

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

Giulio Natta

CENTRO NAZIONALE
DI CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE

Relazione sull'attività scientifica nel biennio
1963-64 e 1964-65

1. Premesse sulla struttura e sulle attività del Centro	pag. 1
2. Relazione sulle attività di ricerca del Centro	" 8
3. Elenco dei lavori pubblicati e accettati per la pubblicazione	" 88
4. Partecipazioni a Congressi	" 142
5. Seminari e attività culturali	" 158

.=. =. =.

CENTRO NAZIONALE
DI CHIMICA DELLE MACROMOLECOLE

ATTIVITA' SCIENTIFICA NEL BIENNIO 1963-64 e 1964-65

Giulio Natta
Professore Ordinario di Chimica Industriale - Politecnico di Milano.
Presidente del Consiglio Direttivo - Centro Naz. di Chimica delle
Macromolecole (CNR).

1. PREMESSE SULLA STRUTTURA E SULLE ATTIVITA' DEL CENTRO

1.1. Articolazione e Organizzazione

La presente relazione si riferisce al secondo biennio di funzionamento del Centro e segue la relazione sul primo biennio pubblicata nei Quaderni de "La Ricerca Scientifica" del 1964.

Il Centro, al giugno 1965, era articolato in sette Sezioni, finanziava un Gruppo di Ricerca presso la Università di Padova sotto la guida del Prof. Ernesto Scofone e dava un contributo per la ricerca al Prof. Enzo Ferroni dell' Università di Cagliari e al Prof. Riccardo Passerini dell' Università di Catania.

La direzione delle Sezioni è affidata al Prof. Giulio Natta per la Sezione I (Milano), al Prof. Guido Saini per la Sezione II (Torino), al Prof. Alfonso Liquori per la Sezione III (Napoli), al Prof. Piero Pino per la Sezione IV (Pisa), al Prof. Corrado Rossi per la Sezione V (Genova), al Prof. Mario Baccaredda per la Sezione VI (Pisa), al Prof. Paolo Corradini per la Sezione VII (Napoli).

L'attività del Centro è proposta e discussa da un Consiglio Direttivo Scientifico di cui fanno parte i Direttori delle Sezioni, presieduto dal Prof. G. Natta. Il coordinamento organizzativo del Centro è stato affidato dal Consiglio Direttivo, dalla fondazione del Centro stesso, al Prof. Ferdinando Danusso, presente per l'attività di ricerca nella Sezione I (Milano).

All'inizio del biennio era in attività presso la Università di Padova la Sezione VIII, sotto la direzione del Prof. Silvio Bezzi. Questi è deceduto il 22.4.1964. Dal successivo 1° luglio 1964 la Sezione VIII è stata trasformata in un Gruppo di ricerca, sotto la guida del Prof. Ernesto Scoffone.

1.2 - Personale di ricerca

Il personale di ricerca del Centro appartiene ad un organico comprendente un totale di 80 posti a contratto. La ricerca di questo è condotta sotto la guida o con la collaborazione del personale degli Istituti universitari presso i quali si svolge l'attività del Centro.

Nell'attività di ricerca sono inserite anche borse di studio, conferite sui fondi di funzionamento, attraverso le quali viene impartito un addestramento alla ricerca, di regola biennale.

La ricerca del Centro è effettuata con i fondi di funzionamento di cui esso è dotato, con apparecchiature da questo inventariate e in qualche caso acquistate con dotazioni speciali, e infine utilizzando l'apporto intellettuale, di mezzi e di attrezzature degli Istituti universitari

presso i cui laboratori si svolge l'attività.

Il quadro del personale a contratto, allo scadere del biennio cui si riferisce la presente relazione, è indicato nella Tabella I/a.

Alla stessa data era pendente una richiesta di 48 nuovi posti a contratto, giustificata dal fatto che praticamente nessuna variazione, e in particolare nessun aumento, è avvenuto nei posti a contratto dal 1° luglio 1962, mentre l'attività di ricerca del Centro è costantemente aumentata.

Nella Tabella I/b vi sono i nominativi delle borse di studio presenti al termine del biennio.

Nelle successive Tabelle II/a e II/b sono elencati tutti i nominativi del personale di ricerca e delle borse di studio che hanno prestato la loro attività in periodi diversi del biennio.

TABELLA I/aSituazione del personale a contratto in attività
al termine del biennio (30.6.65)

Sezione	Cognome e Nome	Qualifica attuale	In servizio dal
I - Milano	1. ZERBI Prof. Giuseppe	Ricercatore qual.	1.9.63
	2. COLOMBO Dr. Arturo	Ricercatore agg.	1.9.62
	3. GUSSONI Dr. Mariangela	" "	1.11.62
	4. IMMIRZI Dr. Attilio	" "	1.7.62
	5. MARINANGELI Dr. Angelo	" "	10.10.63
	6. SEGRE Dr. Anna Laura	" "	1.7.62
	7. TETTAMANTI CASAGRANDE Dr. Giulia	" "	1.12.61
	8. AUDISIO Dr. Guido	Aspirante ricerc.	1.6.65
	9. MASINI Dr. Italia	" "	1.2.63
	10. PERONACI MOSTARDINI Dr. Elena	" "	1.7.62
	11. CABASSI Franco	V. Aiut. Laborat.	1.9.63
	12. ODDO Nino	" "	1.9.63
	13. SIGNORINI Roberto	" "	1.9.63
II - Torino	1. CASORATI Dr. Ernesto	Ricercatore	16.6.62
	2. PEGONE Dr. Giuseppe	"	1.11.61
	3. PRIOLA Dr. Aldo	"	1.11.61
	4. ABATE DAGA Giancarlo	Aiutante Labor.	1.11.61
	5. PENNAZIO Sergio	" "	1.12.62
III - Napoli	1. PISPISA Dr. Basilio	Ricercatore qual.	1.3.62
	2. D'ALAGNI Dr. Maria	Ricercatore	1.7.62
	3. ANZUINO Dr. Giuseppe	Ricercatore agg.	1.7.62
	4. COIRO Dr. Vincenza Maria	" "	1.7.62
	5. COSTANTINO Dr. Lucia	" "	1.7.62
	6. PULITI Dr. Raffaella	" "	1.7.62
	7. SAVINO Dr. Maria	" "	1.7.62

./.

(segue TABELLA I/a)

	8.	MAZZARELLA	Dr.	Lelio	Ricercatore agg.	-	1.1.64
	9.	RANDACCIO	Dr.	Lucio	Aspirante ricerc.		1.11.64
	10.	CUCINOTTA		Grazia	Tecnico di labor.		1.12.61
	11.	PESCARA		Massimo	"	"	1.7.62
	12.	SEPE		Luciana	"	"	1.2.62
IV - Pisa	1.	LAZZARONI	Dr.	Raffaello	Ricercatore		1.7.62
	2.	PUCCI	Dr.	Sergio	"		1.7.62
	3.	SALVADORI	Dr.	Piero	"		1.12.61
	4.	MONTAGNOLI	Dr.	Giorgio	Ricercatore agg.		1.9.62
	5.	FREDIANI		Piero	V.Aiut.Laborat.		1.11.63
	6.	DEL CORSO		Anna Maria	All. Aiut. Labor.		1.7.62
	7.	BARBERINI		Carlo	Tecnico di Labor.		1.11.63
V - Genova	1.	PATRONE	Dr.	Eligio	Ricercatore agg.		1.9.62
	2.	FERRO	Dr.	Dino Romano	Aspir. Ricercatore		1.6.64
	3.	RUSSO	Dr.	Saverio	"	"	1.12.64
	4.	BONTA'		Giorgio	V.Aiut.Laboratorio		1.12.62
	5.	BIAGINI		Emilio	"	"	1.11.61
	6.	MORANDO		Vittorio	"	"	1.12.62
	7.	PONGILUPPI		Franco	Tecnico aggiunto		1.7.63
VI - Pisa	1.	ANDRUZZI	Dr.	Fulvio	Ricercatore		1.10.61
	2.	DE PETRIS	Dr.	Silvano	Ricercatore agg.		1.11.62
	3.	MASETTI	Dr. Ing.	Giorgio	"	"	1.11.63
	4.	BATTAGLIA	Dr. Ing.	Romano	"	"	1.7.62
	5.	TRICOLI		Mario	V.Aiut.Laboratorio		1.7.62
	6.	BRONZETTI		Giorgio	"	"	1.11.63
	7.	TURCHI		Gino	"	"	1.11.63
	8.	GERVASI	Piergiovanni		"	"	1.11.63
	9.	PESCIA		Aldo	"	"	1.11.63
	10.	PALLA		Maurizio	Allievo tecnico		1.7.64
	* Il Sig. Tricoli è in servizio militare e temporaneamente sostituito da						
		PEPI		Mario	All. aiut. Laborat.		1.6.65

(segue TABELLA I/a)

VII - Napoli	1.	DIANA	Dr. Gius. Natalia	Ricercatore agg.	1.7.62
	2.	PALUMBO	Dr. Rosario	" "	1.7.62
	3.	NETO	Dr. Natale	" "	1.7.62
	4.	MUSCO	Dr. Alfredo	Aspir. Ricercatore	1.12.62
	5.	BOTTA	Alfonso	V. Aiut. Laboratorio	1.12.62
	6.	LANZETTA	Nunzio	All. Aiut. Laborat.	13.12.64
	7.	HERMANN	Aurea	Tecnico agg. labor.	1.7.62
Gruppo Padova	1.	GIORMANI	Dr. Virgilio	Ricercatore	1.11.61
	2.	COJAZZI	Dr. Gianna	Ricercatore agg.	1.4.62
	3.	BOMBIERI	Dr. Gabriella	" "	1.4.62
	4.	DI BELLO	Dr. Carlo	" "	1.4.62
	5.	MARCHIORI	Dr. Fernando	" "	1.7.62
	6.	MARZOTTO	Dr. Armando	" "	1.4.62
	7.	VALLE	Dr. Giovanni	" "	1.7.62
	8.	LUCCHIARI	Adriana	V. Aiut. Laboratorio	1.7.62
	9.	OSS-BIER	Silvia	" "	1.7.63
	10.	CORRADO	Giovanni	Tecnico	1.1.63
	11.	ANSELMI	Ugo	Tecnico agg.	1.7.62
	12.	BUSO	Orfeo	" "	1.11.61
	13.	CAVAGGION	Franco	" "	1.11.63
	14.	DE ZUANE	Franca	" "	1.4.63
	15.	MAGNABOSCO	Milena	" "	1.6.63
	16.	MORETTO	Vittorio	" "	1.1.63
	17.	SALMASO	Roberto	" "	1.1.63
	18.	SILVESTRI	Gianpaolo	" "	1.7.62

TABELLA I/bSituazione delle Borse di Addestramento alla Ricerca
in attività al termine del biennio (30.6.65)

Sezione	Cognome e Nome	dal	
I - Milano	1. BERETTA	Dr. Paolo	1.10.64
	2. CAZZOLA	Dr. Claudio	1.11.64
	3. CENTOLA	Dr. Paolo	1.6.65
	4. CORTILI	Dr. Gabriele	1.4.64
	5. DI CORATO	Dr. Antonio	1.12.64
	6. FALBRO	Dr. Domenico	1.11.64
	7. FONTANA	Dr. Vincenzo	1.5.64
	8. GIONGO	Dr. Matteo Giuseppe	1.2.65
	9. PISERI	Dr. Luigi	1.11.64
	10. PITTA'	Dr. Antonino	1.12.64
	11. ROSSI	Dr. Umberto	1.4.64
	12. SURICO	Dr. Agostino	1.9.64
	13. TORTI	Dr. Ernesto	1.2.64
	14. VITULLI	Dr. Giovanni	1.1.65
IV - Pisa	1. LESSI	Carlo	1.2.65
V - Genova	1. VIGO	Dr. Fernando	1.1.64
	2. TORTURRO	Dr. Antonio	1.2.64
	3. CROCE	Dr. Renato	1.2.65

TABELLA II/a

Altro personale del C.N.R. a contratto che ha svolto
attività di ricerca in periodi diversi del biennio

Sezione	Cognome	e Nome	Qualifica	in servizio	
				dal	al
I - Milano	COLLINA	Amilcare	All.aiut.lab.	1.7.62	1.9.63
	FERRUTI	Dr.Paolo	Ricerc. agg.	1.11.61	31.5.65
	GATTI	Dr.Giuseppe	" "	1.1.62	31.8.63
III - Napoli	MARCHESE	Dr.Bernardo	Ricercatore	1.11.60	1.11.63
	QUADRIFOGLIO	Dr.Franco	Ricerc.agg.	1.7.62	17.1.65
V - Genova	LO GIUDICE	Dr.Mario	Aspir.ricerc.	1.9.62	31.1.64
	CASTELLO	Dr.Gianrico	" "	1.12.63	30.9.64
	TEALDO	Dr.Giancarlo	" "	1.2.62	31.11.64
	LICENZIATO	Annunziato	V.Aiut.Labor.	1.9.63	31.12.63
	BRIGHETTI	Sergio	" "	1.2.64	1.2.65
VI - Pisa	PIZZIRANI	Ing.Giovanna	Ricerc. agg.	1.7.62	30.6.63
	FROSINI	Dr.Vittorio	" "	1.7.62	30.6.63
	GIORGINI	Dr.Marilena	" "	1.7.62	1.11.62
	MASETTI	Giorgio	All.Aiut.Lab.	1.7.62	30.6.63
	LEONE	Luigi	" " "	1.10.61	30.6.63
	WUILLERMIN	G.Franco	" " "	1.7.62	30.6.63
	MORELLI	Ferdinando	" " "	1.7.62	30.6.63
	GENOVALE	Grazia	All.Tecn.Lab.	1.11.63	30.6.64
VII - Napoli	SIRIGU	Dr.Augusto Salv.	V.Aiut.Lab.	1.12.63	15.12.64

TABELLA II/b

Altre Borse di Addestramento alla Ricerca che hanno
svolto attività in periodi diversi del biennio

Sezione	Cognome e Nome	dal	al	
I - Milano	1. AUDISIO	Dr. Guido	1.12.63	31.5.65
	2. BIANCHI	Dr. Maria Pia	1.11.63	30.4.64
	3. CASTELLANI	Dr. Laura	1.7.62	31.3.64
	4. COLOMBO	Dr. Paolo	1.11.63	3.7.64
	5. CREMONESI	Dr. Pietro	1.5.63	30.4.65
	6. D'ANGELO	Dr. Rina	1.10.62	30.9.63
	7. FERRANTE	Dr. Carlo	1.1.63	31.8.63
	8. GALLAZZI	Dr. M. Carla	1.10.62	30.9.63
	9. GAMBELLI	Dr. Gilberto	1.4.63	31.3.64
	10. MARABELLI	Dr. Cisella	1.10.62	31.10.64
	11. MARIOTTI	Dr. Cesare	1.11.62	30.7.64
	12. PEDERSINI	Dr. Lorenzo	15.11.63	31.10.64
	13. PERUZZO	Dr. G. Franco	1.12.63	30.4.65
	14. SOVARZI	Dr. Giovanna	1.3.64	28.2.65
V - Genova	1. HERMANS	Dr. Jan	1.11.63	31.10.64
VI - Pisa	1. CIARDELLI	Fabio	1.10.61	30.6.64
	2. PALLA	Maurizio	16.10.61	30.6.64
Gruppo Padova	1. BORDIGNON	Dr. Emilio	1.9.63	30.8.64
	2. CARLI	Dr. Luisa	1.7.63	30.6.64
	3. COLETTI	Dr. Maria Ant.	1.11.63	30.6.64
	4. MENEGUS	Dr. Faustino	1.7.63	31.12.63
	5. GOTTARDO	Luciano	1.8.63	30.6.64
	6. LION	Sonia	1.7.63	30.6.64
	7. MENCINI	Adriano	1.7.63	30.6.64
	8. PAVAN	Roberto	1.7.63	30.6.64
	9. QUARINI	Franco	1.7.63	1.8.63
	10. VETTORE	Sandra	1.7.63	30.6.64
	11. ZORZI	Maria Luisa	1.7.63	30.6.64

1.3 - Finanziamento

Le dotazioni per funzionamento ordinario del Centro sono state di 151 ML per il 1963-64, complessivamente di 162 ML per il secondo semestre 1964 e di 200 ML per l'anno finanziario (solare) 1965. Al Centro sono stati pure concessi: un'assegnazione per speciali programmi di ricerca di 13 ML e un'assegnazione per apparecchiature scientifiche di 80 ML nel secondo semestre 1964, e successivamente un contributo per acquisto di apparecchiature di 30 ML nell'anno solare 1965.

La dotazione di funzionamento del Centro, espressa in ML/anno, è stata così di : 151 per il primo esercizio finanziario; 324 per il secondo ed è diminuita a 200 per il terzo, in relazione a difficoltà di bilancio del C.N.R.

Le sopra indicate dotazioni per il funzionamento non comprendono le spese per il personale a contratto, assolte con fondi diversi nell'ambito del C.N.R.

1.4 - Attività di ricerca

L'attività del Centro ha avuto, nel secondo biennio di esistenza di questo, un forte incremento rispetto a quella del primo biennio. Il lavoro si è svolto secondo le linee tracciate dal Consiglio Direttivo Scientifico, che ha complessivamente tenuto nove riunioni, e in base all'orientamento acquisito in due Convegni delle Sezioni tenuti a Varenna (Villa Monastero) dal 30 settembre al 5 ottobre 1963 e dal 28 settembre al 2 ottobre 1964.

Ad essi hanno partecipato i ricercatori del Centro, oltre a docenti ed assistenti degli Istituti universitari che collaborano alle ricerche del Centro. In totale, hanno partecipato 80 studiosi al primo convegno e 105 al secondo.

Il primo Convegno è stato articolato in 61 comunicazioni brevi nelle quali numerosi ricercatori appartenenti alle varie Sezioni hanno illustrato argomenti di singole ricerche, scelte tra quelle di più recente acquisizione. Il secondo Convegno è stato invece organizzato in 20 seminari, che hanno illustrato in dettaglio alcuni dei più grossi argomenti di ricerca del Centro. Entrambi i modi di tenere il Convegno hanno avuto successo ed hanno permesso di maggiormente rilevare e puntualizzare l'opportunità delle ricerche scelte nel quadro del programma generale del Centro.

Oltre che dal puro lavoro di ricerca di cui è ampiamente riferito ai capitoli 2 e 3 di questa relazione, la attività del Centro è consistita anche in partecipazioni a Congressi con conferenze e con comunicazioni diverse, nell'organizzazione di seminari presso le varie Sezioni o durante i Convegni di queste, e infine in attività culturali varie, consistenti nell'organizzazione di convegni e congressi, in scambi diversi tra le Sezioni, in visite di laboratori esteri, in inviti a delegazioni straniere e visite di queste al Centro e così via, come è riferito ai capitoli 4 e 5 di questa relazione.

1.5 - Programma generale di ricerca

Il programma generale di ricerca per il Centro, discusso annualmente dal Consiglio Direttivo Scientifico, è rimasto essenzialmente invariato nei capitoli di ricerca principali rispetto a quello del primo biennio di funzionamento, ma è stato ogni volta aggiornato nei singoli argomenti di ricerca.

Una modifica importante si è man mano introdotta in relazione all'evoluzione dell'attività di alcune delle Sezioni: diversi studi su polimeri naturali o sintetici di particolare interesse biologico si sono sviluppati in modo tale da far rientrare decisamente lo studio dei biopolimeri negli scopi e negli interessi generali del Centro.

Per il biennio di cui alla presente relazione, il programma generale di ricerca è stato formulato secondo le seguenti linee principali:

- 1) Studio dei processi di sintesi di macromolecole, con particolare riguardo alla polimerizzazione stereospecifica di monomeri diversi, alla sintesi di polimeri otticamente attivi, allo studio di catalizzatori di polimerizzazione di tipo metallorganico, alla sintesi di polimeri con funzionalità chimiche speciali, alla ciclopolymerizzazione ed a polimerizzazioni per azione di radiazioni di alta energia.
- 2) Studio di trasformazioni chimiche di macromolecole, con particolare riguardo a reazioni di innesto ed a modifiche di polimeri sotto l'azione di radiazioni di alta e-

nergia.

- 3) Studio della struttura e delle proprietà di sostanze macromolecolari, con particolare riguardo alla struttura e alla caratterizzazione dei polimeri cristallini, alla conformazione macromolecolare regolare o disordinata, alle principali proprietà fisiche e applicative di polimeri amorfi e cristallini, alle proprietà termodinamiche e conformazionali dei polimeri in soluzione e all'affinamento di metodi diversi di caratterizzazioni, in particolare quelli spettroscopici.
- 4) Sintesi e proprietà di polimeri di interesse biologico, con particolare riguardo allo studio di metodologie per la determinazione della struttura principale di proteine, alla sintesi di polipeptidi, ad indagini chimico-fisiche su poli- α -amminoacidi ed allo studio di polimeri sintetici farmacologicamente attivi.

L'illustrazione dettagliata dei risultati delle ricerche secondo il programma delineato è contenuto nel capitolo 2 della presente relazione, seguito dal capitolo 3, che riporta l'elenco di tutti i lavori pubblicati nel biennio od accettati per la pubblicazione al termine di esso.

2 - Relazione sulle attività di ricerca del Centro

2.1 - PROCESSI DI SINTESI DI MACROMOLECOLE

2.1.1 - Polimerizzazione stereospecifica di monomeri diversi

Un insieme di lavori sul meccanismo della polimerizzazione stereospecifica sono stati effettuati presso la Sezione I e riguardano la formazione di polimeri isotattici, sindiotattici, politattici, cistattici o trans-tattici.

Studi dettagliati sono stati fatti, a completamento di precedenti lavori, sulla formazione di polipropilene sindiotattico a bassa temperatura ad opera di catalizzatori apparentemente omogenei, ottenuti dalla reazione di composti di vanadio con alluminio dialchilmonocloruro e basi di Lewis. La stereoregolarità del polimero dipende dal tipo di gruppo alchilico R introdotto nel composto dell'Al, dal rapporto molare Al/V e V/base e dalla durata della polimerizzazione. La migliore stereoregolarità sindiotattica si è avuta con le più basse temperature, con gruppi R voluminosi, con Al/V \cong 5, V/base \cong 1 e per brevi tempi di polimerizzazione. La velocità di polimerizzazione, relativamente bassa, decresce all'aumentare del volume di R e dipende dal rapporto Al/V. Il meccanismo appare essere anionico coordinato ed il complesso catalitico sembra dover contenere VCl_2R e un cloruro di alluminio alchile.

Mediante misure di risonanza elettronica paramagnetica (EPR) sui sistemi catalitici a base di vanadio, usati in questi studi, si è potuto dimostrare che nel complesso catalitico il vanadio ha valenza 3.

Studi dettagliati sono stati fatti anche sulla polimerizzazione di propilene a polimero isotattico con catalizzatore ottenuto da $TiCl_3$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ e basi di Lewis. Tutti i sistemi preparati con basi sufficientemente deboli sono attivi nella polimerizzazione; quelli preparati con basi forti lo sono solo a rapporti base/Al minori dell'unità. La stereospecificità è uguale a quella di un corrispondente sistema catalitico preparato in assenza di basi; ma impiegando un opportuno monoalogenuro di Al alchile. I risultati confermano l'interpretazione che l'aluminio monoalchilidialogenuro è almeno in parte dismutato dalla base di Lewis, con formazione di dialchilmonoalogenuro non complessato. Quest'ultimo è l'effettivo cocatalizzatore metallorganico anche nel caso dei sistemi preparati a partire da dialogenuri di Al alchile. Questo comportamento appare confermato anche dal decorso di altre polimerizzazioni di propilene e di butadiene con sistemi catalitici di tipo similare.

In un successivo lavoro vengono paragonati i poteri riducenti di alcuni composti metallorganici ed il loro comportamento nella preparazione di sistemi catalitici eterogenei a base di VCl_3 cristallino, specifici nella polimerizzazione del propilene a polimero isotattico. I fatti osservati non sono interpretabili ammettendo che la formazione dei centri attivi consista unicamente in una alchilazione superficiale dell'alogenuro di metallo di transizione, in quanto non esiste una correlazione caratteristica tra potere riducente e attività catalitica.

Altri lavori della Sezione I riguardano la poli-

merizzazione di ciclolefine a polimeri tattici mediante particolari catalizzatori. Con ciclobutene, usando RhCl_3 in acqua addizionata di dodecilsolfonato, è stato ottenuto un polimero con struttura di poli-ciclobutilenamero-2, altamente eritrodiisotattico. Nonostante la presenza dell'acqua, l'ipotesi più probabile è ancora quella di un meccanismo di polimerizzazione anionica coordinata, nel quale l'inserzione del monomero, previa coordinazione al metallo, avverrebbe su un legame metallo-carbonio particolarmente resistente al mezzo contenente idrogeno attivo.

Risultati significativi sono stati ottenuti con alcune ciclolefine e con butadiene, usando π -allyl-nichel-bromuro come catalizzatore. Essi contribuiscono a chiarire i rapporti tra i catalizzatori del tipo Ziegler, agenti in ambiente anidro, ed alcuni catalizzatori stereospecifici a base di cloruri di Ru, Rh, Os, Ir, agenti in ambiente acquoso od alcolico, trovati in tempi molto recenti. Il butadiene dà polimero altamente transtattico a basso peso molecolare; ciclobutene e norbornene danno pure polimeri a basso peso molecolare, costituiti da unità cicliche. È ulteriormente accertata la possibilità che il meccanismo sia di tipo anionico coordinato, con la formazione di complessi metallorganici stabili in ambienti ossidrilati. Derivati allylici di metalli dell'8° Gruppo sono in questo senso più stabili di corrispondenti derivati alchilici o arilici.

Particolarmente studiata è stata anche la polimerizzazione di ciclobutene e 3-metil-ciclobutene con catalizzatore a base di RuCl_3 in solventi protici polari. In

questo caso si ha una polimerizzazione sempre stereospecifica, ma che procede con apertura dell'anello monomero. Si ottiene così, rispettivamente, polibutadiene e polipentadiene. Nel 3-metil-ciclobutene l'apertura dell'anello ed il concatenamento sono chiaramente in 1-4. L'analisi di gruppi terminali nei corrispondenti polimeri consente anche deduzioni sul meccanismo e sul tipo di reazioni elementari della polimerizzazione. Da tutti i risultati può essere dedotta una scala di crescente attività di catalizzatori con metalli di transizione nell'aprire l'anello monomero di ciclolefine: Cr, V, Mo, Ti, per catalizzatori tipo Ziegler e Ni, Rh, Ru, per catalizzatori agenti in solventi protici.

Ricerche sistematiche sono state fatte inoltre sulla polimerizzazione stereospecifica di dieni.

La polimerizzazione di butadiene a polimero cis tattico con noti catalizzatori solubili a base di cobalto è stata controllata nel suo meccanismo mediante interruzione della reazione con alcoli marcati con C^{14} oppure con tritio sull'ossidrile. Esaminando i prodotti si è potuto confermare che la polimerizzazione si svolge per accrescimento di un anione ed è perciò da considerare anionica, contro l'opinione e i risultati di alcuni altri Autori. Una valutazione quantitativa del numero di centri attivi per questa via è invece risultata ancora problematica.

La polimerizzazione con catalizzatori omogenei ottenuti da alluminio alchili e titanio alcossidi è stata applicata a diversi monomeri dienici. L'1,3-pentadiene, sia cis che trans, dà in ogni caso polimeri prevalentemen

to cistattici. Questa struttura è stata trovata mediante esame ai raggi X di frazioni cristalline separate per estrazione con solventi. Il butadiene dà invece polimeri prevalentemente a concatenamento 1-2 e l'isoprene a concatenamento 3-4. Nel primo caso, per frazionamento di polimeri cristallini è stata isolata una struttura sindiotattica, mentre nel secondo caso i polimeri risultavano amorfi. La stereospecificità della sintesi dipende perciò fondamentalmente anche dalla struttura del monomero.

Poli-1,3-pentadiene trans-iso-tattico, cioè di tattico, prima ottenuto solo con catalizzatori eterogenei, è stato ottenuto anche con litio alchili dal monomero cis. Il meccanismo di questa polimerizzazione è stato discusso anche nelle sue analogie con altre polimerizzazioni da litio alchili note.

Nel contempo è stato effettuato anche lo studio della polimerizzazione con catalizzatori eterogenei da alluminio alchili e vanadio tricloruro di una serie di dieni del tipo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$, con R alchilico, anche ramificato. Sono presentati i risultati di analisi ai raggi X ed IR dei polimeri ottenuti, nei quali è stata riconosciuta presente la trans-iso-ditassia.

Una discussione dettagliata del meccanismo di polimerizzazione dell' 1,3-pentadiene a polimeri cis-iso-tattici o cis-sindio-tattici è pure stata effettuata, tenendo presente la natura del legame tra catalizzatore e catena polimerica crescente, il modo di coordinazione del monomero al centro catalitico e gli schemi possibili di polimerizzazione.

Poli-1,3-pentadiene sindiotattico, a concatenamento 1-2, è stato ottenuto, infine, dal monomero trans usando catalizzatori preparati da alluminio dietilmonocloruro e cobalto triacetilacetato. Sono discussi effetti del solvente, alifatico od aromatico, e la cristallinità del polimero, esaminata ai raggi X ed all' I.R.

Copolimerizzazioni di butadiene con etilene, condotte a bassa temperatura (es. -25°C) con catalizzatori preparati a -78°C per reazione di composti di vanadio con composti metallorganici dell'alluminio e quindi trattati con basi deboli di Lewis, hanno dato prodotti cristallizzabili. Studiando questi, è stato possibile l'isolamento di un copolimero a struttura regolare alternante unità etileniche con unità trans-butadieniche, che è stato caratterizzato ai raggi X, all' I.R. e con tecniche radiochimiche.

Uno studio sistematico di polimerizzazione stereospecifica è stato fatto con monomeri appartenenti alla serie omologa od isologa degli α -alchil-acrilonitrili (Alchile-metile, etile, n-propile, isopropile). La maggiore stereospecificità è stata osservata con catalisi di composti metallorganici di litio, berillio e magnesio; si sono ottenuti polimeri cristallini, che sono stati caratterizzati in alcune loro proprietà fisiche. La polimerizzazione si svolge in fase omogenea ed è di meccanismo anionico coordinato. La coordinazione del monomero ha potuto essere dimostrata attraverso esperienze di vario tipo, tra cui l'influenza esercitata da basi di Lewis. Alcune difficoltà nell'ottenimento di spettri di fibra non hanno permesso per il momento la determinazione del tipo di tassa realizzata nei polimeri di questa serie.

Sempre nella Sezione I è stato infine ottenuto un nuovo polimero tritattico cristallino dall'estere di-isopropilico dell'acido trans-trans-muconico, mediante polimerizzazione con litio butile in toluolo a bassa temperatura (es. -40°C). L'esame I.R. rivela la natura trans-tattica della catena principale. Lo spettro di fibra dà un periodo d'identità di $9,70 \text{ \AA}$, comprendente due unità monomeriche. La più probabile configurazione relativa dei due atomi di carbonio disostituiti in catena appare essere la eritro, ma resta incerta l'attribuzione isotattica o sindiotattica alla loro successione. Considerazioni di varia natura orienterebbero con maggiore probabilità su di una struttura eritro-disindiotattica.

Sull'argomento del meccanismo della polimerizzazione stereospecifica vertono pure alcuni lavori compiuti, nella prima parte del biennio, presso la Sezione II.

Presso questa, lo studio del decorso delle reazioni di formazione di polietilidene amorfo e cristallino dalla decomposizione, catalizzata da cloruro aurico, del diazoetano in soluzione eterica, ha permesso di stabilire che la velocità di formazione del polimero amorfo e di quello cristallino è proporzionale alla prima potenza della concentrazione del catalizzatore ed indipendente dalla concentrazione del diazoetano. Energie apparenti di attivazione di 12 ed 8 kcal/mole sono state calcolate per i processi di formazione rispettivamente del polietilidene amorfo e di quello cristallino. Il grado di polimerizzazione del polietilidene amorfo ottenuto dalla decomposizione del diazoetano in etere etilico catalizzata dal clo

ruro aurico aumenta con il diminuire sia della temperatura di reazione che della concentrazione della soluzione di diazocetano.

L'insieme di questi risultati sembra indicare la presenza di due differenti processi, catalizzati dall'oro, che hanno luogo contemporaneamente e con lo stesso andamento cinetico, portanti alla contemporanea formazione di due prodotti polimerici, uno dei quali possiede una disposizione stereoregolare dei sostituenti lungo la catena. La minor energia apparente di attivazione farebbe inoltre pensare che la formazione del prodotto cristallino abbia luogo attraverso l'addizione di frammenti etilidenici adsorbiti su siti contigui del catalizzatore.

Presso la Sezione III è stata studiata la polimerizzazione stereospecifica di monomeri vinilici usando come catalizzatori, a 30°C, alcuni ossidi misti di metalli di transizione, quali l'ossido 1:9-nichel-molibdeno e l'ossido 1:9-manganese-molibdeno. Alcune ricerche sono anche state parallelamente fatte sull'attività nel disproporzionamento e nella deidrogenazione degli stessi catalizzatori. Questi catalizzatori hanno mostrato in tutte le reazioni una più alta selettività catalitica di quella dell'ossido di molibdeno, sebbene sia stato accertato che i tre ossidi hanno una struttura ai raggi X quasi identica. Nel caso della polimerizzazione di monomeri vinilici, è stata studiata l'influenza delle condizioni di reazione e dell'acidità protonica superficiale di questi catalizzatori sulla formazione di polimero stereoregolare. E' stato così possibile mettere in evidenza, in accordo con i ri-

sultati cinetici, la presenza di due processi competitivi. Uno, che porta a polimero atattico, sembra avvenire in fase omogenea catalizzata dal trasferimento di protoni dal catalizzatore al monomero in soluzione, l'altro che porta a polimero stereoregolare, con una velocità molto più bassa della prima, sembra aver luogo sulla superficie del catalizzatore. Usando invece, nelle stesse condizioni sperimentali, ossido di molibdeno si ottiene soltanto polimero atattico. Misure fisiche sulle proprietà elettriche superficiali di questo tipo di catalizzatore e dell'ossido di molibdeno hanno mostrato che gli ossidi 1:9 hanno caratteristiche elettroniche molto diverse da quelle dell'ossido di molibdeno. I primi infatti, sia ad alta sia a bassa temperatura, sono caratterizzati da una conducibilità "positiva" in aria mentre il secondo ha un comportamento tipo-n. Le proprietà "accettrici" degli ossidi 1:9 sono quindi maggiori di quelle dell'ossido di molibdeno. Ciò implica una diversa affinità del monomero per la superficie dei catalizzatori nello stadio di chemiadsorbimento e può spiegare la mancanza di stereoselettività dell'ossido di molibdeno.

2.1.2 - Polimeri otticamente attivi

a) Sintesi asimmetrica di macromolecole

La polimerizzazione stereospecifica con effetto asimmetrico, cioè intesa a preparare da monomeri non otticamente attivi polimeri stereoregolari contenenti atomi di carbonio asimmetrico come stereocentri ed effettuata in modo che i centri catalitici determinino nel polimero una

prevalenza di una delle due configurazioni steriche possibili degli atomi asimmetrici, è stata ulteriormente studiata nella Sezione I.

Particolare attenzione è stata posta alla sintesi di polibenzofurani otticamente attivi ottenuta con catalizzatori di polimerizzazione cationica complessati con basi di Lewis otticamente attive. In precedenti polimerizzazioni di questo tipo si era osservato che, operando a bassa concentrazione di monomero, il polimero formato all'inizio della polimerizzazione presenta un'attività ottica inferiore a quella del polimero formato successivamente, che dopo un certo avanzamento della reazione tende a assumere un valore massimo. Poichè il fenomeno poteva essere interpretato come una sintesi asimmetrica autocatalitica, lo studio è stato approfondito in questa direzione, anche in vista delle notevoli analogie con processi di sintesi biologica d'importanza primaria.

