

## ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Fondazione Donegani

*Estratto dal Fascicolo "Cinetica chimica"**(II° Corso Estivo di Chimica - Varenna 7-22 agosto 1957)*

G. NATTA (\*)

POLIMERIZZAZIONE ANIONICA COORDINATA  
STEREOSPECIFICA

## INTRODUZIONE.

Prima di parlare degli aspetti cinetici della polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine ritengo possa essere utile richiamare alcuni concetti ed alcuni caratteri fondamentali riguardanti questo nuovo tipo di polimerizzazione.

Nei processi di polimerizzazione precedentemente noti, le unità monomeriche, qualora si tratti di olefine o di diolefine, si susseguono lungo ogni catena polimerica per lo più in modo disordinato ed a questo disordine va attribuita in particolare l'incapacità di questi polimeri di cristallizzare.

Prima del 1954 non si sapevano ottenere sinteticamente polimeri di idrocarburi a struttura completamente regolare.

La natura al contrario ci presenta esempi di macromolecole cristalline a struttura stericamente regolare: il caucciù naturale, la guttaperca, le proteine cristalline, la lana, la seta, la cellulosa, ed è la ripetizione regolare di unità ad eguale configurazione sterica, in generale cristallograficamente equivalente, che è la causa della cristallinità di questi prodotti naturali e delle loro proprietà tecnologiche.

Una cristallinità elevata in un polimero ottenuto a partire da un monomero  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  richiede una grande regolarità di struttura, in primo luogo una regolarità chimica, cioè la formazione di catene lineari testa-coda, senza ramificazioni e per conseguenza l'impiego di processi che non diano né trasferimento di catena né copolimeri tra il monomero ed i suoi bassi polimeri.

La risoluzione del problema è stata possibile solamente quando si è potuto disporre dei procedimenti di catalisi stereospecifica che, dal punto di vista chimico, danno luogo ad un andamento più regolare di quelli ottenuti mediante i processi di polimerizzazione fino ad ora noti.

L'interesse dei processi di polimerizzazione stereospecifica è quindi dovuto al fatto che essi permettono di ottenere, per poliaddizione, delle lunghe catene lineari costituite da sequenze di unità monomeriche aventi tutte la stessa configurazione sterica [1]. Le macromolecole che le contengono cristallizzano, contrariamente a quelle in cui le unità monomeriche, avendo delle configurazioni steriche differenti, sono disposte in maniera qualsiasi.

Dal punto di vista storico, può essere interessante conoscere l'evoluzione del pensiero che ha condotto alla scoperta in Italia di questa nuova classe

(\*) Istituto di Chimica industriale, Politecnico di Milano.

di macromolecole ed alla determinazione della loro struttura e contemporaneamente, in America ed in Europa, alla sintesi di polimeri di diolefine paragonabili a prodotti naturali.

A Francoforte durante una conferenza di Ziegler sui composti organo-metallici, rimasi colpito dai seguenti fatti: la possibilità di dimerizzare le olefine ottenendo un dimero puro (mentre in generale i processi di polimerizzazione cationica fornivano miscele di isomeri) e la possibilità di ottenere dei polimeri, a partire dall'etilene, aventi un peso molecolare di qualche migliaia, perfettamente lineari [2].

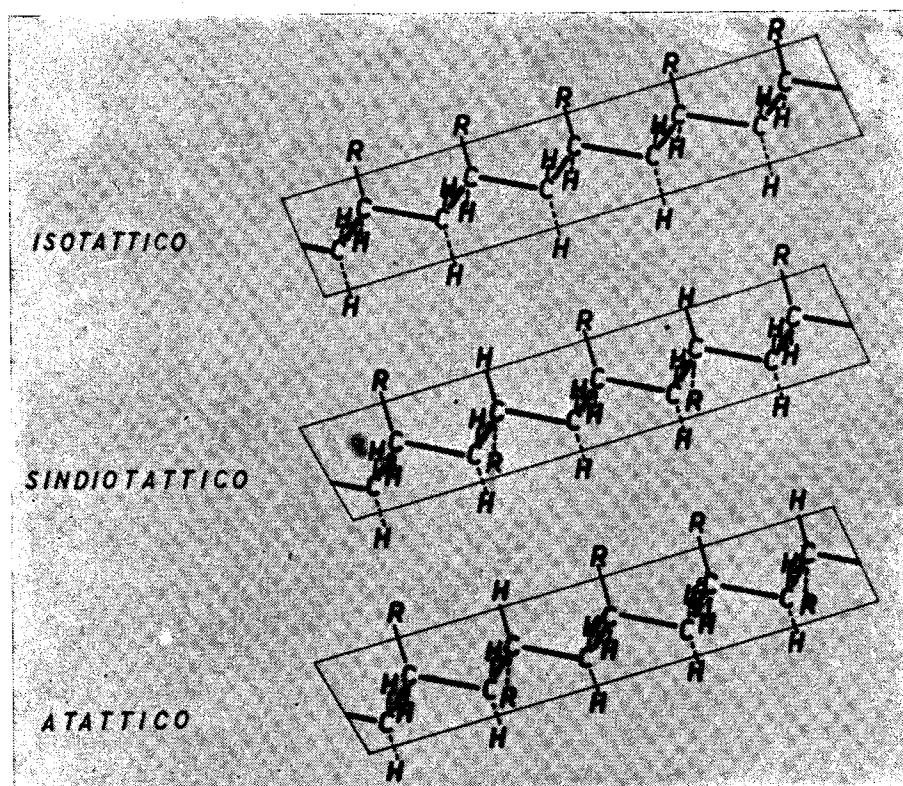


Fig. 1.

