena laterale
- 6-7) polimeri sindiotattici, aventi rispettivamente un doppio legame *cis* o *trans* nella catena laterale

c) polimeri a concatenamento 1,4:

- 8-9) 1,4 *cis* rispettivamente isotattico e sindiotattico
- 10-11) 1,4 *trans* rispettivamente iso e sindiotattico

Gli unici tre di questi stereoisomeri finora noti sono stati ottenuti nel mio Istituto, e precisamente l'1,4 *trans* isotattico <sup>(96)</sup>, l'1,4 *cis* isotattico <sup>(97)</sup> e l'1,4 *cis* sindiotattico <sup>(98)</sup>. Nella tabella 4

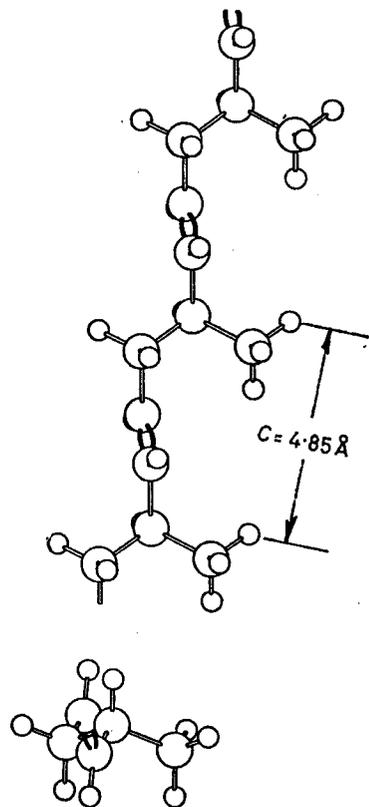


Fig. 12 - Proiezione su un piano parallelo e su uno normale all'asse della catena delle macromolecole del *trans*-poli (1-metil-butadiene) 1,4 isotattico allo stato cristallino.

sono indicate alcune proprietà fisiche caratteristiche per tali isomeri. Nelle figg. 12, 13 sono riportate le conformazioni delle catene nei cristalli.

Come era da prevedersi, le migliori proprietà elastiche nei polimeri vulcanizzati si osservano per i polimeri 1,4 *cis*, data la loro temperatura di fusione di poco diversa da quella della gomma naturale.

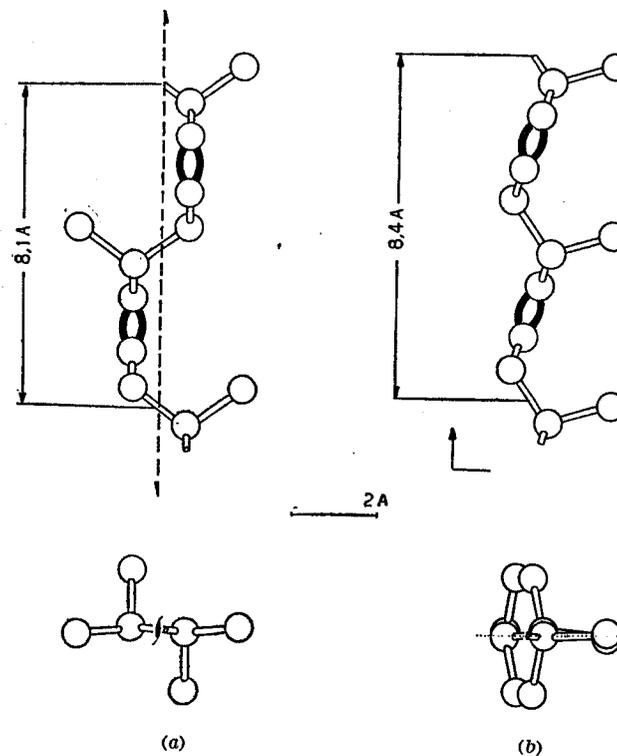


Fig. 13 - Proiezione su un piano parallelo e su uno normale all'asse della catena delle macromolecole del polipentadiene isotattico 1,4-*cis* (a), e del polipentadiene sindiotattico 1,4-*cis* (b).

### Stereospecificità nelle polimerizzazioni di monomeri non idrocarburi.

A differenza delle polimerizzazioni degli idrocarburi insaturi, ed in particolar modo delle  $\alpha$ -olefine, quelle di monomeri contenenti gruppi funzionali, mediante catalizzatori a base di composti metallorganici sono state studiate relativamente tardi.

Ciò è dovuto al fatto che i gruppi funzionali contenuti in tali monomeri possono reagire con i catalizzatori metallorganici attraverso reazioni

ben note nel campo della chimica organica classica, come le reazioni di GRIGNARD, l'addizione di MICHAEL o la scissione del legame etero. Si temeva inizialmente che queste reazioni comportassero sia una deattivazione dell'agente catalitico sia una distruzione totale o parziale di detti monomeri.

Nel 1956 è stato da noi dimostrato per la prima volta, per il caso del nitrile acrilico <sup>(99)</sup> e suoi omologhi che, scegliendo opportunamente i composti di metalli di transizione ed i composti metallorganici che formano il complesso catalitico, è possibile dar luogo a polimerizzazioni anioniche coordinate stereospecifiche di questi monomeri, impedendo o ritardando nel contempo le suaccennate reazioni secondarie tra monomero e catalizzatore.