Prove effettuate in condizioni che differivano solo per l'assenza o la presenza di polimero preformato e per il segno ottico di questo hanno effettivamente dimostrato che la presenza di polimero provoca la formazione di nuovo polimero dotato di elevata attività ottica. L'effetto non dipende nè dal segno, nè dall'attività ottica del polimero preesistente, dipendendo queste proprietà solo dal tipo di catalizzatore e del complessante per esso usato, mentre la rotazione ottica è assai elevata già a basse conversioni ed è sostanzialmente la stessa nei vari casi esaminati, avvicinandosi probabilmente alla massima ottenibile dal polibenzofurano. Si è concluso che il fenomeno autocatalitico non sarebbe da ascrivere ad un effet-

to induttivo asimmetrico diretto, ma ad un effetto di esaltazione dell'azione sterica specifica della base asimmetrica complessante il catalizzatore (la più usata: fenilalanina). Si può pensare che il polibenzofurano stesso si comporti da base di Lewis nei confronti del catalizzatore e che possa quindi fissare molecole di questo non legate o debolmente legate al complessante introdotto, neutralizzando la residua attività catalitica non induttiva. Prove di velocità di reazione confermano questa conclusione, essendosi notata una minor velocità globale in presenza di polimero preformato.

Un nuovo polimero otticamente attivo, costituito da poli-1,3-pentadiene cistattico, è stato ottenuto, sempre presso la Sezione I, mediante un catalizzatore preparato per azione di alluminio trietile su (-)tetramentossido di titanio. Polimeri non otticamente attivi (seppure debolmente attivi nei più bassi pesi molecolari) furono invece ottenuti con catalizzatore da (+)tri(2-metilbutil) alluminio e tetrabutossido di titanio.

Il fatto che l'attività ottica si abbia nel polimero solo quando i gruppi asimmetrici del catalizzatore sono legati al titanio è segno evidente che i siti attivi del catalizzatore stereospecifico contengono titanio e che quest'ultimo è responsabile o dell'accrescimento della catena od almeno della coordinazione preventiva del monomero al catalizzatore, con effetto selettivo nel modo di apertura e nella presentazione del doppio legame.

Un interessante caso di asimmetria di atomo di carbonio, appartenente ad una struttura macromolecolare, che fa eccezione all'usuale definizione di atomo di carbo

nio asimmetrico, è stato discusso nella Sezione I. Nel poli-
benzofurano, infatti, vi sono, concatenati, atomi di car-
bonio che si presentano identici, se esaminati in sè, ma
risultano differenti, se esaminati in rapporto ad altri
atomi vicini. Nel caso in questione le proprietà di simme-
tria sono cioè risultate dipendenti non dal sostituente
dell' atomo, ma dal modo con cui il sostituente è legato
all'atomo. L'asimmetria può quindi insorgere anche quando
si hanno due sostituenti uguali, ma è diverso il tipo di
legame che lega questi all'atomo centrale.

Ulteriori studi teorici sulla stereochemica di
composti macromolecolari hanno portato infine all'istitu-
zione ed allo studio di sistemi modello di particolare u-
tilità. Così, interessanti analogie esistono tra compo-
sti ciclici e catene polimeriche lineari. Considerazioni
stereochemiche sviluppate in questo senso portano a rico-
noscere nuovi aspetti per la sistematica classificazione
dei due tipi di composti, al punto da poter predire nuove
strutture asimmetriche finora insospettate. Il concetto di
"centri diasterici" è stato così introdotto, insieme alla
definizione di "centri asimmetrici" espressa in termini
più generali di quelli usati in precedenza.

b) Polimerizzazione di monomeri otticamente attivi e poli-
merizzazioni stereoelettive

La sintesi di polimeri otticamente attivi può
anche essere effettuata con polimerizzazione stereospeci-
fica di monomeri otticamente attivi. Gli studi in questo
senso sono stati fatti presso la Sezione IV a continuazio-

ne di quelli già riportati per il precedente biennio.

Essi implicano, in primo luogo, la sintesi e la accurata determinazione della purezza ottica di monomeri otticamente attivi. Per questo, presso la Sezione IV, è continuato lo studio della purezza ottica del (R)-3,7-dimetil-1-ottene ottenuto dal citronellale, che è risultata essere del 75% ca. a causa della sorprendentemente bassa purezza ottica del prodotto naturale di partenza. E' stato inoltre messo a punto un metodo di sintesi dell' (R)-3,7-dimetil-1-ottene a purezza ottica superiore al 95% a partire dal pulegone e sono stati preparati l' 1-[(S)-sec.butil]-butadiene ed il 2-[(S)-sec.butil]-butadiene, dei quali è stata studiata la purezza ottica.

Sono proseguite anche le ricerche per la sintesi di derivati acrilici sostituiti in posizione α con un gruppo alchilico otticamente attivo ed è stato iniziato lo studio di vinil-chetoni otticamente attivi.

Per quanto riguarda la sintesi di polimeri otticamente attivi sono state approfondite le ricerche sulla polimerizzazione dei monomeri otticamente attivi, sulla separazione di polimeri aventi attività ottica di segno opposto ottenuti da monomeri racemi, sulla polimerizzazione preferenziale di uno dei due antipodi di un monomero racemo (polimerizzazione stereoelettiva) ed infine è stato messo a punto un nuovo metodo per la preparazione di poli-olefine otticamente attive basato sulla copolimerizzazione di uno degli antipodi di un monomero racemo con un monomero otticamente attivo e sulla polimerizzazione dell'altro antipodo, seguite dalla separazione del copolimero dall'omopolimero.

In particolare è stata messa a punto la preparazione di polimeri altamente cristallini dell' 1-metil-propil-vinil-etero e del 2-metil-butil-vinil-etero mediante catalizzatori a base di $\text{Al}(\text{OR})_3$ e $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ e H_2SO_4 , nonché la polimerizzazione del 4-metil-1-esino a polimeri lineari di peso molecolare molto elevato, mediante catalizzatori a base di acetilacetato di ferro ed alluminio triisobutile.

Per quanto riguarda la separazione di polimeri aventi attività ottica di segno opposto, sono state compiute numerose esperienze di separazione cromatografica su poli-(S)-3-metil-1-pentene, di polimeri del 3,7-dimetil-1-ottene, 3-metil-1-pentene e 4-metil-1-esene racemi. Tali separazioni hanno confermato il carattere stereoselettivo della polimerizzazione di entrambi i monomeri con catalizzatori a base di TiCl_4 o TiCl_3 e triisobutil-alluminio.

Per quanto riguarda la polimerizzazione stereoelettiva, i migliori sistemi catalitici sono risultati essere quelli a base di TiCl_4 e bis-[(S)-2-metil-butil]-zinco. Per quest'ultimo composto è stata determinata la relazione fra purezza ottica e potere rotatorio. Sono in corso ulteriori esperienze per accertare la stereoelettività dei sistemi catalitici a base di TiCl_4 e, rispettivamente, dei derivati 2-metil-butilici di alluminio, indio e gallio che in esperienze preliminari hanno fornito risultati assai inferiori a quelli ottenuti con il sistema catalitico a base di TiCl_4 e bis-[(S)-2-metil-butil]-zinco.

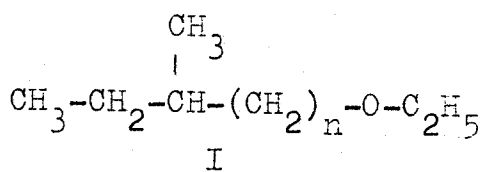
Per quanto riguarda la copolimerizzazione stereoelettiva, sono stati copolimerizzati (S)-3-metil-1-pen-

tene e 3,7-dimetil-1-ottene racemo. Il prodotto ottenuto era composto da un copolimero di (S)-3-metil-1-pentene e (S)-3,7-dimetil-1-ottene e da poli-(R)-3,7-dimetil-1-ottene di elevata purezza ottica, separabili per estrazione con solventi.

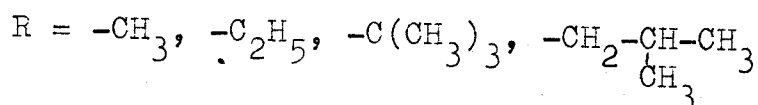
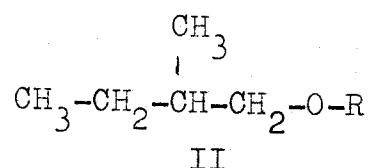
Sempre presso la Sezione IV, in connessione con questo programma di ricerca sono state effettuate sintesi di composti modello a basso peso molecolare. Più precisamente è stato messo a punto un metodo di sintesi dei due diastereoisomeri possibili del 2,4,6,8-tetrametil-nonano, che è l'idrocarburo più semplice presentante i fenomeni di stereoisomeria osservati nel polipropilene isotattico e sindiotattico. I due diastereoisomeri sono stati separati mediante rettifica e identificati. Lo stereoisomero isotattico fonde a temperatura più alta, ma bolle a temperatura più bassa dello stereoisomero sindiotattico.

Sono stati inoltre studiati gli spettri di risonanza magnetica nucleare dei diastereoisomeri dell'acido 2,3-dimetilsuccinico, dell'acido 2,4-dimetilglutarico e dell'acido 2,4-dimetil-adipico. Tali acidi sono inoltre stati forniti alla Sezione VII, che ha esaminato la struttura cristallina dell'acido 2,4-dimetilglutarico ed ha in corso di studio la struttura dell'acido 2,3-dimetilsuccinico.

Per chiarire le relazioni tra struttura e potere rotatorio nei poli-vinil-eteri sono state preparate presso la Sezione IV le due serie di eteri alifatici I e II:



$$n = 0, 1, 2$$



ed è stata determinata la purezza ottica di tutti i termini preparati. Mediante lo studio della dispersione rotatoria di tali eteri e dei loro complessi con alluminio triisobutile è stata messa in evidenza negli eteri della serie I l'esistenza di due sistemi cromoforici, che nel composto I (n=0) recano contributi dello stesso segno al potere rotatorio, mentre nei composti I (n=1,2) recano contributi di segno opposto, dando origine a bassi valori del potere rotatorio molare ed a un coefficiente di temperatura del potere rotatorio di segno positivo.

2.1.3 - Catalizzatori di polimerizzazione e complessi metallorganici modello

Lo studio dei catalizzatori di polimerizzazione, specie stereospecifica, di natura essenzialmente metallorganica, è stato spesso ed in parte effettuato nelle ricerche di cui è riferito ai precedenti paragrafi.

Presso le Sezioni I, IV e VII si sono però anche svolti lavori specifici su questo argomento, intesi a conoscere la struttura dettagliata dei centri catalitici e la natura di tutti gli stadi, tra cui soprattutto quello di coordinazione del monomero, che determinano la polimerizzazione con effetto stereospecifico o stereoelettivo.

Presso la Sezione I è stato studiato un nuovo tipo di complesso bis-metalloarenico, nel quale due atomi metallici sono contenuti a "sandwich" tra due anelli arenici. Esso ha formula $[\text{PdAl}_2\text{Cl}_7(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ ed è stato ottenuto facendo reagire AlCl_3 , Al e PdCl_2 in benzolo secondo il metodo di Fischer. La sua struttura cristallina e molecolare è stata studiata ai raggi X. La struttura molecolare consiste di: un nucleo centrale formato da due atomi di Pd legati tra loro, due anelli benzenici simmetricamente coordinati al nucleo Pd-Pd e due gruppi AlCl_7 simmetricamente coordinati allo stesso nucleo attraverso legami Pd-Cl. La distanza Pd-Pd, di $2,58 \text{ \AA}$, è la più piccola finora osservata per questo tipo di legame intermetallico.

L'aspetto completamente nuovo del complesso è la coordinazione binucleare a "sandwich". Il diamagnetismo della sostanza indicherebbe che tre elettroni degli anelli benzenici contribuiscono al raggiungimento della configurazione elettronica dello xenon nel palladio.

Sempre nella Sezione I, in collaborazione anche con la Sezione IV, è stato isolato e descritto un complesso cristallino del cobalto che catalizza la dimerizzazione del butadiene a 3-metil-1,4,6-eptatriene. Il complesso è stato ottenuto facendo reagire a -30°C , in soluzione etanolica, il cloruro di cobalto con sodio boroidruro, in presenza di butadiene. Non è decomponibile dall'acqua a freddo. Esso ha formula bruta $\text{CoC}_{12}\text{H}_{19}$, non è paramagnetico e con ossido di carbonio dà derivati carbonilici. Il suo comportamento chimico è coerente con l'esistenza di due forme, $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})$ e $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})$, in equilibrio tra loro, che differiscono per la posizione del gruppo π -allilico

nel gruppo idrocarburico ad otto atomi di carbonio.

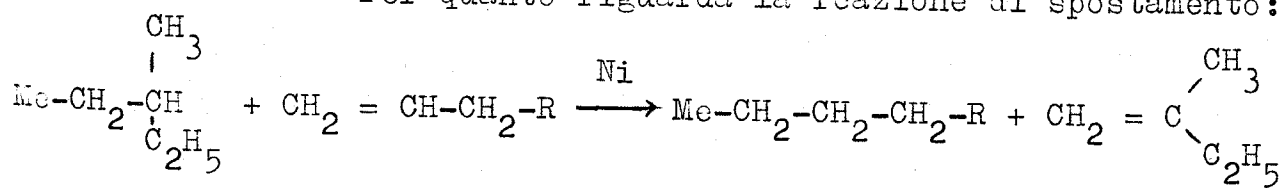
Pure presso la Sezione I, in collaborazione con la Sezione VII, sono stati studiati affinamenti sulla struttura roentgenografica dei complessi $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ e $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$.

Presso la Sezione I è inoltre stata effettuata la risoluzione strutturale del composto $(\text{AlCl}_2\text{CH}_3)_2$ allo stato cristallino.

In connessione con le ricerche sui catalizzatori e complessi, presso la Sezione I sono stati pure messi a punto dei metodi analitici particolari. Uno di essi è inteso alla determinazione di tracce di acqua in composti quali l' α - TiCl_3 cristallino; altri tre metodi risolvono il dosaggio potenziometrico di V (II) e V (III) o il dosaggio spettrofotometrico di V (II) nei catalizzatori preparati da tricloruro di vanadio e alluminio alchili, ed infine il dosaggio potenziometrico di zinco alchili.

Presso la Sezione IV sono invece proseguite le ricerche sulla racemizzazione dei composti organometallici di Al, B, Be, Mg, Zn e Li contenenti un atomo di carbonio asimmetrico in posizione β rispetto all'atomo metallico, ed è stato confermato che la velocità di racemizzazione è in relazione con la velocità di formazione dei corrispondenti monocidruri.

Per quanto riguarda la reazione di spostamento:



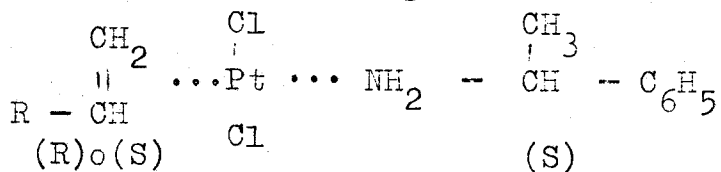
catalizzata da nichel acetilacetato, è stato confermato che l'azione catalitica del nichel si ha soltanto quando

il composto organometallico ha proprietà di acido di Lewis; la reazione ha dato infatti esito positivo nel caso dei composti di alluminio e berillio e negativo nel caso di composti di boro e zinco.

E' in corso lo studio dell'azione catalitica di V e Ti nella stessa reazione.

Presso la Sezione VII la ricerca sull'argomento è stata concentrata sullo studio chimico e strutturale di opportuni complessi di metalli di transizione.

Indagini chimiche sono state svolte su sostanze modello il più possibile semplici. Già nella relazione sul biennio precedente era stato riferito sulla separazione di diastereoisomeri del tipo :



Una differente stabilità o una differente reattività di diastereoisomeri, un cui semplice modello può essere la molecola ora riportata, sono certamente all'origine della stereospecificità nelle reazioni di polimerizzazione, come discusso da vari autori.

Le ricerche sono state estese sia completando gli studi sui complessi del Pt (II) con olefine (di simmetria inferiore a 2 m m) coordinate in configurazione trans rispetto all'ammina asimmetrica, sia iniziando uno studio sistematico dei complessi in cui l'olefina è coordinata in configurazione cis rispetto all'ammina asimmetrica. In quest'ultimo caso sembra rilevabile un effetto di induzione a simmetrica nella complessazione.

E' stato possibile anche separare gli antipodi ottici di complessi del tipo $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (acido fumarico), grazie alla differenza delle caratteristiche chimico-fisiche dei sali diastereoisomerici di brucina.

E' in corso di esecuzione un progetto di studio sulla asimmetria molecolare nella coordinazione di sistemi π -allilici a metalli di transizione. Tale studio ha interesse come modello della situazione sterica nella polimerizzazione catalitica stereospecifica di dieni. In particolare sono stati preliminarmente studiati e caratterizzati dal punto di vista chimico e strutturale alcuni complessi π -allilici del palladio e del rodio. Accertata la formazione di centri di asimmetria, si ritiene opportuno nel seguito sviluppare la ricerca anche nel senso dello studio della reattività, presumibilmente diversa, di differenti diastereoisomeri.

Indagini strutturali sono pure state effettuate, presso la Sezione VII, per lo studio del legame metallo-olefina e metallo π -allile in numerosi complessi.

E' in corso di esecuzione l'assegnamento della configurazione assoluta a complessi del platino con trans-butene, coordinato in configurazione cis e trans rispetto alla ammina, attraverso sintesi Fourier della densità elettronica tridimensionale. E' in corso di completamento anche una sintesi Fourier tridimensionale relativa al complesso $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, del cui interesse si era già data relazione per il precedente biennio.

2.1.4 - Sintesi di polimeri diversi o con funzionalità chimiche speciali. Polimerizzazioni di meccanismo particolare.

Nella Sezione I è stata effettuata la sintesi e polimerizzazione del p-acetossistirolo ed è stata studiata in particolare l'attitudine del monomero alla polimerizzazione radicalica, ottenuta per via termica, sotto l'azione di luce naturale o U.V. e in presenza di tipici iniziatori. A 50°C la reattività di questo monomero nell'omopolimerizzazione è risultata tripla di quella dello stirolo. In ogni caso si sono facilmente ottenuti alti polimeri. Un campione tipico di questi è stato descritto ed esaminato in diverse delle sue proprietà, tra cui temperatura di transizione vetrosa, densità, indice di rifrazione, durezza, coefficiente di dilatazione, igroscopicità, resistenza termica, solubilità e spettro I.R.

Lo stesso polimero è stato successivamente sottoposto a saponificazione alcalina e trasformato in poli-p-ossistirolo ad elevato peso molecolare. Parallelamente è stata effettuata la sintesi di p-ossistirolo monomero e sono stati preparati polimeri di questo per polimerizzazione radicalica od ionica. Mediante spettri I.R. e misure di viscosità intrinseca è stato accertato che una struttura polivinilica associata ad un alto peso molecolare è ottenibile soltanto attraverso la saponificazione del poli-p-acetossistirolo.

Di un campione tipico di poli-p-ossistirolo ad elevato peso molecolare sono state pure studiate diverse caratteristiche, tra cui: assorbimento d'umidità, stampabili

tà, stabilità termica, probabile transizione vetrosa, durezza, fragilità e solubilità.

Con corrispondenti esperienze è stato pure sintetizzato e polimerizzato il m-acetossistirolo e per saponificazione di poli-m-acetossistirolo ad elevato peso molecolare si è preparato del poli-m-ossistirolo. Di entrambi i tipi di polimeri sono state esaminate le principali proprietà fisiche.

Si è dimostrato anche che i due poli-ossistiroli hanno, similmente a fenoli sostituiti, la proprietà di catturare radicali liberi e di catturare, mediante legame idrogeno, sostanze dotate di gruppi funzionali con atomi accettori d'idrogeno. In qualche caso essi si comportano pure da polielettroliti.

Diversi studi sono stati effettuati presso la Sezione II su polimerizzazioni anioniche con migrazione di idrogeno.

E' noto che, mentre dalla polimerizzazione radicalica della acrilammide si ottiene il corrispondente polimero di tipo vinilico, la polimerizzazione a temperature superiori a 60°C di questo monomero iniziata da alcossidi alcalini comporta la migrazione di idrogeno amidico all'atomo di carbonio adiacente al gruppo C=O con formazione di poli- β -alanina.

Le ricerche condotte sulla polimerizzazione anionica di acrilammidi N-sostituite hanno mostrato che per questi monomeri ha luogo la polimerizzazione con migrazione di idrogeno anche a temperature prossime a quella ambiente, qualora venga usato come iniziatore il litio n-butile. In tal modo è stato possibile ottenere dalla N-metilacrilam

mide, dalla N-isopropilacrilammide e dalla N-fenilacrilammide polimeri il cui concatenamento è risultato prevalentemente di tipo poliammidico. Conseguentemente i prodotti sono risultati cristallini.

Ricerche sulla polimerizzazione del metil-vinil-chetone catalizzata da ter-butossido di sodio hanno mostrato che, anche per questo monomero, nel corso della conversione a polimero si ha, almeno in parte, migrazione di idrogeno dal gruppo metilico all'atomo di carbonio adiacente al carbonile, con formazione di unità ripetitive del tipo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$. Nei polimeri sono pure presenti unità ripetitive di tipo cicloesenico, quali si ottengono riscaldando sotto vuoto e ad elevata temperatura il poli-metilvinilchetone preparato per polimerizzazione radicalica.

Nel corso di una ricerca sulla polimerizzazione con "migrazione di idrogeno" della metacrilammide è stato osservato che, trattando questo monomero a 100°C con ter-butossido di sodio in solvente N-metil-2-pirrolidone o dimetilsolfossido, si ha formazione, oltre che di poli- α -metil- β -alanina solubile nel mezzo di reazione, di un prodotto cristallino insolubile. Gli spettri IR ed NMR ed i dati relativi all'analisi elementare ed al peso molecolare sembrano indicare che questo prodotto cristallino insolubile sia da considerarsi un dimero ciclico della metacrilammide.

Pure presso la Sezione II sono state esaminate le proprietà di alcuni iniziatori di polimerizzazioni anioniche. In particolare si è trovato che l'attività dei derivati alcalini del dimetilsolfossido (sodio-dimetilsolfossi

do, litio-dimetilsolfossido e potassio-dimetilsolfossido) dipende sia dallo ione alcalino che dalla polarità e dal potere solvatante del mezzo in cui la polimerizzazione viene condotta. Solventi poco dissocianti e poco solvatanti quali il benzene o il n-ottano risultano essere i più adatti. Si è inoltre trovato che l'attività dei derivati alcalini del dimetilsolfossido quali iniziatori di polimerizzazioni anioniche aumenta passando dal litio al potassio.

Presso la Sezione VI sono continuate le ricerche sulla polimerizzazione del triossano per cristallizzazione-polimerizzazione per raffreddamento di soluzioni sature in presenza di fluoruro di boro eterato come catalizzatore, studiando in particolare le soluzioni in cicloesano. E' stato dimostrato che il buon successo del metodo dipende essenzialmente dal tempo di permanenza della soluzione alla temperatura iniziale, una volta che sia trascorso il periodo di induzione; i migliori risultati dal punto di vista del peso molecolare e delle rese sono stati ottenuti iniziando il raffreddamento della soluzione immediatamente dopo la fine (che viene determinata attraverso misure di temperatura) del periodo di induzione in modo da evitare il più possibile la polimerizzazione in soluzione.

Lo stesso metodo è stato applicato alla copolimerizzazione del triossano fuso sospeso in olii minerali sia con stirolo, sia con ossido di etilene. Sono stati ottenuti prodotti contenenti piccole percentuali di comonomero di caratteristiche generali simili a quelle del polioossimetilene, ma aventi maggiore stabilità termica, nei confronti di quest'ultimo, sia prima sia dopo l'usuale trattamento

con anidride acetica.

Sempre presso la Sezione VI sono pure state iniziate ricerche sulla polimerizzazione del tritiano, monomero ottenibile con alte rese per azione dell'idrogeno solforato su soluzioni concentrate di formaldeide. Si sono ottenuti polimeri costituiti da politiometilene semicristallini, praticamente insolubili in tutti i solventi più comuni anche a temperatura elevata, impiegando sospensioni del monomero solido in olio minerale ad alta temperatura (160-195°), in presenza di catalizzatori cationici (acido solforico, acido fosforico ed acido tricloroacetico). E' in corso lo studio della caratterizzazione di questi prodotti.

E' da notare che tutti i lavori ora descritti della Sezione VI potrebbero trovar posto anche nel successivo paragr. 2.1.6, trattandosi almeno in parte di reazioni topotattiche.

Presso la Sezione VI è inoltre iniziato lo studio della cinetica di polimerizzazione di monomeri vinilici in solventi clorurati in presenza di diversi catalizzatori cationici (iodio, acido iodidrico, fluoruro di boro e suoi complessi), mediante accoppiamento della dilatometria con la conduttometria della soluzione. Nel caso della polimerizzazione dello stirene in soluzione di dicloruro di etilene con iodio è stato messo in evidenza l'effetto dell'acido iodidrico e formulato un meccanismo di reazione. Sono in corso analoghi studi nella polimerizzazione di acenaftilene con iodio e acido iodidrico e con fluoruro di boro gassoso, in condizioni di alta purezza dei reattivi e sotto vuoto spinto, seguendo l'andamento della polimerizzazio

ne stessa anche spettrofotometricamente, oltre che con i metodi citati.

Sono pure da segnalare gli studi eseguiti presso la Sezione VI, nel campo della preparazione di polimeri inorganici, sul fosfato di boro, che presenta una struttura macromolecolare simile a quella della silice (cristobalite α , tetragonale); esso è stato preparato in forma idrata anche per reazione tra H_3PO_4 e H_3BO_3 in fase dispersa in mezzo organico. Il fosfato di boro presenta anche interesse come catalizzatore di polimerizzazione. Sono stati infine preparati e sperimentati alla pirolisi alcuni composti boro-organici (esteri aromatici borici e boronici ed anidridi boroniche) che potrebbero presentare interesse per la preparazione di sostanze macromolecolari contenenti boro. Risulta peculiare l'elevata stabilità termica di alcuni di questi composti, come il pirocatecolbenzenboronato e il difenilbenzenboronato.

In relazione a questo studio è stato messo a punto un metodo di determinazione spettrografica del boro in composti organici.

Uno studio su polimeri lineari a struttura polibenzilica, ad elevata temperatura di fusione, è in corso presso l'Università di Catania, con un contributo del Centro al Prof. R. Passerini. L'interesse è anche concentrato sul meccanismo della reazione usata, che determina la policondensazione di cloruro di benzile. Vi è motivo di ritenere che la reazione non sia una semplice policondensazione a stadi, ma che proceda con un meccanismo a catena di tipo cationico. Uno studio dettagliato è in corso effettuando la

reazione su cloruro di benzile o suoi derivati sostituiti mediante catalizzatori a base di SnCl_4 o AlCl_3 , in nitrobenzolo.

2.1.5 - Ciclopolymerizzazione

Uno studio sistematico sulle possibilità della ciclopolymerizzazione di dieni non coniugati è stato effettuato ed è in corso presso la Sezione II.

L'esame dei dati relativi alla composizione (per quanto riguarda le diverse unità strutturali) dei ciclopolymeri ottenuti dalla polimerizzazione radicalica della N-allilmetacrilammide ha portato a concludere che possono avere luogo due distinti stadi di propagazione intramolecolare di catena (ciclizzazione) che conducono alla formazione di due cicloradicali diversi.

Una trattazione teorica di impostazione assai generale della ciclopolymerizzazione, ha permesso di ricavare alcune relazioni che consentono di ottenere interessanti informazioni sugli stadi di propagazione intermolecolare ed intramolecolare di catena che hanno luogo nel corso della ciclopolymerizzazione dei dieni non coniugati asimmetrici. Risulta inoltre possibile ricavare indicazioni circa la reattività relativa dei due doppi legami del diene considerato rispetto ai radicali che li attaccano durante il processo di conversione del monomero a polimero.

Nel caso particolare della N-allilmetacrilammide è stato possibile mettere in evidenza che il doppio legame metacrilico ha minor tendenza, rispetto a quello allilico,

a partecipare a reazioni di ciclizzazione, e che i ciclora-
dicali reagiscono con maggior facilità con il doppio legame
allilico del monomero. Inoltre, dal confronto con i dati
relativi alla copolimerizzazione tra monomeri metacrilici
ed allilici, appare evidente una maggior tendenza del dop-
pio legame allilico della N-allilmetacrilammide ad entrare
intermolecolarmente a far parte delle catene polimeriche, ri
spetto a quella che si osserva per monomeri, quali la N-al-
lilacetammide, l'acetato di allile ed il cloruro di allile,
nella cui molecola è presente soltanto questo tipo di dop-
pio legame.

La ciclopolymerizzazione radicalica dei dieni non
coniugati può essere formalmente considerata una copolime-
rizzazione. Mentre però nella copolimerizzazione la catena
polimerica si forma per competizione tra reazioni bimoleco-
lari, nella ciclopolymerizzazione si ha competizione tra
reazioni monomolecolari (che portano alla formazione delle
unità strutturali cicliche) e reazioni bimolecolari. Questa
è la ragione per cui la composizione dei ciclopolymeri (per
quanto riguarda le unità strutturali) dipende dalla concen-
trazione del monomero, mentre, nel caso della copolimerizza-
zione, la composizione del copolimero è funzione della con-
centrazione relativa dei monomeri e non dipende dalla dilui-
zione.

La trattazione del processo di ciclopolymerizza-
zione come una copolimerizzazione ha permesso di ricavare,
nel caso più generale della polimerizzazione di dieni non
coniugati asimmetrici, delle relazioni che forniscono la di-
pendenza della composizione dei ciclopolymeri dalla concen-

trazione del monomero. Queste relazioni consentono inoltre di calcolare, dai dati sperimentali ottenuti dall'analisi dei copolimeri, i rapporti di ciclizzazione, e quindi di valutare la tendenza dei radicali a ciclizzare.

Per mezzo di esse è possibile ricavare anche informazioni, complementari a quelle fornite dalla copolimerizzazione, sulla reattività dei due doppi legami del diene non coniugato considerato e dei quattro radicali, due lineari e due ciclici, che intervengono nel processo.

Le relazioni proposte sono state applicate ai dati sperimentali relativi ai prodotti della polimerizzazione radicalica di dieni non coniugati asimmetrici finora non descritti in letteratura (N-allilmetacrilammide, N-allilacrilammide, metacrilato di allile e acrilato di allile) i cui due doppi legami hanno diversa reattività sia nella omopolimerizzazione che nella copolimerizzazione.

I risultati sperimentali, in buon accordo con le espressioni teoriche, mostrano, per i quattro dieni considerati, la scarsa tendenza sia del doppio legame allilico che di quelli metacrilico e acrilico a reagire intramolecolarmente per formare unità strutturali cicliche. E' tuttavia interessante rilevare che ha luogo in maggior misura la formazione di unità strutturali cicliche tramite il doppio legame allilico.

2.1.6 - Polimerizzazioni per azione di radiazioni di alta energia e polimerizzazioni topotattiche

Presso la Sezione V sono proseguite le ricerche sulla polimerizzazione dell'etilene gassoso per azione di radiazioni gamma.

Gli studi, iniziati su etilene commerciale, sono poi proseguiti impiegando etilene iperpuro a varie pressioni e temperature, e hanno consentito di fornire una interpretazione del meccanismo cinetico che regola il processo di polimerizzazione nella fase iniziale. Sono state inoltre ottenute utili informazioni su quanto avviene negli stadi successivi e sul tipo di polietilene prodotto.

Successivamente sono state studiate le azioni che alcune sostanze, eventualmente presenti come impurezze, esercitano sulla polimerizzazione. In particolare sono stati esaminati i sistemi etilene-ossigeno, etilene-acetilene, etilene-ossido di carbonio, estendendo per questi due sistemi gli studi anche a concentrazioni molto alte del secondo componente. Si sono potuti interpretare cineticamente i dati relativi alle rese, ai pesi molecolari e al periodo di induzione in funzione della concentrazione di ossigeno e di acetilene, sostanze che sono sempre presenti nell'etilene non estremamente puro. L'acetilene inoltre è sempre presente poco dopo iniziata la reazione con le radiazioni gamma, in quanto uno dei prodotti primari di radiolisi dell'etilene.

E' stato misurato l'effetto inibitore dell'ossigeno a concentrazioni fra 10 e 1000 p.p.m. e la sua influenza sulla cinetica della reazione. La presenza dell'os

sido di carbonio è stata studiata sia come impurezza (10 p.p.m.) sia come comonomero in concentrazioni variabili fino al 50%, studiandone i polimeri ottenuti. Sia per l'ossigeno che per il CO sono stati elaborati degli schemi cinetici in grado di spiegare i risultati sperimentali.

Sempre sull'etilene sono state eseguite misure entro intervalli di temperatura varianti da quella ambiente a 350°C e fra 20 e 90 atm di pressione. Oltre a stabilire le migliori condizioni per buone rese di vari prodotti (da dimeri a polimeri) si sono anche chiarite le cinetiche della loro formazione.

L'interesse di questi studi risiede anche nel fatto che con le tecniche della chimica delle radiazioni possono essere chiariti meccanismi cinetici che hanno sede anche in reazioni attivate diversamente. E' con questo intento che sono stati studiati altri sistemi e altre reazioni di radiolisi come quello fra etilene e n-eptano, isottano e propilene. Sono pure state studiate altre isoparaffine come: 2,3 dimetilbutano; 2,2 dimetilbutano; 2,2,5 trimetilesano, cercando di identificare, dai prodotti e dalla cinetica di reazione, i meccanismi di scissione, i punti di più facile rottura dei legami e l'inizio ionico o radicalico della reazione.

E' stato iniziato anche lo studio di polimerizzazioni allo stato solido con N-vinilpirrolidone. Operando su campioni con strutture diversamente ordinate si è potuto dare una interpretazione più soddisfacente di quanto non fosse possibile finora dell'andamento autoaccelerato della reazione.

Presso la Sezione III è stata ripresa la polimerizzazione del triossano allo stato solido come uno degli esempi più interessanti di reazioni topochimiche di polimerizzazione. E' stato per questo impiegato un catalizzatore cationico disciolto in una soluzione di n-esano nella quale venivano sospesi cristalli singoli di triossano. La reazione è stata effettuata a 55°C ed a 17°C. In ambedue i casi si è osservata la formazione di poliossimetilene altamente cristallino. Quando la reazione si effettua a 17°C si possono separare meccanicamente due forme morfologicamente distinte di polimero, una fibrosa e l'altra microcristallina non orientata. Quest'ultima fornisce un diagramma di raggi X che mostra uno "splitting" dei riflessi più importanti ed appare identica ad una modificazione ortorombica del poliossimetilene descritta in precedenza. La forma fibrosa corrisponde invece alla modificazione esagonale. E' stata inoltre studiata la cinetica di polimerizzazione che mostra un massimo nella curva di conversione in funzione del tempo attribuito ad un effetto di rilassamento fra la reazione di polimerizzazione e quella di degradazione.

Presso il Gruppo di Ricerca del Centro all'Università di Padova (Prof. E. Scoffone) sono proseguiti gli studi sulle polimerizzazioni che portano a poliossietilene, politionetilene e poliselenometilene e sulla caratterizzazione dei relativi prodotti.

In particolare, è stato completato lo studio programmato del sistema acqua-formaldeide. Si è accertato che i sali influenzano la reazione topochimica del monomero sul polimero solido catalizzando la formazione del monomero per

idrolisi dei polioossimetilenglicoli presenti in soluzione. Sono stati inoltre studiati i sistemi acqua/formaldeide/idrogeno solforato e acqua/formaldeide/idrogeno seleniato, dai quali in opportune condizioni si sono ottenuti politio metilene e poliselenometilene, quest'ultimo non noto in letteratura.

Questi polimeri, di cui sono state determinate le caratteristiche chimico-fisiche, sono stati anche ottenuti per polimerizzazione degli oligomeri ciclici: tritiano, te tratiocano, pentatiociclododecano, triselenano e tetraseleno cano. In connessione con queste ricerche sono stati presi in esame alcuni oligomeri della tioformaldeide e della seleno-formaldeide, in relazione alla loro polimerizzabilità, in soluzione ed allo stato cristallino. È stato quasi completato l'affinamento della struttura del tritiano e si è accertato l'isomorfismo del triselenano e del tritiano la cui simmetria cristallina è diversa da quella del triossano. Inoltre è in fase avanzata l'indagine roentgenografica su: 1,3,5,7-tetratiocano; 1,3,5,7,9-pentatio-ciclododecano e 2,4,6-trimetil-1,3,5-triselenano.

