

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE, LETTERE E ARTI IN NAPOLI

RENDICONTO  
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE  
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XLIX/1 — ANNO CXXI

(1982)



LIGUORI EDITORE



RENDICONTO  
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE  
FISICHE E MATEMATICHE



SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE, LETTERE E ARTI IN NAPOLI

RENDICONTO  
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE  
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XLIX / 1 — ANNO CXXI

*(1982)*



LIGUORI EDITORE

Publicato da Liguori Editore

Publicato da Liguori Editore  
via Mezzocannone 19, 80134 Napoli

© Società Nazionale di Scienze, Lettere e Arti in Napoli, 1983

Prima edizione italiana Febbraio 1983

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

1988 1987 1986 1985 1984 1983

*Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno  
dell'ultima ristampa*

I diritti di traduzione, di riproduzione e di adattamento totale  
o parziale e con qualsiasi mezzo (compresi microfilm, microfiches  
e riproduzioni fotostatiche) sono riservati per tutti i Paesi.

Printed in Italy, Liguori Editore, Napoli

ISBN 88 - 207 - 1217 - 2

I N D I C E

A. Di Concilio, G. Di Maio, A. Russo - Su alcune topologie degli spazi di funzioni, con particolare riguardo alla topologia di Whitney .....	Pag.	9
P. Monaco, M. Belardini, L. Previtiera - Polyprenols from the Leaves of <u>Quercus Ilex</u> Infected by <u>Microsphaera Alphitoides</u> .....	"	17
S. Ossicini - Su una classe di disequazioni variazionali del primo ordine .....	"	23
P. Amendola - Polimerizzazione del 3-Metil, 1-Pentene: Enantiospecificità e diastereospecificità .....	"	37
T. Bruno, G. Montagnaro - Su un problema di frontiera mobile in cui il fronte è una linea di discontinuità .....	"	51
R. Cioffi, V. Sabatelli, G.L. Valenti - Studio sull'influenza del solfato di alluminio sulla presa e l'indurimento del cemento pozzolanico .....	"	73
R. Cioffi, V. Sabatelli, G.L. Valenti - Influenza dei carbonati alcalini sul comportamento idraulico di cementi d'altoforno .....	"	79
D. Senato - Blocking Sets di indice tre .....	"	89
R. Aquino, R. Cerri, G. Cordella, P. Moricca, F. Senatore - Fatty Acids and Sterols of some Basidiomycetes..	"	97
M. Belardini, R. Lanzetta - A Facile Synthesis of Den-drolasin .....	"	103
L. Di Fiore, S. Freni - Ancora sulle gassmanniane contenute in una gassmanniana assegnata .....	"	107
G. Parisi, P. Santoro - Tipizzazione fenotipica della transferrina serica umana (nota preliminare) .....	"	119



SU ALCUNE TOPOLOGIE DEGLI SPAZI DI FUNZIONI, CON PARTICOLARE  
RIGUARDO ALLA TOPOLOGIA DI WHITNEY

(In memoria del Prof. Vittorio Dalla Volta)

Nota di Anna Di Concilio<sup>1</sup>, Giuseppe Di Maio<sup>1</sup>, Assunta Russo<sup>1</sup>,

Presentata dal Socio Ordinario Prof. Alfredo Franchetta

Adunanza del 3/4/1982

Abstract

The main purpose of this paper is to investigate the properties of the Whitney topology on function spaces.

Introduzione

Siano  $X$  e  $Y$  spazi topologici; nell'insieme  $Y^X$  delle funzioni continue da  $X$  a  $Y$  si possono introdurre diverse topologie (cfr. [1], [3], [4], [7], [8], [10]).

Ricordiamo che la topologia compatta-aperta su  $Y^X$ , che nel seguito sarà denotata con  $k$ , si introduce assumendo come aperti sottobasici gli insiemi del tipo  $(K,A) = \{f \in Y^X / f(K) \subseteq A\}$ , al variare di  $K$  tra i compatti di  $X$  e di  $A$  tra gli aperti di  $Y$ . La  $k$ -topologia è sempre "splitting" o propria ed è "conjoining" o ammissibile quando  $X$  è localmente compatto (cfr. [3]), anche se  $X$  non è separato (cfr. [4]). La bounded-open-topologia su  $Y^X$ , che sarà denotata con  $b$ , è generata dagli insiemi del tipo  $(\bar{B},A)$  ciascuno dei quali costituito dalle funzioni  $f \in Y^X$  tali che  $f(\bar{B}) \subseteq A$ , al variare di  $B$  tra i sottoinsiemi "bounded" o limitati di  $X$  e di  $A$  tra gli aperti di  $Y$  (cfr. [7], [8]). La box-topologia su  $Y^X$  ha per aperti basici gli insiemi del tipo  $\prod_{x \in X} B_x \cap Y^X$  con  $B_x$  aperto di  $Y$ .

Infine, la topologia forte o di Whitney o  $\gamma$ -topologia (cfr. [6], [9], [10]) si introduce dando come aperti basici gli insiemi del tipo  $(f,W) = \{g \in Y^X / \text{grafico di } g \subseteq W\}$ , al variare di  $W$  tra gli aperti di  $X \times Y$  contenenti il grafico di  $f$  e di  $f$  in  $Y^X$ . Per la  $\gamma$ -topologia sussiste il seguente notevole

Teorema. Sia  $X$  paracompatto e  $Y$  metrico; sia  $\varepsilon \in C(X, \mathbb{R}^+)$ ,  $f \in Y^X$  e  $(f, \varepsilon) =$

(1) Istituto Matematico "R. Caccioppoli", Via Mezzocannone 8, 80134 - Napoli - (Italy).

$= \{g \in Y^X / d(f(x), g(x)) < \varepsilon(x) \quad \forall x \in X\}$ . Allora la famiglia  $\{(f, \varepsilon)\}_{\substack{\varepsilon \in C(X, \mathbb{R}^+) \\ f \in Y^X}}$  è una base per la  $\gamma$ -topologia (cfr. [6]).

Scopo della presente nota è studiare altre due topologie su  $Y^X$ ; approfondire il confronto tra le varie topologie definibili su  $Y^X$  e la  $\gamma$ -topologia; lo studio delle proprietà di separazione della  $\gamma$ -topologia.

### 1. Definizione e Proprietà della H-Topologia e della C-Topologia

Tra le generalizzazioni della nozione di spazio compatto vi sono quelle di quasi-H-chiuso (cfr. [11]), "bounded" o limitato (cfr. [7], [8]), di C-compatto (cfr. [12]).

Uno spazio topologico  $X$  si dice quasi-H-chiuso se ogni suo ricoprimento di aperti  $\{A_i\}_{i \in I}$  ammette un sottosistema  $\{A_i\}_{i \in F}$  finito e denso, ossia tale che  $X = \bigcup_{i \in F} \bar{A}_i$ . Uno spazio  $T_2$  e quasi-H-chiuso si dice H-chiuso se è chiuso in ogni spazio  $T_2$  in cui è immergibile (cfr. [13]).

Un sottospazio  $Y$  di uno spazio  $X$  si dice "bounded" o limitato quando da ogni ricoprimento aperto di  $X$  si può estrarre un sottoricoprimento finito di  $Y$ .

Uno spazio  $X$  si dice C-compatto se ogni chiuso  $C$  è quasi-H-chiuso relativamente a  $X$ , ossia se da ogni ricoprimento di aperti in  $X$  di  $C$  si può estrarre un sottoricoprimento finito e denso.

Queste nozioni non sono tra loro indipendenti: coincidono tutte con la compattezza in ipotesi di regolarità. La nozione di quasi-H-chiuso è notevole perché invariante per funzioni continue e per prodotti. È aperto l'analogo problema per la C-compattezza.

Diamo ora la seguente

**Definizione 1.1.** Si dice "quasi-H-chiusa-aperta" e si denota con  $H$  la topologia di  $Y^X$  che ammette come aperti sottobasici gli insiemi del tipo  $(H, A) = \{f \in Y^X / f(H) \in A\}$ , al variare di  $H$  tra i quasi-H-chiusi di  $X$  e di  $A$  tra gli aperti di  $Y$ .

La H-topologia ha notevoli proprietà.

**Proposizione 1.1.** Se  $Y$  è regolare, la H-topologia è propria.

**Dimostrazione.** Sia  $T$  uno spazio topologico qualsiasi; ad ogni funzione  $f$  di  $Y^{X \times T}$  si può associare la funzione  $f^*$  di  $T$  in  $Y^X$  ottenuta ponendo:

$$\forall t \in T, \quad \forall x \in X, \quad f^*(t)(x) = f_t^*(x) = f(x, t).$$

Proviamo che  $f$  è continua. Siano  $t_0 \in T$  e  $(H, A)$  un intorno sottobasico di  $f$ . Poiché  $f_{t_0}^*(H)$  è un quasi-H-chiuso di  $Y$  e quindi un compatto per la regolarità di  $Y$  si può trovare, ancora per la regolarità di  $Y$ , un aperto  $B$  di  $Y$  per cui  $f_{t_0}^*(H) \subseteq B \subseteq \bar{B} \subseteq A$ . Per ogni  $h \in H$ ,  $(h, t_0)$  appartiene dunque all'aperto  $f^{-1}(B)$ ; esistono allora due aperti  $U_h$  e  $V_{t_0}^h$  tali che:

$$(h, t_0) \in U_h \times V_{t_0}^h \subseteq f^{-1}(B).$$

Dal ricoprimento aperto  $\{U_h\}_{h \in H}$  di  $H$  si può estrarre un sottosistema finito e denso  $\{U_{h_i}\}_{i \in F}$ . Sia  $V_{t_0} = \bigcap_{i \in F} V_{t_0}^{h_i}$ ; è facile verificare che  $f^*(V_{t_0})$  è incluso in  $(H, A)$ . Di qui l'asserto.

Proposizione 1.2. *Se  $X$  è localmente  $H$ -chiuso, cioè se esiste per ogni suo punto una base locale di intorni quasi- $H$ -chiusi, la  $H$ -topologia è ammissibile.*

Dimostrazione. Si verifica facilmente che la funzione di valutazione  $e$ , definita da  $e(f, y) = f(y)$ , è continua. Di qui l'asserto.

Si ha pertanto:

Proposizione 1.3. *Sia  $Y^X$  dotato della  $H$ -topologia. Se  $X$  è localmente  $H$ -chiuso e  $Y$  è regolare, allora le componenti connesse per cammini di  $Y^X$  coincidono con le classi di omotopia.*

Diamo ora la seguente

Definizione 1.2. *Si dice chiusa-aperta, e si denota con  $C$ , la topologia di  $Y^X$  generata dagli insiemi del tipo  $(C, A) = \{f \in Y^X / f(C) \subseteq A\}$ , al variare di  $C$  tra i chiusi di  $X$  e di  $A$  tra gli aperti di  $Y$ .*

Con ragionamenti analoghi ai precedenti si prova che:

- Proposizione 1.4. a) *La  $C$ -topologia su  $Y^X$  è propria se  $X$  è  $C$ -compatto e  $Y$  è regolare.*  
b) *La  $C$ -topologia su  $Y^X$  è ammissibile se  $X$  è  $C$ -compatto e  $Y$  è regolare.*

Si prova subito che:

Proposizione 1.5. *Sia  $Y^X$  dotato della  $H$ -topologia (risp. della  $C$ -topologia) e  $X \in T_1$ . Per ogni  $y_0 \in Y$ , sia  $c_{y_0}$  l'applicazione costante  $x \rightarrow y_0$ . Allora l'applicazione  $c: Y \rightarrow Y^X$  che ad ogni  $y_0$  associa  $c_{y_0}$  è un "embedding".*

Proposizione 1.6. *La  $H$ -topologia è più fine della  $k$ -topologia, in quanto ogni compatto è un quasi- $H$ -chiuso. Se  $X$  è  $T_2$ , la  $H$ -topologia è meno fine della  $b$ -topologia, perché ogni  $H$ -chiuso è "bounded" ed è chiuso. Se  $X$  è  $T_1$ , la  $C$ -topologia è più fine della usuale topologia prodotto. Se  $X$  è  $T_2$ , la  $C$ -topologia è più fine della  $b$ -topologia e quindi della  $H$ -topologia e della  $k$ -topologia. Osserviamo esplicitamente che se  $X$  è  $C$ -compatto, la  $C$ -topologia coincide con la  $b$ -topologia.*

Proposizione 1.7. *Condizione necessaria e sufficiente affinché  $Y^X$  con la  $H$ -topologia sia  $T_0$  (risp.  $T_1, T_2$ ) è che  $Y$  sia  $T_0$  (risp.  $T_1, T_2$ ).*

Dimostrazione. L'asserto segue subito dalla prop. 1.5 e dal fatto che la  $H$ -topologia è più fine della topologia prodotto.

Proposizione 1.8. *Se  $Y$  è regolare,  $Y^X$  dotato della  $H$ -topologia è regolare e viceversa.*

Dimostrazione. Poiché  $Y$  è regolare, per ogni sottoinsieme  $H$  che sia quasi- $H$ -chiuso in  $X$  ed ogni  $f \in Y^X$ ,  $f(H)$  è quasi- $H$ -chiuso e quindi compatto. Sia  $(H, A)$  un intorno sottobasico di  $f$ . Scegliamo un sottoinsieme aperto  $B$  di  $Y$  in modo che  $f(H) \subseteq B \subseteq \bar{B} \subseteq A$ . Ne segue che  $(H, B)$  è un intorno sottobasico di  $f$  e soddisfa la condizione  $(H, \bar{B}) \subseteq (H, A)$ . L'asserto segue dal fatto che  $(\overline{H, B}) \subseteq (H, \bar{B})$ . Il viceversa segue dalla Prop. 1.5.

Proposizione 1.9. *Condizione necessaria e sufficiente affinché  $Y^X$  dotato della C-topologia sia  $T_0$  (risp.  $T_1, T_2$ ) è che  $Y$  sia  $T_0$  (risp.  $T_1, T_2$ ). Se  $X$  è  $T_1$  e C-compatto ed  $Y$  è regolare, allora  $Y^X$  è regolare e viceversa.*

Dimostrazione. Analoga.

## 2. Confronto tra la $\gamma$ -Topologia e le altre Topologie Definite su $Y^X$ . Funtorialità

Proposizione 2.1. a) *In generale  $k, H, \gamma$  non coincidono.*

b) *Se  $X$  è  $T_2, k \subseteq H \subseteq \gamma$ .*

c) *Se  $X$  è  $T_2$ , compatto (e quindi localmente compatto)  $k = H = b = \gamma$ .*

d) *La C-topologia è meno fine di  $\gamma$ . Se  $X$  è C-compatto e di Urysohn, C coincide con  $\gamma$ .*

Dimostrazione. a) Sia  $X = Y$  con la topologia con tre aperti  $\{\emptyset, X, \{c\}\}$ . In questo caso  $\gamma$  ha tre aperti e quello non banale è  $\{f = c\}$ ; infatti gli unici aperti non banali di  $S \times S$  che contengono grafici di funzioni sono  $S \times \{c\}$  e  $\{c\} \times S \cup S \times \{c\}$  ed entrambi danno luogo allo stesso aperto di  $\gamma$ . Tra gli aperti di  $k$  c'è invece l'insieme delle funzioni continue che fissano  $c$ . Dunque, non appena  $X$  ha più di un punto, è  $\gamma \neq k$ . C'è inoltre da osservare che in questo caso, poiché tra gli aperti di  $k$  c'è  $(\{x\}, \{c\})$  con  $x \neq c$ , e poiché questo si riduce alla funzione costante uguale a  $c$ ,  $\gamma$  è meno fine di  $k$  e quindi di  $H$ .

b) Basta osservare che, quando  $X$  è  $T_2$ , ogni quasi-H-chiuso  $H$  è chiuso e, dato che  $f \in (H, A), \Gamma_f \subseteq (S-H) \times Y \cup S \times A$ .

c) Se  $X$  è  $T_2$  e compatto, risulta regolare e quindi  $k = H = b$ . Per provare l'asserto basta verificare che  $k = \gamma$ . Sia  $(f, W)$  un aperto basilico di  $\gamma$ . Allora

$W \supseteq \bigcup_{x \in X} A_x \times B_x$  con  $A_x$  aperto di  $X$  passante per  $x$  e  $B_x$  aperto di  $Y$  tale che  $f(A_x) \subseteq B_x$ . Per ipotesi ogni  $A_x$  contiene la chiusura  $\bar{U}_x$  di un intorno aperto  $U_x$  di  $x$ . La compattezza di  $\Gamma_f$  implica che dal ricoprimento  $\{U_x \times B_x\}$  se ne può estrarre un finito  $\{U_{x_i} \times B_{x_i}\}_{i \in F}$ . E' facile verificare che l'aperto di

$k \bigcap_{i \in F} (\bar{U}_{x_i}, B_{x_i})$  è contenuto in  $(f, W)$  e passa per  $f$ .

d) La prima asserzione si prova come la b). Per provare la seconda, basta ricordare che uno spazio C-compatto e di Urysohn risulta compatto (cfr. [12] e si utilizza c).

Proposizione 2.2. *Se  $X$  è paracompatto (e non compatto)  $k$  (che coincide con  $H$  e b) è strettamente meno fine di  $\gamma$ .*

Dimostrazione. Poiché  $X$  è normale e quindi regolare,  $k = H = b$ . Sia  $(K, A)$  un aperto sottobasilico di  $k$ . Per ogni  $f \in (K, A)$ , esiste  $c \in \mathbb{R}^+$  per cui  $(f, c) \subseteq (K, A)$ . La funzione  $x \in K \rightarrow d(f(x), Y-A)$  è continua e strettamente positiva ed ha perciò minimo positivo  $c$ . Ogni funzione  $g$  di  $(f, c)$  appartiene a  $(K, A)$ . Infatti, per ogni  $x \in K, d(f(x), g(x)) < c$  e  $d(f(x), Y-A) \geq c$ . Sia  $\epsilon$  una funzione di  $C(X, \mathbb{R}^+)$  che ammette zero come estremo inferiore, costruita a partire da un ricoprimento aperto  $U = \{U_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  con  $|U| \geq \aleph_0$ , certamente esistente per ipotesi, nel modo seguente. Sia  $\{V_\alpha\}_{\alpha \in A}$  un raffinamento aperto puntualmente finito di  $U$ . Sia  $V_n = \bigcup \{V_\alpha : V_\alpha \subseteq U_n, V_\alpha \not\subseteq U_i, i < n\}$ . La famiglia  $V = \{V_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  è un

ricoprimento aperto puntualmente finito per cui  $V_m \not\subseteq V_1 \cup \dots \cup V_{m-1}$ . Perciò la successione di chiusi  $F_0 = X, \dots, F_n = X - V_1 \cup \dots \cup V_n$  è strettamente decrescente. Per ogni  $x \in X$ , sia  $i_x$  il più piccolo intero per cui  $x \in V_{i_x}$ . Si ha dunque che  $x \notin F_n$  per ogni  $n > i_x$  e  $x \in F_{i_x}$ , cioè  $x \in F_{i_x} - F_{i_x+1}$ . Definiamo  $g : X \rightarrow \mathbb{R}^+$  in modo che  $g(x) = 1/(i_x + 1)$ . La funzione  $g$  è semicontinua inferiormente; infatti l'insieme  $\{x : g(x) = 1/(i_x + 1) > a \geq 1\}$  è vuoto e l'insieme  $\{x : g(x) = 1/(i_x + 1) > a \geq 1/(h+1)\}$  (ove  $h$  è il massimo intero per cui  $a \geq 1/(h+1)$ ) coincide con l'insieme  $\{x : i_x < h\} = (F_0 - F_1) \cup \dots \cup (F_{h-1} - F_h) = V_1 \cup \dots \cup V_h$ . Per il teorema di Dowker (cfr. [2]) esiste una funzione continua per cui  $0 < \varepsilon(x) < g(x)$  per ogni  $x \in X$ . Un aperto del tipo  $(f, \varepsilon)$ ,  $f \in Y^X$ , della  $\gamma$ -topologia non può contenere allora nessun intorno di  $f$  della  $k$ -topologia  $\bigcap_{i=1}^{\infty} (K_i, A_i)$  perché altrimenti conterrebbe un  $(f, c)$  con  $c$  costante positiva.

Osservazione. Quando  $Y^X$  è dotato della  $k$ -topologia (o della  $H$ -topologia o della  $C$ -topologia) lo spazio  $Y$  risulta omeomorfo al sottospazio delle funzioni costanti di  $Y^X$ . Quando  $Y^X$  è dotato della  $\gamma$ -topologia, la funzione  $c : y \in Y \rightarrow c_y \in Y^X$  è aperta nell'immagine perché  $c(A) = c(Y) \cap (c_{y_0}, X \times A)$ , per ogni aperto  $A$  di  $Y$  e per ogni  $y_0 \in A$ . Se  $X$  è paracompatto e  $Y$  è metrico,  $c$  non è però continua, in quanto  $c^{-1}(c_y, \varepsilon) = \{y\}$ , quando  $\varepsilon : X \rightarrow \mathbb{R}^+$  è limitata inferiormente da zero (cfr. [13]).

Proposizione 2.3. Se  $Y$  è metrico, la  $\gamma$ -topologia su  $Y^X$  è ammissibile.

Dimostrazione. Basta provare che la funzione di valutazione è continua. Verifichiamo prima che ogni  $(f, \varepsilon)$  (cfr. INTRODUZIONE) è un  $\gamma$ -intorno di  $f$ , cioè che per ogni  $\varepsilon \in (X, \mathbb{R}^+)$  e per ogni  $f \in Y^X$  esiste un aperto  $W$  di  $X \times Y$  tale che  $\Gamma_f \subseteq W/(f, W) \subseteq (f, \varepsilon)$ . Per ogni  $x$  di  $X$ , siano  $U_x$  un intorno di  $x$  costituito da punti  $y$  di  $X$  per cui  $\varepsilon(y) > \varepsilon(x)/2$ ,  $S_x = S(f(x), \varepsilon(x)/4)$  e  $V_x = f^{-1}(S_x)$ . L'intorno  $W_x = U_x \cap V_x$  è costituito, perciò, per ogni  $x \in X$ , da punti  $y$  di  $X$  per cui contemporaneamente  $\varepsilon(y) > \varepsilon(x)/2$  e  $d(f(x), f(y))$  è minore di  $\varepsilon(x)/4$ . Sia  $W = \bigcup_{x \in X} W_x \times S_x$ . Si ha che  $(f, W) \subseteq (f, \varepsilon)$ . Se  $g$  appartiene a  $(f, W)$ , allora:  $\forall y \in X \Rightarrow \exists x \in X/(y, g(y)) \in W_x \times S_x$ . Pertanto:

$$\forall y \in X \quad d(f(y), g(y)) \leq d(f(y), f(x)) + d(f(x), g(x)) < \varepsilon(x)/2 < \varepsilon(y).$$

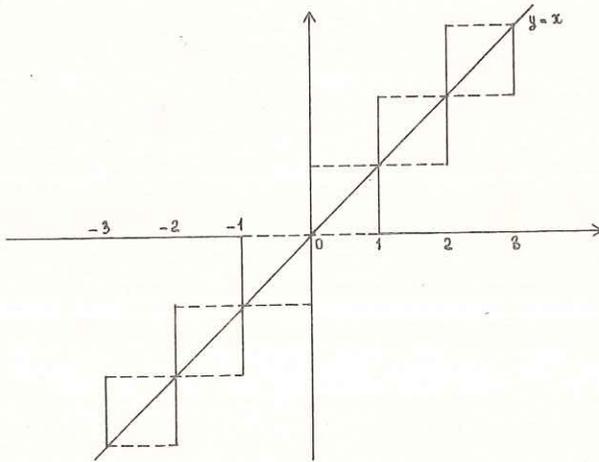
Sia  $A$  un aperto di  $Y$  e  $(x, f)$  un punto di  $e^{-1}(A)$ . Sia  $S(f(x), \delta(A))$  un intorno sferico di centro  $f(x)$  contenuto in  $A$ . Poiché la funzione  $d_x$ , definita da  $d_x(y) = d(f(y), f(x))$ , è continua,  $U = d_x^{-1}([0, \delta(A)/2])$  è un intorno di  $x$ . Sia  $(f, \delta(A)/2)$  il  $\gamma$ -intorno di  $f$  individuato dalla funzione costante  $\delta(A)/2$ . Il prodotto  $U \times (f, \delta(A)/2)$  è un intorno di  $(x, f)$  contenuto in  $e^{-1}(A)$ . Infatti:  $\forall y \in U, \forall g \in (f, \delta(A)/2)$  si ha  $d(f(x), g(y)) \leq d(f(x), f(y)) + d(f(y), g(y)) < \delta(A)$  cioè  $g(y) \in S(f(x), \delta(A)) \subseteq A$ .

Proposizione 2.4. Se  $X$  è regolare, la  $\gamma$ -topologia su  $Y^X$  è ammissibile.

Dimostrazione. Sia  $f \in Y^X$ ,  $A$  un aperto di  $Y$  e  $y \in f^{-1}(A)$ . Esiste allora un intorno  $U_y$  di  $y$  per cui  $U_y \subseteq \bar{U}_y \subseteq f^{-1}(A)$ . Sia  $W = (S - U_y) \times Y \cup f^{-1}(A) \times A$ . Si ha che  $\Gamma_f \subseteq W$ . È facile verificare che  $(f, W) \times U_y \subseteq e^{-1}(A)$ . Di qui l'asserto.

Proposizione 2.5. a) La  $\gamma$ -topologia è meno fine della box-topologia.  
 b) Se  $X = Y = \mathbb{R}$ , la  $\gamma$ -topologia è strettamente meno fine della box-topologia.

Dimostrazione. Se  $(f, W)$  è un aperto basilico della  $\gamma$ -topologia con  $W = \bigcup_{x \in X} A_x \times B_x$  si ha che  $\prod_{x \in X} B_x \cap Y^X = B$  è un aperto della box-topologia che passa per  $f$  ed è contenuto in  $(f, W)$ .  
 b) Sia  $X = Y = \mathbb{R}$  ed  $f$  la funzione  $y = x$ . Sia  $U \subseteq \mathbb{R}^2$  l'unione dei quadrati di questa figura privati dei lati tratteggiati e sia  $B = \prod_{x \in X} B_x \cap Y^X$



l'aperto della box-topologia, ove  $B_x$  è il segmento aperto verticale di  $U$  passante per  $(x, f(x))$ . Osservato che un aperto basilico della  $\gamma$ -topologia,  $(f, \epsilon) = \prod S(f(x), \epsilon(x))$ , ha il raggio dipendente con continuità da  $x$ , si ha che  $B$  non può contenere alcun  $(f, \epsilon)$  con  $\epsilon \in C(X, \mathbb{R}^+)$ . Infatti il massimo delle ampiezze degli intervalli di centro  $f(x)$  contenuti in  $B_x$  tende a zero a destra e a sinistra di ogni intero.

Per quanto riguarda la funtorialità sussistono le seguenti proposizioni.

Proposizione 2.6. Sia  $g: Y \rightarrow Z$  un'applicazione continua. L'applicazione indotta  $g_*: Y^X \rightarrow Z^X$  è continua.

Dimostrazione. Assegnata  $f: X \rightarrow Y$ , sia  $\Gamma_{g \circ f} \subseteq W = \bigcup_i X_i \times Z_i$ . Osserviamo che il grafico  $\Gamma_f$  di  $f$  è contenuto in  $A = \bigcup_i (X_i \times g^{-1}(Z_i))$ . Ne segue che  $g_*(f, A) \subseteq W$  e l'asserto.

Proposizione 2.7. Sia  $f: W \rightarrow X$  continua, aperta e suriettiva; allora la funzione  $f^*: Y^X \rightarrow Y^W$  è continua.

Dimostrazione. Analoga alla precedente.

### 3. Assiomi di Separazione per la $\gamma$ -topologia

Lemma 3.1. Sia  $(f, W)$  un intorno di  $f$  con  $W = \bigcup_{i \in I} (X_i \times Y_i)$ . Allora  $(f, W) \subseteq C = (f, \bigcup_{i \in I} X_i \times \bar{Y}_i)$ .

Dimostrazione. Se  $C = Y^X$ , l'asserto è ovvio. Se ciò non accade, sia  $g$  non appartenente a  $C$ . Allora esiste almeno un  $x_0$  tale che:

$$(1) \quad \text{Per ogni } j \text{ per cui } x_0 \in X_j \text{ si ha } g(x_0) \notin \bar{Y}_j.$$

Denotata con  $J$  la famiglia determinata da (1), scriviamo la famiglia  $I$  come unione disgiunta  $J \cup J'$ . Sia  $V = (\bigcup_{i \in J} (X_i \times \bar{Y}_i)) \cup (\bigcup_{i \in J'} X_i \times Y_i)$ ; evidentemente  $(g, V)$  è un intorno di  $g$  e  $(f, W) \cap (g, V) = \emptyset$ .

Lemma 3.2. Il sottoinsieme  $C$  del lemma precedente è un chiuso di  $Y^X$ .

Dimostrazione. Basta osservare che  $(f, \bigcup_i (X_i \times \bar{Y}_i)) \supseteq (f, \bigcup_i (X_i \times Y_i))$  e per il lemma 3.1,  $(f, \bigcup_i (X_i \times \bar{Y}_i)) \subseteq (f, \bigcup_i (X_i \times Y_i))$ .

Proposizione 3.3. Se  $X$  è  $T_1$  e  $Y$  è  $T_3$ , allora  $Y^X$  è  $T_3$ .

Dimostrazione. E' ben noto che  $Y^X$  risulta  $T_1$ . Per dimostrare l'asserto, basta far vedere che il sistema degli intorni chiusi è fondamentale. Sia  $(f, W = \bigcup_{i \in I} X_i \times Y_i)$  un intorno arbitrario di  $Y^X$ . Per ogni  $x \in X$  sia  $i_x$  tale  $x \in X_{i_x}$  e  $f(x) \in Y_{i_x}$ . Poiché  $Y$  è regolare, per ogni  $i_x$  esiste un intorno  $\bar{V}_{i_x}$ , intorno chiuso di  $f(x)$ , con  $\bar{f}(x) \subseteq \bar{V}_{i_x} \subseteq Y_{i_x}$ . Evidentemente  $(f, \bigcup_i X_{i_x} \times \bar{V}_{i_x}) \subseteq (f, W)$  e l'asserto.

Corollario 3.4. Sia  $X$  paracompatto e  $Y$  metrico, allora  $Y^X$  è  $T_3$ .

Dimostrazione. Segue subito dalla prop. 3.3, ma è utile dare la seguente dimostrazione alternativa. Sia  $(f, \epsilon)$  un intorno di  $Y^X$ ; si ha che:

$$\overline{(f, \epsilon)} \subseteq (f, \bar{\epsilon}) = \{g \in Y^X: d(f(x), g(x)) \leq \epsilon(x) \text{ per ogni } x \in X\}.$$

Per ogni  $g \in \overline{(f, \epsilon)}$  e per ogni  $\eta \in C(X, \mathbb{R}^+)$  esiste  $h \in Y^X$  tale che  $h$  appartiene a  $(f, \epsilon) \cap (g, \eta)$ . Perciò  $d(f(x), g(x)) \leq d(f(x), h(x)) + d(h(x), g(x)) < \epsilon(x) + \eta(x)$  per ogni  $x \in X$  (\*). Se ci si limita a considerare le funzioni costanti  $c (c \in \mathbb{R}^+)$ , si deduce da (\*) che  $d(f(x), g(x)) \leq \epsilon(x)$  per ogni  $x \in X$ . Osserviamo esplicitamente che  $X = Y = \mathbb{R}$  implica  $(f, \bar{\epsilon}) = \overline{(f, \epsilon)}$ . Infatti, se  $g \in (f, \bar{\epsilon})$ , per ogni  $\eta \in C(X, \mathbb{R}^+)$  basta scegliere  $h = (\max(f - \epsilon, g - \eta) + \min(f + \epsilon, g + \eta))/2$ , perché  $h$  appartenga all'intersezione di  $(f, \epsilon)$  e di  $(g, \eta)$ . Da queste proprietà si deduce l'asserto.

Bibliografia

- [1] R. Arens, J. Dugundji, *Topologies for function spaces*, Pacific J. Math. 1 (1951), 5-32.
- [2] J. Dugundji, *Topology*, Allyn and Bacon 1970.
- [3] H. Fox, *On topologies for function spaces*, Bull. Am. Math. Soc. 51 (1945) 429-432.
- [4] E. Giuli, *Una caratterizzazione degli spazi ad aperti localmente compatti*, Rend. Acc. Lincei L (1971) 24-28.
- [5] L.C. Herrington, P.E. Long, *Characterizations of C-compact spaces*, Proc. of Am. Math. Soc. 52 (1975) 417-426.
- [6] M. Hirsch, *Differential topology*, Springer Verlag 1976.
- [7] P. Th. Lambrinos, *Boundedly generated topological spaces*, Man. Math. 31 (1980) 425-438.
- [8] P. Th. Lambrinos, *The bounded-open topology*, Man. Math., to appear.
- [9] S.A. Naimpally, *Graph topology for function spaces I*, Trans. Amer. Math. Soc. 123 (1966) 267-272.
- [10] S.A. Naimpally, C.M. Pareek, *Graph topology for function spaces II*, Am. Soc. Math. Pol. XIII (1970) 221-231.
- [11] C.T. Scarborough, A.H. Stone, *Product of nearly compact spaces*, Trans. Am. Math. Soc. 124 (1966) 131-147.
- [12] G. Viglino, *C-compact spaces*, Duke Math. Journal 36 (1969).
- [13] S. Willard, *General Topology*, Addison Wesley, 1970.