In seguito è stato constatato che era possibile effettuare polimerizzazioni stereospecifiche di monomeri non idrocarburici anche con l'impiego di composti metallorganici puri diversi da quelli di tipo ZIEGLER o anche con composti catalitici non contenenti legami metallo-carbonio. Gli indirizzi della ricerca su questi monomeri si sono separati in due vie parallele: cioè la polimerizzazione cationica coordinata stereospecifica e la polimerizzazione anionica stereospecifica (vedi tabelle 5 e 6).

Le polimerizzazioni cationiche coordinate da noi effettuate in presenza di catalizzatori del tipo degli acidi di LEWIS (a base di composti metallorganici oppure di catalizzatori della classe FRIEDEL-CRAFTS) si sono sviluppate principalmente attorno alle seguenti classi di monomeri: vinilalchileteri <sup>(100, 101)</sup>, alchenilalchileteri <sup>(77)</sup>, alcossistiroli <sup>(102)</sup>, vinilcarbazono <sup>(103)</sup>,  $\beta$ -clorovinileteri <sup>(78)</sup>.

La polimerizzazione dell'isobutilviniletere a polimeri cristallini era già stata effettuata da C. SCHILDKNECHT nel 1949 <sup>(53)</sup>; con nostri ulteriori lavori si è potuto attribuire la loro cristallinità ad una struttura isotattica <sup>(100)</sup>.

Con le polimerizzazioni anioniche coordinate stereospecifiche che vengono generalmente effettuate

TABELLA 5

*Monomeri non idrocarburici polimerizzati in modo stereospecifico mediante catalisi cationica coordinata in fase omogenea.*

Monomero	Tipico catalizzatore	Tipo di stereospecificità nel polimero
Vinilalchiletere	$Al(C_2H_5)_2Cl_2$	isotattico
<i>trans</i> -alchenilalchiletere	»	<i>treo</i> -diisotattico
<i>cis</i> - $\beta$ -clorovinilalchiletere	»	<i>eritro</i> -diisotattico
<i>trans</i> - $\beta$ -clorovinilalchiletere	»	<i>treo</i> -diisotattico
<i>o</i> -metossistirolo	»	isotattico
<i>n</i> -vinilcarbazono	»	—
<i>n</i> -vinildifenilammina	»	—
Benzofurano	$AlCl_3$	—

TABELLA 6

*Monomeri non idrocarburici polimerizzati in modo stereospecifico mediante catalisi anionica coordinata in fase omogenea.*

Monomero	Tipico catalizzatore	Tipo di stereospecificità nel polimero
Vinilpiridina Nitrile acrilico	$Mg(C_6H_5)Br$ $Cr(Acac)_3 +$ $+ Zn(C_2H_5)_2$	isotattico sindiotattico
Nitrili acrilici $\alpha$ -sostituiti Sorbati	$Mg(C_2H_5)_2$ $Li$ -butile	— <i>eritro</i> -di- <i>iso-trans</i> tattico
Acrilati Aldeidi alifatiche	$Mg$ -ammidi $Al(C_2H_5)_3$	isotattico isotattico

te in presenza di catalizzatori di tipo basico (composti metallorganici o metallo-ammidici, alcolati) sono state studiate principalmente le seguenti classi di monomeri: omologhi superiori del ni-

trile acrilico (<sup>104, 105</sup>), vinilpiridine (<sup>106</sup>), sorbati (<sup>107</sup>), acrilati (<sup>108</sup>) ed aldeidi alifatiche (<sup>109, 110</sup>).

A differenza della polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine, che richiedono la presenza di un catalizzatore contenente un supporto cristallino per decorrere in modo stereospecifico isotattico, quelle dei monomeri non idrocarburici contenenti gruppi funzionali o atomi aventi doppietti elettronici liberi (per es. ossigeno etero, carbonilico o carbonilico, azoto amminico, ammidico o nitrilico), possono svolgersi in modo stereospecifico anche in assenza di un tale supporto, vale a dire in fase omogenea. La stereospecificità che, anche in questi casi, è legata ad un orientamento ed a una presentazione costanti delle unità monomeriche rispetto alla catena crescente ed all'agente catalitico all'atto della polimerizzazione, è dovuta alla coordinazione di detto doppietto elettronico del monomero al metallo dell'agente catalitico attraverso un legame dativo (<sup>48, 111</sup>). Poichè anche il doppio legame olefinico è necessariamente legato al centro attivo, tali monomeri risultano così doppiamente legati al complesso formato dall'agente catalitico e dal gruppo terminale della catena in accrescimento, rendendo con ciò possibile un determinato orientamento sterico.

Analogamente, anche le diolefine, che contengono due gruppi olefinici legati a detto complesso, e certe  $\alpha$ -olefine aromatiche nelle quali il secondo punto di ancoraggio è dato dal gruppo aromatico legato con legame  $\pi$  ad un catalizzatore contenente un atomo molto elettropositivo di raggio molto piccolo (*Li*) (<sup>112</sup>), possono essere polimerizzate in modo stereospecifico anche in fase omogenea.