Sempre presso il Gruppo dell'Università di Padova è stata studiata la reazione topotattica di polimerizzazione che, analogamente al triossano, i trimeri ciclici 1,3,5-tritiano e 1,3,5-triselenano subiscono per azione di radiazioni di alta energia. Si è accertato che da monocristalli dei trimeri si ottengono cristalli geminati di politio metilene e poliselenometilene e che l'accrescimento del le catene polimeriche è governato dall'ordine tridimensionale cristallino dei trimeri stessi. Analogamente si è accertato che la N-carbossianidride dell'acido γ -etil-L-glutamico polimerizza ternicamente allo stato cristallino ed è

stata iniziata l'indagine cristallografica della struttura del monomero.

2.2 - TRASFORMAZIONI CHIMICHE DI MACROMOLECOLE

2.2.1 - Reazioni d'innesto. Modifiche di polimeri sotto l'azione di radiazioni di alta energia

Presso la Sezione I sono proseguiti gli studi di reazioni d'innesto su poliolefine con l'impiego di monomeri diversi e mediante preventiva perossidazione del polimero di partenza.

Uno studio particolarmente dettagliato è stato effettuato con acrilato di metile su polipropilene isotattico, mediante perossidazione controllata di questo e successiva polimerizzazione dell'acrilato di metile ad opera del polimero perossidato. È stata determinata l'efficienza dell'innesto in varie condizioni sperimentali e l'esatta entità della conversione del monomero in omopolimero. Da queste misure è stato possibile mettere in evidenza alcuni aspetti cinetici della pura reazione d'innesto e della pura omopolimerizzazione concomitante.

Presso la Sezione V è invece proseguito lo studio delle reazioni di innesto di monomeri vinilici su polimeri (film o fili) irradiati sotto vuoto, utilizzando una emittente gamma.

In questi sistemi, quando il monomero non rigonfia il polimero, la reazione di innesto procede frontalmente dall'esterno verso l'interno del film o del filo; analoghi risultati si hanno nell'innesto di N-vinil-pirrolidone

su polipropilene. Completamente differente è il comportamento del sistema stirolo polipropilene nel quale il monomero, che è un agente rigonfiante del polimero, può penetrare sin dall'inizio della reazione entro il polimero e pertanto de terminare immediatamente l'innesto in profondità. In questo caso è stato descritto l'andamento della reazione di innesto in funzione dell'intensità di irradiazione, della dose totale assorbita, del tempo di polimerizzazione e della cristallinità della matrice polimerica.

Si sono così individuati due meccanismi di innesto completamente differenti, nei quali la presenza di tracce di ossigeno, la pressione dei gas residui ecc. hanno ruoli molto diversi che interessano non solo dal punto di vista delle conoscenze fondamentali, ma anche per eventuali applicazioni pratiche.

Sfruttando tali conoscenze sono state sintetizzate superfici scambiatrici di ioni su matrici di teflon innestato con stirolo, successivamente solfonate, ottenendo membrane e resine con ottime proprietà elettrochimiche e sulle quali vengono proseguite prove di caratterizzazione. Membrane e resine sono state ottenute anche su matrici di polipropilene innestato con vinilpirrolidone: una caratteristica importante di queste è la loro resistenza al calore.

Presso la Sezione VI è stata invece studiata l'azione di radiazioni di alta energia provenienti da un reattore nucleare sul polibutadiene transtattico. In quest'ultimo compare, per effetto della irradiazione, un fenomeno di rilassamento meccanico molto intenso (confrontabile come intensità con quello corrispondente alla transizione ve

trosa) che, per la sua posizione sulla scala delle temperature, può essere attribuito a moti rotazionali di gruppi polimetilenici formatisi per addizione di idrogeno da radiolisi ai legami non saturi. La temperatura di transizione vetrosa risulta praticamente immutata nei campioni diversamente irradiati e quindi diversamente reticolati, contrariamente a quanto si verifica nella vulcanizzazione ordinaria con zolfo. Il forte spostamento della transizione vetrosa che si verifica in questo secondo caso sembra quindi dovuto, almeno in via principale, all'aumento della coesione intermolecolare causata dall'introduzione di gruppi polari nelle catene.

2.3 - STRUTTURA E PROPRIETA' DI SOSTANZE MACROMOLECOLARI

2.3.1 - Struttura dei polimeri cristallini

a) Caratterizzazione roentgenografica e struttura della cella elementare

Presso la Sezione I è proseguito lo studio di strutture cristalline di diversi tipi di polimeri stereoregolari, sia tattici che politattici.

E' stata identificata una nuova forma polimorfa del polipropilene sindiotattico, nella quale le catene sono conformate a zig-zag planare, anzichè ad elica binaria, come nella modificazione precedentemente nota. Entrambe le conformazioni erano state teoricamente previste in precedenza, in collaborazione con la Sezione VII, e col lavoro in oggetto si è avuta un'ottima conferma del potere di previsione dei metodi teorici (v. anche § 2.3.1 - c).

E' stata pure esaminata la struttura del poli-pentenamero transtattico, ottenuto per polimerizzazione stereospecifica del polipentene con catalizzatori che determinano l'apertura dell'anello monomero, dando luogo ad un'unità lineare a 5 atomi di carbonio contenenti un doppio legame etilenico (pentenamero). Le macromolecole assumono, nel reticolo cristallino, una conformazione ad elica binaria che, oltre ad ammettere un asse binario elicogiro, possiede un centro di simmetria su ogni doppio legame ed un piano di simmetria normale all'asse elicogiro. L'impacchettamento risulta ortorombico, completamente analogo a quello del polietilene ed a quello di certi altri polimeri aventi sequenze dispari di gruppi metilenici.

Tra le strutture di polimeri ditattici è stata in particolare studiata quella del poli-1-propilbutadiene trans-iso-tattico, per il quale si è ammessa una cella monoclinica e si sono determinate le più probabili coordinate atomiche. Come si era in precedenza notato anche per il poli-1-etilbutadiene trans-iso-tattico, il reticolo contiene solo macromolecole isomorfe. Non si è osservata attività ottica e perciò vi è compensazione tra uguali quantità di cristalliti tra loro enantiomorfe.

Un'analisi roentgenografica è pure stata fatta dalla Sezione I per alcuni polimeri diisotattici del tipo eritro e treo, in collaborazione con la Sezione VII e usando anche mezzi della Sezione III. I polimeri di trans-alchenileteri e di trans- β -clorovinileteri hanno conformazione di catena compatibile con un ordinamento diisotattico, e non con uno disindiotattico. Una discussione dei contatti intramolecolari permette in più di concludere con

un notevole grado di certezza che la struttura è treodiisotattica. Analoghe considerazioni portano ad attribuire invece una struttura eritrodiisotattica ad un polimero del cis- β -clorovinilnormalbutil etero.

Pure in collaborazione con la Sezione VII, è stata esaminata presso la Sezione I la struttura di copolimeri alternati etilene-ciclopentene. I risultati permettono di concludere per una conformazione di catena del tipo A_3BA_3C e sono fortemente indicativi di un ordinamento stereico del tipo eritrodiisotattico. La conformazione di catena è dello stesso tipo di quella di copolimeri alternati etilene-cis-butene-2.

Nell'ambito della stessa collaborazione sono state infine esaminate e discusse le strutture di alcuni polimeri tritattici, quali alcuni polisorbati e poli- β -stirilacrilati. La conformazione di catena è risultata simile a quelle del polibutadiene e del poli-1,3-pentadiene trans-tattici. Da considerazioni sul modo di impacchettamento delle catene e sull'ingombro di gruppi laterali è stato possibile riconoscere l'ordinamento eritrodiisotattico relativamente ai due stereocentri costituiti dagli atomi di carbonio terziario in catena. L'ordinamento complessivo è risultato essere trans-eritrodiisotattico.

Presso la Sezione III è stata stabilita la configurazione assoluta e la struttura cristallina di una poliammide otticamente attiva, la poli-D- β -metil-caproammide. La configurazione asimmetrica dell'atomo di carbonio β provoca una torsione intorno ai legami adiacenti e la conformazione assoluta può essere descritta come una successione definita di stati conformazionali T e G. Per quanto riguar

da la struttura cristallina si può concludere che l'impacchettamento è determinato da legami idrogeno intermolecolari fra gruppi ammidici e non è perturbato dai gruppi metilici. L'elevata temperatura di fusione di questo polimero si può perciò attribuire alla rigidità conformazionale imposta dalla presenza dei gruppi metilici nella catena.

Presso la Sezione VII è stata risolta la struttura cristallina della modificazione a catene elicoidali del polipropilene sindiotattico, in modo che restato completati ed affinati gli studi del precedente biennio sull'argomento.

Presso la stessa Sezione VII sono stati ottenuti risultati interessanti nello studio del polidimetilchetene a concatenamento chetonico. La conformazione della catena ha simmetria t_c ed è caratterizzata dal succedersi di tratti alternati con spiralizzazione in senso opposto.

Presso il Gruppo di ricerca dell'Università di Padova (Prof. E. Scoffone), è stata determinata la struttura cristallina del poliotiometilene e del poliselenometilene. Per il primo è stata accertata un'elica 17/9 con passo 4,06 Å, mentre per il secondo l'elica è 21/11 con passo 4,20 Å. Entrambi i polimeri si organizzano in un reticolo cristallino esagonale.

Presso le Sezioni III e VII è stata inoltre stabilita mediante diffrazione dei raggi X la struttura cristallina di molecole organiche con lo scopo di ottenere informazioni stereochimiche su sistemi modello da trasferire allo studio di sistemi macromolecolari più complessi.

Allo scopo di studiare le conformazioni di molecole di spermina e di spermidina protonate allo stato so-

lido, presso la Sezione III sono state studiate le strutture cristalline dei cloridrati di queste ammine mediante raggi X. Mentre la spermidina è risultata di conformazione planare, per la spermina è stata trovata una conformazione non planare, caratterizzata dalla presenza di stati G e G^* per due legami N-C riferiti da centro di simmetria. La facilità da parte dei legami N-C di queste poliammine ad adottare tali stati conformazionali ha suggerito dei modelli per la conformazione adottata da queste molecole in una interazione stereospecifica con il DNA che spiega la marcata influenza che le poliammine protonate hanno sulle più importanti proprietà chimico-fisiche di questa macromolecola.

Nell'intento di stabilire la geometria di complessi molecolari fra purine e molecole aromatiche interessanti lo studio di fenomeni di intercalazione di molecole planari fra le basi del DNA, sempre presso la Sezione III è stata studiata la struttura cristallina di un complesso fra pirene e acido tetrametilurico. La determinazione della struttura è stata effettuata in tre dimensioni ed è stato raggiunto un notevole grado di precisione. E' risultata una disposizione alternata di molecole aromatiche e puriniche su piani paralleli con una separazione perpendicolare di circa $3,4 \text{ \AA}$.

Presso la Sezione VII sono stati studiati diversi composti che si prospettavano di rilevante interesse configurazionale e conformazionale. Per questo sono state risolte in modo completo alcune strutture, tra cui quella dell'acido meso α - α' -dimetilglutarico, e sono in via di stesura e completamento gli studi della struttura dell'a-

cido α - α' -dimetilglutarico racemico e dei due acidi α - α' -dimetilsuccinici. E' pure in via di approntamento il materiale per lo studio di altri diacidi, anche in collaborazione con la Sezione IV.

Le strutture studiate sono caratterizzate dalla presenza di filari di molecole tenuti insieme da legami di idrogeno, che consentono di applicare e verificare le leggi in precedenza studiate presso la stessa Sezione VII, relative al modo del loro impacchettamento. Mediante ricerche I.R., è stato effettuato l'assegnamento vibrazionale del trans-trans-trans-ciclododecatriene, ed è stato inoltre messo a punto un programma per il calcolo di costanti di forza, in collaborazione con un gruppo di ricerca diretto dal Prof. Califano, sfruttando un calcolatore Bendix G.20 in uso presso il Centro di Calcolo del Politecnico di Napoli.

b) Composti d' inclusione

Composti d'inclusione cristallini contenenti macromolecole sono stati studiati presso la Sezione I. E' stato trovato che vari tipi di macromolecole, tra cui polietilene, polibutadiene cisattico e transtattico e poliosietilene, possono dare composti di inclusione stabili con le molecole di un nuovo composto, il trans-anti-trans-anti-trans-peridrotrifenilene (P.I.F.). I composti d'inclusione sono stati ottenuti sia per cristallizzazione da soluzioni soprassature, sia per cristallizzazione da una miscela dei componenti allo stato fuso. Il P.I.F. ha dato composti d'inclusione anche con diverse sostanze a basso peso mole-

colare. Si sono individuati anche casi d'isomorfismo tra i composti di inclusione ottenuti, per alcuni dei quali è stata proposta la struttura cristallina. Un interessante aspetto dei composti d'inclusione studiati è che la loro temperatura di fusione è generalmente più alta di quella del P.I.F. puro (128°C) e di quella del composto incluso. Un polietilene, ad es., di $t_f = 135^{\circ}$ dà un composto d'inclusione di $t_f = 181^{\circ}$; i due polibutadieni determinano nel composto d'inclusione $t_f = 158^{\circ}$ (cistattico) e 183° (trans tattico), e un poliossietilene di $t_f = 40^{\circ}$ porta a $t_f = 139^{\circ}$. L'analisi termica ha mostrato l'esistenza di eutettici a composizioni intermedie tra il composto d'inclusione e i componenti puri.

In connessione con questi studi, nella Sezione I è stata anche effettuata la sintesi ed è stata determinata in notevole dettaglio la struttura cristallina di uno stereoisomero del 2,7-dimetil-peridropirene. Dalla struttura cristallina è stata derivata la conferma della struttura stereochimica ipotizzata.

c) Previsione teorica delle conformazioni macromolecolari regolari

Sono proseguite presso la Sezione I e presso la Sezione VII ricerche intese ad affinare metodi teorici per la previsione della conformazione che macromolecole di data struttura chimica possono assumere allo stato cristallino od ordinato.

In collaborazione tra le Sezioni I e VII è stato messo a punto un metodo di calcolo, già prospettato in

parte nel precedente biennio, dell'energia conformazionale di catene di polipropileni stereoregolari a struttura periodica. Si sono in particolare esaminate varie implicazioni del postulato di equivalenza geometrica delle unità monomeriche lungo una catena nei riguardi di un asse e del postulato di minima energia potenziale, secondo il quale si ammette che la conformazione reale sia tale da rendere minima l'energia potenziale della catena considerata isolata dal reticolo cristallino. L'energia conformazionale è teoricamente calcolata assumendo come variabili gli angoli di rotazione interna dell'unità base ed utilizzando l'espressione semplificata di Mason e Kreevoy per l'energia dovuta a contatti di Van der Waals tra atomi contigui o a distanze non superiori a quattro legami. I minimi di potenziale risultano per conformazioni che possono essere fatte coincidere con quelle in realtà trovate, di tipo elicoidale ternario (destrorso e sinistrorso) nel caso del polipropilene isotattico, e del tipo elicoidale binario (destrorso e sinistrorso) e del tipo a zig-zag planare per il polipropilene sindiotattico (corrispondenti alle due modificazioni polimorfe di quest'ultimo). Diversi sviluppi del metodo sono in corso di considerazione.

Presso la Sezione III, la teoria sviluppata da Liquori e collaboratori sulla stabilità conformazionale di macromolecole lineari sulla base delle interazioni intramolecolari fra atomi e gruppi non legati è stata applicata al cloruro di polivinile ed al polistirolo isotattico.

Presso la Sezione VII è allo studio una classificazione dei possibili tipi di successioni stereoregola-

ri ed una caratterizzazione geometrica di catene polimeri che aventi simmetria diversa da quella elicoidale. E' stato invece già sviluppato un modello della conformazione della catena di un polimero vinilico isotattico, avente gruppi laterali con atomi di carbonio asimmetrico. I calcoli teorici relativi a tale modello sono in buon accordo con i risultati sperimentali ottenuti in questo campo dalla Sezione IV. E' pure stata eseguita, con un nuovo metodo, un'analisi conformazionale completa del polidimetilchetene a concatenamento chetonico, i cui risultati sono in corso di stesura.

4.3.2 - Altre caratterizzazioni dei polimeri cristallini

Aspetti e problemi diversi per una più esatta conoscenza e caratterizzazione dei polimeri cristallini sono stati presi in considerazione presso la Sezione I.

Alcuni studi morfologici hanno portato al riconoscimento di poliedriti nella cristallizzazione del polibutene-1 isotattico ed all'esame delle condizioni della loro formazione, esteso in un secondo tempo al caso di poliedriti del polistirolo isotattico. Tale studio ha condotto anche a precisare la posizione di particolari aggregati (assegnati alla categoria degli "sferuloidi"), occasionalmente osservati nei preparati e sotto certe condizioni, nell'intero quadro delle attuali conoscenze, in forte evoluzione, sulla morfologia dei polimeri cristallini. Per questo è stato effettuato un completo esame critico del campo, con riferimento sia agli aggregati a base la

mellare, quali sferuliti, poliedriti e sferuloidi, sia ai cristalli singoli.

Ulteriori studi, già iniziati nel precedente biennio, hanno sviluppato le conoscenze sul polimorfismo del poli-butene-1 isotattico, con particolare riferimento alla modificazione 3 di questo polimero ed alle sue trasformazioni. Dilatometria ed esame ai raggi X in funzione della temperatura hanno messo in evidenza una trasformazione solido-solido della modificazione 3 in modificazione 1 poco sotto la temperatura di fusione. La fase con essa generata mostra una interessante inversione di stabilità termodinamica rispetto a fasi note come meno stabili quando la modificazione 1 è preparata come usualmente dalla modificazione 2. Tale tipo di inversione, di significato generale non noto in precedenza, è dovuto a difetti morfologici la cui rilevante entità è chiara conseguenza della macromolecolarità del sistema.

Uno studio all'infrarosso è stato effettuato su una nuova modificazione polimorfa ortorombica del poliossimetilene. Di questa è stato studiato ed interpretato lo spettro vibrazionale, nel quale sono state individuate e caratterizzate bande di "cristallinità". Pure attraverso l'infrarosso è stata dimostrata l'evidenza di un polimorfismo del fluoruro di polivinilidene.

Misure di densità e di intensità relative di bande I.R. di polipropilene di struttura prevalentemente sindiotattica hanno consentito la definizione per questo polimero di un "indice sindio", rappresentativo del grado d'ordine sterico, e l'individuazione di una correlazione tra questo indice ed il volume specifico a 20°C. Dai dati

sperimentali è stata ricavata anche una correlazione approssimata tra grado di cristallinità e valori dell' "indice sindio".

Un lavoro di natura teorico-sperimentale, in prevalenza basato su misure di volume specifico in funzione della temperatura, ha consentito di precisare il significato delle temperature di fusione sperimentali di polimeri cristallini (determinabili in pratica solo su campioni di morfologia in ogni caso difettosa) e di mettere a punto un metodo, di carattere semiempirico, per la valutazione della temperatura della fusione all'equilibrio, la sola di chiaro significato termodinamico, non realizzabile sperimentalmente. L'applicazione del metodo a polipropilene, polibutene-1 e poli-pentene-1 isotattici dimostra risultati completamente nuovi nella caratterizzazione rispetto alla temperatura di fusione di questi polimeri, in quanto fornisce valori della temperatura di fusione all'equilibrio in ogni caso più elevati di tutti quelli ottenuti in precedenza per gli stessi polimeri.

Uno studio dettagliato è stato pure fatto sulla temperatura di fusione di polipropilene altamente isotattici di molto basso peso molecolare, con determinazioni anche del grado di cristallinità per via roentgenografica, della solubilità in solventi diversi e del peso molecolare di una serie di frazioni dei polimeri stessi. La temperatura di fusione aumenta rapidamente all'aumentare del peso molecolare fino ad un valore limite. Tale studio ha consentito anche l'individuazione di caratteristiche di alta stereospecificità in alcuni sistemi catalitici usati nella sintesi.

Sempre presso la Sezione I sono state infine determinate l'entalpia e l'entropia di fusione del polibutadiene cistattico, i cui valori si sono dimostrati ben inquadabili tra quelli prima noti, in precedenza anche nella stessa Sezione determinati, della gomma naturale, della Gutta Percha e del polibutadiene transtattico, purchè si distingua tra contributo entropico di variazione di volume e contributo entropico di variazione conformazionale molecolare.

2.3.3 - Proprietà fisiche e applicative di polimeri amorfi e cristallini

Diversi studi di proprietà di polimeri e di materiali polimerici sono stati effettuati presso le Sezioni I, II, V e VI.

Presso la Sezione I sono state effettuate misure della costante dielettrica e del fattore di perdita a 50 cicli/sec, in un ampio intervallo di temperatura, di polipropilene isotattico e di polipropilene ossidato. Nel primo caso si hanno andamenti caratteristici dei materiali apolari, salvo nei pressi della fusione, mentre nel secondo caso, a sensibili contenuti di ossigeno, si hanno deviazioni nell'intero campo. Misure di resistività di volume hanno mostrato una conducibilità nei pressi della fusione, da attribuire a mobilità di impurezze ioniche. Viene in questa connessione segnalata l'importanza dell'uso di stabilizzanti contro l'autossidazione termica nell'impiego del polipropilene a scopi elettrici.

Sono pure state esaminate le proprietà dielettriche di copolimeri da innesto e di omopolimeri di propilene ed acrilato di metile. Risulta l'esistenza di due processi di rilassamento: il primo è associato alle transizioni vetrose ed il secondo a fusione graduale di cristalliti poli propilenici alle più alte temperature. L'energia di attivazione del secondo processo è nettamente inferiore a quella del primo.

Presso la Sezione I sono pure stati esaminati possibili miglioramenti della resistenza all'urto del polistirolo, mediante miscelazione di questo con copolimeri da innesto di stirolo su copolimeri elastomerici etilene-propilene. Gli aumenti di resilienza che si ottengono risultano di un'entità promettente.

A questo paragrafo appartengono pure gli studi sulle proprietà dei polimeri di nuova sintesi del p-acetosistirolo e del p-ossistirolo di cui è già stato riferito al paragr. 2.1.4.

Sempre presso la Sezione I si sono trovate e studiate, con metodi dilatometrici, due nuove transizioni del tipo isofasico: una nel polistirolo allo stato solido, intorno a 50°C, che corrisponde a peculiari variazioni di proprietà in precedenza osservate e segnalate su soluzioni dello stesso polimero; una seconda transizione, invece, nel poli-butene-1 isotattico, intorno a 65°C, solamente quando questo polimero è nella forma polimorfa normalmente denominata modificazione 2. La prima di queste transizioni è attribuibile ad un rilassamento molecolare, mentre la seconda è di più difficile spiegazione e di un tipo del tutto nuovo, in quanto non appare tipica della parte amorfa del

polimero, ma strettamente legata al tipo di struttura polimorfa cristallina.

Nella Sezione II sono proseguite ricerche sulla reologia di polimeri allo stato fuso. In particolare sono state individuate alcune regole pratiche per ottenere dati estrusimetrici attendibili, cioè curve di flusso estrusimetriche coincidenti con quelle ottenute al reogoniometro. Tenendo conto di tali regole, ed applicando tutte le formule correttive, ivi compreso il metodo elaborato per la compensazione del "reservoir effect", le misure estrusimetriche assumono valore oggettivo. E' stato infine rilevato uno scostamento sistematico dell'andamento rettilineo dei diagrammi di Bagley (pressione in funzione del rapporto lunghezza/diametro di ugello) ed è in corso di verifica un'interpretazione del fenomeno.

Transizioni ed alcune proprietà termodinamiche sono pure state esaminate dalla Sezione V.

I risultati sulla transizione presentata dal polistirolo atattico intorno ai 50°C, annunciati nel precedente biennio, sono stati pubblicati in questo biennio ed hanno ricevuto conferma da parte di altri Autori. Tale transizione è stata evidenziata con misure di pressione interna $P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ in funzione della temperatura, che presentano attorno ai 50°C un "ginocchio" ottenibile esplorando l'intervallo termico sia con riscaldamento che con raffreddamento.

Misure di P_i , condotte in precedenza su campioni di polibutadiene cistattico avevano rivelato una perdita di coesione molecolare che, per un polibutadiene con il 97% in unità 1,4-cis, avveniva intorno ai 60°C; misure dilato

metriche, condotte su polibutadieni a vario tenore di unità 1,4 cis, hanno confermato tali risultati, indicando la presenza di discontinuità nelle curve volume specifico-temperatura, decrescenti al diminuire della percentuale di unità 1,4-cis.

E' stata infine studiata, tramite misure di P_i , una particolare struttura che assumono copolimeri a blocchi del tipo polidimetilsilossano-polieteri. E' stato trovato che, a causa della notevole differenza tra le forze di coesione presenti nei due omolimeri, il copolimero presenta una struttura organizzata nella quale i tratti di catene polimeriche omogenee tendono a raggrupparsi, evitando le interazioni miste che risultano energeticamente sfavorevoli.

Lo studio delle proprietà termodinamiche di gomme naturali e sintetiche è proseguito con una serie di determinazioni di pressione interna condotte su elastomeri deformati per stiramento; tali misure hanno mostrato una tendenza della derivata $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T (\frac{\partial S}{\partial V})_{T-p}$ a diminuire con l'aumentare del rapporto di stiramento λ , e questo anche per valori modesti di λ ($\lambda \leq 1,4$). Questo comportamento non è interpretabile con le attuali teorie sull'elasticità della gomma e suggerisce che durante la deformazione si possa creare un particolare stato di ordine, tipo cristallino, presente anche nei primi stadi della deformazione, contrario a quanto ritenuto normalmente.

Sempre nel campo dell'elasticità, è stato pubblicato il primo lavoro di termoelasticità, nel quale l'andamento della tensione F con la temperatura è stato misurato non solo a pressione costante, ma anche a volume costante.

Queste misure, eseguite su campioni di gomma naturale a basso grado di vulcanizzazione, hanno consentito una prima verifica delle equazioni recentemente proposte da Flory e coll. per passare da grandezze quali $(\frac{\partial \ln F}{\partial T})_{p,1}$ a $(\frac{\partial \ln F}{\partial T})_{V,1}$. Questo controllo, risultato favorevole alla teoria nel caso della gomma naturale, deve ora essere esteso ad altri elastomeri.

Notevole attenzione è stata dedicata allo studio dell'andamento di P_i attraverso una transizione vetro-gomma, allo scopo di chiarire se la variabile critica che regola tale importante trasformazione è di carattere essenzialmente cinetico o termodinamico. Di particolare interesse si è mostrato a questo proposito lo studio dell'effetto della pressione sul valore della temperatura di transizione vetrosa T_g di un campione di polivinilacetato. L'esperienza ha mostrato che questo polimero, riscaldato progressivamente, mantenendo costante il volume occupato all'inizio quando era allo stato vetroso, dà ugualmente luogo ad una transizione vetro \rightarrow gomma, che si verifica ad una temperatura leggermente più alta della T_g normale. Questo risultato, a prima vista sorprendente, è di particolare importanza quale contributo alle attuali teorie del volume libero sulla transizione e per la interpretazione di grandezze quali $\frac{d T_g}{d P}$ e la sua correlazione con $\Delta \alpha$, $\Delta \epsilon$ e ΔC_p (α = coefficiente di dilatazione termica, β = compressibilità isoterma, C_p = calore specifico; Δ indica la differenza tra i valori che la grandezza in questione assume nella gomma e nel vetro). L'equazione $\frac{d T_g}{d P} = \frac{-\Delta \beta}{\Delta \alpha}$, che era stata usata da altri autori nella discussione degli effetti della pressione su T_g , è stata

modificata come segue: $\frac{d T_g}{d P} = \frac{\Delta \beta}{\Delta \alpha - \frac{1}{V_g} \frac{d V_g}{d T_g}}$ ($V_g =$ volume specifico del polinero vetroso alla temperatura T_g), che appare più corretta e consente un maggiore approfondimento del problema.

Lo studio dell'effetto della pressione su T_g è stato ripreso su un campione di polivinilcloruro e su gomma naturale, vulcanizzata con alta percentuale di zolfo. In quest'ultimo caso, le macromolecole primitive restano inserite in un reticolo tridimensionale, i cui nodi mantengono posizioni medie costanti nello spazio; ci si attende perciò un diverso effetto della pressione sulla temperatura di transizione.

Sono infine in corso, in collaborazione con la Sezione I, misure di P_i a diverse temperature condotte su campioni di poli-butene-1 isotattico, con lo scopo di studiare la transizione da tale Sezione rilevata su questo materiale intorno a 65°C quando esso è nella modificazione 2.

Presso la Sezione VI sono proseguite le ricerche intese a stabilire relazioni tra proprietà meccaniche dinamiche (velocità del suono e dissipazione interna), determinate in vasti intervalli di temperatura mediante metodi elettrostatici vibrazionali, le transizioni ed i relativi fenomeni di rilassamento molecolare in alti polimeri. Grazie al perfezionamento dell'apparecchiatura e alla possibilità di impiegarla a frequenze differenti è risultato possibile determinare le energie di attivazione corrispondenti ai vari fenomeni di rilassamento secondari e mettere quindi in relazione la natura di questi ultimi

con la mobilità molecolare allo stato vetroso.

In questo campo è risultato interessante lo studio del fenomeno di rilassamento meccanico " δ " che è presente a bassa temperatura (da 50 a 150°K) nel polistirolo; è stato osservato un forte spostamento del picco di dissipazione interna ad esso associato verso le alte temperature passando dal polimero atattico a quello istattico, mentre anche l'energia di attivazione corrispondente aumenta. Il fenomeno " δ " è stato trovato anche in altri polimeri contenenti gruppi fenilici nella catena laterale; la posizione del massimo di dissipazione, sulla scala delle temperature, dipende dalla natura, ingombro sterico, numero e posizioni di eventuali gruppi o atomi sostituenti nell'anello. La temperatura di massima dissipazione cresce col crescere dell'energia di attivazione del relativo fenomeno. In base a questi risultati sembrerebbe confermato che il meccanismo del fenomeno " δ " non consiste in una semplice oscillazione o rotazione impedita del nucleo fenilico intorno al legame che lo unisce alla catena, ma in un movimento più complesso, quale un moto di "wagging" dell'anello stesso.

Sono stati esaminati, con lo stesso metodo, dei polivinilpalmitati e polivinilstearati preparati per via radicalica; questi polimeri, cristallini a causa delle lunghe catene paraffiniche laterali, contrariamente ad altri polimeri cristallini, non mostrano transizione principale (vetrosa).

Sono stati pure esaminati prodotti innestati e precisamente polibuteni con innestato polistirolo, notando un modico spostamento verso più bassa temperatura del

massimo di dissipazione interna relativo al fenomeno di rilassamento principale della gomma; spostamenti più forti sono stati osservati su prodotti ottenuti per innesto di copolimeri SN su gomma BN e attribuiti a difetti di compatibilità tra catene del polimero "tronco" e catene dei "rami" innestati.

E' stato continuato lo studio delle proprietà meccaniche dinamiche di bitumi ricostruiti (cioè ottenuti miscelando in diversi rapporti asfaltini e oleoresine); è stato trovato che il punto di transizione vetrosa si sposta verso più alte temperature coll'aumentare del rapporto tra asfaltene e oleoresine; il che viene messo in relazione con l'azione peptizzante di queste ultime. Il rapporto tra le temperature assolute di transizione e di rammollimento risulta funzione quasi lineare del contenuto in asfaltini; ciò viene messo in relazione con l'aumento dell'indice di penetrazione provocato da questi ultimi e con la isoviscosità dei campioni in corrispondenza di quelle due temperature.

A ricerche di questo tipo appartengono pure parte dei risultati della Sezione VI sulle modifiche introdotte in materiali polimerici delle radiazioni di alta energia provenienti da reattore nucleare, di cui è riferito al paragr. 2.2.1.

2.3.4 - Polimeri in soluzione

a) Conformazione e dimensioni conformazionali medie di macromolecole allo stato imperturbato

Alcuni studi sono stati effettuati nella Sezione I sulle dimensioni medie di macromolecole di nota struttu-

ra, in ambienti che non implicino perturbazioni termodinamiche (stato amorfo puro o di soluzione in solventi θ).

Un calcolo è stato fatto delle dimensioni molecolari medie del polibutadiene cistattico. Per il calcolo, di tipo matriciale, è stata considerata la particolare natura delle barriere di energia alla rotazione attorno ai legami C-C adiacenti al doppio legame in catena ed i risultati sono espressi in funzione di due parametri energetici ΔE_1 e ΔE_2 . Si dimostra che il miglior accordo tra dati sperimentali e dati calcolati si ha per valori dei due parametri molto simili a quelli di molecole modello a basso peso molecolare.

Uno studio sperimentale sullo stesso polimero è stato successivamente fatto mediante viscosimetria in diversi solventi pseudoideali e reali a varie temperature. Le dimensioni molecolari imperturbate calcolabili in base a questi risultati diminuiscono all'aumentare della temperatura. E' discusso il confronto con corrispondenti dati di natura meccanica, che per lo stesso caso fornirebbero invece un risultato qualitativamente opposto.

Il valore di un parametro conformazionale è stato determinato per il poli-pentene-1 isotattico mediante osmometria e viscosimetria in toluolo, dopo accurato frazionamento in frazioni con distribuzione di peso molecolare assai ristretta. Si sono così dedotte le dimensioni imperturbate medie, che si presentano relativamente elevate rispetto a quelle di analoghi polimeri atattici. Ciò è difficilmente spiegabile in base all'ingombro dei gruppi laterali, ed è più chiaramente attribuibile all'ordine sterico della catena, che impartisce a questa una certa

rigidità rotazionale.

Presso la Sezione III, oltre a ricerche sulla conformazione del polimetilsilossano in soluzione, effettuate in collaborazione con il Prof. Flory alla Stanford University, sono stati attaccati alcuni problemi conformazionali mediante impiego di metodi ottici in soluzione. E' stata infatti studiata l'influenza dell'interazione dei cromofori sullo spettro di assorbimento di macromolecole stereoregolari come il polistirolo isotattico e il polinetilmetacrilato isotattico e sindiotattico. Nel caso del polistirolo isotattico si è messa in evidenza una leggera discontinuità nella variazione della densità ottica a 2600 Å con la temperatura, che è in accordo con la variazione di altre proprietà osservate presso le Sezioni I e V. Una netta differenza nell'assorbimento nel lontano U.V. attribuibile ai gruppi cromofori è stata osservata fra polinetilmetacrilato isotattico e lo stesso polimero sindiotattico. Ancora più interessante è risultata la marcata dipendenza dell'assorbimento dalla temperatura nel caso del polimero isotattico e l'invarianza nel caso del polimero sindiotattico. Questo caratteristico comportamento è stato messo in relazione con la presenza nel polimero isotattico in soluzione di corti tratti elicoidali aventi la conformazione stabilita per il polimero allo stato solido, che è caratterizzata da una forte interazione fra i gruppi cromofori. Nel polimero sindiotattico la configurazione alternante dei gruppi cromofori rende tale interazione molto meno significativa.

Presso la Sezione III sono stati pure individuati interessanti stereocomplessi fra polimeri isotattici e

siondiotattici. Lo studio di miscele di polinetilmetacrilato isotattico e sindiotattico in solventi non polari ha mostrato la formazione di un aggregato fra questi polimeri in corrispondenza di una composizione 1:2. L'esame del diagramma di fibra del complesso allo stato solido ha portato alla formulazione di un modello che è caratterizzato da una disposizione ordinata di catene sindiotattiche nei canali formati dai solchi elicoidali di catene isotattiche parallele e sfasate di mezza spira. Questo modello spiega la formazione dello stereocomplesso in soluzione assumendo interazioni locali fra catene isotattiche e sindiotattiche del tipo di quelle che stabilizzano lo stereocomplesso allo stato solido.

Presso la Sezione IV sono stati estesi ed approfonditi gli studi sulle relazioni fra attività ottica e conformazione in soluzione di poli- α -olefine e poli-vinil-eteri. In particolare, per quanto riguarda le poli- α -olefine, è stato osservato che i risultati ottenuti possono essere interpretati da un punto di vista teorico sia mediante i metodi di calcolo sviluppati presso la Sezione VII, sia mediante i metodi di calcolo sviluppati presso l'Istituto di Chimica degli Alti Polimeri di Leningrado.

Studi di analisi conformazionale di macromolecole lineari in soluzione (o allo stato solido) sono stati compiuti pure presso la Sezione V.