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Curzio, Franchetta, Panella.

POLYPRENOLS FROM THE LEAVES OF QUERCUS ILEX INFECTED

BY MICROSPHAERA ALPHITOIDES

Nota di Pietro Monaco<sup>(1)</sup>, Margherita Belardini<sup>(2)</sup> and Lucio Previtara<sup>(1)</sup>

Presentata dal Socio Riccardo Sersale

Adunanza del 3 aprile 1982

Abstract - C<sub>45</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>55</sub> and C<sub>60</sub> full unsaturated polyprenols were isolated from Q.ilex leaves infected by fungus M.alphitoides.

The most abundant C<sub>55</sub> prenol was found identical with already known ficaprenol-11. The assignement of all the signals in its <sup>13</sup>C-NMR spectrum confirmed the allignement of the Z and E internal residues. A structure - based naming system for unsaturated polyprenols was suggested.

INTRODUCTION

In connection with our interest on the chemical alteration produced by biotic injuries on vegetal tissues we have extensively studied the terpenoids of galls produced by insects on several species of Pistacia and Quercus genus [1,2].

In a novel approach to the same problem we now report a chemical investigation on the leaves of Q.ilex, a Fagacea indigenous to southern Europe and northern Africa, infected by Microsphaera alphitoides [3], a pathogenic fungus of Didium genus. Such a microorganism is known to attack all the species of Quercus and other plants as Castanea sativa and Fagus sylvatica so that it is the cause of considerable ecological and economic damages.

---

(1) Institute of Organic and Biological Chemistry of the University, Via Mezzocannone 16, 80134 Napoli, Italy.

(2) Institute of Applied Chemistry of the University, Piazzale Tecchio, 80125 Napoli, Italy.

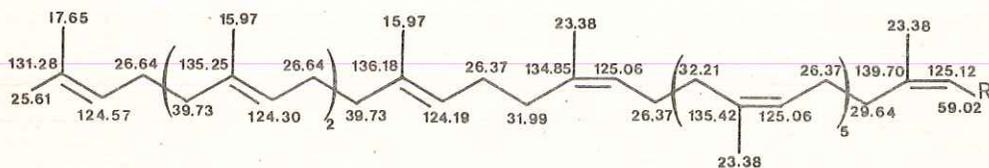
## DISCUSSION

The leaves collected from a specimen infected by *M. althitoides* were extracted with hexane and then with Et<sub>2</sub>O. The ethereal extract was found to contain a fraction (40 - 250 mg for Kg of fresh leaves) separated by Sigel column chromatography, which could not be detected in the leaves of an uninfected plant.

Such a fraction consisted in a mixture of polyprenols and was resolved into four pure compounds through reversed phase preparative tlc [4].

MS, IR and NMR spectra indicated their identity with C<sub>45</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>55</sub> and C<sub>60</sub>, polyprenols, consisting of three internal E and four, five, six and seven internal Z isoprenes residues respectively besides the ω and the α Z terminal units. The same polyprenols have been found in *Ficus elastica* [5] and in *Cleome spinosa* [6] and are very probably identical with those from *Betula verrucosa* [7], *Aesculus hippocastanum* [8], *Hevea brasiliensis* [9], and *Aglaonema robelinii* [9].

As far as the most abundant C<sub>55</sub> alcohol 1 is concerned, <sup>1</sup>H-NMR spectrum and the aliphatic part in <sup>13</sup>C-NMR spectrum were found superimposable to those reported for ficaprenol-11 by Stone et al. [5] and Tanaka and Takagi [10] respectively.



R = CH<sub>2</sub>OH

By comparison with the data reported for isomeric 3,7,11 - trimethyl dodeca-2,6,10-trienes [11] and 1,4-trans-polyprenes [12] we have been able to assign all the signals in the <sup>13</sup>C-NMR spectrum of 1. This result allowed us to confirm the allignment ω E,E,E,Z,Z,Z,Z,Z, α OH attributed to ficaprenol-11 by the Japanese Authors, and, on the other hand, to amend some assignments proposed by these Authors.

In our opinion signal at δ 29,64 attributed to an impurity is due instead to the C<sub>1</sub> methylene of Z terminal unit; its multiplicity (triplet in off resonance spectrum) strongly supports this view even if the 2,6 ppm upfield shift relative to the corresponding methylene of

an internal Z unit could not be confidently anticipated\*.

In addition, the intensity ratio (2.97 : 4.85 : 1.05 : 1) of signals at  $\delta$  39.37 (trans-trans-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  32.21 (cis,cis-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  31.99 (trans,cis-CH<sub>2</sub>) and  $\delta$  29.64 (cis, terminal cis-CH<sub>2</sub>) agrees much better with the structure 1 than the 2.8:6.3:0.9 ratio of signals due to trans,trans-CH<sub>2</sub>, cis,cis-CH<sub>2</sub> and trans,cis-CH<sub>2</sub>, as reported by the Japanese Authors.

Furthermore <sup>13</sup>C-NMR spectrum of acetyl-1 was identical with that of parent alcohol, the signals relative to the terminal unit excepted, and significantly the signals at  $\delta$  29.64 assigned to C<sub>1</sub> methylene was shifted downfield to  $\delta$  30.30<sup>+</sup>.

As far as C<sub>4</sub> methylenes are concerned, the signals at  $\delta$  26.64 and 26.37 were assigned to trans-CH<sub>2</sub>, trans and cis-CH<sub>2</sub>, cis respectively. The intensity ratio 3 : 7.1 of these signals suggests however that trans-CH<sub>2</sub>, cis overlaps cis-CH<sub>2</sub>, cis: the upfield shift of 0.27 ppm of a C<sub>4</sub> in the trans unit, cis linked, relatively to a trans linked one was verified also in Z,E- and E-E 3,7,11-trimethyl dodeca-2,6,10-trienes [1].

Comparison with the pertinent data from the above mentioned trienes led to assignment of all vinylic carbons excepting those present in the  $\alpha$  unit, which were recognized through the shifts produced by acetylation.

C<sub>55</sub> prenol from Q. ilex therefore has the structure 1, the same assigned to ficaprenol-11 and cleomeprenol - 11.

In this regard it seems the time trivial names derived from natural sources to be dropped out. Because of the IUPAC nomenclature for these compounds is rather cumbersome we suggest a simple structure-based naming system.

Polyprenols should be named merely as prenols prefixed by the number of prenyl units contained. Thus 1 a is an 11-prenol. Further, this name should be prefixed by stereochemical designators indicating from the  $\omega$  end the number of contiguous Z units, then the number of contiguous E units, then the number of Z units, and so on until the  $\alpha$  unit has been included.

Thus 1 a is [3E,7Z]-11-prenol.

\* Unfortunately a possible comparison (the chemical shift of methyls at C-3 and C-7 in farnesol) is meaningless owing to the disagreement between available data [3].

+ A comparable shift downfield has been reported for the vinylic methyl in acetyl geraniol [14].

The IUPAC name of the compound 1 is 3,7,11,15,19,23,27,31,35,39,43-undecamethyl-2Z,6Z,10Z,14Z,18Z,22Z,26Z,30E,34E,38E,42-tetradecacontoundecaen-1-ol.

Finally, as the biological role of full unsaturated polyprenols in the higher plants is an open question<sup>[15]</sup>, their presence, in the leaves of Q. ilex only when infected by M. alphitoides might be of some relevance.

#### EXPERIMENTAL

<sup>1</sup>H-(270 MHz) and <sup>13</sup>C-NMR (67,88 MHz) spectra were performed at the Centro di Metodologie Chimico Fisiche of the University on a Fourier transform Bruker WH 270 FT spectrometer with ASPECT 2000 computer with 48 K memory (32 k data) in CDCl<sub>3</sub> solns using TMS as i.s. with the assistance of Italo Giudicianni.

Proton noise decoupled and off resonance decoupled <sup>13</sup>C spectra yielded chemical shifts and differentiated carbon types as reported for C<sub>55</sub> prenol and its acetyl derivative. The quantitative measurements were obtained by inverse-gated decoupling with a microprogram identical with that one described in the Bruker ASPECT 2000 NMR software Manual. Mass spectra were determined with an MS 9 (AEI) spectrometer. HPLC analysis was carried out on a Varian mod. 5000 apparatus equipped with an UV detector (254 nm) using a CH-10 Micropack reverse phase column (30 cm x 4 mm i.d.) and propan-1-ol as eluent<sup>[16]</sup>. Reversed phase analytical and preparative tlc were performed according to Dunphy et al<sup>[4]</sup>.

Isolation and purification of polyprenols. Q. ilex and M. alphitoides were identified by Prof. G. Aliotta of the University of Naples. The leaves (500g), collected from an infected specimen growing in the Botanical Garden of the University, were extracted with hexane and then with Et<sub>2</sub>O. The ethereal extract (7g) was directly chromatographed on Si gel column: a fraction (185 mg) eluted with benzene was rechromatographed (Si gel; petrol-Et<sub>2</sub>O 19:1) to give a mixture of polyprenols (60 mg). The polyprenol content increased from March to July changing from 40 to 250 mg for Kg of fresh leaves. The mixture of polyprenols was subjected to reversed phase preparative tlc (50 mg each plate, acetone-water 9:1, detector fluorescein). Each band was extracted with Et<sub>2</sub>O separately to give polyprenol-9, -10, -11 and -12.

HPLC analysis of p-nitro-benzoyl derivatives of polyprenols. Aliquots of single polyprenol (5mg) were treated with p-nitro-benzoyl chloride (0,05 ml) in dry pyridine (0,5ml). After 3

hr Et<sub>2</sub>O was added and the ethereal layer was washed with 0,2 N HCL and water until neutral. After removal of the solvent the residue was dissolved with propan-1-ol (0,5 ml). HPLC analysis showed a purity better than 95% for every compound.

The percentage of each polyprenol in the mixture was determined in the same way and was found to be: C<sub>45</sub> (3.1%), C<sub>50</sub> (22.0%), C<sub>55</sub> (61.3%), C<sub>60</sub> (13.6%). An aliquot (100 mg) of ethereal extracts from infected and uninfected leaves was treated with p-nitro-benzoyl chloride in pyridine. Comparative HPLC analysis showed peaks attributable to polyprenols only in infected samples.

Polyprenol-9. IR:  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  3570, 3305, 1006 (OH), 1660, 840 (isolated C=C) cm<sup>-1</sup>, MS: m/e 630 (3%), 612 (5), 543 (5), 475 (7), 407 (6), 339 (7), 271 (9), 203 (16), 135 (26), 121 (40), 95 (65), 81 (74), 69 (100), <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.62 (s, 12H, E-CH<sub>3</sub>-C=C), 1.65 (s, 15H, Z-CH<sub>3</sub>-C=C), 1.75 (s, 3H, Z-CH<sub>3</sub>-C=C-CH<sub>2</sub>OH), 2.02 and 2.05 (ss, 32H, allylic CH<sub>2</sub>), 4.09 (d, 2H, J=6.7 Hz, -CH<sub>2</sub>OH), 5.09 (m, 8H, vinylic CH), 5.43 (t, 1H, J=6.7 Hz, CH-CH<sub>2</sub>OH).

Polyprenol-10. IR  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  3565, 3300, 1680, 1000 and 840 cm<sup>-1</sup>, MS: m/e 698 (4%), 680 (12), 543 (3), 475 (4), 407 (4), 339 (6), 271 (10), 203 (13), 135 (37), 121 (51), 95 (75), 81 (90), 69 (100), <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.62 (s, 12H), 1.65 (s, 18H), 1.75 (s, 3H), 2.02 and 2.04 (ss, 36H), 4.09 (d, 2H), 5.09 (m, 9H), 5.43 (t, 1H).

Polyprenol-11. IR  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  3575, 3305, 1660, 1005 and 843 cm<sup>-1</sup>, MS: m/e 766 (4%), 748 (10), 679 (4), 611 (4), 543 (3), 475 (5), 407 (5), 339 (4), 271 (5), 203 (10), 135 (21), 121 (35), 95 (50), 81 (70), 69 (100), <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.62 (s, 12H), 1.65 (s, 21H), 1.75 (s, 3H), 2.02 and 2.05 (ss, 40H), 4.08 (d, 2H), 5.09 (m, 10H), 5.42 (t, 1H), <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  15.97 (q), 17.65 (q), 23.38 (q), 25.61 (q), 26.37 (t), 29.64 (t), 31.99 (t), 32.21 (t), 32.21 (t), 39.73 (t), 59.02 (t), 124.19 (d), 124.30 (d), 124.57 (d), 125.06 (d), 125.12 (d), 131.28 (s), 139.70 (s).

Acetylation of polyprenol-11. Polyprenol-11 (40 mg) was treated with acetic anhydride (0.5 ml) in dry pyridine (1 ml) overnight. The mixture was added with Et<sub>2</sub>O and water: the ethereal layer was washed with 1N HCL, water until neutral and evaporated in vacuo to give acetyl derivative (39 mg). The purity of this compound was found better than 95% by GLC (Perkin-Elmer 3920 B chromatograph (FID) equipped with a 1.83 x 2 mm i.d. glass column containing 2.5 % of 1 on Chromosorb G AW-DMCS). IR  $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$  1736, 1240, 1660, 835 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  2.05 (s, 3H,

CH<sub>3</sub>OCO), 4.57 (d, 2H, CH<sub>2</sub>OAc), 5.37 (t, 1H, =CH-CH<sub>2</sub>OAc), <sup>13</sup>C-NMR: δ 15.97 (q), 17.65 (q), 21.03 (q), 23.38 (q), 25.61 (q), 26.37 (t), 26.64 (t), 30.30 (t), 31.99 (t), 32.21 (t), 39.73 (t), 61.09 (t), 119.23 (d), 124.19 (d), 124.30 (d), 124.57 (d), 125.06 (d), 131.28 (s), 134.85 (s), 135.25 (s), 135.42 (s), 136.18 (s), 142.61 (s), 171.11 (s).

Polyprenol-12. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$  3565, 3305, 1660, 1005 and 840 cm<sup>-1</sup>, MS: m/e 834 (3), 816 (9), 747 (5), 679 (5), 611 (4), 543 (3), 475 (6), 407 (5), 339 (5), 271 (4), 203 (10), 135 (22), 121 (38), 95 (45), 81 (73), 69 (100), <sup>1</sup>H-NMR: δ 1.62 (s, 12H), 1.65 (s, 24H), 1.75 (s, 3H), 2.02 and 2.05 (ss, 44H), 4.09 (d, 2H), 5.09 (m, 11H), 5.43 (t, 1H).

### References

- 1 Monaco, P., Previtara, L. and Mangoni, L. (1982) Phytochemistry, in press.
- 2 Mangoni, L. and Belardini, M. (1963) Tetrahedron Letters, **14**, 921.
- 3 Goidanich, G. (1964) Manuale di Patologia Vegetale, Bologna, 535.
- 4 Dunphy P.J., Kerr, J.D., Pennock, J.F. and Whittle, K.J. (1966) Chem. and Ind. 1549.
- 5 Stone, K.J., Wellburn, A.R., Hemming, F.W. and Pennock, J.F. (1967) Biochem. J., **102**, 325.
- 6 Suga, T., Shishibori, T., Kosela, S., Tanaka, Y. and Itoh, M. (1975) Chem. Letters, 771; Suga, T. and Shishibori, T. (1980) J. Chem. Soc. Perkin I, 2098.
- 7 Gough, D.P. and Hemming, F.J. (1970) Biochem. J., **117**, 309.
- 8 Wellburn, A.R., Stevenson, J., Hemming, F.W. and Morton, R.A. (1967), Biochem. J., **102**, 313.
- 9 Dunphy, P.J., Herr, J.D., Pennock, J.F., Whittle, K.J. and Feeney, J. (1967) Biochim. Biophys. Acta. **136**, 136.
- 10 Tanaka, Y. and Takagi, M. (1979) Biochem. J., **183**, 163.
- 11 Nishino, C. and Bowers, W.S. (1976) Tetrahedron, **32**, 2875.
- 12 Duch, M.W. and Grant, D.M. (1970) Macromolecules, **3**, 175.
- 13 Jautelat, M., Grutzner, J.B. and Roberts, J.D. (1970) Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **65**, 288, Cromble, L., King, R.W. and Whiting, D.A. (1975) J. Chem. Soc. Perkin I, 913.
- 14 Bohlmann, F., Zeisberg, R. and Klein, E. (1975). Org. Magn. Reson., 426.
- 15 Lezica, P.R. (1979) Biochem. Soc. Trans., **7**, 334.
- 16 Keenan, R.W., Rice, N. and Quock, R. (1977) Biochem. J., **165**, 405.

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci De Lerma, Leone, Sersale.

SU UNA CLASSE DI DISEQUAZIONI VARIAZIONALI DEL PRIMO ORDINE

Nota di Susanna Ossicini<sup>(\*)</sup>

Presentata dal Socio Ordinario Prof. Antonio Avantaggiati

Adunanza del 3/5/1982

Abstract

The object of the present article is the study of class of first order variational inequalities. We show that the strong solution is the maximum element of the set of subsolutions. We extend this result to the maximum weak solution and weak subsolutions. If we suitably strengthen the hypothesis of the obstacle we show that the solution satisfies also an estimate of the Levy-Stampacchia and if the obstacle is continuous we show that the maximum subsolution is continuous. Then we extend some of these results to weakly coupled systems of the first order.

Introduzione

In questo articolo si considera una classe di disequazioni variazionali del primo ordine. Partendo da alcuni risultati di Mignot e Puel 4., si fa vedere che la soluzione forte del problema:

$$\begin{cases} ((A+a_0)v - f) \vee (v - \psi) = 0 \\ v|_{\Gamma} = g \end{cases}$$

è l'elemento massimo dell'insieme delle sottosoluzioni relative al problema sopra considerato. In realtà, utilizzando le tecniche usate da Bensoussan e Lions 2., si riesce a dimostrare un risultato più generale e cioè che la soluzione debole massima è l'elemento massimo dell'insieme delle sottosoluzioni deboli. Nel paragrafo II si ottengono per la soluzione forte delle stime del tipo Levy-Stampacchia che facendo ulteriori ipotesi sull'ostacolo si generalizzano alla sottosoluzione massima. Nel paragrafo III si studia il caso in cui l'ostacolo è continuo e si dimostra che con queste ipotesi la sottosoluzione è continua. Nel paragrafo IV si fa vedere che i risultati ottenuti nel primo paragrafo si possono estendere quasi automaticamente al caso dei si=

(\*) Libera Università Internazionale degli Studi Sociali 00198 Roma

stemi debolmente accoppiati.

### I. Sottosoluzioni

Sia  $A$  un' operatore del primo ordine:

$$A = \sum_{i=1}^N a_i(x) \frac{\partial}{\partial x_i}$$

dove le  $a_i$  sono funzioni di classe  $C^1$  su  $\Omega$ , essendo  $\Omega$  un aperto di  $\mathbb{R}^N$ . Supponiamo inoltre che siano verificate le seguenti ipotesi introdotte da Bardos 1.

(i) L'operatore  $A$  si può prolungare in un operatore  $\bar{A}, \bar{A} = \sum_{i=1}^N \bar{a}_i(x) \frac{\partial}{\partial x_i}$  definito su un aperto  $X$  di  $\mathbb{R}^N$  tale che  $\bar{\Omega} \subset X$  e le  $\bar{a}_i$  sono di classe  $C^1$  su  $X$ .

(ii) La frontiera  $\Gamma = \partial\Omega$  di  $\Omega$  è di classe  $C^1$  a tratti. Sotto quest'ipotesi la normale esterna  $n = (n_1, n_2, \dots, n_N)$  è definita quasi ovunque. Indichiamo con  $\mathcal{N}$  l'insieme (di misura nulla) dei punti di  $\partial\Omega$  dove la normale esterna non è definita e supponiamo che:

(iii) le frontiere  $\partial\Gamma_-$  e  $\partial\Gamma_+$  rispettivamente di  $\Gamma_-$  e  $\Gamma_+$  dove

$$\Gamma_- \equiv \left\{ x \in \partial\Omega - \mathcal{N} \mid \sum_{i=1}^N a_i(x) n_i(x) < 0 \right\}$$

$$\Gamma_+ \equiv \left\{ x \in \partial\Omega - \mathcal{N} \mid \sum_{i=1}^N a_i(x) n_i(x) > 0 \right\}$$

siano riunite finite di sottovarietà di classe  $C$  di dimensione  $N-2$ .

Poniamo:

$$l(x) = \left| \sum_{i=1}^N a_i(x) n_i(x) \right| \quad \text{su } \partial\Omega$$

e sia

$$L^2_l(\partial\Omega) \equiv \left\{ u: \partial\Omega \mapsto \mathbb{R} \mid \int_{\Gamma} |u(x)|^2 l(x) d\sigma < +\infty \right\}$$

Consideriamo i seguenti spazi:

$$W(A) \equiv \left\{ u \mid u \in L^2(\Omega) ; Au \in L^2(\Omega) \right\}$$

$$\widetilde{W}(A) \equiv \left\{ u \mid u \in W(A) ; u|_{\partial\Omega} \in L^2_l(\partial\Omega) \right\}$$

muniti rispettivamente delle seguenti norme:

$$\|u\|_{W(A)}^2 = \left( \|u\|_{L^2(\Omega)}^2 + \|Au\|_{L^2(\Omega)}^2 \right)$$

$$\|v\|_{\widetilde{W}(A)}^2 = \left( \|v\|_{W(A)}^2 + \|v\|_{L^2(\partial\Omega)}^2 \right)$$

Sia  $a_0$  una funzione di  $L^\infty(\Omega)$  e supponiamo che l'operatore  $A+a_0$  verifichi la seguente ipotesi di coercività:

$$(a) \quad a_0(x) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i}(x) \geq \alpha > 0 \quad \forall x \in \Omega$$

Consideriamo il seguente problema: determinare  $u$  tale che

$$(I.1) \quad \begin{cases} (Av + a_0 v - f) v (v - \psi) = 0 & \text{in } \Omega \\ v|_{\Gamma} = g \end{cases}$$

avendo fatto l'ipotesi che  $f \in L^2(\Omega)$ ,  $\psi \in L^2(\Omega)$  e  $g \in L^2(\Gamma)$ .

Una soluzione  $u \in \widetilde{W}(A)$  del problema (I.1) sarà detta soluzione forte.

Si definisce invece soluzione debole una funzione  $u \in L^2(\Omega)$  che soddisfi le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} \int_{\Omega} (Av + a_0 v - f) \cdot (v - u) dx - \int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) (v - u)^2 dx \\ - \frac{1}{2} \int_{\Gamma} \left( \sum_{i=1}^N a_i n_i \right) (v - g)^2 d\sigma \geq 0 \quad \forall v \in \widetilde{W}(A) \quad v \leq \psi \\ u \leq \psi \end{cases}$$

Valgono i seguenti risultati dovuti a Mignot e Puel 4. .

Sotto l'ipotesi fatte su  $f$ ,  $\psi$  e  $g$  esiste sempre una soluzione debole massima e se  $u$  è soluzione forte,  $u$  è soluzione debole e vi è l'unicità della soluzione debole.

Diamo ora la definizione di sottosoluzione: si definisce sottosoluzione della (I.1) ogni funzione  $v \in \widetilde{W}(A)$  tale che:

$$\begin{cases} (Av + a_0 v - f) v (v - \psi) \leq 0 & \text{in } \Omega \\ v|_{\Gamma} \leq g \end{cases}$$

Teorema I.1

Se esiste una funzione  $u \in \widetilde{W}^1(A)$  soluzione del problema (I.1), allora  $u$  è l'elemento massimo dell'insieme delle sottosoluzioni.

Dimostrazione:

Se  $u$  è soluzione del problema (I.1),  $u$  è una sottosoluzione per cui per dimostrare il teorema è sufficiente far vedere che per ogni sottosoluzione  $w$  si ha  $w \leq u$ .

Facciamo prima vedere che il problema (I.1) è equivalente al problema:

$$(I.2) \quad \begin{cases} ((A+a_0)v - f; v - \psi) \leq 0 & \forall v \in L^2(\Omega) \quad v \leq \psi \\ v \leq \psi \\ v|_{\Gamma} = g \end{cases}$$

Infatti sia  $v = u - \varphi$  con  $\varphi \geq 0$ ,  $\varphi \in \mathcal{P}(\Omega)$ , si ha dalla (I.2)  $((A+a_0)u - f; \varphi) \leq 0$  dunque  $(A+a_0)u - f \leq 0$ . Posto adesso  $v = \psi$  abbiamo  $((A+a_0)u - f; u - \psi) \leq 0$  e siccome  $(A+a_0)u - f \leq 0$  e  $u \leq \psi$  abbiamo  $((A+a_0)u - f; u - \psi) \geq 0$ , dunque  $((A+a_0)u - f; u - \psi) = 0$  ed è quindi dimostrata l'equivalenza del problema (I.2) con il problema (I.1).

Dimostriamo ora che  $w \leq u$ . Poniamo nella (I.2)  $v$  tale che  $v - u = (w - u)^+$ ;

$((A+a_0)u - f; (w - u)^+) \geq 0$ , d'altra parte poiché si ha  $(A+a_0)w - f \leq 0$

$((A+a_0)w - f; (w - u)^+) \leq 0$ ; quindi  $((A+a_0)(w - u)^+; (w - u)^+) \leq 0 \Rightarrow (w - u)^+ = 0 \Leftrightarrow w = u$ .

Si può dimostrare un risultato più generale e cioè se  $u$  è l'elemento massimo delle soluzioni deboli  $u$  è l'elemento massimo delle sottosoluzioni deboli.

Diremo che  $v$  è sottosoluzione debole se:

$$(I.3) \quad \begin{cases} v \in L^2(\Omega) & v \leq \psi \quad \text{in } \Omega \\ \int_{\Omega} (a_0 v - f) \cdot \varphi \, dx - \int_{\Omega} v \cdot \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i \varphi) \right) dx + \frac{1}{2} \int_{\Gamma} \left( \sum_{i=1}^N a_i n_i \right) g \varphi \, d\sigma \leq 0 \\ \forall \varphi & \text{regolare} \quad \varphi \geq 0 \quad \varphi|_{\Gamma} = 0 \end{cases}$$

Sia  $u$  soluzione debole massima. Sappiamo che  $u$  si può ottenere come limite forte in  $L^2(\Omega)$  per  $\varepsilon \rightarrow 0$  delle  $u_\varepsilon$  soluzioni del seguente problema penalizzato (Mignot-Puel 4.)

$$(I.4) \quad \begin{cases} A u_\varepsilon + a_0 u_\varepsilon + \frac{1}{\varepsilon} (u_\varepsilon - \psi)^+ = f \\ u_\varepsilon|_{\Gamma_-} = g \end{cases}$$

Sia  $\varphi$  una funzione regolare tale che  $\varphi \geq 0$  e  $\varphi|_{\Gamma_+} = 0$  si ha allora:

$$\int_{\Omega} (A u_\varepsilon + a_0 u_\varepsilon - f) \cdot \varphi \, dx + \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} ((u_\varepsilon - \psi)^+) \cdot \varphi \, dx = 0$$

e poichè il secondo termine è positivo

$$\int_{\Omega} (A u_\varepsilon + a_0 u_\varepsilon - f) \cdot \varphi \, dx \leq 0$$

d'altra parte applicando Green:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} (A u_\varepsilon + a_0 u_\varepsilon - f) \cdot \varphi \, dx &= \int_{\Omega} (a_0 u_\varepsilon - f) \cdot \varphi \, dx - \int_{\Omega} u_\varepsilon \cdot \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i \varphi) \right) dx \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\Gamma_-} \left( \sum_{i=1}^N a_i m_i \right) u_\varepsilon \cdot \varphi \, d\sigma \leq 0 \end{aligned}$$

per cui tenendo conto che  $u_\varepsilon|_{\Gamma_-} = g$  e passando al limite per  $\varepsilon \rightarrow 0$  si ha che  $u$  soddisfa la (I.3).

Ora dimostreremo che se  $v$  è sottosoluzione allora  $v \leq u_\varepsilon$ . Ammessa per un istante vera questa proprietà si ha che  $v \leq u$ ; dunque l'elemento superiore di tutte le sottosoluzioni deboli è minore o uguale ad  $u$ ; d'altra parte  $u$  è essa stessa una sottosoluzione debole, per cui questo estremo è maggiore od uguale ad  $u$ ; è quindi dimostrato che la soluzione debole massima è l'elemento massimo dell'insieme delle sottosoluzioni deboli.

Facciamo ora vedere che  $v \leq u_\varepsilon$ . Posto  $z = v - u_\varepsilon$  e tenendo conto che:

$$\int_{\Omega} (a_0 v - f) \cdot \varphi \, dx - \int_{\Omega} v \cdot \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i \varphi) \right) dx + \frac{1}{2} \int_{\Gamma_-} \left( \sum_{i=1}^N a_i m_i \right) g \cdot \varphi \, d\sigma \leq 0$$

$$\int_{\Omega} (A u_\varepsilon + a_0 u_\varepsilon - f) \cdot \varphi \, dx + \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} ((u_\varepsilon - \psi)^+) \cdot \varphi \, dx = 0 \quad \forall \varphi|_{\Gamma_+} = 0$$

applicando Green a quest'ultima equazione e poi sottraendola alla prima disequazione si ha:

$$(I.5) \quad \int_{\Omega} (a_0 z_1) \cdot \varphi dx - \int_{\Omega} z_1 \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i \varphi) \right) dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (v_\varepsilon - \psi)^+ \varphi dx \leq 0$$

Quello che ora dobbiamo dimostrare è che  $z \leq 0$  ovvero  $z^+ = 0$ .

Vale il seguente risultato dovuto a Mignot e Puel 4. :

Sia  $\eta > 0$ , la soluzione  $\varphi_\eta$  di

$$(I.6) \quad \begin{cases} -\eta \left( A + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \varphi_\eta + \varphi_\eta = z_1^+ \\ \varphi_\eta|_{\Gamma^+} = 0 \end{cases}$$

appartiene a  $W(A)$  e verifica le seguenti due proprietà:

- (1)  $\varphi_\eta \geq 0$
- (2) quando  $\eta$  tende verso  $0$ ,  $\varphi_\eta$  tende verso  $z^+$  in  $L^2(\Omega)$ .

La soluzione  $\varphi_\eta$  della (I.6) può essere sostituita a  $\varphi$  nella (I.5) per cui si ha:

$$\int_{\Omega} (a_0 z_1) \varphi_\eta dx - \int_{\Omega} z_1 \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (a_i \varphi_\eta) \right) dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (v_\varepsilon - \psi)^+ \varphi_\eta dx \leq 0$$

$$1^\circ \text{ membro} = \int_{\Omega} (a_0 z_1) \varphi_\eta dx - \int_{\Omega} z_1 \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \varphi_\eta dx - \int_{\Omega} z_1 \left( \sum_{i=1}^N a_i \frac{\partial \varphi_\eta}{\partial x_i} \right) dx$$

$$= -\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (v_\varepsilon - \psi)^+ \varphi_\eta dx = - \int_{\Omega} \left( \left( A + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta \right) \cdot z_1 dx + \int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta z_1 dx$$

$$= -\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (v_\varepsilon - \psi)^+ \varphi_\eta dx = - \int_{\Omega} \left( \left( A + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta \right) (z_1^+ - z_1^-) dx + \int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta z_1 dx$$

$$= -\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (v_\varepsilon - \psi)^+ \varphi_\eta dx = - \int_{\Omega} \left( \left( A + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta \right) \left( -\eta \left( A + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta + \varphi_\eta \right) dx$$

$$= - \int_{\Omega} \frac{z_1^+ - \varphi_\eta}{\eta} z_1 dx + \int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \cdot \varphi_\eta z_1 dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (v_\varepsilon - \psi)^+ \varphi_\eta dx =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\eta} \int_{\Omega} \mathcal{L}_{\eta} z^{-} dx + \eta \int_{\Omega} \left( \left( A + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \mathcal{L}_{\eta} \right)^2 dx - \frac{1}{2} \int_{\Gamma} \left( \sum_{i=1}^N a_i n_i \right) \mathcal{L}_{\eta}^2 dx \\ & + \int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \mathcal{L}_{\eta} z dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (u_{\varepsilon} - \psi)^+ \mathcal{L}_{\eta} dx = \\ & = \frac{\varepsilon}{\eta} + \int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \mathcal{L}_{\eta} z dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (u_{\varepsilon} - \psi)^+ \mathcal{L}_{\eta} dx \end{aligned}$$

e tenendo conto che  $\frac{\varepsilon}{\eta} \geq 0$  segue:

$$\int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) \mathcal{L}_{\eta} z dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (u_{\varepsilon} - \psi)^+ \mathcal{L}_{\eta} dx \leq 0$$

per cui passando al limite per  $\eta \rightarrow 0$

$$\int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) (z^+)^2 dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (u_{\varepsilon} - \psi)^+ z dx \leq 0$$

d'altra parte  $\frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (u_{\varepsilon} - \psi)^+ z dx = 0$ , in quanto si integra su  $u_{\varepsilon} \geq \psi$  e  $z \geq 0$  per cui  $v = z + u_{\varepsilon} \geq u_{\varepsilon}$  e siccome  $v \leq \psi$   $u_{\varepsilon} = \psi$  segue che

$$\int_{\Omega} \left( a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \right) (z^+)^2 dx \leq 0$$

e per l'ipotesi (a) fatta inizialmente  $z^+ = 0$ .