Ma è ben noto, che in generale i catalizzatori che polimerizzano l'etilene non polimerizzano le  $\alpha$ -olefine, o le polimerizzano molto male dando dei polimeri a basso peso molecolare. In effetti questo sembrava dover essere verificato anche per i catalizzatori di Ziegler che noi abbiamo esaminati in un primo tempo [3]. Malgrado ciò intraprendevano uno studio approfondito della polimerizzazione della  $\alpha$ -olefine.

Già i primi polimeri di  $\alpha$ -olefine che noi ottenevamo, presentavano allo stato grezzo una cristallinità ben evidente all'esame ai raggi X [4].

Le prime prove di frazionamento di polimeri grezzi per estrazione con solventi diversi fornirono una serie di risultati sorprendenti: la separazione di frazioni amorfe aventi un peso molecolare assai elevato (30-40.000) e di frazioni molto meno solubili aventi un peso molecolare più alto, anche se di

poco. Inoltre la temperatura di fusione di queste frazioni cristalline era elevatissima. Essendo noto che le proprietà dei polimeri variano in genere in una maniera continua con il peso molecolare, attribuii immediatamente la differenza di solubilità non alla differenza del peso molecolare, ma ad una differenza di struttura delle catene.

Ciò doveva essere poi confermato perché è stato poi possibile per depolimerizzazione (ed in seguito anche per sintesi diretta) ottenere dei polimeri cristallini poco solubili del propilene aventi un peso molecolare di sole poche migliaia e dei polimeri amorfi solubilissimi di peso molecolare 100.000.

Questa insolubilità fu subito attribuita alla cristallinità, dovuta a sua volta ad una regolarità della successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari: era necessario precisare questo tipo di regolarità.

Lo studio ai raggi X dei fili orientati sotto stiro dimostrava che ogni parte della catena dei polimeri cristallini di alcune  $\alpha$ -olefine, avente una lunghezza di 6,5 Å, conteneva tre unità monomeriche [4]. Il numero dispari di unità monomeriche faceva escludere una successione di unità monomeriche aventi configurazione opposta e si giungeva così alla conclusione che le unità monomeriche erano tutte eguali tra loro e possedevano quindi una configurazione sterica uguale.

Questi polimeri sono stati da noi chiamati « polimeri isotattici ».

Questa definizione è dovuta al fatto che, supposta stesa la catena polimerica in un piano, tutti i sostituenti R vengono a trovarsi da una stessa parte del piano (fig. 1).

In un secondo tempo abbiamo preparato dei polimeri nei quali, nella catena, sempre supposta stesa in un piano, i gruppi sostituenti si alternano regolarmente da una parte e dall'altra del piano. Ai polimeri aventi questa configurazione venne dato il nome di « sindiotattici » (fig. 1).

In effetti le catene di questi polimeri, ad eccezione del politene, non sono piane. Nel caso dei polimeri isotattici si hanno per esempio configurazioni ad elica simili a quelle riscontrate da Pauling e Corey nelle proteine cristalline (fig. 2) (fig. 3).

Postulata la regolarità della catena queste configurazioni ad elica sono facilmente giustificabili con l'applicazione di alcuni principî (primo tra tutti quello del massimo allontanamento dei legami), che sono stati esposti in una lezione tenuta a Varenna nel 1956 [5].

Tra i nostri polimeri e le proteine c'è tuttavia una differenza sostanziale: nelle proteine vi è una successione di unità monomeriche che sono già asimmetriche allo stato di monomero, mentre nelle poli- $\alpha$ -olefine gli atomi di carbonio asimmetrici contenuti nella catena non sono tali quando sono ancora nel monomero (fig. 4).

La natura ha seguito una via più sicura per la costruzione di polimeri cristallini che contengono delle unità monomeriche asimmetriche. Essa parte da  $\alpha$ -amminoacidi in genere tutti *levo*, e in questo caso, poiché l'orientazione relativa dei gruppi sostituenti è sempre la stessa, risulta che le unità

monomeriche devono essere tutte orientate nella stessa maniera. Ogni centro attivo del catalizzatore stereospecifico, nella polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine deve avere una funzione più delicata: esso deve creare, al momento della polimerizzazione, delle unità aventi la stessa configurazione di quella immediatamente precedente.