Allo scopo, nel quadro di uno sviluppo organico dei metodi quantomeccanici per lo studio delle barriere di potenziale sono stati sviluppati due indirizzi fondamentali di ricerca: a) studio di sistemi semplici che consentano di ottenere, attraverso una trattazione sufficientemente

te rigorosa, delle informazioni di carattere generale sulle forze intermolecolari; b) sviluppo dei metodi matematici necessari per affrontare tali problemi.

Dell'indirizzo a) fanno parte gli studi sull'interazione tra due molecole di H_2 nel loro stato fondamentale in funzione dell'orientamento relativo e della distanza media di separazione. L'indirizzo b) è rappresentato da lavori in cui si mettono a punto dei metodi di calcolo di integrali molecolari policentrici che sono molto più efficienti di quelli normalmente usati in letteratura.

Le relazioni semiempiriche che descrivono correttamente l'energia di interazione in molecole semplici e che sono state giustificate teoricamente su basi di meccanica quantistica, sono state applicate al calcolo della conformazione di minima energia nel caso di catene elicoidali di polietilene, politetrafluoroetilene, poliossietilene e poliossietilene. Sono stati inoltre condotti calcoli su modelli semplici di catene idealizzate a rotazioni indipendenti con lo scopo di studiare l'influenza che la forma delle barriere di potenziale ha sui valori medi calcolati statisticamente.

In particolare sono stati presi in considerazione i punti seguenti:

- a) Approssimazioni connesse con la riduzione di una funzione di potenziale ad un numero discreto (tre) di angoli di rotazione interna, con differenti energie conformazionali.
- b) Dipendenza del coefficiente di temperatura delle dimensioni macromolecolari dalla forma delle barriere di potenziale caratterizzate da un minimo assoluto sia in

"trans" che in "gauche".

c) Analisi dell'influenza giocata sulle dimensioni dalla larghezza dei minimi delle funzioni di potenziale a parità di posizione e differenze energetiche fra i minimi stessi.

b) Distribuzione dei pesi molecolari di polimeri

Presso la Sezione I sono proseguiti gli studi relativi a metodi di determinazione diretta della distribuzione dei pesi molecolari di polimeri, che evitino il laborioso frazionamento dei campioni e possano costituire anche metodi rapidi di "routine".

L'attenzione si è concentrata sulle possibilità dell'ultracentrifugazione applicata a polistiroli, usando come mezzo disperdente un solvente pseudoideale (cicloesano a 34,5°C). Il metodo riportato e messo a punto, a differenza di un altro applicato in precedenza, tiene conto, oltrechè delle diverse cause normalmente considerate di deformazione delle curve di distribuzione, anche degli effetti dovuti al gradiente di pressione nella cella di misura. Il metodo si applica soprattutto a polistiroli atattici, ma è allo studio una sua estensione con solventi non pseudoideali che meglio si presta all'esame anche di polistiroli isotattici.

c) Proprietà fisiche e termodinamiche di polimeri in soluzione

Presso la Sezione IV, sono proseguiti studi sulle relazioni tra potere rotatorio in soluzione di polimeri otticamente attivi e stereoregolarità di catena.

Per quanto riguarda poli-viniliteri, utilizzan-

do per la determinazione relativa di stereoregolarità la spettrofotometria I.R., sono state compiute ulteriori misure di attività ottica su frazioni di poli-[(S)-2-metil-butil]-vinil-etere e di poli-[(S)-1-metil-propil]-vinil-etere a stereoregolarità molto differenti, sintetizzate con metodi diversi, ed è stata notata una leggera dipendenza del potere rotatorio dalla stereoregolarità anche nel poli-[(S)-2-metil-butil]-vinil-etere. Il peculiare comportamento di tale polimero per quanto riguarda il potere rotatorio, il coefficiente di temperatura del potere rotatorio nonché l'andamento evidentemente anomalo della curva di dispersione rotatoria sono da mettersi in relazione, come è stato dimostrato dallo studio del potere rotatorio di composti modello a basso peso molecolare, alla presenza in tali polimeri di due sistemi cromoforici, l'uno in relazione con lo scheletro paraffinico e l'altro con il gruppo eterico, che recano contributi di segno opposto al potere rotatorio.

Nelle ricerche di questo paragrafo sono anche da comprendere gli studi sulla separazione cromatografica di polimeri otticamente attivi di segno opposto, compiuti dalla Sezione IV e già descritti al paragr. 2.1.2.

Presso la Sezione V sono state proseguite misure di viscosità intrinseca e di coefficiente di diffusione di polimeri in soluzione, allo scopo di arricchire la documentazione relativa alla tendenza che hanno le curve $\log [\eta]$ e $\log D$, in funzione di $\log M$, a divenire lineari con pendenza 0.5 al di sotto di certi valori del peso molecolare. Tale andamento è stato ormai confermato per un notevole numero di casi, e non si sono fino ad ora trova-

te eccezioni purchè si tratti di molecole articolate senza legami rigidi. E' stato anche trovato che il limite di peso molecolare, al di sotto del quale vale la linearità, aumenta col peggiorare delle proprietà solventi e può superare in certi casi il valore di 100.000. Si è anche dimostrato che in tutti i casi esaminati le costanti K_0 , valide nel tratto lineare, acquistano valori uguali alle K_0 entro i limiti della precisione sperimentale e entro i limiti stessi in cui le K_0 possono variare in solventi diversi. Questa notevole conclusione ci ha permesso di misurare direttamente i coefficienti di temperatura delle dimensioni indipendentemente dalla natura del solvente e confrontarli con quelli ottenuti per altre vie.

Questi risultati hanno indotto ad esaminare anche il valore di grandezze termodinamiche nei tratti lineari ove il rigonfiamento risulta essere praticamente nullo. Si è visto così che il secondo coefficiente del viriale assume in quei tratti un valore finito e quasi costante.

Questi fatti suggeriscono una revisione e un perfezionamento delle teorie che legano il coefficiente di rigonfiamento al peso molecolare e al secondo coefficiente del viriale, oggi discretamente valide solo entro certi limiti di pesi molecolari e che risentono della qualità del solvente.

Questo campo di ricerche è oggi integrato da misure eseguite col microcalorimetro di Tian Calvet per studiare le proprietà termodinamiche di polimeri in soluzione. Tali misure riguardano: calori di soluzione di polime

ri in solventi normali e solventi pseudoideali, e dipendenza di tali calori dal peso molecolare, dalla concentrazione e dalla storia termica subita dal polimero precedentemente al processo di dissoluzione. Queste ultime misure aprono la possibilità di accedere ad una misura diretta del calore specifico conformazionale. Le misure di calore di soluzione sono state affiancate da determinazioni delle variazioni di volume durante un processo di soluzione, che rappresentano grandezze essenziali per poter procedere ad una razionalizzazione dei valori di calore di soluzione oggi esistenti. Sono state anche eseguite misure calorimetriche ed elettrochimiche sulla denaturazione di mioglobina ed emoglobina.

A seguito delle misure di viscosità in funzione del peso molecolare medio numerale eseguite in precedenza su polidimetilsilossano e poliisobutilene, altre misure similari sono state eseguite su polimetilmetacrilato in clorobenzene e polivinilacetato in toluene. Anche in questo caso è stato confermato che, pure operando in condizioni di notevole precisione, per bassi pesi molecolari le $[\eta]$ in buoni solventi sono praticamente uguali a quelle misurate in solventi pseudoideali.

Presso l'Università di Cagliari, con contributo del Centro al Prof. E.Ferroni, sono proseguite le ricerche relative alle proprietà di film di adsorbimento superficiale di soluzioni di polimeri.

In una di queste, condotta in collaborazione con la Sezione I, è stato messo in evidenza che i metodi statistici di misura della tensione superficiale di soluzioni di polimeri idrocarburici in funzione della tempera

tura consentono di individuare le variazioni di stato e di conformazione delle macromolecole che si trovano nello strato di adsorbimento superficiale. Le curve della tensione superficiale in funzione della temperatura, confrontate con quelle del solvente puro, dimostrano in primo luogo che le macromolecole sono presenti nello strato superficiale in concentrazione maggiore che nella soluzione. In corrispondenza di temperature di transizione di fase del polimero puro, si osservano massimi relativi di tensione superficiale se le soluzioni sono abbastanza concentrate o gradini se le soluzioni sono molto diluite. Nel primo caso i risultati indicano che si ha uno strato plurimolecolare; nel secondo che si forma un film monomolecolare superficiale. In soluzione diluita la temperatura di inizio del gradino è funzione della concentrazione. L'applicazione dell'equazione di Clausius-Clapeyron, estesa a film superficiali, consente di ricavare l'effetto termico della transizione se è nota l'area molecolare, o, viceversa, l'area molecolare se si conosce per altra via l'effetto termico. Massimi della tensione superficiale si verificano anche in corrispondenza delle temperature di transizioni isofasiche nei polimeri puri.

Sempre presso l'Università di Cagliari (Prof. E. Ferroni) si sono effettuate in particolare altre determinazioni specifiche. Uno studio condotto su soluzioni in olio di vaselina di una paraffina a basso peso molecolare ha permesso di correlare la variazione della pressione superficiale, ricavata dai valori sperimentali, con la temperatura di fusione e di ricavare mediante l'equazione di Clausius-Clapeyron valida per gli stati bidimensionali la

entalpia di fusione. Tale studio è stato esteso ai film di adsorbimento di polietileni lineari.

In altro lavoro si è posto in evidenza il diverso comportamento che si rileva nel diagramma tensione superficiale-temperatura qualora si tratti di transizioni del 1° o del 2° ordine. Infatti, mentre per le transizioni del 1° ordine la temperatura corrispondente al massimo relativo della tensione superficiale (per soluzioni relativamente concentrate) rimane inmutata al variare del gradiente termico usato nell'uniforme riscaldamento della soluzione, per le transizioni del 2° ordine il massimo relativo della tensione superficiale si sposta verso temperature più basse al diminuire del gradiente termico. In sintesi, si pone in evidenza la metodologia atta a differenziare, nell'andamento tensione superficiale-temperatura, le transizioni del 1° da quelle del 2° ordine del soluto.

Campioni di peridrotrifenilene e di alcuni prodotti di inclusione sono stati forniti dalla Sezione I allo scopo di verificare il comportamento della tensione superficiale delle soluzioni in funzione della temperatura nell'intervallo comprendente la transizione dei prodotti inclusi. Proseguono ricerche per ulteriormente accertare la validità dell'estensione della equazione di Clausius-Clapeyron dagli stati bidimensionali ai film di adsorbimento di macromolecole ed ampliare la casistica allo scopo anche di fornire un maggior numero di dati sperimentali per convalidare altre ipotesi avanzate. Sempre in questo quadro di ricerca è stato realizzato un anello bimetallico Pt-Pt/Rh avente la duplice funzione di misurare la tensione superficiale delle soluzioni attraverso la

trazione del menisco e la temperatura della superficie, in quanto esso costituisce una nota termocoppia.

2.3.5 - Affinamento di metodi spettroscopici e di caratterizzazione

Diversi studi di spettroscopia molecolare vibrazionale sono stati fatti presso la Sezione I, con lo scopo di poter raccogliere un insieme di dati e di conoscenze che permettano un'analisi rigorosa dello spettro vibrazionale di molecole organiche e di macromolecole, seguendo interessi teorici e sperimentali.

Alcuni studi riguardano il calcolo "a priori" dello spettro vibrazionale di una molecola organica o di una sostanza polimerica. Questo è possibile solo se sono note le costanti di forza che determinano le vibrazioni molecolari. Allo scopo sono state calcolate le costanti di forza di diverse molecole modello, sulla base dei loro spettri vibrazionali. Notevoli ricerche sono state svolte per una accurata analisi dei dati sperimentali ed una riassegnazione vibrazionale di sostanze per le quali non vi erano analisi di sufficiente precisione.

Metanolo, metilamina, metilacetilene ed i suoi derivati deuterati sono stati studiati per lo studio delle costanti di forza del gruppo metilico. Costanti di forza per il doppio legame etilenico sono state ottenute dallo studio e dal calcolo del propilene e dell'etilene e dei suoi numerosi derivati deuterati. Costanti di forza per molecole aromatiche sono state ottenute dal calcolo sulla piridina, bifenile, pirrolo, furano e tiofene.

Le costanti di forza determinate nei lavori so-

pra indicati sono state applicate allo studio dello spettro vibrazionale di alcuni polimeri.

Lo spettro del polibutadiene 1,2 sindiotattico è stato studiato e i dettagli della dinamica della catena sono stati messi in luce dal relativo calcolo.

Il significato delle cosiddette bande di cristallinità osservato nello spettro infrarosso dei polimeri è stato rianalizzato ed è stato messo in evidenza l'influsso dei diversi stati di aggregazione e delle diverse situazioni strutturali di una catena polimerica sullo spettro infrarosso.

Questa analisi ha aperto la via a successive ricerche. E' stato studiato ed interpretato lo spettro vibrazionale del poliossimetilene ortorombico cristallino e sono state messe in evidenza le vere "bande di cristallinità". Il concetto di "banda di regolarità" di recente proposto dal medesimo gruppo di spettroscopia, è stato applicato sia dal punto di vista teorico che da quello sperimentale per lo studio della struttura del polipropilene isotattico in fase liquida. Si è dimostrato in modo certo che allo stato fuso il polipropilene isotattico possiede ancora frammenti di catena elicoidale. E' stata pure determinata la struttura di una delle possibili forme del polivinilidene fluoruro ed è stato proposto un criterio infrarosso per la determinazione dell'esistenza della struttura ad elica a doppia spirale dell'acido deossiribonucleico. E' stato analizzato lo spettro vibrazionale di polifenili ed è stato interpretato lo spettro infrarosso del parapolifenile di sintesi recente. Simili calcoli, in coordinate normali, sono pure stati fatti per il poli-

pentenamerico e per il polieptenamerico.

Altre ricerche hanno portato ad assegnazioni vibrazionali. Vari spettri sono stati registrati ed è stata proposta un'assegnazione vibrazionale per alcune molecole che presentavano caratteristiche strutturali di particolare interesse. È stata determinata la struttura del 1,4-diazabicciclo-ottano (2,2,2) che possiede atomi di idrogeno in posizione eclissata. È stato studiato lo spettro vibrazionale del pirazolo e dei suoi numerosi derivati alchilici aventi sostituenti dell'anello in diverse posizioni e sono stati proposti criteri per il ricoscimento di tali sostanze in un campione ignoto.

Altre ricerche, infine, riguardano teoria e problemi di dinamica molecolare. Le correlazioni fra i diversi spettri infrarossi sono utilizzate come comune mezzo diagnostico nello studio di sostanze organiche. Le variazioni spettrali osservate in una serie di composti aventi struttura chimica analoga sono state interpretate in modo empirico in funzione della variazione della massa dei diversi gruppi atomici ed in funzione di alterazioni della struttura elettronica in seno alla molecola. Utilizzando tecniche non empiriche si sono teoricamente studiati e valutati i contributi dei diversi fattori sopra elen-cati alla variazione dello spettro infrarosso. Nel programma di ricerca in corso si sono studiati ed interpretati i dati spettrali dei derivati alogenati dell'acetilene e gli alogenuri di propargile.

In un campo ancora più teorico si è studiato il problema delle coordinate ridondanti in dinamica molecolare. Si è stabilita la validità dell'approssimazione di

primo ordine delle coordinate utilizzate e la necessità di una espansione solo al primo ordine della relazione di ridondanza. Le conseguenze di questa approssimazione sono state esaminate in relazione all'esistenza di una "tensione intramolecolare" proposta da diversi autori e in relazione alla esistenza di un termine di primo ordine nel campo di forze di Urey Bradley, comunemente utilizzato nel calcolo dello spettro infrarosso.

Altri lavori della Sezione I riguardano l'applicazione della risonanza magnetica nucleare a problemi macromolecolari, eventualmente con riferimento a molecole modello.

Un'applicazione interessante riguarda una serie di polidieni stereoregolari (polibutadieni, polisorbati, polistirilacrilati, polipentadieni), per i quali sono state confermate le strutture a concatenamento regolare ed assegnati i valori di "chemical shift" per tutti i gruppi funzionali. Differenze di questi valori per gruppi metilici hanno consentito di individuare in due campioni di polipentadieni ditattici alcune irregolarità di tipo stereico.

E' stata pure esaminata la struttura di un trimerico ciclico stereoregolare della 4-vinilpiridina, il cui spettro di R.M.N. ha rivelato una struttura di tipo cicloesamico, simmetricamente sostituita. Lo spettro ha potuto essere calcolato e, in base alla dipendenza delle costanti di accoppiamento dall'angolo diedro (legge di Karplus), hanno potuto essere assegnati ai sostituenti piridinici le posizioni 1,3,5.

La spettroscopia di R.M.N. è stata pure studia-

ta in relazione all'importante problema della determinazione del grado di regolarità sterica di catene macromolecolari, con particolare riferimento a polipropileni. Al lo scopo sono stati esaminati gli spettri di R.M.N. di soluzioni di polipropileni di varia stereoregolarità e parzialmente deuterati. Si è osservata una differenza di "chemical shift" tra gli idrogeni metilenici del polimero isotattico, trovandosi questi in situazioni differenti rispetto ai due sostituenti metilici degli atomi di carbonio legati ad ogni metilene. Di ognuno di tali idrogeni ha potuto essere reperita una banda caratteristica. Nel polimero sindiotattico una sola banda corrisponde invece ad entrambi gli idrogeni metilenici. Con l'ausilio di miscele meccaniche dei due tipi di polimero ad alta purezza sterica ha potuto essere effettuata una taratura che consente di determinare la percentuale di inversioni o permanenze steriche in campioni di polipropilene di varia provenienza. Una differenza vi è pure nel "chemical shift" di metili appartenenti a triadi di microtassia diversa. Si sono infine determinati con notevole precisione i valori dei parametri fondamentali ("chemical shift" e costanti di "coupling") per polimeri non deuterati del tipo isotattico, sindiotattico e atattico.

Uno studio è stato pure compiuto, sempre presso la Sezione I, sulla determinazione dello spettro di dispersione rotatoria di polimeri otticamente attivi, in relazione ad alcune difficoltà sorte con prodotti aventi forte rotazione e forte assorbimento. Sono state indicate le condizioni sperimentali atte a tale misura, e a quella del dicroismo circolare, senza che si incorra in

alcuni errori sistematici causati da un assorbimento variabile del campione. Tra questi vengono soprattutto considerati gli errori derivanti dallo spostamento della banda passante trasmessa verso le zone più trasparenti dello spettro di assorbimento della sostanza.

Alcuni studi, infine, di carattere analitico, hanno consentito, sempre presso la Sezione I, di mettere a punto un metodo di dosaggio spettrofotometrico dell'ossigeno attivo presente in polimeri che sono stati sottoposti a perossidazione, utilizzando la possibilità di tale ossigeno attivo di ossidare la leucobase del verde malachite al corrispondente colorante.

Sono stati pure messi a punto due metodi spettrofotometrici utili nel dosaggio dei doppi legami degli elastomeri sintetici a bassa insaturazione, basati sulla ozonizzazione quantitativa dei doppi legami e successivo dosaggio dell'ossigeno attivo.

2.4 - POLIMERI DI INTERESSE BIOLOGICO

2.4.1 - Stabilità conformazionale di catene polipeptidiche elicoidali

Nel quadro degli studi teorici svolti presso la Sezione III, i risultati di un'analisi conformazionale precedentemente applicata a polimeri sintetici per selezionare le conformazioni elicoidali più stabili sono stati estesi ad una catena omopolipeptidica che è stata trattata come una ripetizione di tre legami scheletrici A-B-C-

-A-B-C... Impiegando le stesse funzioni di potenziale a dottate nel calcolo dell'energia potenziale conformazionale di polimeri semplici, sono stati selezionati cinque tipi di conformazioni elicoidali più stabili. Il confronto con i risultati sperimentali mostra che anche nel caso di una catena polipeptidica le interazioni di Van der Waals fra atomi non legati forniscono un contributo molto importante alla stabilità di conformazioni elicoidali.

2.4.2 - Indagini metodologiche per la determinazione della struttura primaria di proteine

Presso il Gruppo dell'Università di Padova (Prof. E. Scoffone) si sono svolte diverse indagini sull'argomento.

La ricerca di reattivi per la degradazione progressiva di polipeptidi ha portato a considerare l'impiego di alogeno nitropiridine, quali nuovi reattivi per la determinazione dell'amminoacido N-terminale in polipeptidi. Questo ha permesso di eliminare gli inconvenienti che si incontrano con l'uso del dinitrofluorobenzene (instabilità dei dinitrofenil-amminoacidi all'idrolisi acida) e la loro utilità è stata accertata su proteine note quali insulina, lisozima e globina umana.

Indagini cinetiche condotte su dinitropiridil-peptidi hanno dimostrato che la facile rimozione dell'amminoacido N-terminale è dovuta a catalisi intramolecolare ed il meccanismo è di tipo elettrofilico-nucleofilico in ambiente acido e di tipo nucleofilico in ambiente basico. Sulla base dei risultati raggiunti si è iniziato lo

studio della demolizione progressiva di catene polipeptidiche mediante tali reattivi, operando in ambiente acido; la rimozione in ambiente alcalino non sembra suscettibile di pratica applicazione.

Allo scopo di facilitare l'impiego di questi reattivi sono stati inoltre messi a punto metodi analitici per la identificazione e la determinazione dei dinitropiridil aminoacidi: il primo è un metodo diretto basato sulla cromatografia su strato sottile, il secondo è un metodo indiretto che determina l'amminoacido libero dopo rigenerazione dal corrispondente dinitropiridil derivato con ammoniaca concentrata.

Sono state continuate anche le indagini sul comportamento di peptidi di fronte all'ozono in acido formico. Queste hanno mostrato che gli aminoacidi triptofano, metionina, cistina e tirosina si trasformano rispettivamente in N-formil chinurenina, metioninsolfone, acido cisteico ed acido aspartico, senza rottura di legami peptidici. E' stato accertato che operando in difetto di ozono è possibile ossidare selettivamente il triptofano se è presente nel sistema una opportuna quantità di taluni derivati benzeini ossidabili preferenzialmente rispetto alla cistina ed alla tirosina. La conversione selettiva del triptofano ad N'-formil chinurenina è stata eseguita con successo su peptidi naturali e proteine. Nel caso di tripsina, α -chimotripsina e pepsinogeno è stato inoltre possibile osservare che tale modifica, limitata ad alcuni residui del triptofano, non determina diminuzione dell'attività biologica. Vengono così superati gli inconvenienti derivanti dall'ossidazione con acido perfor-

mico del triptofano, in cui vari prodotti di demolizione sono individuati.

In relazione al problema della demolizione selettiva per via chimica di catene polipeptidiche si sono iniziate ricerche sull'ossidazione selettiva degli aminoacidi ossidrilati serina e treonina. I risultati finora raggiunti indicano che il comportamento dei derivati treoninici varia in funzione della loro complessità molecolare. Semplici derivati della treonina, ad esempio esteri alchilici, si sono potuti ossidare a derivati di β -chetoacidi, mentre derivati di natura peptidica si sono trasformati nelle stesse condizioni, in composti la cui natura è allo studio.

2.4.3 - Sintesi di polipeptidi

Presso il Gruppo dell'Università di Padova (Prof. E. Scoffone), la sintesi del peptide 1-20 della Ribonucleasi, di cui era stato riferito per il precedente biennio, è attualmente ad uno studio molto avanzato; sono stati sintetizzati il dodecapeptide N-terminale 1-12 (di carboterbutossi-1-Lisil- γ -ter-butil-L-glutammil-L-Treonil-L-Alanil-L-Alanil-L-Alanil- ξ -carboterbutossi-L-Lisil-L-Fenilalanil- γ -terbutil-L-glutammil-L-Arginil-L-Glutamminil-L-Hisidina metil estere) e l'ottapeptide 13-20 C-terminale (Carboterbutossi-L-Metionil- β -terbutil-L-Aspartil-L-Seril-L-Seril-L-Treonil-L-Seril-L-Alanil-L-Alanina terbutil estere).

Inoltre sono stati preparati peptidi con sequenze modificate rispetto a quelle del peptide natura-

le allo scopo di variare la natura e la polarità delle catene laterali e la lunghezza della catena polipeptidica. Finalità di questa indagine è la caratterizzazione della interazione fra ormoni polipeptidici e recettori proteici impiegando come modello il sistema: peptide 1-20 (originale o modificato) e proteina a 104 amminoacidi che è legata ad esso nella Ribonucleasi A. Questo sistema si presterà inoltre allo studio del centro attivo di questo enzima in cui è coinvolta l'istidina in posizione 12.

Nel quadro delle ricerche sistematiche su nuovi gruppi protettori della funzione amminica nella sintesi di polipeptidi è stato studiato il gruppo acetoacetilico. Gli acetoacetil-amminoacidi vengono facilmente ottenuti per azione del dicetene su amminoacidi liberi e loro esteri; la rimozione del gruppo protettore, dopo formazione del legame peptidico è realizzabile in condizioni blande e selettive mediante fenilidrazina.

2.4.4 - Sintesi ed indagini chimico fisiche su poli- α -amminoacidi

Sempre presso il Gruppo dell'Università di Padova (Prof. E. Scoffone), sono proseguite le ricerche tendenti a chiarire il meccanismo di polimerizzazione di N-carbossi-anidridi di α -amminoacidi in presenza di iniziatori del tipo basi forti. Accanto ad esperienze cinetiche sono state compiute determinazioni delle curve di distribuzione del peso molecolare in polimeri ottenuti in diverse condizioni. L'identità delle curve di distri-

buzione in polimeri ottenuti impiegando come iniziatori di-n-butil ammina, di-iso-propilammina e sodio metossido conferma l'ipotesi, avanzata in base a dati cinetici, che il meccanismo di polimerizzazione sia identico per questi tre iniziatori. Inoltre è stato messo in rilievo il forte effetto della natura del solvente sull'andamento della reazione e si è iniziata una sistematica indagine sull'effetto della costante dielettrica del solvente sulla velocità di reazione e sul peso molecolare dei polimeri ottenuti.

Infine è stata determinata la relazione tra viscosità intrinseca e peso molecolare per il poli- γ -etil-L-glutammato in acido dicloroacetico accertando che in tale solvente la molecola è a forma di "random-coil".

Sono state anche intraprese indagini roentgenografiche sulla conformazione allo stato cristallino del poli- γ -etil-L-glutammato, che da risultati preliminari appare in forma di α -elica.

In connessione con gli studi relativi a biopolimeri sono state completate indagini su composti modello. Mediante indagine roentgenografica è stata determinata ed affinata la struttura cristallina dell'1-tio-carbanoil-inidazolidin-2-tione, prodotto di reazione tra etilen-di-isotiocianato ed ammoniaca. L'accertamento della conformazione molecolare, e del tipo e ordine dei legami, ha permesso di caratterizzare la natura del legame tio-ammidico presente nel composto.

E' stata inoltre determinata la struttura cristallina della trans, N-etil-N-benzil-tioformamide. La maggiore stabilità della conformazione trans del gruppo

ammidico, presente in poli- α -amminoacidi e proteine, risulta in questo caso talmente esaltata da permettere di isolare due composti con proprietà fisiche diverse, isomeri cis-trans rispetto ad un legame formalmente singolo.

2.4.5 - Fenomeni in soluzioni di polielettroliti

Presso la Sezione III è stata studiata una transizione conformazionale di un poliacido sintetico in soluzione acquosa. Dati ottici e potenziometrici mostrano che l'acido polimetacrilico subisce in soluzione una transizione cooperativa entro un intervallo ristretto del grado di neutralizzazione. L'estensione a questo sistema del concetto di "legame idrofobico" precedentemente introdotto da altri autori per spiegare la denaturazione delle proteine porta a spiegare tale effetto in termini di una transizione da un "gonitolo compatto" stabilizzato da una distribuzione interna dei gruppi metilici ed una distribuzione esterna di gruppi polari ad un "gonitolo" completamente solvatato.

Presso la Sezione III è stato pure effettuato lo studio spettrofotometrico dell'interazione tra coloranti ionici e polielettroliti in soluzione. Tale esame spettrofotometrico si è dimostrato particolarmente utile per chiarire il comportamento chimico fisico di macromolecole ionizzate in soluzione diluita. Nell'ambito di questo programma di ricerca è stato studiato l'effetto competitivo dei cationi bivalenti Mg^{++} , Ca^{++} e Ba^{++} sul complesso tra acido polimetacrilico e arancio di acridina ed è stato possibile determinare l'isoterma di

di assorbimento di questi cationi sul PMA. È stato inoltre studiato l'effetto della concentrazione di diversi sali sulle proprietà dell'arancio di acridina e del blu di metilene. Si è osservato che questi coloranti tendono a formare aggregati in presenza di elettroliti LiCl, NaCl, KCl, gli alogenuri di tetraalchilammonio favoriscono invece la monomerizzazione del colorante. Questo comportamento è stato messo in relazione con la struttura delle soluzioni acquose.

Sempre presso la Sezione III è stato studiato il comportamento elettroforetico del DNA nativo e denaturato termicamente. Nella denaturazione si ha una diminuzione di mobilità elettroforetica, che può essere interpretata quantitativamente in termini di diminuzione della densità di carica della molecola di DNA che passa dalla forma a doppia elica compatta, ad una forma disordinata per la quale la distanza media tra le cariche è quasi raddoppiata.

In questo quadro è stato anche studiato il comportamento elettroforetico della poliglucosammina in presenza di anioni bivalenti. La notevole diminuzione della mobilità elettroforetica causata dagli ioni SO_4^{--} o CrO_4^{--} è dovuta a dei legami non puramente ionici tra anioni e polielettrolita e si accorda con l'osservazione già fatta in passato che le membrane di poliglucosammina in supporto di nylon, reversibili rispetto agli anioni, si comportano invece da membrane reversibili ai cationi quando vengono preventivamente equilibrate con soluzioni di Na_2SO_4 o Na_2CrO_4 .

Anche presso la Sezione V sono stati iniziati alcuni studi su macromolecole di interesse biologico e in particolare su soluzioni saline di proteine per studiarne le transizioni elica-gomitolo e fenomeni di aggregazione. Un tale studio è stato condotto su collagene in presenza di KCNS, KCl, CsCl, NaCl, Ca (CNS)₂ di diversa molarità mettendo in luce l'effetto specifico del diluente, l'effetto termodinamico e quello di reticolazione che questi sali determinano influenzando la temperatura di fusione delle eliche. Queste misure verranno estese ad altri materiali biologici e a molecole modello: poliacidi, polipeptidi, polinucleotidi.

2.4.6 - Comportamento elettrochimico di membrane selettive

Presso la Sezione III è stato sviluppato un modello matematico per interpretare il potenziale di azione che si stabilisce fra l'assoplasma e la soluzione esterna di un assone in seguito a stimolazione elettrica, della durata di un millisecondo. Prendendo come base i risultati sperimentali di Hodgkin e Huxley, è stato calcolato il trasporto di ioni Na⁺, K⁺ e Cl⁻ mediante risoluzione di un'equazione differenziale non lineare che fornisce la variazione di potenziale in funzione del tempo. L'andamento riproduce abbastanza bene la forma dello "spike".

Il tentativo di interpretare in termini puramente chimico-fisici il "resting potential", che in condizioni stazionarie si stabilisce fra l'assoplasma e la soluzione esterna di una fibra nervosa, ha portato all'ipotesi che tale effetto sia dovuto ad una simmetria nella

densità di cariche fisse nella membrana. Sono state perciò preparate delle membrane asimmetriche a base di polielettroliti sintetici stratificando soluzioni di collodio contenente diverse concentrazioni di acido polistirensolfonico. Dopo scambio, queste membrane presentano una diversa densità di cariche fisse negative nei due strati più esterni. Lo studio sistematico del comportamento elettrochimico di queste membrane mostra una serie di effetti nuovi dei quali il più interessante è il "potenziale di asimmetria" che si stabilisce fra due soluzioni di un elettrolita univalente alla stessa concentrazione, separate dalla membrana asimmetrica. Tale potenziale è caratteristico del tipo di catione presente nella soluzione ed è perciò differente per lo ione Na^+ e K^+ e diminuisce con l'aumentare della concentrazione di ioni nelle due soluzioni. Quando una membrana simmetrica, caratterizzata da un rapporto di circa 1:1000 fra le densità di carica nei due strati più esterni, separa due soluzioni aventi la composizione in K^+ e Na^+ corrispondenti alla soluzione interna ed esterna di una fibra nervosa, si osserva una differenza di potenziale dello stesso ordine e dello stesso segno del "resting potential". Il valore e il segno di detto potenziale sono condizionati dai segni del gradiente di potenziale dello ione Na^+ o K^+ nelle due soluzioni e del gradiente di densità di cariche fisse nella membrana.

4.1.7 - Polimeri sintetici farmacologicamente attivi

E' in corso presso la Sezione I, in collaborazione con la Clinica del Lavoro "Luigi Devoto" di Milano,

una ricerca sull'impiego di polimeri sintetici nella prevenzione della silicosi e sul meccanismo biologico di azione di alcuni dei polimeri provati e risultati attivi in questo senso. In passato la cura della silicosi era tentata o per diretta neutralizzazione della silice, pretrattando questa con particolari agenti, o per azione indiretta sull'organismo, stimolando l'espulsione dei corpi estranei o attenuando le reazioni provocate dal contatto con la silice. La via che è invece in corso di studio con la collaborazione del Centro è quella di consentire ai macrofagi, che aggrediscono la silice fagocitandola, di immagazzinare in se stessi una sostanza in grado di neutralizzare la silice all'atto della fagocitosi, in modo da evitare la successiva autolisi del macrofago, che è all'origine della malattia. Questa azione citoprotettiva è già stata raggiunta "in vitro" mediante l'uso di alcuni polimeri contenenti azoto, la cui sintesi e il cui sviluppo sono studiati dalla Sezione I nel quadro della collaborazione.

Alcuni dei risultati saranno oggetto di prossima pubblicazione.

