

455
461

455

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLX

1963

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXIV, 1° sem., fasc. 5 - Maggio 1963



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1963

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXXIV, fasc. 5. - Maggio 1963

Chimica macromolecolare. — *Sintesi asimmetrica autocatalitica di polimeri otticamente attivi del benzofurano*^(*). Nota di GIULIO NATTA, GIANCARLO BRESSAN e MARIO FARINA, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

Come risulta da precedenti lavori [1-3] la sintesi asimmetrica di polimeri otticamente attivi, partendo da monomeri che non contengono centri di asimmetria ottica è stata realizzata nel nostro Istituto con diversi tipi di monomeri.

Particolare interesse presenta la sintesi di polibenzofurani otticamente attivi, ottenuta con l'impiego di catalizzatori di polimerizzazione agenti con meccanismo cationico, complessati con basi di Lewis otticamente attive. L'azione della base di Lewis è veramente catalitica in quanto essa non viene consumata nel processo di polimerizzazione e non si trova legata alla catena polimerica, a differenza di quanto si era trovato in certe polimerizzazioni asimmetriche realizzate con catalizzatori metallorganici contenenti gruppi alchilici otticamente attivi, che in certi casi sono stati ritrovati come gruppi terminali nel polimero [1].

Già nelle prime polimerizzazioni del benzofurano 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, ma non se ne erano discusse le cause. Questi risultati sono stati successivamente confermati in una serie di prove raccolte nella Tabella I, in cui il significato dei simboli è analogo a quello usato in un precedente lavoro [4]: $[\alpha]$ è il potere rotatorio specifico, misurato alla luce del sodio; w rappresenta la quantità in grammi di polimero ottenuto per mmole di fenil alanina; $\Delta w[\alpha]/\Delta w$ rappresenta il valore medio della attività ottica del polimero formatosi fra due prelievi successivi.

Dalla Tabella I si rileva come il polimero formato all'inizio presenta una attività ottica piuttosto bassa, mentre quello formatosi successivamente presenta valori molto superiori (talvolta anche più che doppi), cosicché la miscela di macromolecole risultante nel corso della polimerizzazione tende a raggiungere dopo un certo tempo un valore massimo di $[\alpha]$.

Una diminuzione dell'attività ottica specifica si verifica se si prolunga ulteriormente la polimerizzazione: essa può essere attribuita ad una alterazione del sistema catalitico provocata dalle reazioni di terminazione. Il catalizzatore che si riforma dopo i processi di terminazione di catena fornisce polimeri a più basso peso molecolare ed esenti da attività ottica.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, Centro di Chimica macromolecolare del C.N.R. sezione I e presso i Laboratori della Divisione Petrolchimica della Società Montecatini.

(**) Nella seduta dell'11 maggio 1963.

TABELLA I.

*Polimerizzazione asimmetrica del benzofurano in toluolo a -75°C .
Catalizzatore $\text{AlCl}_3-(+)\beta$ fenilalanina.*

PROVA	w	$[\alpha]$	$w [\alpha]$	$\Delta w [\alpha]/\Delta w$	$[\eta] \cdot 100 \text{ cc/g}$
A	1,48	31,0	46	75 88 43 ~ 0	0,85
	2,30	46,7	107		0,98
	2,72	52,7	143		1,05
	3,07	51,6	158		1,05
	4,24	38,0	161		0,98
B	1,22	50,2	61	86	0,40
	4,60	76,3	351		0,57
C	0,68	51,5	35	77	0,87
	2,30	69,3	160		1,17

La prova A è stata effettuata aggiungendo tutto il monomero all'inizio della polimerizzazione. Concentrazioni iniziali: fenilalanina 2,1 mmoli/l, benzofurano 125 mmoli/l.

La prova B e C sono state effettuate aggiungendo il monomero a gocce durante la polimerizzazione. Concentrazioni iniziali di fenilalanina: B 5,6 mmoli/l; C 5,0 mmoli/l.

Ciò è stato confermato dalla relazione fra la variazione del peso molecolare e dell'attività ottica nei polimeri ottenuti dopo lunghi tempi di polimerizzazione [4].

I risultati delle prove eseguite nelle condizioni riportate nella Tabella I potrebbero venir interpretati distinguendo tre fasi diverse successive. La prima porta alla formazione di un polimero di basso peso molecolare ed a bassa attività ottica; la seconda è caratterizzata da un aumento di peso molecolare e di attività ottica; nella terza si ha formazione di nuove catene polimeriche raceme e a basso peso molecolare.