## II. Stime per la soluzione

Sia ora  $u_0$  soluzione dell'equazione:

$$\begin{cases} A u_0 + a_0 u_0 = f \\ u_0|_{\Gamma} = g \end{cases}$$

Nignot e Puel hanno dimostrato che se  $\tilde{\Psi} = \inf \{ u_0; \psi \}$  appartiene a  $\tilde{W}(A)$  e se  $g \leq \tilde{\Psi}|_{\Gamma}$  allora il problema (I.1) ammette una soluzione  $u \in \tilde{W}(A)$ . Facciamo vedere che se rafforziamo debolmente l'ipotesi sull'ostacolo la soluzione soddisfa una stima del tipo Levy-Stampacchia.

### Teorema II.1

Se  $\psi \in \tilde{W}(A)$  e  $g \leq \psi|_{\Gamma}$  e  $\psi \wedge v \in \tilde{W}(A)$  allora la soluzione  $u$  del problema (I.1) verifica la seguente disuguaglianza:  $f \geq (A + a_0)u \geq (A + a_0)\psi \wedge f$

Dimostrazione:

Se  $u$  è soluzione del problema (I.1) la prima disuguaglianza è vera per cui non resta da dimostrare che:

$$(II.1) \quad (A+a_0)u \geq (A+a_0)\psi \wedge f$$

Poniamo ora  $h=f \wedge (A+a_0)\psi$  che appartiene a  $L^2(\Omega)$  per l'ipotesi fatta; allo scopo di provare la (II.1) consideriamo un problema la cui soluzione  $z$  soddisfa la disuguaglianza  $(A+a_0)z \geq h$ ; dopo di che proveremo che  $z=u$ .

$$(II.2) \quad \begin{cases} ((A+a_0)z-h; z-v) \leq 0 \quad \forall v \in \widetilde{W}(A) \quad v \geq u \\ z \geq u \\ z|_{\Gamma} = g \end{cases}$$

tale problema sotto l'assunzione fatta ha un'unica soluzione  $z \in \widetilde{W}(A)$ . Chiaramente  $(A+a_0)z \geq h$ ; infatti sia  $\phi \geq 0$   $\phi \in \mathcal{D}(\Omega)$  posto  $v=z+\phi$  nella (II.2) si ottiene  $((A+a_0)z-h; \phi) \geq 0$  e quindi  $(A+a_0)z \geq h$ . Per fare questo è sufficiente far vedere che  $z \leq \psi$ . Infatti posto in (II.2)  $v=z$  (cosa possibile avendo supposto vero che  $z \leq \psi$ ) si ha  $((A+a_0)u-f; u-z) \leq 0$  e poiché  $u-z \leq 0$  e  $h \leq f$ ;

$((A+a_0)u-h; u-z) \leq 0$  da quest'ultima disuguaglianza e dalla (II.2) con  $v=u$ :

$((A+a_0)(u-z); u-z) \leq 0$  il che implica che  $u=z$ . Non rimane da dimostrare che  $z \leq \psi$ ;  $(z-\psi)^+ = z - \psi \wedge z$ , posto nella (II.2)  $v = \psi \wedge z \in \widetilde{W}(A)$   $((A+a_0)(z-h); (z-h)^+) \leq 0$  e tenendo conto che  $h \leq (A+a_0)\psi$ ;  $((A+a_0)z - (A+a_0)\psi; (z-\psi)^+) \leq 0 \Rightarrow (z-\psi)^+ = 0$

Abbiamo visto che supponendo semplicemente che  $\psi \in L^2(\Omega)$  esiste la sottosoluzione debole massima. Facciamo ora vedere che con delle ipotesi supplementari si generalizza alla sottosoluzione debole massima la stima (II.1) ottenute per la soluzione forte del problema (I.1).

#### Teorema II.2

Se  $\psi \in L^2(\Omega)$  e  $(A+a_0)\psi \wedge f \in L^2(\Omega)$  la sottosoluzione debole massima verifica la seguente stima

$$(A+a_0)\psi \wedge f \leq (A+a_0)\sigma \leq f$$

e appartiene a  $\widetilde{W}(A)$ .

Dimostrazione:

Supponiamo per semplicità che  $f=0$  e  $g=0$ ; poichè la seconda disuguaglianza è vera basterà dimostrare che  $(A+a_0)\psi \wedge 0 \leq (A+a_0)\sigma$ . Indichiamo ora con  $\mathcal{Z}$  la sopra soluzione minima del problema con ostacolo  $\sigma$  e dato  $(A+a_0)\psi \wedge 0$ ; poichè rispetto al problema sopra  $\psi$  è sopra soluzione si ha  $\mathcal{Z} \leq \psi$ . Sia ora  $\overline{\sigma}$  la sottosoluzione massima del problema con ostacolo  $\mathcal{Z}$  e dato  $0$ . Essendo  $\mathcal{Z} \leq \psi$  si ha  $\overline{\sigma} \leq \sigma$  ma  $\sigma$  è sottosoluzione anche rispetto al problema con ostacolo  $\mathcal{Z}$  e dato  $0$  quindi  $\overline{\sigma} = \sigma$ ; per cui una volta che si è dimostrato che  $\mathcal{Z} = \overline{\sigma}$ , il teorema è dimostrato. Essendo  $\mathcal{Z}$  sopra soluzione minima del problema con ostacolo  $\sigma$  e dato  $(A+a_0)\psi \wedge 0$ ,  $-\mathcal{Z}$  sarà sottosoluzione massima del problema con ostacolo  $-\sigma$  e dato  $-((A+a_0)\psi \wedge 0)$  per cui  $-\mathcal{Z}$  verifica il seguente problema:

$$(II.3) \quad \int_{\Omega} ((A+a_0)v + (A+a_0)\psi \wedge 0)(v + \mathcal{Z}) dx - \int_{\Omega} (a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i})(v + \mathcal{Z})^2 dx \geq 0$$

$\forall v \in \widetilde{W}(A) \quad v \leq -\sigma$

d'altra parte sia  $u_\varepsilon \in \widetilde{W}(A)$  soluzione del problema:

$$(II.4) \quad (A+a_0)u_\varepsilon + \frac{1}{\varepsilon} (u_\varepsilon - \mathcal{Z})^+ = 0$$

u converge a  $\overline{\sigma}$  in  $L^2(\Omega)$ ; moltiplicando il primo e secondo membro della (II.4) per  $\mathcal{Z} - u_\varepsilon$ :

$$\int_{\Omega} (A+a_0)u_\varepsilon \cdot (\mathcal{Z} - u_\varepsilon) dx + \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} (u_\varepsilon - \mathcal{Z})^+ (\mathcal{Z} - u_\varepsilon) dx = 0$$

poichè  $u_\varepsilon \in \widetilde{W}(A)$  e  $-u_\varepsilon \leq -\sigma$  si può prendere  $v = -u_\varepsilon$  e quindi dalle (II.3) e

(II.4) sommando si ottiene:

$$\int_{\Omega} ((A+a_0)\psi \wedge 0) \cdot (\mathcal{Z} - u_\varepsilon) dx - \int_{\Omega} (a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i})(\mathcal{Z} - u_\varepsilon)^2 dx - \frac{1}{\varepsilon} \int_{\Omega} ((u_\varepsilon - \mathcal{Z})^+)^2 dx \geq 0$$

$$\int_{\Omega} ((A+a_0)\psi \wedge 0)(\mathcal{Z} - u_\varepsilon) dx - \int_{\Omega} (a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i})(\mathcal{Z} - u_\varepsilon)^2 dx \geq 0$$

per cui passando al limite per  $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\int_{\Omega} ((A+a_0)\psi \wedge 0)(\mathcal{Z} - \overline{\sigma}) dx - \int_{\Omega} (a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i})(\mathcal{Z} - \overline{\sigma})^2 dx \geq 0$$

ed essendo  $\mathcal{Z} \geq \overline{\sigma}$  si ha:

$$\int_{\Omega} (a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\partial a_i}{\partial x_i})(\mathcal{Z} - \overline{\sigma})^2 dx \leq 0$$

da cui segue  $\tilde{\sigma} = \bar{\sigma}$ .

Osservazione II.1

Da queste stime duali si deduce che se l'insieme  $\{v \in \widetilde{W}(A); v \leq \psi\}$  è denso in  $\{v \in L^2(\Omega); v \leq \psi \text{ c.o.}\}$  allora  $\sigma$  è l'unica soluzione del problema (I.1).

III. Ostacolo continuo

Siano  $u_1$  e  $u_2$  rispettivamente le soluzioni deboli massime relative ai problemi deboli con ostacoli  $\psi_1$  e  $\psi_2$ . Se  $a_0(x) \geq 0$  e  $\psi_1 - \psi_2$  appartiene a  $L^\infty(\Omega)$  allora anche  $u_1 - u_2$  appartiene a  $L^\infty(\Omega)$  e vale la seguente relazione:

$$(III.1) \quad \|u_1 - u_2\|_{L^\infty(\Omega)} \leq \|\psi_1 - \psi_2\|_{L^\infty(\Omega)}$$

Dimostriamo ora un risultato che sarà utile in seguito:

Sia  $u \in \widetilde{W}(A)$  soluzione dell'equazione:

$$\begin{cases} (A+a_0)u = f & \text{con } f \in C^0(\bar{\Omega}) \\ u|_{\Gamma} = 0 \end{cases}$$

facciamo vedere che vale la seguente stima:

$$(III.2) \quad \|u\|_{L^\infty(\Omega)} \leq \frac{1}{a_0} \|f\|_{L^\infty(\Omega)}$$

dove  $a_0$  è una costante positiva che verifica l'ipotesi (a) del paragrafo I.

Ponendo  $w = u - \frac{\|f\|_{L^\infty(\Omega)}}{a_0}$  si ha che  $w \in \widetilde{W}(A)$  e  $w|_{\Gamma} \leq 0$ ;

$$(A+a_0)w = (A+a_0)u - \|f\|_{L^\infty(\Omega)} = f - \|f\|_{L^\infty(\Omega)} \leq 0$$

per cui potendo applicare il principio di massimo si ha  $w \leq 0$  e quindi la

(III.2) è vera.

Teorema III.1

Se  $f \in C^0(\Omega)$  e  $\psi \in C^0(\Omega)$ ,  $(A+a_0)\psi \in L^\infty(\Omega)$  con  $\psi|_{\Gamma} \geq g$  allora la sottosoluzione massima  $\sigma$  appartiene a  $C^0(\Omega)$

Dimostrazione:

Per semplicità supponiamo che  $f=0$  e  $g=0$ ; per la (III.1) si può supporre che

$\psi \in C^1(\Omega)$ . Il problema penalizzato diventa così:

$$(III.3) \quad \begin{cases} (A+a_0)u_\varepsilon + \frac{1}{\varepsilon}(u_\varepsilon - \psi)^+ = 0 \\ u_\varepsilon|_{\Gamma'} = 0 \end{cases}$$

Dimostriamo innanzitutto che:

$$0 \leq u_\varepsilon - \sigma \leq \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$$

infatti dalla (III.3) si ha:

$$(A+a_0)(u_\varepsilon - \psi)^+ + \frac{1}{\varepsilon}(u_\varepsilon - \psi)^+ + \frac{1}{\varepsilon}(u_\varepsilon - \psi)^- = -(A+a_0)\psi$$

$$\text{posto } v_\varepsilon = u_\varepsilon - \psi \quad \varepsilon(A+a_0)v_\varepsilon^+ + v_\varepsilon^- = -\varepsilon(A+a_0)\psi$$

Sia  $\Lambda > \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$  dimostriamo ora che  $v_\varepsilon < \Lambda$  cioè  $(v_\varepsilon - \Lambda)^+ = 0$

$$\varepsilon(A+a_0)(v_\varepsilon - \Lambda)^+ + (v_\varepsilon - \Lambda)^- + v_\varepsilon^- = -\varepsilon(A+a_0)\psi - \Lambda$$

moltiplicando primo e secondo membro per  $(v_\varepsilon - \Lambda)^+$

$$\varepsilon \int_{\Omega} (A+a_0)(v_\varepsilon - \Lambda)^+ (v_\varepsilon - \Lambda)^+ dx + \int_{\Omega} ((v_\varepsilon - \Lambda)^+)^2 dx + \int_{\Omega} v_\varepsilon^- (v_\varepsilon - \Lambda)^+ dx$$

$$\leq \int_{\Omega} (-\varepsilon(A+a_0)\psi - \Lambda)(v_\varepsilon - \Lambda)^+ dx$$

$$\varepsilon \int_{\Omega} (A+a_0)(v_\varepsilon - \Lambda)^+ (v_\varepsilon - \Lambda)^+ dx + \int_{\Omega} ((v_\varepsilon - \Lambda)^+)^2 dx \leq 0 \Rightarrow v_\varepsilon \leq \Lambda \quad \forall \Lambda > \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty}$$

quindi  $u_\varepsilon < \psi + \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$  da cui segue che  $u$  è sottosoluzione del problema con ostacolo  $\psi + \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$  e dato 0. Ora per la (III.1) si può dire che:

$$\|\sigma(\psi; 0) - \overline{\sigma}(\psi + \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}; 0)\| \leq \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$$

$$u_\varepsilon \leq \overline{\sigma}(\psi + \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}; 0) \leq \sigma(\psi; 0) + \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$$

$$0 \leq u_\varepsilon - \sigma \leq \varepsilon \|(A+a_0)\psi\|_{L^\infty(\Omega)}$$

quindi la soluzione dell'equazione penalizzata converge uniformemente alla sottosoluzione massima, per cui per dimostrare il teorema è sufficiente far vedere che vale il seguente lemma:

#### Lemma III.1

Sotto l'ipotesi del teorema precedente si ha che  $\forall \varepsilon > 0 \quad u_\varepsilon \in C^0(\overline{\Omega})$ .

Dimostrazione:

Si utilizza il metodo del punto fisso. Sia  $T$  l'applicazione da  $L^\infty(\Omega)$  a  $L^\infty(\Omega)$  così definita: ad ogni  $u \in L^\infty(\Omega)$  associamo la soluzione su  $\widetilde{W}(A)$  dell'equazione

$$\begin{cases} \varepsilon(A + a_0)(Tv) + Tv = \psi - (\psi - u)^+ \\ (Tv)|_{\Gamma} = 0 \end{cases}$$

Sempre per il principio di massimo si ha che  $T$  è crescente,  $To$  è negativa e  $u_\varepsilon$  è il punto fisso di  $T$ , d'altra parte per la (III.2) si ha che

$$0 \leq Tv - T\psi \leq \frac{1}{a_0 \varepsilon + 1} \|u - \psi\|_{L^\infty(\Omega)}$$

per  $u \leq \psi$ . Essendo  $T$  una contrazione esiste ed è unico il punto fisso, quindi il problema ha un'unica soluzione, d'altra parte se si ammette vera l'ipotesi che  $\Gamma$  sia chiuso e sufficientemente regolare si ha che se  $u \in C^0(\overline{\Omega})$  anche  $Tu$  appartiene a  $C^0(\overline{\Omega})$  per cui utilizzando il metodo di approssimazioni successive si ottiene che  $u_\varepsilon$  è continuo.

#### IV. Sistemi debolmente accoppiati del primo ordine

Sia  $\Omega$  un aperto di  $\mathbb{R}^n$  con frontiera  $\Gamma = \partial\Omega$  di classe  $C^1$  a tratti. Sia  $H = (L^2(\Omega))^N$  e  $u = (u_i)_{i=1,2,\dots,N} \in H$  indichiamo  $u^+ = (u_i^+)_{i=1,2,\dots,N}$  la parte positiva di  $u$ . Diremo che  $u \geq v$  se  $u_i \geq v_i$  per  $i=1,2,\dots,N$ . Siano  $B_0, B_1, \dots, B_n$   $n+1$  matrici  $N \times N$  tali che  $B_1, B_2, \dots, B_n$  sono diagonali e i loro coefficienti appartengono a  $C^1(\overline{\Omega})$ ,  $B_0$  ha coefficienti che appartengono a  $L^\infty(\Omega)$ . Per ogni funzione  $\varphi = (\varphi_1, \dots, \varphi_N)$  definita su  $\Omega$  poniamo:

$$(A\varphi)(x) = \sum_{i=1}^n B_i(x) \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad \text{cioè} \quad (A\varphi)_j = \sum_{i=1}^n a_{ji} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_i}$$

Supponiamo che l'operatore  $A_j = \sum_{i=1}^n a_{ji} \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \right)$  verifichi l'ipotesi (i) del caso  $N=1$ . Indicata con  $n(x)$  la normale esterna alla frontiera definiamo:

$$\begin{aligned} \Gamma_j^- &\equiv \left\{ x; x \in \Gamma - \mathcal{X} \mid \sum_{i=1}^n a_{ji}(x) n_i(x) < 0 \right\} \\ \Gamma_j^+ &\equiv \left\{ x; x \in \Gamma - \mathcal{X} \mid \sum_{i=1}^n a_{ji}(x) n_i(x) > 0 \right\} \end{aligned}$$

si suppone che verificano l'ipotesi (iii) sempre del caso  $N=1$ . Si:

$$l_j(x) = \left| \sum_{i=1}^m a_{ji}(x) m_i(x) \right|$$

$$W(A) = \left\{ v \mid v \in H, Av \in H \right\}$$

$$\widetilde{W}(A) = \left\{ v \mid v \in W(A), \forall j=1,2,\dots,N \quad v_j \Big|_{\Gamma_j^+} \in L_2^2(\Gamma_j^+) \right\}$$

con norma  $\|v\|_{W(A)}^2 = (\|v\|_H^2 + \|Av\|_H^2)$   $\|v\|_{\widetilde{W}(A)}^2 = (\|v\|_{W(A)}^2 + \sum_{j=1}^N \|v_j\|_{L_2^2(\Gamma_j^+)}^2)$

Supponiamo inoltre che l'operatore  $A$  verifichi le seguenti ipotesi:

$$(a) \quad B_0(x) + B_0^*(x) - \sum_{i=1}^m \frac{\partial B_i(x)}{\partial x_i} \geq 2\alpha I$$

$$(b) \quad B_0(x) = (b_{jk}(x)) \text{ con } b_{jk}(x) \leq 0 \text{ per } j \neq k$$

Consideriamo ora il seguente problema: determinare  $u$  tale che

$$(IV.1) \quad \begin{cases} (Av + B_0 v - f) \vee (v - \psi) = 0 \\ v_j \Big|_{\Gamma_j^+} = g_j, \quad j=1,2,\dots,N \end{cases}$$

avendo fatto l'ipotesi che  $f \in H$ ,  $\psi \in H$  e  $g \in \prod_{j=1}^N L_2^2(\Gamma_j^+)$ . Si definisce sottosoluzione della (IV.1) ogni funzione  $v \in \widetilde{W}(A)$  tale che:

$$(IV.2) \quad \begin{cases} (Av + B_0 v - f) \vee (v - \psi) \leq 0 \\ v_j \Big|_{\Gamma_j^+} \leq g_j, \quad j=1,2,\dots,N \end{cases}$$

Sotto queste ipotesi si ha analogamente al caso  $N=1$  che se  $u$  è soluzione del problema (IV.1) e  $u \in \widetilde{W}(A)$  allora  $u$  è l'elemento massimo dell'insieme delle sottosoluzioni; la dimostrazione si fa alla stessa maniera del caso  $N=1$ , facendo notare che in questo caso per l'ipotesi  $b_{jk}(x) \leq 0$  per  $j \neq k$  risulta

$(Bz^+; z^-) \leq 0$ , d'altra parte  $(\sum_{i=1}^m \frac{\partial B_i}{\partial x_i} z^+; z^-) = 0$  essendo le matrici  $\frac{\partial B_i}{\partial x_i}$  diagonali per cui l'espressione:

$$\int_{\Omega} (B_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\partial B_i}{\partial x_i}) z_1^+ z_1 dx \leq 0$$

(espressione a cui si era arrivati nel caso  $N=1$  per dimostrare che  $z=v-u$ ) diventò:

$$\int_{\Omega} (B_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\partial B_i}{\partial x_i}) z_1^+ z_1^+ dx \leq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow z_1^+ = 0$$

Usando le stesse tecniche del caso  $N=1$  si può dimostrare che anche in questo caso vale il teorema II.2. Da cui segue che se l'insieme  $\{v \in \widetilde{W}(A) : v \leq \psi\}$  è denso nell'insieme  $\{v \in (L^2(\Omega))^N : v \leq \psi\}$  allora la sottosoluzione  $\sigma \in \widetilde{W}(A)$  è soluzione forte del problema (IV.1).

#### Bibliografia

1. G. Bardos, Thèse Ann. Scient. Ec. Norm. Sup., 4<sup>o</sup> série, n.3, 1970, p.185-233
2. A. Bensoussan e Lions, Applications des inéquations variationnelles en contrôle stochastique
3. J.L. Menaldi, "Le problème de temps d'arrêt optimal déterministe et l'inéquation variationnelle du premier ordre associée, Applied Mathematics Optimization, Springer Verlag, ...
4. F. Mignot e J.P. Puel, Inéquations variationnelles et quasivariationnelles hyperboliques du premier ordre, J. Math. Pures et Appl. 55, 1976 p.353-376
5. F. Mignot e J.P. Puel, C.R. Acad. Sc. Paris t.280 série A p.423-426

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci A. Avantaggiati, D. Greco e C. Miranda.

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai Soci Avantaggiati, Greco, Miranda.

POLIMERIZZAZIONE DEL 3-METIL, 1-PENTENE:  
ENANTIOSPECIFICITA' E DIASTEREOSPECIFICITA'

Nota di Paolo Ammendola<sup>(i)</sup>

Presentata dal Socio Paolo Corradini

Adunanza del 15/5/82.

Riassunto: Si sono preparati polimeri isotattici del 3-metil, 1-pentene racemo e otticamente attivo(S) iniziando la reazione su siti attivi recanti gruppi alchilici(metilici e etilici) arricchiti con  $^{13}\text{C}$  (sul metile e sul metilene rispettivamente). Analizzando, per mezzo della risonanza magnetica del  $^{13}\text{C}$  la struttura stereochimica dei gruppi terminali arricchiti, così introdotti nel polimero, si è potuto stabilire la diastereospecificità della inserzione. Nella polimerizzazione considerata, la faccia del monomero avente la stessa configurazione assoluta del carbonio asimmetrico del sostituente reagisce preferenzialmente, con un rapporto di reattività (rispetto all'altra faccia diastereomera) di circa 2/1. A rigori questo è stato stabilito per la sola reazione di iniziazione, ma sono emerse evidenze che consentono di estendere le nostre conclusioni anche agli steps di propagazione di catena. E' anche emerso che la diastereospecificità è indipendente dalla enantiospecificità caratteristica dei catalizzatori Ziegler-Natta da noi impiegati.

Abstract: Isotactic polymers of racemic and optically active 3-methyl, 1-pentene have been prepared. Polymerizations were initiated on  $^{13}\text{C}$  enriched alkyl groups and the stereochemical structure of the resulting end-groups was determined by  $^{13}\text{C}$  n.m.r.. In this way it has been possible to show that the olefin incorporation on the reactive metal carbon bond of the active sites is diastereoselective and that diastereoselectivity is independent on the enantioselectivity of the Ziegler-Natta catalyst. The more reactive face of the monomer is that having the same absolute configuration as the asymmetric carbon of the substituent.

Introduzione: E' noto che i polimeri delle  $\alpha$ -olefine ramificate al C-3 ottenuti con catalizzatori Ziegler-Natta isospecifici oltre ad essere isotattici sono separabili in frazioni aventi attività ottica di segno opposto<sup>1) 2)</sup>. Ciò mostra che il polimero è costituito da macromolecole contenenti prevalentemente il monomero R e macromolecole contenenti prevalentemente il monomero S. Questo tipo di comportamento è stato chiamato "stereoselettività".

i) Istituto Chimico - Via Mezzocannone 4 Napoli; l'argomento della presente nota è stato l'oggetto della tesi di Laurea in Chimica di Paolo Ammendola.

Come già noto dalla letteratura per il caso del propilene,<sup>3)4)</sup> il decorso isotattico della polimerizzazione è dovuto alla presenza di siti attivi chirali. Infatti normalmente il catalizzatore è un racemato di siti attivi enantiomorfi che diventano enantiospecifici quando il monomero prochirale si inserisce su un legame metallo-alchile primario (l'inserimento su un legame metallo-metile invece non è enantiospecifico). Essendo il meccanismo di controllo dell'enantiospecificità quello sopra brevemente accennato, la stereoselettività nella polimerizzazione delle olefine raceme può spiegarsi ammettendo che l'ingresso in catena del monomero oltre a essere enantiospecifico sia diastereospecifico. Infatti una  $\alpha$ -olefina racema (per esempio l'(R) (S), 3-metil, 1-pentene) può presentarsi nell'ingresso in catena in quattro modi diversi: le quattro possibili presentazioni corrispondono a due coppie di facce diastereomere e quindi la stereoselezione potrebbe essere dovuta alla maggiore reattività di una delle due coppie. In fig.1 sono riportate le due facce diastereomere dell'(R), 3-metil, 1-pentene:

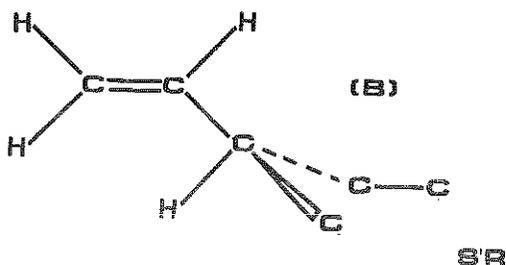
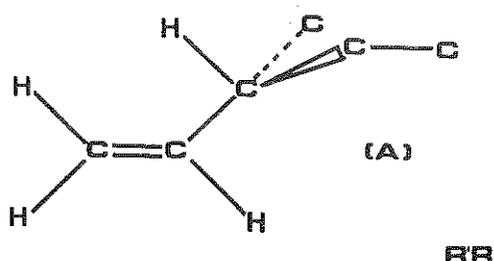


Fig.1: le due facce diastereomere dell'(R), 3-metil, 1-pentene. La faccia A è stata indicata con R',R: dove il simbolo R' denota che il C-2 assume configurazione assoluta R quando il monomero si coordina con la faccia A ad un metallo, ed il simbolo R dà la configurazione assoluta del C-3. Analogamente la faccia B è stata indicata con S',R.

me dell'(R), 3-metil, 1-pentene: i simboli R' e S' che useremo in questa tesi per distinguere le facce dipendono dalla configurazione assoluta (R o S) che l'atomo di carbonio 2 possiederebbe in un ipotetico stadio di coordinazione di quella faccia al metallo; le configurazioni assolute sono definite secondo la convenzione di Cahn, Ingold e Prelog.<sup>5)</sup> Come oggetto di questa tesi ci siamo proposti di contribuire a risolvere i seguenti problemi meccanicistici:

1) la diastereospecificità e l'enantiospecificità sono fenomeni connessi od indipendenti?

2) Quali facce diastereomere sono più reattive e in quale misura?

3) Poichè il problema è stato affrontato per lo stadio di iniziazione, sono i dati relativi alla iniziazione trasferibili alla propagazione di catena?

Per rispondere a questi problemi abbiamo preparato, frazionato ed analizzato via r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  i polimeri del (R) (S), 3-metil, 1-pentene e del (S), 3-metil, 1-pentene con i sistemi catalitici:  $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(^{13}\text{CH}_3)_3 + \text{Zn}(^{13}\text{CH}_3)_2$  (SISTEMA A),  $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 + \text{Zn}(^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  (SISTEMA B).

Risultati: Poli(S,S),3-metil, 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A.  
Nella fig. 2 è riportato lo spettro di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  dalla frazione solubile in benzene bollente del polimero di cui al titolo

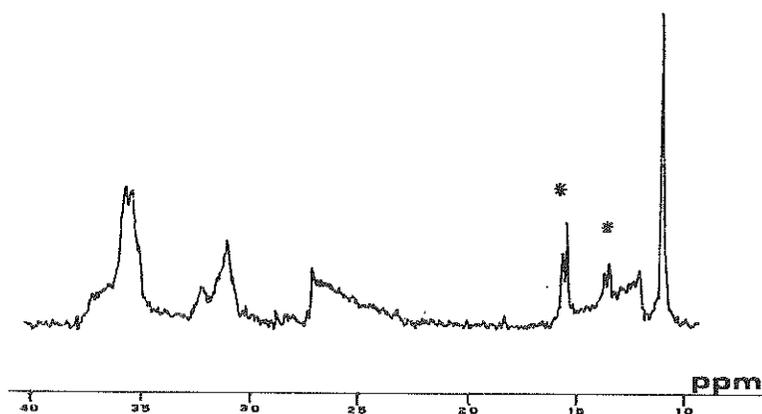


Fig.2: spettro di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  della frazione solubile in benzene bollente del poli(R,S),3-metil,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A.

Lo spettro è costituito da risonanze molto allargate per tutti i carboni delle unità monomeriche accettato il segnale del metile 5 a 10,7<sub>9</sub> p.p.m. (tutti i chemical shift sono misurati rispetto al HMDS.) e quattro picchi di risonanza stretti a 13,2<sub>5</sub>; 13,4<sub>7</sub>; 15,0<sub>9</sub> e 15,2<sub>9</sub> p.p.m. (contrassegnati con l'asterisco) assegnabili al carbonio arricchito di gruppi 2,3-dimetil,2'  $^{13}\text{C}$ , pentilici terminali di catena (vedi figura 3a). L'assegnazione dei picchi considerati è coerente con le regole di Paul e Grant<sup>6)</sup> sull'additività del chemical shift del  $^{13}\text{C}$  e, per quanto riguarda i carboni arricchiti, è stata confermata per confronto con un analogo polimero preparato in presenza di cocatalizzatori metalorganici non arricchiti. La presenza di almeno quattro risonanze per i metili arricchiti dei gruppi terminali è dovuta ai differenti interni stereochimici conseguenti alla tassa ed alla configurazione dei carboni asimmetrici dei sostituenti. I possibili interni stereochimici del metile arricchito in rap-

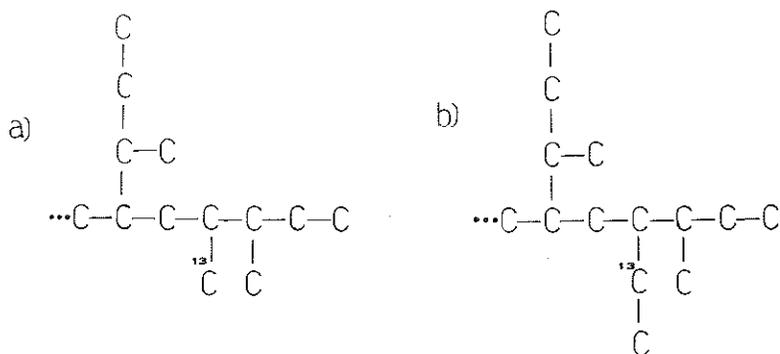
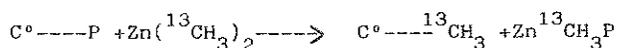


Fig.3): a)gruppi terminali di catena del poli,3-metil, 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A;b)gruppi terminali di catena del poli,3-metil,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico B(dove ...indica la macromolecola).

porto alle prime due unità entrate in catena sono riportate in fig.4 in proiezione di Fisher. l'assegnazione dello shift stereochimico del carbonio arricchito è soltanto parzialmente possibile per confronto con lo spettro del 6-7-dimetil, dodecano meso e racemo riportato in letteratura.<sup>7)</sup> Precisamente i picchi a 15,0<sub>9</sub> p.p.m. e 15,2<sub>9</sub> p.p.m. sono dovuti al metile arricchito in rapporto eritro(cioè dalla stessa parte nella proiezione di Fisher ) con il metile vicinale (Fig.4a e 4b), ed i picchi a 13,2<sub>5</sub> p.p.m. e 13,4<sub>7</sub> p.p.m. sono dovuti al metile arricchito in rapporto treo (cioè dalla parte opposta) con il metile vicinale (Fig. 4d e 4e). I più modesti effetti stereochimici dovuti ai successivi carboni asimmetrici (scheletale e laterale) non sono invece assegnabili con sicurezza. Il rapporto tra le intensità dei picchi assegnabili ai gruppi terminali contenenti i metilvicinali in relazione configurazionale eritro e le intensità dei picchi assegnabili ai gruppi terminali contenenti i metili vicinali in relazione configurazionale treo è circa 2 a 1, e non varia notevolmente se invece della frazione solubile in benzene bollente si esaminano le altre frazioni. Analogamente si è riscontrato in tutte le frazioni che l'unico picco di risonanza stretto dovuto ai carboni delle unità monomeriche è quello del metile 5 a 10,7<sub>9</sub> p.p.m. Va inoltre osservato che tutte le frazioni esaminate sono cristalline ai raggi X e pertanto stericamente regolari. La parziale solubilità è quindi da attribuirsi essenzialmente al peso molecolare molto basso. In fatti lo Zn (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> agisce da trasferitore di catena<sup>8)</sup> secondo la reazione:



dove C° è il centro catalitico e P è la catena polimerica crescente.