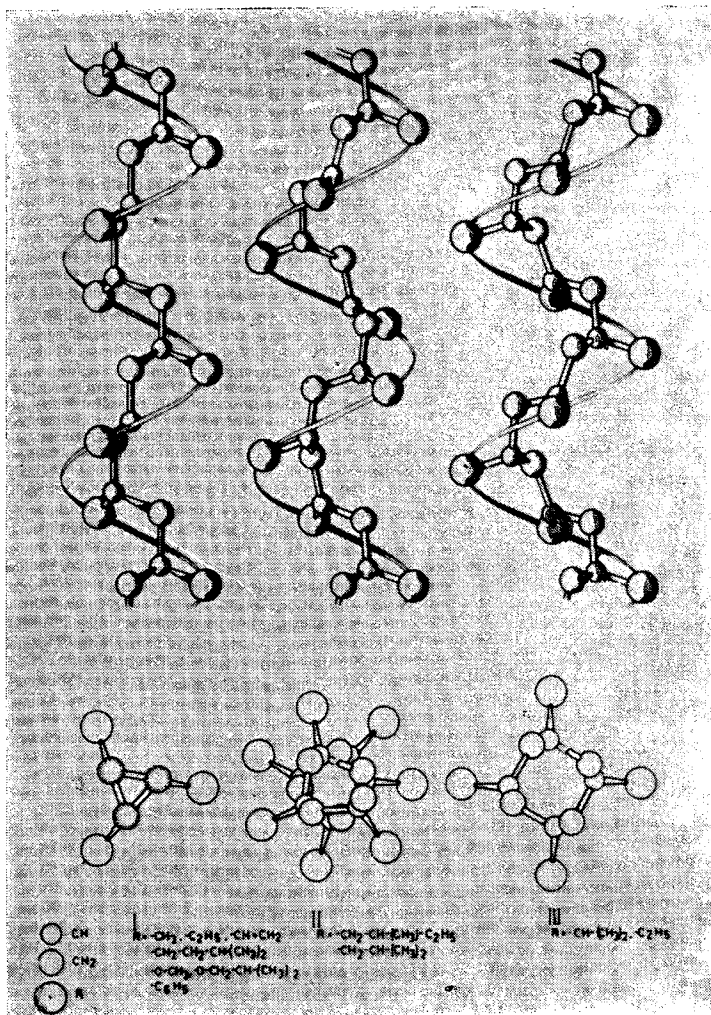


Fig. 2.

Prima di passare agli aspetti catalitici del problema vi riporterò un esempio tipico dei risultati che si possono ottenere con questi nuovi metodi di polimerizzazione.

È noto che le diolefine possono polimerizzare concatenandosi in modo diverso, con diverse strutture delle unità monomeriche, generalmente tutte presenti nello stesso polimero, qualora si operi con i procedimenti noti prima del 1954, che non erano stereospecifici. Solo in alcuni polimeri naturali le unità monomeriche presentano per la quasi totalità configurazioni stericamente eguali.

In natura per esempio si trova il poliisoprene con concatenamento 1-4 cis nella gomma naturale ed il poliisoprene con concatenamento 1,4 trans

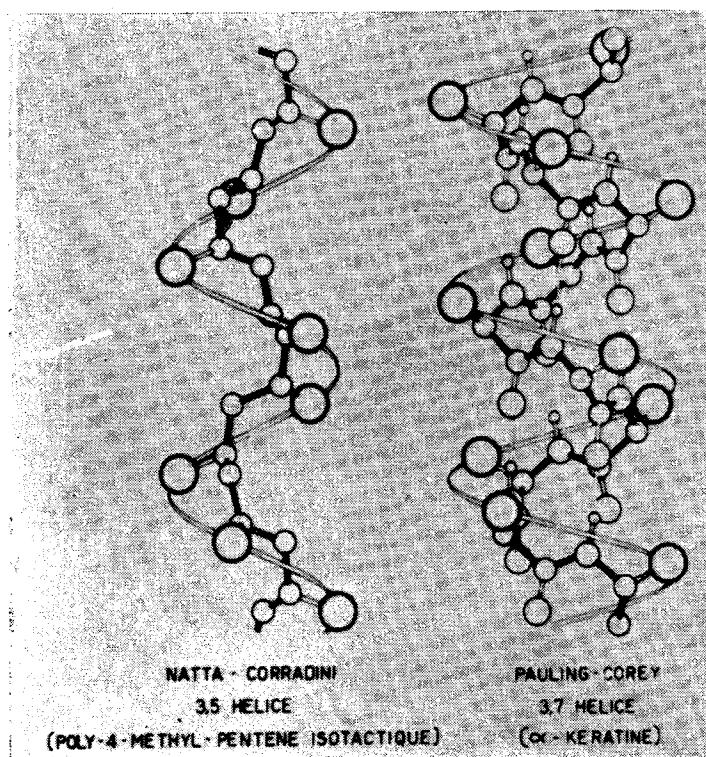


Fig. 3.

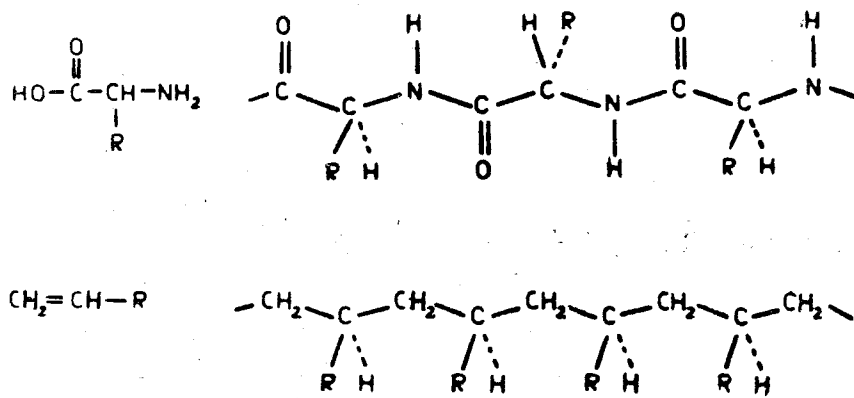
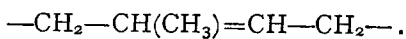
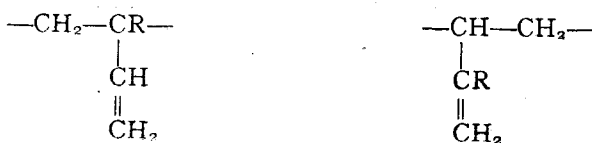


Fig. 4.

