

514

Ente Nazionale Idrocarburi - E.N.I.

SCUOLA ENRICO MATTEI
DI STUDI SUPERIORI SUGLI IDROCARBURI

IL DECENNIO DELLA SCUOLA

1957 - 1967

Estratto

GIULIO NATTA

**SUL MECCANISMO DELLA POLI-
MERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA
IONICA COORDINATA
DI MONOMERI IDROCARBURICI**

Metanopoli, San Donato Milanese - Anno 1967

SUL MECCANISMO DELLA POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA IONICA COORDINATA DI MONOMERI IDROCARBURICI (*)

Giulio Natta

Dal 1954, anno in cui sono state scoperte alcune delle più importanti polimerizzazioni stereospecifiche delle alfa-olefine e delle diolefine, ad oggi, tale campo si è ampliato in modo notevole sia per la scoperta di nuove classi di polimeri stereoregolari e di nuove classi di tassaia che interessano anche polimeri non idrocarburici, sia per la scoperta di nuovi sistemi catalitici. Da allora sono state fatte numerose pubblicazioni sia nel nostro Istituto sia da altri ricercatori e sono state sviluppate vaste ricerche non solo nei laboratori universitari, ma anche in quelli delle più importanti industrie, per l'interesse pratico che presentano molti polimeri stereoregolari.

Noi ci limitiamo qui a riportare i risultati più recenti ottenuti in questo Istituto sulla polimerizzazione dei monomeri idrocarburici, in particolare di diolefine e di olefine cicliche.

CLASSIFICAZIONE DEI SISTEMI CATALITICI

Normalmente i sistemi catalitici impiegati nelle polimerizzazioni vengono classificati, a seconda del meccanismo di reazione, in:

1) *processi radicalici*, nei quali il gruppo terminale della catena polimerica in accrescimento è un radicale libero; il processo è iniziato in generale da sostanze o fonti di energia capaci di fornire o produrre radicali liberi.

(*) *Contributo per il decennio della Scuola.*

2) *processi ionici*, quando il legame tra catena in accrescimento e catalizzatore è di tipo ionico oppure risulta fortemente polarizzato; il processo è cationico quando l'estremità della catena in accrescimento presenta una carica positiva, sia pure parziale, ed anionico quando la carica è negativa. Vengono considerati come coordinati i processi nei quali il catalizzatore è costituito da un complesso elettron-deficiente che presenta almeno un atomo coordinante capace di associarsi con il monomero.

In generale i catalizzatori coordinanti, per quanto riguarda l'inserzione delle unità monomeriche nella catena in accrescimento, potrebbero agire almeno come principio, secondo uno dei meccanismi 1) e 2) sopra citati. In pratica però i più importanti processi noti, interessati dal fenomeno di coordinazione, agiscono con meccanismo ionico e vengono perciò chiamati ionici coordinati. In realtà è difficile fare una distinzione netta tra processi puramente ionici e processi ionici coordinati, in quanto molti dei processi comunemente descritti come processi puramente ionici (ad esempio quelli che usano come catalizzatore litio alchili) comportano anche una precomplessazione del monomero sul catalizzatore. È infatti noto che l'atomo di litio, nei sistemi catalitici sopra citati, agisce da atomo coordinante e le soluzioni di litio alchili contengono delle molecole associate (sono state osservate molecole polimeriche contenenti anche 6 molecole di litio alchile) [1].

Noi ci limitiamo a considerare come catalizzatori che agiscono con meccanismo ionico coordinato solo quelli nei quali è presente un complesso nel quale l'atomo coordinante è un metallo (ad esempio un metallo di transizione) avente una spiccata tendenza a formare complessi e a coordinare le molecole del monomero.

Nel caso di monomeri non idrocarburici, ad esempio nel caso di monomeri contenenti atomi con doppietti elettronici liberi quali l'ossigeno o l'azoto, la coordinazione può interessare tali atomi oltre al doppio legame e si possono avere dei complessi

di coordinazione più stabili di quelli che si avrebbero se la coordinazione interessasse solo il doppietto π dei legami insaturi.

STEREOSPECIFICITÀ DEI CATALIZZATORI

Le polimerizzazioni iniziate da radicali raramente risultano altamente stereospecifiche in quanto, in generale, il tipo di presentazione è meno influenzato da limitazioni steriche (quali si hanno ad esempio nella complessazione del momento con il metallo di transizione di un complesso catalitico ionico coordinato). In qualche caso operando a temperature molto basse si ha formazione di polimeri stereoregolari di tipo sindiotattico, come si è osservato nella polimerizzazione di certi monomeri contenenti eteroatomi (acrilati, metacrilati, cloruro di vinile, nitrile acrilico) [2], ma ciò è probabilmente in relazione con fattori termodinamici [3] (maggiore variazione di energia libera nella formazione del polimero sindiotattico rispetto agli altri stereoisomeri) (*).

Un caso molto particolare di polimerizzazione radicalica stereoregolare si ha nella polimerizzazione di monomeri inclusi in cristalli aventi dei canali di dimensioni particolari. Ad esempio il trans 1,3 pentadiene incluso nel peridrotrefenilene può essere polimerizzato per effetto di radiazioni ad alta energia, dando il polipentadiene 1,4 trans isotattico [5]. In questo caso le molecole incluse si presentano l'una dopo l'altra nella conformazione trans e non presentano mobilità sufficiente affinché possa avere luogo un altro tipo di concatenamento. Ciò mostra che le polimerizzazioni stereospecifiche sono possibili qualora la presentazione delle unità monomeriche rispetto all'estremità della catena in accrescimento risultino vincolate, e ciò indipendentemente dal meccanismo di polimerizzazione. Comunque, i casi noti di polimeriz-

(*) La formazione di polimeri sindiotattici non è peraltro generale. In taluni casi possono formarsi polimeri debolmente cristallini di tipo isotattico [4], probabilmente perchè in questi casi la massima variazione di energia libera si ha per la formazione del polimero isotattico.

zazioni radicaliche altamente stereospecifiche sono molto limitati e perciò tratteremo in modo particolare delle polimerizzazioni ioniche coordinate.

POLIMERIZZAZIONE DELLE α -OLEFINE

La polimerizzazione delle α -olefine a polimeri isotattici ha luogo in presenza di sistemi catalitici eterogenei [6]. Questi sono sempre costituiti, nei casi finora noti, da un alogenuro di metallo di transizione cristallino, insolubile nel mezzo di reazione, e da opportuni attivatori.

L'attività e la stereospecificità di ciascun sistema catalitico dipendono dall'alogenuro di metallo di transizione e dall'attivatore impiegato [7]. Quando un alogenuro di metallo di transizione è polimorfo, anche la particolare modificazione cristallina sotto la quale l'alogenuro di metallo di transizione si presenta, influenza il decorso della polimerizzazione. Ad esempio le modificazioni α , γ e δ del $TiCl_3$ caratterizzate da un reticolo a strati, sono più stereospecifiche della modificazione β [7, 8].

La formazione di macromolecole isotattiche può avere luogo a partire da monomeri vinilici solo se la presentazione del monomero alla catena in accrescimento è costante [9]. Questa condizione può essere soddisfatta solo se i centri attivi sui quali la polimerizzazione ha luogo sono asimmetrici.

In base alla letteratura esistente, due ipotesi vengono avanzate a questo proposito. Secondo Cram [10] la struttura del gruppo terminale che contiene un atomo di carbonio asimmetrico condiziona secondo un certo fattore di probabilità la configurazione della nuova unità monomerica. Secondo altri [11] è la struttura asimmetrica del controione che determina, pure secondo un fattore di probabilità, la struttura della catena. Noi, perlomeno nel caso di poli- α -olefine isotattiche avevamo attribuito la stereospecificità ad una intrinseca asimmetria del controione [12]. Ciò sembra confermato dai risultati ottenuti nella sin-

tesi asimmetrica di alti polimeri usando catalizzatori complessati con composti otticamente attivi. Ricerche recenti di Pino sulla polimerizzazione di α -olefine raceme sono in accordo con l'ultima ipotesi. Infatti la formazione di macromolecole che contengono un eccesso considerevole di unità monomeriche (*R*) o (*S*) da un monomero racemo, è spiegata più accuratamente ammettendo una struttura asimmetrica del controione [13].

Secondo l'ipotesi avanzata in una mia comunicazione nel 1955 [14], i centri attivi probabilmente si formano su particolari posizioni superficiali della fase cristallina, nelle quali i siti di coordinazione dell'atomo di metallo di transizione non sono completamente occupati.

Gli attivatori più comunemente usati nella polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine sono composti organometallici di metalli appartenenti ai primi tre gruppi del sistema periodico [6]. Possono però essere impiegate anche altre sostanze solubili nel mezzo di reazione, ad esempio composti σ -alchil organometallici di metalli di transizione [15, 16], alcune basi di Lewis [17], ecc. Probabilmente la formazione dei centri attivi comporta in ogni caso la formazione di legami metallo di transizione-carbonio sulla superficie della fase solida e il meccanismo di polimerizzazione è di tipo anionico coordinato.