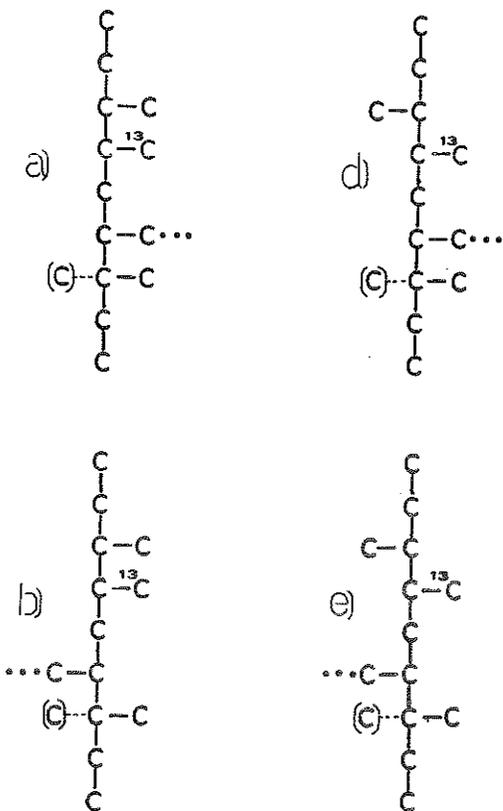


Fig.4: proiezioni di Fisher dei possibili intorno stereochimici del  $^{13}\text{C}$  nei gruppi terminali del poli, (R,S),3-metil,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A. Il gruppo metile legato al C-3 della seconda unità monomerica è rappresentato secondo le 2 possibili configurazioni (Una delle due configurazioni è indicata tratteggiando il legame e con il carbonio metilico tra parentesi).

Dopo tale trasferimento sul sito  $\text{C}^\circ\text{---}^{13}\text{CH}_3$  inizia la crescita di una nuova catena mentre lo zinco viene allontanato mediante idrolisi dalla catena trasferita alla fine della polimerizzazione. Dato che l'arricchimento dei cocatalizzatori metallorganici è noto e che l'abbondanza naturale del  $^{13}\text{C}$  è 1,1% e dato che il trasferimento

di catena con lo zinco è così rapido <sup>9)</sup> che quasi tutte le catene sono trasferite secondo il meccanismo sopra descritto, è possibile valutare il peso molecolare medio numerale assumendo che ogni macromolecola contenga un solo gruppo metilico arricchito terminale, misurando il rapporto tra l'intensità del picco a 10,7<sub>9</sub> p.p.m. e la somma delle intensità dei picchi assegnabili ai metili arricchiti. Per esempio il peso molecolare medio della frazione considerata è 3700. Poli, (S)3-metil, 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A: In fig.5 è riportato lo spettro di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  della frazione solubile in benzene bollente del polimero di cui al titolo. Lo spettro differisce marcatamente da quello del poli(R,S)-3-metil,1-pentene riportato in Fig.2. Innanzitutto risultano osservabili solamente tre picchi (13,4<sub>5</sub>; 13,5<sub>7</sub> e 15,0<sub>8</sub> p.p.m; contrassegnati con gli asterischi) per i gruppi  $^{13}\text{CH}_3$  terminali, vuoi per coincidenza di chemical shift; vuoi per la bassa popolazione di uno dei possibili intorno stereochimici del metile arricchito. Il rapporto dell'intensità del picco (15,0<sub>8</sub> p.p.m.), assegnabile ai gruppi terminali in cui il metile arricchito è in relazione eritro con il metile vicinale (vedi fig.4a e 4b), con le intensità dei picchi (13,4<sub>5</sub> e 13,5<sub>7</sub> p.p.m.), assegnabili ai gruppi terminali in cui il metile arricchito

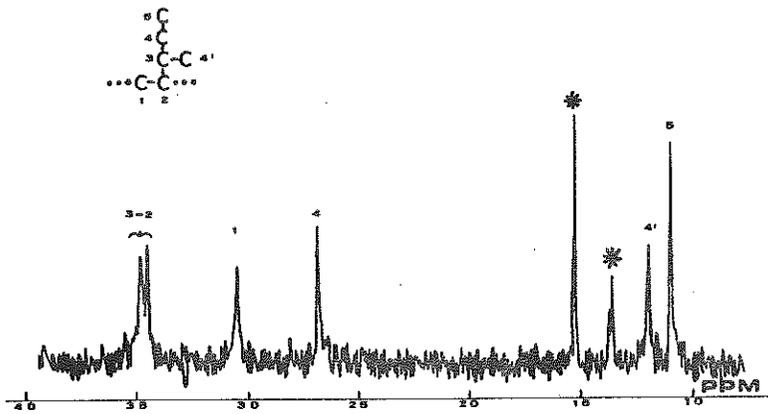


Fig.5:spettro di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  della frazione solubile in benzene bollente del poli, (S),3-metil,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A. In figura sono riportate le assegnazio-

ni delle risonanze dei carboni delle unità monomeriche secondo le regole di additività del chemical shift.<sup>6)</sup> I picchi asteriscati sono relativi ai carboni arricchiti dei gruppi terminali.

chito è in relazione treo con il metile vicinale (vedi fig.4d e 4e), è circa 2 a 1, simile pertanto a quello osservato per il poli(R,S), 3-metil, 1-pentene precedentemente descritto. le risonanze di tutti i carboni delle unità monomeriche sono strette e la loro assegnazione secondo le regole di Grant e Paul<sup>6)</sup> è riportata in fig.5. Anche in questo caso si è riscontrata: una sostanziale somiglianza tra gli spettri delle diverse frazioni del polimero, tutte cristalline ai raggi X, per cui valgono ancora le osservazioni già fatte nel caso precedente riguardo la solubilità e la isotassia del polimero. Osserviamo inoltre che il peso molecolare medio numerale è nettamente più basso (2100) di quello relativo alla corrispondente frazione del poli(R,S) 3-metil, 1-pentene ottenuto con lo stesso sistema catalitico. Osserviamo infine che i due picchi "treo" hanno intensità differente (vedi fig.5b) e aggiungiamo che il rapporto di intensità resta pressochè costante al variare della frazione esaminata.

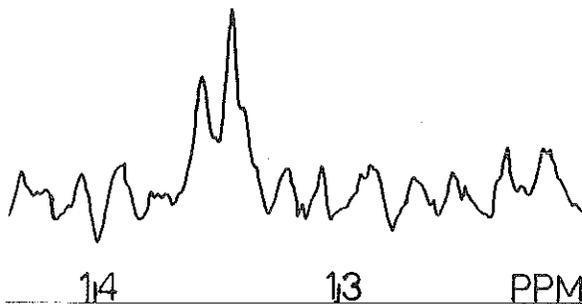


Fig.5b: espansione dello spettro di fig.5.

Poli (R,S),3-metil ,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico B: Gli spettri di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  delle frazioni a differente solubilità del polimero di cui al titolo non differiscono sostanzialmente, salvo la qualità degli spettri, da quelli del poli(R,S), 3-metil, 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A. Ovvie differenze sono dovute al chemical shift dei segnali dei carboni arricchiti per la presenza di gruppi terminali 2 etil,  $2',^{13}\text{C}$ , 3-metil, pentilici la cui struttura è riportata in fig.3b. Nel caso dello spettro della frazione solubile in acetone bollente del polimero di cui al titolo i segnali dei carboni arricchiti sono il doppietto mal risolto centrato a  $21,4_7$  p.p.m.(attribuibile ai gruppi terminali in cui il carbonio arricchito ed il metile vicinale sono in rapporto treo, vedi fig. 4d e 4e) ed i due segnali a  $22,4_9$  e  $22,6_4$  p.p.m. (attribuibili ai gruppi terminali in cui il carbonio arricchito ed il metile vicinale sono in rapporto eritro, vedi fig.4a e 4b) di intensità paragonabile. L'attribuzione sopra riportata è in accordo con le regole di additività configurazionale del chemical shift del  $^{13}\text{C}$  per idrocarburi lineari riportate in letteratura <sup>7) 10)</sup>. Come nel caso del poli(R,S), 3-metil , 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A il rapporto tra l'intensità dei picchi "eritro" e l'intensità dei picchi "treo" è circa 2 a 1. Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte in precedenza sull'elevata cristallinità ed isotassia del polimero, la sua parziale solubilità dovuta essenzialmente al basso peso molecolare causato dai trasferimenti di catena dovuti alla presenza di  $\text{Zn}(^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  e la sostanziale somiglianza degli spettri delle diverse frazioni. Nello spettro è inoltre presente un picco a  $27,9_3$  p.p.m. che è assegnabile, per confronto con lo spettro di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  di un campione di polietilene, alla presenza di sequenze metileniche arricchite. E' noto che i composti alluminio etilici e zinco etilici in presenza di alogenuri di titanio possono eliminare tracce di etilene che polimerizza molto più rapidamente del 3-metil, 1-pentene <sup>17)</sup>.

Poli,(S),3-metil,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico B: Lo spettro della frazione solubile in benzene bollente del polimero di cui al titolo è sostanzialmente simile allo spettro della corrispondente frazione del poli,(S), 3-metil,1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A eccetto per la presenza di un picco non assegnato a  $25,3_7$  p.p.m. ed ovviamente dei segnali dovuti ai carboni arricchiti metilenici anzichè metilici ed alle lunghe sequenze metileniche arricchite. Causa la scadente qualità dello spettro è nettamente distinguibile solo il segnale a  $22,4_6$  p.p.m. assegnabile ai carboni arricchiti dei gruppi terminali "eritro" (fig.4a e 4b) e la presenza di un segnale unico è anche qui (in analogia con il caso dell'analogo polimero ottenuto con il sistema catalitico A) attribuibile o alla coincidenza dei chemical shift di carboni stereochimicamente differenti o alla bassa popolazione di alcuni dei possibili intorno stereochimici. I segnali assegnabili ai carboni arricchiti dei

gruppi terminali "treo" (fig.4d e 4e) sono di intensità non ben valutabile .Dal confronto di tale spettro con quello della corrispondente frazione dei poli (R,S),3-metil, 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico B si può constatare che i segnali dei carboni delle unità monomeriche sono più stretti nello spettro del poli,(S),3-metil,1-pentene che nello spettro del poli(R,S), 3-metil,1-pentene, comportamento già notato nel caso dei polimeri ottenuti con il sistema catalitico A. Viene inoltre confermato qualitativamente dal rapporto tra l'intensità del segnale metile 5 e le intensità dei segnali dei carboni arricchiti il minore peso molecolare della frazione solubile in benzene del polimero di cui al titolo rispetto al peso molecolare della analoga frazione del poli,(R,S), 3-metil, 1-pentene. Anche in questo caso si è riscontrata la sostanziale somiglianza fra gli spettri delle diverse frazioni, tutte cristalline ai raggi X.

Parte sperimentale: L'(R)(S),3-metil, 1-pentene è stato acquistato dalla Fluka. Il (+)(S),3-metil, 1-pentene ( $[\alpha]_D^{20} = + 32,9$ ) è stato sintetizzato come riportato in letteratura<sup>14</sup>. L'Al( $^{13}\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> arricchito al 60% in  $^{13}\text{C}$  (p.e.126°C a 1 atm) è stato sintetizzato a partire da  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$  (Stohler Isotope Chemical)come riportato in letteratura<sup>15</sup>. L'Al( $^{13}\text{CH}_2\text{-CH}_3$ )<sub>3</sub> arricchito al 90% in  $^{13}\text{C}$  è stato sintetizzato a partire da Br- $^{13}\text{CH}_2\text{-CH}_3$  (Stohler Isotope Chemical) .In un pallone a 3 colli,in atmosfera inerte,munito di agitatore,condensatore a ricadere ed imbuto gocciolatore si sono posti 1,91g (0,27 mol)di sabbia di litio e 60cc di benzene si è immerso il pallone in un bagno a 15°C e vi si sono gocciolati 10g (0,09 mol) di Br- $^{13}\text{CH}_2\text{-CH}_3$  (arricchito al 90% in  $^{13}\text{C}$ ) diluiti in 40cc di benzene.La soluzione, lasciata sotto agitazione per due ore, è stata filtrata su setto poroso sotto azoto ed il filtrato gocciolato in un pallone in atmosfera inerte,dove si erano precedentemente posti 4 g.(0,03 mol) di AlCl<sub>3</sub> anidro.La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per due ore e successivamente filtrata sotto azoto; il filtrato è stato distillato sotto pressione ridotta.Si sono così ottenuti 3 g (0,025 mol; 85% di resa) di Al( $^{13}\text{CH}_2\text{-CH}_3$ )<sub>3</sub> (p.e. 75-80 °C a 2-5 mm). Lo Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e lo Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sono stati preparati secondo la letteratura<sup>16</sup>.

Prove di polimerizzazione: Nella tabella sono riportati i dati relativi alle polimerizzazioni eseguite:prova 1:(S) 3-metil, 1-pentene+sistema catalitico A; prova 2: (S)(R) 3-metil,1-pentene + sistema catalitico A;prova 3:(S) 3-metil, 1-pentene +sistema catalitico B; prova 4: (S) (R) 3-metil,1-pentene+sistema catalitico B. Si riporta a mo' di esempio la descrizione della polimerizzazione del (R)(S),3-metil, 1-pentene con il sistema catalitico A ed il frazionamento del polimero: a)Preparazione del catalizzatore: 0,5 g di TiCl<sub>3</sub> (H R A Stauffer), purificati per estrazione con toluene bollente in un estrattore Kumagawa, sospesi in 3,5 ml di toluene sono stati posti mediante una siringa nel pallone di polimerizzazione, munito di condensatore a ricadere ed agitazione magnetica, il tutto è stato effettuato in atmosfera inerte, 0,1 g di Al( $^{13}\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> arricchito

PROVA	COCATALIZZATO	MONO	RESA <sup>c)</sup> g	A% <sup>d)</sup>	E% <sup>d)</sup>	B% <sup>d)</sup>	T% <sup>d)</sup>	R% <sup>d)</sup>	TABELLA :
1	RI Al( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup> + Zn( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	MERO (S)	1,2	14,6	4,6	3,3	2,4	75,1	a)La composizione dei cocatalizzatori organometilici è 0,1 g di Al( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> è 0,2 g di Zn( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Arricchimento in <sup>13</sup> C 32%. b)
2	Al( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup> + Zn( <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(R)(S)	1,0	15,3	19,1	9,4	7,3	48,9	La composizione dei cocatalizzatori organometilici è 0,4 g di Al( <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e 0,5 g di Zn( <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Arricchimento in <sup>13</sup> C 56%. c)
3	Al( <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup> + Zn( <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(S)	1,3	4,4	9,9	4,4	3,2	78,1	Grammi di polimero secco. d)Percentuali in peso di polimero solubili in acetone bollente (A%), etere etilico bollente(E%),
4	Al( <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup> + Zn( <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(R)(S)	1,1	5,1	10,4	11,1	9,7	63,7	benzene bollente(B%), toluene bollente(T%)e del residuo insolubile in toluene bollente (R%). Tutte le prove sono state effettuate a 50°C per la durata di 24 ore in presenza di 0,5 g di TiCl <sub>3</sub> H R A , 8,5 cc di toluene e 3,3 g (0,04 mol) di monomero.

benzene bollente(B%), toluene bollente(T%)e del residuo insolubile in toluene bollente (R%). Tutte le prove sono state effettuate a 50°C per la durata di 24 ore in presenza di 0,5 g di TiCl<sub>3</sub> H R A , 8,5 cc di toluene e 3,3 g (0,04 mol) di monomero.

al 60% in <sup>13</sup>C, 0,2 g di Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 5 ml di toluene sono stati aggiunti nel pallone. Poichè è noto che in tali condizioni si ha un rapido scambio di alchili tra Zn e Al possiamo considerare i cocatalizzatori metallorganici arricchiti al 32% in <sup>13</sup>C. b) Polimerizzazione dell'(R)(S), 3-metil, 1-pentene: il pallone contenente il catalizzatore è stato posto in un bagno a 50°C e si sono aggiunti 3,3 g (0,04 mol) di monomero e si è lasciato il tutto sotto agitazione per un giorno. c) Recupero del polimero: la polimerizzazione è stata interrotta mediante aggiunta di 5cc di metanolo acidulato con HCl; il polimero è stato coagulato in un eccesso di metanolo, filtrato, e ripetutamente lavato con metanolo fresco ed essiccato sotto vuoto a 50°C; si sono ottenuti 1,3g di poli(R,S), 3-metil, 1-pentene (37% di resa). d) Frazionamento del polimero: il polimero è stato frazionato mediante estrazioni successive con acetone, etere, benzene e toluene bollenti in estrattore Kumagawa; le estrazioni sono state operate ad esaurimento (sono sufficienti 24 ore). Si riportano in tabella le quantità di polimero ottenute per coagulazione con eccesso di metanolo dalle varie soluzioni e successivo essiccamento sotto vuoto a 50°C.

Gli spettri di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  di campioni dei polimeri disciolti in 1,2,4,tri-  
cloro benzene contenenti l'1% di  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  come standard interno di riferimento  
furono ottenuti a  $140^\circ\text{C}$  con il metodo della trasformata di Fourier da uno spet-  
trometro Bruker H X 90 operante a 22,63 MHz. I chemical shift sono misurati ris-  
petto all'esametildisilossano.

Discussione: Iniziazione di catena: come anticipato nella introduzione è noto che  
i catalizzatori stereospecifici in senso isotattico nella polimerizzazione del-  
le olefine sono un racemato di siti attivi chirali enantiomorfi.<sup>3)4)</sup> La chiralità  
dei siti è la causa ultima del decorso isotattico della polimerizzazione, ma  
l'inserzione del monomero sul legame metallo carbonio di un dato sito attivo  
chirale è enantiospecifica solo se il sito chirale porta un sostituyente alchi-  
lico primario, mentre non lo è se il sostituyente alchilico legato al metallo è  
un metile.<sup>4)</sup> Perciò, mentre la propagazione di catena è enantiospecifica (in quan-  
to il sostituyente alchilico legato al metallo è la catena polimerica crescente)  
l'iniziazione, cioè l'ingresso in catena della prima molecola di monomero sul  
legame attivo metallo carbonio preformato per reazione del  $\text{TiCl}_3$  col cocataliz-  
zatore organometallico, può non essere o essere enantiospecifica a seconda se il  
cocatalizzatore è un composto organometilico o organoalchilico primario (per es.  
organoetilico). Vediamo infatti in fig. 6 che i siti attivi (indicati con  $\text{C}^\circ$ ) gene-  
rati per reazione dell'alogenuro di titanio con  $\text{Al}(\text{}^{13}\text{CH}_3)_3$  diventano enantiose-  
lettivi, cioè in grado di polimerizzare preferenzialmente o la faccia avente con-  
figurazione  $\text{R}'$  (parleremo allora di siti  $\text{R}'$  specifici indicati con  $\text{C}_{\text{R}'}$ ) o la fac-  
cia avente configurazione  $\text{S}'$  (parleremo allora di siti  $\text{S}'$  specifici indicati con  
 $\text{C}_{\text{S}'}$ ) dell'olefina solo dopo che attraverso della prima unità monomerica (in que-  
sto caso propilene) il sostituyente alchilico legato al sito attivo è diventato  
primario. Ovviamente nel caso dei siti attivi generati per reazione del  $\text{TiCl}_3$

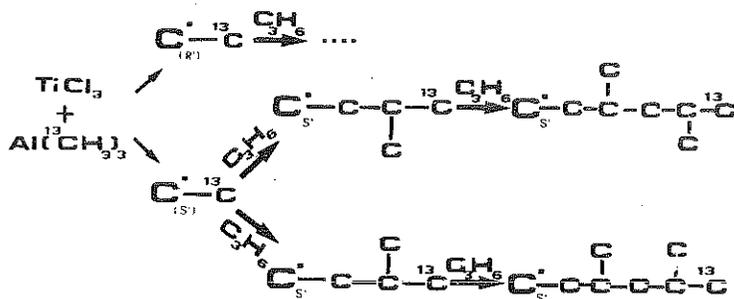
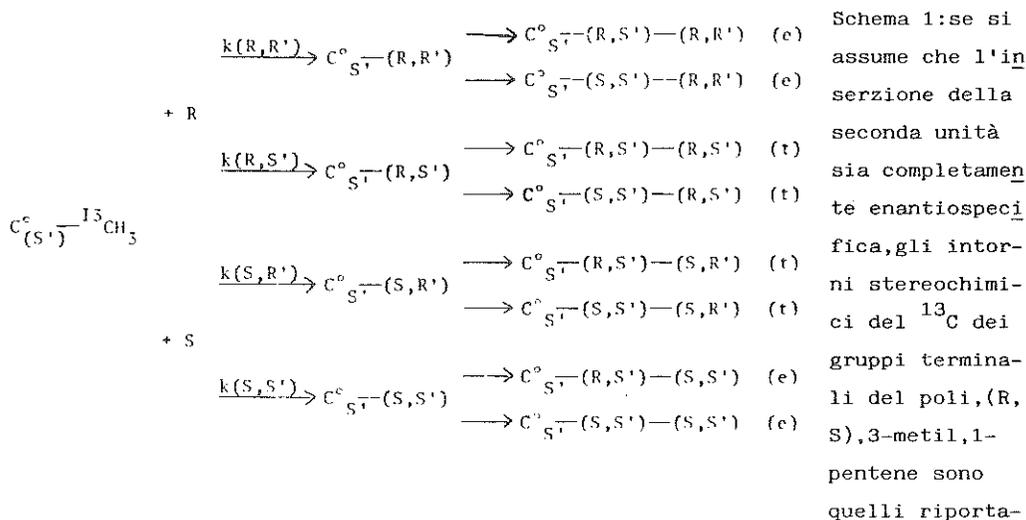


Fig. 6: i siti atti-  
vi formati per re-  
azione superficia-  
le del  $\text{TiCl}_3$  da  
parte del cocata-  
lizzatore organo-  
metallico ( $\text{C}^\circ_{\text{R}'}$  ---  
---  $^{13}\text{C}$ ,  $\text{C}^\circ_{\text{S}'}$  ---  
---  $^{13}\text{C}$ )  
sono chirali ma

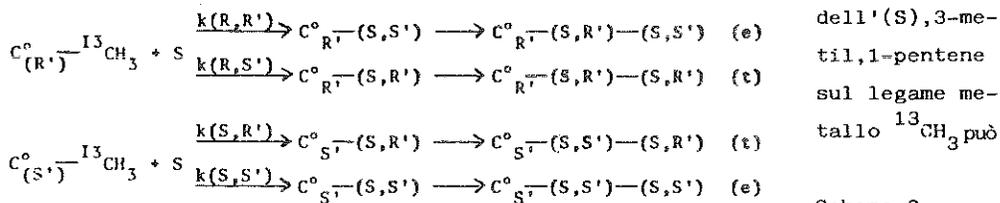
la loro enantiospecificità è solo potenziale. Essi diventano effettivamente enan-  
tio specifici ( $\text{C}^\circ_{\text{R}'}$  --- ,  $\text{C}^\circ_{\text{S}'}$  ---) solo dopo l'ingresso della prima unità monomerica

on  $\text{Al}(\text{}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  non è necessaria l'inserzione della prima unità monomerica per avere enantiospecificità. Ciò premesso, possiamo osservare che l'incorporazione di due successive molecole di (R)(S), 3-metil, 1-pentene sul legame metallo  $^{13}\text{C}$  dei siti attivi  $\text{C}_S^\circ$ , può portare ad otto diversi intorni stereochimici del  $^{13}\text{C}$  nei gruppi terminali di catena come riportato nello schema 1. Sui siti  $\text{C}_R^\circ$ , ovvia



ti in figura (o le loro immagini speculari). La frequenza relativa dei diversi intorni è determinata dal valore delle costanti cinetiche indicate. I simboli (e) e (t) indicano il rapporto configurazionale tra il  $^{13}\text{C}$  e il metile vicinale.

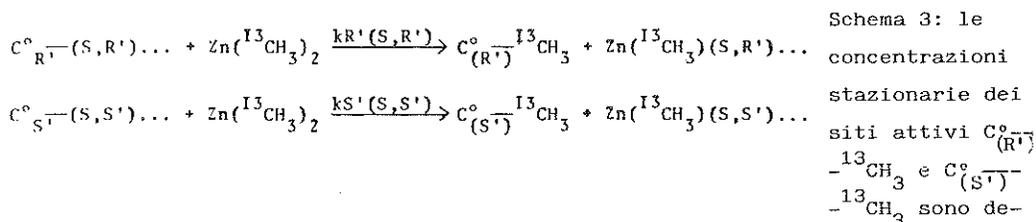
mente si otterranno intorni stereochimici speculari, del tutto equivalenti ai precedenti per la r.m.n. del  $^{13}\text{C}$ . La prevalenza dei gruppi terminali "eritro" nel poli, (R,S), 3-metil, 1-pentene ottenuto con il sistema catalitico A significa che la faccia del monomero avente configurazione assoluta (come definita nell'introduzione) uguale a quella del carbonio asimmetrico del sostituente e più reattiva della sua diastereomera nell'inserzione non ancora enantiospecifica. Più precisamente il rapporto eritro/treo (e/t) è dato da:  $e/t = (k(R,R') + k(S,S')) / (k(R,S') + k(S,R'))$  ed è all'incirca uguale a due. La presenza di enantiospecificità nell'inserzione non altera sensibilmente il rapporto e/t indicando che enantiospecificità e diastereospecificità sono tra loro indipendenti. L'inserzione



Schema 2

portare a quattro diversi intorni stereochimici come riportato nello schema 2<sup>11)</sup>. Il rapporto e/t misurato dallo spettro, in fig.5a conferma l'eritrospecificità dell'inserzione sui centri attivi non ancora enantiospecifici. Dallo spettro 5b si può osservare che l'intensità dei 2 picchi treo (i picchi eritro non sono separati) sono diverse tra loro. Questo fatto può essere spiegato nel modo più semplice ammettendo che in questo caso non vi è motivo di ritenere che il numero stazionario di siti attivi  $C^{\circ}_{(R')} - {}^{13}CH_3$  e  $C^{\circ}_{(S')} - {}^{13}CH_3$  sia uguale come è, invece, per ragioni di simmetria, nel caso del monomero racemo. Infatti i siti  $C^{\circ}_{(R')} - {}^{13}CH_3$  e  $C^{\circ}_{(S')} - {}^{13}CH(S') - {}^{13}CH_3$  scompaiono negli steps dello schema 10b dove in assenza di enantioselettività apprezzabile  $k(R,R') \approx k(S,S')$  e  $k(R,S') \approx k(S,R')$  e compaiono nei quattro steps di trasferimento con lo zinco riportati nello schema 3. Notiamo che non vi è motivo di ritenere che le velocità di questi ultimi steps siano uguali tra loro: di conseguenza non vi è motivo di ritenere che siano uguali i numeri stazionari di  $C^{\circ}_{(R')} - {}^{13}CH_3$  e  $C^{\circ}_{(S')} - {}^{13}CH_3$ . Alternativamente bisognerebbe ammettere che  $k(R,S')$  sia diversa da  $k(S,R')$  e cioè che la presenza di un sostituyente chirale induce una qualche enantiospecificità nell'ingresso del monomero sul legame metallo  ${}^{13}CH_3$ . A giudicare dagli spettri di r.m.n. del  ${}^{13}C$  l'inserzione sul legame metallo  ${}^{13}CH_2CH_3$  del monomero S non differisce per quanto riguarda la diastereospecificità dall'inserzione sul legame metallo  ${}^{13}CH_3$ .

Propagazione di catena. Secondo Pino e coll. la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine raceme ramificate al carbonio 3 sarebbe altamente stereoselettiva.<sup>1)2)</sup> I polimeri del 3-metil, 1-pentene racemo sarebbero quindi sostanzialmente costituiti da macromolecole antipode di poli (R)3-metil, 1-pentene e poli (S)3-metil, 1-pentene. La elevata purezza ottica delle catene antipode sarebbe suggerita dalla elevata cristallinità dei poli (R,S) 3-metil, 1-pentene e dalla separabilità in frazioni otticamente attive di segno opposto, paragonabile a quella di una miscela meccanica di poli (R) e poli (S). Questi fatti porterebbero a concludere che la propagazione di catena è più diastereospecifica della iniziazione da



terminata dalle velocità di iniziazione e dalle velocità di trasferimento con lo  $Zn({}^{13}CH_3)_2$ . In presenza di monomero otticamente attivo  $kR'(S,R')$  e  $kS'(S,S')$  e conseguentemente le concentrazioni stazionarie di  $C^{\circ}_{(R')} - {}^{13}CH_3$  e  $C^{\circ}_{(S')} - {}^{13}CH_3$  non sono uguali tra loro.

noi studiata. D'altra parte i dati sopra citati possono spiegarsi anche ammettendo che la diastereospecificità di propagazione non sia molto elevata, purchè: 1) i sostituenti di diversa chiralità siano in una certa misura vicarianti. 2) l'attività ottica delle macromolecole considerate dipenda piuttosto dalla spiralizzazione di catene che dalla purezza ottica dei sostituenti laterali. 3) la separabilità mediante cromatografia su un supporto otticamente attivo dipenda anch'essa prevalentemente dalla spiralizzazione di catena. 4) l'entità del senso di spiralizzazione di catena preferenziale sia una funzione rapidamente asintotica orizzontale della purezza ottica dei sostituenti. La condizione 4) (cioè che anche per catene a purezza ottica non elevatissima il grado di spiralizzazione sia molto vicino al massimo) è probabile dato che la spiralizzazione è un effetto cooperativo. La condizione 2) è stata verificata da Pino e coll.<sup>1)2)</sup> che hanno osservato che l'attività ottica del poli(S) 3-metil, 1-pentene è molto maggiore di quanto prevedibile per la semplice additività delle attività ottiche dei sostituenti. La condizione 1) non è irragionevole, e la 3) discende dalla 1) dato che la separazione cromatografica delle macromolecole antipode è ottenuta sfruttando la cocristallizzazione superficiale con un polimero otticamente attivo. Il confronto degli spettri di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  del poli, 3-metil, 1-pentene recemo e otticamente attivo ci mostra che le macromolecole del poli(R,S) 3-metil, 1-pentene sono in realtà copolimeri e quindi di non elevata purezza ottica. Infatti sia il poli(R) che il poli(R,S), 3-metil, 1-pentene sono cristallini ai raggi X e quindi altamente isotattici (perlomeno le frazioni benzeniche) ed è da escludere un notevolmente diverso grado di isotassia perchè i polimeri sono stati preparati in condizioni identiche. D'altro canto le risonanze dovute ai carboni delle unità monomeriche sono strette negli spettri di r.m.n. del  $^{13}\text{C}$  del poli(S) (tutti i carboni di un determinato tipo hanno lo stesso intorno stereochimico) e allargate in quello del poli(R,S) (i carboni di un determinato tipo hanno intorni stereochimici diversi con frequenza paragonabile). Tali differenze di intorno stereochimico e quindi i corrispondenti chemical shift sono spiegabili solo ammettendo la presenza di quantità paragonabili di sostituenti aventi configurazioni opposte, distribuiti più o meno casualmente lungo la catena. Un secondo argomento contrario all'ipotesi di una elevata purezza ottica delle macromolecole antipode costituenti il poli(R,S), 3-metil, 1-metil, 1-pentene è fornito dal diverso peso molecolare di frazioni di uguale solubilità ottenute dal poli(R) e poli(R,S), 3-metil 1-pentene come rilevato nella sezione 2. Il maggior peso molecolare del poli(R,S) rispetto a quelle delle poli(S) a parità di solubilità e grado di tassia può dipendere solamente da una diversa purezza ottica.

Conclusione. I risultati sperimentali ottenuti consentono di concludere questa tesi rispondendo ai tre quesiti che ci eravamo posti inizialmente. Precisamente:



SU UN PROBLEMA DI FRONTIERA MOBILE  
IN CUI IL FRONTE E' UNA LINEA DI DISCONTINUITA'

Nota di Teresa BRUNO e G. MONTAGNARO (a Napoli) (°) (°°)

Presentata dal socio ordinario C. Ciliberto

Adunanza del 15/5/1982

*Riassunto - Si considera un problema di frontiera mobile tratto da uno studio di Ingegneria dei Polimeri, stabilendo risultati di unicità, approssimazione, esistenza e unicità.*

*Summary - We study a boundary moving problem arising in Polymer Engineering and we prove some theorems of unicity, of approximation, of existence and unicity.*

Nei fenomeni di diffusione, quando si può assumere che la concentrazione  $u$  è funzione continua attraverso il fronte mobile  $x = s(t)$ , posto  $u = 0$  al di là di questo fronte, l'equazione di bilancio di massa è del tipo:

$$u_x(s(t), t) = 0 \quad ;$$

se invece c'è discontinuità, l'equazione è della forma:

$$-u_x(s(t), t) = u(s(t), t) \cdot \dot{s}(t) \quad ;$$

la prima situazione è associata alla condizione:

$$u(s(t), t) = 0$$

(problemi tipo STEFAN), nella seconda circostanza invece non è noto il valore di  $u$  su  $x = s(t)$ , va quindi individuata una ulteriore condizione da imporre su tale curva.