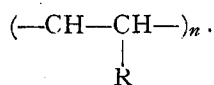
nella guttaperca, corrispondenti alle due possibili configurazioni cis e trans dell'unità monomerica



Ma l'isoprene e le altre diolefine possono concatenarsi in modo diverso, per esempio: 1-2, o 3-4



In entrambe queste unità monomeriche esistono atomi di carbonio terziari quindi ci si può aspettare nei corrispondenti polimeri gli stessi tipi di isomeria riscontrati nei polimeri delle  $\alpha$ -olefine:



I nuovi procedimenti di polimerizzazione stereospecifica hanno permesso infatti non solo di sintetizzare dei polimeri cristallini che corrispondono rispettivamente a due tipi di stereoisomeria geometrica, che sono presenti nel caucciù naturale e nella guttaperca [6, 7], ma anche di ottenere degli altri stereoisomeri, che non esistono affatto in natura, come i polimeri isotattici e sindiotattici derivati dal concatenamento 1-2 o 3-4 delle unità monomeriche [8].

#### PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE ANIONICA COORDINATA E STEREOSPECIFICITÀ. SISTEMI CATALITICI.

La produzione di polimeri a struttura stereounitaria è stata possibile solo recentemente con l'impiego di sistemi catalitici stereospecifici.

Diremo subito che, indipendentemente dalla loro stereospecificità, i catalizzatori che abbiamo impiegati rappresentano un tipo speciale di catalizzatori, poichè permettono di ottenere, in molti casi, polimeri aventi una costituzione chimica diversa da quelli precedentemente noti e questo anche nel caso dei polimeri delle  $\alpha$ -olefine non regolari e quindi amorfi (che abbiamo definiti atattici) che si possono ottenere con particolari sistemi catalitici della stessa famiglia di quelli stereospecifici. L'esame all'infrarosso [9] ha consentito infatti di dimostrare che questi nuovi polimeri delle  $\alpha$ -olefine presentano una regolarità di struttura superiore a quella presentata dai polimeri ottenuti con altri procedimenti, dovuta in particolare ad un concatenamento testa-coda più regolare. Sono caratterizzati da gruppi terminali vinilidenici ed il più delle volte, all'altra estremità, da gruppi terminali alchilici, quali ad es. quello normale saturo contenente lo stesso numero d'atomi di carbonio della  $\alpha$ -olefina normale polimerizzata.

Le poli  $\alpha$ -olefine a basso peso molecolare, aventi un gruppo terminale vinilidenico, ben difficilmente potrebbero copolimerizzare con le  $\alpha$ -olefine ed è questa una delle principali cause con altre, legate al meccanismo della polimerizzazione, della regolarità e dell'assenza di lunghe ramificazioni nelle catene.

I migliori sistemi catalitici che permettono la polimerizzazione stereospecifica delle  $\alpha$ -olefine sono costituiti da complessi, contenenti metalli aventi piccolo diametro ionico, ottenuti per reazione tra un composto metallorganico contenente un metallo molto elettropositivo, appartenente ad uno dei tre primi gruppi del sistema periodico, in generale al primo sottogruppo, e da un composto a valenza inferiore di un metallo di transizione pure molto elettropositivo.

I diversi sistemi catalitici si possono quindi differenziare tra di loro:  
 1° per il metallo contenuto nel metallo alchile (in generale Be, Li, Al, Zn);  
 2° per il gruppo organico del metallo alchile (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ecc.);  
 3° per il metallo di transizione (Ti, V, Cr, ecc.);  
 4° per il composto del metallo di transizione usato per la preparazione del catalizzatore e per la valenza nella quale si trova il metallo di transizione;  
 5° per il modo con cui i composti sopra indicati reagiscono tra di loro, per formare dei complessi insolubili contenenti almeno un metallo di transizione ed in cui sono coordinati gruppi alchilici.

Tutti questi fattori esplicano una certa influenza sul grado di stereospecificità e sulla attività del sistema catalitico; in particolare si osserva:

a) la capacità di dare complessi per i metalli del primo sottogruppo dei primi tre gruppi del sistema periodico dipende dal diametro ionico e precisamente forniscono complessi più facilmente i metalli aventi piccolo diametro (< 1 Å) Be, Al, Li, ecc. e non Na, K, Ca, Ba, ecc.;

b) il sistema catalitico è tanto più stereospecifico quanto più il diametro dello ione metallico è piccolo:

	diámetro ionico	% polimero isotattico
Be	0,21 Å	96
Al	0,57 Å	80-92
Zn	0,72 Å	30-60;

c) il carattere ionico del legame metallo alchile dipende dalla elettropositività del metallo (non forniscono catalizzatori i metalli in cui la elettro negatività secondo Pauling è inferiore a 1,7);

d) la natura del gruppo organico del composto metallorganico influisce sulla stabilità del complesso, nel senso che quelli di notevoli dimensioni (oltre il butile) danno complessi meno stabili, aventi attività ed in particolare stereospecificità minori;

e) il carattere elettropositivo dell'atomo del metallo coordinante è tanto maggiore quanto è minore la sua carica ionica. Per tali ragioni complessi contenenti legami metallorganici sono stabili soltanto per valori inferiori della valenza.

Si sono osservate in pratica, partendo da composti diversi di metalli di transizione, le seguenti serie crescenti di velocità di polimerizzazione:



e di stereospecificità:



I composti nei quali il metallo di transizione è ad una valenza elevata (TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>) vengono alchilati dal metallo alchile e quindi ridotti e solo allo stato ridotto forniscono una fase solida cataliticamente attiva nella polimerizzazione delle α-olefine. Il precipitato che si ottiene in questi

casi, a bassa temperatura, è chimicamente eterogeneo e, ai raggi X, mostra solo una debole cristallinità.