La costituzione e la struttura dei centri attivi è controversa data la difficoltà di ottenere prove dirette su questo argomento. Ad esempio, benchè in alcuni casi i centri attivi siano sicuramente monometallici, lavori recenti, effettuati nel nostro Istituto [8, 18] concernenti il comportamento di diversi sistemi catalitici contenenti composti organometallici di metalli appartenenti ad uno dei primi tre gruppi del sistema periodico, mostrano che l'attività catalitica del sistema dipende sia dal potere alchilante del composto metallorganico utilizzato che dal suo potere complessante. In ogni caso non vi è parallelismo tra attività catalitica del sistema e potere alchilante del composto metallorganico; questi risultati si interpretano meglio con l'ipotesi che i complessi catalitici nei sistemi in questione siano bi-

metallici. Anche l'influenza dei composti metallorganici sulla stereospecificità dei sistemi [7, 8] si interpreta meglio con questa ipotesi.

Appare abbastanza probabile che la costituzione dei centri attivi vari a seconda dell'attivatore usato che potrebbe in alcuni casi promuovere solamente la formazione di legami metallo di transizione-carbonio mentre in altri casi potrebbe anche complessarsi su particolari posizioni superficiali dell'alogenuro di metallo di transizione, rendendo disponibili nuovi centri attivi stereospecifici in senso isotattico. Questo modo di vedere consente di interpretare sia i nostri più recenti risultati [8, 18]), sia l'influenza delle basi di Lewis su alcuni sistemi catalitici monometallici [17].

Per quanto riguarda il meccanismo cinetico della polimerizzazione, lavori recenti del nostro Istituto [18, 19] hanno mostrato che la velocità media di crescita delle catene polimeriche isotattiche ottenute con sistemi a base di un alogenuro di un metallo di transizione e di un composto organometallico, varia sensibilmente con la natura del metallo di transizione, ma non dipende dal composto organometallico (fig. 1). Ciò dimostra che lo stadio cineticamente determinante del processo di propagazione delle catene polimeriche è una interazione tra il metallo di transizione e l'olefina. Lo stadio cineticamente determinante sembra essere la complessazione delle molecole di monomero con il metallo di transizione del complesso catalitico [18]. Tale complessazione del monomero sul centro catalitico asimmetrico può, per ragioni steriche, dar luogo preferenzialmente ad uno dei due possibili complessi diastereoisomeri. L'asimmetria del centro attivo dovrebbe essere la causa della polimerizzazione stereospecifica. Infatti ricerche effettuate sulla sintesi asimmetrica di polimeri otticamente attivi da monomeri che non contengono atomi di carbonio asimmetrico, hanno dimostrato che l'impiego di catalizzatore otticamente attivo può consentire la sintesi asimmetrica [20, 21]: è verosimile che lo stesso fenomeno si verifichi per ogni singolo centro attivo di un catalizzatore stereospecifico,

che dovrebbe contenere un uguale numero di centri attivi appartenenti a due gruppi aventi configurazione sterica opposta.

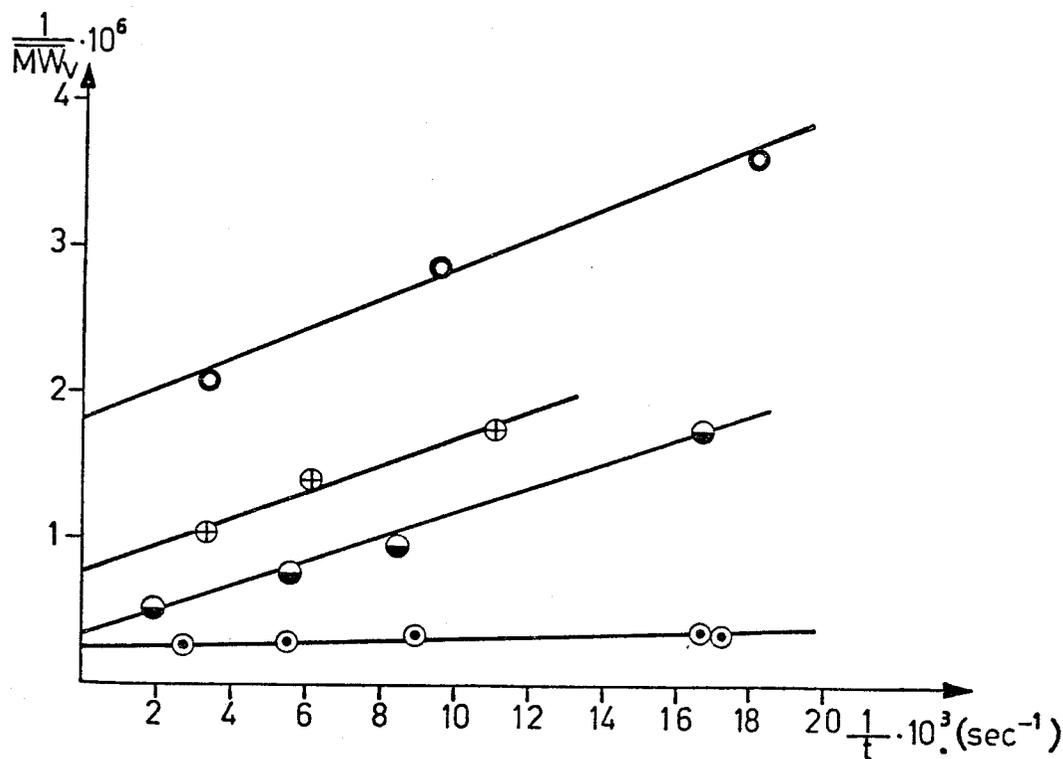


Fig. 1 - Confronto tra le velocità di propagazione di differenti sistemi catalitici nella polimerizzazione del butene - 1 a polimero isotattico (22). Reciproco del peso molecolare medio viscosimetrico in funzione del reciproco del tempo di polimerizzazione. Condizioni sperimentali: T 0 °C; toluolo 180cm³; butene - 1 60 g; composto organometallico, 6,8 · 10⁻³ moli; alogenuro del metallo di transizione in quantità variabili.

Sistemi catalitici:

- TiCl₃ ARA - Be(C₂H₅)₂
- ⊕ TiCl₃ HRA - Be(C₂H₅)₂
- TiCl₃ ARA - Al(C₂H₅)₂ I
- ⊙ VCl₃ - Al(C₂H₅)₃

Lavori recenti di Corradini hanno dimostrato che i complessi coordinati di α -olefine su composti di metalli di transizione possono essere separati in antipodi ottici e che la presenza di asimmetria nel complesso può favorire particolari configurazioni della molecole chemiadsorbita [22].

Per la conoscenza completa del meccanismo globale della polimerizzazione è necessario non limitarsi allo studio della

reazione di accrescimento ma occorre considerare anche le reazioni di terminazione di catena. In lavori precedenti [23] sono stati mostrati i principali processi di terminazione e la loro cinetica rispetto a quella della velocità di accrescimento. Da essi risulta che uno dei processi importanti di terminazione di catena è dato dallo scambio di alchili tra catena in accrescimento e composto metallorganico usato per preparare il catalizzatore.

Particolarmente attivi in tale scambio sono alcuni composti metallorganici non associati di metalli aventi una sufficiente elettropositività (ad esempio, $Zn(C_2H_5)_2$, $Cd(C_2H_5)_2$) [24] da consentire una polarizzazione almeno parziale del legame metallo-carbonio, analoga verosimilmente a quella del legame tra il metallo e l'atomo di carbonio terminale delle catene in accrescimento. La tab. 1 mostra i dati sulla variazione del peso molecolare del polipropilene ottenuto con il sistema $\alpha-TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ in presenza di differenti quantità di $Zn(C_2H_5)_2$.

TABELLA 1

Peso molecolare viscosimetrico di polipropilene isotattici ottenuti a varie temperature usando $\alpha-TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$, in presenza di differenti quantità di $Zn(C_2H_5)_2$.
Condizioni di polimerizzazione: $\alpha-TiCl_3$ 0,2g; $Al(C_2H_5)_3$ 0,5 ml; $Zn(C_2H_5)_2$ 0,35 ml; n-eptano 250ml; tempo di polimerizzazione 1 ora; C_3H_6 0,48 mol/l.

Temperatura °C	Peso molecolare viscosimetrico	
	con $Zn(C_2H_5)_2$	senza $Zn(C_2H_5)_2$
70	430.000	150.000
56	380.000	100.000
42	350.000	75.000
42	n. d.	68.000
33	370.000	45.000
33	390.000	30.000

Il propilene può anche essere polimerizzato a polimero sindiotattico. I sistemi catalitici più stereospecifici sono anche in questo caso, anionici coordinati, ma solubili nel mezzo di rea-

zione [25, 26, 27]. Le ricerche finora condotte sui sistemi catalitici omogenei stereospecifici in senso sindiotattico [25, 26, 27, 28] sembrano indicare che i complessi catalitici stereospecifici in senso sindiotattico, sono costituiti da VCl_2R (dove R è il radicale polimerico in accrescimento), complessato con altre sostanze.