(°)(°°) Istituto di Matematica della Facoltà di Ingegneria  
Via Claudio - Napoli

Un fenomeno in cui si presenta questa eventualità è la diffusione nei polimeri vetrosi di solventi a basso peso molecolare; ciò è il risultato di un'analisi svolta da ASTARITA e SARTI (3), i quali hanno formulato un modello matematico in cui, sull'interfaccia  $x = s(t)$ , che separa una regione gommosa (la zona di osservazione) da quella vetrosa, si ipotizza una condizione, che traduce la cinetica locale, della forma:

$$\dot{s}(t) = f(u(s(t), t)) \quad ;$$

naturalmente  $f$  deve avere opportune proprietà, in (3) si assume del tipo di una potenza. Tale modello matematico si formalizza nel seguente

*Problema (P) 1)*

$$(1) \quad u_{xx} - u_t = 0 \quad \text{in } D = \{t > 0, 0 < x < s(t)\}$$

$$(2) \quad -u_x(s(t), t) = \dot{s}(t)(u(s(t), t) + q) \quad t > 0$$

$$(3) \quad \dot{s}(t) = f(u(s(t), t)), \quad s(0) = b \quad ( \geq 0) \quad t > 0$$

$$(4) \quad u(x, 0) = \phi(x) \quad x \in (0, b)$$

$$(5) \quad u(0, t) = 1 \quad t > 0$$

ove  $u$  è legata alla concentrazione da una relazione dimensionale,  $q$  è una costante non negativa,  $0 < \phi(x) < 1$  per  $x \neq 0$ ; assumiamo poi che  $f$  ha lo stesso segno dell'argomento, nel senso che  $f(v) \geq 0 (< 0)$  per  $v > 0 (< 0)$ .

Problemi in cui  $x = s(t)$  è una linea di discontinuità sono stati considerati

da SISKIN (11,12,13) e HILL & KOTLOW (9); si tratta di problemi a due fasi che in una delle zone di osservazione sono tipo STEFAN e nell'altra si formalizzano con (1)-(2)-(4)-(5) ( $s(0)=b>0$ ); e, in luogo della (3), una condizione del tipo  $u_x = \alpha u$ .

Recentemente FASANO (4) ha esposto un teorema di esistenza ed unicità di una soluzione classica del problema (P), stabilito nel quadro di uno studio in corso, su tale problema, in collaborazione con G. MEYER e M. PRIMICERIO;  $s(t)$  è ottenuta localmente come l'elemento unito di una *contrazione*, passando attraverso la risoluzione di un problema parabolico con frontiera fissa.

In questa Nota si studia il problema (P), nell'ambito delle soluzioni classiche e per  $b>0$ , applicando il procedimento di RUBINSTEIN e FRIEDMAN (cfr. (5)), con il quale esso è ricondotto ad un'equazione integrale; tali tecniche sono facilmente estendibili al problema a due fasi e, per quanto riguarda situazioni in cui  $x=s(t)$  è una linea di discontinuità, sono state già applicate da SISKIN (cfr. (11)).

A motivo della condizione di bilancio (2), nonché della (3), l'equazione integrale ha per incognita la traccia di  $u$  su  $x=s(t)$  (cfr. (1.7)-(1.8)) e non, come per i problemi trattati in (5), la traccia di  $u_x$ ; pertanto la risoluzione di questa equazione consente di pervenire alla soluzione (espressa dalla (1.6)) quando la traccia suddetta è sufficientemente regolare.

Lo studio dell'equazione integrale conduce a risultati di unicità, approssimazione e risoluzione del problema (P). Essa viene risolta dapprima in  $C^0$ ; allora dà un teorema di unicità, individuando delle *contrazioni* che, negli intervalli di tempo limitati, forniscono approssimazioni locali della traccia su  $x=s(t)$  dell'eventuale soluzione  $u$ , con passo indipendente dall'istante iniziale; ciò determina, per le (1.8) e (1.6) procedimenti costruttivi di  $u(x,t)$  e

$u(x, t)$ . Successivamente l'equazione integrale viene risolta in  $C^1$ , ove ancora individua localmente delle *contrazioni* e, per la regolarità della sua soluzione, consente di pervenire ad un teorema di esistenza (ed unicità) (cfr. Teor. 1.7, che non è esattamente confrontabile con quello di (4) relativo al caso  $b > 0$ , per le differenti ipotesi sulla funzione  $f$ ).

E' bene osservare che, con un'opportuna trasformazione sulle funzioni incognite, il problema (P) si può ricondurre ad un problema tipo STEFAN (cfr. (4)), che va però risolto in una classe più regolare di quella naturale per il problema; ad esso si potrebbero applicare le tecniche su citate, ma anche qui l'equazione integrale deve essere risolta in una classe più regolare che  $C^0$ ; in realtà, quando si utilizzano i procedimenti in questione, i due schemi sono del tutto equivalenti.

Per la descrizione dettagliata dei risultati rinviamo al n.1 del § 1; lo studio dei legami fra l'equazione integrale ed il problema (P) è svolto nel n.2 del § 1; nel § 2 tale equazione è studiata in  $C^1$  e infine nel § 3 si dimostra il teorema 1.7 citato.

Ringraziamo G.ASTARITA che ci ha proposto il problema, illustrandolo efficacemente in utili colloqui.

§ 1 - L'equazione integrale associata al problema (P); descrizione di tutti i risultati.

1 - Consideriamo la funzione di GREEN per il semipiano  $x > 0$  relativa all'operatore del calore:

$$G(x, t, \xi, \tau) = K(x, t, \xi, \tau) - K(-x, t, \xi, \tau) = \\ = \frac{1}{2\pi^{1/2}(t-\tau)^{1/2}} \left( \exp \frac{-(x-\xi)^2}{4(t-\tau)} - \exp \frac{-(x+\xi)^2}{4(t-\tau)} \right)$$

Sia  $(s, u)$  soluzione del problema (P), con

$$(1.1) \quad \phi \in C^0[0, b] \quad (b > 0), \quad f \in C^0(-\infty, +\infty),$$

e siano:

$$(1.2) \quad s \in C^1[0, +\infty)$$

$$(1.3) \quad u \in C^{2,1}(D) \cap C^0(\bar{D} - \{0\}), \quad \phi(0) \leq \liminf_{(x,t) \rightarrow 0} u(x,t) \leq \limsup_{(x,t) \rightarrow 0} u(x,t) \leq 1,$$

$$(1.4) \quad u_x \text{ continua fino su } x=s(t), \quad t > 0, \text{ convergente in } (b, 0) \text{ lungo } x = s(t);$$

fissati  $t > 0$  e  $0 < x \leq s(t)$ , dall'identità di GREEN:

$$(Gu_\xi - uG_\xi)_\xi - (Gu)_\tau = 0,$$

integrando su  $\Delta_\varepsilon = \{\varepsilon < \tau < t - \varepsilon, \quad 0 < \xi < s(\tau)\}$ , si deduce:

$$0 = - \int_\varepsilon^{t-\varepsilon} G_\xi(x, t, s(\tau), \tau) u(s(\tau), \tau) d\tau - q \int_\varepsilon^{t-\varepsilon} G(x, t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) d\tau + \\ + \int_\varepsilon^{t-\varepsilon} G_\xi(x, t, 0, \tau) d\tau + \int_0^{s(\varepsilon)} G(x, t, \xi, \varepsilon) u(\xi, \varepsilon) d\xi - \int_0^{s(t-\varepsilon)} G(x, t, \xi, t-\varepsilon) u(\xi, t-\varepsilon) d\xi;$$

tenendo conto che risulta (cfr.(8),(6)):

$$\int_0^{s(t-\varepsilon)} K(x, t, \xi, t-\varepsilon) u(\xi, t-\varepsilon) d\xi \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} u(x, t), \quad 0 < x < s(t),$$

posto:

$$(1.5) \quad v(\tau) = u(s(\tau), \tau),$$

per  $x < s(t)$  si ottiene:

$$(1.6) \quad u(x, t) = - \int_0^t G_\xi(x, t, s(\tau), \tau) v(\tau) d\tau - \\ - q \int_0^t G(x, t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) d\tau + \int_0^t G_\xi(x, t, 0, \tau) d\tau + \int_0^b G(x, t, \xi, 0) \phi(\xi) d\xi,$$

da cui, ricordando ancora noti risultati sui potenziali termici (cfr.(10),(6)),

per  $x = s(t)$  si ha:

$$(1.7) \quad v(t) = 2 \left\{ - \int_0^t G_\xi(s(t), t, s(\tau), \tau) v(\tau) d\tau - q \int_0^t G(s(t), t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) d\tau + \right. \\ \left. + \int_0^t G_\xi(s(t), t, 0, \tau) d\tau + \int_0^b G(s(t), t, \xi, 0) \phi(\xi) d\xi \right\};$$

inoltre risulta:

$$v(0) = \phi(b);$$

la (1.7), con

$$(1.8) \quad s(t) = b + \int_0^t f(v(\tau)) d\tau,$$

definisce un'equazione integrale che ha come incognita la traccia di  $u$  su  $x = s(t)$ ,

$v(t)$ .

In riferimento a tale equazione integrale ed ai legami con il problema (P)

si ha innanzitutto la seguente proposizione:

1.1 - Nelle condizioni (1.1), se  $v(t)$  è una funzione continua che soddisfa la (1.7) con  $s(t)$  data dalla (1.8), allora la funzione  $u(x,t)$  definita dalla (1.6) è nella classe (1.3) e soddisfa le (1), (3), (4), (5); se poi  $v(t)$  è sufficientemente regolare da consentire ad  $u_x$  di avere la proprietà di regolarità (1.4), allora  $u(x,t)$  soddisfa anche la (2) e dunque  $(s,u)$  è soluzione del problema (P) nella classe (1.2)-(1.3)-(1.4).

Supponiamo ora che  $\phi$  e  $f$  verificano le condizioni:

$$(1.9) \quad \phi \in C^2[0, b], \quad \phi(0) = 1, \quad -\phi'(b) = (\phi(b) + q)f(\phi(b)), \quad f \in C^1(-\infty, +\infty),$$

e consideriamo per  $(s,u)$  la classe funzionale definita dalle seguenti proprietà:

$$(1.10) \quad s \in C^2[0, +\infty)$$

$$(1.11) \quad u \in C^{2,1}(D) \cap C^{1,0}(\bar{D}) \cap C^{2,0}(\bar{D} - \{0\}); \quad \lim_{(x,t) \rightarrow 0} \inf_{xx} u(x,t), \quad \lim_{(x,t) \rightarrow 0} \sup_{xx} u(x,t) \in C^1(0, \phi''(0));$$

allora si ha:

1.2 - Nelle condizioni (1.9), se  $(s,u)$  è soluzione del problema (P) nella classe definita dalle (1.10) e (1.11), allora la traccia di  $u$  su  $x = s(t)$  è di classe  $C^1[0, +\infty)$ ; viceversa, se  $v(t)$  è soluzione di classe  $C^1[0, +\infty)$  dell'equazione integrale (1.7) - (1.8), allora  $(s,u)$ , con  $u$  data dalla (1.6), è soluzione del problema (P) nella classe (1.10) - (1.11).

Rileviamo anche che, con una semplice applicazione del principio del massimo, tenendo conto del segno di  $f$  si ha:

1.3 - Se  $(s, u)$  è soluzione del problema (P) nella classe (1.2)-(1.3)-(1.4),

allora si ha:

$$0 \leq u(x, t) < 1 \quad , \quad 0 < s \leq s(t) \quad t \geq 0 \quad .$$

Ci occupiamo ora dell'equazione integrale (1.7)-(1.8) . Si ha:

1.4 - Nelle condizioni (1.1), e se  $f$  è lipschitziana in  $[-M, M]$ , con  $M > \|\phi\|_{C^0}$ , allora la trasformazione:

$$T : v(t) \rightarrow w(t)$$

con  $w(t)$  definita dal secondo membro della (1.7) e dalla (1.8), è una contrazione nella sfera chiusa di  $C^0[0, \delta]$  :

$$C_M^0[0, \delta] = \{ v \in C^0[0, \delta] , \|v\|_{C^0} \leq M \}$$

ove  $\delta$  è un'opportuna quantità positiva, dipendente da  $M$  e dai dati.

Si ha inoltre:

1.5 - Nelle condizioni (1.9), e se  $f'$  è lipschitziana in  $[-M, M]$ , con  $M > \|\phi\|_{C^0}$ , la trasformazione  $T$  definita nella 1.4 è una contrazione nel sottoinsieme chiuso di  $C^1[0, \delta]$ :

$$C_{M, M'}^1[0, \delta] = \{ v \in C^1[0, \delta] , \|v\|_{C^0} \leq M, \|\dot{v}\|_{C^0} \leq M' \}$$

con  $M'$  maggiore di un'opportuna quantità positiva dipendente da  $M$  e dai da-

ti, e  $\delta$  opportuna quantità positiva dipendente da  $M, M'$  e dai dati.

OSSERVAZIONE. I risultati precedenti possono riferirsi più in generale alle trasformazioni del tipo della (1.7) - (1.8) in cui l'istante iniziale è  $t_0 (> 0)$ ; le modifiche formali sono ovvie (cfr. (1.13), (1.14) seguenti).

In corrispondenza delle proposizioni 1.4 e 1.5, in riferimento al problema (P) si ha:

1.6 - Nelle condizioni espresse in 1.4, con  $M > \|\phi\|_{C^0}$ , se il problema (P) ammette soluzioni di classe (1.2)-(1.3)-(1.4), c'è unicità e,  $\forall T > 0 \exists \delta > 0$  tale che, in ogni intervallo  $(t_0, t_0 + \delta) \subseteq (0, T)$ , la soluzione  $(s, u)$  è data da:

$$(1.12) \quad u(x, t) = - \int_{t_0}^t G_\xi(x, t, s(\tau), \tau) v(\tau) d\tau - \\ - q \int_{t_0}^t G(x, t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) d\tau + \int_{t_0}^t G_\xi(x, t, 0, \tau) d\tau + \int_0^{s(t_0)} G(x, t, \xi, t_0) u(\xi, t_0) d\xi,$$

ove  $v(t)$  è l'elemento unito della trasformazione:

$$(1.13) \quad v(t) \rightarrow w(t) = 2 \left\{ - \int_{t_0}^t G_\xi(s(t), t, s(\tau), \tau) v(\tau) d\tau - \right. \\ \left. - q \int_{t_0}^t G(s(t), t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) d\tau + \int_{t_0}^t G_\xi(s(t), t, 0, \tau) d\tau + \int_0^{s(t_0)} G(s(t), t, \xi, t_0) u(\xi, t_0) d\xi \right\}$$

$$(1.14) \quad s(t) = s(t_0) + \int_{t_0}^t f(v(\tau)) d\tau,$$

tale trasformazione essendo una contrazione in  $C_M^0[t_0, t_0 + \delta]$ .

1.7 - Teorema di esistenza (ed unicità). *Nelle condizioni espresse in 1.5, il problema (P) ammette una (ed una sola) soluzione di classe (1.10) - (1.11).*

1.8 - In questo numero proviamo le relazioni fra l'equazione integrale (1.7) - (1.8) ed il problema (P).

Poniamoci nelle condizioni (1.1) e consideriamo una funzione continua  $v(t)$  soluzione dell'equazione integrale e la corrispondente  $u(x, t)$ ; è immediato verificare che  $u \in C^{2,1}(D)$  e verifica la (1); applicando proprietà già citate, si verificano la continuità in  $D - \{0, (b, 0)\}$  e la (4) in  $]0, b[$  nonché le (3) e (5) per  $t > 0$ . Anche il comportamento intorno a 0 e  $(b, 0)$  si stabilisce con classici ragionamenti, mediante i quali si perviene alle seguenti valutazioni asintotiche:

$$\text{intorno a } 0, \int_0^b K(x, t, \xi, 0) \phi(\xi) d\xi = o(1) + \phi(0) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \int_0^{x/2\sqrt{t}} \exp(-z^2) dz \right\}$$

$$\text{intorno a } (b, 0), \int_0^b K(x, t, \xi, 0) \phi(\xi) d\xi = o(1) + \phi(b) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \int_0^{(b-x)/2\sqrt{t}} \exp(-z^2) dz \right\}$$

e inoltre

$$\int_0^t K_\xi(x, t, s(\tau), \tau) v(\tau) d\tau = o(1) + v(0) \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \int_0^{(b-x)/2\sqrt{t}} \exp(-z^2) dz \right\}$$

della quale, per chiarezza, riteniamo opportuno dare un cenno di dimostrazione.

Si ha:

$$\begin{aligned}
 (1.15) \quad & \int_0^t K_\xi(x, t, s(\tau), \tau) d\tau = \frac{1}{2} \int_0^t \frac{x-s(t)}{t-\tau} K(x, t, s(t), \tau) d\tau + \\
 & - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{s(t)-s(\tau)}{t-\tau} K(x, t, s(\tau), \tau) d\tau - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{x-s(t)}{t-\tau} K(x, t, s(t), \tau) \left[ 1 - \exp\left(\frac{(x-s(t))^2 - (x-s(\tau))^2}{4(t-\tau)}\right) \right] d\tau = \\
 & = \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \int_0^{\sqrt{(x-s(t))^2 - (x-s(\tau))^2}} \exp(-z^2) dz + o(1) \right\} + o(1) + I \quad ;
 \end{aligned}$$

si osservi ora che risulta:

$$\left| \frac{(x-s(t))^2 - (x-s(\tau))^2}{4(t-\tau)} \right| \leq C(|x-s(t)| + |x-s(\tau)|) \quad ^3)$$

che perciò, intorno a  $(b, 0)$ , può ritenersi  $< 1$ ; allora si ha:

$$\begin{aligned}
 |I| & \leq C \int_0^t \frac{s(t)-x}{t-\tau} (|x-s(t)| + |x-s(\tau)|) K(x, t, s(t), \tau) d\tau \leq \\
 & \leq o(1) \int_0^t \frac{s(t)-x}{t-\tau} K(x, t, s(t), \tau) d\tau = o(1) \quad ;
 \end{aligned}$$

infine, evidentemente,

$$\int_0^t K_\xi(x, t, s(\tau), \tau) v(\tau) d\tau = v(0) \int_0^t K_\xi(x, t, s(\tau), \tau) d\tau + o(1) \quad .$$

Tenuto conto di tali valutazioni, in definitiva si ha:

intorno a  $0$ ,

$$u(x, t) = 1 + \frac{2}{\pi\sqrt{2}} (\phi(0) - 1) \int_0^{x/2\sqrt{t}} \exp(-z^2) dz + o(1) \quad ,$$

intorno a  $(b, 0)$ ,

$$u(x, t) = \frac{1}{2} (\phi(b) + v(0)) + \frac{1}{\pi\sqrt{2}} (\phi(b) - v(0)) \int_0^{(b-x)/2\sqrt{t}} \exp(-z^2) dz + o(1) =$$

$$= \phi(b) + o(1) .$$

Osserviamo poi che, se  $u_x$  ha la proprietà di regolarità (1.4), dal confronto della (1.6) con l'eguaglianza che si ottiene applicando l'identità di GREEN a tale funzione  $u_x$ , si deduce:

$$\int_0^t G(x, t, s(\tau), \tau) \{u_x(s(\tau), \tau) + (v(\tau) + q)\dot{s}(\tau)\} d\tau = 0$$

da cui, derivando rispetto a  $x$  e passando al limite per  $x \rightarrow s(t)$ , si ha che la funzione:

$$\psi(t) = u_x(s(t), t) + (v(t) + q)\dot{s}(t)$$

è soluzione dell'equazione integrale:

$$\psi(t) = -2 \int_0^t G_x(s(t), t, s(\tau), \tau) \psi(\tau) d\tau ;$$

da ciò, osservando che risulta:

$$|G_x(s(t), t, s(\tau), \tau)| \leq \frac{C}{(t-\tau)^{1/2}}$$

si deduce che deve essere  $\psi = 0$ ; così  $u$  verifica anche la (2).

Nelle condizioni (1.9), è evidente che, se  $(s, u)$  è soluzione di classe (1.10)-(1.11) del problema (P),  $v(t) = u(s(t), t)$  è  $C^1[0, +\infty)$ . Viceversa, supponiamo che  $v(t)$  è soluzione dell'equazione integrale e che è  $C^1[0, +\infty)$ , proviamo allora che  $u(x, t)$  data dalla (1.6) è  $C^{1,0}(\bar{D}) \cap C^{2,0}(\bar{D} - \{0\})$ . Infatti, introducendo la funzione di NEUMANN per il semipiano  $x > 0$ :

$$N(x, t, \xi, \tau) = K(x, t, \xi, \tau) + K(-x, t, \xi, \tau) ,$$

osservato che  $G_x = -N_\xi$ ,  $N_{\xi\xi} = -N_\tau$ , e ricordando che  $v(0) = \phi(b)$  e che  $\phi(0) = 1$ , con facili calcoli si ha che in  $D$  risulta:

$$(1.16) \quad u_x(x, t) = \int_0^t G(x, t, s(\tau), \tau) \dot{v}(\tau) d\tau + \int_0^t N_\xi(x, t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) (v(\tau) + q) d\tau + \int_0^b N(x, t, \xi, 0) \phi'(\xi) d\xi$$

e, per  $t > 0$ ,

$$u_x(s(t), t) = -\frac{1}{2} \dot{s}(t) (v(t) + q) + \int_0^t N(s(t), t, s(\tau), \tau) \dot{v}(\tau) d\tau + \int_0^t N_\xi(s(t), t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) (v(\tau) + q) d\tau + \int_0^b N(s(t), t, \xi, 0) \phi'(\xi) d\xi ;$$

si ha poi che  $u_x(s(t), t) \rightarrow \phi'(b)$  per  $t \rightarrow 0$  (cfr. la (1.9)); inoltre si vede subito che  $u_x$  è continua fino su  $x=0$   $t > 0$  e che  $u_x(0, t) \rightarrow \phi'(0)$  per  $t \rightarrow 0$ ; tenuto conto di tali considerazioni e delle valutazioni asintotiche precedentemente esposte, risulta la continuità di  $u_x$  anche in  $0$  e in  $(b, 0)$ ; è ovvia infine la continuità di  $u_x$  su  $t=0$ .

In  $D$  inoltre si ha:

$$(1.17) \quad u_{xx}(x, t) = -\int_0^t G_\xi(x, t, s(\tau), \tau) \{\dot{v}(\tau) + \dot{s}^2(\tau) (v(\tau) + q)\} d\tau - \int_0^t G(x, t, s(\tau), \tau) \{\dot{s}(\tau) (v(\tau) + q) + \dot{s}(\tau) \dot{v}(\tau)\} d\tau + \int_0^b G(x, t, \xi, 0) \phi''(\xi) d\xi ,$$

da cui si deduce subito che  $u_{xx}$  è continua fino su  $\bar{D} - \{0, (b, 0)\}$ ; d'altra parte si ha:

$$\lim_{t \rightarrow 0} u_{xx}(s(t), t) = \frac{1}{2} \{\dot{v}(0) + \dot{s}^2(0) (v(0) + q) + \phi''(b)\}$$

ed inoltre, con facili calcoli, tenendo conto delle espressioni di  $u_x(x, t)$  e di  $u_t(x, t) = u_{xx}(x, t)$  si ottiene:

$$\dot{s}(t) = \frac{1}{2} \{ \dot{s}(0) + \dot{s}(0) \phi'(b) + \phi''(b) \} \quad ;$$

così, ricordando la (1.9), per  $t=0$   $u_{xx}(s(t), t)$  vale  $\phi''(b)$ ; tenendo conto delle valutazioni asintotiche già esposte, ne risulta la continuità di  $u_{xx}$  anche in  $(b, 0)$ . Per quanto poi riguarda il comportamento intorno a 0, si ha:

$$u_{xx}(x, t) = o(1) + \frac{2}{\pi^{1/2}} \phi''(0) \int_0^{x\sqrt{t}} \exp(-z^2) dz \quad .$$

§2 - Approssimazione in  $C^0$  di  $u(s(t), t)$ .

*Dimostrazione della proposizione 1.4* - Dalla (1.8), per  $v \in C_M^0[0, \delta]$ , posto:

$$C_M = \sup_{|v| \leq M} |f(v)| \quad ,$$

si ha:

$$|s(t) - b| \leq C_M \delta \quad ;$$

così, scegliendo  $\delta$  tale che risulta:

$$(2.1) \quad C_M \delta < \frac{b}{2} \quad ,$$

si ha:

$$\frac{b}{2} < s(t) < \frac{3}{2} b \quad ;$$

inoltre si ha:

$$(2.2) \quad |s(t) - s(\tau)| \leq C_M |t - \tau| \quad , \quad |\dot{s}(t)| \leq C_M \quad ;$$

tenuto conto di ciò, con facili calcoli si trova:

$$(2.3) \quad \|w\|_{C^0} \leq \|\phi\|_{C^0} + C(M, b) \delta^{1/2} (1 + \|\phi\|_{C^0}) \quad ,$$

ove  $C(M, b)$  dipende con continuità da  $b$ ; in particolare, se

$$M > \|\phi\|_{C^0} \quad ,$$

per  $\delta$  sufficientemente piccolo  $T$  ha valori in  $C_M^0[0, \delta]$ .

Resta da provare che, per  $\delta$  opportuno e  $v_1, v_2 \in C_M^0[0, \delta]$ , risulta:

$$\|Tv_1 - Tv_2\|_{C^0} \leq \gamma \|v_1 - v_2\|_{C^0}$$

con  $\gamma$  indipendente da  $v_1$  e  $v_2$  e  $\gamma < 1$ . Siano  $s_1$  e  $s_2$  date dalla (1.5) in corrispondenza di  $v_1$  e  $v_2$ , ed osserviamo che si ha:

$$(2.4) \quad \|s_1(t) - s_2(t)\| \leq L_M t \|v_1 - v_2\|_{C^0}, \quad \|\dot{s}_1 - \dot{s}_2\|_{C^0} \leq L_M \|v_1 - v_2\|_{C^0}$$

dove  $L_M$  è la costante di LIPSCHITZ di  $f$  in  $[-M, M]$ ; dal teorema del valor medio risulta:

$$\int_0^t |G_\xi(s_1(t), t, 0, \tau) - G_\xi(s_2(t), t, 0, \tau)| d\tau \leq C(M, b) \omega(\delta) \|v_1 - v_2\|_{C^0},$$

ove  $C(M, b)$  dipende con continuità da  $b$  e  $\omega(\delta)$  è un infinitesimo con  $\delta$ ; inoltre si ha:

$$\begin{aligned} & \int_0^t |G(s_1(t), t, s_1(\tau), \tau) \dot{s}_1(\tau) - G(s_2(t), t, s_2(\tau), \tau) \dot{s}_2(\tau)| d\tau \leq \\ & \leq \int_0^t |K(-s_1(t), t, s_1(\tau), \tau) \dot{s}_1(\tau) - K(-s_2(t), t, s_2(\tau), \tau) \dot{s}_2(\tau)| d\tau + \\ & \quad + \int_0^t |K(s_1(t), t, s_1(\tau), \tau)| \dot{s}_1(\tau) - \dot{s}_2(\tau)| d\tau + \\ & + \int_0^t |K(s_1(t), t, s_1(\tau), \tau)| \left| 1 - \exp \frac{(s_1(t) - s_1(\tau))^2 - (s_2(t) - s_2(\tau))^2}{4(t - \tau)} \right| |\dot{s}_2(\tau)| d\tau = \\ & = I_1 + I_2 + I_3, \end{aligned}$$

da cui, utilizzando per  $I_1$  il teorema del valor medio e per  $I_3$  un procedimento simile a quello usato per maggiorare  $I$  della (1.15), con facili calcoli si ottiene che, se  $\delta$  verifica la diseuguaglianza:

$$(2.5) \quad 2M\delta L \frac{C}{M} < 1,$$

risulta:

$$I_1 + I_2 + I_3 \leq \omega(\delta)C(M,b) \|v_1 - v_2\|_{C^0},$$

dove  $\omega(M,b)$  dipende con continuità da  $b$  e  $\omega(\delta)$  è un infinitesimo con  $\delta$ : il discorso relativo al primo integrale dell'espressione di  $\omega$  non è molto diverso dal precedente e le conclusioni sono dello stesso tipo. Infine, applicando il teorema del valor medio si ha:

$$\begin{aligned} J &= \int_0^b |G(s_1(t), t, \xi, 0) - G(s_2(t), t, \xi, 0)| |\phi(\xi)| d\xi \leq \\ &\leq C \|\phi\|_{C^0} \int_0^b \frac{|s_1(t) - s_2(t)|}{t^{3/2}} \left( |\bar{s} - \xi| \exp \frac{-(\bar{s} - \xi)^2}{4t} + |\bar{s} + \xi| \exp \frac{-(\bar{s} + \xi)^2}{4t} \right) d\xi, \end{aligned}$$

$\bar{s}$  essendo un valore compreso tra  $s_1(t)$  e  $s_2(t)$ ; inoltre si ha:

$$\int_0^b (\bar{s} + \xi) \exp \frac{-(\bar{s} + \xi)^2}{4t} d\xi = 2t \int_0^b \exp \frac{-(\bar{s} + \xi)^2}{4t} d \left( \frac{(\bar{s} + \xi)^2}{4t} \right) \leq Ct,$$

e similmente per l'altro integrale della maggiorazione precedente; allora risulta:

$$J \leq C(M) \|\phi\|_{C^0} \delta^{1/2} \|v_1 - v_2\|_{C^0}.$$

Si conclude che, scelto  $M > \|\phi\|_{C^0}$ , se  $\delta$  verifica le (2.1) e (2.5), si ha:

$$\|Tv_1 - Tv_2\|_{C^0} \leq \omega(\delta)C(M,b)(1 + \|\phi\|_{C^0}) \|v_1 - v_2\|_{C^0}$$

ove  $\omega(\delta)$  è un infinitesimo con  $\delta$  e  $C(M,b)$  dipende con continuità da  $b$ .

Nelle ipotesi del teorema 1.6,  $\forall T > 0$ ,  $\forall t_0 < T$ , se si suppone  $M > 1$ ,  $\exists \delta > 0$  tale che per  $t \in [t_0, t_0 + \delta]$  la soluzione  $(s, u)$  coincide con quella corrispondente all'elemento unito della contrazione (1.13)-(1.14); dall'altra parte la scelta di  $\delta$  si può rendere indipendente da  $t_0$ , dal momento che risulta:

$$b \leq s(t) \leq b + T \sup_{0 \leq v < 1} f(v)$$

e che i maggioranti relativi alle limitazioni per  $\delta$  hanno, rispetto a  $t_0$ , estremo inferiore positivo. Con ciò risulta acquisita anche la proposizione 1.6.

§3 - Il teorema di esistenza (ed unicità) nella classe (1.10)-(1.11).

*Dimostrazione della proposizione 1.5* - Osserviamo innanzitutto che  $T$  trasforma funzioni  $C^1$  in funzioni  $C^1$ ; infatti, con facili calcoli, ricordando le (1.16) e (1.17), si ha che, se  $v(t)$  è di classe  $C^1$ ,  $\dot{w}(t)$  esiste e si ha:

$$(2.6) \quad \dot{w}(t) =$$

$$= 2 \left\{ \dot{s}(t) \int_0^t N(s(t), t, s(\tau), \tau) \dot{v}(\tau) d\tau + \dot{s}(t) \int_0^t N_\xi(s(t), t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) (v(\tau) + q) d\tau - \right.$$

$$- \int_0^t G(s(t), t, s(\tau), \tau) \{ \dot{s}(\tau) (v(\tau) + q) + \dot{s}(\tau) \dot{v}(\tau) \} d\tau +$$

$$+ \int_0^t G_\xi(s(t), t, s(\tau), \tau) \{ \dot{s}^2(\tau) (v(\tau) + q) - \dot{v}(\tau) \} d\tau +$$

$$\left. + \dot{s}(t) \int_0^b N(s(t), t, \xi, 0) \phi'(\xi) d\xi + \int_0^b G(s(t), t, \xi, 0) \phi''(\xi) d\xi \right\} .$$

Con le notazioni introdotte nella dimostrazione della 1.4, per  $v \in C^1_{M, M'}[0, \delta]$  valgono le (2.2) e (2.4); inoltre, indicata con  $L'_M$  la costante di LIPSCHITZ di  $f'$  nell'intervallo  $[-M, M]$ , e posto:

$$C'_M = \sup_{|v| \leq M} |f'(v)|$$

si ha pure, per  $v_1, v_2 \in C^1_{M, M'}$ ,

$$(2.7) \quad \|\dot{s}\|_{C^0} \leq C'_M M', \quad \|\dot{s}_1 - \dot{s}_2\|_{C^0} \leq L'_M M' \|v_1 - v_2\|_{C^0} + C'_M \|\dot{v}_1 - \dot{v}_2\|_{C^0};$$

scegliamo poi  $\delta$  in modo che vale la (2.1).

Si ha:

$$\|\dot{w}\|_{C^0} \leq \frac{C}{M} \|\phi'\|_{C^0} + \|\phi''\|_{C^0} + C(M, M', b) \delta^{1/2} (1 + \|\phi'\|_{C^0} + \|\phi''\|_{C^0}),$$

ove  $C(M, M', b)$  dipende con continuità da  $b$ .

Allora, scelti

$$M > \|\phi\|_{C^0}, \quad M' > C_M \|\phi'\|_{C^0} + \|\phi''\|_{C^0},$$

per  $\delta$  sufficientemente piccolo risulta:

$$\|\dot{w}\|_{C^0} \leq M, \quad \|\dot{w}'\|_{C^0} \leq M',$$

e dunque  $T$  trasforma  $C^1_{M, M'}[0, \delta]$  in sé.

Per provare che le distanze si accorciano non c'è che da ripetere i ragionamenti svolti precedentemente nell'ambito  $C^0$ ; in particolare si assumerà che  $\delta$  soddisfi la (2.5).

*Dimostrazione del teorema di esistenza.* Tenendo conto delle proposizioni

1.2, 1.4, 1.5, 1.6, è evidente che basta provare che,  $f_{t_0} > 0$ , se la soluzione esiste per  $t < t_0$ , essa esiste anche per  $t < t_0 + \delta$  con  $\delta$  opportuno.)