La coordinazione del monomero all'agente catalitico, che è l'indispensabile stadio che precede tutte le polimerizzazioni stereospecifiche sia in fase omogenea che in fase eterogenea, è stata messa in evidenza in particolare nel caso della polimerizzazione stereospecifica della 2-vinilpiridina in presenza di composti metallorganici del magnesio (<sup>113</sup>).

La presenza di basi di Lewis nella polimerizzazione di detto monomero influenza in modo determinante l'andamento di queste polimerizzazioni. Infatti, composti aventi basicità superiore a quella della vinilpiridina stessa (ad es. piridina) formano composti di coordinazione stabili con il catalizzatore impedendo così la coordinazione del monomero: in tal modo non solo la attività catalitica risulta molto ridotta ma la stereospecificità scompare, ed il polimero che si ottiene è atattico. Composti aventi basicità inferiore a quella del monomero (eteri alifatici) entrano solo in competizione con il monomero per quanto riguarda l'associazione al catalizzatore: ne risulta pertanto non la scomparsa, ma solo una riduzione della reattività del catalizzatore e del grado di stereospecificità della reazione.

### **Sintesi asimmetrica di alti polimeri ed interpretazione della polimerizzazione stereospecifica.**

La sintesi asimmetrica di alti polimeri otticamente attivi partendo da monomeri che non presentano centri di asimmetria del tipo ottico, rappresenta un caso particolare più avanzato delle polimerizzazioni stereospecifiche isotattiche.

Infatti mentre nelle normali polimerizzazioni stereospecifiche a polimeri isotattici, la successione di unità monomeriche di una data configurazione si verifica solo per ogni macromolecola a se stante, cosicchè nei polimeri grezzi sono presenti in quantità eguale macromolecole enantiomorfe, nel caso invece della sintesi asimmetrica, tutte le macromolecole contengono in prevalenza uno dei due isomeri enantiomorfi della unità monomeriche. E' da tener presente che gli alti polimeri isotattici delle  $\alpha$ -olefine o di altri monomeri vinilici semplici non possono presentare attività ottica rilevabile, poichè un polimero isotattico ideale di lunghezza infinita non contiene atomi di carbonio asimmetrici e nei poli-

meri isotattici di lunghezza finita (\*), l'attività ottica dovuta alla diversità dei gruppi terminali è rilevabile solo negli oligomeri e decresce con l'aumentare del peso molecolare. Ciò è dovuto al fatto che ogni atomo di carbonio asimmetrico non deve la sua asimmetria a diversità chimica dei gruppi vicini ad esso legati, ma alla diversità di lunghezza dei tratti di catena ad esso legati (<sup>114</sup>).

Infatti nel caso di polimeri di  $\alpha$ -olefine, solo nel caso in cui si è partiti da monomeri aventi un atomo di carbonio asimmetrico sono stati ottenuti per polimerizzazione polimeri otticamente attivi (<sup>115-117</sup>). In base a nostre ricerche è risultato possibile ottenere polimeri otticamente attivi da monomeri che non contengono centri di asimmetria ottica solo nel caso in cui, durante la polimerizzazione stessa, unità monomeriche siano incorporate in modo da sviluppare nuovi centri di asimmetria, che deriva da differenza di costituzione chimica dei gruppi vicini agli atomi di carbonio stessi (<sup>118-121</sup>).

Tale risultato è stato ottenuto con processi di polimerizzazione stereospecifica, quando si operi in condizioni tali da determinare un'induzione asimmetrica che favorisca la formazione di una delle due strutture enantiomorfe dell'unità monomerica.

I metodi che ci hanno consentito di realizzare la sintesi asimmetrica dei polimeri di diolefine sostituite e di certi composti eterociclici non saturi sono di due tipi:

a) l'impiego di normali catalizzatori stereospecifici nei quali almeno un gruppo legato al composto metallorganico usato per la preparazione del catalizzatore e che si ritrova come gruppo terminale delle macromolecole, è otticamente attivo (<sup>118</sup>). In tal caso, l'induzione asimmetrica è

(\*) Effettivamente una catena isotattica di lunghezza finita contiene atomi di C asimmetrico, ma l'effetto di ciascuno è neutralizzato da quello di un'altro situato ad una distanza uguale dal centro della catena principale.

Ne risulta che il polipropilene completamente isotattico è un caso particolare di configurazione *meso*, e deve essere otticamente inattivo.

probabilmente dovuta alla configurazione particolare del gruppo terminale della catena in accrescimento legata al catalizzatore;

b) un secondo metodo è basato sull'impiego di comuni catalizzatori stereospecifici preparati senza l'impiego di alchili otticamente attivi qualora essi vengano complessati con basi di Lewis otticamente attive, come ad esempio la  $\beta$ -fenilalanina (<sup>119</sup>), oppure venga impiegato un composto di metallo di transizione otticamente attivo (<sup>121</sup>) (tabella 7).

Nel primo caso l'attività ottica decresce con il procedere della polimerizzazione come poteva prevedersi, tenuto conto che ogni casuale inversione di configurazione ha un effetto non limitato ad una unità monomerica ma tende a mantenersi nelle unità successive.