POLIMERIZZAZIONE DELLE DIOLEFINE

Quanto è stato affermato sulla polimerizzazione stereospecifica isotattica delle α -olefine, cioè che richiede la presenza di un catalizzatore solido, non si estende necessariamente alla polimerizzazione di monomeri che contengono oltre al doppio legame vinilico altri gruppi insaturi coniugati (doppi legami etilenici o nuclei aromatici), oppure eteroatomi non troppo lontani dal gruppo vinilico, capaci di fornire doppietti elettronici coordinabili. In tali casi infatti, la polimerizzazione stereospecifica può avere luogo anche con catalizzatori solubili non solo per quanto riguarda la formazione di polimeri isotattici e sindiotattici, ma anche di polimeri che presentano una regolarità di tipo geometrico.

Esaminiamo dapprima il caso, da noi più studiato, dei polimeri idrocarburici diolefinici.

I risultati più recenti nel campo della polimerizzazione delle diolefine coniugate portano una ulteriore conferma alla ipotesi che la crescita delle catene polimeriche avvenga: *a*) attraverso coordinazione del monomero al metallo di transizione e, successivamente, *b*) mediante inserimento del monomero coordinato sul legame di tipo π -allilico esistente tra il metallo di transizione e l'ultima unità polimerizzata.

Sul fatto che il monomero diolefinico si coordini dapprima al metallo di transizione, esistono ormai pochi dubbi, e tale interpretazione viene ormai da tutti accettata. Non è invece universalmente accettato che il monomero si inserisca sul le-

game π -allilico tra il metallo di transizione e l'ultima unità polimerizzata. Gli studi recenti sulla polimerizzazione del butadiene mediante composti π -allilici di metalli di transizione, in assenza di composti alluminio organici, costituiscono tuttavia un valido sostegno a questa ipotesi.

Nel nostro Istituto abbiamo polimerizzato il butadiene a polimero 1,4 trans cristallino, con π -allil-nichel-ioduro, ed a polimero prevalentemente 1,4 cis (85-90 %) con π -allil-nichel-cloruro, in benzolo [29] (tab. 2). G. Wilke ha ottenuto polibutadiene ricco in unità 1,4 cis con $(\pi\text{-allil})_2\text{Co-I}$ e polibutadiene 1,2 con cromo triallile [30]. È possibile dimostrare che in questi casi la crescita della catena avviene per inserimento del monomero sul legame π -allilico esistente tra il metallo di transizione e l'ultima unità polimerizzata.

Noi riteniamo che i classici catalizzatori ottenuti da alluminio alchili e composti di metallo di transizione agiscano, nella polimerizzazione delle diolefine, con un meccanismo analogo. Questi catalizzatori sono verosimilmente costituiti da complessi bimetallici e per alcuni di essi si è potuto dimostrare che hanno carattere ionico. La crescita del polimero, anche con questi catalizzatori, avviene verosimilmente sul legame π -allilico esistente tra il metallo di transizione e l'ultima unità polimerizzata.

L'ipotesi che il polimero cresca sul legame π -allilico esistente tra il metallo di transizione e la catena crescente, rende conto del fatto, da lungo osservato, che i catalizzatori a base di metalli dell'VIII gruppo (ad esempio Co, Ni) che sono attivi nella polimerizzazione di diolefine coniugate, non lo sono in quelle di monomeri monoolefinici. Questi ultimi danno luogo a polimeri che risulterebbero legati al metallo di transizione da legami di tipo σ . È noto d'altra parte che legami Co-C, Ni-C di tipo σ non sono stabili a temperatura ambiente, al contrario dei legami π -allilici. Questa ci sembra sia la ragione per cui i catalizzatori al cobalto o nichel polimerizzano le diolefine, ma non le α -olefine. La instabilità di un legame Co-C o Ni-C di

POLIMERIZZAZIONE DEL BUTADIENE
CON π -ALLIL-NICHEL-ALOGENURI IN VALORI SOLVENTI (1)

π -allil-Ni-X moli 10^{-4}	Solvente	ml	Buta- diene g	Polimero (2)				
				g	M_n	Analisi IR		
						doppi legami trans %	doppi legami cis %	gruppi vinilici %
X = Y								
3,06	Benzolo	15	3,5	1,20	3.925	97,0		3,0
7,70	Etanolo	25	3,2	0,35		96,0		4,0
3,06	THF	35	9,0	3,25	3.710	95,5		4,5
2,14	Diossano	30	5,0	1,00	3.940	97,0		3
3,06	Pentano	60	12,0	0,4		93,0		7
4,60	Etiletere	40	6,5	0,4	1.435	94,5		5,5
X = Br								
4,0	Benzolo	30	9,0	0,15	872	88,5		11,5
5,5	Etanolo	32	6,5	0,20	1.230	96,0		4,0
4,3	Etanolo	15	5,0	0,15	1.272	97,0		3,0
2,9	THF	15	3,5	0,10	1.197	96,0		4,0
5,5	Diossano	20	3,0	0,37	1.680	97,5		2,5
8,4	Anisolo	30	10,0	0,20		93,5		6,5
3,7	Cicloesano	15	2,0	0,30	1.545	98,0		2,0
X = Cl								
8,0	Benzolo	20	4,0	0,2		7,0	89,0	4,0
18,5	Benzolo	15	10,0	0,8		14,4	82	4,0
9,5	THF	15	6,5	trace		70		30

(1) Tempo e temperatura di polimerizzazione: 80 ore a 18 °C.

(2) Sono stati considerati solo i polimeri solidi.

tipo σ spiega anche perchè, per esempio, l'etilene od altre monoolefine agiscono da regolatori del peso molecolare nella preparazione del polibutadiene 1,4 cis con i sistemi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composto di Co, o $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composto di Ni. L'inserimento dell'etilene sul legame tra il metallo di transizione e l'ultima unità polimerizzata porta infatti alla formazione di un semplice legame di tipo σ e quindi al distacco della catena polimerica, data l'instabilità di tale legame.

Tale interpretazione del fenomeno di crescita della catena polimerica non viene accettata da alcuni studiosi, in base al fatto che vari sistemi catalitici capaci di polimerizzare il butadiene non contengono legami metallo di transizione-carbonio. È noto per esempio, che nella reazione tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e CoCl_2 , o qualsiasi altro composto solubile di Co, si forma un complesso contenente Co^1 , ma in cui non esistono legami Co-C [31]. Lo stesso vale per il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -composto di Ni, per il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-Ti}(\text{OR})_4$, ecc.

Noi ammettiamo che in questi casi un legame π -allilico si formi per reazione tra il monomero diolefinico ed il complesso catalitico contenente il metallo di transizione a bassa valenza. Ciò corrisponde ovviamente ad un aumento della valenza formale del metallo di transizione. Reazioni di questo tipo sono già note nella chimica metallorganica. È noto per esempio, che RuCl_3 reagisce con butadiene per dare il complesso $\text{Ru}(\text{IV}) \text{Cl}_2\text{C}_{12}\text{H}_8$ che contiene due legami π -allilici. G. Wilke ha mostrato [32] che composti del $\text{Ni}(0)$ possono formare legami π -allilici per reazione con butadiene. Fenomeni analoghi si osservano del resto nella reazione tra butadiene e litio o sodio metallici. L'esistenza quindi di un legame preformato metallo di transizione-carbonio non è condizione necessaria perchè si abbia attività catalitica, poichè questo legame si può formare per azione del monomero sul prodotto della reazione tra l'alluminio alchile ed il composto de metallo di transizione.

Se si può ammettere che l'incorporamento del monomero avviene sul legame π -allilico tra il metallo di transizione e l'ul-

tima unità polimerizzata, sono ancora incerte le cause che determinano il tipo di stereospecificità dei diversi catalizzatori nella polimerizzazione delle diolefine coniugate. La massa notevole dei dati sperimentali accumulati finora, permette tuttavia di individuare almeno alcuni dei due fattori che influenzano la struttura delle unità monomeriche. Il modo di coordinarsi del monomero al metallo di transizione del catalizzatore è uno di questi fattori. Esistono pochi dubbi che nella polimerizzazione di diolefine con sistemi omogenei a base di alluminio alchil alogenuri e composti di Co e Ni, il monomero si coordina a questi metalli con entrambi i doppi legami, nella conformazione cis, prima di essere incorporato come unità 1,4 cis.