Orbene, consideriamo la soluzione  $(s, u)$  per  $t_0 - \delta_0 < t < t_0$  con  $\delta_0$  fissato, ed osserviamo che per  $t$  variabile in tale intervallo risulta:

$$\begin{aligned}
 (2.8) \quad s(t) &= s(t_0 - \delta_0) + \int_{t_0 - \delta_0}^t f(v(\tau)) d\tau \\
 u_x(x, t) &= \int_{t_0 - \delta_0}^t N(x, t, s(\tau), \tau) \dot{v}(\tau) d\tau + \\
 &+ \int_{t_0 - \delta_0}^t N_x(x, t, s(\tau), \tau) \dot{s}(\tau) (v(\tau) + q) d\tau + \int_0^{s(t_0 - \delta_0)} N(x, t, \xi, t_0 - \delta_0) u_x(\xi, t_0 - \delta_0) d\xi \\
 (2.9) \quad u_{xx}(x, t) &= - \int_{t_0 - \delta_0}^t G_x(x, t, s(\tau), \tau) \{ \dot{v}(\tau) + \dot{s}^2(\tau) (v(\tau) + q) \} d\tau - \\
 &- \int_{t_0 - \delta_0}^t G(x, t, s(\tau), \tau) \{ g(\tau) (v(\tau) + q) + \dot{s}(\tau) \dot{v}(\tau) \} d\tau + \int_0^{s(t_0 - \delta_0)} G(x, t, \xi, t_0 - \delta_0) u_{xx}(\xi, t_0 - \delta_0) d\xi,
 \end{aligned}$$

dove  $v(t)$  è la traccia di  $u$  su  $x=s(t)$ ; ricordiamo inoltre che  $v(t)$  e, di conseguenza,  $\dot{s}(t)$  sono funzioni limitate. Proviamo ora che  $\dot{v}(t)$  è limitata in  $(t_0 - \delta_0, t_0)$ ; a tal fine si osservi che  $\dot{v}(t)$  ha in tale intervallo l'espressione che si ottiene dal secondo membro della (2.8) con le ovvie modifiche, che sono poi quelle eseguite più sopra per esprimere  $u_x$  e  $u_{xx}$ , a partire dalle (1.16) e (1.17); ciò premesso, ricordando che  $\dot{s}(t) = f'(v(t)) \dot{v}(t)$ , è facile verificare che in  $(t_0 - \delta_0, t_0)$  risulta:

$$|\dot{v}(t)| \leq C(\delta_0) + G_{\sup} \left[ \int_{t_0 - \delta_0}^{t_0} |\dot{v}(\tau)| d\tau \right] \delta_0^{1/2}$$

ove  $C(\delta_0)$  dipende da  $\delta_0$  come funzione lineare dei massimi di  $u_x$  e  $u_{xx}$  sul segmento  $\{t=t_0-\delta_0, 0 \leq x \leq s(t_0-\delta_0)\}$ , e  $C$  non dipende da  $\delta_0$ ; allora, scelto  $\delta_0$  in modo che  $1-C\delta_0^2 > 0$ , si ottiene:

$$|\dot{v}(t)| \leq C(\delta_0) \quad t \in (t_0-\delta_0, t_0) .$$

Tenuto conto di tutto ciò, dalle (2.8) e (2.9), con facili considerazioni si deduce che  $u_x(x, t)$  e  $u_{xx}(x, t)$  sono limitate per  $t \in (t_0-\delta_0, t_0)$ ; si può allora individuare un  $\delta$  tale che per ogni  $\bar{t}$  nell'intervallo  $(t_0-\delta_0, t_0[$ , resta (univocamente) determinata una soluzione  $(s, u)$  del problema (P) per  $t \in (\bar{t}, \bar{t}+\delta)$ , che evidentemente prolunga oltre  $t_0$  la soluzione assegnata.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G.ASTARITA, *A class of free boundary problems arising in the analysis of transport phenomena in polymers*. Proceedings Symposium "Free Boundary Problems: Theory & Applications" (eds. A.FASANO, M.FRANCIGERIO). Lecture Notes in Mathematics, Springer-Verlag (in corso di stampa).
- (2) G.ASTARITA-S.JOSHI, *Sample-dimension effects in the sorption of solvents in polymers- a mathematical model*. J. of Membrane Science, 4(1978), 165-182.
- (3) G.ASTARITA-G.C.SARTI, *A Class of Mathematical Models for Sorption of Swelling Solvents in Glassy Polymers*. Polymer Engin. and Science, 18(1978) 388-395.
- (4) A.FASANO, *Study of a one-dimensional mathematical scheme for sorption of swelling solvents in polymers*. Preprint Istituto Matematico "U.DINI" dell'Università degli Studi di Firenze, 2 1981/82; conferenza tenuta al "Workshop on Applied Nonlinear Functional Analysis", Berlino, settembre 1981.
- (5) A.FRIEDMAN, *Free Boundary Problems for Parabolic Equations I, II, III*. J. of Math. and Mech., 8 (1959) 499-517, 9 (1960) 19-66, 9 (1960) 327-345.
- (6) A.FRIEDMAN, *Partial differential equations of parabolic type*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1964.
- (7) M.GEVREY, *Sur les équations aux dérivées partielles du type parabolique*, J. de Math. (6<sup>a</sup> série), t. IX, Fasc. IV (1913) 305-475.
- (8) E.GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique, III*. Gauthier-Villars, Paris (1956).
- (9) C.D.HILL-D.B.KOTLOW, *Classical Solutions in the Large of a Two-Phase Free Boundary Problem, I, II*. Arch. Rat. Mech. and Anal., 45 (1972) 63-78, 47 (1972) 369-379.
- (10) E.LEVI, *Sull'equazione del calore*, Annali di Matematica, Serie III, t. XIV (1907) 187-263.
- (11) G.I.SISKIN, *On a heat transfer problem with free boundary*. (1971), Soviet Math. Dokl. 12 (1971) 682-686.
- (12) G.I.SISKIN, *A certain problem with a free boundary for a system of parabolic equations*. Cisl. Metody Meh. Splosnoi Sredy 3 (1972) 105-121.
- (13) G.I.SISKIN, *On a problem of Stefan type with discontinuous moving boundary*. (1975), Soviet Math. Dokl. 16 (1975) 1409-1412.

## NOTE

(°) Lavoro eseguito nell'ambito del G.N.A.F.A. del C.N.R.

(°°) Istituto di Matematica della Facoltà di Ingegneria.

<sup>1)</sup> Cfr. anche (2), in cui è considerato il problema a due fasi, e (1).

<sup>2)</sup> E' evidente che la proprietà riguarda genericamente una soluzione di classe analoga su un intervallo temporale  $(0, T)$ .

<sup>3)</sup> Qui, come nel seguito,  $C$  denota genericamente una quantità costante rispetto agli elementi variabili del contesto; dipendenze che si vogliono evidenziare saranno esplicitamente indicate.

<sup>4)</sup> E' ovvio che 1.2 e 1.6 possono riferirsi ad intervalli  $(0, T)$  o, con le ovvie modifiche, ad intervalli  $(t_0, T)$ , in luogo di  $(0, +\infty)$ .

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Ciliberto, Greco, Miranda.

STUDIO DELL'INFLUENZA DEL SOLFATO DI ALLUMINIO SULLA  
PRESA E L'INDURIMENTO DEL CEMENTO POZZOLANICO

Nota di Raffaele Cioffi, Vittorio Sabatelli, Gian Lorenzo Valenti<sup>(\*)</sup>

Presentata dal Socio Ordinario Prof. Riccardo Sersale

Adunanza del 15/5/82

Riassunto

E' stata esaminata l'influenza del solfato di alluminio sul comportamento idraulico di un cemento pozzolanico (clinker 58.5%, pozzolana 39.0%, gesso 2.5%) e di un cemento portland preparato con lo stesso clinker e la medesima percentuale di gesso, ed adottato quale termine di riferimento. Si è riscontrato per entrambi i cementi un forte effetto accelerante sulla presa e sull'indurimento alle brevi stagionature. Si è notato altresì che l'additivo perde progressivamente efficacia al crescere del tempo di stagionatura e che l'attenuazione dell'effetto si esplica in misura diversa per i due cementi: il portland manifesta incrementi di resistenza inferiori e mostra, indipendentemente dalla concentrazione di additivo impiegata, un calo di resistenza a flessione, alla stagionatura di 28 giorni.

Abstract

The influence of aluminium sulphate on the hydraulic behaviour of a pozzolan cement (clinker 58.5%, pozzolana 39.0%, gypsum 2.5%) has been investigated. A portland cement prepared with the same clinker and the same percentage of gypsum has been employed as reference term. A strong accelerating effect on setting and early hardening of both the cements was found. It has been pointed out that with the increasing of the aging time the additive becomes less effective, but in a different measure for the two cements: portland cement shows lower increases of strength and, whatever is the amount of additive, a reduction of 28 days-flexural strength.

Introduzione

Il costo di produzione di un cemento portland dipende in larga misura dal consumo di energia termica necessaria per il suo ottenimento. I cementi pozzolanici, oltre a presentare rispetto ai portland un'elevata resistenza chimica e un basso calore d'idratazione (caratteristiche che ne consigliano l'impiego in determinate applicazioni), consentono un notevole risparmio di energia termica connessa alla loro produzione, in seguito alla sostituzione di una considerevole frazione di clinker con pozzolana: tale risparmio può essere stimato in una

(\*) Istituto di Chimica Applicata, Facoltà d'Ingegneria, 80125 Napoli

tonnellata di olio combustibile per ogni dieci tonnellate di pozzolana aggiunta (1).

I cementi pozzolanici, d'altro canto, manifestano, rispetto ai portland, un indurimento più lento alle brevi stagionature. Si comprende pertanto l'interesse che può presentare lo studio dell'influenza di acceleratori dell'indurimento sul comportamento idraulico dei cementi pozzolanici (2), (3), (4).

Il solfato di alluminio (5) è uno degli acceleranti del cemento portland di più diffuso impiego. Oggetto del presente lavoro è la valutazione del comportamento idraulico di un cemento pozzolanico (clinker 58.5%, pozzolana 39.0%, gesso 2.5%) in presenza di solfato di alluminio aggiunto in differenti concentrazioni. Come termine di riferimento è stato adottato un cemento portland preparato con lo stesso clinker e la medesima percentuale di gesso, idratato in identiche condizioni sperimentali.

#### Parte sperimentale

Per la preparazione dei cementi portland e pozzolanico sono stati impiegati un clinker industriale, pozzolana naturale e gesso. La composizione chimica del clinker e della pozzolana è mostrata in tabella I. Il gesso è stato aggiunto nella misura del 2.5% ad entrambi i cementi, la cui finezza di macinazione era circa 4000 cm<sup>2</sup>/g (Blaine). Il rapporto clinker/pozzolana nel cemento

TABELLA I - Composizione chimica del clinker e della pozzolana.

%	clinker	pozzolana
SiO <sub>2</sub>	22.07	44.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.87	18.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	9.99
CaO	66.08	11.96
MgO	1.21	5.49
K <sub>2</sub> O	0.98	3.28
Na <sub>2</sub> O	0.38	2.02
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-	3.50

pozzolanico era 1.5. Il solfato di alluminio è stato aggiunto all'acqua di impasto in concentrazioni dello 0.5%, 1.5%, 3.0% in peso rispetto al cemento. Sono state effettuate misure di acqua per la consistenza normale, di tempi di inizio e fine presa, di resistenza a flessione e compressione alle stagiona-

ture di 16 ore, 24 ore, 3 giorni, 7 giorni e 28 giorni. Le misure sono state eseguite in accordo con le Norme italiane sui requisiti di accettazione e modalità di prova dei cementi (6).

#### Risultati e discussione

In tabella II sono elencati i valori dell'acqua di consistenza normale ottenuti in assenza e in presenza di additivo per entrambi i cementi. Nel cemen-

to portland il solfato di alluminio provoca, alla concentrazione più bassa, una riduzione dell'8% dell'acqua di consistenza normale, e a quella più alta un incremento del 4%, mentre alla concentrazione dell'1.5% non si osserva alcuna va-

riazione. Nel cemento pozzolanico il solfato di alluminio induce comunque degli incrementi pari al 4% per la concentrazione bassa e per quella intermedia, pari al 9% per un'aggiunta del 3%.

TABELLA II - Influenza del solfato di alluminio sulla percentuale di acqua di consistenza normale.

Additivo, %	Portland	Pozzolanico
0.0	30.00	28.75
0.5	27.50	30.00
1.5	30.00	30.00
3.0	31.25	31.25

Per quanto concerne la presa (Fig.1) si nota, per entrambi i cementi, un forte effetto accelerante, crescente al crescere del tenore di additivo.

Alla stagionatura di 16 ore la concentrazione minore di additivo non provoca variazioni nelle resistenze del cemento portland (Fig.2); al crescere del tenore di additivo, si ottengono incrementi che, in corrispondenza del 3% di

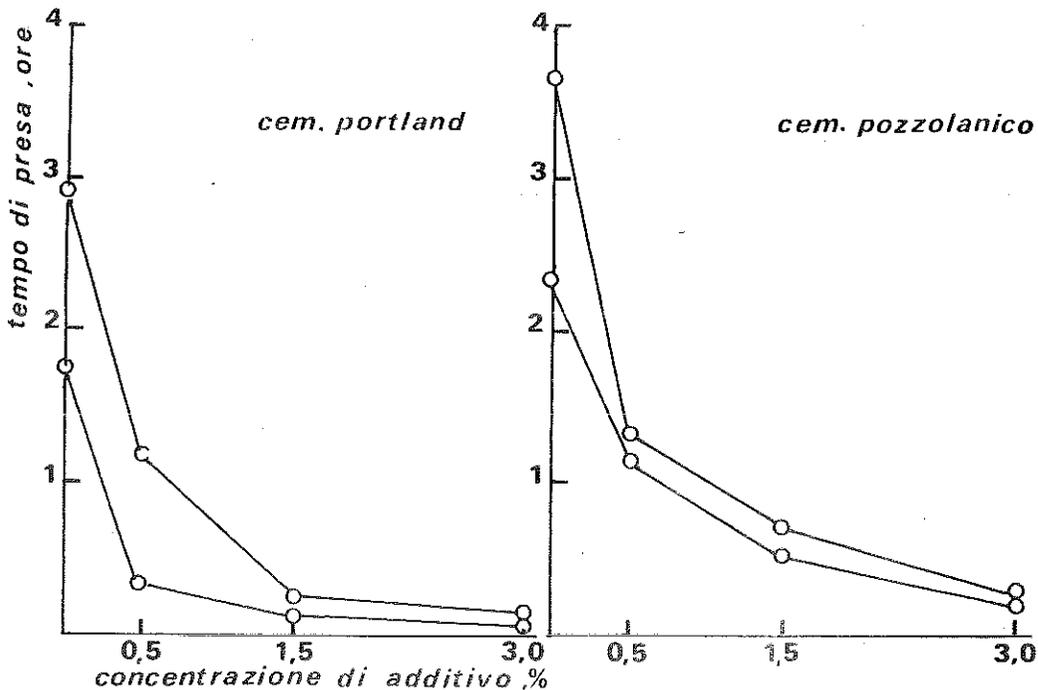


Figura 1 - Influenza del solfato di alluminio sulla presa dei cementi portland e pozzolanico (curva inferiore = inizio presa; curva superiore = fine presa).

solfo di alluminio, sono del 100% sia per la flessione che per la compressione. Alla stagionatura di 1 giorno si hanno comunque degli incrementi di resistenza i maggiori dei quali si realizzano ancora alla concentrazione più elevata (40% per la flessione; 80% per la compressione).

Alle stagionature di 3 e 7 giorni generalmente si registrano incrementi, decrescenti al crescere del tempo e del tenore di additivo: gli incrementi di resistenza a flessione non superano il 10%; quelli di resistenza a compressione giungono ad un massimo del 30% circa.

Alla stagionatura di 28 giorni le resistenze a flessione mostrano comunque delle riduzioni e quelle a compressione degli aumenti: le concentrazioni bassa

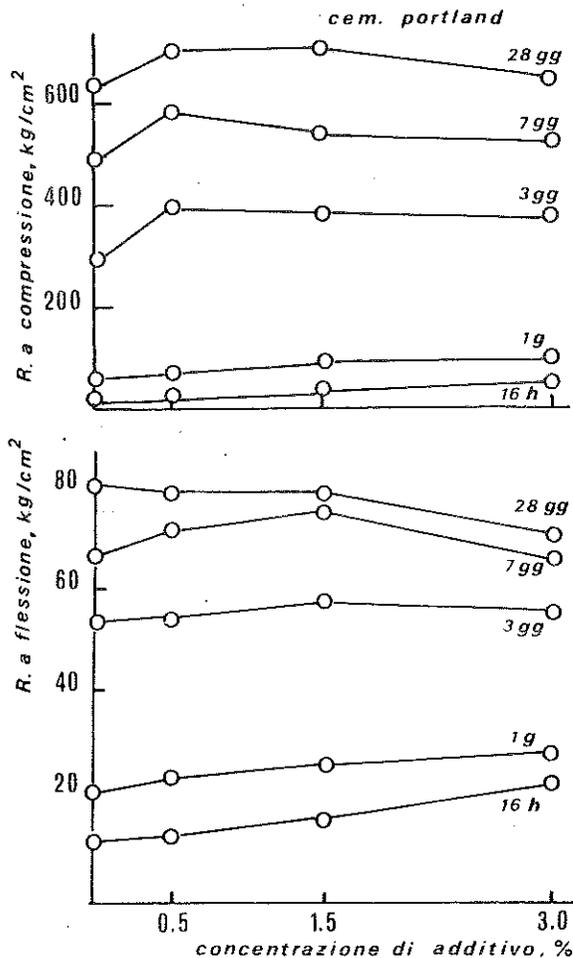


Figura 2 - Influenza del solfato di alluminio sull'indurimento del cemento portland.

e media di solfato di alluminio provocano riduzioni nella flessione del 2% e incrementi nella compressione del 10% circa; la concentrazione alta induce diminuzioni del 12% nella prima e aumenti dell'1% nella seconda.

Eccezion fatta per una riduzione del 6% circa nella resistenza a compressione dopo 28 giorni di stagionatura in seguito alla aggiunta del 3% di additivo, l'influenza del solfato di alluminio sul cemento pozzolanico (Fig.3) si traduce in incrementi di resistenza progressivamente decrescenti al crescere del tempo di stagionatura. A tempi di stagionatura brevi (16 ore e 1 giorno) è generalmente più efficace la concentrazione più alta di additivo; a tempi di stagionatura più lunghi, i maggiori incrementi si hanno quasi sem-

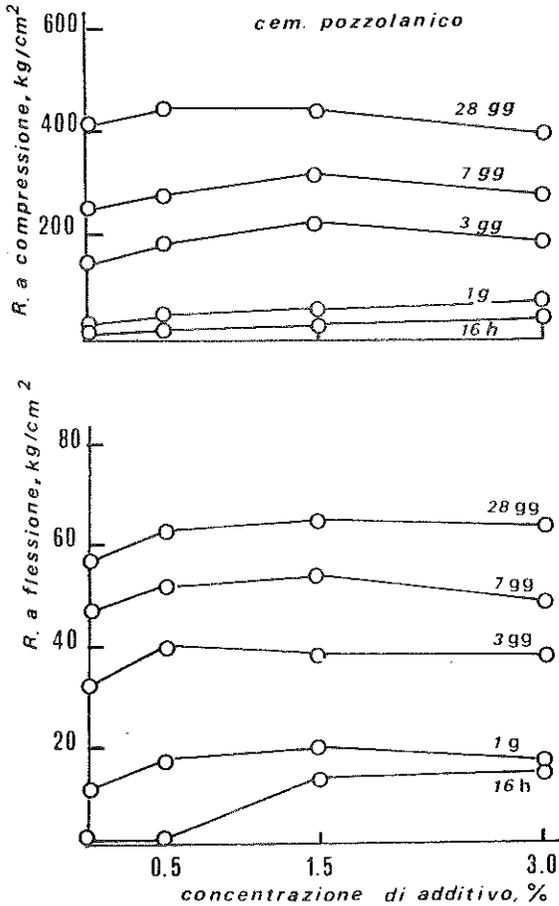


Figura 3 - Influenza del solfato di alluminio sull'indurimento del cemento pozzolanico.

operato quale termine di riferimento. L'azione accelerante si attenua col progredire del tempo di stagionatura per entrambi i cementi; pur tuttavia il pozzolanico manifesta incrementi di resistenza più elevati del portland il quale segnala, alla stagionatura di 28 giorni, un calo sia pur lieve della resistenza a flessione. Per quanto concerne l'effetto della concentrazione di additivo, si è osservato che è più efficace la maggiore (3%) alle brevi stagionature, l'intermedia (1.5%) alle stagionature più lunghe.

pre con l'impiego della concentrazione media.

Alla stagionatura di 16 ore, a fronte di una resistenza nulla del cemento non additivato, si registra in corrispondenza del 3% di solfato di alluminio un valore massimo per la flessione di 16 kg/cm<sup>2</sup> e per la compressione di 30 kg/cm<sup>2</sup>.

Alle stagionature di 1,3,7,28 giorni i maggiori incrementi sono rispettivamente: 64;25;15;15% per la flessione e 194;54;25;7% per la compressione.

#### Conclusioni

Il solfato di alluminio esercita una favorevole influenza sul comportamento idraulico del cemento pozzolanico. Si nota un forte effetto accelerante sulla presa e sull'indurimento alle brevi stagionature (16 e 24 ore), in analogia con quanto si è riscontrato per un cemento portland, preparato con il medesimo clinker e una stessa percentuale di gesso, ed ado-

Bibliografia

1. R.Sersale, VII Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, I, IV-1/3, 1980. Parigi.
2. V.Sabatelli, G.L.Valenti, VII Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, IV, 256, 1980. Parigi.
3. G.L.Valenti, V.Sabatelli, Silicates Industriels, 12, (1980), 237.
4. F.Vavrin, VI Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, 1-2, 1974, Mosca.
5. A.J.Franklin, Cement and mortar additives, Noyes Data Corporation, 30, 1976, U.S.A.
6. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, n.180, 17-7-1968.

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione formata dai soci Corradini, Scherillo, Sersale

INFLUENZA DEI CARBONATI ALCALINI SUL COMPORTAMENTO  
IDRAULICO DI CEMENTI D'ALTOFORNO

Nota di Raffaele Cioffi, Vittorio Sabatelli, Gian Lorenzo Valenti<sup>\*</sup>

Presentata dal Socio Ordinario Prof. Riccardo Sersale

Adunanza del 15/5/82

Riassunto

E' stata esaminata l'influenza dei carbonati di litio, sodio e potassio sul comportamento idraulico di tre cementi d'altoforno con rapporti clinker/loppa pari a 3,1,1/3 e contenenti il 2.5% di gesso. Sono state effettuate misure di acqua di consistenza normale, tempo di inizio e fine presa, resistenza a flessione e a compressione, alle stagionature di 1,3,7 e 28 giorni. Alle brevi stagionature l'azione degli additivi è negativa sul cemento a basso contenuto di loppa, positiva su quello a medio, inefficace su quello ad alto. Alle lunghe stagionature i tre carbonati provocano indifferentemente riduzioni di resistenza del cemento più povero in loppa; un additivo scelto in opportuna concentrazione può indurre invece incrementi di resistenza nei cementi a medio e alto contenuto di loppa.

Abstract

It has been investigated the influence of lithium, sodium and potassium carbonates on the hydraulic behaviour of three slag cements, with clinker/slag ratio of 3,1;1/3, containing 2.5% of gypsum. Measurements of water for normal consistency have been taken, as well initial and final setting times, flexural and compressive strength at 1,3,7 and 28 days. At early ages there is a negative action of additives on the cement poorer in slag and positive one on the cement with clinker/slag ratio equal to 1; a uneffective action was observed for the cement higher in slag. At longer ages the three carbonates indifferently cause a reduction of strength on the cement poorer in slag; an additive chosen at a specific concentration can promote increases in strength on the cements with medium and high amount of slag.

Introduzione

E' noto (1-13) che le sostanze alcaline presenti nei clinkers o aggiunte ai cementi possono notevolmente influenzare il processo d'idratazione e conseguentemente modificare il comportamento idraulico. In un recente lavoro (14) è stata esaminata l'influenza di modeste aliquote ( $\leq 0.5\%$  rispetto al peso di cemento) di carbonati di litio, sodio e potassio sulla presa e l'indurimento di un cemento pozzolanico con rapporto clinker/pozzolana pari a 1.5 e di un cemen-

<sup>(\*)</sup> Istituto di Chimica Applicata, Facoltà d'Ingegneria, 80125 Napoli

to portland, preparato con lo stesso clinker ed idratato in identiche condizioni sperimentali. Sono state notate interessanti analogie ma anche significative differenze di comportamento. Fra le prime si annoverano la riduzione del tempo di presa e la positiva influenza sulla resistenza a flessione dopo 28 giorni di stagionatura; fra le seconde si segnalano la maggiore frequenza di incrementi di resistenza di entità superiore al 10% presentata dal cemento pozzolanico e la circostanza che, dopo 28 giorni di stagionatura, il portland mostra un calo di resistenza meccanica, mentre il pozzolanico manifesta generalmente un incremento sia pur lieve.

Oggetto del presente lavoro è lo studio dell'influenza esercitata dai suddetti additivi sul comportamento idraulico di cementi d'altoforno, a differente rapporto clinker/loppa. Tale studio, oltre a presentare interessanti valutazioni di confronto con i risultati della precedente indagine, non è esente da risvolti applicativi, in relazione al possibile incremento di resistenza meccanica alle brevi stagionature di cementi, quali quelli d'altoforno, caratterizzati, rispetto ai portland, da un più lento indurimento iniziale.

#### Parte sperimentale

Sono stati esaminati tre cementi d'altoforno contenenti il 2.5% di gesso e aventi rapporti clinker/loppa pari a 3,1,1/3 rispettivamente. La composizione chimica del clinker e della loppa è mostrata in tabella I. La finezza di macinazione era circa 4000 cm<sup>2</sup>/g (Blaine). Gli additivi sono stati disciolti nel-

TABELLA I - Composizione chimica del clinker e della loppa.

%	clinker	loppa
SiO <sub>2</sub>	22.07	35.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.87	12.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	1.67
CaO	66.08	44.05
MgO	1.21	4.39
K <sub>2</sub> O	0.98	-
Na <sub>2</sub> O	0.38	-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	0.57
Zolfo da solfuri	-	0.99

l'acqua di impasto in porzioni tali da realizzare le seguenti concentrazioni ponderali, espresse in % rispetto al cemento: 0.10, 0.25, 0.50, per i carbonati di sodio e di potassio; 0.10, 0.25, 0.35, per il carbonato di litio. Sono state effettuate misure di acqua per la consistenza normale, di tempi di inizio e fine presa, di resistenza a flessione e compressione alle stagionature

di 1,3,7 e 28 giorni. Le misure sono state eseguite in accordo con le Norme italiane sui requisiti di accettazione e modalità di prova dei cementi (15).

#### Risultati e discussione

Cemento a basso contenuto di loppa (rapporto clinker/loppa = 3).

In tabella II sono elencati i valori delle percentuali di acqua di consistenza normale e dei tempi di inizio e fine presa del cemento a basso contenuto di loppa, in presenza e in assenza di additivi. Il carbonato sodico, alla

TABELLA II - Influenza dei carbonati alcalini sul cemento d'altoforno a basso contenuto di loppa.

additivo, %	acqua di consistenza normale, %	inizio presa (min.)	fine presa (min.)
tal quale 0.00	27.50	140	235
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	26.25	95	195
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	27.50	65	185
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.50	27.50	15	90
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	27.50	165	240
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	27.50	155	230
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.50	27.50	145	235
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	27.50	145	235
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	30.00	145	250
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.35	-	-	-

(\*) La concentrazione di Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> corrispondente ad un rapporto additivo/cemento pari a 0.35% risultava superiore al limite di solubilità nella soluzione necessaria per la determinazione dell'acqua di consistenza normale.

decescente all'aumentare della concentrazione, analogamente a quanto riscontrato da Niel (5); il carbonato di litio è praticamente inefficace.

In tabella III sono elencati i valori delle resistenze a flessione e a compressione alle stagionature di 1,3,7 e 28 giorni: quelli che differiscono di più del 10% dai valori di resistenze esibiti dal cemento in assenza di additivo

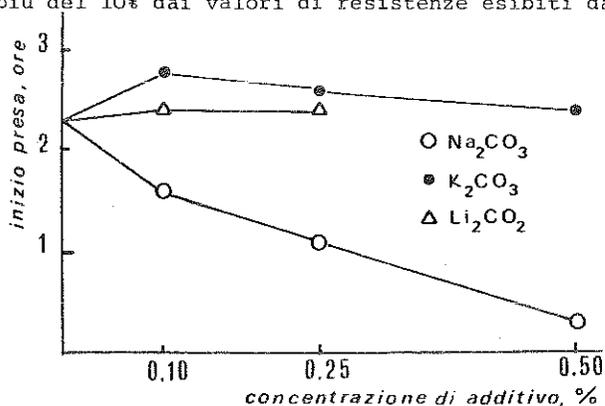


Figura 1 - Influenza degli additivi sulla presa del cemento a basso contenuto di loppa.

concentrazione minore, provoca una riduzione del 5% circa nell'acqua di consistenza normale; il carbonato di litio, nella misura dello 0.25%, procura invece un incremento del 9%. In tutti gli altri casi non si registra alcuna variazione dell'acqua di consistenza normale.

Il tempo di inizio presa (Fig.1) si riduce notevolmente e in misura crescente al crescere del tenore dell'additivo per effetto dell'aggiunta di carbonato sodico; il carbonato di potassio induce invece un effetto ritardante

sono sottolineati. Si nota quanto segue:

- 1) le variazioni di entità superiore al 10% sono in numero largamente inferiore a quelle contenute entro tale percentuale;
- 2) gli incrementi di resistenza sono molto meno numerosi delle riduzioni, non superano mai il

TABELLA III - Influenza dei carbonati alcalini sulle resistenze a flessione e a compressione ( $\text{kg/cm}^2$ ) del cemento d'altoforno a basso contenuto di loppa.

additivo, %	1 giorno		3 giorni		7 giorni		28 giorni		
	fless.	compr.	fless.	compr.	fless.	compr.	fless.	compr.	
tal quale	0.00	20.50	53.75	43.75	235.00	63.00	375.00	74.25	577.50
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.10	20.00	<u>45.00</u>	40.50	227.50	60.50	367.50	73.25	560.00
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.25	20.00	<u>43.85</u>	44.00	230.00	58.50	355.00	69.00	532.50
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.50	<u>16.50</u>	<u>42.50</u>	39.75	220.00	<u>54.00</u>	<u>330.00</u>	69.75	<u>493.75</u>
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.10	<u>17.00</u>	<u>43.75</u>	41.25	235.00	60.00	370.00	72.50	552.50
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.25	18.50	<u>40.00</u>	41.50	230.00	59.50	366.00	77.25	555.00
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.50	18.50	<u>42.50</u>	<u>35.00</u>	215.00	<u>54.00</u>	352.50	70.75	530.00
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.10	<u>17.25</u>	<u>40.00</u>	40.00	222.50	60.00	370.00	72.50	551.25
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.25	21.75	<u>46.25</u>	46.25	247.50	66.50	395.00	73.00	600.00
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.35	22.00	<u>46.25</u>	44.00	232.50	60.00	<u>415.00</u>	74.50	566.25

10% e sono dovuti prevalentemente al carbonato di litio nelle concentrazioni media ed alta;

- 3) alla stagionatura di un giorno sono soprattutto concentrate le riduzioni di resistenza di entità superiore al 10%: riguardano tutte le resistenze a compressione e parte di quelle a flessione; per effetto dell'aggiunta di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  le resistenze sia a flessione che a compressione diminuiscono al cre-

scere del tenore di addi-

TABELLA IV - Influenza dei carbonati alcalini sul cemento d'altoforno a medio contenuto di loppa.

additivo, %	acqua di con-	inizio	fine	
	sistenza norma-	presa	presa	
	le, %	(min.)	(min.)	
tal quale	0.00	26.25	165	235
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.10	30.00	210	245
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.25	28.75	200	235
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.50	31.25	155	225
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.10	25.00	140	220
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.25	26.25	175	225
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.50	26.25	190	235
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.10	30.00	165	245
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.25	26.25	135	225
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.35	-	-	-

tivo: la massima riduzione si aggira intorno al 20%; la più elevata diminuzione di resistenza a compressione indotta dai carbonati di potassio e di litio ammonta al 26% e si ottiene impiegando rispettivamente la concentrazione intermedia e quella minore; le massime riduzioni a flessione (-17% e -16%, rispettivamente) si hanno con la concentrazione più bassa di additivo;

(\*) cfr. nota di tabella II.