Poiché il fenomeno osservato nella seconda fase della polimerizzazione poteva essere interpretato come un fenomeno di autocatalisi, si è ritenuto utile approfondirne lo studio dato l'interesse che una sintesi asimmetrica autocatalitica può presentare per le sue possibili analogie con i processi naturali legati alla sintesi di composti otticamente attivi ed eventualmente anche all'origine dell'attività ottica nella materia vivente. Infatti una sintesi asimmetrica autocatalitica potrebbe giustificare la formazione con alte rese di sostanze otticamente attive in seguito ad un evento casuale che avesse portato alla formazione di poche molecole aventi la stessa configurazione sterica.

In successive ricerche di cui riferiamo in questa nota i risultati, si è cercato di chiarire il meccanismo dell'azione autocatalitica del polimero preformato sull'attività ottica di quella formatasi successivamente, giungendo ad una interpretazione che, pur differendo da alcune nostre previsioni, non manca di presentare un certo interesse.

Numerose prove sono state da noi effettuate operando in condizioni che differiscono fra loro soltanto per l'assenza o la presenza di polimero preformato e per il suo segno ottico [5].

Queste prove sono diverse da quelle della Tabella I perché il polimero inizialmente introdotto non è costituito da catene in accrescimento, ma da polimero preparato in una prova separata di polimerizzazione e depurato dal catalizzatore.

Cionondimeno si osserva un fenomeno analogo a quello riportato in Tabella I, in quanto la presenza di polibenzofurano, comunque ottenuto, provoca la formazione di nuovo polimero avente elevata attività ottica.

Dai dati riportati nella Tabella II, in cui gli indici i, t, f si riferiscono rispettivamente al polimero introdotto inizialmente, al polimero totale e al polimero formatosi nel corso della reazione, si può osservare che l'effetto autocatalitico non dipende né dal segno, né dal valore dell'attività ottica del polimero preesistente: il polimero che si forma presenta un segno ottico che dipende solo da quello dell'iniziatore asimmetrico usato (in particolare un segno uguale a quello della fenilalanina), mentre il valore di $[\alpha]_f$ è assai elevato già a basse conversioni ed è sostanzialmente lo stesso nei molti casi esaminati.

TABELLA II.

*Polimerizzazione asimmetrica del benzofurano in toluolo a — 75° C.
Catalizzatore AlCl_3 -(+) β fenil alanina.*

PROVA	w_i	$[\alpha]_i$	$w_i [\alpha]_i$	w_t	$[\alpha]_t$	$w_t [\alpha]_t$	$[\alpha]_f$	$\frac{\Delta w_t [\alpha]_t}{\Delta w_i}$
D	0,31	+ 75,3	23,4	0,627 0,893	+ 79,5 + 83	49,5 74,2	+ 83,5 + 87	+ 92
E	0,415	— 76,3	— 31,7	0,720 0,895	— 10,1 + 4,5	— 7,27 + 4,0	+ 81 + 74,5	
F	0,386	o	o	0,637	+ 35	22,2	+ 87,5	
G	o	—	—	1,11 1,42	+ 59,5 + 65	66,2 92,5	+ 59,2 + 65	+ 86

Le prove D, E, F e G sono state effettuate aggiungendo il monomero a gocce durante la polimerizzazione.

La prova G è stata effettuata senza aggiunta di polimero preformato.

Nelle prove D, E ed F è stata aggiunta all'inizio una quantità w_i di polibenzofurano avente attività ottica $[\alpha]_i$.

Il fenomeno è mostrato chiaramente nella fig. 1, in cui la derivata della funzione $[\alpha]_t w_t$ e cioè $l'[\alpha]_f$ istantanea, è rappresentata dalla tangente delle curve riportate.

La curva G si riferisce ad una prova di confronto effettuata in assenza di polimero preformato: essa presenta un andamento assai simile alle altre. Infatti si può ammettere che dopo un tratto iniziale con formazione di polimero a bassa o nulla attività ottica, si abbia la successiva formazione di polimero ad alto potere rotatorio.