Catalizzatori omogenei ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e composti di V (per esempio $\text{V}(\text{acetilacetato})_3$, $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$) danno polibutadiene 1,4 trans [33], e appare verosimile che il butadiene si coordini al V di questi sistemi con un solo doppio legame, prima di essere incorporato come unità 1,4 trans. La configurazione trans del doppio legame nell'unità monomerica deriverebbe qui dal fatto che il butadiene monomero è, a temperatura ambiente, praticamente tutto nella conformazione trans [34]. Polimeri a struttura 1,4 trans di diolefine coniugate (butadiene, isoprene, 2,3-dimetilbutadiene, pentadiene-1,3) possono essere ottenuti con catalizzatori eterogenei (tab. 3) preparati da alluminio alchili e per esempio TiCl_3 o VCl_3 cristallini [35]. In questi casi la struttura dell'unità monomerica è certamente influenzata da fenomeni di adsorbimento del monomero, con entrambi i doppi legami, sulla superficie del substrato cristallino. È interessante il fatto che, mentre i sistemi omogenei ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ danno polimeri cristallini 1,4 trans solo dal butadiene, quelli eterogenei a base di VCl_3 cristallino danno polimeri 1,4 trans cristallini anche dal pentadiene-1,3 e dagli altri omologhi del butadiene.

Nel caso di catalizzatori omogenei, una coordinazione del butadiene mediante un solo gruppo vinilico può portare a polimeri 1,2 invece che 1,4 trans. Catalizzatori omogenei conte-

menti alogeni danno di solito luogo a polimeri 1,4, mentre catalizzatori contenenti gruppi alcossilici od altri gruppi organici, danno luogo a polimeri 1,2 [36].

TABELLA 3

POLIMERIZZAZIONE DI DIOLEFINE CONIUGATE CON SISTEMI CATALITICI A BASE DI COMPOSTI DI VANADIO

Sistema catalitico	Monomero	Struttura del polimero		
Al(C ₂ H ₅) ₃ -VCl ₃ (eterogeneo)	Butadiene	trans -1,4	99-100 %	Cristallino
	Isoprene	»		
	Pentadiene -1,3 (1)	»		(isotattico)
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl-VCl ₃ ·3THF (omogeneo)	Butadiene	»	99-100 %	Cristallino
	Isoprene	»		
	Pentadiene -1,3 (2)	trans -1,4+1,2 (~ 60 %)		Amorfo

(1) Possono essere usati entrambi gli isomeri cis e trans.

(2) Polimerizza solo l'isomero trans.

Abbiamo osservato che in alcuni casi il solvente di polimerizzazione ha influenza sulla struttura dell'unità monomerica. Un caso interessante è quello relativo alla polimerizzazione del pentadiene-1,3 con i sistemi ottenuti da alluminio alchil cloruri e composti di cobalto [37]. Questi sistemi forniscono in benzolo polimeri del pentadiene a struttura 1,4 cis sindiotattica, mentre in n-eptano forniscono polimeri a struttura 1,2 sindiotattica (tab. 4). Un esame del sistema Al(C₂H₅)₂Cl-CoCl₂ in benzolo ha messo in evidenza che il benzolo si coordina al cobalto del sistema catalitico; dal prodotto di reazione tra Al(C₂H₅)₂Cl e CoCl₂ è stato infatti possibile isolare il catione (arene)₂Co⁺, come sale di anioni del tipo BPh₄⁻, PF₆⁻ [38] ecc. La coordinazione dell'arene al Co crea una situazione sterica che è verosimilmente diversa da quella esistente attorno al Co dei complessi catalitici preparati in un solvente alifatico. Appare assai plausibile che la differente coordinazione creata dall'arene attorno al Co sia la causa della differente stereospecificità dei catalizza-

tori a base di Co, in benzolo ed in n-eptano rispettivamente. Il polimero 1,4 cis si ottiene perchè il pentadiene si coordina al Co con entrambi i doppi legami, nella conformazione cis. Tale coordinazione, tuttavia, avviene certamente in due stadi, coordinandosi dapprima il solo gruppo vinilico e successivamente anche l'altro doppio legame. Appare plausibile che, a causa del tipo di coordinazione esistente attorno al Co in solvente aromatico, la successione di questi due stadi sia notevolmente rapida. Anche in solvente alifatico il monomero si coordinerebbe al Co dapprima con il solo gruppo vinilico. Successivamente esso potrebbe coordinarsi anche con l'altro doppio legame, dando luogo in tal caso ad unità 1,4 cis (che effettivamente sono presenti, sia pure in piccola percentuale, nel prodotto preparato in n-eptano). D'altra il monomero potrebbe essere incorporato nel polimero come unità 1,2. Quest'ultimo stadio in eptano risulta cineticamente prevalente rispetto alla formazione di unità 1,4 cis. In definitiva, nel caso sopra esaminato, sembra probabile che l'influenza del solvente dipenda dal fatto che, al variare del solvente si varierebbe anche il tipo di coordinazione attorno al metallo di transizione.

TABELLA 4

POLIMERIZZAZIONE DEL PENTADIENE - 1,3 (ISOMERO TRANS)
 CON SISTEMI OMOGENEI DA ALCHIL ALLUMINIO ALOGENURI -
 COMPOSTI DI COBALTO IN VARI SOLVENTI (1)

Sistema catalitico	Solvente	Tipo di polimero		
		IR		Raggi X
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl-Co(acac) ₃ (2) . .	benzolo	cis - 1,4	85 %	crystallino, sindiotattico
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl-CoCl ₂ ·2py . .	toluolo	cis - 1,4	85 %	crystallino, sindiotattico
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl-Co(acac) ₃ . . .	pentano	1,2	98 %	crystallino sotto stiro sindiotattico
Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl-Co(acac) ₃ . . .	n-eptano	1,2	98 %	crystallino sotto stiro sindiotattico

- (1) Polimerizzazione a temperatura ambiente.
 (2) (Co(acac)₃ = cobalto triacetilacetato.

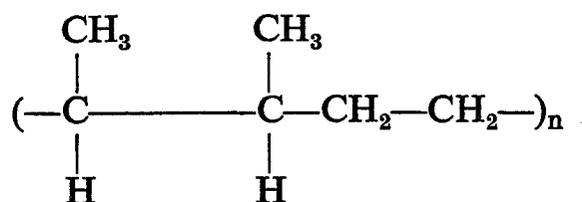
Una polimerizzazione stereospecifica di cui ci siamo particolarmente interessati in questi ultimi tempi è quella del pentadiene a polimero 1,4 cis. Mediante differenti catalizzatori è stato possibile ottenere due differenti polimeri cristallini a concatenamento 1,4 cis, uno a struttura isotattica [39], l'altro a struttura sindiotattica [40]. Entrambi i due polimeri sono stati ottenuti con catalizzatori omogenei, quello isotattico con il sistema $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OR})_4$, quello sindiotattico con sistemi preparati da alluminio alchil alogenuri e composti di Co. Un esame del meccanismo di polimerizzazione ha portato all'ipotesi che in questo caso i catalizzatori al Ti e al Co mostrano una differente stereospecificità essenzialmente perchè nei primi esiste un solo sito di coordinazione per il monomero, mentre nei secondi ne esistono due [38]. Nel caso di questi ultimi catalizzatori, il monomero coordinandosi alternativamente all'uno e all'altro dei due siti, creerebbe situazione enantiomorfe per le successive unità monomeriche e quindi formazione di sequenze sindiotattiche.

In alcuni casi la stereospecificità è influenzata da fattori sterici, dovuti alla presenza nel monomero di sostituenti che favoriscono un tipo di addizione piuttosto che un altro. È noto, per esempio, che i catalizzatori tipici per la polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine a polimeri isotattici ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_3$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-VCl}_3$) danno in genere, nella polimerizzazione delle diolefine coniugate, polimeri 1,4 trans. Nel caso tuttavia del 4-metil-pentadiene-1,3, questi stessi catalizzatori forniscono polimeri a struttura 1,2 isotattica [41]. Questo è dovuto alla presenza del gruppo metile in posizione 4, che favorisce la formazione di unità 1,2, piuttosto che 1,4. Perciò il 4-metil-1,3 pentadiene si comporta sotto questo aspetto come un monomero α -olefinico, ed è interessante il fatto che mentre questo monomero con i sistemi eterogenei a base di $\alpha\text{-TiCl}_3$ o VCl_3 fornisce polimeri 1,2 isotattici, con catalizzatori omogenei fornisce polimeri 1,2 che sono amorfi, probabilmente a causa del basso ordine della configurazione degli atomi di carbonio asimmetrici della catena.

POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA DI IDROCARBURI AVENTI UN DOPPIO LEGAME INTERNO

Olefine alifatiche.