Invece i composti a valenza inferiore ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$ ) sono solidi ed insolubili negli idrocarburi e quando sono preparati in condizioni opportune sono cristallini e non vengono apparentemente ulteriormente ridotti dai composti metallorganici.

In ogni caso vediamo che nel sistema catalitico sono sempre presenti due metalli, ma trattandosi in generale di sistemi eterogenei lo studio del catalizzatore risulta complesso. Ricordiamo che queste osservazioni vanno limitate alle  $\alpha$ -olefine; sono stati infatti da noi preparati alcuni sistemi omogenei che consentono la polimerizzazione stereospecifica a polimeri a concatenamento 1-4 cis e 1-2 sindiotattico delle diolefine.

Le nostre ricerche sui catalizzatori solubili (attivi solo nella polimerizzazione dell'etilene e non in quella delle  $\alpha$ -olefine), ed in particolare su alcuni di essi che sono risultati cristallini, hanno tuttavia mostrato che essi sono costituiti da complessi ed i più attivi di essi contengono due metalli differenti [10, 11]. La costituzione chimica di questi complessi fa pensare che esistano legami a ponte tra gli atomi dei metalli differenti, di un tipo analogo a quelli che si trovano per esempio tra gli atomi dello stesso metallo nella molecola dimera dell'alluminio trimetile.

Da questi lavori risulta che in tutti i catalizzatori ottenuti a partire da Al-alchile, un legame Al-alchile è interessato nella polimerizzazione. Il legame Al-alchilico è più reattivo se l'Al-alchile è complessato con un composto di un metallo di transizione a bassa valenza molto elettropositivo.

Tutto questo ci fa ritenere che i procedimenti più selettivi di polimerizzazione stereospecifica agiscono con un meccanismo ben diverso da quelli dei procedimenti più noti ed in particolare da quelli caratterizzati da un meccanismo a radicali liberi.

Sin dai primi lavori [9] [12] avevamo attribuito ai nuovi processi di polimerizzazione un meccanismo di tipo anionico. Friedlander, al contrario, pensava ad un meccanismo radicalico [13], sotto certi aspetti simile a quello che aveva proposto Morton per la polimerizzazione alfinica del butadiene [14].

Overberger e Price [15] avevano messo in evidenza l'esistenza di complessi intermedi di coordinazione contenenti il catalizzatore ed il monomero. Riteniamo che la differenza tra i meccanismi anionici più classici e quello che noi attribuiamo ai nostri processi è dovuto ai particolari legami di coordinazione contenuti nel catalizzatore che noi abbiamo impiegato, e pertanto abbiamo definita questa catalisi « catalisi anionica coordinata ».

Gli argomenti a favore dell'ipotesi di una catalisi anionica coordinata sono i seguenti:

- a) la natura dei gruppi terminali contenuti nelle macromolecole [9];
- b) i catalizzatori più attivi contengono almeno due metalli ambedue molto elettropositivi;



c) i complessi più attivi sono quelli che contengono degli ioni metallici che generano localmente dei campi elettrici più intensi e che hanno un raggio ionico molto piccolo. Il berillio (raggio ionico 0,21 Å), l'alluminio (0,57 Å) e tra i monovalenti, il litio (0,7 Å) danno infatti dei composti metalloalchilici capaci di fornire dei catalizzatori aventi una attività molto elevata;

d) le soluzioni dei composti metalloalchilici (quali l'alluminio trietile) e alcuni dei loro complessi solubili con dei metalli di transizioni, cataliticamente attivi, presentano una conducibilità elettrica di tipo ionico;

e) la reattività dei monomeri in questa catalisi segue un ordine inverso a quello della reattività nella catalisi cationica;

f) la reazione di terminazione della catena dà luogo in genere ad un legame vinilidenico, per trasferimento di un atomo di idrogeno dal gruppo -CHR-. Questo trasferimento è tanto più facile quanto più il gruppo R tende a dare degli elettroni e si deve dunque ammettere che si tratti del trasferimento di uno ione idruro;

g) l'impiego di alcune sostanze note per la loro capacità di captare i radicali liberi (per esempio impiegando cumene o isoottano, ecc. come solventi) non abbassa affatto il peso molecolare del polimero, contrariamente a quello che si verifica nel caso delle polimerizzazioni iniziate da radicali.

L'aggiunzione di una molecola di monomero al composto organometallico può essere considerata come una reazione ionica con rottura eterolitica del legame metallo-carbonio, paragonabile all'aggiunzione degli alogeni ad una olefina. Questa addizione ha bisogno di un intorno polare che è facilitato, in assenza di solventi polari, da una superficie polare. Un aumento d'attività catalitica attribuibile ad un intorno polare è stato in realtà osservato aggiungendo, ai sistemi catalitici, dei cristalli aventi dei reticoli a strati costituiti da ioni, ed aventi una polarità differente.