La costanza dei valori di $[\alpha]_f$, ottenuti in numerose prove, e che si aggirano fra 75 e 90° , fa supporre che questi siano i valori limiti dell'attività ottica del polibenzofurano ottenibili col sistema catalitico da noi usato, e

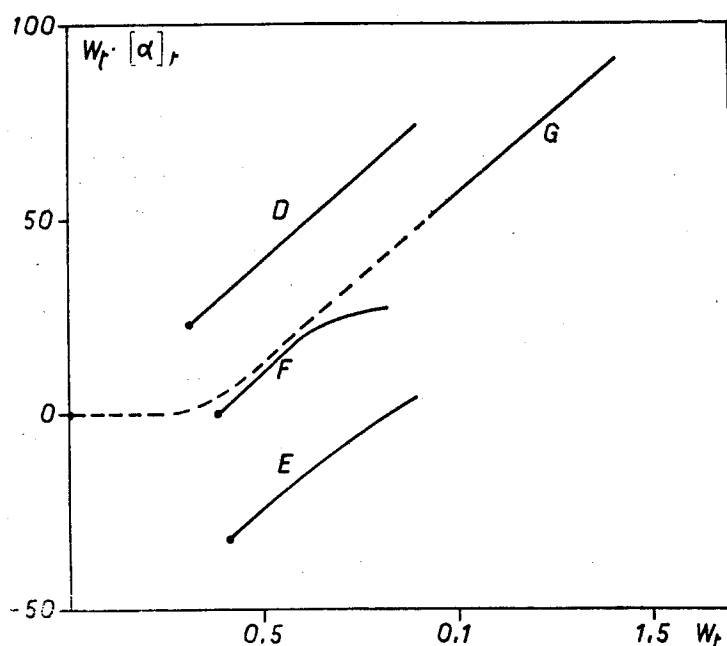


Fig. 1. - Variazione di $[\alpha]_t w_t$ in funzione di w_t .

Curve D, E ed F: polimerizzazioni effettuate in presenza di polimero preformato, rispettivamente di segno positivo, negativo e racemo. Curva G: prova di confronto in assenza di polimero preformato.

non si può escludere l'ipotesi, per altro non provata finora in altra via, che rappresentino o si avvicinino all'attività ottica massima del polibenzofurano.

Anche se i fatti osservati non rappresentano il puro fenomeno della induzione asimmetrica, si può comunque attribuire al polimero una effettiva azione autocatalitica, nel senso che esso esalta l'azione stericamente specifica della fenil alanina, pur dipendendo solo da questa il segno dell'attività ottica del polimero successivamente formatosi.

Dall'esame dei risultati fin qui ottenuti, si può dire che il fenomeno autocatalitico presente non sarebbe perciò da ascrivere ad un effetto sterico diretto, ma ad un effetto chimico, dovuto cioè alla presenza del polimero in soluzione, indipendentemente dal suo segno. Una spiegazione plausibile di questo fenomeno può risiedere nel fatto che, a causa della presenza di atomi di ossigeno eteri, il polibenzofurano si comporta come base di Lewis nei confronti del

tricloruro di alluminio e quindi può fissare delle molecole non legate o debolmente legate alla fenilalanina.

L'ipotesi di una modifica quantitativa dei componenti del sistema catalitico effettivo, operata dal polibenzofurano trova un altro sostegno nelle notevoli diversità della velocità di polimerizzazione fra le prove compiute in presenza di polimero preformato e le prove di confronto: in queste ultime la velocità globale è molto più elevata rispetto alle prime.

Si può perciò pensare che il sistema catalitico normalmente usato, avente un rapporto molare alluminio-fenil alanina prossimo a 3, contenga una parte del tricloruro di alluminio più labilmente legato, o addirittura libero ed in equilibrio con quello complessato. Tale cloruro di alluminio non agirebbe come catalizzatore asimmetrico di polimerizzazione, ma la sua attività a dare polimero racemo verrebbe limitata all'atto della sua complessazione col polimero formatosi.

Ulteriori ricerche sono in corso allo scopo di chiarire la natura del complesso o dei complessi contenuti nel sistema catalitico che determinano l'attività catalitica nella polimerizzazione e la resa della sintesi asimmetrica.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI e M. PERALDO, « *Chimica e Industria* », **42**, 1363 (1960);
G. NATTA, M. FARINA e M. DONATI, « *Makromol. Chemie* », **43**, 251 (1961).
- [2] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO e G. BRESSAN, « *Chimica e Industria* », **43**, 161 (1961);
« *Makromol. Chemie* », **43**, 68 (1961).
- [3] G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO e G. LUGLI, « *Chimica e Industria* », **43**, 529 (1961).
- [4] M. FARINA e G. BRESSAN, « *Makromol. Chemie* », **61**, 79 (1963).
- [5] Le prove sperimentali sono state condotte in modo sostanzialmente analogo a quanto descritto nella citazione [4].