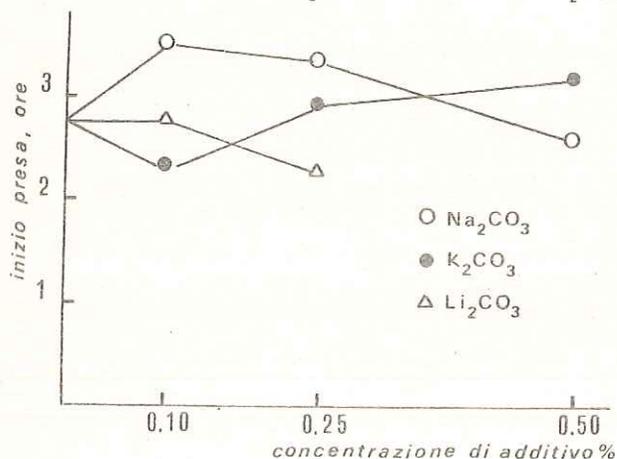
- 4) alle stagionature più lunghe le riduzioni di re-

sistenza superiori al 10% si verificano con l'impiego dei carbonati di sodio e di potassio alla più alta concentrazione;

5) a 28 giorni di stagionatura le riduzioni di resistenza a compressione sono più numerose e di entità maggiore rispetto a quelle di flessione.

Cemento a medio contenuto di loppa (rapporto clinker/loppa = 1).

In tabella IV sono elencati i valori delle percentuali di acqua di consistenza normale e dei tempi di inizio e fine presa del cemento a medio contenuto



di loppa, in presenza e in assenza di additivi. Il carbonato sodico induce notevoli incrementi dell'acqua di consistenza normale, il maggiore dei quali ammonta al 18% e si registra alla più alta concentrazione di additivo: un effetto analogo è stato notato da Collepardi e coll. (9). I carbonati di potassio e di litio provocano variazioni dell'acqua di consistenza normale solamente se impie-

Figura 2 - Influenza degli additivi sulla presa del cemento a medio contenuto di loppa.

gati alla concentrazione più bassa: si tratta rispettivamente di una riduzione del 5% e di un incremento del 13%. Per quanto riguarda il tempo di inizio pre-

TABELLA V - Influenza dei carbonati alcalini sulle resistenze a flessione e a compressione (kg/cm<sup>2</sup>) del cemento d'altoforno a medio contenuto di loppa.

additivo, %	1 giorno		3 giorni		7 giorni		28 giorni	
	fless.	compr.	fless.	compr.	fless.	compr.	fless.	compr.
tal quale 0.00	15.00	30.00	37.00	147.50	53.00	282.50	71.00	537.50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	<u>18.50</u>	<u>37.50</u>	38.75	<u>185.00</u>	54.50	307.50	71.25	508.75
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	<u>17.00</u>	<u>33.75</u>	39.00	<u>187.50</u>	<u>59.00</u>	<u>312.50</u>	69.25	496.25
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.50	<u>18.25</u>	31.25	<u>41.00</u>	<u>188.75</u>	55.00	290.00	75.25	<u>441.25</u>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	16.00	<u>35.00</u>	<u>25.25</u>	<u>183.75</u>	57.00	302.50	75.00	<u>481.25</u>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	<u>18.50</u>	<u>36.25</u>	34.00	195.00	56.50	300.00	72.75	<u>463.75</u>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.50	<u>17.75</u>	30.00	<u>75.50</u>	<u>173.75</u>	51.00	285.00	67.50	<u>428.75</u>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	<u>18.25</u>	32.50	<u>28.50</u>	<u>177.50</u>	57.00	<u>325.00</u>	75.50	542.50
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	<u>12.50</u>	<u>22.50</u>	<u>33.25</u>	<u>166.75</u>	51.00	280.00	75.25	<u>441.25</u>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.35	15.00	30.00	39.00	<u>186.25</u>	58.00	<u>325.00</u>	77.00	545.00

sa (Fig.2), il carbonato sodico ha un effetto ritardante alle concentrazioni di 0.10 e 0.25% ed accelerante a quella maggiore. Il carbonato di potassio riduce il tempo di inizio presa alla concentrazione di 0.10% e l'aumenta per tenori più elevati di aggiunta. Il carbonato di litio produce un effetto accelerante alla concentrazione dello 0.25%.

In tabella V sono elencati i valori delle resistenze a flessione e compressione alle stagionature di 1,3,7 e 28 giorni. Si osserva che:

TABELLA VI - Influenza dei carbonati alcalini sul cemento d'altoforno ad alto contenuto di loppa.

additivo, %	acqua di consistenza normale, %	inizio presa (min.)	fine presa (min.)	
tal quale	0.00	26.25	265	330
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.10	26.25	240	320
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.25	27.50	225	367
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.50	28.75	235	315
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.10	25.00	235	310
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.25	26.25	260	320
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.50	27.50	245	325
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.10	26.25	255	315
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.25	27.50	240	330
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.35	-	-	-

(\*) cfr. nota di tabella II.

1) a differenza di quanto riscontrato per il cemento a basso contenuto di loppa, le variazioni di entità superiori al 10% hanno una notevole incidenza (doppia rispetto al caso precedente) e gli incrementi di resistenza (cui contribuiscono tutti i carbonati meno quello di litio alla concentrazione intermedia) sono più numerosi delle riduzioni: i primi sono più frequenti alle bre-

vi stagionature, le seconde alle lunghe;

- 2) per le resistenze a flessione si registrano a 28 giorni prevalentemente incrementi sia pure lievi (massimo 8%); gli aumenti maggiori (circa il 20%) si hanno dopo un giorno di stagionatura, eccezion fatta per il carbonato di litio alla concentrazione intermedia e a quella maggiore;
- 3) per le resistenze a compressione, gli incrementi maggiori (30%) si ottengono dopo 3 giorni di stagionatura, le riduzioni più notevoli (20%) dopo 28 giorni. A tale stagionatura i carbonati di sodio e di potassio inducono una diminuzione di resistenza crescente al crescere del tenore di additivo; il carbonato di litio provoca una riduzione solo se impiegato nella concentrazione intermedia.

Cemento ad alto contenuto di loppa (rapporto clinker/loppa = 1/3).

In tabella VI sono elencati i valori delle percentuali di acqua di consistenza normale e dei tempi di inizio e fine presa del cemento ad alto contenuto

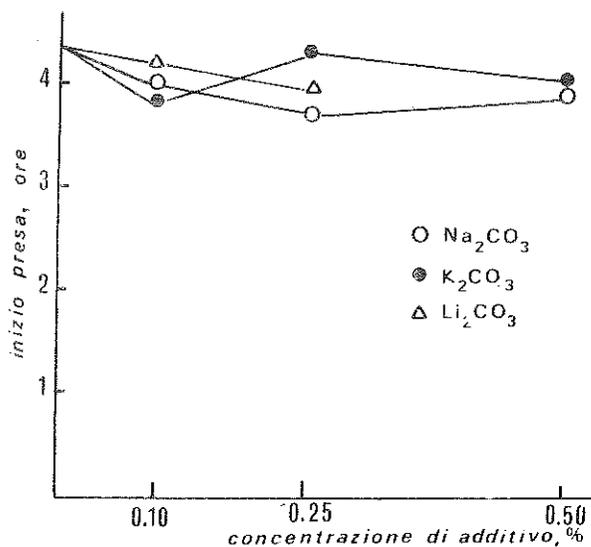


Figura 3 - Influenza degli additivi sulla presa del cemento ad alto contenuto di loppa.

Per quanto riguarda il tempo di inizio presa (Fig.3) i tre carbonati alcalini provocano comunque un effetto accelerante: i carbonati di sodio e di litio sono più efficaci se impiegati nella concentrazione dello 0.25%, quello di potassio nella concentrazione più bassa.

TABELLA VII - Influenza dei carbonati alcalini sulle resistenze a flessione e a compressione (kg/cm<sup>2</sup>) del cemento d'altoforno ad alto contenuto di loppa.

additivo, %	1 giorno		3 giorni		7 giorni		28 giorni	
	fless.	compr.	fless.	compr.	fless.	compr.	fless.	compr.
tal quale 0.00	-	-	18.00	108.75	52.00	247.50	67.75	407.50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	-	-	<u>23.75</u>	<u>122.50</u>	51.00	265.00	59.00	397.50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	-	-	<u>27.75</u>	<u>127.50</u>	50.00	245.00	68.00	377.50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.50	-	-	<u>22.50</u>	<u>126.25</u>	<u>46.50</u>	<u>215.00</u>	71.75	330.00
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	-	-	<u>25.75</u>	117.50	47.00	260.00	73.75	416.25
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	-	-	18.25	103.75	51.50	237.50	67.00	397.50
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.50	-	-	17.00	105.00	<u>41.50</u>	230.00	62.25	375.00
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.10	-	-	19.00	<u>130.00</u>	<u>42.50</u>	237.50	<u>53.50</u>	370.00
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.25	-	-	<u>22.00</u>	108.75	54.00	225.00	69.75	<u>352.50</u>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.35	-	-	<u>32.75</u>	<u>122.50</u>	57.00	<u>300.00</u>	65.50	438.75

In tabella VII sono elencati i valori delle resistenze a flessione e a com-

di loppa, in presenza ed in assenza di additivi. Il carbonato sodico, alla concentrazione minore, non modifica l'acqua di consistenza normale; alle concentrazioni di 0.25 e 0.50% induce incrementi del 5% e del 10%, rispettivamente. Il carbonato di potassio non ha effetto alla concentrazione intermedia; alle concentrazioni minore e maggiore produce una variazione del 5%, negativa e positiva rispettivamente. Il carbonato di litio causa un incremento del 5% se impiegato alla concentrazione di 0.25%.

pressione alle stagionature di 1,3,7 e 28 giorni.

Le principali osservazioni sono le seguenti:

- 1) alla stagionatura di un giorno il cemento, sia tal quale che additivato, non manifesta resistenze meccaniche diverse da zero;
- 2) le variazioni di entità superiore al 10% hanno un'incidenza discreta, sia pure lievemente inferiore a quella riscontrata per il cemento d'altoforno a medio contenuto di loppa;
- 3) nell'arco di stagionature esaminato, incrementi e riduzioni sono distribuiti in egual misura; i primi sono più frequenti a tre giorni, le seconde a sette e ventotto giorni;
- 4) il carbonato di potassio, nella concentrazione minore, e il carbonato di litio, nella maggiore, danno luogo prevalentemente a degli incrementi; impiegati in concentrazioni diverse danno luogo prevalentemente a delle riduzioni;
- 5) a 3 giorni di stagionatura gli incrementi di resistenza a flessione sono generalmente più alti di quelli di resistenza a compressione; i valori più elevati in assoluto si ottengono con l'impiego di carbonato di litio e sono pari a 80% circa per la flessione e 20% per la compressione;
- 6) a 28 giorni di stagionatura l'incremento maggiore di resistenza a flessione è pari al 9% ( $K_2CO_3$  allo 0.1%); quello di resistenza a compressione all'8% ( $Li_2CO_3$  allo 0.35%); il calo di resistenza più forte si aggira intorno al 20% e si registra sia in flessione ( $Li_2CO_3$  allo 0.10%) che in compressione ( $Na_2CO_3$  allo 0.50%). Le riduzioni di resistenza a compressione comunque sono più numerose di quelle a flessione.

### Conclusioni

L'influenza dei carbonati alcalini sul comportamento idraulico di cementi d'altoforno presenta caratteristiche diverse in dipendenza del tempo di stagionatura, del contenuto di loppa del cemento, della natura e della concentrazione d'additivo impiegata.

Nell'ambito delle concentrazioni adottate ( $\leq 0.5\%$  in peso rispetto al cemento) i carbonati di litio, sodio e potassio riducono la resistenza di un cemento a basso contenuto di loppa (rapporto clinker/loppa = 3) sia alle brevi che alle lunghe stagionature.

In un cemento con rapporto clinker/loppa pari a 1 si osserva una positiva influenza alle brevi stagionature e si registrano, a 28 giorni di stagionatura, incrementi, sia pur lievi, nella resistenza a flessione e, limitatamente all'impiego di carbonato di litio, nella resistenza a compressione.

In un cemento con rapporto clinker/loppa pari a 1/3 l'azione degli additivi

si manifesta inefficace a 24 ore, positiva a 3 giorni e, limitatamente ai carbonati di litio e di potassio in opportune concentrazioni, a 28 giorni di stagionatura.

Il carbonato sodico modifica più degli altri additivi l'acqua di consistenza normale e il tempo di presa dei cementi esaminati.

#### Bibliografia

1. W.C.Hansen, IV Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, I, 387, 1960. Washington.
2. J.C.Calleja, F.V.Trivino, Hwy. Res. Board. Special Report n.90, 145, 1966. Washington.
3. M.Venuat, Publ. Tec. n.186, Cerilh (1967).
4. R.L.Blaine, V Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, III, 83, 1968. Tokyo.
5. E.M.Niel, V Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, II, 472, 1968. Tokyo.
6. I.G.Luginina et al., Tsement, 10, (1971), 17.
7. F.W.Locher, Zement-Kalk-Gips, 26, (1973), 53.
8. W.Richartz, Zement-Kalk-Gips, 26, (1973), 67.
9. M.Colleparidi et al., Ann. Chim. 63, (1973), 83.
10. H.Mori et al., VI Congresso Internazionale della Chimica dei cementi, II, 9, 1974. Mosca.
11. U.Costa, F.Massazza, Koge Seminar on Cement Hydration, Cembureau, 1975.
12. O.L.Jepsen, Annual Meeting of Am. Ceram. Soc., 1976. Cincinnati.
13. V.Johansen, Proc. Symp. Effect of alkalies on Properties of Concrete, C & CA London, Sept. 1976, 81, (1977).
14. G.L.Valenti, V.Sabatelli, Silicates Industriels, 12, (1980), 237.
15. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, n.180, 17-7-1968.

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Corradini, Scherillo, Sersale.



BLOCKING SETS DI INDICE TRE

Nota di Domenico Senato

Presentata dal Socio Alfredo Franchetta

Adunanza del 15-5-1982

Riassunto. Nel presente lavoro si prova che un blocking set d'indice tre di un piano proiettivo d'ordine  $q$  ha almeno  $\frac{3}{2}(q-1) + 3$  punti se  $q$  è dispari e  $\frac{3}{2}q + 1$  punti se  $q$  è pari. Se il piano è desarguesiano<sup>2</sup> si determinano i blocking sets di  $\frac{3}{2}$  cardinalità minima.

Abstract. In this paper we check for a blocking set  $\mathcal{B}$  of index three in a projective plane  $\pi$  of order  $q$  that:  $|\mathcal{B}| \geq \frac{3}{2}(q-1) + 3$  if  $q$  is odd and  $|\mathcal{B}| \geq \frac{3}{2}q + 1$  if  $q$  is even. Moreover, if  $\pi$  is desarguesian, the  $\frac{3}{2}$  blocking sets of minimal cardinality are determined.

1. Introduzione. Un insieme di punti di un piano proiettivo finito si chiama blocking set se incontra ogni retta senza contenerne per intero alcuna. Un blocking set si dice k-blocking set se è costituito da  $k$  punti. I blocking sets che non contengono (k-1)-blocking sets si dicono irriducibili.

In relazione a svariate ed interessanti questioni come quella relativa alla cardinalità delle fibrazioni parziali massimali di  $PG(3,q)$  (cfr. [2]), si è posto innanzi tutto il problema di determinare il più piccolo intero  $n(q)$  per cui esista un  $n(q)$ -blocking set in un piano proiettivo d'ordine  $q$ .<sup>(+)</sup>

Una risposta parziale a tale problema è stata data da A.A.Bruen [1] il quale ha dimostrato che  $n(q) \geq q + \sqrt{q} + 1$ , ove vale l'uguaglianza se e solo se il piano ammette dei sottopiani d'ordine  $q$ . Inoltre i  $(q + \sqrt{q} + 1)$ -blocking sets coincidono, come insieme di punti, con i sottopiani d'ordine  $\sqrt{q}$ .<sup>(\*)</sup>

Una delle numerose indagini originate dal risultato di Bruen concerne i blocking sets contenuti nell'unione di tre rette, che qui, per brevità, chiameremo blocking sets d'indice tre. Si pone il seguente

Problema 1. Determinare il più piccolo intero  $m(q)$  per cui esista un  $m(q)$ -blocking set d'indice tre in un piano proiettivo d'ordine  $q$ .

In questo lavoro si dimostra al riguardo (cfr. teoremi 1 e 2) che:

$$(1.1) \quad \begin{cases} m(q) \geq \frac{3}{2}(q-1) + 3 & \text{se } q \text{ è dispari,} \\ m(q) \geq \frac{3}{2}q + 1 & \text{se } q \text{ è pari.} \end{cases}$$

In proposito si giunge al

Problema 2. Determinare i blocking sets minimali di indice tre, cioè gli  $m(q)$ -blocking sets d'indice tre per cui  $m(q)$  assume il valore minimo dato dalle (1.1).

Nei numeri 4 e 5 di questo lavoro si danno esempi di blocking sets minimali d'indice tre in piani proiettivi desarguesiani [3].

<sup>(+)</sup> conviene notare che il piano proiettivo d'ordine due non contiene blocking sets. Pertanto, d'ora in avanti, supporremo che i piani abbiano ordine maggiore di due.

Indirizzo dell'autore:

Domenico Senato - Via Lepanto 111 - Napoli

Nei numeri 6 e 7 di questo lavoro il problema 2 viene completamente risolto nel caso in cui il piano sia desarguesiano, dimostrando che i blocking sets minimali di indice tre sono proiettivamente equivalenti.

Per una dettagliata trattazione sui blocking sets si rimanda a [4].

## 2. Blocking sets contenuti in un triangolo.

In un piano proiettivo d'ordine  $q$ , si considerino un blocking set  $\mathcal{B}$  e un triangolo  $\theta$  tali che  $\mathcal{B}$  sia contenuto in  $\theta$ .

Lemma 1. Se  $\mathcal{B}$  non contiene tutti e tre i vertici  $A, B, C$  di  $\theta$ ,  $|\mathcal{B}| \geq 2q$ .

Dimostrazione. Sia  $A$  un vertice di  $\theta$  non appartenente a  $\mathcal{B}$ . E' chiaro che l'intersezione di  $\mathcal{B}$  con il lato  $a$  opposto ad  $A$  consta di tutti i punti di  $a$  tranne al più dei vertici su  $a$ . Ne segue che :

$$(2.1) \quad |a \cap \mathcal{B}| \geq q-1$$

e,

$$(2.2) \quad |a \cap \mathcal{B}| = q-1$$

se e solo se, nessuno dei vertici su  $a$  appartiene a  $\mathcal{B}$ . Poichè  $a$  non può essere contenuto per intero in  $\mathcal{B}$ , almeno uno dei vertici su  $a$  non appartiene a  $\mathcal{B}$ . Sia  $B$  un vertice di  $a$  non situato su  $\mathcal{B}$ . Ragionando in modo analogo a quanto fatto per il vertice  $A$  otteniamo per il lato  $b$  opposto a  $B$  :

$$(2.3) \quad |b \cap \mathcal{B}| \geq q-1.$$

E' chiaro inoltre che, se  $c$  denota il terzo lato di  $\theta$  vale:

$$(2.4) \quad |c \cap \mathcal{B}| \geq 1.$$

Dalle (2.1), (2.3), (2.4) discende che  $|\mathcal{B}| = |\mathcal{B} \cap \{a \cup b \cup c\}| \geq 2q-1$ .

Proviamo infine che  $|\mathcal{B}| \neq 2q-1$ . Supponiamo invero che sia  $|\mathcal{B} \cap \{a \cup b \cup c\}| = 2q-1$ ; per la (2.2) risulta allora  $C \notin \mathcal{B}$ . La (2.4) può essere in tal caso sostituita con :

$$(2.5) \quad |c \cap \mathcal{B}| \geq q-1.$$

Dalle (2.1), (2.3), (2.5) discende  $|\mathcal{B} \cap \{a \cup b \cup c\}| \geq 3q-3$  che, per  $q \neq 2$  risulta diverso da  $2q-1$ .

Lemma 2. Se  $\mathcal{B}$  contiene tutti e tre i vertici di  $\theta$ , risulta:

$$(2.6) \quad |\mathcal{B}| \geq \frac{3}{2}(q-1) + 3$$

Inoltre se  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}(q-1) + 3$ ,

(2.7)  $\mathcal{B}$  incontra ogni lato in  $\frac{1}{2}(q-1)$  punti oltre che nei vertici;

(2.8) ogni retta del piano non passante per nessun vertice di  $\theta$  incontra  $\mathcal{B}$  in uno o in tre punti.

Dimostrazione. Indichiamo con  $A, B, C$  i vertici di  $\theta$  e con  $a, b, c$  i lati a questi opposti. Poniamo inoltre:  $\alpha = \{\mathcal{B} \cap a\} - \{B, C\}$ ,  $\beta = \{\mathcal{B} \cap b\} - \{A, C\}$ ,  $\gamma = \{\mathcal{B} \cap c\} - \{A, B\}$  e quindi è  $\mathcal{B} = \{a \cup b \cup c\} \cup \{A, B, C\}$ . Poichè  $\mathcal{B}$  contiene i vertici di  $\theta$  e non contiene per intero i lati, esiste almeno un punto  $P$  appartenente ad  $a - a$  distinto dai vertici  $B$  e  $C$ . Proiettiamo da  $P$  il lato  $b$  su  $c$ . Se  $\beta_{(c,P)}$  denota l'immagine di  $\beta$  su  $c$ , si ha che:

$$(2.9) \quad \left\{ \beta_{(c,P)} \cup \gamma \right\} \cup \{A,B\} = c$$

Basta infatti osservare che se  $D$  è un punto di  $c$  non appartenente a  $\beta_{(c,P)}$  la retta  $PD$  interseca necessariamente  $\mathcal{B}$  in un punto di  $\gamma$ . Dalla (2.9) discende che:

$$\left| \beta_{(c,P)} \right| + |\gamma| - \left| \beta_{(c,P)} \cap \gamma \right| = q - 1.$$

Essendo  $\left| \beta_{(c,P)} \right| = |\beta|$ , ne segue:

$$(2.10) \quad |\beta| + |\gamma| - \left| \beta_{(c,P)} \cap \gamma \right| = q - 1,$$

con  $P \in a - \alpha$  e  $P \neq C, B$ . In modo analogo si ottengono:

$$(2.11) \quad \left\{ \gamma_{(a,L)} \cup \alpha \right\} \cup \{B,C\} = a,$$

$$(2.12) \quad |\gamma| + |\alpha| - \left| \gamma_{(a,L)} \cap \alpha \right| = q - 1,$$

con  $L \in b - \beta$  e  $L \neq A, C$ ,

$$(2.13) \quad \left\{ \alpha_{(b,M)} \cup \beta \right\} \cup \{C,A\} = b,$$

$$(2.14) \quad |\alpha| + |\beta| - \left| \alpha_{(b,M)} \cap \beta \right| = q - 1,$$

con  $M \in c - \gamma$  e  $M \neq A, B$ .

Dalle (2.10), (2.12), (2.14) si ricava:

$$|\alpha| + |\beta| + |\gamma| = \frac{3}{2}(q-1) + \sigma$$

dove si è posto  $\sigma = \left| \beta_{(c,P)} \cap \gamma \right| + \left| \gamma_{(a,L)} \cap \alpha \right| + \left| \alpha_{(b,M)} \cap \beta \right|$

Dal momento che  $|\mathcal{B}| = |\alpha| + |\beta| + |\gamma| + 3$  resta provata la (2.6). E' chiaro che se  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}(q-1) + 3$  risulta:

$$(2.15) \quad \left| \beta_{(c,P)} \cap \gamma \right| = \left| \gamma_{(a,L)} \cap \alpha \right| = \left| \alpha_{(b,M)} \cap \beta \right| = 0.$$

In virtù delle (2.10), (2.12), (2.14), si ha dunque  $|\alpha| = |\beta| = |\gamma| = \frac{1}{2}(q-1)$  e ciò dimostra la (2.7). Per provare la (2.8) osserviamo che la scelta arbitraria dei punti  $P, L, M$  di cui nelle (2.10), (2.12), (2.14) consente di affermare che tali punti esauriscono  $\Theta - \mathcal{B}$ . Pertanto ogni retta passante per un qualsiasi punto di  $\Theta - \mathcal{B}$  incontra  $\mathcal{B}$  in uno ed un sol punto. In quest'ordine di idee, si ottiene inoltre che le rette congiungenti due punti di  $\mathcal{B}$  distinti dai vertici di  $\Theta$ , incontrano  $\mathcal{B}$  ciascuna in tre punti.

Teorema 1. In un piano proiettivo d'ordine  $q$  siano  $\mathcal{B}$  un blocking set e  $\Theta$  un triangolo tali che  $\mathcal{B}$  sia contenuto in  $\Theta$ . Si ha:

$$(2.16) \quad |\mathcal{B}| \geq \frac{3}{2}(q-1) + 3.$$

Inoltre, se  $q \geq 4$  e  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}(q-1) + 3$ ,

(2.17)  $\mathcal{B}$  interseca ogni lato di  $\Theta$  in  $\frac{1}{2}(q-1)$  punti oltre che nei vertici,

(2.18) ogni retta del piano non passante per nessun vertice di  $\Theta$  incontra  $\mathcal{B}$  in uno o tre punti.

Dimostrazione. Se  $q \geq 4$ ,  $2q > \frac{3}{2}(q-1) + 3$ . Pertanto il teorema 1 segue dai lemmi 1 e

2.

3. Blocking sets contenuti nell'unione di tre rette formanti fascio.

Teorema 2. In un piano proiettivo d'ordine  $q$ , siano  $\mathcal{B}$  un blocking set e  $\Omega$  l'unione

di tre rette formanti fascio tali che  $\mathcal{B}$  sia contenuto in  $\Omega$ . Risulta:

$$(3.1) \quad |\mathcal{B}| \geq \frac{3}{2}q + 1.$$

Inoltre se  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}q + 1$

$$(3.2) \quad \mathcal{B} \text{ interseca ogni retta di } \Omega \text{ in } \frac{1}{2}q \text{ punti oltre che nel centro del fascio};$$

(3.3) ogni retta del piano non passante per il centro del fascio incontra  $\mathcal{B}$  in uno o tre punti.

Dimostrazione. Indichiamo con  $a, b, c$  le rette di  $\Omega$  con  $O$  il centro del fascio. E' chiaro che  $O \in \mathcal{B}$ , altrimenti le rette del medesimo fascio, distinte da  $a, b, c$  non incontrerebbero  $\mathcal{B}$ . Poniamo  $\alpha = \{\mathcal{B} \cap a\} - \{O\}$ ,  $\beta = \{\mathcal{B} \cap b\} - \{O\}$ ,  $\gamma = \{\mathcal{B} \cap c\} - \{O\}$  e quindi è  $\mathcal{B} = \alpha \cup \beta \cup \gamma \cup \{O\}$ . Poichè  $O \in \mathcal{B}$ ,  $\mathcal{B}$  non può contenere per intero le rette di  $\Omega$ . Sia  $P \in a - \alpha$  e distinto da  $O$ , proiettiamo da  $P$  la retta  $b$  su  $c$ . Se  $\beta_{(c,P)}$  denota l'immagine di  $\beta$  su  $c$  si ha:

$$(3.4) \quad \{\beta_{(c,P)} \cup \gamma \cup \{O\}\} = c.$$

Infatti, per un eventuale punto  $Q$  di  $c$  non appartenente a  $\mathcal{B}$  e  $O \neq Q$ , la retta  $PQ$  non incontra  $\alpha \cup \beta \cup \gamma$  e non passa per  $O$ . Dalla (3.4) discende:

$$(3.5) \quad |\beta_{(c,P)}| + |\gamma| - |\beta_{(c,P)} \cap \gamma| = q.$$

Essendo inoltre  $|\beta_{(c,P)}| = |\beta|$ , risulta:

$$(3.6) \quad |\beta| + |\gamma| - |\beta \cap \gamma| = q,$$

con  $P \in a - \alpha$  e  $P \neq O$ .

In modo analogo si ottengono:

$$(3.7) \quad \{\gamma_{(a,L)} \cup \alpha \cup \{O\}\} = a,$$

$$(3.8) \quad |\gamma| + |\alpha| - |\gamma_{(a,L)} \cap \alpha| = q,$$

con  $L \in b - \beta$  e  $L \neq O$ .

$$(3.9) \quad \{\alpha_{(b,M)} \cup \beta \cup \{O\}\} = b,$$

$$(3.10) \quad |\alpha| + |\beta| - |\alpha_{(b,M)} \cap \beta| = q,$$

con  $M \in c - \gamma$  e  $M \neq O$ .

Dalle (3.6), (3.8), (3.10) si ottiene:  $|\alpha| + |\beta| + |\gamma| = \frac{3}{2}q + \zeta$ , dove si è posto  $\zeta = |\beta_{(c,P)} \cap \gamma| + |\gamma_{(a,L)} \cap \alpha| + |\alpha_{(b,M)} \cap \beta|$ .

Dal momento che  $|\mathcal{B}| = |\alpha| + |\beta| + |\gamma| + 1$  resta provata la (3.1). E' chiaro inoltre che se  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}q + 1$ , risulta:  $|\beta_{(c,P)} \cap \gamma| = |\gamma_{(a,L)} \cap \alpha| = |\alpha_{(b,M)} \cap \beta| = 0$ . In virtù delle

(3.6), (3.8), (3.10) si ha allora che  $|\alpha| = |\beta| = |\gamma| = \frac{1}{2}q$ . Resta da provare la (3.3). A questo scopo osserviamo che la scelta arbitraria dei punti  $P, L, M$  in (3.6), (3.8), (3.10) consente di affermare che tali punti esauriscono  $\Omega - \mathcal{B}$ . Pertanto ogni retta passante per un qualunque punto di  $\mathcal{B}$  incontra  $\mathcal{B}$  in uno ed un solo punto. La stessa osservazione ci permette di concludere che le rette congiungenti due punti di  $\mathcal{B}$  distinti dal centro  $O$ , incontrano  $\mathcal{B}$  ciascuna in tre punti.

#### 4. Esempi di blocking sets minimali d'indice tre in piani desarguesiani d'ordine dispari.

Incominciamo con alcuni brevi richiami sui piani finiti d'ordine dispari. Sia  $GF(q)$  il

campo di Galois d'ordine  $q=p^r$  con  $p$  primo e dispari. La struttura moltiplicativa  $GF(q)^\circ$  di  $GF(q)$  è notoriamente un gruppo ciclico d'ordine  $q-1$ .  $GF(q)^\circ$  ammette un unico sottogruppo ciclico d'ordine  $\frac{1}{2}(q-1)$ . Esso si indica con  $\square$  ed è formato da tutti gli elementi quadrati in  $GF(q)$ , cioè  $\square = \{a \in GF(q) / x^2=a \text{ sia risolubile in } GF(q)\}$ .  $GF(q)^\circ$  ha due classi laterali rispetto a  $\square$ : lo stesso  $\square$  e l'insieme dei non quadrati che qui sarà denotato con  $\Delta$ .

Sia  $\pi$  un piano proiettivo desarguesiano d'ordine  $q$  con  $q$  dispari. Denoteremo con  $[m]$  il punto improprio della retta d'equazione  $y=mx$ , con  $[\infty]$  quello della retta  $x=0$  e con  $[0]$  quello della retta  $y=0$ . Ciò premesso proviamo il seguente

**Teorema 3.** L'insieme  $\mathcal{B} = \xi \cup \eta \cup \zeta \cup \{[\infty], [0]\}$ ,  $(0,0)$  dove si è posto:  $\xi = \{(x,0)/x \in \square\}$ ,  $\eta = \{(0,y)/-y \in \square\}$ ,  $\zeta = \{[m]/m \in \square\}$ , è un blocking set minimale d'indice tre nel piano proiettivo  $\pi$ .

**Dimostrazione.** È chiaro che ogni retta verticale incontra  $\mathcal{B}$  in  $[\infty]$ , ogni retta orizzontale incontra  $\mathcal{B}$  in  $[0]$ , ogni retta per l'origine incontra  $\mathcal{B}$  in  $(0,0)$ . Inoltre la retta impropria incontra  $\mathcal{B}$  sia in  $[\infty]$  che in  $[0]$ . Ogni altra retta  $r$  del piano ha equazione del tipo  $y=mx+d$  con  $m \neq 0$ ,  $d \neq 0$ . Una tale retta  $r$  incontra  $\eta$  purchè sia  $-d \in \square$ , incontra  $\zeta$  purchè sia  $m \in \square$ . Pertanto se essa non incontra  $\eta \cup \zeta$ , risulta  $m \notin \square$ ,  $-d \notin \square$ ; La stessa retta  $r$  incontra l'asse  $x$  nel punto  $(m^{-1}(-d), 0)$ . Poichè nel caso in cui siano  $m \notin \square$ ,  $-d \notin \square$ , si ha  $m^{-1}(-d) \in \square$ , ne segue che se  $r$  non incontra  $\eta \cup \zeta$  deve incontrare  $\xi$ . Abbiamo così dimostrato che  $\mathcal{B}$  è un blocking set. È chiaro inoltre che  $\mathcal{B}$  è d'indice tre,  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}(q-1)+3$  e che, in virtù della (2.16),  $\mathcal{B}$  è minimale.

##### 5. Esempi di blocking sets minimali d'indice tre in piani desarguesiani d'ordine pari

Incominciamo con alcuni brevi richiami sui campi finiti d'ordine pari. Sia  $GF(q)$  il campo di Galois d'ordine  $q=2^r$ . La struttura additiva  $GF(q)^+$  di  $GF(q)$  è notoriamente un gruppo abeliano elementare. L'insieme  $C_0$ , formato da tutti e soli gli elementi  $b$  tali che l'equazione  $x^2+bx=0$  abbia due soluzioni in  $GF(q)$ , è un sottogruppo d'ordine  $\frac{1}{2}q$  di  $GF(q)^+$ . Ogni altro sottogruppo d'ordine  $\frac{1}{2}q$  si scrive nella forma  $aC_0 + c_0 / c_0 \in C_0$ .  $GF(q)^+$  ha due classi laterali rispetto a  $C_0$ : lo stesso  $C_0$  e l'insieme  $C_1$  formato dagli elementi  $b$  tali che l'equazione  $x^2+bx=0$  non abbia soluzioni in  $GF(q)$ .