Nel secondo caso invece, l'induzione è dovuta alla asimmetria del controione otticamente attivo (<sup>122</sup>), che conserva la sua struttura sterica anche nel caso in cui la resa ottica della polimerizzazione asimmetrica risulti bassa. Questi risultati possono estendersi alla interpretazione della catalisi stereospecifica di monomeri vinilici. Essi farebbero prevedere una maggiore stereospecificità sia nel caso dell'impiego di catalizzatori i cui centri attivi sono di per sé asimmetrici, che nel caso dell'impiego di catalizzatori simmetrici nei quali la stereospecificità provenga dall'induzione asimmetrica creata dalla configurazione assunta dall'ultima unità polimerizzata.

Già prima della scoperta della sintesi asimmetrica di alti polimeri, abbiamo attribuito (<sup>123</sup>) la stereospecificità di alcuni catalizzatori eterogenei preparati per reazione di alogenuri solidi di titanio al fatto che i centri attivi presenti in superficie contengono atomi di un metallo di transizione avente coordinazione 6, essendo noto che in tale caso ed in particolare qualora due dei gruppi coordinati presentino natura chimica diversa dagli altri, sono possibili strutture enantiomorfe di tali complessi superficiali.

TABELLA 7  
Sintesi asimmetrica di polimeri.

Monomero	Catalizzatore	Struttura del polimero	$[\alpha]_D$
Metilsorbato Butilsorbato Benzofurano Pentadiene 1,3 <i>trans</i> Pentadiene 1,3 <i>trans</i>	(R)iso-amil-ilitio butil-ilitio-(—)MEE (*) $AlCl_3$ (+)PHE (**) (+)Al( $C_2H_5$ ) $_2$ + $VCl_3$ Al( $C_2H_5$ ) $_3$ (—)Ti( $OC_{10}H_{19}$ ) $_4$ (***)	eritro-di-iso- <i>trans</i> -tattico eritro-di-iso- <i>trans</i> -tattico non determinata iso- <i>trans</i> -tattico iso- <i>cis</i> -tattico	7,9 — 8,4 + 69 — 1,05 — 22

(\*) MEE = mentil etil etere.

(\*\*) PHE =  $\beta$  fenil alanina.

(\*\*\*)  $Ti(OC_{10}H_{19})_4$  = titanio tetramentolato.

L'alta stereospecificità di tali catalizzatori sarebbe dovuta alla asimmetria del complesso iniziale che si mantiene quando esso è legato alla catena in accrescimento.

Un aspetto interessante della polimerizzazione asimmetrica del benzofurano è costituito da un effetto autocatalitico osservato nel primo periodo di reazione. Si è visto infatti che l'attività ottica dei polimeri aumenta con il procedere della polimerizzazione (<sup>124</sup>) (tab. 8).

TABELLA 8

Effetto autocatalitico nella polimerizzazione asimmetrica del benzofurano in presenza di  $AlCl_3$ -(+)  $\beta$  fenil alanina.

Prova	W (a)	$[\alpha]$	$\Delta W[\alpha]/\Delta W$ (b)
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	

(a) W = g. polimero/m mole fenilalanina.

(b)  $\Delta W[\alpha]/\Delta W$  = attività ottica del polimero formatosi fra i due prelievi successivi.

Per meglio chiarire questo fenomeno sono state effettuate delle prove di polimerizzazione in presenza di polibenzofurano otticamente attivo precedentemente ottenuto.

Sebbene il segno dell'attività ottica corrisponda sempre a quello della  $\beta$  fenil alanina complessata al controione, cionondimeno la presenza di polimero preformato od aggiunto al sistema catalitico all'inizio della polimerizzazione provoca un aumento di attività ottica del polimero che si forma.

Tale constatazione può presentare un interesse che trascende quello dell'interpretazione della polimerizzazione stereospecifica in quanto può suggerire dei modelli che favoriscono l'interpretazione di certi processi biologici nei quali la formazione di molecole o di gruppi asimmetrici di un dato tipo è connessa con la presenza di macromolecole preesistenti otticamente attive.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico,  
Milano.