3 - ELENCO DEI LAVORI PUBBLICATI E ACCETTATI
PER LA PUBBLICAZIONE

3.1 - Sezione I (Milano)

3.1.1 - Lavori pubblicati

1. G.Natta, I.Pasquon
 "Kataliceschi i kineticeschi aspetti stereospecifici
 scoi polimerisazi alpha-olefinaf"
 Kynetica y Katalys, Tome III, 6, pag. 805 (1962)
2. G.Natta, P.Corradini, P.Ganis
 "Calcolo dell'energia conformazionale di catene di po-
 lipropileni stereoregolari a struttura periodica"
 Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 33, 201 (1962)
3. P.Ganis, G.Allegra
 "La struttura cristallina dei complessi $TiCl_3(C_5H_5)_2$ e
 $TiCl_2(C_5H_5)_2O$. Nota I - Il complesso $TiCl_3(C_5H_5)_2$ "
 Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 33, 303 (1962)
4. G.Allegra, P.Ganis
 "La struttura cristallina dei complessi $TiCl_3(C_5H_5)_2$ e
 $TiCl_2(C_5H_5)_2O$ - Nota II"
 Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 33, 438 (1962)
5. G.Allegra, G.Perego
 "La risoluzione strutturale roentgenografica dello
 $(AlCl_2CH_3)_2$ allo stato cristallino"
 Rend.Acc.Naz.Lincei (8), 33, 450 (1962)
6. G.Zerbi, M.Peraldo, E.Mantica
 "Vibrational spectra and normal coordinate analysis
 of propylene and of several deuteroderivatives"
 Preprints of International Symposium on Molecular
 Structure and Spectroscopy, C213, (1962)
7. G.Natta, M.Farina
 "Optically active compounds: an exception to the u-
 sual definition of asymmetric carbon atom"
 Tetrahedron Letters, 11, 703 (1963)

8. G.Natta
"Fenomeni di isomeria negli alti polimeri"
Chimica delle Macromolecole (CNR), pag. 11 (1963)
9. G.Natta, I.Pasquon
"Meccanismo e cinetica di polimerizzazioni stereospecifiche di olefine e diolefine"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 75 (1963)
10. G.Natta
"Relazioni tra struttura molecolare e proprietà di elastomeri e fibre"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 263 (1963)
11. G.Natta
"Polimerizzazione stereospecifica di monomeri non idrocarbureici"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 101 (1963)
12. F.Danusso
"La fusione dei polimeri cristallini"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 239 (1963)
13. G.Natta, P.Corradini, P.Ganis
"Analisi roentgenografica di alcuni polimeri eritro e treo diisotattici"
Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 34, 3 (1963)
14. G.Natta, M.Pegoraro
"Volumi specifici e cristallinità di polipropilene a a venti struttura prevalentemente sindiotattica"
Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 34, 110 (1963)
15. G.Natta
"Evolution des recherches sur les hauts polymères à l'Ecole Polytechnique de Milan"
Presses Documentaires 89, 545 (1963)
16. L.Giuffrè, F.Cassani
"Contributo all'analisi dei doppi legami presenti negli elastomeri sintetici a bassa insaturazione"
Chimica e Industria, 45, 806 (1963)
17. G.Natta
"Quelques considérations sur l'importance de la stéréorégularité dans le domaine des élastomères"
Revue Générale du Caoutchouc 40, 785 (1963)

18. E. Lombardi, A. Segre
"Applicazione della risonanza magnetica nucleare allo studio dei polidieni"
Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 34, 547 (1963)
19. G. Zerbi, P. Bianchi, E. Polli
"Frequency shifts in the infrared spectrum of human deoxyribonucleic acid"
Makromol. Chemie 60, 223 (1963)
20. G. Zerbi, S. Sandroni
"Vibrational spectra of biphenyl"
Proceedings of the VIIth European Congress on Molecular Spectroscopy A302, pag. 68 (1963)
21. G. Zerbi
"Normal coordinates and infrared spectral correlations"
Proceedings of VIIth European Congress on Molecular Spectroscopy C113, pag. 213 (1963)
22. G. Natta, G. Bressan, M. Farina
"Sintesi asimmetrica autocatalitica di polimeri otticamente attivi del benzofurano"
Rend. Acc. Naz. Lincei (8), 34, 475 (1963)
23. A. Zambelli, G. Natta, I. Pasquon
"Polymerisation du propylène à polymère syndiotactique"
J. Polimer Sci. Part C - Polymer Symposia 4, 411 (1963)
24. M. Farina, G. Natta, G. Bressan
"Polymères optiquement actifs: phénomènes d'autocatalyse dans la synthèse asymétrique"
J. Polymer Sci. Part C 4, 141 (1963)
25. G. Natta, G. Moraglio
"Melting enthalpy and entropy of cis-tactic polybutadiene"
Makromol. Chemie 66, 218 (1963)
26. G. Natta, L. Porri, S. Valenti
"Synthesis of optically active cis-1,4 poly(1,3-pentadiene) by asymmetric induction"
Makromol. Chemie 67, 225 (1963)

27. G. Natta
"Stereespezifische Polymerisationen cyclischer monomerer"
Experientia 19, 609 (1963)
28. M. Peraldo
"On some systematic errors in rotatory dispersion and circular dichroism determination"
Il Farmaco (18) 11, 885 (1963)
29. G. Natta
"Ullmanns encyklopädie der technischen chemie, Voci: Polipropilene, Copolimeri etilene- α -olefine, poli- α -butene isotattico"
Urban & Schwarzenberg - München-Berlin (1963)
30. G. Moraglio, F. Danusso
"A new transition in polystyrene - Part I - A transition of polystyrene common to the bulk and molecularly dispersed phases"
Polymer 4, 445 (1963)
31. M. Farina
"Perhydrotriphenylene"
Tetrahedron Letters 30, 2097 (1963)
32. G. Zerbi, B. Crawford, J. Overend
"Normal coordinates of the planar vibrations of pyridine and its deuterioisomers with a modified Urey-Bradley force field"
Journal of Chemical Physics 38, 127 (1963)
33. G. Zerbi, J. Overend, B. Crawford Jr.
"Urey-Bradley force constants of methanol"
Journal of Chemical Physics 38, 122 (1963)
34. G. Zerbi, C. Alberti
"Infrared spectra of poly-alkyl substituted pyrazoles-II"
Spectrochimica Acta 19, 1261 (1963)
35. G. Natta
"Prospettive delle nuove gomme sintetiche poliolefينية"
Atti XV Congr. Intern. Materie Plastiche - Simposio Elastomeri pag. 216 - Torino (1963)

36. G. Zerbi
"Frequenze caratteristiche di gruppo e coordinate normali. Nota I. Vibrazioni del gruppo $-C\equiv C-H$ "
Istituto Lomb. (Rend. Sc.) A97, 847 (1963)
37. G. Zerbi
"Validità del campo di forze Urey-Bradley per lo studio delle vibrazioni di molecole poliatomiche: costanti di forza del metil-acetilene"
Istituto Lomb. (Rend. Sc.) A97, 834 (1963)
38. G. Natta, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori
"Polyolefin Elastomers"
Rubber Chemistry and Technology 36, 1583 (1963)
39. G. Polizzotti
"Aspetti morfologici della cristallizzazione dei polimeri - Nota I"
Materie Plastiche ed Elastomeri n. 11-12 (1963)
40. G. Polizzotti
"Aspetti morfologici della cristallizzazione dei polimeri - Nota II"
Materie Plastiche ed Elastomeri n. 11-12 (1963)
41. L. Giuffré
"Dosaggio di piccole quantità di acqua di idratazione in alcuni alogenuri di metalli di transizione"
Chimica e Industria 46, 51 (1964)
42. G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni
"Particolari aspetti nell'interpretazione degli spettri vibrazionali degli alti polimeri"
Chimica e Industria 46, 1 (1964)
43. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. Gatti, D. De Luca
"Dismutation of aluminum monoalkyldihalides by the action of complexing substances, and their behaviour in ternary catalytic systems-for anionic co-ordinated polymerization processes"
Makromol. Chemie 70, 206 (1964)

44. G.Natta, I.Pasquon, A.Zambelli, G.Gatti
"Dependence of the melting point of isotactic polypropylenes on their molecular weight and degree of stereospecificity of different catalytic systems"
Makromol. Chemie 70, 191 (1964)
45. G.Moraglio, U.Bonicelli, M.Massacesi
"Determinazione della distribuzione dei pesi molecolari del polistirolo. I - Metodo della velocità di sedimentazione in solvente pseudoideale"
Chimica e Industria, 46, 29 (1964)
46. M.Farina, G.Allegra, G.Natta
"Inclusion compounds containing macromolecules"
J.A.C.S. 86, 516 (1964)
47. G.Natta, L.Porri, A.Carbonaro, A.Greco
"Cis-1,4-polybutadiene from cobalt catalysts. Some remarks on the termination of growing chains by C^{14} or tritium-labelled alcohols"
Makromol. Chemie 71, 207 (1964)
48. E.Giuffré, F.Cassani
"Dosaggio potenziometrico di V(II) e V(III) nei catalizzatori preparati da tricloruro di vanadio e alluminio alchili"
Chimica e Industria 46, 179 (1964)
49. G.Natta, G.Dall'Asta, G.Motroni
"Coordinated polymerization of cyclobutene in the presence of the aqueous $RhCl_3$ catalytic system"
Polymer Letters 2, 349 (1964)
50. G.Natta, P.Pino, G.Mazzanti
"Comment on the letter of A.P.Firsov, B.N.Kashprov, YU.V.Kissin, and N.M.Chircov"
Polymer Letters, Part B 2, 443 (1964)
51. G.Natta, P.Corradini
"The crystal structure of stereoregular polymers"
Industrie Chimique Belge - n° 1 - (1964)

52. M.L.Huggins, G.Natta, V.Desreux, H.Mark
"Nomenclatura su alti polimeri dotati di regolarità
sterica"
Chimica e Industria 46, 536 (1964)
53. G.Allegra
"The calculation of the intensity of X-ray diffracted
by monodimensionally disordered structures"
Acta Crystallographica 17, 579 (1964)
54. F.Danusso
"Recent results of stereospecific polymerization by
heterogeneous catalysis"
J.Polymer Sci. Part C - Symposia 4, 1497 (1964)
55. A.Colombo, G.Allegra
"Struttura cristallina e molecolare del 2-4-6 otta-
trien-1:4, 5:8 diolide: isomero "cis" "
Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 36, 187 (1964)
56. A.Segre
"Conformation of sym-tri(4-pyridyl)cyclohexane by
NMR analysis"
Tetrahedron Letters 17, 1001 (1964)
57. E.Porri, G.Natta, M.C.Gallazzi
"Polimerizzazione del butadiene e di cicloolefine me-
diante η^2 -allyl-nichel-bromuro"
Chimica e Industria 46, 428 (1964)
58. G.Natta, I.W.Bassi, G.Perego
"Struttura cristallina del poli-1-propilbutadiene
1,4 trans isotattico"
Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 36, 291 (1964)
59. K.Krebs, S.Sandroni, G.Zerbi
"Low-Frequency vibrations of crystalline biphenyl"
Journal of Chemical Physics 40, n. 12, 3502 (1964)
60. G.Allegra, U.Flisi, G.Crespi
"The calculation of the unperturbed dimensions of
cis-1,4 polybutadiene"
Makromol. Chemie 75, 189 (1964)

61. G.Zerbi, F.Ciampelli, V.Zamboni
"Classification of crystallinity bands in the infra red spectra of polymers"
J.Polymer Sci. Part C 7, 141 (1964)
62. G.Natta, M.Peraldo, G.Allegra
"Crystalline modification of syndiotactic-polypropylene having a zig-zag chain conformation"
Makromol. Chemie 75, 215 (1964)
63. G.Natta, G.Allegra, I.W.Bassi, P.Corradini, P.Ganis
"Determinazione della struttura cristallina del copolimero alternato etilene-ciclopentene"
Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 36, 433 (1964)
64. G.Zerbi, M.Gussoni
"Force constants and normal vibrations of the propargyl halides"
J.of Chemical Physics 41, 456 (1964)
65. M.Farina
"Polimeri otticamente attivi"
Chimica e Industria 46, 761 (1964)
66. G.Natta, L.Porri, A.Carbonaro, G.Stoppa
"Polymerization of conjugated diolefins by homogeneous aluminum alkyl-titanium alkoxide catalyst systems. Nota I - cis-1,4 isotactic poly(1,3-pentadiene)"
Makromol. Chemie 77, 114 (1964)
67. G.Natta, L.Porri, A.Carbonaro
"Polymerization of conjugated diolefins by homogeneous aluminum alkyl-titanium alkoxide catalyst systems - Nota II - 1,2-polybutadiene and 3,4-polyisoprene"
Makromol. Chemie 77, 126 (1964)
68. V.Zamboni, G.Zerbi
"Vibrational spectrum of a new crystalline modification of polyoxymethylene"
J.Polymer Sci. Part C 7, 153 (1964)

69. M. Pegoraro, J. Zelinger
"Proprietà dielettriche del polipropilene isotattico"
Chimica e Industria 46, 258 (1964)
70. G. Allegra, M. Farina, A. Immirzi, R. Broggi
"Synthesis and structure of a 2,7 dimethyl-perhydro
pyrene stereoisomer"
Tetrahedron Letters 29, 1975 (1964)
71. L. Porri, M. C. Gallazzi, G. Natta
"Polipentadiene 1,4-trans isotattico mediante litio
alchili"
Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 36, 752 (1964)
72. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, F. Ciampelli
"Crystalline alternating ethylene-butadiene copoly-
mers"
Makromol. Chemie 79, 161 (1964)
73. L. Giuffré, F. Cassani
"Dosaggio spettrofotometrico di tracce di ossigeno
attivo legato a catene polimeriche"
Chimica e Industria 46, 1183 (1964)
74. G. Natta, L. Porri, M. C. Gallazzi
"Polimeri a struttura 1,4 trans isotattica di alcu-
ni alcadieni-1,3"
Chimica e Industria 46, 1158 (1964)
75. G. Natta, L. Porri
"Esame del meccanismo di polimerizzazione del penta
diene-1,3 a polimeri aventi struttura 1,4 cis iso-
tattica o sindiotattica"
Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 37, 9 (1964)
76. M. Pegoraro, F. Severini, E. Beati
"Sintesi di copolimeri di acrilato di metile per in-
nesto su polipropilene isotattico e loro proprietà
dielettriche"
Chimica e Industria 46, 1306 (1964)

77. F. Danusso, G. Gianotti
"Equilibrium melting temperature: some experimental data with isotactic polypropylene, polybutene-1, and polybutene-1"
Makromol. Chemie 80, 1, (1964)
78. F. Danusso, G. Gianotti, G. Polizzotti
"Isotactic polybutene-1: modification 3 and its transformations"
Makromol. Chemie 80, 13 (1964)
79. G. Moraglio, J. Brzezinski
"Conformation of isotactic polybutene-1"
J. Polymer Sci. Part B 2, 1105 (1964)
80. G. Natta, G. Dall'Asta
"Sulle polimerizzazioni stereospecifiche del metacrilonitrile e dei suoi omologhi superiori"
Chimica e Industria 46, 1429 (1964)
81. A. Immirzi
"Struttura cristallina di uno stereoisomero del 2-7 peridro dimetilpirene"
Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 37, 178 (1964)
82. A. Zambelli, I. Pasquon, A. Marinangeli, G. Lanzi, E. R. Mo
gnaschi
"Potere riducente e comportamento di alcuni composti metallorganici nella polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine"
Chimica e Industria 46, 1464 (1964)
83. G. Natta
"Dalle polimerizzazioni stereospecifiche alla sintesi asimmetrica autocatalitica di macromolecole (Nobel Lecture)"
Chimica e Industria 46, 397 (1964); Angew. Chemie 76, 553 (1964); Nobel Foundation (1964); Science 147, 261 (1965)
84. G. Natta, E. Ferroni, G. Gabrielli
"Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri"
Chimica e Industria 47, 1 (1965)

85. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis
"X-ray study of some isotactic substituted poly-carboalkoxybutadienes"
J. Polymer Sci. Part A 3, 11 (1965)
86. G. Natta, A. Zambelli, G. Lanzi, I. Pasquon, E. R. Mogna-schi, A. L. Segre, P. Centola
"Polymerization of propylene to syndiotactic polymer. Part I: Valence of active vanadium in the catalytic systems"
Makromol. Chemie 81, 161 (1965)
87. G. Natta, G. Dall'Asta, L. Porri
"Polymerization of cyclobutene and of 3-methylcyclobutene by $RuCl_3$ in polar protic solvents"
Makromol. Chemie 81, 253 (1965)
88. F. Danusso, P. Ferruti, A. M. Marinelli Crespi
"Sintesi e proprietà di polimeri del p-acetossi stirolo"
Chimica e Industria 47, 55 (1965)
89. G. Natta, F. Severini, E. Beati, M. Pegoraro, G. Pizzotti
"Reazione di innesto di acrilato di metile su polipropilene perossidato"
Chimica e Industria 47, 14 (1965)
90. M. Farina, M. Peraldo, G. Natta
"Cyclische verbindungen als konfigurative modelle sterisch regelmässiger polymerer"
Angew. Chemie 77, 149 (1965)
91. G. Allegra, A. Immirzi, L. Porri
"A new type of bos arene-metal complex"
J. A. C. S. 87, 1394 (1965)
92. M. P. Marzocchi, G. Sbrana, G. Zerbi
"Structure and fundamental vibrations of cage molecules. I - 1,4-diazabicyclo-(2.2.2)octane"
J. A. C. S. 87, 1429 (1965)

93. E. Giuffré, F. Cassani
"Dosaggio spettrofotometrico di V(II) nei catalizzatori preparati da tricloruro di vanadio e alluminio alchili"
Chimica e Industria 47, 512 (1965)
94. E. Giuffré, E. Losio
"Dosaggio potenziometrico di zinco alchili"
Chimica e Industria 47, 515 (1965)
95. G. Natta, E. Lombardi, AL. Segre, A. Zambelli, A. Marinangeli
"Esame RMN di polipropilene di diversa struttura e regolarità sterica"
Chimica e Industria 47, 378 (1965)
96. G. Natta, L. Porri, G. Soverzi
"A new polymer of-1,3-pentadiene having a 1,2-syndio-tactic structure"
European Polymer J. 1, 81 (1965)
97. G. Moraglio
"Cis-tactic polybutadiene: unperturbed molecular dimensions at various temperatures"
European Polymer J. 1, 103 (1965)
98. G. Natta I. W. Bassi
"Struttura cristallina del polipentenamero trans"
Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 38, 315 (1965)
99. G. Natta, M. Pegoraro, F. Severini, S. Dabhade
"Miglioramento della resistenza all'urto del polistirolo per miscela con copolimeri ad innesto di stirelo su copolimeri elastomerici etilene-propilene"
Chimica e Industria, 47, 384 (1965)
100. F. Danusso, G. Gianotti
"A new transition in the isotactic polybutene-1 peculiar to the crystalline phase"
J. Polymer Sci. Part B 3, 537 (1965)

101. G.Natta, U.Giannini, P.Pino, A.Cassata
 "Su un nuovo complesso del cobalto con diolefine
 coniugate che catalizza la dimerizzazione del bu-
 tadiene a 3-metil-1,4,6-eptatriene"
 Chimica e Industria 47, 524 (1965)
102. F.Danusso, P.Ferruti, C.Gazzaniga Marabelli
 "Sintesi e proprietà di polimeri del para-vinilfeno-
 lo"
 Chimica e Industria 47, 493 (1965)
103. P.Ferruti
 "Sintesi e proprietà di poli-meta-acetossistirelo e
 poli-meta-ossistirolo ad alto peso molecolare"
 Chimica e Industria 47, 496 (1965)
104. M.Donati, G.Perego, M.Farina
 "Tritactic poly-di-isopropylmuconate"
 Makromol. Chemie 85, 301 (1965)

3.1.2. - Lavori accettati per la pubblicazione

105. (1) F.Danusso, P.Ferruti, C.Gazzaniga Marabelli
 "Copolimerizzazione stirolo-p-acetossistirolo e pre-
 parazione di copolimeri stirolo-p-ossistirolo"
 Chimica e Industria
106. (2) G.Moraglio, G.Polizzotti, F.Danusso
 "Enantiotropic polymorphism of transtactic poly-1,3-
 -butadiene"
 European Polymer J.
107. (3) G.Zerbi, G.Cortili
 "I.S. spectrum and chain conformation of polyviny-
 lidene fluoride"
 Chemical Communications
108. (4) M.Peraldo, M.Cambini
 "Infrared spectra of syndiotactic polypropylene"
 Spectrochemical Acta
109. (5) G.Natta, M.Pegoraro, P.Cremonesi, Pavan
 "Studio termodinamico e meccanico della transizione
 di 1° ordine solido-solido del-polibutadiene 1,4
 transtattico orientato. Nota I".
 Chimica e Industria

110. (6) G.Natta, M.Pegoraro, P.Cremonesi
"Studio termodinamico e meccanico della transizione
di 1° ordine solido-solido del polibutadiene 1,4
transtattico orientato. Nota II".
Chimica e Industria
111. (7) E.Porri, A.Lionetti, G.Allegra, A.Immirzi
"Bis-butadiene-rhodium (I)-Chloride"
Chemical Communications
112. (8) E.Giuffré, E.Lesio, R.Fontani-Lamma
"Dosaggio potenziografico di Ti (II) e Ti (III) nei
catalizzatori preparati da tricloruro di titanio
ed alluminio alchili"
Chimica e Industria
113. (9) F.Danusso, G.Gianotti
"Isotactic polybutene-1: formation and transforma-
tion of modification 2"
Makromol. Chemie
114. (10) G.Natta, F.Severini, M.Pegoraro, E.Beati, G.Aurello,
S.Toffano
"Polimeri del cloruro di vinile innestati su elasto-
neri olefinici dotati di elevata resistenza all'ur
to"
Chimica e Industria
115. (11) G.Zerbi, M.Gussoni, F.Ciampelli
"Breaking of vibrational selection rules and the
structure of liquid isotactic polypropylene from
its infrared spectrum"
J.Polymer Sci.
116. (12) M.Gussoni, G.Zerbi
"On the redundant coordinates in molecular dynamics.
I. The redundancy condition and the intramolecular
tension".

3.2 - Sezione II (Torino)3.2.1 - Lavori pubblicati

117. (1) G.Saini
"Determinazione della grandezza molecolare dei polimeri in soluzione"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 335 (1963)
118. (2) A.Nasini, C.Mussa
"Proprietà reologiche e viscoelastiche di polimeri allo stato 'fuso'"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 285 (1963)
119. (3) C.Mussa
"Le proprietà reologiche dei polimeri in base a dati estrusimetrici e consistometrici"
Atti del XV Congresso Internazionale delle Materie Plastiche e Simposio sugli Elastomeri, Torino, settembre 1963, pag. 61.
120. (4) C.Mussa, V.Tablino
"Stress relaxation in molten polymers. II"
J.Applied Polymer Sci. 7, 1391 (1963)
121. (5) C.Mussa, V.Tablino
"Stress relaxation in molten polymers. III"
J.Applied Polymer Sci. 7, 1673 (1963)
122. (6) C.Mussa
"Polymer Characterization from stress relaxation experiments"
The Plastics Institute, Trans. and J. 1963, 146
123. (7) E.Trossarelli, M.Guaita, G.Pegone, A.Priola
"A kinetic investigation of the formation of amorphous and crystalline polyethylidene from the gold-catalyzed decomposition of diazoethane in ethyl ether solutions"
J.Polymer Sci. (C) 4, 157 (1964)

124. (8) A.G.Nasini, L.Trossarelli
"Recent progresses in the mechanism of the formation of polyethylidene from diazoethane"
J.Polymer Sci. (C) 4, 167 (1964)
125. (9) L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola, G.Saini
"Sulla ciclopolymerizzazione della N-allilmetacrilamide"
Chimica e Industria 46, 1173 (1964) e Atti del XV Congresso Internazionale delle Materie Plastiche e Simposio sugli Elastomeri, Torino (1963), pag. 196
126. (10) L.Trossarelli, M. Guaita, A.Priola
"Sulla polimerizzazione del metil-vinil-chetone iniziata da ter-butossido di sodio"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 7, 451 (1964)
127. (11) C.Mussa, P.Sacerdote, P.Guglielmino, V.Tablino
"Stress relaxation in molten polymers. IV"
J.Applied Polymer Sci., 8, 358 (1964)
128. (12) A.Leoni, M.Guaita, G.Saini
"Sulla polimerizzazione con 'migrazione di idrogeno' di acrilammidi N-sostituite"
Chimica e Industria 47, 373 (1965)

2.2 - Lavori accettati per la pubblicazione

129. (1) L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola
"Sulla polimerizzazione radicalica dei dieni non coniugati. Nota I. Impostazione teorica"
Ricerca Scientifica
130. (2) L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola
"Sulla polimerizzazione radicalica dei dieni non coniugati. Nota II. N-allilmetacrilammide in metanolo"
Ricerca Scientifica

131. (3) L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola
 "Cyclopolymerization of unconjugated dienes"
 International Symposium on Macromolecular Chemistry,
 Praga, 1965, preprint n° 442.
132. (4) L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola, G.Saini
 "Sodium dimethylsulfoxide as an initiator of anionic
 polymerization"
 International Symposium on Macromolecular Chemistry,
 Praga, 1965, preprint n° 578.
133. (5) L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola
 "Formazione di un dimero ciclico nella polimerizza-
 zione della metacrilammide catalizzata da alcossi-
 di"
 Chimica e Industria

3.3 - Sezione III (Napoli)

3.3.1 - Lavori pubblicati

134. (1) G.Anzuino, M.D'Alagni, F.Quadrifoglio
 "Poliacrilammidi N-sostituite otticamente attive. No-
 ta I. Sintesi e proprietà chimico-fisiche della I
 e d N- α -metil-benzilacrilammide"
 Ricerca Scientifica 33 (II-A), 957 (1963)
135. (2) A.Damiani, P.De Santis, E.Giglio, A.Ripamonti
 "Programmi cristallografici per il calcolatore-elet-
 tronico IBM 1620 a schede perforate. Nota III"
 Ricerca Scientifica 33 (II-A), 965 (1963)
136. (3) V.M.Coiro, P.De Santis, A.M.Liquori, A.Ripamonti
 "Conformazione molecolare del cloruro di polivinili-
 dene"
 Ricerca Scientifica 33 (II-A), 1043 (1963)
137. (4) A.M.Liquori, F.Quadrifoglio
 "On the temperature coefficient of the optical den-
 sity in the U.V. of isotactic polystyrene in deca-
 line"
 Polymer 4, 448 (1963)

138. (5) V.Crescenzi, P.J.Flory
"Configuration of the poly(dimethylsiloxane) chain
II. Unperturbed dimensions and specific solvent effects"
J.A.C.S. 86, 1041 (1964)
139. (6) P.J.Flory, V.Crescenzi, J.E.Mark
"Configuration of the siloxane-chain III. Correlation of theory and experiment"
J.A.C.S. 86, 1046 (1964)
140. (7) D.Basagni, A.M.Liquori, B.Pispisa
"Stereospecific polymerization of vinyl monomers on some new transition metal oxide catalysts"
J. Polymer Sci. 2 B, 241 (1964)
141. (8) M.D'Alagni, P.De Santis, A.M.Liquori, L.Mazzarella
"On the solid state polymerization of trioxane"
Nuovo Cimento 31, 1368 (1964)
142. (9) E.Costantino, A.M.Liquori, V.Vitagliano
"Influence of thermal denaturation on the electrophoretic mobility of calf thymus DNA"
Biopolymers 2, 1 (1964)
143. (10) R.Caramazza, L.Costantino, V.Vitagliano
"Interazione tra arancio di acridina ed acido polimetacrilico. Nota II: effetto degli elettroliti aggiunti"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 67 (1964)
144. (11) F.Ascoli, A.M.Liquori, B.Pispisa
"Conversion of d,l-3-p-menthene into racemic menthol by an anti-Markovnikoff stereospecific hydroboration"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 226 (1964)
145. (12) F.Ascoli, A.M.Liquori, B.Pispisa
"Disproportionation reaction of dipentene on transition metal oxide catalysts"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 237 (1964)

- 146.(13) E. Costantino, V. Vitagliano
"Influenza degli anioni bivalenti sul comportamento di polielettrolita della poliglucosammina"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 493 (1964)
- 147.(14) J.W. Mc Iver, A.M. Liquori, H.F. Hamcka
"Considerations on the nerve impulse mechanism"
Proc. Nat. Acad. Sci. 52, 673 (1964)
- 148.(15) A.M. Liquori, C. Botrè
"Electrochemical behaviour of ion selective asymmetric charged membranes"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 71 (1964)
- 149.(16) G. Barone, E. Costantino, V. Vitagliano
"Effetto della forza ionica sul comportamento di coloranti metacromatici in soluzione acquosa"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 87 (1964)
- 150.(17) F. Ascoli, A.M. Liquori, B. Pispisa
"Racemic menthol from dipentene by a two-step reaction"
Chemistry and Industry p. 1579 (1964)
- 151.(18) M. D'Alagni, P. De Santis, A.M. Liquori, M. Savino
"A comparison between the far ultraviolet absorption spectra of isotactic and syndiotactic polymethylmethacrylate in solution"
J. Polymer Sci 2 B, 925 (1964)
- 152.(19) V. Crescenzi, V. Giancotti, A. Ripamonti
"Inorganic coordination polymers Co(II) and Zn(II) di-n-butylphosphinates"
J.A.C.S. 87, 391 (1965)
- 153.(20) A. Damiani, E. Giglio, R. Puliti, A. Ripamonti
"X-ray study of spermidine trihydrochloride"
J. Mol. Biol. 11, 441 (1965)
- 154.(21) A. Damiani, A.M. Liquori, R. Puliti, A. Ripamonti
"X-ray study of spermine tetrahydrochloride"
J. Mol. Biol. 11; 438 (1965)

- 155.(22) A.M.Liquori, B.Pispisa
"A highly selective 1:9-nickel-molybdenum oxide catalyst. Note I: Preparation and physical properties"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 635 (1964)
- 156.(23) A.M.Liquori, B.Pispisa
"A highly selective 1:9-nickel-molybdenum oxide catalyst. Note II: Correlation between physical properties and catalytic activity"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 653 (1964)
- 157.(24) D.Basagni, A.M.Liquori, B.Pispisa
"On the polymerization of vinyl monomers in presence of mixed transition metal oxides"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 155 (1964)
- 158.(25) A.Colasanti, U.Esposito, E.Giglio, A. Iandolo
"Programmi cristallografici per il calcolatore elettronico IBM 1620 a schede perforate. Nota IV: Calcolo dei fattori unitari di struttura, di alcuni parametri strutturali e degli errori medi su le coordinate atomiche"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 187 (1964)
- 159.(26) A.Damiani, E.Giglio, A.Ripamonti
"Crystal and molecular structure of S-triphenyltriazine"
Acta Cryst. 19, 161 (1965)
- 160.(27) A.Damiani, P.De Santis, E.Giglio, A.M.Liquori, R.Puliti, A.Ripamonti
"The crystal structure of the 1:1 molecular complex between 1,3,7,9-tetramethyluric acid and pyrene"
Acta Cryst. 19, 340 (1965)
- 161.(28) G.Barone, V.Crescenzi, F.Quadrifoglio
"pH-induced transition in aqueous solutions of poly(methacrylic) acid. Note I: Conventional polyacid"
Ricerca Scientifica 35 (II-A), 393 (1965)
- 162.(29) G.Barone, V.Crescenzi, F.Quadrifoglio
"pH-induced transition of polymethacrylic acid in aqueous solution. Note II: Stereoregular polyacids"
Ricerca Scientifica 35 (II-A), 1069 (1965)

- 163.(30) P.De Santis, E.Giglio, A.M.Liquori, A.Ripamonti
"Van der Waals interactions and stability of helical
polypeptide chains"
Nature 206, 456 (1965)
- 164.(31) A.M.Liquori, G.Anzuino, V.M.Coiro, M.D'Alagni, P.De
Santis, M.Savino
"Complementary stereospecific interaction between iso
tactic and syndiotactic polymer molecules"
Nature 206, 358 (1965)
- 165.(32) A.M.Liquori, G.Anzuino, V.M.Coiro, M.D'Alagni, P.De
Santis, M.Savino
"Formazione di uno stereocomplesso fra macromolecole
isotattiche e sindiotattiche"
Rend.Accad.Naz.Lincei VIII, 38, 380 (1965)

3.2 - Lavori accettati per la pubblicazione

- 166.((1) V.M.Coiro, P.De Santis, L.Mazzarella, L.Picozzi
"Crystal and molecular structure of optically active
poly-D- β -methyl- ξ -caproamide"
J.Polymer Sci.
167. (2) E.Giglio, A.M.Liquori, R.Puliti, A.Ripamonti
"Crystal structure of spermine tetrahydrochloride"
Acta Cryst.

3.4 - Sezione IV (Pisa)3.4.1 - Lavori pubblicati

168. (1) P.Pino
"Polimeri stereordinati di α -olefine otticamente attive"
Chimica delle Macromolecole (CNR), 121 (1963)
169. (2) P.Pino, F.Ciardelli, G.P.Lorenzi
"Optically active vinyl polymers. VIII. Some aspects on the stereospecific polymerization of racemic α -olefins"
J.Polymer Sci. Part C 4, 21 (1964)
170. (3) P.Pino, F.Ciardelli, G.P.Lorenzi
"Optically active vinyl polymers. Synthesis of optically active poly- α -olefins from racemic monomers by asymmetric catalysts"
J.A.C.S. 85, 3888 (1963)
171. (4) P.Pino, U.Vaglini, E.Niccoli, G.Motroni
"Sulla pirolisi dell' α -formilpropionato di metile"
Chimica e Industria 45, 1528 (1963)
172. (5) P.Pino, L.Lardicci, L.Conti
"The reaction between (+)tris-[(S)-2-methyl-butyl]-aluminum and α -olefins"
Abstracts of the Congress Lectures, AB4, 174 (1963)
173. (6) P.Pino, F.Ciardelli, G.P.Lorenzi
"Optically active vinyl polymers. XI. Stereospecific polymerization of racemic α -olefins by asymmetric catalysts"
Makromol. Chem. 70, 182 (1964)
174. (7) G.Natta, P.Pino, G.Mazzanti
"Comment on the letter of A.P.Firsov, B.N.Kashprov, Yu.V.Kissin e N.M.Chircov"
J.Polymer Sci. Part B, 2, 3 (1964)

175. (8) F.Ciardelli, P.Pino
"Relationship between optical purity and rotatory power in 3,7-dimethyl-1-octene"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 694 (1964)
176. (9) P.Salvadori e L.Lardicci
"Relazione tra potere rotatorio e purezza ottica in alcuni eteri saturi ed insaturi otticamente attivi contenenti un gruppo sec. butilico terminale"
Gazz. Chim. Ital. 94, 1205 (1964)
177. (10) P.Pino, G.P.Lorenzi, E.Chiellini
"Polimeri vinilici otticamente attivi. Nota XII. Sul poli-[(S)-1-metil-propil-vinil-etero]"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 193 (1964)
178. (11) T.M.Birshtein e P.L.Luisi
"Conformazione di macromolecole isotattiche otticamente attive"
Vysokomol. Soed. 6, 1238 (1964)
179. (12) G.P.Lorenzi, E.Benedetti, E.Chiellini
"Polimeri vinilici otticamente attivi. Nota XIII. Polimerizzazione stereospecifica del (1-metil-propil)-vinil-etero e del (2-metil-butil)-vinil-etero otticamente attivi e racemi con sistemi catalitici diversi"
Chimica e Industria, 46, 1474 (1964)
180. (13) L.Lardicci, L.Lucarini
"Preparazione e determinazione della relazione tra potere rotatorio e purezza ottica di alcuni zinco-alchili contenenti gruppi alchilici otticamente attivi"
Ann. Chim. 54, 1233 (1964)
181. (14) P.Ganis, C.Pedone, R.Rossi, A.Sirigu, P.A.Temussi
"Conformazione e modo d'impacchettamento in filari di molecole di acidi bicarbossilici allo stato cristallino".
Rend.Acc.Naz.Lincei 36, 504 (1964)

182. (15) P. Salvadori, L. Lardicci, P. Pino
"The optical rotatory dispersion of some dialkyl
ethers containing a secondary butyl group"
Tetrahedron Letters 22, 1641 (1965)

3.4.2 - Lavori accettati per la pubblicazione

183. (1) F. Ciardelli, E. Benedetti, G. Montagnoli, L. Lucarini,
P. Pino
"Stereo elective copolymerization: a new method
for preparing optically active polymers"
Chem. Communications
184. (2) L. Lardicci, L. Lucarini, P. Palagi, P. Pino
"Thermal racemization of some organometallic com-
pounds containing elements of the first, second
and third group of the periodic table and optical
ly active alkyl groups"
J. Organometallic Chem.
185. (3) P. Bucci, R. Rossi
"High resolution nuclear magnetic resonance spec-
tra of some simple aliphatic diastereoisomers"
in "N.M.R. in Chemistry" - Academic Press
186. (4) P. Pino
"Optically active vinyl polymers"
Fortschritte der hoch Polymeren Forschung
187. (5) F. Ciardelli, P. Pino
"Relazione fra purezza ottica e potere rotatorio
nel 2,6-dimetil-ottano ed in alcuni suoi deriva-
ti saturi ed insaturi"
Gazz. Chim. It.
188. (6) P. Pino, S. Pucci, E. Benedetti, P. Bucci
"Synthesis of meso, racemic and (-) (4R:6R)-2,4,
6,8-tetramethyl-nonane, the simplest low molecu-
lar weight model compounds of isotactic and syn-
diotactic polypropylene"
J.A.C.S.

189. (7) P.Pino, F.Ciardelli, G.Montagnoli
"Optically active vinyl polymers. XIV. Stereoselective and stereoselective polymerization of racemic α -olefins"
J.Polymer Sci. Part C

190. (8) P.Pino, G.P.Lorenzi, E.Chiellini
"Optically active vinyl polymers. XV. The optical activity in hydrocarbon solution of poly-[(S)-1-methyl-propyl]-vinyl-ether and poly-[(S)-2-methyl-butyl]-vinyl-ether"
J.Polymer Sci. Part C

191. (9) P.Pino, G.Montagnoli, F.Ciardelli, E.Benedetti
"Optically active vinyl polymers. XVI. Some aspects of the chromatographic separation of linear polymers of racemic α -olefins in fractions having optical activity of opposite sign"
Makromol. Chem.