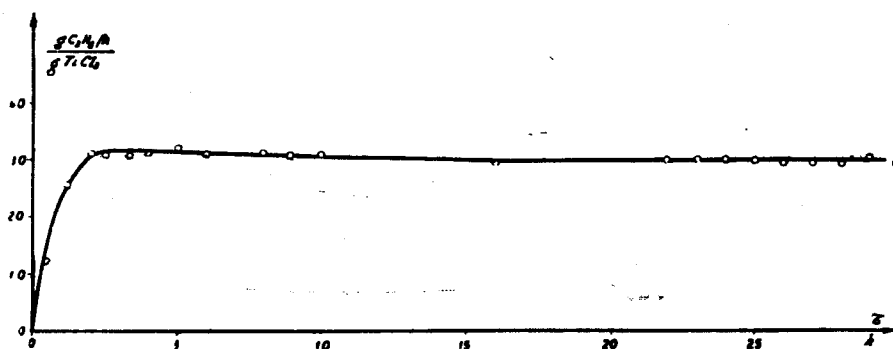


Fig. 5.

Lo studio cinetico della polimerizzazione del propilene è in accordo con questa ipotesi di catalisi anionica coordinata [16] [17] ed infatti:

la reazione di polimerizzazione presenta una velocità praticamente costante nel tempo, quando si impiegano catalizzatori stabilizzati (fig. 5). Il componente cristallino del catalizzatore non si consuma affatto, contrariamente a tutti gli iniziatori che forniscono dei radicali;

il peso molecolare diminuisce quando la concentrazione dell'alluminio alchile aumenta, e ciò può essere attribuito ad un trasferimento di natura ionica.

#### CARATTERISTICHE DELLA CATALISI ANIONICA COORDINATA.

Uno dei caratteri più significativi della catalisi anionica è la grande instabilità del carbanione, che si osserva quando quest'ultimo è coordinato in complessi contenenti degli elementi di transizione molto elettropositivi. I carbanioni sono in realtà stabili solo in assenza di protoni, che li trasformerebbero in gruppi alchilici più stabili, e in assenza di gruppi nucleofili, capaci di formare degli anioni più stabili del carbanione, oppure capaci di coordinarsi in modo stabile nei complessi organometallici contenenti un metallo molto elettropositivo come atomo coordinante.

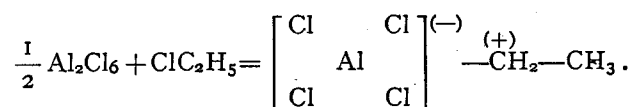
Mentre la catalisi cationica è favorita da solventi polari questo non può essere verificato altrettanto facilmente per la catalisi anionica coordinata. La causa è dovuta al fatto che nella catalisi anionica, in presenza di composti organometallici di metalli di transizione molto elettropositivi, è impossibile operare con i solventi polari più noti, poiché questi distruggono il composto organometallico e l'attività del catalizzatore.

D'altra parte il fatto che nella catalisi anionica coordinata i catalizzatori solubili siano molto meno attivi e stereospecifici dei catalizzatori eterogenei, ci fa ritenere che, nel caso della catalisi eterogenea, l'intorno polare necessario alle reazioni di tipo eterolitico, come l'addizione di un monomero nella catalisi anionica, è dato dalle superfici polari.

Questo effetto è particolarmente evidente nel caso di reticoli a strati aventi una polarità differente come quella che si osserva nel caso di composti del tipo  $AB_2$  ed  $AB_3$  (aventi una struttura simile a quella rappresentata nella fig. 6), allorché il diametro del catione A è piccolo. In questi casi, le forti azioni elettrostatiche, dovute alla forte carica ed al piccolo diametro del catione, causano una stretta coordinazione degli ioni negativi al catione coordinante.

I catalizzatori più attivi nella catalisi anionica, come nella cationica, sono caratterizzati dal fatto che lo ione carbonio (sia cationico che anionico) è stabilizzato dalla presenza del complesso di coordinazione. Nel caso della catalisi cationica coordinata, non è lo ione carbonio, ma lo ione con cui questo ultimo era combinato, che si coordina in un complesso; nel caso della catalisi anionica coordinata, al contrario, è veramente il carbanione che è coordinato. Questa differenza permette di interpretare, come vedremo, il comportamento differente dal punto di vista della stereospecificità di taluni catalizzatori anionici.

In un catalizzatore cationico, come quello che si forma ad esempio a partire da  $Al_2Cl_6$  in presenza di un cloruro alchilico, si ha un complesso del tipo  $(AlCl_4)^- R^+$ :



Il cloro dell'alogenuro di alluminio che partecipa alla formazione del complesso entra in un anione  $(AlCl_4)^-$  simmetrico, e di conseguenza il carattere cationico del carbonio aumenta.

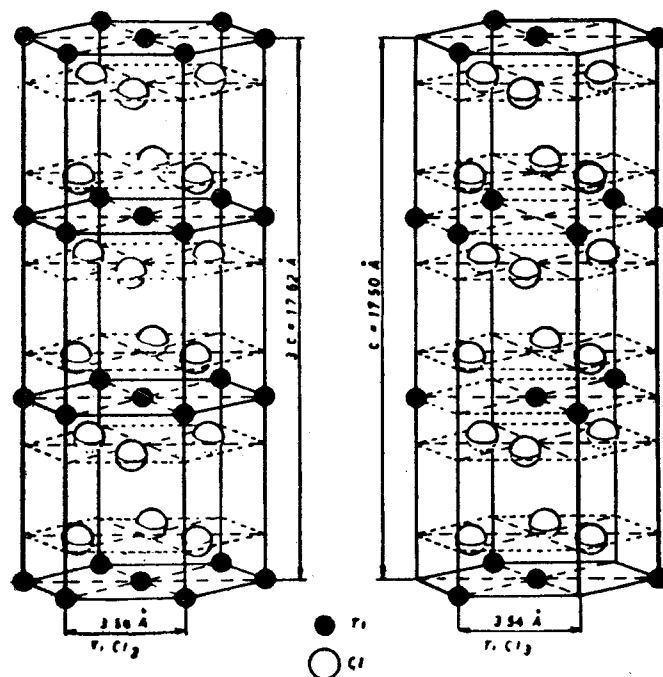


Fig. 6.