Giulio NATTA

### BIBLIOGRAFIA

- (1) H. STAUDINGER: « Die hochmolekularen Organischen Verbindungen », Springer Verlag, Berlino 1932.
- (2) A. A. MORTON, E. E. MAGAT, R. L. LETSINGER, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 950 (1947).
- (3) G. R. LEVI, G. NATTA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 2, 1 (1925).  
G. NATTA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 1, 495 (1925).  
G. NATTA, A. REINA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 4, 48 (1926).  
G. NATTA, *Nuovo Cimento* 3, 114 (1926).  
G. NATTA, E. CASAZZA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 5, 803 (1927).  
G. NATTA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 5, 1003 (1927).  
G. NATTA, *Gazz. Chim. Ital.* 58, 344 (1928).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* 58, 472 (1928).  
G. NATTA, M. STRADA, *Gazz. Chim. Ital.* 58, 419 (1928).  
G. NATTA, *Gazz. Chim. Ital.* 58, 619 (1928).  
G. NATTA, *Gazz. Chim. Ital.* 58, 870 (1928).  
G. NATTA, M. STRADA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 7, 1024 (1928).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* 58, 597 (1928).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* 59, 280 (1929).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 9, 557 (1929).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* 59, 129 (1929).  
G. BRUNI, G. NATTA, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* 48, 860 (1929).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* 59, 620 (1929).  
G. NATTA, *Atti III Congr. Naz. Chim. Pura e Appl.*, Firenze 347 (1929).  
G. NATTA, L. PASSERINI, *Atti III Congr. Naz. Chim. Pura e Appl.*, Firenze 365 (1929).  
G. NATTA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 11, 679 (1930).  
G. NATTA, A. NASINI, *Nature* 125, 457 (1930).  
G. NATTA, *Nature* 126, 97 (1930).  
G. NATTA, *Nature* 127, 235 (1931).  
G. NATTA, *Nature* 127, 129 (1931).
- (4) G. NATTA, M. BACCAREDDA, R. RIGAMONTI, *Gazz. Chim. Ital.* 65, 182 (1935).
- G. NATTA, M. BACCAREDDA, R. RIGAMONTI, *Monatshefte f. Chemie* 66, 64 (1935).
- G. NATTA, M. BACCAREDDA, R. RIGAMONTI, *Sitzunger Akad. Wissenschaften* 144, 196 (1935), Vienna.
- G. NATTA, M. BACCAREDDA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 23, 444 (1936).
- G. NATTA, R. RIGAMONTI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 24, 381 (1936).
- (5) G. NATTA, *Giorn. Chim. Ind. ed Appl.* 12, 13 (1930).  
G. NATTA, *Oesterr. Chemiker Ztg.* 40, 162 (1937).  
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON, *Chimica e Industria* 35, 705 (1953).
- (6) G. NATTA, M. STRADA, *Giorn. Chim. Ind. ed Appl.* 12, 169 (1930).  
G. NATTA, M. STRADA, *Giorn. Chim. Ind. ed Appl.* 13, 317 (1931).  
G. NATTA, R. RIGAMONTI, *Giorn. Chim. Ind. ed Appl.* 14, 217 (1932).
- (7) G. NATTA, *Chimica e Industria* 24, 43 (1942).  
G. NATTA, G. F. MATTEI, *Chimica e Industria* 24, 271 (1942).  
G. NATTA, G. NEGRI, *Dechema-Monographien Bd.* 21, 258 (1952).
- (8) G. NATTA, P. PINO, R. ERCOLI, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4496 (1952).
- (9) G. NATTA, E. MANTICA, *Gazz. Chim. Ital.* 81, 164 (1951).
- (10) K. ZIEGLER, *Angew. Chemie* 64, 323 (1952).
- (11) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, *Suppl. Ricerca Sci.* 25, 120 (1955).
- (12) K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, *Angew. Chemie* 67, 541 (1955).
- (13) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brev. Britannico n.* 810.023; *Brev. U.S.A. n.* 3.112.300; 3.112.301 (Priorità Italiana, 8.VI.1954).
- (14) G. NATTA, *Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie* (8), 4, 61 (1955); *J. Polymer Sci.* 16, 143 (1955).  
G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).  
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Chimica e Industria* 37, 927 (1955).
- (15) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957).
- (16) G. NATTA, P. CORRADINI, *Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie* (8), 4 (1955).
- (17) G. NATTA, P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 18, 19 (1955).
- (18) G. NATTA, R. RIGAMONTI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6), 24, 381 (1936) (pag. 387).
- (19) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959).
- (20) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 20, 560 (1956).
- (21) G. NATTA, P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 19, 229 (1955); *J. Polymer Sci.* 20, 251 (1956).  
G. NATTA, L. PORRI, *Brev. Belga n.* 549.544.
- (22) M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX, H. MARK, *J. Polymer Sci.* 56, 153 (1962).
- (23) L. PAULING, R. B. COREY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 37, 205-282 (1951).
- (24) C. W. BUNN, *Proc. Roy. Soc. A* 180, 67 (1942).