192. (10) P.Pino, G.P.Lorenzi, E.Chiellini, P.Salvadori
"Polimeri vinilici otticamente attivi. XVII. Dispersione rotatoria di alcuni poli-vinil-eteri e dei loro complessi con $Al(i-C_4H_9)_3$ "
Rend. Acc. Naz. Lincei

3.4.3. - Comunicazioni presentate alle riunioni della Società Chimica Italiana (Sezione Toscana)

193. (1) P.Pino, E.Niccoli, U.Vaglini
"Sintesi di-2,3-diidro-2,4-pirandioni-3,5-dialchil sostituiti"
Chimica e Industria 46, 311 (1964)

194. (2) P.Pino, F.Ciardelli, G.P.Lorenzi
"Induzione asimmetrica nella polimerizzazione di alcune α -olefine raceme"
Chimica e Industria 46, 313 (1964)

195. (3) G.P.Lorenzi, E.Chiellini, P.Pino
"Attività ottica in soluzione idrocarburica di polimeri a diverso grado di stereoregolarità del (+) [(S)-sec.butil]-vinil-etere"
Chimica e Industria 46, 314 (1964)
196. (4) P.Salvadori, L.Lardicci, P.Pino
"Preparazione, purezza ottica e dispersione rotatoria di alcuni eteri alifatici otticamente attivi"
Chimica e Industria 46, 315 (1964)
197. (5) V.Bertini, A.De Munno
"Sul 3,5-dimetil-4-vinil-isossazolo"
Chimica e Industria 46, 826 (1964)
198. (6) F.Ciardelli, E.Benedetti, O.Pieroni, P.Pino
"Sulla polimerizzazione del 4-metil-1-esino"
Chimica e Industria 46, 827 (1964)
199. (7) G.P.Lorenzi, L.Lepri, P.Pino
"Complessamento con $Al(i-C_4H_9)_3$ dei polimeri del (1-metil-propil)-vinil-etere e del (2-metil-butil)-vinil-etere otticamente attivi e racemi"
Chimica e Industria 47, 212 (1965)
200. (8) P.Pino, S.Pucci
"Sintesi del 2,4,6,8-tetrametilnonano"
Chimica e Industria 47, 326 (1965)
201. (9) P.Pino, S.Pucci, E.Strino
"Sintesi del 2,6,8-trimetil-nona-4-one otticamente attivo e racemo"
Chimica e Industria 47, 328 (1965)
202. (10) L.Lardicci, L.Lucarini, P.Palagi, P.Pino
"Racemizzazione termica di alcuni composti organo metallici contenenti elementi del primo, secondo e terzo gruppo del sistema periodico e gruppi alifatici otticamente attivi"
Chimica e Industria 47, 329 (1965)

3.4.4.- Comunicazioni presentate alle riunioni della Società Chimica Italiana (Sezione Toscana) accettate per la pubblicazione

203. (1) F.Ciardelli, C.Carlini
"Preparazione di poli- α -olefine otticamente attive per copolimerizzazione stereoelettiva"
Chimica e Industria
204. (2) R.Rossi, E.Benedetti
"Su alcuni composti dienici coniugati contenenti un gruppo sec. butilico otticamente attivo"
Chimica e Industria

3.5 - Sezione V (Genova)

3.5.1 - Lavori pubblicati

205. (1) C.Rossi
"Proprietà e struttura di bassi polimeri"
Chimica delle Macromolecole (CNR) (1963)
206. (2) U.Bianchi, E.Bianchi
"Su una transizione del polibutadiene 1,4 cis"
Chimica e Industria 45, 657 (1963)
207. (3) V.Magnasco, G.Dellepiane, C.Rossi
"Molecular structure and statistical theory of electric moments of linear polymers. II. Electric dipole moments of pdy (ethylene oxide) glycol in benzene solution"
Makromol. Chemie 65, 16 (1963)
208. (4) U.Bianchi, C.Rossi
"A new transition in polystyrene"
Polymer 4, 445 (1963)
209. (5) C.Rossi, U.Bianchi
"Misure di pressione interna applicate a transizioni di alti polimeri"
Atti del XV Congresso Internazionale Materie Plastiche ed Elastomeri (1963)

210. (6) U. Bianchi, E. Pedemonte
"Pressione interna di elastomeri deformati"
Atti XV Congresso Internazionale Materie Plastiche
ed Elastomeri (1963)
211. (7) C. Rossi, E. Bianchi, G. Conio
"Proprietà di polioossietilenglicoli in soluzione"
Chimica e Industria 45, 1498 (1963)
212. (8) C. Rossi, S. Munari, G. F. Tealdo
"Copolimerizzazione per innesto di stirolo sul politetrafluoroetilene mediante la tecnica della preirradiazione"
Chimica e Industria 45, 1494 (1963)
213. (9) S. Munari, C. Rossi, G. Castello
"Reazioni di alchilazione nel sistema n-eptano/etilene in presenza di radiazioni ionizzanti"
Chimica e Industria 45, 1525 (1963)
214. (10) G. Dellepiane, U. Bianchi, C. Rossi
"Barriere di potenziale e rotazioni interne. Nota I. Sull'importanza di alcune approssimazioni usate nel calcolo delle grandezze fisiche dipendenti da rotazioni interne in catene macromolecolari"
Ricerca Scientifica, Rend. A, 3, serie 2 (1963)
215. (11) G. Dellepiane, U. Bianchi, C. Rossi
"Barriere di potenziale e rotazioni interne. Nota II. Alcune considerazioni sulla dipendenza del coefficiente di temperatura delle dimensioni macromolecolari dalla forma delle barriere di potenziale"
Ricerca Scientifica, Rend. A, 3, n. 7, serie 2 (1963)
216. (12) C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi
"Internal pressure of block copolymers"
J. Polymer Sci. Part C, n. 4 (1963)
217. (13) G. Allen, U. Bianchi, C. Price
"Thermodynamics of elasticity of natural rubber"
Trans. Faraday Soc. 59, Part 11, (1963)

- 218.(14) V. Magnasco, G. Dellepiane
"Multicentre molecular integrals in theoretical chemistry. Note I. On the evaluation of 3-centre nuclear attraction and Coulomb integrals involving $1s$ atomic orbitals"
La Ricerca Scientifica, Rend. 33 (IIA), 1173 (1963).
- 219.(15) V. Magnasco, G. Dellepiane
"Multicentre molecular integrals in theoretical chemistry. Note II. A program for the 3-centre nuclear attraction and/or Coulomb integrals involving $1s$ atomic orbitals"
La Ricerca Scientifica, Rend. 33 (IIA), 1187 (1963).
- 220.(16) G. Dellepiane, D.R. Ferro, V. Magnasco
"Multicentre molecular integrals in theoretical chemistry. Note III. A program for the evaluation of the exponential integral function"
La Ricerca Scientifica, Rend. 33 (IIA), 1195 (1963)
- 221.(17) E. Bianchi, G. Conio
"Sul comportamento di soluzioni PMMA in diossano"
La Ricerca Scientifica, Rend. 33 (IIA), 1221 (1963)
- 222.(18) E. Bianchi, U. Bianchi
"Alcune considerazioni sulla derivazione della costante K da misure viscosimetriche in solventi normali"
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XX, 1 (1963)
- 223.(19) V. Magnasco
"Uno studio preliminare sull'interazione di due molecole di H_2 "
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XX, 360 (1963)
- 224.(20) V. Magnasco
"Dipendenza angolare delle forze intermolecolari nel sistema H_2H_2 "
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XX, 384 (1963)

- 225.(21) V. Magnasco, G. Gay, C. Rossi
"Studio della conformazione molecolare del poliossi-
etilene allo stato solido"
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XX, 413 (1963)
- 226.(22) S. Munari, F. Cocchi
"Radiolisi dell'isottano. Studio dell'influenza del-
l'intensità di irradiazione sul rendimento radio-
chimico"
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XX, 2 (1963)
- 227.(23) S. Munari, G. Castello, C. Rossi
"Polimerizzazione dell'etilene mediante radiazioni
gamma"
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XX, 1 (1963)
- 228.(24) C. Rossi, S. Munari, U. Bianchi
"Sulla installazione di una sorgente di raggi gam-
ma"
La Ricerca Scientifica, Notiz. 4, n.1 (1964)
- 229.(25) V. Magnasco, G. Dellepiane
"Multicentre molecular integrals in theoretical che-
mistry. On the evaluation of 3-centre exchange and
4-centre integrals over 1s atomic orbitals" (Note IV)
La Ricerca Scientifica, Rend. 34 (IIA), 275 (1964)
- 230.(26) V. Magnasco, G. Dellepiane
"Multicentre molecular integrals in theoretical che-
mistry. Note V. A program for the 3-centre exchan-
ge and 4-centre integrals over 1s atomic orbitals"
La Ricerca Scientifica, Rend. 34 (IIA), 289 (1964)
- 231.(27) E. Bianchi, U. Bianchi
"Dimensioni non perturbate da misure di viscosità
di polimeri in soluzione"
La Ricerca Scientifica 34 (IIA), 333 (1964)
- 232.(28) E. Bianchi, G. Conio, C. Rossi
"Proprietà di poliisobutileni in soluzione"
La Ricerca Scientifica, 34 (IIA) 339 (1964)

- 233.(29) G. Dellepiane, U. Bianchi, C. Rossi
"Barriere di potenziale e rotazioni interne. Nota III. Influenza della larghezza dei minimi delle barriere di potenziale di rotazione di catene macromolecolari a rotazioni indipendenti sul fattore di conformazione e sul coefficiente di temperatura"
La Ricerca Scientifica 34 (IIA), 523 (1964)
- 234.(30) U. Bianchi, M. Dalpiaz, E. Patrone
"Viscosity-Molecular weight relationships for low molecular weight polymers. 1 polydimethylsiloxane and polyisobutylene"
Makromol. Chemie 80, 112 (1964)
- 235.(31) C. Rossi, C. Cuniberti
"Intrinsic viscosities of low poly(ethylene) oxides POEG in different solvents"
Polymer Letters 2, 681 (1964)
- 236.(32) E. Pedemonte, U. Bianchi
"Dilatometric evidence of a transition in polybutadienes with various 1,4-cis contents"
Polymer Letters 2, 1025 (1964)
- 237.(33) U. Bianchi
"Temperature coefficient of unperturbed dimensions from solution properties"
J. Polymer Sci., Part A, 2, 3083 (1964)
- 238.(34) C. Rossi
"L'opera scientifica del Prof. G. Natta, Premio Nobel per la Chimica"
Chimica e Industria 46, 846 (1964)
- 239.(35) E. Pedemonte, U. Bianchi
"Su una transizione del polibutadiene 1,4-cis; misure dilatometriche"
Chimica e Industria 46, 1455 (1964)
- 240.(36) U. Bianchi, E. Pedemonte
"Rubber elasticity: thermodynamic properties of deformed networks"
J. Polymer Sci. Part A, 2, 5039 (1964)

- 241.(37) V.Magnasco, G.Gay, C.Nicora
"On the calculation of the molecular conformation
in crystalline polymers"
Nuovo Cimento 34, 1263 (1964)
- 242.(38) E.Bianchi, G.Conio, C.Rossi
"Proprietà viscosimetriche di polistiroli in sol-
venti relativamente poveri"
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XXI, 3 (1964)
- 243.(39) S.Munari, G.Tealdo, F.Vigo, C.Rossi
"Innesto di vinilpirrolidone e stirolo su polipro-
pilene mediante la tecnica del pre-irradiamento
sotto vuoto"
Atti Acc. Ligure Sc. e Lettere XXI, 1 (1964)
- 244.(40) U.Bianchi, E.Patrone, M.Dalpiaz
"Temperature coefficient of polymer dimension form
dilute solution viscosity of low molecular weight
fractions"
Makromol. Chemie 84, 230 (1965)
- 245.(41) U.Bianchi
"Pressure effects on glass transition in polymers"
J. Physical Chem. 69, 1497 (1965)
- 246.(42) S.Munari, G.Castello, S.Russo, C.Rossi
"Studio sulla polimerizzazione dell'etilene median-
te radiazioni gamma"
Chimica e Industria 47, 20 (1965)
- 247.(43) S.Munari, G.Castello, S.Russo
"Influenza dell'acetilene sulla polimerizzazione
radioindotta dell'etilene"
Chimica e Industria 47, 26 (1965)
- 248.(44) E.Pedemonte, C.Cuniberti, C.Rossi, U.Bianchi
"Radiation effects of polystyrene in solution"
J. Appl. Polymer Sc. 9, 385 (1965)
- 249.(45) S.Munari, G.Castello
"Radiolisi ad alta temperatura di propilene"
La Ricerca Scientifica 34 (IIA) 7, 637 (1964)

3.5.2 - Lavori accettati per la pubblicazione

250. (1) U. Bianchi, E. Patrone, M. Babini
"New viscometer at constant rate of flow"
Polymer Letters
251. (2) S. Munari, S. Russo
"Influenza dell'ossigeno sulla polimerizzazione del
l'etilene indotta da raggi gamma"
Atti Congr. Intern. Chimica Macromolecolare, Praga
(1965).
252. (3) V. Magnasco, D. R. Ferro
"Studio quantomeccanico delle forze-interatomiche
repulsive per lo stato del sistema"
Chimica e Industria
253. (4) V. Magnasco, G. F. Musso
"Sul calcolo del potenziale elettrostatico genera-
to da una distribuzione di carica bicentrica"
Chimica e Industria
254. (5) G. Dellepiane, J. Overend
"Vibrational spectra and assignment of acetone, a-
cetone and acetone"
Spectrochimica Acta
255. (6) J. Hermans Jr., G. Rialdi
"Heat of ionization and denaturation of spermwhale
myoglobin determined with a microcalorimeter"
Biochemistry
256. (7) U. Bianchi, E. Pedemonte, C. Rossi
"Energy contents of amorphous polystyrene with dif-
ferent thermal hystori"
Atti Congr. Intern. Chimica Macromolecolare, Praga
(1965)
257. (8) U. Bianchi, G. Agabio, A. Turturro
"Internal pressure of simple liquids"
J. of Physical Chemistry

258. (9) C. Rossi, E. Bianchi, E. Pedemonte
"Measurements of expansion and second virial coefficient of polymers in various solvents"
Makromol. Chemie
259. (10) C. Rossi, E. Bianchi, E. Pedemonte
"Properties of polymer solutions"
Atti Congr. Intern. Chimica Macromolecolare, Praga (1965)
260. (11) U. Bianchi, E. Pedemonte, M. Lo Giudice
"Heat of solution of polymeric glasses: atactic polystyrene"
Ricerca Scientifica
261. (12) E. Patrone, U. Bianchi
"Viscosity-molecular weight relationships for low molecular weight polymers. Part-2. Polyvinylacetate and polymethylmethacrylate"
Ricerca Scientifica
262. (13) U. Bianchi, E. Pedemonte, C. Rossi
"Heat of solution of amorphous polymers in θ solvents"
Makromol. Chemie
263. (14) S. Munari, S. Russo, G. Castello, C. Rossi
"Radiation induced polymerization of gaseous ethylene. Role of some impurities of polymerization"
Atti Congr. Intern. Chimica Macromolecolare, Praga (1965)
264. (15) S. Munari, F. Vigo, G. Tealdo, C. Rossi
"Synthesis of cationic membranes onto PTFE backbone"
Polymer Letters

3.6 - Sezione VI (Pisa)3.6.1 - Lavori pubblicati

265. (1) M. Baccaredda
"Proprietà meccaniche dinamiche, struttura e transi
zioni negli alti polimeri"
Chimica delle Macromolecole (CNR), (1963)
266. (2) E. Butta, V. Frosini
"Fenomeni di rilassamento meccanico e mobilità mole
colare nel polipropilene isotattico irradiato"
Annali di Chimica 53, 1025 (1963)
267. (3) E. Butta
"Metodo per lo studio del comportamento elastico ed
anelastico e per la determinazione della transizio
ne vetrosa nei film di vernici e in materiali poli
merici suddivisi"
Chimica e Industria 45, 1091 (1963)
268. (4) E. Butta, S. De Petris
"Proprietà elastiche ed anelastiche di alcuni asfal
ti naturali e bitumi da petrolio"
La Rivista dei Combustibili 17, 363 (1963).
269. (5) E. Butta, P. L. Magagnini
"Fenomeni di rilassamento meccanico in alcuni poli
meri vinilici contenenti ramificazioni lunghe cri
stalizzabili"
Annali di Chimica 53, 1034 (1963)
270. (6) M. Baccaredda, E. Butta, P. Giusti
"Production on polyoxymethylene of high molecular
weight and high crystallinity from trioxane"
J. Polymer Sci. Part C, 4, 953 (1964)
271. (7) M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini
"Dynamic mechanical properties of some graft copoly
mers"
J. Polymer Sci. Part C, 4, 605 (1964)

271. (8) M. Baccaredda, G.F. Nencetti, R. Tartarelli
"Sul fosfato di boro. Nota-I - Comportamento alla
alcolisi ed alla idrolisi"
Chimica e Industria 45, 1483 (1963)
272. (9) G.F. Nencetti, G. Nardini, S. Zanelli
"Sulla preparazione e sulla caratterizzazione di al
cuni composti boro-organici aromatici"
Annali di Chimica 56, 1875 (1963)
273. (10) E. Butta, V. Frosini
"Mobilità molecolare e transizioni nel polistirolo i
sotattico irradiato"
Ricerca Scientifica, Parte II, Rend. Sez. A 6, 5,
(1964)
274. (11) G.F. Nencetti, G. Nardini, S. Zanelli
"Studio sulla preparazione di alcuni esteri borici"
Chimica e Industria 46, 252 (1964)
275. (12) G.F. Nencetti, G. Nardini, S. Zanelli
"Stabilità alla pirolisi di alcuni composti boro-or
ganici"
Energia Nucleare 11, 248 (1964)
276. (13) M. Giorgini, A. Lucchesi
"Determinazione spettrografica del boro in composti
organici"
Annali di Chimica 54, 832 (1964)
277. (14) M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, P.L. Magagnini
"Sulle modificazioni strutturali provocate dalla
vulcanizzazione radiochimica nel polibutadiene
1,4 trans"
Chimica e Industria 47, 249 (1965)
278. (15) M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini
"Molecular motions and mechanical relaxation effects
in atactic and isotactic polystyrenes at very low
temperatures"
J. Polymer Sci. Part B, Polymer Letters 3, 189 (1965)

279. (16) A. Gandini, P. Giusti, P.H. Plesch, P.H. Westermann
 "Devices for measuring electrical conductance and spectra during polymerization"
 Chemistry and Industry, p. 1225 (1965)

2. - Lavori accettati per la pubblicazione

280. (1) E. Butta, G. Caroti, S. De Petris
 "Transizioni, struttura e composizione di alcuni asfalti e bitumi"
 La Rivista della Strada
281. (2) M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini
 "Fenomeni di rilassamento meccanico a bassa temperatura del polistirolo atattico e nel polistirolo isotattico"
 Ricerca Scientifica
282. (3) M. Baccaredda, E. Butta, F. Morelli, G. Masetti
 "Polymerization by crystallization of molten trioxane suspended on inert media in presence of ethylene oxide"
 Makromol. Chemie
283. (4) F. Morelli, G. Masetti, E. Butta, M. Baccaredda
 "Polymerization of trioxane by crystallization on activated seeds from cyclohexane solutions"
 J. Polymer Sci. Part A

3. - Comunicazioni presentate alle riunioni della Società Chimica Italiana (Sezione Toscana)

284. (1) E. Butta, V. Frosini
 "Proprietà meccaniche dinamiche di copolimeri di Nailon 6-Nailon 11"
 Chimica e Industria, 45, 1000 (1963)
285. (2) F. Andruzzi, P.L. Magagnini, G. Pizzirani
 "Preparazione e caratterizzazione dell'acido di-p-tolilborinico"
 Chimica e Industria 45, 999 (1963)

286. (3) M. Baccaredda, G.F. Nencetti, P.L. Magagnini, R. Tartarelli
"Ossidazione a bassa temperatura di butani a formaldeide e altri prodotti ossigenati"
Chimica e Industria 45, 999 (1963)
287. (4) M. Baccaredda, G.F. Nencetti, R. Tartarelli
"Studio sulla decomposizione per alcolisi e idrolisi del fosfato di boro e sua utilizzazione per l'analisi"
Chimica e Industria 45, 999 (1963)
288. (5) E. Butta, S. De Petris
"Transizione vetrosa, struttura e composizione dei bitumi"
Chimica e Industria 46, 209 (1964)
289. (6) S. De Petris, E. Butta, M. Baccaredda
"Transizione vetrosa del politiometilene"
Chimica e Industria 46, 830 (1964)
290. (7) E. Butta, V. Frosini, P.L. Magagnini
"Transizioni isofasiche nel polivinilacetato. Effetto del contenuto in acqua"
Chimica e Industria 46, 209 (1964)
291. (8) G.F. Nencetti, G. Nardini, S. Zanelli
"Studio sulla preparazione di alcuni esteri borici"
Chimica e Industria 46, 210 (1964)
292. (9) M. Baccaredda, E. Butta, P.L. Magagnini, R. Battaglia
"Idratazione di acetilene in presenza di resine scambiatrici di cationi"
Chimica e Industria 46, 698 (1964)
293. (10) M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, P.L. Magagnini
"Sulle modificazioni strutturali provocate dalla vulcanizzazione radiochimica del polibutadiene 1,4 trans"
Chimica e Industria 46, 699 (1964)

- 294.(11) M.Giorgini, A.Lucchesi
 "Determinazione spettrografica del boro in composti organici"
 Chimica e Industria 46, 700 (1964)
- 295.(12) P.Giusti
 "Cinetica della polimerizzazione di stirolo in presenza di iodio"
 Chimica e Industria 47, 209 (1965)
- 296.(13) G.F.Noncetti, G.Nardini, S.Zanelli
 "Comportamento alla pirolisi dell'estere difenilico dell'acido benzenboronico"
 Chimica e Industria 47, 209 (1965)

3.7.- Sezione VII (Napoli)

3.7.1 - Lavori pubblicati

297. (1) P.Ganis, C.Pedone, P.A.Tomussi
 "Raffinamento della struttura cristallina del prodotto di condensazione ciclica del succinato di metile (Dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato: D.D.C.D. (I))"
 Rend. Accad. Naz. Lincei 35, 175 (1963)
298. (2) P.Ganis, C.Pedone, P.A.Tomussi
 "Sulla struttura cristallina di una nuova forma del prodotto di condensazione ciclica del succinato di metile (Dimetil-2,5-diidrossi-1,4-cicloesadien-1,4-dicarbossilato: D.D.C.D. (II))"
 Rend. Accad. Naz. Lincei 35, 68 (1963)
299. (3) G.Diana, P.Ganis
 "Determinazione della struttura cristallina del 2-4-6-triciclo-esil-triossano"
 Rend. Accad. Naz. Lincei 35, 80 (1963)
300. (4) G.Paiaro, R.Palumbo
 "η-Cyclododeca-1,5,9-trienyl-rhodiumdichlorid"
 Ang. Chemie 18, 861 (1963)

301. (5) P. Corradini
"Sulla struttura cristallina di polimeri stereoregolari"
Chimica delle Macromolecole, Varenna, p. 193 (1961).
302. (6) G. Paiaro, P. Corradini, R. Palumbo, A. Panunzi
"Molecular asymmetry in the coordination of olefins to transition metals"
Die Makromol. Chemie, 71, 184 (1964)
303. (7) G. Natta, P. Corradini
"The crystal structure of stereoregular polymers"
Industrie Chimique Belge, 1 (1964)
304. (8) P. Corradini, P. Ganis, C. Pedone, A. Sirigu, P. A. Temussi
"Costanti della cella elementare e dati strutturali preliminari di alcuni composti modello a basso peso molecolare aventi caratteristiche conformazionali simili a quelle presenti in composti ad alto peso molecolare"
Ricerca Scientifica 34 (II-A) 490 (1964)
305. (9) G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, P. Corradini, P. Ganis
"Determinazione della struttura cristallina del copolimero alternato etilene-ciclopentene"
Accad. Naz. Lincei, 36, 433 (1964)
306. (10) G. Pajaro, A. Panunzi
"Composti delle olefine con i metalli: scambio isotopico dell'etilene nei composti di Pt (II), Hg (II) e Fe (II)"
Ricerca Scientifica 34 (II-A) 601 (1964)
307. (11) P. Ganis, C. Pedone, R. Rossi, A. Sirigu, P. A. Temussi
"Conformazione e modo di impacchettamento in filari di molecole di acidi dicarbossilici allo stato cristallino"
Rend. Accad. Naz. Lincei 35, 504 (1964)
308. (12) P. Ganis, C. Pedone, P. A. Temussi
"Struttura cristallina dell'acido meso α - α' -dimetilglutarico"
Rend. Accad. Naz. Lincei 35, 510 (1964)

- 309.(13) G.Pajaro, A.Panunzi
 "Molecular asymmetry in the coordination of olefins with transition metals: Trans-dichloro(olefin)(Amine)platinum (II) complexes"
 J.A.C.S. 86, 5148 (1964)
- 310.(14) G.Pajaro, A.Panunzi
 "Molecular asymmetry in the coordination of olefins to transition metals: preliminary studies of cis-dichloro-olefin-amine-platinum (II) complexes"
 Tetrahedron Letters n. 8, p. 441 (1965)
- 311.(15) G.Natta, P.Corradini, P.Ganis
 "X-Ray study of some isotactic substituted poly-carboalkoxi-butadienes"
 J. Polymer Sci. 3 Part A, 11 (1965)
- 312.(16) F.Ambrosino, N.Neto, S.Califano
 "The infrared spectrum in polarized light of trans-trans-trans-cyclododecatriene"
 Spectr. Acta 21, 409 (1965)
- 313.(17) G.Pajaro, R.Palumbo, A.Musco, A.Panunzi
 "The resolution of the fumaric acid iron tetracarbonyl complex"
 Tetrahedron Letters 16, p. 1067 (1965)
- 314.(18) G.Pajaro, A.Musco
 "Ionic π -allylic palladium (II) complexes"
 Tetrahedron Letters, 21 p. 1583 (1965)

1.2 Lavori accettati per la pubblicazione

315. (1) P.Corradini
 "New results of structural researches on high polymers"
 Advances in Crystallography (Braunschweig) Vieweg und Sohn (1963)
316. (2) P.Corradini
 "Relazioni tra struttura molecolare e cristallinità dei polimeri"
 Materie Plastiche (1964)

317. (3) G. Allegra, P. Corradini, P. Ganis
 "A model of the chain conformation of an isotactic vinyl polymer, having optically active side groups"
 Die Makromol. Chemie
318. (4) P. Ganis, P. A. Temussi
 "Geometrical characterization of polymers chains having s_2 , t_c , and t_i symmetries"
 Die Makromol. Chemie
319. (5) G. Giacomello, P. Corradini, C. Pedone
 "Analisi strutturale della l-l'-ciclobutandicarbonil-urea"
 Gazzetta Chimica Italiana
320. (6) G. Pajaro, A. Musco, G. Diana
 "Chemical and structural characterization of some π -allylic derivatives of rhodium (III)"
 Journal of Organometallic Chemistry
321. (7) A. Sirigu, P. A. Temussi, P. Ganis, P. Corradini
 "The crystal and molecular structures of racemic α α' -dimethylsuccinic acid (RDMSA) and of meso α α' -dimethylsuccinic Acid (MDMSA)"
 Zeitschrift für Kristallographie
322. (8) G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, P. A. Temussi
 "Crystal structure of syndiotactic polypropylene"
 J. Polymer Sci.
323. (9) F. W. Bassi, P. Ganis, P. A. Temussi
 "Chain conformation and crystal structure of the α -polymorphic form of polydimethylketene (Ketonic enchainment)"
 J. Polymer Sci.
324. (10) P. Corradini, P. Ganis, C. Pedone, A. Sirigu, P. A. Temussi
 "Molecular structures of some low-molecular-weight-model compounds having conformational features similar of high molecular weight compounds"
 J. Polymer Sci.
325. (11) P. Corradini, G. Pajaro, A. Panunzi
 "Diastereoisomeric compounds as possible models for stereospecific polymerization"
 J. Polymer Sci.

3.7.3 - Comunicazioni presentate alle riunioni della Società Chimica Italiana (Sezione Campana)

326. (1) G. Pajaro, R. Palumbo, A. Musco, A. Panunzi
 "Risoluzione di complessi π -olefinici del ferrote-
 tricarbonile"
 Chimica e Industria 47, 663 (1965)
327. (2) P. Corradini, C. Pedone
 "Configurazione assoluta di complessi diastereoisome-
 rici- π -olefinici del Pt (II)"
 Chimica e Industria 47, 664 (1965)

3.8 - Gruppo di Ricerca Università di Padova

3.8.1 - Lavori pubblicati

328. (1) S. Bezzi
 "Sequenza degli aminoacidi nelle proteine
 Chimica delle Macromolecole (CNR), 355 (1963)
329. (2) G. A. Carazzolo, S. Leghissa, M. Mammi, S. Bezzi
 "Poliossimetilene da triossano: un caso di geminazio-
 ne in un polimero di sintesi"
 Ricerca Scientifica 33 (III-A), 295 (1963)
330. (3) M. Mammi, V. Nardi
 "Mesomorphic and crystalline states in polyvinylchlo-
 ride by X-ray diffraction"
 Nature 199, 247 (1963)
331. (4) F. D'Angeli, A. Bandel, V. Giormani
 "Reactions of ethylene-di-idothiocyanate with primary
 and secondary amines"
 J. Org. Chem. 28, 1596 (1963)
332. (5) A. Previero, E. Scoffone, P. Pajetta, C. A. Benassi
 "Indagini sulla struttura delle proteine - Nota X - -
 Comportamento degli aminoacidi di fronte all'ozono"
 Gazzetta Chimica Italiana 93, 841 (1963)

333. (6) A.Previero, E.Scoffone, C.A.Benassi, P.Pajetta
"Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XI.
Modificazioni del residuo del triptofano in catena
peptidica"
Gazzetta Chimica Italiana 93, 849 (1963)
334. (7) A.Previero, E.Scoffone
"Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XII.
Ossidazione dei legami di solfuro con ozono in pep-
tidi della cistina"
Gazzetta Chimica Italiana 93, 859 (1963)
335. (8) R.Rocchi, F.Marchiori, E.Scoffone
"Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XIII.
Sintesi del peptide S della Ribonucleasi A. Sintesi
dell'esapeptide dicarbobenzossi-L-lisil-L-glutam-
mil-L-trconil-L-alanil-L-alanil-L-alanina etilestere"
Gazzetta Chimica Italiana 93, 823 (1963)
336. (9) F.Marchiori, R.Rocchi, E.Scoffone
"Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XIV.
Sintesi del peptide S della Ribonucleasi A. Sintesi
del pentapeptide carbobenzossi-L-seril-L-reonil-L-
-seril-L-alanil-L-alanina etilestere"
Gazzetta Chimica Italiana 93, 834 (1963)
337. (10) V.Busetti, M.Manni; G.Carazzolo
"A three-dimensional refinement of crystalline struc-
ture of trioxane"
Zeit. fur Krist. 119, 310 (1963)
338. (11) S.Pietra, C.Garbuglio, M.Manni
"Studio spettrofotometrico I.R. su tio-tioftene, ono-
loghi ed isologhi"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 48 (1964)
339. (12) E.Mortiklaro, G.Galiazzo, A.Bandel, S.Bezzi
"Acetilazione di polioassinetilenglicoli ad alto pe-
so molecolare con diacetato del glicole metilenico"
Chimica e Industria 45, 1390 (1963)
340. (13) M.Manni, C.Garbuglio, A.De Pace
"Molecular structure of an isomerization derivative
of thio-thiophtene"
Acta Cryst. 16 A, 54 (1963)

- 41.(14) R.Bardi, M.Mammi, V.Busetti, S.Bezzi
"Crystal and molecular structure of three isologues
of thiothiophene"
Acta Cryst. 16 A, 52 (1963)
- 42.(15) V.Busetti, G.Carazzolo, M.Mammi
"A three-dimensional refinement of crystalline struc-
ture of trioxane"
Acta Cryst. 16, 53 (1963)
- 43.(16) E.Mortillaro, G.Galiazzo, S.Bezzi
"Sul sistema acqua-formaldeide. Separazione di alde-
de da soluzioni metastabili in presenza di polime-
ro solido: sintesi di poliossimetileni aventi una
nuova forma cristallina"
Chimica e Industria 46, 139 (1964)
- 44.(17) E.Mortillaro, G.Galiazzo, S.Bezzi
"Polimerizzazione della formaldeide da soluzioni al-
caline contenenti formiato sodico"
Chimica e Industria 46, 144 (1964)
- 45.(18) E.Mortillaro, G.Galiazzo, S.Bezzi
"Sul sistema acqua-formaldeide. Costituzione delle
soluzioni acquose e composizione della fase solida
di equilibrio"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 109 (1964)
- 46.(19) G.Galiazzo, L.Mortillaro
"Determinazione di piccole quantità di metanolo nel-
le soluzioni acquose di formaldeide"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 117 (1964)
- 47.(20) A.Signor, L.Biondi
"Nuovo metodo per la determinazione dell'amminoaci-
do N-terminale in polipeptidi e proteine. Nota II.
Rigenerazione di amminoacidi dai loro dinitropiri-
dilderivati"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 165 (1964)
- 48.(21) E.Peggion, A.Cosani, AM.Mattucci, E.Scoffone
"Polymerization of γ -ethyl-L-glutamate N-carboxy-
anhydride initiated by di-n-butyl and di-isopropy-
lamine"
Biopolymers 2, 69 (1964)

- 349.(22) E.Scoffone, A.Cosani, E.Peggion, A.M.Tamburro
"Frazionamento del poli- γ -L-glutamato di benzile"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 710 (1964)
- 350.(23) E.Scoffone, F.Marchiori, A.M.Tamburro, R.Rocchi
"Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XV.
Sintesi del peptide S della ribonucleasi A. Sintesi
dell'ottapeptide C-terminale 13-20"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 695 (1964)
- 351.(24) A.Marzotto, A.Scatturin, G.Vidali, E.Scoffone
"Indagini sulla struttura delle proteine. Nota XVII.
Azione della-chimotripsina sul peptide S della ri-
bonucleasi A".
Gazzetta Chimica Italiana 94, 760 (1964)
- 352.(25) A.Previero, A.Signor, S.Bezzi
"Tryptophan modification in polypeptides chains"
Nature, 204, 687 (1964)
- 353.(26) A.Signor, L.Biondi, M.Terbojevich, P.Pajetta
"Nuovo metodo per la determinazione dell'amminoacido
N-terminale in polipeptidi e proteine. Nota-II.
Impiego del reattivo 2-Cl-3,5 dinitropiridina"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 619 (1964)
- 354.(27) A.Previero, E.Bordignon
"Modifica controllata di metionina, cisteine; triptofano
e tirosina in polipeptidi e proteine"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 630 (1964)
- 355.(28) L.Calzigna, A.Previero, A.Signor, M.A.Coletti
"Relazione tra struttura ed attività di proteine e
polipeptidi. Nota I. Inattivazione reversibile del
pepsinogeno in acido formico"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 223 (1964)
- 356.(29) A.Previero, M.A.Coletti, L.Calzigna
"Modification of thryptophan residues in trypsin,
 α -chymotrypsin and pepsinogen"
Bioch. Bioph. Res. Comm. 16, 195 (1964)
- 357.(30) R.Badiello, G.Vidali, A.Marzotto
"Sintesi di oligopeptidi modello"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 322 (1964)

- 358.(31) G.Carazzolo, M.Mammi
"Radiation polymerization of thrithiane to polythio
methylene: structure and orientation of polymer
crystals"
J.Polymer Sci. Part B 2, 1057 (1964)
- 359.(32) E.Mortillaro, G.Galiazzo, A.Bandel, S.Bezzi
"Effetto catalitico dei sali sulla polimerizzazione
della formaldeide da soluzione acquosa"
Chimica e Industria 46, 1297 (1964)
- 360.(33) G.Carazzolo, L.Mortillaro, L.Credali, S.Bezzi
"Preparazione e struttura di politionetilene esago-
nale"
Chimica e Industria 46, 1484 (1964)
- 361.(34) F.D'Angeli, F.Filira, E.Scoffone
"The acetoacetyl group, a new potential amino protec-
tive group in peptide synthesis"
Tetrahedron Letters 10, 605 (1965)
- 362.(35) A.Signor, A.Previero, M.Terboievich
"A new method for the determination of the N-termi-
nal aminoacid in polipeptides and proteine"
Nature 205, 596 (1965)
- 363.(36) G.Di Bello, A.Signor
"Thin layer chromatography of dinitropyridil - and
nitropyrimidil-amino-acide"
J. Chromatography
- 364.(37) A.M.Piazzesi, R.Bardi, M.Mammi
"Cis-trans isomerism of thioamicid-group. Structure
of N-methyl-N-benzylthioformamide"
Ricerca Scientifica 34 (II-A), 173, (1964)
- 365.(38) M.Russo, L.Mortillaro, C.De Checchi, G.Valle, M.Mammi
"Polymerization and preliminary X-ray analysis of
1,3,5,7 tetrathiocane"
J.Polymer Sci. Part B 2, 501 (1965)
- 366.(39) E.Mortillaro, L.Credali, M.Mammi, G.Valle
"Preparation and structure of 1,3,5-triselenane"
Journal Chem. Soc. 807, (1965)

- 367.(40) E.Mortillaro, G.Galiazzo, M.Russo, C.De Checchi
"Effetto della morfologia dei polioossimetilenglicoli
sulla loro acetilazione in fase eterogenea"
Chimica e Industria 47, 490 (1965)
- 368.(41) G.Galiazzo, L.Mortillaro, M.Betetto, L.Credali
"Pressione di equilibrio di formaldeide gassosa su
polioossimetilenglicoli solidi"
Chimica e Industria 47, 257 (1965)
- 369.(42) M.Russo, L.Mortillaro, L.Credali, C.De Checchi
"Preparation and polymerization of 1,3,5,7,9-penta-
thiocyclodecane (pentathioformaldehyde)"
J.Polymer Sci. 2 B, 455 (1965)
- 370.(43) L.Credali, L.Mortillaro, G.Galiazzo, N.Del Fanti,
G.Carazzolo
"In the water-formaldehyde-hydrogensulfide system.
Nota I. Solubility of hydrogen sulfide in water so-
lutions of formaldehyde and first solid product of
the system"
J.Applied Polymers Sci.
- 371.(44) M.Russo, L.Mortillaro, C.De Checchi, L.Credali
"Sintesi di politiometilene avente una nuova forma
cristallina"
Gazzetta Chimica Italiana 95, 448 (1965)
- 372.(45) E.Mortillaro, L.Credali, M.Russo, C.De Checchi
"Polyselenomethylene"
Polymer Letters, 3, 581 (1965)
- 373.(46) M.Mammi, F.D'Angeli, S.Bezzi
"1-Thiocarbamyl-imidazolidine-2-thione"
Journal Chem. Soc. 2, 1521 (1965)

3.8.2 - Lavori accettati per la pubblicazione

374. (1) E.Scoffone, A.Previero, C.A.Benassi, P.Pajetta
"Oxidative modification of tryptophan residues in
peptides"
Peptide Symposium, Pergamon Press.