Il cloro che era legato al cloruro alchilico perde la sua identità e si può ammettere che uno ione di grande diametro  $(AlCl_4)^-$  si opponga al carbocatione. In ciò è il motivo dell'assenza di stereospecificità della catalisi cationica con catalizzatori a base di cloruro di alluminio.

Al contrario nel caso della catalisi anionica coordinata, per esempio con dei complessi Ti-Al, il carbonio anionico, che faceva parte di un composto

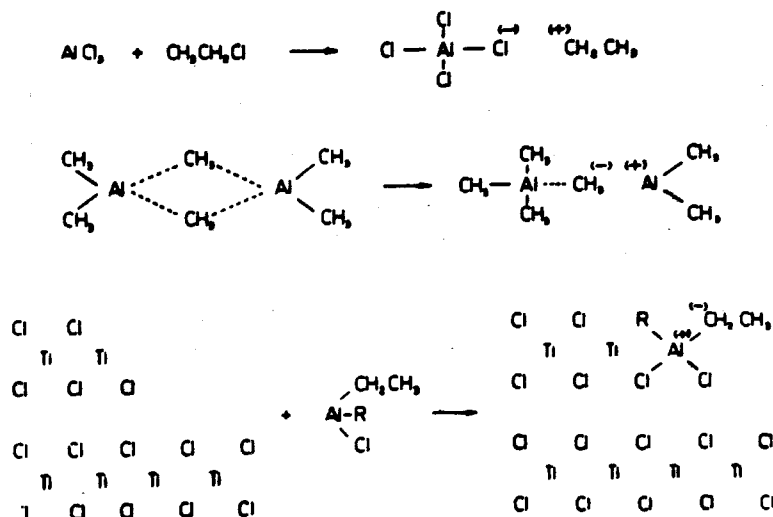


Fig. 7.

metalloalchilico, si coordina in un complesso in cui il carattere elettropositivo del metallo di transizione stabilizza il carbanione (fig. 7) (fig. 8).

La formazione di legami tra due metalli, la coordinazione preferenziale degli ioni di un tipo determinato nel legame a ponte e le asimmetrie del complesso bimetallico, quando i due metalli sono differenti, possono determinare una posizione definita del carbanione in taluni complessi. Si può vedere in ciò una delle ragioni della stereospecificità più elevata della catalisi anionica coordinata e del fatto che nella polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine i catalizzatori più attivi sono dati solo dai complessi asimmetrici bimetallici, contenenti due metalli differenti.

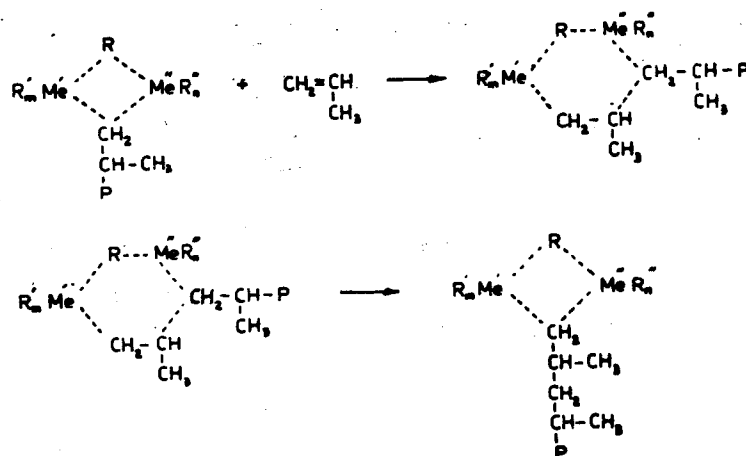


Fig. 8.

Si può ora fare un parallelismo con la catalisi cationica che, come già si è osservato, non è generalmente stereospecifica. Il solo caso conosciuto di catalisi cationica che presenta una certa stereospecificità, e solo a bassa temperatura, è quello della polimerizzazione degli eteri vinilici che è stata descritta da Schildknecht [18, 19], che rappresenta anche il primo caso conosciuto di polimerizzazione stereospecifica di un monomero vinilico. È importante osservare che questo catalizzatore, che contiene probabilmente il complesso  $F^3BOR^-$ , possiede non solo un atomo di boro coordinante avente un piccolo raggio ionico (0,3 Å), ma degli atomi di fluoro e di ossigeno che tra gli ioni negativi, sono quelli che presentano il raggio più piccolo:

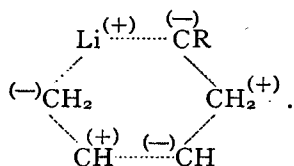
Ione	Raggio ionico
$B^{+++}$	0,30 Å
$O^{--}$	1,31 Å
$F^-$	1,36 Å
$Cl^-$	1,81 Å

Nell'eterato e nell'idrato del fluoruro di boro, facenti parte di una fase solida a bassa temperatura, si può pensare che lo ione ossigeno, al quale è fissata la catena in accrescimento, abbia una posizione geometricamente de-

finita e questo può spiegare la sua stereospecificità; il che non può verificarsi invece in presenza di anioni complessi simmetrici, quali il  $(\text{AlCl}_4)^-$ .