- (25) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Brev. Italiano* n. 526.101; *Brev. Britannico* n. 828.791.
- (26) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, L. PORRI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 24, (8), 121 (1958).
- (27) G. NATTA, P. CORRADINI, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15, (10) 9 (1960).
- (28) P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 28, 632 (1960).
- (29) G. PEREGO, I. W. BASSI, *Makromol. Chemie* 61, 198 (1963).
- (30) I. W. BASSI, Comunicazione privata.
- (31) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15 (10), 68 (1960).
- (32) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15, (10), 52 (1960).
- (33) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 23, (8) 363 (1957).
- (34) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15 (10), 83 (1960).
- (35) I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 29, 193 (1960).
- (36) G. DALL'ASTA, I. W. BASSI, *Chimica e Industria* 43, 999 (1961).
- (37) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3343 (1961).  
G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, F. CIAMPPELLI, *Kolloid-Zeitschr.* 182, 50 (1962).  
P. CORRADINI, P. GANIS, *Makromol. Chemie* 62, 97 (1963).
- (38) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI, A. ZAMBELLI, *Makromol. Chemie* 54, 95 (1962).
- (39) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, *Chimica e Industria* 44, 1212 (1962).
- (40) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA, M. BINAGHI, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5511 (1960).
- (41) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. F. PREGAGLIA, G. POZZI, *J. Polymer Sci.* 58, 1201 (1962).
- (42) D. SIANESI, G. PAJARO, F. DANUSSO, *Chimica e Industria* 41, 1176 (1959).  
G. NATTA, *Makromol. Chemie* 35, 93 (1960).
- (43) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. LUGLI, *Makromol. Chemie* 53, 52 (1962).
- (44) G. NATTA, *J. Polymer Sci.* 34, 531 (1959).  
G. NATTA, I. PASQUON, « *Advances in Catalysis* », Vol. XI, 1, Academic Press, New York 1959.
- (45) G. NATTA, *Angew. Chemie* 68, 393 (1956); *Chimica e Industria* 38, 751 (1956).
- (46) G. NATTA, *La Ricerca Sci., Suppl.* 28 (1958).
- (47) G. NATTA, *Experientia, Suppl.* VII, 21 (1957); *Materie Plastiche* 21, 3 (1958).
- (48) G. NATTA, G. MAZZANTI, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).
- (49) D. J. CRAM, K. R. KOPECKY, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959).
- (50) D. J. CRAM, D. R. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1249 (1963).
- (51) M. SZWARC, *Chem. Ind.* 1589 (1958).  
G. E. HAM, *J. Polymer Sci.* 40, 569 (1959); 46, 475 (1960).
- (52) C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT, A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* 40, 2104 (1948).

- (53) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. STOPPA, *Makromol. Chemie*, in corso di stampa.  
G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, *Makromol. Chemie*, in corso di stampa.
- (54) G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 26 (8), 155 (1959).
- (55) G. NATTA, P. CORRADINI, 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, 39 (1961); *Chimica e Industria* 42, 1207 (1960).
- (58) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961).
- (59) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, L. PORRI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 24 (8), 121 (1958).
- (60) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956).
- (61) G. NATTA, G. PAJARO, I. PASQUON, V. STELLACCI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 24, 479 (1958).
- (62) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, R. LANZO, *Chimica e Industria* 39, 1032 (1957).
- (63) G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI, *Makromol. Chemie* 30, 238 (1959).  
F. DANUSSO, *Chimica e Industria* 44, 611 (1962).
- (64) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Angew. Chem.* 69, 213 (1957).
- (65) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, F. SCALARI, *Chimica e Industria* 40, 103 (1958).
- (66) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958).
- (67) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, *Chimica e Industria* 40, 267 (1958).
- (68) G. NATTA, I. PASQUON: « *Advances in Catalysis* », Vol. XI, 1 (1959), Academic Press, New York.
- (69) G. NATTA, I. PASQUON: in « *Chimica delle macromolecole* ». C.N.R., Roma, 1961, p. 75.
- (70) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1488 (1962).
- (71) G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 28, 539 (1960).
- (72) G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, D. FIUMANI, *J. Polymer Sci.* 51, 411 (1961).
- (73) G. NATTA, *Rubber and Plastics Age* 38, 495 (1957).  
G. NATTA, G. CRESPI, *Rubber Age* 87, 459 (1960).  
G. NATTA, G. CRESPI, M. BRUZZONE, *Kautschuk und Gummi* 14, 54WT (1961).  
G. NATTA, G. CRESPI, E. DI GIULIO, G. BALLINI, M. BRUZZONE, *Rubber and Plastics Age* 42, 53 (1961).
- (74) G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, P. SCAGLIONE, *Rubber Age* 89, 636 (1961).  
G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, *Proceedings IV Rubber Tech. Conf. London*, May 1962.  
G. CRESPI, E. DI GIULIO, *Revue Gen. du Caoutchouc* 40, 99 (1963).  
G. NATTA, G. CRESPI, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, *Chimica e Industria* 45, 651 (1963).
- (75) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 25, 424 (1958).
- (76) M. PERALDO, M. FARINA, *Chimica e Industria* 42, 1349 (1960).