375. (2) R.Rocchi, F.Marchiori, E.Scoffone, A.M.Tamburro
"Synthesis of some peptides for the sequence 1-20 of
ribonuclease A and related studies"
Peptide Symposium, Pergamon Press.
376. (3) E.Scoffone, E.Peggion, A.Cosani, M.Terbojevich
"Molecular weights distribution of polymer of poly-
- γ -benzyl-L-glutamates"
Biopolymers
377. (4) A.Signor, E.Bordignon
"Kinetics of hydrolysis of the amide group in peptide
and proteins. Hydrolysis of some dinitropyridilpeptide
in strongly acid aqueous solution"
J. Org. Chem.
378. (5) G.Carazzolo, G.Valle
"Crystal structure of hexagonal polythiomethylene"
Die Makromol. Chemie
379. (6) M.Mammi, G.Carazzolo, G.Valle
"Relative orientation of the twinned polythiomethylene
crystals from trithiane by-radiation"
J.Polymer Sci. Part B
380. (7) G.Galiazzo, L.Mortillaro, M.Russo
"Acetilazione di poliossimetilenglicole ad elevata
cristallinità"
Annali di Chimica
381. (8) L.Credali, L.Mortillaro, G.Galiazzo, M.Russo, C.De
Checchi
"Pressione di vapore sul sistema H_2O-CH_2O liquido e
solido"
Chimica e Industria
382. (9) M.Russo, L.Mortillaro, L.Credali, C.De Checchi
"Preparation and polymerization of 1,3,5,7-tetrase-
lenocane (tetrasetenoformaldehyde) New crystalli-
ne modification of polyselenomethylene"
J. Polymer Sci.

- 383.(10) F.D'Angeli, F.Filira, V.Giormani, C.Di Bello
 "Acetoacetyl derivatives of amino acids, as protected units for peptide synthesis"
 Ricerca Scientifica
- 384.(11) L.Credali, L.Mortillaro, G.Galiazzo, M.Russo, C. De Checchi
 "Composizione del sistema H_2O-CH_2O e relazione con la pressione di formaldeide"
 Chimica e Industria
- 385.(12) A.Signor, L.Biondi, E.Bordignon
 "On cyclic intermediate in hydrolytic reactions. I. The alkaline hydrolysis of dinitro-2-pyridyl-alanyl-glycine"
 Ricerca Scientifica
- 386.(13) A.Cosani, E.Peggion, E.Scoffone, A.S.Verdini
 "Chromatographic fractionation of poly- γ -benzy-L-glutamate"
 Polymer Letters
- 387.(14) A.Cosani, E.Peggion, E.Scoffone, A.S.Verdini
 "Chromatographic fractionation of primary amine initiated poly- γ -benzyl-L-glutamate"
 Die Makromol. Chemie
- 388.(15) A.Cosani, G.D'Este, E.Peggion, E.Scoffone
 "Solvent effects in N-carboxy-anhydride. Polymerization initiated by strong base typsinitiators"
 Byopolymers
- 389.(16) C.Colombini, M.Terbojevich, E.Peggion
 "Synthesis of C_{14} labeled isopropyl-diisopropyl-and methyl-diisopropylamine"
 Gazzetta Chimica Italiana
- 390.(17) E.Peggion, C.Talamini
 "Polymerization of vinyl chloride and vinylidene chloride." Capitolo del testo "Vinyl Polymerization mechanisms"
 Edito da G.R. Hamm e pubbl. da Marcel Dekker

- 391.(18) G.Carazzolo, M.Mammi, G.Valle
"Radiation polymerization of crystalline trithiana"
Makromol. Chem.
- 392.(19) G.Valle, G.Carazzolo, M.Mammi
"Crystal structure of 1,3,5-trithiane"
Ricerca Scientifica
- 393.(20) G.Carazzolo, M.Mammi
"Solid state radiation polymerization of triselenane to polymerization of triselenane to polyselenomethylene"
Presentato a International Symposium on Macromolecular Chemistry. Praha -September 1965.
- 394.(21) G.Carazzolo, M.Mammi
"Crystal structure of orthorhombic-polyselenomethylene"
Makromol. Chem.
- 395.(22) G.Carazzolo, G.Valle
"Crystal structure of hexagonal polythiomethylene"
J. Polymer Sci.
- 396.(23) L.Credali, M.Russo, L.Mortillaro, C.De Checchi, G.Valle, M.Mammi
"Preparation and X-ray analysis of 2,4,6-trimethyl-1,3,5 triselenan (triseleno-paraldehyde) and of 2,4,6-trimethyl 1,3,5-dioxoselenan (monoseleno-paraldehyde)"
- 397.(24) C.A.Benassi, E.Scoffone, F.M.Veronese
"Products arising in the performic oxidation of tryptophan"
Tetrahedron Letters

3.9 Contributo al Prof. E. Ferroni

3.9.1 - Lavori pubblicati

398. (1) E.Ferroni, G.Gabrielli
" Transizioni di fase nei film di adsorbimento di paraffina"
Rend.Accad. Naz. Lincei 36, 374 (1964)

399. (2) E.Ferroni, G.Gabrielli
"Surface tension of polystyrene solutions"
J.Polymer Sci. Polymer Letters 2, 51 (1964)
400. (3) E.Ferroni, G.Gabrielli
"Transizioni di fase nei film di adsorbimento di polietilene lineare"
Rend. Accad. Naz. Lincei 36, 844 (1964)

3.9.2 - Lavori accettati per la pubblicazione

401. (1) G.Natta, E.Ferroni, G.Gabrielli
"Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri"
Chimica e Industria
402. (2) E.Ferroni, G.Gabrielli
"Transizioni del 1° e del 2° ordine di alti polimeri in film di adsorbimento"
Accad. Naz. Lincei
403. (3) E.Ferroni, G.Gabrielli
"Phase transitions in adsorption films of high polymers"
Lavoro accettato dal Comitato Scientifico IUPAC per il XX Congresso Internazionale di Chimica Pura ed Applicata (Mosca 12-18 luglio 1965)

3.10 - Contributo al Prof. R.Passerini

3.10.1 - Lavori pubblicati

404. (1) E.Cernia, C.Mancini, G.Montaudo
"Contribution to the investigation of polyethylene by infrared techniques"
Polymer Letters 1, 371 (1963)
405. (2) P.Maravigna, G.Montaudo
"Sui polimeri polibenzilici"
Ann. Chim. 54, 217 (1964)

406. (3) F. Bottino, A. Lo Vullo, G. Montaudo
"Osservazioni sull'impiego dell'osmometro isopiastico Mechrolab per la determinazione dei pesi molecolari di polimeri"
Ann. Chim. 54, 718 (1964)
407. (4) G. Montaudo, R. Passerini
"Studi sulla caratterizzazione del polietilene. Nota I. Misure ottiche e spettrofotometriche"
Gazzetta Chimica Italiana 94, 402 (1964)
408. (5) G. Montaudo
"Caratterizzazione del polietilene. Nota II. Correlazione tra i dati di viscosità allo stato fuso e parametri molecolari"
Gazzetta Chimica It. 94, 1028 (1964)
409. (6) P. Maravigna, G. Montaudo
"Correlazione del polietilene. Nota III. Dipendenza della viscosità intrinseca e sua stima da misure ad una singola concentrazione"
Gazzetta Chimica It. 94, 1035 (1964)
410. (7) A. Lo Vullo, G. Montaudo
"Caratterizzazione del polietilene. Nota IV. Misure di insaturazione e stima dei pesi molecolari dai gruppi finali"
Gazzetta Chimica It. 94, 1043 (1964)
411. (8) A. Lo Vullo, G. Montaudo
"Caratterizzazione del polietilene. Nota V: Effetto dell'ossidazione e dell'irraggiamento sulla cristallinità del polietilene"
Gazzetta Chimica It. 95, 556 (1965)
412. (9) P. Maravigna, G. Montaudo
"Caratterizzazione del polietilene. Nota VI. Viscosità intrinseca di soluzioni di polietilene lineare"
Gazzetta Chimica It. 95, 847 (1965)

413. (10) G. Montaudo, F. Romano
"Sensibilità e limiti di impiego della osmometria
termoelettrica nella-determinazione dei pesi mo-
lecolari di polimeri"
Chimica e Industria 47, 305 (1965)
414. (11) G. Montaudo
"L'osmometria a membrana e la-determinazione dei
pesi molecolari dei polimeri"
Cronache di chimica 7, 3 (1965)

4. PARTECIPAZIONI A CONGRESSI4.1 - Conferenze

-International Symposium of Macromolecular Chemistry, IUPAC, Parigi, 1-6 luglio 1963:

F.DANUSSO: "Recent results of stereospecific polymerization by heterogeneous catalysis" (Sez. I)

-Symposium on Electronic Aspects of Biochemistry - Ravello, 16-18 settembre 1963 :

A.M.LIQUORI: "Interaction between aromatics hydrocarbons and nucleic acids" (Sez. III)

-XV Congresso Internazionale Materie Plastiche - Simposio Elastomeri - Torino, 26-28 settembre 1963:

G.NATTA: "Prospettive delle nuove gomme sintetiche poliolefiniche" (Sez. I)

-VIII Corso Estivo di Chimica, Sezione Chimica Teorica (Accad.Naz.Lincei, fondazione Guido Donegani) - Milano, 7-19 settembre 1963:

V.MAGNASCO: "The interaction between two hydrogen molecules" (Sez. V)

-I Congresso Nazionale Società Italiana di Microcircolazione - Napoli, 13-15 dicembre 1963

G.SEGRE': "Recenti progressi in Emoreologia" (Sez. III)

-Società Chimica Italiana, Sezione Lombarda - Milano, 26 febbraio 1964:

M.FARINA: "Polimeri otticamente attivi" (Sez. I)

-European Research Associates - Bruxelles, 11-12 maggio '64:

I.PASQUON: "Aspetti della polimerizzazione del propilene a polimeri isotattici e sindiotattici" (Sez. I)

-Congresso "Plast '64" - Milano, 19-27 settembre 1964:

M.PEGORARO: "Relazioni tra struttura e proprietà dielettriche degli alti polimeri" (Sez. I)

P.CORRADINI: "Relazioni tra struttura molecolare e cristallinità dei polimeri " (Sez. VII)

-Institute of Macromolecular Chemistry - Praga, 9 ottobre '64:

C.ROSSI: "Proprietà di soluzioni di polimeri" (Sez. V)

-Gordon Research Conferences - Polymers - Santa Barbara,
1-5 febbraio 1965

A.M.LIQUORI: "Conformational analysis of helical polymers
and biopolymers" (Sez. III)

-Accademia delle Scienze USSR, Laboratori di Mosca, Lenin-
grado e Gorky (dal 15 al 30.4.65) :

P.PINO: "Polimerizzazione stereoselettiva e stereoelet-
tiva delle α -olefine raceme" (Sez. IV)

P.PINO: "Poli-vinil-eteri otticamente attivi" (Sez. IV)

P.PINO: "Sintesi e proprietà di composti organometalli-
ci dell'alluminio contenenti gruppi otticamente
attivi" (Sez. IV)

- I Conférence sur la Stéréo-Chimie - Bürgenstock (Svizzera)
2-8 maggio 1965:

M.FARINA: "Asymmetric synthesis of polymers" (Sez. I)

P.CORRADINI: "Molecular asymmetry in the coordination of
olefins to transition metals" (Sez. VII)

-Scuola Normale Superiore di Pisa, 9 maggio 1965:

P.CORRADINI: "Relazioni tra configurazione e conformazione
della catena di polimeri stereoregolari sinteti-
ci " (Sez. VII)

-Accademia delle Scienze USSR, Mosca e Leningrado, 25 mag-
gio-7 giugno 1965:

P.CORRADINI: "Chain conformation of stereoregular polymers"
(Sez. VII)

- P.CORRADINI: "Studies on the coordination of olefins to transition metals" (Sez. VII)
- P.CORRADINI: "The crystal structure of low molecular weight compounds having structural features similar to those of high molecular weight ones" (Sez. VII)
- P.CORRADINI: "The crystal structure of polydimethylketene: a new type of chain conformation" (Sez. VII)
- P.CORRADINI: "Recent developments in structural macromolecular chemistry" (Sez. VII)
- Principles of Bionolecular Organization - The Ciba Foundation - Londra, 9-11 giugno 1965 :
- A.M.LIQUORI: "Minimum energy conformations of biological polymers" (Sez. III)
- Conference on Stereochemistry - Notre Dame University, Notre Dame, Ind. (USA), 10-20 giugno 1965
- M.FARINA: "Configurational and conformational problems in macromolecular chemistry" (Sez. I)
- M.FARINA: "Stereochemical properties of the polymerization mechanism" (Sez. I)
- M.FARINA: "Optical activity in polymers" (Sez. I)

4.2 - Partecipazioni e comunicazioni

- Riunione di Spettroscopia del CNR - Roma, 10 giugno 1963
Partecipazioni: G.Zerbi (Sez. I)
- International Symposium of Macromolecular Chemistry -IUPAC, Paris, 1-6 luglio 1963
Comunicazioni:
- A.Zambelli, G.Natta; I.Pasquon: "Polymerisation du Propylène à Polymère syndiotactique" (Sez. I)
- M.Farina: "Polymères optiquement actifs: phénomènes d'autocatalyse dans la synthèse asymétrique" (Sez. I)

- L.Trossarelli, M.Guaita, G.Pegone, A.Priola: "A kinetic investigation of the formation of amorphous and crystalline polyethylidene from the gold-catalyzed decomposition of diazoethane in ethyl ether solutions" (Sez. II)
- A.G.Nasini, L.Trossarelli: "Recent progresses in the mechanism of polyethylidene formation from diazoethane" (Sez. II)
- P.Pino, F.Ciardelli, G.P.Lorenzi: "Optically active vinyl polymers. VIII. Some aspects of the stereospecific polymerization of racemic α -olefins" (Sez. IV)
- C.Rossi, U.Bianchi, E.Bianchi: "Internal pressure of block copolymers" (Sez. V)
- C.Rossi, discussione su "Grafting of styrene onto teflon and polyethylene by preirradiation" presentato da J.Dobo, A.Somogyi, T.Czvizovszky. (Sez. V)
- M.Baccaredda, E.Butta, V.Frosini: "Dynamic mechanical properties of some graft polymers" (Sez. VI)
- M.Baccaredda, E.Butta, P.Giusti: "Production of polyoxymethylene of high molecular weight and high crystallinity from trioxane, through polymerization initiated by active crystalline germs" (Sez. VI)

Partecipazioni :

F.Danusso, M.Farina, I.Pasquon, M.Pegoraro, A.Zambelli (Sezione I); G.Saini (Sez. II); F.Ciardelli, G.P.Lorenzi, P.Pino (Sez. IV); C.Rossi, U.Bianchi, E.Bianchi, S.Munari (Sez. V); M.Baccaredda, E.Butta, P.Giusti, V.Frosini (Sez. VI).

-XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry
Londra, 9-16 luglio 1963

Comunicazioni :

- P.Pino, L.Lardicci, L.Conti: "On the reaction between (+) tris-[(S)-2-methyl-butyl]-aluminum and α -olefins" (Sez. IV)
- V.Bertini, A.De Munno, P.Pino: "Isomerization of some isoxazole derivatives in alkaline solution" (Sez. IV)

Partecipazioni :

L.Porri (Sez. I); V.Bertini, L.Lardicci, F.Piacenti, P.Pino (Sez. IV); F.D'Angeli (Gruppo di Padova)

-Conference on the Vibrational Spectra of High Polymers - Milano, 18-20 luglio 1963

Comunicazioni :

G.Zerbi, F.Ciampelli, V.Zamboni: "Classification of infrared crystallinity bands" (Sez. I)

V.Zamboni, G.Zerbi: "Vibrational spectrum of a new crystalline form of polyoxymethylene" (Sez. I)

Partecipazioni:

G.Natta, F.Danusso, M.A.Gussoni, E.Mantica, G.Zerbi (Sez.I); V.Magnasco (Sez. V).

-VIIth European Congress on Molecular Spectroscopy - Budapest, agosto 1963

Comunicazioni:

G.Zerbi: "Normal coordinates and Infrared spectra correlations" (Sez. I)

G.Zerbi, S.Sandroni: "Vibrational Spectrum and normal coordinate analysis of biphenyl" (Sez. I)

Partecipazioni: G.Zerbi (Sez. I)

-Corso di Biologia Molecolare - Ravello, 1-15 settembre 1963

Comunicazioni:

A.M.Liquori: "Conformational analysis of biopolymers" :

- 1) Introductory survey of conformational isomerism in simple molecules.
- 2) Geometry of ordered conformations in simple linear macromolecules.
- 3) Stability of helical conformations of biopolymers with special reference to polypeptides. (Sez. III)

Partecipazioni:

A.M.Liquori, M.Savino (Sez. III)

-VIth International Congress of International Unione of
Crystallography - Roma, 9-16 settembre 1963

Comunicazioni:

- A.Damiani, P.De Santis, E.Giglio, A.M.Liquori, R.Puliti,
A.Ripamonti: "Crystal structure of 1:1 and 2:1
molecular complex between 1-3-7-9-tetramethyl-
uric and aromatic hydrocarbons" (Sez. III)
- R.Bardi, M.Mammi, V.Busetti, S.Bezzi: "Crystal and mole-
cular structure of three isologues of thio-thio
phtene" (Gruppo di Padova)
- V.Busetti, G.Carazzolo, M.Mammi: "A three dimensional re-
finement of the crystalline structure of trioxa
ne" (Gruppo di Padova)
- M.Mammi, G.Garbuglio, A.De Pace: "Molecular structure of
an isomerization derivative of thio- thiophtene"
(Gruppo di Padova)

Partecipazioni :

- A.Colombo (Sez. I); V.M.Corio, A.Damiani, P.De Santis, E.
Giglio, R.Puliti, A.Ripamonti (Sez. III); P.Corradini, G.
Diana, P.A.Temussi, P.Ganis, C.Pedone, P.Oliverio (Sez.VII)

-Advanced Summer School in Theoretical Chemistry - Oxford,
14-28 settembre 1963

Partecipazioni:

- V.Magnasco (Sez. V)

-XV Congresso Internazionale delle Materie Plastiche e Sim-
posio sugli Elastomeri - Torino, 26-28 settembre 1963

Comunicazioni :

- L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola, G.Saini: "Sulla ciclo-
polimerizzazione della N-allilmetacrilammide"
(Sez. II)
- C.Mussa : "Le proprietà reologiche dei polimeri in base a
dati estrusimetrici e consistometrici" (Sez.II)
- C.Rossi, U.Bianchi: "Misure di pressione interna applica-
te a transizioni di alti polimeri" (Sez. V)
- U.Bianchi, E.Pedemonte: "Pressione interna di elastomeri
deformati" (Sez. V)

Partecipazioni:

G.Natta, F.Danusso (Sez. I); G.Pegone (Sez. II); C.Rossi, U.Bianchi, E.Pedemonte (Sez. V).

-Riunione di Spettroscopia del C.N.R. - Roma, 27 settembre 1963

Partecipazioni:

G.Zerbi (Sez. I)

-XXXIV Congresso Internazionale di Chimica Industriale - Belgrado, 22-29 settembre 1963

Comunicazioni :

G.F.Nencetti, S.Zanelli, G.Nardini: "Sulla preparazione e sulla caratterizzazione di alcuni composti boro-organici aromatici" (Sez. VI)

-VIth European Peptide Symposium - Atene, settembre 1963

Comunicazioni:

E.Scoffone, A.Previero, C.A.Benassi, P.Pajetta: "Oxidative modification tryptophan residues in peptides" (Gruppo di Padova)

R.Rocchi, F.Marchiori, E.Scoffone, A.M.Tamburro: "Synthesis of some peptides for the sequence 1-20 of Ribonucleasi A and related studies" (Gruppo di Padova)

-Convegno delle Sezioni del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole - Villa Monastero, Varenna, 30 settembre-5 ottobre 1963

Comunicazioni:

A.Zambelli: "Comportamento dei sistemi catalitici ternari $AlEtCl_2$ - sostanza complessante - $TiCl_3$ nella polimerizzazione del propilene a polimero isotattico" (Sez. I)

I.Pasquon: "Indagine dei processi stereospecifici di polimerizzazione delle α -olefine attraverso lo studio della cinetica della reazione" (Sez. I)

- A.Zambelli: "Studi sulla polimerizzazione del propilene a polimero sindiotattico" (Sez. I)
- G.Dall'Asta: "Polimerizzazione stereospecifica di olefine cicliche" (Sez. I)
- P.Ferruti: "Preparazione di polifeniletameri acetossi e ossisostituiti" (Sez. I)
- P.Ferruti: "Preparazione di polialchiltiofeniletameri" (Sez. I)
- G.Zerbi: "Studio della conformazione, della regolarità di catena e della cristallinità di sostanze polimeriche mediante lo spettro infrarosso" (Sez. I)
- L.Trossarelli: "Cinetica di formazione di polietilidene amorfo e cristallino dalla decomposizione del diazoetano catalizzata da sali d'oro" (Sez. II)
- L.Trossarelli: "Sulla ciclopimerizzazione della N-allilmetacrilammide" (Sez. II)
- L.Trossarelli: "Proprietà in soluzioni metanoliche ed acquose della N-isopropilacrilammide" (Sez. II)
- D.Basagni, A.M.Liquori, B.Pispisa: "Polimerizzazione di monomeri vinilici su ossidi di metalli di transizione" (Sez. III)
- G.Anzuino, M.D'Alagni, A.M.Liquori, F.Quadrifoglio: "Poliacrilammidi N-sostituite otticamente attive" (Sez. III)
- L.Costantino, V.Crescenzi, A.M.Liquori, F.Quadrifoglio, V.Vitagliano: "Sul comportamento di polielettroliti del DNA" (Sez. III)
- A.Damiani, P.De Santis, E.Giglio, A.M.Liquori, R.Puliti, A.Ripamonti: "Geometria di sistemi modello purine-idrocarburi aromatici" (Sez. III)
- V.Crescenzi, P.J.Flory: "Calcolo e determinazione sperimentale delle dimensioni medie imperturbate di macromolecole lineari" (Sez. III)
- M.D'Alagni, A.M.Liquori, M.Savino: "Interazione fra polimetilmetacrilato iso e sindiotattico" (Sez. III)
- R.Caranazza, L.Costantino, V.Vitagliano: "Interazione fra arancio di acridina e polielettroliti anionici" (Sez. III)

- A.M.Liquori: "Analisi conformazionale di catene polipeptidiche elicoidali" (Sez. III)
- L.Lardicci: "Ricerche preliminari sulle reazioni di scambio fra (+)bis[(S)-2-metil-butil]-zinco e triisobutilalluminio" (Sez. IV)
- F.Ciardelli: "Polimerizzazione stereospecifica di α -olefine racemiche con catalizzatori asimmetrici" (Sez. IV)
- I.Lardicci: "La reazione tra (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio e α -olefine" (Sez. IV)
- G.P.Lorenzi: "Confronto tra i polimeri a stereoregolarità diversa del sec.butil-vinil-etere e del 2-metil-butil-vinil-etere otticamente attivi" (Sez. IV)
- P.Salvadori: "Purezza ottica e dispersione rotatoria di alcuni eteri saturi ed insaturi otticamente attivi e dei loro complessi con $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ " (Sez. IV)
- S.Pucci: "Ricerche sulla sintesi e sulla separazione degli stereoisomeri del 2,4,6,8-tetrametilnonano" (Sez. IV)
- C.Rossi: "Comportamento idrodinamico di bassi polimeri in soluzione" (Sez. V)
- S.Munari, G.F.Tealdo: "Reazioni di innesto di stirolo su teflon" (Sez. V)
- S.Munari, S.Russo: "Polimerizzazione dell'etilene mediante radiazioni" (Sez. V)
- E.Pedenonte, C.Cuniberti: "Azione dei raggi gamma su polistirolo in soluzione" (Sez. V)
- C.Cuniberti: "Coefficienti di temperatura delle dimensioni molecolari non perturbate da misure viscosimetriche su bassi pesi molecolari" (Sez. V)
- E.Bianchi: "Derivazione della costante conformazionale K da misure condotte in solventi normali" (Sez.V)
- E.Bianchi, U.Bianchi: "Pressione interna di copolimeri a blocchi" (Sez. V)
- U.Bianchi: "Pressione interna e transizioni di alti polimeri" (Sez. V)
- G.Dellepiane: "Influenza della forma e grandezza delle barriere di potenziale sulle caratteristiche conformazionali di catene idealizzate" (Sez.V)

- G.Gay, V.Magnasco: "Sulla struttura del poliossietilene" (Sez. V)
- V.Magnasco: "Metodi quantomeccanici per lo studio delle barriere di potenziale nei polimeri" (Sez.V)
- E.Butta: "Sulla polimerizzazione del triossano in germi cristallini" (Sez. VI)
- E.Butta: "Comportamento meccanico dinamico di miscele di polimeri e di polimeri innestati" (Sez. VI)
- V.Frosini: "Effetto delle radiazioni nel polistirolo isotattico" (Sez. VI)
- P.L.Magagnini: "Preparazione e proprietà di polimeri vinilici con lunghe catene laterali" (Sez. VI)
- G. Pajaro: "Complessi metallorganici, come modello per lo studio della stereospecificità" (Sez. VII)
- P.Ganis: "Assegnamento configurazionale per via roentgenografica e analisi conformazionale di alcuni polimeri stereoregolari" (Sez. VII)
- C.Pedone: "Studio roentgenografico di composti a basso peso molecolare aventi particolarità strutturali simili a quelle di composti ad alto peso molecolare" (Sez. VII)
- E.Peggion: "Poli- α -amminoacidi" (Gruppo di Padova)
- E.Scoffone: "Sintesi di polipeptidi" (Gruppo di Padova)
- M.Mammi: "Polinorfismo e geminazione in polimeri acetali" (Gruppo di Padova)
- A.Signor: "Analisi sequenziale dell'amminoacido N-terminale" (Gruppo di Padova)
- A.Previero: "Ossidazione con ozono di polipeptidi e proteine" (Gruppo di Padova)

Partecipazioni:

G.Natta, G.Allegra, Broggi, Carrella, P.Centola, A.Collina, A.Colombo, P.Crenonesi, G.Dall'Asta, F.Danusso, M. Farina, E.Ferroni, P.Ferruti, M.C.Gallazzi, G.Gambelli, G.Gianotti, M.A.Gussoni, A.Immirzi, C.Marabelli, I.Masini, G.Moraglio, I.Pasquon, M.Pegoraro, L.Porri, A.L. Segre, Trifirò, A.Zambelli (Sez. I); G.Saini, M.Guaita, G.Pegone, A.Priola (Sez. II); G.Anzuino, D.Basagni, R. Cara-

mazza, L. Costantino, V. Crescenzi, M. D'Alagni, A. M. Liquori, B. Pispisa, F. Quadrifoglio, A. Ripamonti, V. Vitagliano (Sez. III); F. Pino, F. Ciardelli, L. Lardicci, G. P. Lorenzi, G. Montagnoli, S. Pucci, P. Salvadori (Sez. IV); C. Rossi, E. Bianchi, U. Bianchi, C. Cuniberti, G. Dellepiane, G. Gay, V. Magnasco, S. Munari, E. Pedemonte, G. F. Tealdo, S. Russo, G. Castello (Sez. V); E. Butta, V. Frosini, P. L. Magagnini, S. De Petris, (Sez. VI); P. Corradini, A. Panunzi, P. A. Temussi (Sez. VII); S. Bezzi, R. Bardi, F. Marchiori, R. Rocchi (Gruppo di Ricerca di Padova); E. Ferroni.

-VIII Corso Estivo di Chimica, Sezione Chimica Teorica (Accad. Nazionale dei Lincei, Fondazione Guido Donegani) - Milano, 7-19 ottobre 1963 :

Partecipazioni: G. Dellepiane, V. Magnasco (Sez. V)

-Congresso A.E.C. - Salisburgo, 1963

Partecipazioni: S. Munari (Sez. V)

-Congresso Spettri Infrarossi di Polimeri, Roma

Partecipazioni:

P. Corradini, N. Neto (Sez. VII)

-Corso di Embriologia ed Epigenetica - Napoli, 6-18 aprile 1964

Partecipazioni:

M. Savino (Sez. III)

-Convegno del "High Polymer Group", "IV Conference on Polymer Properties" - Moretonhampstead (Inghilterra) 24-30 aprile 1964

Partecipazioni :

M. Pegoraro (Sez. I); E. Butta (Sez. VI); P. Corradini (Sez. VII)

-Repressione e soppressione - Controllo Citoplasmatico della Sintesi Proteica - Napoli, 27 aprile-9 maggio 1964

Partecipazioni:

F. Quadrifoglio (Sez. III)

-Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, The Ohio State University, Columbus, 15-19 giugno 1964

Partecipazioni :

G. Dellepiane (Sez. V)

-Conference on Physics of non-Crystalline Solids, - Delft (Nederland), 6-10 luglio 1964

Partecipazioni :

E. Butta (Sez. VI)

-Summer School in Techniques of Chemical Infrared Spectroscopy and in Chemical Interpretation of Infrared Spectra, University of Minnesota, Minneapolis, 7-18 luglio 1964

Partecipazioni :

G. Dellepiane (Sez. V)

-Third International Congress of Catalysis, Amsterdam, 19-25 luglio 1964

Partecipazioni:

M. Baccaredda (Sez. VI)

-VI International Congress of Biochemistry - New York, 26 luglio-1 agosto 1964

Partecipazioni:

E. Scoffone (Gruppo di Padova)

-Course in Molecular Biophysics - Varenna, 23 luglio-18 agosto 1964

Partecipazioni: A. Kovacs (Sez. III); P. L. Luisi (Sez. IV);
M. Marni (Gruppo di Padova)

-148° Meeting An. Chem. Soc. - Chicago, 19 agosto-22 settembre 1964

Comunicazioni :

G. Natta, L. Porri: "Polymerization of 1,3-pentadiene to cis-1,4 stereoisomers"

Partecipazioni:

L. Porri (Sez. I)

-Le XIII Colloque Ampère - Bruxelles, 1-5 settembre 1964

Partecipazioni :

A.L.Segre (Sez. I)

-VIII International Conference on Coordination Chemistry-
Vienna, 7-11 settembre 1964

Partecipazioni :

G.Allegra, M.Farina (Sez. I); P.Pino, F.Piacenti (Sez.IV)

-Symposium on Coordination Chemistry - Tihany (Ungheria),
14-17 settembre 1964

Partecipazioni :

I.Pasquon (Sez. I)

-"Plast '64" - Milano, 19-27 settembre 1964

Partecipazioni :

G.Natta, F.Danusso, M.Pegoraro (Sez. I); G.Saini (Sez.II)

-Convegno delle Sezioni del Centro Nazionale di Chimica
delle Macromolecole - Villa Monastero, Varenna, 28 settem-
bre-3 ottobre 1964

Comunicazioni :

A.Zambelli, I.Pasquon : "Recenti sviluppi della Polimeriz-
zazione stereospecifica del propilene a polime-
ro sindiotattico" (Sez. I)

L.Porri: "Polimeri 1,4-cis del pentadiene-1,3" (Sez. I)

M.Farina: "Effetti sterici nella polimerizzazione asimme-
trica di esteri dell'acido sorbico" (Sez. I)

G.Dall'Asta: "Il problema della coordinazione nella poli-
merizzazione anionica stereospecifica di monome-
ri contenenti gruppi funzionali" (Sez. I)

L.Trossarelli, M.Guaita, A.Priola: "Ricerche sulla ciclo-
polimerizzazione dei dieni non coniugati" (Sez.
II)

A.M.Liquori, G.Barone, V.Crescenzi, F.Quadrifoglio, M.Sa-
vino, V.Vitagliano: "Proprietà chimico-fisiche
di polielettroliti biologici e sintetici" (Sez.
III)

- A.M.Liquori, G.Anzuino, V.M.Coiro, M.D'Alagni, A.Damiani, P.De Santis, E.Giglio, R.Puliti, L.Mazzarella, A.Ripamonti: "Struttura e conformazione di macromolecole e sistemi modello" (Sez. III)
- A.M.Liquori, C.Botrè, L.Costantino, G.Segrè: "Comportamento elettrochimico di membrane cariche asimmetriche" (Sez. III)
- P.Pino, F.Ciardelli, G.Montagnoli, E.Benedetti: Considerazioni sulla polimerizzazione stereoselettiva e stereoelettiva di alcune α -olefine raceme" (Sez. IV)
- F.Ciardelli, E.Benedetti, O.Pieroni, P.Pino: "Sulla polimerizzazione del 4-netil-1-esino otticamente attivo e racemo" (Sez. IV)
- U.Bianchi: "Proprietà termodinamiche di polimeri in massa e in soluzione" (Sez. V)
- C.Rossi, E.Bianchi: "Polimeri in soluzione" (Sez. V)
- S.Munari, G.Tealdo, F.Vigo, C.Rossi: "Reazione di innesto di vinilpirrolidone e stirolo su film di polipropilene" (Sez. V)
- E.Butta: "Polimerizzazione del triossano per cristallizzazione su germi attivati" (Sez. VI)
- V.Frosini, P.L.Magagnini: "Nuovi risultati nello studio di transizioni principali e secondarie in alti polimeri" (Sez. VI)
- P.L.Magagnini, V.Frosini: "Sulla preparazione di alcuni polivinilesteri e sull'effetto della natura e dell'ingombro del gruppo laterale rispetto ad alcune proprietà" (Sez. VI)
- P.Ganis, P.A.Temussi: "Analisi conformazionale e struttura cristallina del polidimetilchetene a struttura chetonica" (Sez. VII)
- G.Pedone, A.Sirigu, P.A.Temussi, P.Ganis: "Studio roentgenografico di alcune molecole a basso peso molecolare" (Sez. VII)
- G.Pajaro, A.Panunzi: "Asimmetria molecolare in composti di coordinazione fra olefine e metalli di transizione" (Sez. VII)

E. Scoffone, E. Peggion, A. Cosani: "Sintesi di polipeptidi mediante polimerizzazione e mediante sintesi graduate" (Gruppo di Padova)

Partecipazioni :

G. Natta, G. Allegra, G. Audisio, G. Casagrande, C. Cazzola, A. Colombo, G. Cortili, P. Cremonesi, A. Crugnola, G. Dall'Asta, F. Danusso, M. Farina, P. Ferruti, M. C. Gallazzi, G. Gianotti, A. Immirzi, A. Marinangeli, I. Masini, G. Moraglio, E. Mostardini, I. Pasquon, L. Pedersini, M. Pegoraro, G. F. Peruzzo, L. Porri, U. Rossi, G. Sovarzi, A. Surico, E. Torti, A. Zambelli (Sez. I); G. Saini, G. Pegone (Sez. II); G. Anzuino, G. Barone, V. M. Coiro, V. Crescenzi, P. De Santis, E. Giglio, A. Kovacs, A. M. Liquori, L. Mazzarella, B. Pispisa, R. Puliti, A. Ripamonti, G. Segrè, V. Vitagliano (Sez. III); P. Pino, E. Benedetti, F. Ciardelli, R. Lazzaroni, G. P. Lorenzi, P. L. Luisi, G. Montagnoli, R. Rossi (Sez. IV); C. Rossi, E. Bianchi, U. Bianchi, V. Magnasco, S. Munari, E. Pedemonte, C. Cuniberti, E. Patrone, G. Conio, J. Hermans, D. R. Ferro, S. Russo, F. Vigo, G. Castello, G. Gay (Sez. V); F. Andruzzi, R. Battaglia, E. Butta, S. De Petris, V. Frosini, G. Mascetti, P. L. Magagnini, F. Morelli (Sez. VI); P. Corradini, D. Diana, A. Musco, N. Noto (Sez. VII); F. D'Angeli, V. Giormani, M. Mammi, F. Marchiori (Gruppo di Padova).