#### STEREOSPECIFICITÀ NELLA POLIMERIZZAZIONE DELLE DIOLEFINE.

Nel caso della catalisi stereospecifica delle diolefine il problema assume aspetti diversi a causa dei diversi tipi di possibile stereoisomeria, geometrica ed ottica, ed a causa della maggiore reattività delle diolefine. Conviene osservare che nel caso della polimerizzazione stereospecifica dell'isoprene a polimero 1-4 cis non è necessario avere un complesso contenente due metalli diversi come catalizzatori. È sufficiente che il legame organometallico corrisponda ad un catione di diametro molto piccolo, come il litio, che forma un campo elettrico intenso e che può esercitare un'azione coordinatrice, ad es. sul butadiene, del tipo:



La piccola distanza Li—C favorisce la formazione 1-4 cis soprattutto nel caso dell'isoprene, in cui il gruppo  $-\text{CH}_3$  esercita un effetto di induttanza differenziando i due gruppi metilenici terminali, mentre per azione sterica l'addizione 1-2 è impedita. La polimerizzazione delle diolefine in alti polimeri è possibile anche in fase omogenea e non solo per addizione 1-4 cis, ma anche per addizione 1-2 (o 3-4).

La stereoisomeria 1-4 trans sembra favorita dalla presenza di reticoli a strati aventi carica differente. È probabile, in questi casi, che i doppi legami delle diolefine siano tutti e due chemiadsorbiti.

L'impiego di complessi di metalli di transizione contenenti ossigeno, ad esempio contenenti alcoolati o carbonili, o di complessi polidentati (per esempio cromoacetilacetato), favorisce invece il concatenamento 3-4. Ciò è certamente dovuto al fatto che i gruppi ossigenati sono fortemente coordinati al metallo di transizione. Questi catalizzatori solubili negli idrocarburi sono dei catalizzatori che non polimerizzano in generale le  $\alpha$ -olefine. Essi possono fornire, nel caso delle diolefine, dei polimeri atattici o isotattici o sindiotattici.

Noi abbiamo osservato che i complessi poco ridotti, contenenti molti atomi di ossigeno coordinati al metallo di transizione, fornivano dei polimeri sindiotattici. Nel caso, al contrario, di complessi molto ridotti, nei quali probabilmente anche il numero d'atomi di ossigeno coordinati al metallo di transizione è ridotto, si ha il polimero isotattico delle polidiolefine. Nel caso della polimerizzazione stereospecifica 1-2 delle diolefine, la presenza di un reticolo solido non appare affatto necessaria per la stereospecificità: è sufficiente la presenza di un complesso avente dimensioni considerevoli, simile a quello

che si ottiene per reazioni di acetil-acetonati o di composti carbonilici del metallo di transizione molto elettropositivo, con l' $\text{AlR}_3$ . La capacità dell' $\text{AlR}_3$  di coordinarsi con il doppietto di elettroni dell'atomo di ossigeno permette alla reazione tra acetil-acetonati e Al-alchile di assorbire un numero elevato di molecole di Al-alchile con formazione di uno ione complesso avente grandi dimensioni.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, «Atti Accad. Lincei», (8) 4, 61 (1955); «J. Polymer Science», 16, 143 (1955); G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, «J. Am. Chem. Soc.», 77, 1708 (1955); G. NATTA, «La Chimica e l'Industria», 37, 888 (1955); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, «La Chimica e l'Industria», 37, 927 (1955).
- [2] K. ZIEGLER, «Brennstoff Chem.», 33, 193 (1952).
- [3] K. ZIEGLER, Brev. belga 533.362, Priorità tedesca, 16 novembre 1953.
- [4] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, Brev. It. 535.712, 8 giugno 1954; Brev. It. 537.425, 27 luglio 1954.
- [5] G. NATTA, Lezione tenuta a Varenna durante il I Corso Estivo di Chimica (1956).
- [6] G. NATTA, L. PORRI, G. MAZZANTI, Brev. It. 536.631, 12 marzo 1955; G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, «Rend. Accad. Lincei» (8), 20, 728 (1956); G. NATTA, P. CORRADINI, «Angew. Chemie», 68, 615 (1956).
- [7] F. W. STAVELY e coll., «Ind. Eng. Chem.», 48, 778 (1956); S. R. HORNE e coll., «Ind. Eng. Chem.», 48, 788 (1956).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, «Rend. Accad. Lincei» (8), 19, 229 (1955); G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, «Rend. Accad. Lincei» (8), 20, 560 (1956).
- [9] G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, «La Chimica e l'Industria», 38, 19 (1954).
- [10] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA, M. PERALDO, «La Chimica e l'Industria», 39, 19 (1957).
- [11] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, «J. Am. Chem. Soc.», 79 (1957).
- [12] G. NATTA, «La Chimica e l'Industria», 38, 751 (1956).
- [13] A. N. FRIEDLANDER, Fell Meeting, 1956, American Chemical Soc. Atlantic City, N. J.
- [14] A. A. MORTON, J. Am. Chem. Soc., 72, 3875 (1950).
- [15] C. C. PRICE, M. OSGAN, «J. Am. Chem. Soc.», 78, 4787 (1956).
- [16] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Angew. Chemie», 69, 213 (1957).
- [17] G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, «Makrom. Chemie», 24, 258 (1957).
- [18] C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT, A. O. ZOISS, «Ind. Eng. Chem.», 40, 2104 (1948).
- [19] G. NATTA, I. BASSI, P. CORRADINI, «Makrom. Chemie», 18-19, 455 (1955).