- (77) G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA, G. BRESSAN, *Makromol. Chemie* 55, 139 (1962).
- (78) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, P. GANIS, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 28, 442 (1960).
- (79) G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. NATTA, L. PORRI, *Makromol. Chemie* 56, 224 (1962).
- (80) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. MOTRONI, *Makromol. Chemie* 69, 163 (1963).
- (81) G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, *Makromol. Chemie* 61, 178 (1963).
- (82) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958).  
G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, *Chimica e Industria* 41, 116 (1959).  
G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 31, 189 (1961).  
G. NATTA, L. PORRI, L. FIORE, *Gazz. Chim. Ital.* 89, 761 (1959).
- (83) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959).
- (84) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, *Chimica e Industria*, 41, 1163 (1955).
- (85) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO, *Chimica e Industria* 41, 398 (1959).
- (86) G. NATTA, *Rubber and Plastics Age* 38, 495 (1957); *Chimica e Industria* 39, 653 (1957).  
G. NATTA, *Revue Gen. du Caoutchouc* 40, 785 (1963).
- (87) D. MORERO, A. SANTAMBROGIO, L. PORRI, F. CIAMPELLI, *Chimica e Industria* 41, 758 (1959).
- (88) G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 20, 728 (1956).
- (89) G. NATTA, P. CORRADINI, *Angew. Chemie* 68, 615 (1956).
- (90) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 23, 363 (1957).
- (91) G. NATTA, P. CORRADINI, *Suppl. Nuovo Cimento* 15 (10), 122 (1960).
- (92) PHILLIPS PETROLEUM Co., *Brev. Belga* n. 551.851 (1956).  
MONTECATINI, S.P.A., *Brev. Belga* n. 573.680 (1958), 575.507 (1959).
- (93) G. NATTA, G. CRESPI, G. GUZZETTA, S. LEGHISSA, F. SABBIONI, *Rubber and Plastics Age* 42, 402 (1961).  
G. CRESPI, U. FLISI, *Makromol. Chemie* 60, 191 (1963).
- (94) S. E. HORNE e coll., *Ind. Eng. Chem.* 48, 784 (1956).
- (95) G. NATTA, L. PORRI, G. MAZZANTI, *Brev. Belga* n. 545.952 (Priorità Italiana, Marzo 1955).
- (96) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, P. CIAMPELLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 29, 257 (1960).  
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, G. ZANINI, F. CIAMPELLI, *J. Polymer Sci.* 51, 463 (1961).
- (97) G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA, F. CIAMPELLI, *J. Polymer Sci. Vol. I, Part B*, 67 (1963).
- (98) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI, G. ALLEGRA, *Makromol. Chem.* 51, 229 (1962).
- (99) G. NATTA, G. DALL'ASTA, *Brev. Italiano* n. 570.434 (1956).
- (100) G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, *Makromol. Chemie*, 18-19, 455 (1955).
- (101) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, *Angew. Chem.* 71, 205 (1959).
- (102) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, A. CASALE, *Makromol. Chemie* 58, 217 (1962).
- (103) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, A. CASALE, *Brev. Italiano* n. 652.763 (2.VIII.1960).
- (104) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, *Brev. Italiano* n. 643.282 (14.XII.1960).
- (105) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, *Brev. Italiano* n. 648.564 (7.III.1961).
- (106) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, P. LONGI, *Makromol. Chemie* 37, 160 (1960).
- (107) G. NATTA, M. FARINA, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. DONATI, P. GANIS, *Chimica e Industria* 42, 1361 (1960).
- (108) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI, *Chimica e Industria* 42, 457 (1960).
- (109) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 8 (1960).
- (110) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), 28, 284 (1960).  
G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makromol. Chemie* 37, 156 (1960).  
G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *J. Polymer Sci.* 51, 505 (1961).
- (111) I. W. BASSI, G. DALL'ASTA, U. CAMPIGLI, E. STREPPAROLA, *Makromol. Chemie* 60, 202 (1963).
- (112) D. BRAUN, W. BETZ, W. KERN, *Makromol. Chemie* 28, 66 (1958).
- (113) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, G. DALL'ASTA, F. BERNARDINI, *J. Polymer Sci.* 51, 487 (1961).
- (114) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, *Gazz. Chim. It.* 87, 528 (1957).
- (115) P. PINO, G. P. LORENZI, L. LARDICCI, *Chimica e Industria* 42, 711 (1960).
- (116) P. PINO, G. P. LORENZI, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4745 (1960).
- (117) W. J. BAILEG, E. T. YATES, *J. Org. Chem.* 25, 1800 (1960).
- (118) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, M. DONATI, *Chimica e Industria* 42, 1363 (1960).  
G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI, *Makromol. Chemie* 43, 251 (1961).
- (119) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, G. BRESSAN, *Chimica e Industria* 43, 161 (1961); *Makromol. Chemie*, 43, 68 (1961).
- (120) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, G. LUGLI, *Chimica e Industria* 43, 529 (1961).
- (121) G. NATTA, L. PORRI, S. VALENTE, *Makromol. Chemie* 67, 225 (1963).
- (122) M. FARINA, G. BRESSAN, *Makromol. Chemie* 61, 79 (1963).
- (123) G. NATTA, *Ricerca Sci. Suppl.* 28, (1958).
- (124) G. NATTA, G. BRESSAN, M. FARINA, *Rend. Acc. Naz. Lincei* [8], 34, 475 (1963).  
M. FARINA, G. NATTA, G. BRESSAN, Comunicazione presentata al Simposio sulla Chimica macromolecolare della IUPAC, Parigi, giugno-luglio 1963. *J. Polymer Sci.*, C 4, 141 (1964).

Ricevuto il 24 febbraio 1964.

## De la polymérisation stéréospécifique à la synthèse asymétrique autocatalytique de macromolécules

Traduction intégrale en italien de la conférence lue à Stockholm le 11.XII.1963, à l'occasion du décernement du Prix Nobel pour la Chimie.

Cette conférence est essentiellement une description du développement de toutes les recherches effectuées par le prof. NATTA et des étapes successives qui ont conduit à la découverte des polymérisations stéréospécifiques et à la détermination de la configuration des chaînes des polymères stéréoréguliers et de la conformation que celles-ci prennent dans les cristaux.