Le olefine alifatiche aventi un doppio legame interno hanno scarsa tendenza ad omopolimerizzare con catalizzatori aventi meccanismo anionico. Esse forniscono soltanto bassi polimeri aventi struttura irregolare in presenza dei classici catalizzatori cationici (ad esempio AlCl_3). È stato però da noi trovato [42] che è possibile copolimerizzarli con etilene qualora si impieghino catalizzatori metallorganici coordinati contenenti il vanadio come metallo di transizione. La velocità di copolimerizzazione delle olefine aventi insaturazione interna è notevolmente inferiore a quella dell'etilene e diminuisce man mano che aumenta l'ingombro dei sostituenti. Ad esempio, il pentene-2 copolimerizza con l'etilene più lentamente del butene-2. In alcuni casi, quando l'eccesso dell'olefina interna nella miscela del monomero è molto forte (frazione molare di olefina interna $\geq 0,95$) è possibile isolare dei copolimeri alternati, cioè dei copolimeri nei quali i due tipi di unità monomeriche si succedono regolarmente in modo alternato. Ad esempio, con il butene-2, che è l'olefina interna alifatica meno impedita, si ottiene un copolimero avente la struttura di un 1,2-dimetilbutamero



È interessante il diverso comportamento osservato nella copolimerizzazione del trans-butene-2 rispetto a quello del cis-butene-2. Il primo fornisce copolimeri alternati amorfi sia con catalizzatori omogenei che eterogenei [43] mentre il cis-butene-2 dà copolimeri alternati amorfi con sistemi omogenei e copolimeri alternati stereoregolari cristallini con sistemi eterogenei. Questi

ultimi copolimeri hanno mostrato ai raggi X una struttura eritro-di-isotattica. Abbiamo attribuito tale diversità di comportamento [44] al fatto che solo il butene-2 nella forma cis presenta, rispetto al piano che passa attraverso i 4 atomi di carbonio, due facce uguali e sovrapponibili, mentre la forma trans ha due facce enantiomorfe (fig. 2). Ciò è in accordo con un recente lavoro di Corradini e Pajaro [22] che hanno preparato e determinato la struttura con raggi X di complessi di un metallo di transizione dell'8° gruppo (Pt) con i due isomeri del butene-2. Mentre il complesso contenente l'isomero trans è costituito da una miscela separabile di due isomeri aventi strutture enantiomorfe, quello contenente l'isomero cis è costituito da una sola specie.

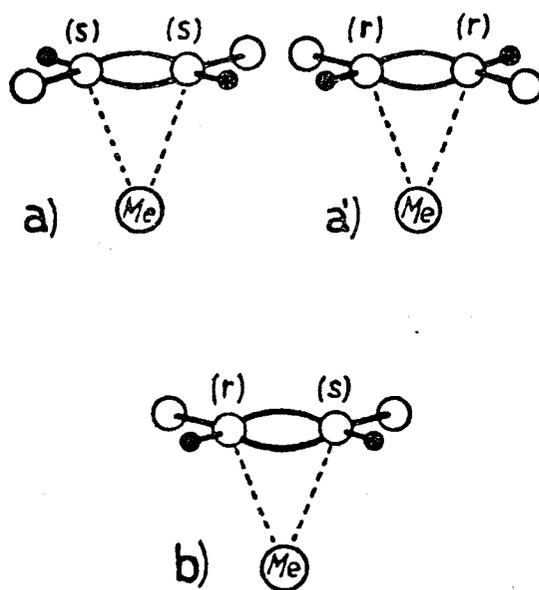


Fig. 2 - Il trans-but-2-ene (a, a') può venire coordinato ad un metallo di transizione in due modi enantiomorfi, mentre il cis-but-2-ene (b) può essere coordinato in un solo modo configurazionale.

Cicloolefine.

La polimerizzazione delle cicloolefine è molto meno semplice di quella delle olefine lineari, in quanto può dare origine a polimeri aventi struttura chimica diversa, a seconda che la poli-addizione avvenga per apertura del doppio legame oppure per

apertura di un legame semplice del ciclo (fig. 3). Nel primo caso si ottengono unità monomeriche sature cicliche, contenenti atomi di carbonio asimmetrici; nel secondo caso si ottengono invece unità monomeriche lineari e insature. Nel caso di olefine cicliche non sostituite, i polimeri che si formano per apertura dell'anello presentano solo stereoisomeria geometrica. Quelle sostituite danno invece polimeri che presentano entrambi i tipi di stereoisomeria. Esaminiamo separatamente i due casi.

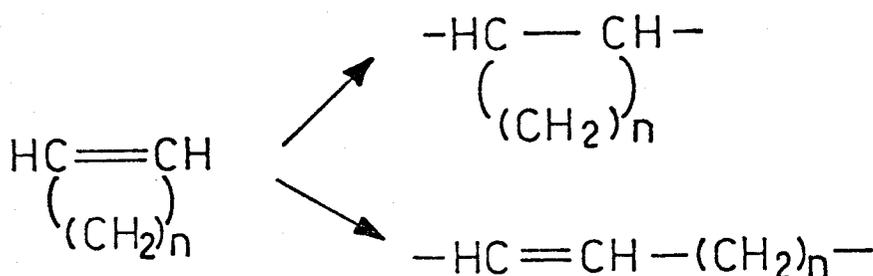


Fig. 3

Polimerizzazione con apertura del doppio legame. — La polimerizzazione con apertura del doppio legame, presenta certe analogie con la polimerizzazione delle olefine interne alifatiche lineari.

Nel caso delle cicloolefine aventi più di 4 atomi di carbonio nell'anello, non si ha omopolimerizzazione di questo tipo in presenza di catalizzatori anionici coordinati, mentre è possibile la loro copolimerizzazione con etilene [45]. In questo caso, come in quello delle olefine interne alifatiche lineari, è possibile ottenere copolimeri alternati, operando con alte concentrazioni di cicloolefine rispetto all'etilene. La velocità di copolimerizzazione è relativamente alta per le cicloolefine aventi un numero dispari di atomi di carbonio (ciclopentene e cicloeptene), mentre essa è relativamente bassa per quelle aventi un numero pari (cicloesene e cicloottene) [44]. Inoltre, le prime hanno generalmente fornito copolimeri alternati cristallini, le seconde in genere difficilmente forniscono copolimeri alternati che sono sempre risultati amorfi. Nel caso del ciclopentene [45] e del cicloeptene [46], i copo-

limeri alternati cristallini vengono ottenuti con catalizzatori a base di sali di vanadio. Sono risultati stereospecifici sia i catalizzatori eterogenei sia quelli omogenei. La stereoregolarità dei copolimeri alternati etilene-cicloolefina è risultata sempre di tipo eritro-di-isotattico, indipendentemente dal tipo di catalizzatore (omogeneo, eterogeneo).

La copolimerizzazione delle cicloolefine è di particolare interesse perchè rappresenta un caso in cui la stereospecificità è determinata da fattori dipendenti più dalla struttura della molecola del monomero che dal catalizzatore. La minore reattività delle cicloolefine aventi un numero pari di atomi di carbonio nell'anello è stata da noi attribuita [44] alla conformazione simmetrica della molecola che presenta due facce identiche, entrambi caratterizzate dalla schermatura del doppio legame, da parte di gruppi metilenici, che impedisce la coordinazione e verosimilmente anche l'inserimento del monomero nel polimero. Nel caso invece delle cicloolefine dispari, le due facce sono diverse ed una di queste è preferita per la coordinazione. Questo permette un modo costante di presentazione del monomero verso il catalizzatore che è uno dei fattori che determinano la stereospecificità (figg. 4 e 5).

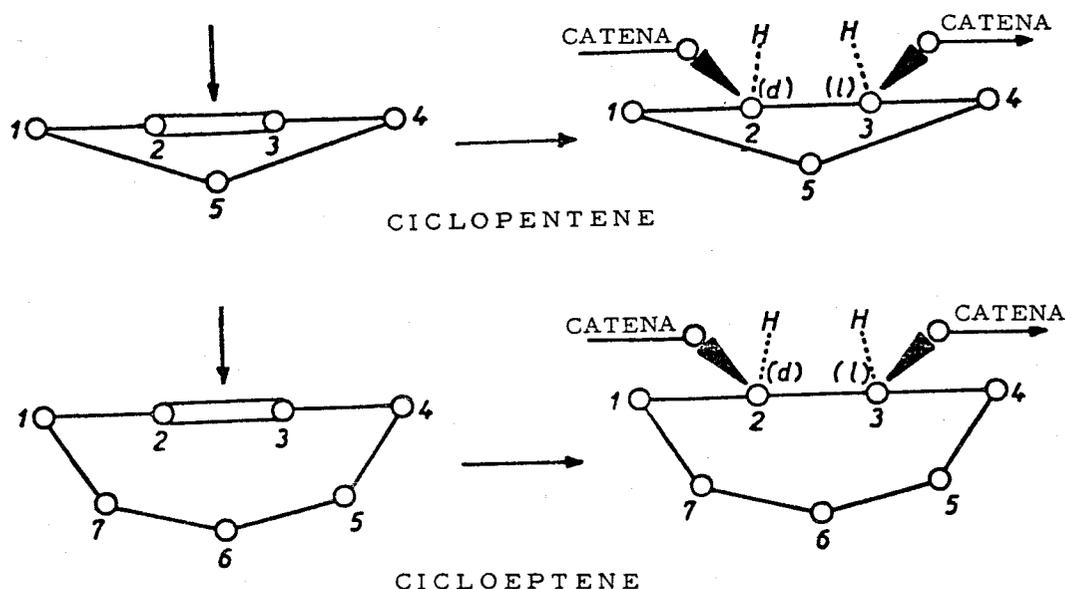


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dell'apertura cis del doppio legame in cicloolefine dispari (proiezione su un piano perpendicolare al piano del doppio legame C-C).