-Riunione di Spettroscopia del CNR - Roma, 2 ottobre 1964

Partecipazioni :

M. A. Gussoni (Sez. I)

-Congresso Nazionale di Fisica (SIF) - Catania, 26-31 ottobre 1964

Partecipazioni:

M. A. Gussoni (Sez. I)

-Autumn Conference on Accuracy in X-Ray Analysis - London, novembre 1964

Partecipazioni :

M. Mammi (Gruppo di Padova)

-Simposio sui diffrattometri automatici a raggi X per cristalli singoli - Eindhoven (Olanda), 7-15 dicembre 1964

Partecipazioni :

A. Colombo (Sez. I)

- Table Ronde Institut Textile de France - Parigi, 27 gennaio 1965
Partecipazioni: A.M.Liquori (Sez. III)
- Riunione di Spettroscopia del CNR - Roma, 26 febbraio 1965
Partecipazioni: G.Cortili, M.A.Gussoni, L.Piseri, G.Zerbi
(Sez. I)
- III Miller Conference - Penrhyndeudraeth (Inghilterra), 26 aprile-2 maggio 1965
Partecipazioni :
C.Rossi, S.Munari (Sez. V)
- International Congress on Stereochemistry - "Bürgenstock
(Svizzera), 3-8 maggio 1965
Partecipazioni:
G.Allegra (Sez. I)
- Seminario Raman-Laser - Uberlingen, 30 maggio-2 giugno '65
Partecipazioni :
E.Mantica (Sez. I)
- Convegno scientifico per la descrizione di apparecchi per
diffrazione di raggi X, organizzato dalla General Electric
Co. - Stoccolma, 6-11 giugno 1965
Partecipazioni:
G.Allegra (Sez. I)
- Riunione di Spettroscopia del CNR - Roma, 10 giugno 1965
Comunicazioni:
M.A.Gussoni: "Ridondanze in dinamico" (Sez. I)
Partecipazioni:
M.A.Gussoni, G.Zerbi (Sez. I)
- Symposium on Biophysics and Physiology of Biological Transport - Frascati, 15-18 giugno 1965
Partecipazioni:
A.M.Liquori, G.Segrè (Sez. III)

-2° Convegno Nazionale di Biofisica - Roma, 18-20 giugno '65

Comunicazioni :

- G.Barone, V.Crescenzi, F.Quadrifoglio: "Transizioni conformazionali dell'acido poliglutamico" (Sez. III)
- L.Costantino, V.Vitagliano: "Influenza del pH sulla stabilità conformazionale del DNA" (Sez. III)
- P.De Santis, E.Giglio, AM. Liquori, A.Ripamonti: "Interazioni di Van der Waals e stabilità conformazionale di catene polipeptidiche" (Sez. III)
- E.Giglio, A.M.Liquori, R.Puliti, A.Ripamonti: "Modello molecolare sull'interazione fra DNA e poliammine naturali" (Sez. III)
- A.M.Liquori, F.Quadrifoglio, M.Savino, M.Trasciatti, V.Vitagliano: "Sull'interazione fra idrocarburi aromatici policiclici e DNA" (Sez. III)

Partecipazioni :

- A.M.Liquori, F.Ascoli, G.Barone, V.L. Coiro, V.Crescenzi, P.De Santis, E.Giglio, A.L.Kovacs, R.Puliti, M.Savino, V. Vitagliano (Sez. III).

5 - SEMINARI E ATTIVITA' CULTURALI

5.1 - Seminari

5.1.1 - Sezione I (Milano)

- Prof. S.LIFSON (Institute of Science, Rehovot, Israele): "Theory of helix-coil transition in DNA" (31 luglio 1963)
- Prof. H.MARK (Polytechnic Institute, Brooklin, New York): "Recenti sviluppi scientifici e industriali nel campo dei polimeri" (24 settembre 1963)
- Prof. G.GEE (Università di Manchester): "The significance of departures from statistical theories of rubber elasticity" (25 settembre 1963)
- Prof. N.N.SEMENOV (Accademia Scienze URSS): "Considerations on solid state polymerization and on reactions at low temperatures" (14 ottobre 1963)

- Prof. M.M. CIRKOV (Accademia Scienze URSS) a) "The nature of particles in polymerization of catalytic complex system $TiCl_4-Al(Et)_3$ "; b) "Determination of isotacticity in polypropylene by spectroscopic method" (12 ottobre 1963)
- Prof. V.A. KARGHIN (Accademia Scienze URSS): "Structure genesis in polymers" (12 ottobre 1963)
- Prof. S.S. MEDVEDEV (Accademia Scienze URSS): "Some problems of ionic-coordinated polymerization" (25 ottobre '63)
- Prof. M.I. ROKHLINE (Accademia Scienze URSS): "General problems of organization of polymer research in URSS" (25 ottobre 1963)
- Prof. G. ZERBI, presso la Scuola Normale Superiore di Pisa: "Studio della struttura di molecole organiche mediante la spettroscopia vibrazionale" (5 marzo 1964)
- Prof. G. ZERBI, presso l'Università di Lubiana, Jugoslavia: "Applications of infrared spectroscopy to the study of the structure of macromolecules" (9 marzo 1964)
- Prof. G. RASUVAIEV (Università di Morki - URSS): "Ossidazione di alcuni composti metallorganici"
"Studi sulla polimerizzazione stereospecifica del propilene" (10 marzo 1964)
- Prof. E.L. ELIEL (Università Nôtre Dame, Indiana, USA) : "Conformational Analysis in mobile systems" (10 aprile 1964)
- Prof. M. SZWARC (Università di Syracuse, New York, USA) : "Living polymers, radical-anions, absolute rate constants" (27 aprile 1964)
- Prof. J.C. DECIUS (Oregon State College, Corvallis, USA) : "Vibrational perturbation in crystals"
- Prof. W. PRINS (Technische Hogeschool, Delft, Olanda): "Thermoelasticity problems" (14 settembre 1964)
- Prof. K. VESELY (Istituto di Chimica Macromolecolare, Brno, CSR): "Studio dettagliato delle reazioni tra triclorigliano di titanio e composti metallo alchilici"
"Perfezionamenti nella conoscenza della catalisi stereospecifica di polimerizzazione indotta da triclorigliano di titanio" (23 settembre 1964)

- Prof. M.L. HUGGINS (Stanford Research Institute, Menlo Park, California, USA): "Inorganic Polymers" (5 ottobre 1964).
- Prof. RODRIGUEZ (Research Associates, Bruxelles): Recherches sur la structure du site actif des catalyseur Ziegler-Natta" (15 ottobre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso la Society of Applied Spectroscopy, Dayton, Ohio, USA: "Vibrational spectroscopy and the structure of polymers" (20 ottobre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso il National Bureau of Standards, Washington, D.C., USA: "Dynamics of infinite chains, and the vibrations of polymers" (25 ottobre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso l'Università Minnesota, Minneapolis, USA: "Normal coordinate calculations on polymers" (4 novembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso la Du Pont de Nemour & Company, Research Department, Wilmington Delaware, USA: "Regularity and crystallinity and structure of polymers as studied by infrared spectroscopy" (2 novembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso la Ston Hall University, South Orange, New Jersey, USA: "Vibrational spectroscopy and the structure of polymers" (19 novembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso la Air Force Material Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OHIO, USA: "Characterization of polymers through the use of infrared techniques" (1 dicembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso la Air Force, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA: due lezioni su "Basic Fundamentals on infrared assignments" (2 dicembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso il Mellon Institute, Pittsburgh, USA: "Vibrational spectroscopy and the structure of high polymers" (3 dicembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso la Celanese Company of America, USA: "Regularity and crystallinity and structure of polymers as studied by infrared spectroscopy" (10 dicembre 1964)
- Prof. G.ZERBI, presso il Diamond Head Naval Research Laboratory, Washington, D.C., USA: "Vibrational spectroscopy and the structure of high polymers" (8 genn. 1965)

- Prof. G.ZERBI, presso la University of Maryland, College Park, USA: "Normal coordinate calculations on polymers" (15 gennaio 1965)
- Prof. G.ZERBI, presso il National Research Council, Ottawa, Canada: "Vibrational spectroscopy of high polymers" (22 gennaio 1965)
- Prof. G.ZERBI, presso l'Università di Parigi, Facoltà di Scienze: "Spectre infrarouge, coordonnées normales et structure du biphenyl" (24 gennaio 1965)
- Dr. L. JANSSEN (Mathematical Physics Department del Battelle Institute di Ginevra): "The role of three-body forces in inorganic chemistry" (28 aprile 1965)
- Prof. N.A.PLATE' (Accademia Scienze URSS): "Polimeri idrocarburici con struttura chimica non regolare" (1 giugno 1965)
- Prof. N.S.ENIKOLOPIAN (Accademia Scienze URSS): "Problemi di polimerizzazione ionica" (1 giugno 1965)
- Dr. S.CASTELLANO (Mellon Institute di Pittsburgh, USA): "Analisi degli spettri NMR di alta risoluzione per mezzo della teoria dei minimi quadrati" (7 giugno 1965)
- Dr. S.CASTELLANO (Mellon Institute di Pittsburgh, USA): "Spettri NMR di fenil e difenilacetilene" (8 giugno 1965)
- Prof. J. TRILLAT (Chaire de Microscopie et Diffraction Electronique di Bellevue): "Etude par microscopie electronique des polypropylones" (23 giugno 1965)

5.1.2 - Sezione II (Torino)

- Prof. L.TROSSARELLI: "Sulla ciclopolymerizzazione dei dieni non coniugati" (ottobre 1964)
- Prof. L. TROSSARELLI: "Polimerizzazioni con migrazione di idrogeno" (dicembre 1964)

5.1.3 - Sezione III (Napoli)

- Prof. F.LIFSON (Weizman Institute - Rehovot, Israele): "Statistical mechanics of DNA polypeptides and other linear polymers"

- Prof. I. FANKUCHEN (Polytechnic Institute of Brooklyn - Brooklyn): "The evolution of an idea"
- Prof. E. Banks (Weizman Institute - Rehovot, Israele) : "Tungsten bronzes metal oxydes"
- Prof. F. ARPAGO (Società IBM - Napoli)
Corso di lezioni sulla programmazione in linguaggio FORTRAN
- Dr. A. ABE (Polytechnic Institute of Brooklyn - Brooklyn)
"An investigation on the cyclopolymerization of divinyl acetal (optically active)"
- Dr. N. OGATA (State University College of Forestry - Syracuse University - Syracuse, N.Y.): "Polymerization kinetics of lactams"
- Dr. D. CASPAR (Children's Cancer Research Foundation and Harvard Medical School - Boston, Mass.): "Design and construction of regular virus particles"
- Dr. D. CASPAR (Children's Cancer Research Foundation and Harvard Medical School - Boston, Mass.): "The assembly process of tobacco mosaic virus"
- Dr. T. W. CAMPBELL (E. I. Du Pont de Nemours and Co. Wilmington): "Some new chemistry of highly alkylated 1,2 and 1,3 dienes"
- Dr. F. ARPAGO (Società IBM Italia - Napoli):
Corso di lezioni sulla programmazione FORTRAN IV
- Prof. A. PETERLIN (Camille Dreyfus Laboratory - Durham, N.C.):
"Deformational study of crystalline polymers"
- Dr. R. ULLMAN (Ford Motor Co. - Dearborn, Mich): "Spectroscopy magnetic resonance and optical activity of stereospecific poly- α -methyl-benzyl-methacrylate"
- Dr. W. PRINS (Technische Hogeschool - Delft): "Conformational analysis of polymers by means of thermoclasticity"
- Dr. J. HERMANS (Department of Biochemistry - Chapel Hill, N.C.): "Thermodynamics parameters of protein denaturation"
- Prof. V. LUZZATI (Laboratoire de Genetique Physiologique du C.N.R.S. - Gif-sur-Yvette, Francia): "Risultati recenti sulla struttura degli acidi nucleici in soluzione" (Seminario tenuto in collaborazione con il Laboratorio)

- rio internazionale di Genetica e Biofisica del CNR-Napoli)
- Prof. V. LUZZATI (Laboratoire de Genetique Physiologique du C.N.R.S. - Gif-sur-Yvette, Francia): "Risultati recenti sulla struttura di polipeptidi di sintesi in soluzione"
- Prof. E. SCOFFONE (Istituto di Chimica Organica - Università di Padova): "Centro attivo della Ribonucleasi A"
- Prof. M. MAESTRO (Istituto di Chimica Fisica - Università di Pisa): "Modelli e tecniche di calcolo per il potere rotatorio"
- Prof. F.R. EIRICH (Polytechnic Institute of Brooklyn - USA) "The adsorption of high polymers from solution" (Seminarie tenute in collaborazione con la Società Chimica Italiana)
- Prof. P.R. EIRICH (Polytechnic Institute of Brooklyn - USA): "Interaction of polymers in solutions"
- Prof. H.P. GREGOR (Polytechnic Institute of Brooklyn - USA): "Fundamental properties of ion-exchange membranes"
- Dr. C. TANFORD (Duke University - Durham - USA): "The structure and denaturation of globular proteins"
- Prof. A.M. LIQUORI, presso la Sezione V del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole - Genova: "Ricerche chimico-fisiche su alcuni sistemi macromolecolari"
- Prof. A.M. LIQUORI, presso l'Institut International de Physique et de Chimie, Université Libre de Bruxelles: "The role of Van der Waals interactions on the conformational stability of helical macromolecules"
- Prof. A.M. LIQUORI, presso il Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris - Orsay: "Conformational analyses of helical polymers" e "Van der Waals interactions and the stability of helical polypeptide chains"
- Prof. A.M. LIQUORI, presso l'Istituto Chimico dell'Università di Napoli: "Modello stereochimico per la trascrizione del codice del DNA"
- Prof. A.M. LIQUORI, presso il Laboratorio Internazionale di Genetica e Biofisica - Napoli: "Meccanismo molecolare della sintesi dell' RNA diretto da DNA"
- Dr. G. SEGRE', presso la Sezione V del Centro Nazionale di

Chimica delle Macromolecole - Genova: "Sul comportamento non-newtoniano di sospensioni diluite di particelle sferiche"

- Dr. L. MAZZARELLA, presso l'Istituto di Chimica di Trieste: "Struttura dell'emoglobina umana ridotta"
- Dr. G. SEGRE', presso l'Istituto di Fisica Sperimentale dell'Università di Napoli: "Comportamento non-newtoniano di sospensioni diluite"

(v. inoltre a pag.170 , paragrafo 5.1.9 un elenco di Seminari tenuti in collaborazione con la Sezione VII)

1.4 - Sezione IV (Pisa)

- Dr. G. ALLEN : "The physical properties of polypropylene oxide" (8 luglio 1963)
- Prof. N. SEMENOV: "Sui problemi generali della teoria delle reazioni a catena" (17 ottobre 1963)
- Prof. N.M. CHIRCOV: "Determinazione della isotatticità nel propilene con metodi spettroscopici" (17 ottobre '63)
- Prof. M. ROKHLIN : "Aspetti generali dell'organizzazione della ricerca dei polimeri in URSS" (17 ottobre 1963)
- Prof. N. ENIKOLOPOV: "Polimerizzazione cationica del triossano e degradazione termica ed ossidativa del poliossimetilene" (17 ottobre 1963)
- Dr. T.W. CAMPBELL: "Some new chemistry of highly alkylated 1,2- and 1,3-dienes" (22 ottobre 1963)
- Dr. P. COSSEE: "Ziegler-Natta catalysis" (23 ottobre '63)
- Prof. G. ZERBI: "Studio della struttura delle molecole organiche mediante la spettroscopia vibrazionale" (5 marzo 1964)
- Prof. G. RAZUVAEV: "Ossidazione di composti metallo-organici" (5 marzo 1964)
- Prof. S. KIRSCHNER: "The Optical rotatory dispersion of asymmetric coordination compounds" (29 aprile 1964)
- Prof. M. SZWARC: "Kinetics of anionic homo and co-polymerization. The use of stirredflow reactor in studies of anionic polymerization" (30 aprile 1964)

- Prof. M. SZWARC: "The problem of ions and ions-pairs in anionic polymerization" (2 maggio 1964)
- Prof. M. SZWARC: "Living polymers" (4 maggio 1964)
- Prof. M. SZWARC: "Electron transfer processes and chemistry of radical-ions" (5 maggio 1964)
- Prof. S. CLAESSON: "Properties of macromolecules in solution from hydrodynamic measurement and light scattering data" (5 giugno 1964)
- Dr. G. PAIARO: "Nuovi risultati nel campo dell'asimmetria molecolare dei composti di coordinazione fra olefine e metalli di transizione" (9 aprile 1965)
- Prof. N. ENIKOLOPOV: "Some theoretical aspects of heterocyclic monomers polymerization" (4 giugno 1965)
- Prof. N. PLATE: "Mechano-chemical reactions of polymerization and degradation in solid state" (4 giugno 1965)
- Prof. G. WILKE: "Modern aspects of organometallic chemistry" (7 giugno 1965)
- Prof. G. WILKE: "Synthesis of and with transition metal complexes" (7 giugno 1965)
- Prof. C.L. STEVENS: "Radioactive bromine in mechanism determination in organic chemistry" (9 giugno 1965)
- Dr. S. CASTELLANO: "Analisi degli spettri NMR di alta risoluzione per mezzo della teoria dei minimi quadrati" (10 giugno 1965)
- Dr. S. CASTELLANO: "Spettri NMR del fenilacetilene e del difenilacetilene" (11 giugno 1965)
- Prof. D.S. BRESLOW: "Chemistry of nitrenes" (18 giugno '65)
- Prof. P. SCHLEYER: "Adamantane: Chemical consequences of the diamond structure" (23 giugno 1965)
- Prof. P. SCHLEYER: "Carbonium ions: classical and nonclassical" (23 giugno 1965)
- Prof. P. SCHLEYER: "The ubiquitous hydrogen bond" (24 giugno 1965)

5.1.5 - Sezione V (Genova)

- Prof. A. CIFERRI (Chemstrand Research Center - USA): "Elasticità dei sistemi macromolecolari"
- Prof. P.J. FLORY (Stanford University - USA): "Configurations of polymer chains"
- Dr. ZOLTAN (Accad. Scienze Ungheria): "Applications des procédés de fluidization"
- Dr. BORLAI (Accad. Scienze Ungheria): "Transfert de masse et de chaleur en couche fluidisée"
- Dr. G. LEBEURIER (Institut de Botanique - Strasbourg): "Purificazione di virus del mosaico del tabacco" - "Estrazione e alcune proprietà del RNA di TYMV-turnip"
- Prof. C. SADRON (Centre de Recherches sur les Macromolécules - Strasbourg) : due seminari
- Dr. HIROSCHI TANOOKA (Japan Atomic Energy Research Institute): "Azione di radiazioni gamma su DNA in cellule viventi"
- Dr. J. HERMANS (American Viscose Corporation, USA): "Proprietà viscosimetriche della cellulosa" - "Sulla titolazione potenziometrica della mioglobina"
- Prof. Roy Mc WEENY (University of Keele - England): "Interazioni fra atomi non legati"
- Prof. G.V. SCHULZ (Institut für Physicalische Chemie, Mainz): "Relation between molecular weight distribution and reaction mechanism in polymerization processes"
- Prof. M. SZWARC (Dept. of Chemistry, Syracuse University - USA): "Polimeri viventi e cinetica di polimerizzazione"
- Prof. J. DOBO (Research Inst. for Plastics Industry - Budapest): "Structural and kinetic factors in graft copolymerization"
- Prof. O. WICHTERLE (Research Inst. for Plastics Industry - Budapest): "Kinetics of formation and crystallization of polycaprolactam"
- Prof. F.S. DAINTON (School of Chemistry, University of Leeds) "Energy and electron transfer in low temperature solids".

- Prof. S. CLAESSON (Dept. Physical Chemistry, Uppsala - Svezia): "Properties of macromolecules in solution from hydrodynamic measurements and light scattering data"
- Dr. T.A. OROFINO (Mellon Institut, Pittsburg - USA) : "Conformazioni di macromolecole ramificate"
- Dr. J. HERMANS (American Viscose Corporation, USA): "Titolazione calorimetrica della mioglobina ed enoglobina"
- Prof. L.HIRTH (Institute de Botanique - Strasbourg): "Quelques remarques sur la structure du virus de la mosaïque jaune du navet"
- Prof. H. MARKOVITZ (Mellon Institut, Pittsburg, USA): "Rheologic properties of polymers"
- Dr. G. SEGRE' (Istituto Chimico dell'Università - Napoli): "Comportamento non-newtoniano delle sospensioni diluite"
- Dr. M. FIGINI (Institut fur Physikalische Chemie, Mainz): "Polimerizzazione ionica dello stirolo"
- Dr.ssa FIGINI (Institut fur Physikalische Chemie, Mainz) : "Sintesi biologica della cellulosa"

5.1.6 - Sezione VI (Pisa)

- Prof. M.M. CHIRCOV (Accademia Scienze URSS): "Determinazione della isotatticità nel polipropilene con metodi spettroscopici" (17 ottobre 1963)
- Prof. N.N. SEMENOV (Accademia Scienze URSS): "Sui problemi generali della teoria delle reazioni a catena" (17 ottobre 1963)
- Prof. M.I. ROKHLIN (Accademia Scienze URSS): "Aspetti generali dell'organizzazione della ricerca sui polimeri in URSS" (17 ottobre 1963)
- Prof. N.S. Enikolepian (Accademia Scienze URSS): "Polimerizzazione cationica del triossano e degradazione termica ed ossidativa del poliossietilene" (17 ottobre '63)
- Dr. T.W. CAMPBELL (USA): "Some new chemistry of highly alkylated 1,2- and 1,3-dienes" (22 ottobre 1963)

- Prof. G. RASUVAIEV (Università di Gorki - URSS): "Catalizatori di polimerizzazione a base di Ti-Al" (5 marzo 1964)
- Prof. M. SZWARC (Università di Syracuse, New York - USA): "Kinetic of anionic one- and copolymerization - The use of stirred - Flow reactors in studies of anionic polymerization" (30 aprile 1964)
- Prof. M. SZWARC (Università di Syracuse, New York - USA): "The problem of ions and ion-pairs in anionic polymerization" (2 maggio 1964)
- Prof. M. SZWARC (Università di Syracuse, New York - USA): "Electron-transfer processes and chemistry of radical ions" (2 maggio 1964)
- Prof. M. SZWARC (Università di Syracuse, New York - USA): "Living polymers" (4 maggio 1964)
- Dr. A.A. BONDI (USA): "The glass transition temperature and other properties of polymer melts in relation to molecular structure" (25 maggio 1964)
- Dr. A.A. BONDI (USA): "Regression technique in preparing properties calculations for engineering applications" (25 maggio 1964)
- Prof. S. CLAESSON (Sweden): "Properties of macromolecules in solution from hydrodynamic measurement and light scattering data" (5 giugno 1964)

5.1.7 - Sezione VII (Napoli)

- Prof. C.W. BUNN (Royal Institution di Londra): "Melting and molecular structure"
- Dr. W. RULAND (European Research Associates): "Cristallinità degli alti polimeri"
- Prof. G.A. RASUVAIEV (Accademia Scienze URSS): "Sur l'oxidation des composés metallorganiques"
- Prof. S. KIRSCHNER (Wayne State University): "The optical rotatory dispersion of optically active coordination compounds"
- Prof. D.P. CRAIG (University College di Londra): "Ultraviolet spectroscopy of molecular crystals"
- Prof. S. KIRSCHNER (Wayne State University): "The optical rotatory dispersion of optically active coordination compounds"

Dr. S. CASTELLANO (Mellon Institut di Pittsburg): "Anali-
si degli spettri NMR di alta risoluzione per mezzo
della teoria dei minimi quadrati".

Prof. A.M. LIQUORI (Istituto Chimico dell'Università - Napo-
li): "Modello stereochimico per la trascrizione del
codice del DNA"

Prof. G. WILKE (Max-Plank-Institut für Kohlen-Forschung-
Mulheim): "Syntheses of and with transition metal
complexes"

(v. inoltre a pag. 170 , paragrafo 5.1.9, un elenco di Se-
minari tenuti in collaborazione con la Sezione III)

5.1.8 - Gruppo di Ricerca Università di Padova

Prof. F. HAURIWITZ: "Structure and formation of antibodies"
(8 luglio 1963)

Prof. N. ENIKOLOPIAN: "Polimerizzazione cationica del trios-
sano e degradazione termica ed ossidativa del polios-
simetilene" (21 ottobre 1963)

Prof. W.H. Stein: "On the active center of enzymes" (21 ot-
tobre 1964)

Prof. M. MAMMI: "Struttura di monomeri e polimeri cristalli-
ni. Polimerizzazioni topotattiche" (25 novembre 1964)

Prof. G. TALAMINI: "Polimerizzazioni eterogenee radicaliche
in massa" (10 giugno 1964)

Prof. R.V. FIGINI: "Kinetics and molecular weight distribu-
tions in anionic polymerization" (9 giugno 1965)

Prof. D.M. BLOW: "The application of X-ray crystallography
to the study of biological macromolecules" (14 giugno
1965)

Prof. E. SCOFFONE, presso la CIBA A.G. Basel: "On the synthe-
sis of S peptide of Ribonucleasi A" (9 gennaio 1964)

Prof. E. SCOFFONE, presso la Sezione III del Centro Naziona-
le di Chimica delle Macromolecole: "Centro attivo del
la Ribonucleasi A"

1.9 - Seminari tenuti dalle Sezioni III e VII in collaborazione

- Prof. J. SELBIN (Louisiana State University): "Ligand Field theory and its applications"
- Prof. G. GIACOMETTI (Istituto Chimica Teorica Università - Padova): "Teoria dell'accoppiamento iperfine in radicali organici"
- Prof. R. MOCCIA (Istituto Chimico Università - Napoli): "Calcolo della barriera di potenziale per l'inversione dell'ammoniaca"
- Prof. K. STANLEY (Wayne State University): "The optical rotatory dispersion of optically active coordination compounds"
- Prof. M. SZWARC (Syracuse University - New York): "The kinetics of anionic propagation"
- Prof. M. SZWARC (Syracuse University - New York): "Electron-Transfer reaction "
- Dr. R. SNYDER (Shell Development Co. - Emeryville): "Calculation of vibrational spectra and intensity of aliphatic hydrocarbons"
- Prof. D.P. CRAIG (University College - Londra): "Inorganic aromatic ring systems"
- Dr. W. PHILIPPOFF (Esso Research and Eng. Co. - Linden): "Rheo-optics of polymers: correlations between rheological properties and flow-birefringence"
- Prof. O.A. REUTOV (Università di Mosca - URSS): "On the mechanism of electrophilic and homolytic substitution at carbon atom"
- Prof. O.A. REUTOV (Università di Mosca - URSS): "Isomerization of free alkyl radicals and of alkyl and cycloalkyl-cations in solution"
- Prof. L. TROSSARELLI (Istituto Chimica Analitica Università - Torino) : "Polimerizzazioni con migrazione di idrogeno"
- Dr. B.T.M. WILLIS (Atomic Energy Research Establishment-Harwell): "Diffraction geometry"
- Dr. B.T.M. WILLIS (Atomic Energy Research Establishment-Harwell): "Design of diffractometers and procedure for measuring intensities"

Dr. B.T.M. WILLIS (Atomic Energy Research Establishment-Harwell): "Random and systematic errors of intensity measurements"

5.2 - Attività culturali

- Sotto l'egida del Centro, in collaborazione con l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e con la Sezione Lombarda della Società Chimica Italiana, con finanziamento del CNR, è stato tenuto a Milano, dal 18 al 20 luglio 1963, un Convegno dal titolo: "Conference on the Vibrational Spectra of High Polymers". Il Convegno si è svolto sotto la presidenza del Prof. Natta e del Prof. G. Bonino, ad opera di un Comitato organizzativo costituito dai Proff. P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica e dal Segretario Prof. G. Zerbi.
- Dal 10 al 26 ottobre 1963 il Centro ha ospitato, su precedente invito, una Delegazione dell'Accademia delle Scienze URSS, presieduta dal Prof. N.N. Semenov, V. Presidente dell'Accademia stessa. Componenti della delegazione erano i Proff.: N.M. Chircov, N.S. Enikolopian, A.V. Karghin, S.S. Medvedev, A.N. Platé, M.I. Rokhlin, accompagnati dalle Sigg.re Semenov e Karghin.
- Il giorno 10 dicembre 1963 Re Gustavo di Svezia ha conferito a Stoccolma il Premio Nobel per la Chimica al Prof. Giulio Natta con la seguente motivazione: "Per le sue scoperte nel campo della chimica e della tecnologia degli alti polimeri". Il Prof. Natta ha presentato una conferenza dal titolo: "Dalle polimerizzazioni stericamente specifiche alla sintesi asimmetrica autocatalitica di macro molecole".
- Nel biennio 1963-64 e 1964-65 il Centro ha organizzato due Convegni delle Sezioni ai quali hanno partecipato numerosi ricercatori e collaboratori del Centro. I Convegni delle Sezioni si sono svolti entrambi a Villa Monastero a Varenna, rispettivamente dal 30 settembre al 5 ottobre 1963 e dal 28 settembre al 3 ottobre 1964.
- L'Ing. E. Lombardi (Sez. I), dal luglio 1963, svolge ricerche presso l' "Institut Battelle" di Ginevra, in collaborazione con L. Jansen.

- Il Prof. Italo Pasquon (Sez. I), su invito dell'Accademia delle Scienze Cecoslovacca, nel settembre 1964, ha tenuto seminari a Praga, presso l'Istituto di Fisica Chimica dell'Accademia delle Scienze.
- Il 28 ottobre 1964 il Ministro sovietico della Cultura, Ekaterina Furtseva, ha visitato i lavoratori presso cui si svolge l'attività di ricerca della Sezione I del Centro.
- I giorni 16 e 17 dicembre 1964 una delegazione dell'Istituto per la Ricerca sulle Macromolecole del Consiglio Nazionale delle Ricerche scientifiche francese di Strasburgo, composta dai Dottori: J.Parrod, P.Rempp, B. François, F.Tripier, N.Mayer, R.Knoesel, R.Rueff, è stata ospite della Sezione I del Centro per scambi di informazione scientifica sulle rispettive ricerche macromolecolari di carattere chimico.
- L'Ing. Pavan (Sez. I), dal gennaio 1965, svolge ricerche presso il Camille Dreyfus Laboratory del Research Triangle Institut di Durham (North Carolina), in collaborazione con A.Peterlin.
- L'8 marzo 1965 una delegazione dell'Istituto per la Ricerca sulle Macromolecole del Consiglio Nazionale delle Ricerche Scientifiche di Strasburgo, composta dai Dottori Assioma, Picot, Reiss, Skeulios, Candau, Loucheux, è stata ospite della Sezione I del Centro per scambi di informazione scientifica sulle rispettive ricerche macromolecolari di carattere fisico.
- Il giorno 22 marzo 1965 una delegazione dell'Accademia delle Scienze di Polonia, guidata dal Presidente dell'Accademia stessa Prof. Januz Groszkowski, ha visitato i laboratori in cui si svolge l'attività di ricerca della Sezione I del Centro.
- Dal 10 al 14 maggio 1965 il Dr.Vincenzo Fontana (Sez.I) ha partecipato ad un corso di cromatografia presso l'Università di Genova.
- Il giorno 14 giugno 1965 una delegazione scientifica ungherese, composta dai Proff. Rezzo Bognan e Maté Major e dalla Dr.ssa E.Kurti, ha visitato i laboratori in cui si svolge l'attività di ricerca della Sezione I del Centro.

- Il Dr. A. Damiani (Sez. III) si trova dal settembre 1964 a Rochester, New York, presso il Department of Chemistry of the University of Rochester con una borsa di studio.
- Il Prof. Piero Pino (Sez. IV), dal 15 aprile al 30 aprile 1965 ha visitato, su invito dell'Accademia delle Scienze dell'URSS, i laboratori dell'Istituto di Chimica Fisica e di Chimica dei Composti Elemento-organici della Accademia stessa a Mosca, nonché l'Istituto di Chimica Macromolecolare dell'Accademia delle Scienze di Leningrado e l'Università di Gorky.
- Il Dr. G. Montagnoli (Sez. IV) ha seguito un corso biennale di perfezionamento in Chimica Macromolecolare alla Scuola Normale Superiore di Pisa e ne ha conseguito a pieni voti il diploma, presentando l'1/3/65 la tesi: "Studio della copolimerizzazione dei due antipodi di una α -olefina asimmetrica in presenza di catalizzatori stereospecifici. I - Risoluzione cromatografica di polimeri lineari di α -olefine racemo. II - Polimerizzazione di α -olefine otticamente attive aventi purezza ottica diversa". Relatore: Prof. P. Pino; Correlatori: Proff. P. Corradini e M. Baccaredda.
- Il Dr. P. L. Luisi (Sez. IV), usufruendo di una borsa di studio della Scuola Normale Superiore di Pisa, ha trascorso nel 1963 un periodo di quattro mesi presso l'Istituto di Chimica Macromolecolare di Leningrado, per perfezionarsi nello studio teorico delle conformazioni di macromolecole in soluzione.
- Il Sig. F. Pezzana (Sez. IV), che dalla fine del 1963 collabora ai lavori della Sezione, ha trascorso, nell'estate 1964, un periodo di due mesi presso l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Manchester per specializzarsi nelle tecniche di frazionamento di alti polimeri.
- Il Prof. V. Magnasco (Sez. V) ha tenuto presso l'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Genova un ciclo di 8 lezioni di "Chimica Teorica".
- Il Dr. Renato Croce (Sez. V) ha tenuto presso l'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Genova un ciclo di tre lezioni di "Spettroscopia NMR" e "Spettroscopia ESR".

- Il Dr. Ing. Paolo Giusti (Sez. VI) ha trascorso un periodo di dieci mesi (dal 10 ottobre 1963 al 1 agosto 1964) svolgendo ricerche sulla cinetica di polimerizzazioni cationiche presso il Chemistry Department dell'Università di Keel (Gran Bretagna) sotto la guida del Prof. F.H. Plesch, con una borsa di studio della NATO, assegnatagli dal CNR.
- La Dr.ssa Marilena Giergini e il Dr. Aldo Lucchesi (Sez. VI) hanno partecipato al XI Seminario Spettrochimico in Belgirate (Milano) dal 14 al 16 ottobre 1963.
- Il Prof. P. Corradini (Sez. VII) si è recato dal 25 maggio al 7 giugno 1965 nell'Unione Sovietica, su invito dell'Accademia delle Scienze URSS, dove ha tenuto cinque conferenze su argomenti diversi di strutturistica dei polimeri e su complessi di coordinazione.