Ces recherches outre à permettre la découverte des polymères stéréoréguliers des alpha-oléfines, ont conduit aussi à la polymérisation stéréospécifique des oléfines et des cyclooléfines à double liaison interne, et des dioléfines plus ou moins substituées. Ces recherches ont conduit à la découverte de nouvelles classes de polymères hydrocarbures stéréoréguliers et à la préparation de polymères isotactiques, syndiotactiques, ditactiques et tritactiques. La structure réticulaire de nombreux d'entr'eux a déjà été déterminée. En outre, les relations entre la stéréorégularité, la cristallinité et la structure de macromolécules plus ou moins stéréorégulières, sont mises en évidence; celles-ci déterminent la possible application des nouveaux polymères à la production de matières plastiques ayant un point de fusion élevé, de fibres textiles et de nouveaux élastomères.

L'étude de la polymérisation de monomères dioléfiniques substitués et de certains monomères hétérocycliques à double liaison interne, a permis de parvenir à la production de macromolécules optiquement actives en partant de monomères qui ne le sont pas.

Ces synthèses asymétriques ont été développées de façon autocatalytique et elles présentent un intérêt scientifique pour leur rapport, hypothétique, avec des processus biologiques naturels qui provoquent la formation de macromolécules naturelles optiquement actives; en effet elles pourraient permettre éventuellement d'intéresser l'interprétation de phénomènes connexes à l'origine de la vie.

G. Natta

## From the Stereospecific Polymerization to the Autocatalytic Asymmetric Synthesis of Macromolecules

This is the Italian translation of the lecture given in Stockholm on Dec. 11, 1963, on the occasion of the presentation of the Nobel Prize for Chemistry.

This lecture especially describes the development of the research done by the Author during his whole career, as well as the stages of work that led to the discovery of the stereospecific polymerizations, to the determination of the chain configurations of the sterically ordered polymers, and of the conformation they have in the crystals.

Further research works are reported, which not only allowed to obtain stereoregular polymers of  $\alpha$ -olefins, but also the stereospecific polymerization of olefins, of cycloolefins having an internal double bond and of more or less substituted diolefins.

These works also led to the discovery of new classes of stereoregular hydrocarbon polymers and to the preparation of isotactic, syndiotactic, ditactic and tritactic polymers. The lattice structure of many of them was also determined.

Relationships existing between stereoregularity, crystallinity and structure of the more or less stereoregular macromolecules are also discussed; they determine the possible applications of the new polymers to the production of high melting plastics, of textile fibres and of new elastomers.

The study of the polymerization of substituted diolefin monomers and of some heterocyclic monomers having an internal double bond, permitted to obtain optically active macromolecules from optically inactive monomers.

These asymmetric syntheses also occurred autocatalytically; they are of scientific interest owing to their possible connection with the natural biological processes, leading to the formation of optically active natural macromolecules; this might possibly involve the interpretation of phenomena connected with the origin of life.

G. Natta

## Von den stereospezifischen Polymerisationen zur autokatalytischen asymmetrischen Synthese von Makromolekülen

Der vorliegende Artikel stellt die italienische Übersetzung des am 11.12.1963 zu Anlass der Verleihung des Nobelpreises für Chemie in Stockholm gehaltenen Vortrages dar.

In diesem Vortrag wird vor allem die Entwicklung der von Prof. NATTA während seiner Hochschul-Laufbahn durchgeführten Forschungen beschrieben, wobei die aufeinanderfolgenden Untersuchungen, die dann zur Entdeckung der stereospezifischen Polymerisationen und zur Bestimmung der Konfiguration der Polymerketten und der von diesen im Kristallzustand angenommenen Konformationen geführt haben, besonders hervorgehoben werden.

Auch die darauffolgende Entwicklung der Forschungen, die ausser zu den sterisch regelmässig gebauten Polymeren der alpha-Olefine auch zur stereospezifischen Polymerisation von Olefinen und Cycloolefinen mit innenständiger Doppelbindung und von Diolefinen mit oder ohne Substituenten geführt haben, wird dargestellt.

Diese Untersuchungen führten auch zur Entdeckung von neuen Klassen regelmässig gebauter Kohlenwasserstoff-Polymerer und zur Herstellung von iso-, syndio-, di- und tri-taktischen Polymeren, wobei für viele von diesen die Gitterstruktur ermittelt wurde.

Die Beziehungen zwischen sterischer Regelmässigkeit, Kristallinität und Struktur der mehr oder weniger regelmässig gebauten Makromoleküle, die die Verwendbarkeit der neuen Polymeren zur Herstellung von hochschmelzenden Kunststoffen von Textilfasen und von neuen Elastomeren bedingen, werden dabei besonders betrachtet.

Die Untersuchung der Polymerisation von substituierten Diolefin-Monomeren und von bestimmten heterocyclischen Monomeren mit innerer Doppelbindung hat es gestattet, zur Herstellung von optisch aktiven Makromolekülen, ausgehend von nicht optisch aktiven Monomeren, zu gelangen. Diese asymmetrischen Synthesen sind auch in autokatalytischer Weise durchgeführt worden und sind von wissenschaftlichem Interesse wegen ihrer möglichen Verknüpfung mit biologischen Vorgängen, die zur Gewinnung von natürlichen optisch aktiven Makromolekülen führen und die eventuell eine Interpretation von Vorgängen die mit dem Ursprung des Lebens zusammenhängen ermöglichen könnten.

G. Natta