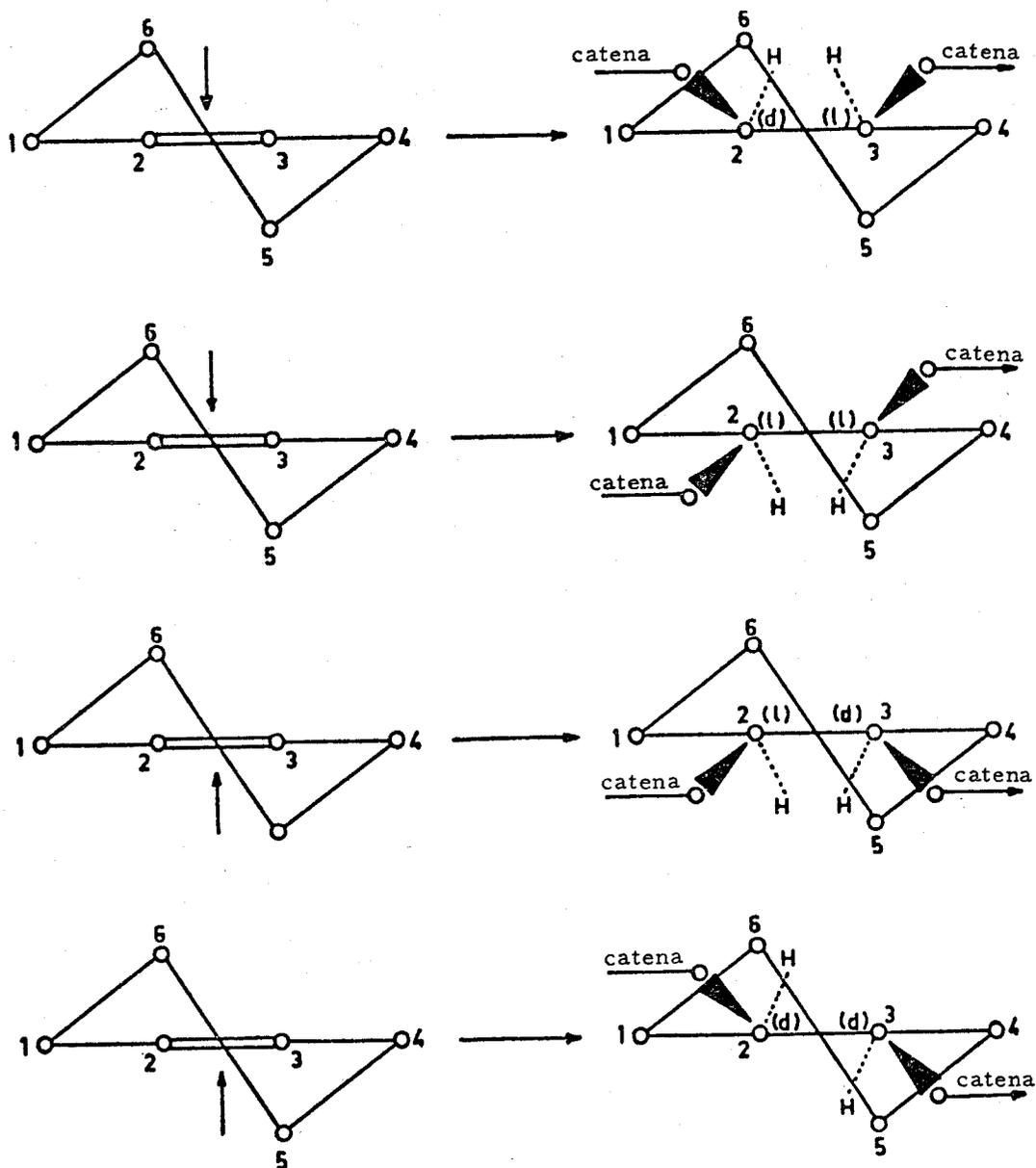


Fig. 5 - Rappresentazione schematica della possibile apertura dei doppi legami nel cicloesene (proiezione su un piano perpendicolare al piano del doppio legame C-C).

Il fatto che tutti i copolimeri alternati stereoregolari sinora preparati abbiano struttura eritro-di-isotattica conferma che nella polimerizzazione ionica il doppio legame generalmente si apre in posizione cis (fig. 6). Ciò è in accordo con quanto osservato nella polimerizzazione dell'etilene [47] e del propilene [48, 49] con catalizzatori anionici coordinati, e dimostrato mediante gli spettri IR dei polimeri ottenuti da monomeri deuterati [50].

È interessante il comportamento nella polimerizzazione delle cicloolefine aventi meno di cinque atomi di carbonio nell'anello. Esse possono omopolimerizzare in modo stereospecifico con apertura del doppio legame fornendo polimeri aventi la struttura di policiclobutilenameri [51]. Finora non è stato possibile ottenere copolimeri alternati etilene-ciclobutene. Infatti la copolimerizzazione di questi due monomeri, in presenza di catalizzatori anionici coordinati, dà sempre copolimeri con distribuzione casuale (random) dei due tipi di unità monomeriche [44].

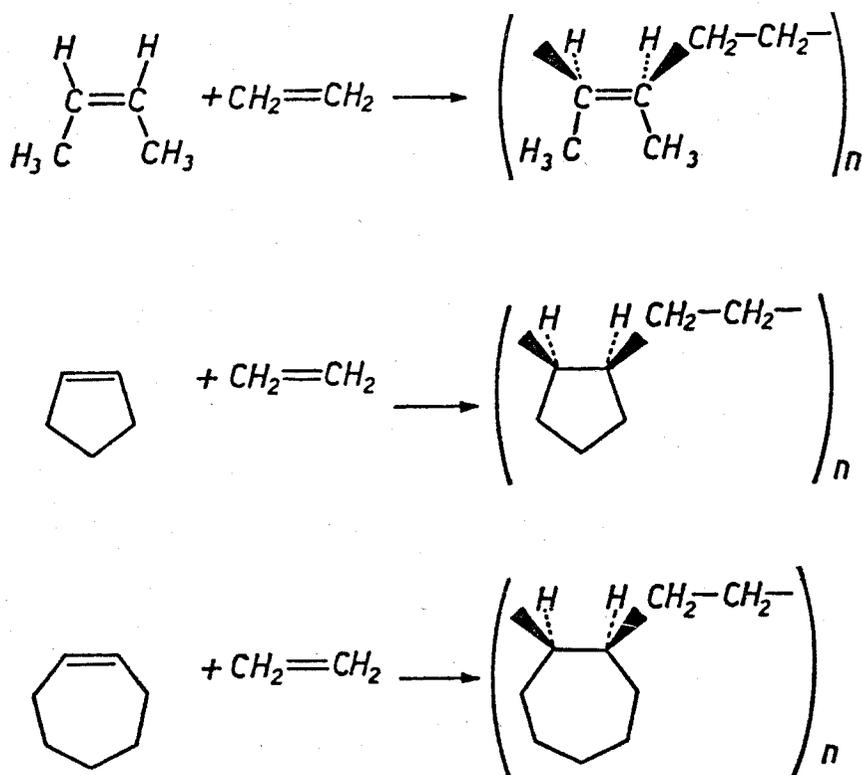


Fig. 6

La maggiore reattività dei piccoli cicli è da attribuirsi alla tensione anulare notevolmente maggiore nonché al minor ingombro sterico esistente rispetto agli anelli più grandi.

I polimeri del ciclobutene aventi strutture di policiclobutilenameri vengono ottenuti preferibilmente con catalizzatori, sia omogenei, che eterogenei, preparati da sali di vanadio o di cromo e composti alluminio organici. In entrambi i casi i poli-

meri risultano cristallini. Gli spettri ai raggi X e quelli IR dei policiclobuteni ottenuti con i due tipi di catalizzatori risultano diversi. Per quanto non sia stato ancora possibile determinare la struttura di questi polimeri, cionondimeno riteniamo che, analogamente a quanto avviene nella polimerizzazione del propilene, i due tipi di polimero abbiano rispettivamente struttura di-isotattica e di-sindiotattica [52].

Il polimero di-isotattico cristallino del ciclobutene si ottiene anche con il sistema catalitico costituito da triclورو di rodio ed acqua [53] e con quello π -allil nichel bromuro in etanolo [29]. Come è noto, tali catalizzatori non polimerizzano le α -olefine, ma polimerizzano il butadiene a polibutadiene 1,4 [54]. Il fatto che essi omopolimerizzano il ciclobutene dimostra che il legame tra metallo e carbonio è più stabile del semplice legame che lega il catalizzatore ad una catena satura. Questo comportamento sembra analogo a quello del legame allilico, che è stabile anche in presenza di alcoli e di acqua. Tale comportamento potrebbe essere attribuito alla delocalizzazione degli elettroni π , favorita dalla alta tensione interna del nucleo tetraatomico, che stabilizza la coordinazione del monomero al metallo di transizione del catalizzatore.

Anche il 3-metilciclobutene può essere omopolimerizzato con catalizzatori a base di vanadio; esso fornisce però polimeri amorfi, anche con catalizzatori eterogenei [55]. Ciò è probabilmente attribuibile alla mancanza di stereoregolarità sugli atomi di carbonio ai quali sono legati i gruppi metilici.

Polimerizzazione con apertura del ciclo. — La polimerizzazione delle cicloolefine con apertura del ciclo porta, come accennato, a polimeri aventi la struttura di polialchenameri lineari — $\text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n -$.

La prima omopolimerizzazione di questo tipo è stata da noi scoperta nel caso del ciclobutene [51]. È interessante rilevare che è sufficiente sostituire nel sistema catalitico, il metallo di transizione, per avere questo tipo di polimerizzazione. Infatti,

mentre i catalizzatori metallorganici a base di sali di vanadio forniscono polimeri con unità monomeriche cicliche, analoghi catalizzatori a base di sali di titanio o molibdeno forniscono prevalentemente polimeri con unità monomeriche lineari insature [52]. Tra i sistemi catalitici contenenti metalli dell'VIII gruppo, preparati senza impiego di composti metallorganici, e agenti in presenza di solventi protonati, la sostituzione del rodio o del nichel con sali di rutenio porta alla polimerizzazione del ciclobutene e del 3-metilciclobutene a polimeri aventi la struttura di polibutadiene 1,4 e, rispettivamente, di poli-1,3-pentadiene 1,4 [56].

Tali polimeri presentano stereoisomeria di tipo geometrico. La polimerizzazione del ciclobutene può decorrere in modo stereospecifico e portare a polimeri aventi doppi legami essenzialmente cis oppure trans (vedi tab. 5).

TABELLA 5

COMPORAMENTO DI DIFFERENTI METALLI DI TRANSIZIONE
NELLA OMOPOLIMERIZZAZIONE DEL CICLOBUTENE

Sistema catalitico	Unità monomeriche contenute nel polimero		
	Ciclobutile- numero %	Butadiene %	
		cis -1,4	trans -1,4
CrO ₂ Cl ₂ /Al (C ₂ H ₅) ₂ Cl/toluolo . .	100	0	0
VCl ₄ Al (C ₂ H ₅) ₃ /n-eptano	99	0	1
MoCl ₅ /Al (C ₂ H ₅) ₃ /toluolo	300	30	40
WCl ₆ /Al (C ₂ H ₅) ₃ /toluolo	40	30	30
TiCl ₄ /Al (C ₂ H ₅) ₃ /toluolo	5	30	65
π-allyl Ni bromuro/C ₂ H ₅ OH . .	100	0	0
RhCl ₃ /H ₂ O	99	0	1
RhCl ₃ /C ₂ H ₅ OH	98	0	2
RuCl ₃ /H ₂ O	0	50	50
RuCl ₃ /C ₂ H ₅ OH	0	0	100

I dati sperimentali di cui per ora disponiamo sono insufficienti per poter spiegare perchè la polimerizzazione avvenga in alcuni casi per apertura del ciclo mentre in altri si ha con apertura del doppio legame. Il chimismo della polimerizzazione dipende essenzialmente dalla natura del metallo di transizione e conferma che si tratta, in tutti i casi citati, di polimerizzazione coordinata. Inoltre si può sin d'ora rilevare l'influenza della elettropositività del metallo di transizione [40]. Infatti, tra i sistemi catalitici preparati per reazione di un composto metallorganico dell'alluminio con un composto di metallo di transizione, si osserva che i sistemi più elettronegativi (Cr e V) polimerizzano con apertura del doppio legame, mentre quelli più elettropositivi (Ti, Mo, W) polimerizzano con apertura dell'anello. Analogamente tra i metalli dell'VIII gruppo che forniscono catalizzatori anionici coordinati senza impiego di composti metallorganici, i più elettronegativi (Ni e Rh) polimerizzano il ciclobutene con apertura del doppio legame, mentre il più elettropositivo (Ru) polimerizza con apertura del ciclo.

Il ciclopentene può essere anche polimerizzato con apertura dell'anello, fornendo polimeri insaturi lineari, che differiscono dal polibutadiene 1,4 per la presenza di tre, anzichè di due gruppi metilenici in ogni unità monomerica della catena del polimero [57]. È interessante il fatto che la polimerizzazione del ciclopentene può fornire polimeri aventi regolarità chimica e sterica maggiore dei corrispondenti polimeri ottenuti dal ciclobutene (fig. 7).

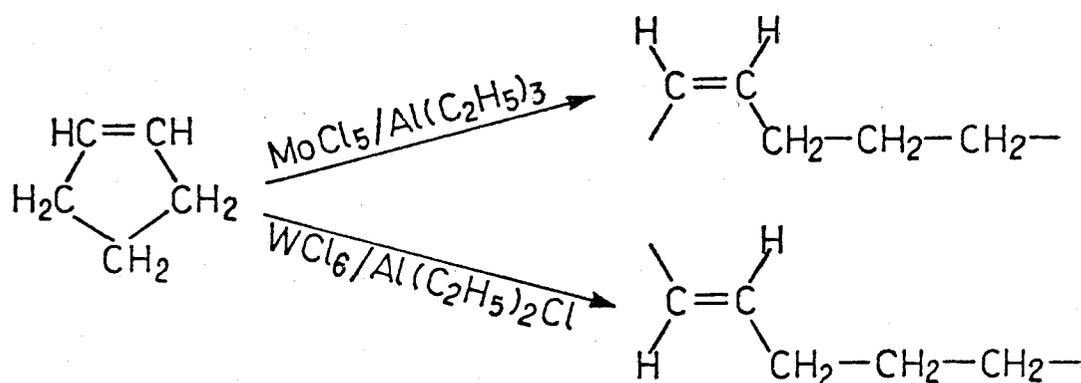


Fig. 7

Si possono infatti ottenere polimeri completamente esenti da unità cicliche, nei quali i doppi legami sono essenzialmente tutti cis o tutti trans. La stereospecificità dipende dal metallo di transizione, dal composto metallorganico e dalle condizioni di polimerizzazione. Il catalizzatore più stereospecifico per ottenere il polipentenamero cis è preparato da MoCl_5 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, mentre il polipentenamero trans è stato ottenuto con il sistema $\text{WCl}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ oppure, con rese molto più basse, con il sistema $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Questo tipo di polimerizzazione ha luogo con catalizzatori che agiscono con meccanismo anionico coordinato. I sistemi catalitici cationici, quelli anionici classici e gli iniziatori radicalici da noi sperimentati non hanno mai dato luogo alla formazione di considerevole quantità di polipentenameri, nemmeno atattici.

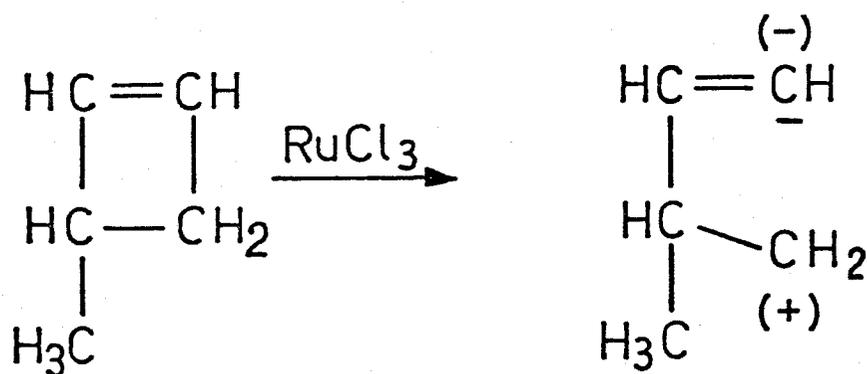


Fig. 8

Evidenze sperimentali ci fanno ritenere che l'apertura dell'anello abbia luogo esclusivamente nel legame semplice adiacente al doppio legame. Infatti l'esame IR ha permesso di stabilire, nel caso del polibutenamero, la presenza di gruppi terminali vinilici e metilici. Nel caso del 3-metilciclobutene, la polimerizzazione in presenza di RuCl_3 ha fornito dei polipentadieni, come era prevedibile ammettendo che l'apertura del ciclo avesse luogo su un legame semplice adiacente al doppio legame (fig. 8).

CONCLUSIONI

Tredici anni di ricerche hanno permesso di estendere lo studio della polimerizzazione stereospecifica a numerose classi di monomeri idrocarburici lineari e ciclici oltre che a molte classi di monomeri contenenti diverse funzioni chimiche. In alcuni casi è stato possibile ottenere alti polimeri da monomeri che non potevano in precedenza essere polimerizzati (oppure che fornivano solo bassi polimeri) con altri tipi di catalizzatori. Ma la grande importanza che ha assunto la catalisi ionica coordinata (in particolare quella anionica) è dovuta alla possibilità di condurre la polimerizzazione in modo molto regolare sia dal punto di vista chimico che sterico, e di indirizzarla, a seconda del catalizzatore, verso la formazione praticamente esclusiva di uno dei possibili stereoisomeri. Questo ha portato un contributo rivoluzionario nel campo della chimica macromolecolare.

Poichè un gran numero di ricerche sono in corso sia nei laboratori Universitari sia in quelli dell'Industria, sulla polimerizzazione ionica coordinata, è prevedibile che le nostre conoscenze su tale tipo di polimerizzazione aumenteranno notevolmente nei prossimi anni e ci consentiranno di comprenderne meglio il meccanismo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. WITTIG, F. J. MEYER e G. LANGE, *Ann.* 571, 167 (1952); T. L. BROWN e H. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1859 (1957).
- [2] R. G. MILLER, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER JONES e D. G. M. WOOD, *Chem. & Ind.* 1323 (1958); B. S. GARRET, W. E. GOODE, S. CRATCH, J. F. KINCAID, C. L. LEVESQUE, A. SPELL, J. D. STROUPE e W. H. WATANABE, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1007 (1959); U. GIANNINI e S. CESCA, *Chimica e Industria* 44, 371 (1962).
- [3] J. W. L. FARDHAM, *J. Polymer Sci.*, 39, 321 (1959).
- [4] A. A. ZHAROV, Y. V. KISSIN, O. N. PIROGOV e N. S. YENIKOLYPAN, *Polymer Sci. USSR* 6, No. 5, 1063 (1964).
- [5] M. FARINA, G. NATTA, G. ALLEGRA e M. LÖFFELHOLZ, Comunicazione presentata al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Iupac, Praga 1965 (A 650), *J. Polymer Sci. C*, in corso di pubblicazione.

- [6] G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei*, Mem. 4, (8) 61 (1955).
- [7] G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI e G. GATTI, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961).
- [8] G. NATTA, A. ZAMBELLI, G. M. GIONGO, *Chimica e Industria* 43, 1307 (1966).
- [9] C. L. ARCUS, *J. Chem. Soc.* 2801 (1955); G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA e G. BRESSAN, *Makrom. Chem.* 55, 139 (1962).
- [10] D. J. CRAM e K. R. KOPECKY, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959).
- [11] Vedi ad es. C. E. H. BAWN e A. LEDWIT, *Quart. Rev.* 16, 361 (1962).
- [12] G. NATTA, *Experientia Suppl.* VII, 21 (1957); *La Ricerca Sci.*, Suppl. 28 (1958).
- [13] P. PINO, F. CIARDELLI e G. MONTAGNOLLI, Comunicazione presentata al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Iupac, Praga 1965 (A 618), *J. Polymer Sci. C*, in corso di pubblicazione.
- [14] G. NATTA, Conferenza presentata al 4° Congresso Mondiale del Petrolio, Roma 1955, Reprint 13 (sez. IV/C).
- [15] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e R. LANZO, *Chimica e Industria* 39, 1032 (1957); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA e M. PERALDO, *J. Polymer Sci.* 26, 120 (1957).
- [16] C. BEERMAN e H. BESTIAN, *Angew Chem.* 71, 618 (1959).
- [17] J. BOOR Jr. e E. A. YOUNGMAN, *J. Polymer Sci. B* 2, 265 (1964).
- [18] G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON e G. M. GIONGO, *Chimica e Industria* 43, 1298 (1966).
- [19] I. PASQUON, G. NATTA, A. ZAMBELLI, A. MARINANGELI e A. SURICO, Comunicazione presentata al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Praga 1965 (A 601), *J. Polymer Sci. C*, in corso di pubblicazione.
- [20] G. NATTA, M. FARINA e M. DONATI, *Makrom. Chemie* 43, 251 (1961); G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO e G. BRESSAN, *Makrom. Chemie* 43, 68 (1961); M. FARINA e G. BRESSAN, *Makrom. Chemie* 61, 79 (1963); G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI e M. PERALDO, *Chimica e Industria* 42, 1363 (1960).
- [21] G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO e G. LUGLI, *Chimica e Industria* 43, 529 (1961).
- [22] G. PAJARO, P. CORRADINI, R. PALUMBO e A. PANUNZI, *Makrom. Chemie* 71, 184 (1964); G. PAJARO e A. PANUNZI, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5148 (1964).
- [23] G. NATTA, I. PASQUON e E. GIACHETTI, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958); G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI e F. SCALARI, *Chimica e Industria* 40, 103 (1958).
- [24] G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON e G. PAJARO, *Chimica e Industria* 42, 1091 (1960).
- [25] G. NATTA, I. PASQUON e A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1488 (1962).

- [26] A. ZAMBELLI, G. NATTA e I. PASQUON, *J. Polymer Sci. C* 4, 411 (1963).
- [27] G. NATTA, A. ZAMBELLI, G. LANZI, I. PASQUON, E. R. MAGNASCHE, A. L. SEGRE e P. CENTOLA, *Makrom. Chemie* 81, 161 (1965).
- [28] J. BOOR Jr., e E. A. YOUNGMAN, *J. Polymer Sci. A* 1, 1861 (1966).
- [29] L. PORRI, G. NATTA e M. C. GALLAZZI, *Chimica e Industria*, 46, 428 (1964); L. PORRI, G. NATTA e M. C. GALLAZZI, Comunicazione presentata al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Iupac, Praga 1965 (A 593), *J. Polymer Sci.*, C in corso di pubblicazione.
- [30] G. WILKE, Comunicazione presentata all'8^a Conferenza Internazionale di Chimica di Coordinazione, Vienna (settembre 1964).
- [31] L. PORRI e A. CARBONARO, *Makrom. Chem.* 60, 236 (1963).
- [32] G. WILKE, *Angew. Chemie Internaz. Ediz.* 2, 105 (1963).
- [33] G. NATTA, L. PORRI e A. CARBONARO, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 31 (8) 189 (1961).
- [34] D. J. MARAIS, N. SHEPPARD e B. P. STOICHEFF, *Tetrahedron* 17, 163 (1962); D. R. LIDE e M. JEN, *J. Chem. Phys.* 40, 252 (1964).
- [35] G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI e D. MORERO, *Chimica e Industria* 40, 362 (1958); G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI e G. ZANINI, *J. Polymer Sci.* 51, 463 (1961).
- [36] Vedi ad es.: G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI e L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959); G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI e A. PALVARINI, *Chimica e Industria* 41, 1163 (1959).
- [37] G. NATTA, L. PORRI e G. SOVARZI, *European Polymer J.* 1, 81 (1965).
- [38] G. NATTA e L. PORRI, Comunicazione presentata al 48° Convegno dell'American Chemical Society, Chicago, settembre 1964.
- [39] G. NATTA, L. PORRI, G. STOPPA, G. ALLEGRA e F. GIAMPELLI, *J. Polymer Sci. B* 1, 67 (1963); G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO e G. STOPPA, *Makrom. Chemie* 77, 114 (1964).
- [40] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, F. CIAMPELLI e G. ALLEGRA, *Makrom. Chemie* 51, 229 (1962).
- [41] Nostri dati di laboratorio non pubblicati.
- [42] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASORI e A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3343 (1961).
- [43] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI e F. CIAMPELLI, *Kolloid-Z.* 182, 50 (1962).
- [44] G. DALL'ASTA e G. MAZZANTI, *Makrom. Chemie* 61, 178 (1963).
- [45] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASORI e A. ZAMBELLI, *Makrom. Chemie* 54, 95 (1962).
- [46] G. NATTA, G. DALL'ASTA e G. MAZZANTI, *Chimica e Industria* 44, 1212 (1962).
- [47] M. TASUMI, T. SHIMANOUCI, H. TANAKA e S. IKEDA, *J. Polymer Sci. A* 2, 1607 (1964).

- [48] T. MIYAZAWA e Y. IDEGUCHI, *Polymer Letters* 1, 389 (1963).
- [49] G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA e G. BRESSAN, *Makrom. Chemie* 55, 139 (1962).
- [50] E. J. VANDENBERG, *Polymer Letters* 2, 1085 (1964).
- [51] G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. NATTA e L. PORRI, *Makrom. Chemie* 56, 224 (1962).
- [52] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI e G. MOTRONI, *Makrom. Chemie* 69, 163 (1963).
- [53] G. NATTA, G. DALL'ASTA e G. MOTRONI, *Polymer Letters* 2, 349 (1964).
- [54] R. E. RINEHART, H. P. SMIDT, H. S. WITTE e H. ROMEYN Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4864 (1961; 84, 4145 (1962).
- [55] Comunicazione privata di G. DALL'ASTA.
- [56] G. NATTA, G. DALL'ASTA e L. PORRI, *Makrom. Chemie* 81, 253 (1965).
- [57] G. NATTA, G. DALL'ASTA e G. MAZZANTI, *Angew. Chemie* 76, 765 (1964); *Internaz. Ediz.* 3, 723 (1964).