Sia  $\pi$  un piano proiettivo desarguesiano d'ordine pari. Denoteremo con  $[m]$  il punto improprio della retta d'equazione  $y=mx$  e con  $[\infty]$  quello della retta d'equazione  $x=0$ . Ciò premesso proviamo il seguente

**Teorema 4.** L'insieme  $\mathcal{B} = \Phi \cup \Psi \cup X \cup \{[\infty]\}$ , dove si è posto:  $\Phi = \{(0,y), y \in C_0\}$ ,  $\Psi = \{(1,y), y \in C_0\}$ ,  $X = \{[m], m \in C_0\}$  è un blocking set minimale d'indice tre.

**Dimostrazione.** Ogni retta verticale nonché la retta impropria incontra  $\mathcal{B}$  in  $[\infty]$ . Ogni altra retta del piano ha equazione  $y=mx+d$ . Una tale retta incontra  $\Phi$  purchè sia  $d \in C_0$ , incontra  $X$  purchè sia  $m \in C_0$ . Pertanto, se non incontra  $\Phi \cup X$ , risulta  $d \notin C_0$  ed  $m \notin C_0$ , in tal caso però  $m+d \in C_0$ . D'altra parte la stessa retta incontra la retta di equazione  $x=1$  nel punto  $(1, m+d)$ , ne segue che se essa non incontra  $\Phi \cup X$  deve incontrare  $\Psi$ . Abbiamo così provato che  $\mathcal{B}$  è un blocking set. È chiaro che  $\mathcal{B}$  è di indice tre e  $|\mathcal{B}| = \frac{3}{2}q+1$ .

Inoltre  $\mathcal{B}$  è minimale in virtù della (3.1).

#### 6. Blocking sets minimali d'indice tre in piani desarguesiani d'ordine dispari.

Sia  $PG(2, q)$  un piano proiettivo desarguesiano d'ordine  $q$  con  $q$  dispari. Dal teorema 3 discende che  $PG(2, q)$  ammette blocking sets minimali d'indice tre. Ci proponiamo di dimostrare che tali blocking sets sono proiettivamente equivalenti. A tale scopo consideriamo un qualsiasi blocking set  $\mathcal{B}$  minimale d'indice tre in  $PG(2, q)$ . Poichè per l'ipotesi assunta  $q$  è dispari dal teorema 2 discende che  $\mathcal{B}$  non può essere contenuto nell'unione di tre rette formanti fascio. Pertanto  $\mathcal{B}$  è contenuto in un triangolo che denoteremo con  $\Theta$ . In virtù del teorema 1  $\mathcal{B}$  gode delle proprietà (2.6), (2.7) e (2.8). Si assuma un riferimento proiettivo in  $PG(2, q)$  in modo che i vertici di  $\Theta$  siano  $X_\infty = (1, 0, 0)$ ,  $Y_\infty = (0, 1, 0)$ ,  $O = (0, 0, 1)$  ed inoltre  $(1, 0, 1)$  e  $(1, 1, 0)$  appartengano a  $\mathcal{B}$ . In queste circostanze vale il seguente

Teorema 5.  $\mathcal{B} = \xi \cup \eta \cup \zeta \cup \{X_\infty, Y_\infty, O\}$ , ove  $\xi = \{(x, 0, 1), x \in \mathbb{Q}\}$ ,  
 $\eta = \{(0, y, 1), y \in \mathbb{Q}\}$  per  $q \equiv 1 \pmod{4}$ ,  $\eta = \{(0, y, 1), y \in \Delta\}$  per  $q \equiv 3 \pmod{4}$ ,  
 $\zeta = \{(1, z, 0), z \in \mathbb{Q}\}$ .

Dimostrazione. Denotiamo rispettivamente con  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , l'intersezione di  $\mathcal{B}$  con l'asse  $x$ , l'asse  $y$ , la retta impropria, escludendo rispettivamente i punti  $X_\infty, O$ ;  $Y_\infty, O$ ;  $X_\infty, Y_\infty$ . Posto  $Q = \{m \in GF(q) : (1, m, 0) \in \xi\}$ , per la (2.17) risulta  $|Q| = |\xi| = \frac{1}{2}(q-1)$ . Inoltre  $O \notin Q$  e  $\zeta = \{(1, m, 0), m \in Q\}$ . Proiettando l'insieme  $\xi$  dal punto  $(1, 0, 1)$ , che per ipotesi appartiene a  $\mathcal{B}$ , sull'asse  $y$ , si ottiene l'insieme  $\zeta' = \{(0, -m, 1), m \in Q\}$  e, per il teorema 1 risulta  $\zeta' = \eta$ . Inoltre da  $(1, 1, 0) \in \mathcal{B}$  segue che  $1 \in Q$  e  $(0, -1, 1) \in \eta$ . Proiettando l'insieme  $\zeta$  da  $(0, -1, 1)$  sull'asse  $x$  si ottiene l'insieme  $\zeta'' = \{(m^{-1}, 0, 1), m \in Q\}$  e, ancora per il teorema 1, risulta  $\zeta'' = \xi$ . Da  $m, n \in Q$  segue  $(0, -m, 1) \in \eta$ ,  $(n^{-1}, 0, 1) \in \xi$  e la retta congiungente tali punti interseca la retta impropria nel punto  $(1, mn, 0)$  che per la (2.18) appartiene a  $\zeta$ . Ne segue che  $mn \in Q$  ed essendo dunque  $Q$  un sottogruppo di indice due nel gruppo ciclico moltiplicativo di  $GF(q)$ , coincide col sottogruppo dei quadrati di  $GF(q)$ . Ciò dimostra la tesi se si tiene conto del fatto che  $-1$  è un quadrato in  $GF(q)$  se e solo se  $q \equiv 1 \pmod{4}$ .

#### 7. Blocking sets minimali di indice tre in piani desarguesiani d'ordine pari.

Sia  $PG(2, q)$  il piano proiettivo su  $GF(q)$ . Dal teorema 4 discende che  $PG(2, q)$  ammette dei blocking sets minimali d'indice tre. Vogliamo dimostrare che tali blocking sets sono proiettivamente equivalenti. A tal fine consideriamo un qualsiasi blocking set  $\mathcal{B}$  minimale d'indice tre di  $PG(2, q)$ . Poichè, per l'ipotesi assunta,  $q$  è pari, per il teorema 1 si ha che  $\mathcal{B}$  non può essere contenuto in un triangolo. Pertanto  $\mathcal{B}$  è contenuto nell'unione di tre rette formanti fascio. Denoteremo con  $\Omega$  l'unione di tali tre rette. Assumiamo un riferimento proiettivo in  $PG(2, q)$  tale che  $\Omega$  risulti composta dalle rette d'equazione  $x=0$ ,  $x=1$  e dalla retta impropria. Inoltre  $(0, 0, 1)$  e  $(1, 0, 0)$  appartengano a  $\mathcal{B}$ . In queste circostanze vale il seguente

Teorema 6.  $\mathcal{B} = \Phi \cup \Psi \cup \chi \cup \{Y_\infty\}$  dove si è posto  $\Phi = \{(0, y, 1), y \in H\}$ ,  $\Psi = \{(1, y, 1), y \in H\}$   
 $\chi = \{(1, m, 0), m \in H\}$ , ed  $H$  è un sottogruppo d'ordine  $\frac{1}{2}q$  di  $GF(q)^\times$ .

Dimostrazione. Denotiamo rispettivamente con  $\Phi$ ,  $\Psi$ ,  $\chi$  l'intersezione di  $\mathcal{B}$  con

l'asse  $y$ , la retta di equazione  $x = 1$  e la retta impropria, escluso il punto  $Y_\infty$ . Posto  $H = \{m \in GF(q) : (1, m, 0) \in X\}$ , per la (3.2) risulta  $|H| = |\bar{X}| = \frac{1}{2}q$  ed  $X = \{(1, m, 0), m \in H\}$ . Proiettando l'insieme  $X$  dal punto  $(0, 0, 1)$ , che per ipotesi appartiene a  $\mathcal{B}$ , sulla retta di equazione  $x = 1$ , si ottiene l'insieme  $X' = \{(1, m, 1), m \in H\}$  e, per il Teorema 2, risulta  $X' = \Psi$ . Inoltre da  $(1, 0, 0) \in \mathcal{B}$  segue che  $0 \in H$  e  $(1, 0, 1) \in \Psi$ . Proiettando  $X$  da  $(1, 0, 1)$  sulla retta di equazione  $x = 0$  si ottiene l'insieme  $X'' = \{(0, -m, 1), m \in H\}$  e, ancora per il Teorema 2, risulta  $X'' = \bar{\Phi}$ . Da  $m, n \in H$  segue  $(1, m, 1) \in \Psi$  e  $(0, -n, 1) \in \bar{\Phi}$  e la retta congiungente tali punti interseca la retta impropria nel punto  $(1, m+n, 0)$  che, per la (3.3), appartiene ad  $X$ . Ne segue che  $m+n$  appartiene ad  $H$  che risulta quindi un sottogruppo d'ordine  $\frac{1}{2}q$  di  $GF(q)^+$ .

Teorema 7. Esiste una collineazione  $f$  di  $PG(2, q)$  tale che  $f(\mathcal{B}) = \bar{\Phi}^* \cup \Psi^* \cup X^* \cup \{Y_\infty\}$  dove si è posto  $\bar{\Phi}^* = \{(0, m, 1), m \in C_0\}$ ,  $\Psi^* = \{(1, m, 1), m \in C_0\}$ ,  $X^* = \{(1, m, 0), m \in C_0\}$ .

Dimostrazione.  $H = \mathcal{C}_0$  con un opportuno elemento  $a \neq 0$  di  $GF(q)$ . Pertanto la collineazione  $f$  di equazioni  $x' = x$ ,  $y' = a^{-1}y$ ,  $z' = z$  trasforma  $\bar{\Phi}, \Psi, X$  in  $\bar{\Phi}^*, \Psi^*, X^*$  rispettivamente.

#### Bibliografia

- [1] A.A. Bruen, Blocking sets in finite projective planes, SIAM. J. Appl. Math. 21 (1971) 380-392.
- [2] A.A. Bruen, Collineations and extensions of translation nets, Math.Z. (1975), 243-249.
- [3] J.W. Di Paola, Block design and graphy theory, J. Combinatorial Theory 1 (1966) 132-148.
- [4] J.W.P. Hirschfeld, Projective geometries over finite fields, Oxford University Press, (1979).

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Curzio, Franchetta, Paella.



## FATTY ACIDS AND STEROLS OF SOME BASIDIOMYCETES

Nota di R. Aquino<sup>o</sup>, R. Cerri<sup>oo</sup>, G. Cordella<sup>oo</sup>, P. Morrica<sup>o</sup>, F. Senatore<sup>o</sup>

Presentata dal Socio L. Mangoni

Adunanza del 5 giugno 1982

Riassunto - E' stato determinato il contenuto in acidi grassi e steroli di alcuni Basidiomiceti. Tra gli acidi grassi prevalgono l'acido oleico ed il linoleico. Lo sterolo più abbondante è l'ergosterolo.

Abstract - Fatty acids and sterols of some Basidiomycetes were determined. The most abundant fatty acids were oleic and linoleic acids; ergosterol was the major one.

Previously we have referred on the free amino acids composition of some Basidiomycetes (1). The present report deals with their fatty acids and sterols composition which might be of great value for chemio-taxonomic purposes, so their determination in fungi is important for biochemists, botanists and physiologists. Table I lists the contents of saponifiable and unsaponifiable matter. As seen in other Basidiomycetes (2-8), also in these now examined, ergosterol is the major sterol and it is accompanied by the other closely related sterols, ergost-7-en-3 $\beta$ -ol, ergosta-5,7-dien-3 $\beta$ -ol, ergosta-7,22-dien-3 $\beta$ -ol. The sterols were determined as acetyl derivatives and identified by their  $RR_t$  in GLC (cholesteryl acetate 1,00), co-injection with standard and by comparison of the experimentally obtained MS and  $^1H$ -NMR (at 270MHz) spectra with those reported in literature (9-12). Table II shows the percentage yield of the sterols obtained. In all fungi cholesterol was also detected, but only in trace amounts.

The main saturated fatty acid was  $C_{18:0}$ , but in the I. impudicus it was  $C_{14:0}$  acid and in the two Polyporaceae it was  $C_{16:0}$  and this finding agrees with those reported for other species of Polyporaceae (13). The main unsaturated fatty acid was  $C_{18:2}$ , except in P. oomaceus and

<sup>o</sup>Istituto di Biorganica, Fac. Farmacia, Via L. Rodinò 22, 80138 NAPOLI

<sup>oo</sup>Istituto di Chimica Organica, Fac. Farmacia, Via Muroni 21/b 07100 SASSARI

P.olearius where it was C<sub>18:1</sub> acid. The separation and analysis of fatty acids mixtures have been performed by HPLC of their p-Br-phenacyl esters derivatives according to Borch (14). Fatty acids composition is reported in Table III.

Experimental - Fungi were collected around Naples except the S.squamosa which was supplied by "Gruppo Micologico Bresadola, Sez.Messina".

HPLC for fatty acids was performed by using a reverse phase RP8 Hewlett-Packard column with CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O as eluent programmed to 70/30 for the first 5' after injection and then from 70/30 to 100/0 in composition arriving to the final composition in 90'; flow rate was 0.75 ml/min.

Sterols were determined as described in ref.2-5. In a typical experiment the freshly collected fungus Stropharia squamosa (136 g dry matter after extraction) was cut in small pieces and extracted 3 times for 3 days with Me<sub>2</sub>CO at room temperature.

The combined solutions were concentrated in vacuo and the aqueous suspension was extracted with Et<sub>2</sub>O. The ethereal extract (6,80 g) was saponified in the usual manner (2) and the unsaponifiable material (1,20 g) was obtained by extraction with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The saponifiable moiety (5,57 g) was treated with 2N HCl, extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and derivatized as p-Br-phenacyl esters according to Borch (14).

Unsaponifiable moiety was applied to a Si gel column which was eluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The sterol fraction (75 mg) was acetylated and the purified sterol acetates were separated by TLC on AgNO<sub>3</sub>-Si gel into four fractions which, in order of increasing polarity, were:  
 ergost-7-en-3β-yl acetate (4mg, RR<sub>t</sub> 1,43); ergosta-7,22-dien-3β-yl acetate (5mg, RR<sub>t</sub> 1,24); ergosta-5,7-dien-3β-yl acetate (2mg, RR<sub>t</sub> 1,43) and ergosteryl acetate (64mg, RR<sub>t</sub> 1,21).

### References

1. Cerri R., De Simone F., Ramundo E., Senatore F., Taccone W., *Phytochemistry*, 21 (1982) in press.
2. De Simone F., Senatore F., Sica D., Zollo F.; *Phytochem.*, 18, 1572 (1979).
3. Cerri R., De Simone F., Senatore F., *Biochem. Syst. & Ecol.*, 9, 247 (1981).
4. Cerri R., Senatore F., *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli*, Ser. IV, XLVIII, (1981), in press.
5. De Simone F., *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli*, Ser. IV, XLVI, 405 (1979).
6. Goad L., Goodwin T.W., *Progress in Phytochemistry*, Rheinold L. and Liwschitz Y. eds, 3, 113 (1972).
7. Weete J.D., *Phytochemistry*, 12, 1843 (1973).
8. Nes W.R., *Advances in Lipid Research*, Paoletti R. and Kritchevsky D. eds., 15, 233 (1977).
9. Knights B.A., *J. Gaz. Chrom.*, 5, 273 (1967).
10. Willie S.G., Djerassi C., *J. Org. Chem.*, 35, 305 (1968).
11. Rubinstein I., Goad L.J., Clague A.D.H., Mulheirn L.J., *Phytochem.*, 15, 195 (1976).
12. Zaretskii Z.V., *Mass Spectrometry of Steroids*, Israel Universities Press, Jerusalem (1976).
13. Yokokawa H., *Phytochemistry*, 19, 2615 (1980).
14. Borch R.F., *Anal. Chem.*, 47, 2437 (1975).

Acknowledgement- The authors are indebted to Dr. C. Pizza for the NMR spectra and to Dr. U. Violante for classification of fungi.

° Istituto di Biorganica, FAc. Farmacia, Via L. Rodinò, 22 80138 NAPOLI

°° Istituto di Chimica Organica Fac. Farmacia, Via Muroni, 21/b 07100 SASSARI

TABLE I- TOTAL LIPID COMPOSITION OF BASIDIOMYCETES

100

Family and species	samples (dry wt. (g))	ether extract (g)	saponifiable % of ether ext.	unsaponifiable % of ether ext.	sterol % of unsaponifiable
Agaricaceae					
<u>Stropharia squamosa</u> (Pers. ex Fr.) Quél	136	6.80	82.34	17.66	5.3
Falliaceae					
<u>Ithyphallus impudicus</u> L. ex Pers.	98	1.12	66.24	33.76	60
Pleurotaceae					
<u>Pleurotus olearius</u> D.C.	32.3	1.34	81.78	18.21	25
Polyporaceae					
<u>Phellinus pomaceus</u> (Pers. ex Fr.) Quél	1507	18.17	74.96	25.03	38
<u>Sterum hirsutum</u> (Willd.) Fr.	350	12.29	83.47	16.53	36

TABLE II. - STEROL COMPOSITION OF BASIDIOMYCETES (%)

FUNGUS	I	II	III	IV
<u>S.squamosa</u>	5.3	7.4	1.9	85.2
<u>I.impudicus</u>	13.2	5.0	1.8	79.6
<u>P.olearius</u>	12.6	4.7	2.9	79.4
<u>P.pomaceus</u>	15.6	5.3	3.0	75.8
<u>S.hirsutum</u>	12.5	4.0	3.2	80.2

I = Ergost-7-en-3 $\beta$ -olII = Ergosta-7,22-dien-3 $\beta$ -olIII = Ergosta-5,7-dien-3 $\beta$ -ol

IV = Ergosterol

TABLE III - FATTY ACIDS COMPOSITION OF BASIDIOMYCETES (%)

	<u>S.squamosa</u>	<u>I.impudicus</u>	<u>P.olearius</u>	<u>P.pomaceus</u>	<u>S.hirsutum</u>
C <sub>10:0</sub>	0.4	0.1	===	0.2	===
C <sub>14:0</sub>	0.2	1.9	===	0.6	===
C <sub>15:0</sub>	===	===	===	0.2	===
C <sub>16:0</sub>	===	===	===	12.6	16.1
C <sub>16:1</sub>	===	0.3	1.9	0.3	2.7
C <sub>17:0</sub>	===	0.7	===	===	===
C <sub>18:0</sub>	1.0	1.3	3.1	1.1	0.8
C <sub>18:1</sub>	31.9	21.4	70.4	45.5	17.5
C <sub>18:2</sub>	65.8	67.3	24.3	35.8	62.2
C <sub>20:0</sub>	0.2	===	0.2	===	===
C <sub>22:0</sub>	===	===	===	1.2	===
C <sub>24:0</sub>	===	===	===	1.0	===

= absent

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Leone, Mangoni, Sersale.



## A FACILE SYNTHESIS OF DENDROLASIN

Nota di MARGHERITA BELARDINI<sup>(+)</sup> E ROSA LANZETTA<sup>(\*)</sup>

Presentata dal Socio prof. Vincenzo Leone

Adunanza del 5 giugno 1982

Riassunto - Viene riportata una nuova e conveniente sintesi della dendrolasina.

Abstract - A new convenient synthesis of dendrolasin is reported.

Dendrolasin firstly isolated from the ant *Lasius* (*Dendrolasius*) *fuliginosus* Latr. in 1957<sup>1</sup> and subsequently from vegetal sources as the oil from *Torreya nucifera* Sieb Zucc<sup>2</sup> and sweet potato fusel oil<sup>3</sup> has been assigned structure 1 of a furane sesquiterpenoid formed by the normal isoprene head-to-tail union.

Biological role of dendrolasin has not yet been definitively established, even if it has been suggested maybe a defense<sup>4</sup> and alarm<sup>5</sup> substance.

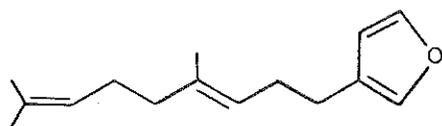
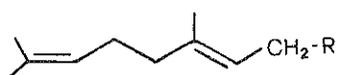
Since its isolation a number of dendrolasin synthesis have been performed<sup>6</sup>. We now report a new facile synthesis of this compound that in a formal sense consists in the coupling of geraniol 2a with the third isoprene unit containing the preformed furane ring.

In such a scheme the crucial C-C bond formation implies alkylation of 3-chloromethyl - furane 3 by an organometallic derivative 4.

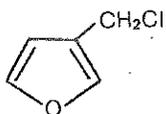
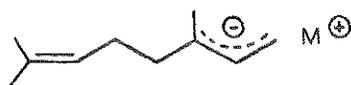
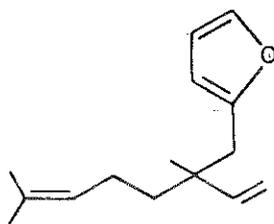
Due to its allylic nature, direct conversion of geranyl bromide 2b into 4 could be anticipated to give a very poor result. On the other hand, it has been reported that lithium allyl derivatives may be easily obtained by lithium cleavage of allyl - phenylethers.<sup>7</sup>

(+) Istituto di Chimica Applicata - Piazzale Tecchio

(\*) Istituto di Chimica Organica e Biologica - Via Mezzocannone 16 - NAPOLI

1

2a R=OH  
2b R=Br  
2c R=O-Ø

345

Therefore geraniol 2a was transformed (via geranyl bromide 2b) into phenyl-ether 2c<sup>8</sup> and this latter treated with lithium in tetrahydrofuran, Reaction with 3-chloro-methyl-furane 3 then smoothly gave dendrolasin 1. As it might expected <sup>10</sup>, reaction occurred with complete retention of configuration at the trisubstituted double bond but led to the formation of minor amounts of the allylic isomer 5.

Pure dendrolasin, however, could be easily isolated by sigel column chromatography in a 52% yield. All physical constants, ir and nmr spectra were found identical to those reported.

### Experimental

#### GERANYL PHENYLETHER 2c

Title compound was obtained by r.t. reaction (12 h) between geranyl bromide 2b (0,90 g.) and sodium phenoxide prepared from phenol (0,80) and sodium hydride (0,35 g; 55% dispersion in paraffin) in THF (20 ml) - Usual work-up and distillation afforded pure 2c (1,0 g) bp. 128- 131°/1,5mm.

#### DENDROLASIN 1 AND ISODENDROLASIN 5

To a solution of geranyl phenyl ether 2c (620 mg, 2.7 mmol) in ether (1,5 ml., distilled from LiAlH<sub>4</sub> directly in the reaction vessel) and THF (2.5 ml.; distilled from LiAlH<sub>4</sub> directly in the reaction vessel) lithium (38mg., 54 mmol, thin slices) was added.

The mixture was stirred at room temperature under oxygen free dry <sup>11</sup>N<sub>2</sub> until lithium was consumed (3 hr about).

The deep red reaction mixture was cooled with an ice-bath and 3-furyl methyl chloride 3 (348 mg., 3mmol.) was added dropwise in 5 min. The colourless mixture was stirred for 2 min. at room temperature and then added with few drops of water and diluted with hexane (10 ml.). The organic layer was washed with 2N NaOH and water, dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated in vacuo at room temperature to give an oily residue (700 mg.) Column chromatography (silica gel, hexane) gave dendrolasin 1 (38 mg; 52% yield) showing physical constants and spectra identical to those reported <sup>1,12</sup> and isodendrolasin 5 (148 mg, 25% yield), ms 218; nmr. (⊖ CDCl<sub>3</sub>)

7.31 (1H br s), 7.18 (1H br s); 6.23 (1H br s), 5.77 (1H m; X part of an ABX system), 5.08 (1H m), 4.97 (m. AB part of an ABX system), 2.41 (1H br s), 1.90 (2H m), 1.67 (3H s), 1.58 (3H s), 1.28 (2H m), 0.96 (3H s).

#### REFERENCES

1. Cerri R., De Simone F., Ramundo E., Senatore F., Taccone W. First international Symposium of Micology, Borgotaro, 1981
2. De Simone F., Senatore F., Sica D., Zollo F. *Phytochemistry*, 18, 1572 (1979).
3. Cerri R., De Simone F., Senatore F. *Biochem. Syst. & Ecol.*, 9, 247 (1981).
4. Cerri R., Senatore F.; *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli, Ser. IV*, XLVIII, 527 (1981).
5. De Simone F. - *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli Ser. IV*, XLVI, 405 (1979).
6. Goad L., Goodwin T.W. - *Progress in Phytochemistry*, Rheinold L. and Liwshitz Y. eds., 3, 113 (1972).
7. Weete J.D., *Phytochemistry*, 12, 1843 (1973).
8. Nes W.R., *Advances in Lipid Research*, Paoletti R. and Kritchevsky D. eds., 15, 233 (1977).
9. Knights B.A., *J. Gas. Chrom.*, 5, 273 (1967).
10. Willie S.G., Djerassi C., *J. Org. Chem.*, 35, 305 (1968).
11. Rubinstein I., Goad L.J., Clague A.D.H., Mulheirn L.J., *Phytochemistry*, 15, 195 (1976).
12. Zaretskii Z.V., *Mass Spectrometry of Steroids*, Israel Universities Press, Jerusalem (1976).
13. Yokokawa H., *Phytochemistry*, 19, 2615 (1980).
14. Borch R.F., *Anal. chem.*, 47, 2437 (1975).

Acknowledgement- The Authors are indebted to Dr. C. Pizza for the NMR spectra and to Dr. U. Violante for classification of fungi.

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Leone, Mengoni, Sersale.

ANCORA SULLE GRASSMANNIANE CONTENUTE IN UNA GRASSMANNIANA ASSEGNATA

Nota di Lora di Fiore e Sveva Freni\*

Presentata dal Socio Alfredo Franchetta

Adunanza del 5/6/82

Riassunto. Si determinano gli insiemi di  $S_k$  di uno spazio proiettivo  $S_n$  che sono rappresentati da una varietà di Grassmann  $G(h,m)$  sulla varietà di Grassmann  $G(k,n)$  degli  $S_k$  di  $S_n$ .

Abstract. In the present paper we determine the sets of  $S_k$  of a projective space  $S_n$  which are represented by a Grassmann manifold  $G(h,m)$  on the Grassmann manifold  $G(k,n)$  of the  $S_k$  of  $S_n$ .

1. Sia  $G(k,n)$  la grassmanniana degli  $S_k$  di uno spazio proiettivo  $S_n$  su un campo di caratteristica 0 algebricamente chiuso, con  $0 < k < n - 1, n \geq 3$ . Da un'osservazione di Severi [1] segue subito che per ogni  $i, j$  tali che  $-1 \leq i < k, k < j \leq n$ , l'immagine in  $G(k,n)$  dell'insieme degli  $S_k$  di  $S_n$  contenuti in un  $S_j$  e passanti per un  $S_i$  è una grassmanniana, precisamente una  $G(k-i-1, j-i-1)$ . Altre grassmanniane appartenenti a  $G(k,n)$  sono quelle contenute nei suoi spazi lineari. Dimosteremo, in questo lavoro, che  $G(k,n)$  non contiene altre grassmanniane, cioè che vale il

TEOREMA 1. Una  $G(h,m)$  appartenente a  $G(k,n)$  o è l'immagine dell'insieme degli  $S_k$  di  $S_n$  contenuti in un  $S_j$  e passanti per un  $S_i$  o è contenuta in uno spazio lineare di  $G(k,n)$ .

Per  $k = 1, n = 4$ , il teorema comporta che una  $V_4^2$  appartenente a  $G(k,n)$  è l'immagine dell'insieme delle rette di un  $S_3$  di  $S_n$  e questa circostanza era già nota [2]. Ugualmente nota [3] era la circostanza che una  $V_4^2$  di  $G(2,5)$  rappresen

(\*) Istituto di Matematica "R. Caccioppoli", Napoli.

ta l'insieme dei piani di un  $S_4$  passanti per un punto.

In un nostro precedente lavoro [4], il teorema è stabilito per  $h = k$  qualunque e  $S_n$  complesso. Qui esso viene stabilito per tutti i valori di  $h, m$  e per un  $S_n$  sopra un campo di caratteristica 0 algebricamente chiuso.

La dimostrazione del teorema 1 si ottiene caratterizzando gli insiemi di  $S_k$  di  $S_n$  che si rappresentano su  $G(k, n)$  con una  $G(h, m)$ , supposta esistente su di essa. L'analisi svolta a questo scopo nei n. 4, 5 conduce al seguente teorema 2, nel cui enunciato s'indica con  $\rho$  la dimensione dello spazio d'appartenenza di  $\underline{u}$  su  $G(h, m)$ , data da

$$\rho = \binom{m+1}{h+1} - 1$$

e con  $G^*(h, m)$  la varietà di  $S_{\rho-1}$  di un  $S_\rho$ , duale di  $G(h, m)$ .

TEOREMA 2. Si rappresentano su  $G(k, n)$  con una  $G(h, m)$  tutti, e soli, gli insiemi di  $S_k$  di  $S_n$  dei tipi seguenti:

- 1) insieme degli  $S_k$  di un  $S_{m+k-h}$  per un  $S_{k-h-1}$ ;
- 2) insieme degli  $S_k$  di un  $S_{k+h+1}$  per un  $S_{k+h-m}$ ;
- 3) insieme degli  $S_k$  che proiettano da un  $S_{k-1}$  i punti di una  $G(h, m)$  appartenente ad un  $S_\rho$  sghembo con esso;
- 4) insieme degli  $S_k$  che proiettano da un  $S_{k-\rho}$  gli  $S_{\rho-1}$  di un  $S_\rho$  sghembo con esso, costituenti una  $G^*(h, m)$ .

L'esistenza di insiemi di  $S_k$  dei tipi 1), ..., 4) e delle corrispondenti  $G(h, m)$  appartenenti a  $G(k, n)$ , è subordinata al verificarsi di ovvie limitazioni per  $h, k, n, m$ . I tipi indicati sono fra loro distinti, salvo che per  $h = 0$  in cui coincidono gli insiemi dei tipi 1) e 3) e quelli dei tipi 2) e 4); per  $h = m-1$ , in cui coincidono gli insiemi dei tipi 1) e 4) e quelli dei tipi 2) e 3); per  $m = 2h+1$  in cui coincidono gli insiemi dei tipi 1) e 2). Dal teorema 2 segue senz'altro il teorema 1, in quanto, come si vedrà nel n. 3, le  $G(h, m)$  appartenenti a spazi lineari di  $G(k, n)$  sono tutte e sole le immagini degli insiemi dei tipi 3) e 4).

Nel n. 2 si fa una digressione riguardante la varietà  $G^*(h, m)$  assegnandone una diversa caratterizzazione e stabilendo un risultato che ci pare non privo d'interesse. La  $G^*(1, 3)$  è, ovviamente, l'insieme degli iperpiani tangenti ad  $\underline{u}$  su  $G(1, 3)$ . P. Du Val ha osservato che la circostanza analoga si verifica per la  $G^*(1, 4)$  ([2], pag. 533 e [5], pag. 284). Noi dimostreremo (prop. 2.4) che la

$G^*(h,m)$  è l'insieme degli iperpiani tangenti ad una  $G(h,m)$  soltanto nei casi anzidetti.

2. Assegnato un  $S_m$ , indichiamo con  $x_0, \dots, x_m$  e  $u_0, \dots, u_m$ , rispettivamente, le coordinate di punto e di iperpiano in  $S_m$ , con  $p_{i_0} \dots i_\ell$  e  $q_{j_0} \dots j_{m-\ell-1}$  le coordinate ordinarie e duali di un  $S_\ell$ , con  $\omega$  la polarità di  $S_m$  di equazioni

$$u_i = x_i \quad (i = 0, \dots, m)$$

Lo  $S_\ell$  di coordinate  $p_{i_0} \dots i_\ell$  è trasformato da  $\omega$  nello  $S_{m-\ell-1}$  di coordinate

$$q_{i_0} \dots i_\ell = p_{i_0} \dots i_\ell.$$

Consideriamo una  $G(h,m)$ , con  $0 < h < m$ , e indichiamo con  $S_\rho$  il suo spazio di appartenenza. Scegliendo opportunamente il riferimento in  $S_\rho$ , nel quale indicheremo con  $x_{i_0} \dots i_h$  e  $u_{i_0} \dots i_h$  le coordinate di punto e di iperpiano, la  $G(h,m)$  assegnata si può supporre rappresentata dalle equazioni

$$(1) \quad x_{i_0} \dots i_h = p_{i_0} \dots i_h.$$

Indicheremo con  $\varphi$  l'applicazione, che diremo *canonica*, dell'insieme degli  $S_h$  di  $S_m$  in  $G(h,m)$  rappresentata dalle (1) e con  $\Omega$  la polarità di  $S_\rho$  di equazioni

$$u_{i_0} \dots i_h = x_{i_0} \dots i_h.$$

Trasformando  $G(h,m)$  mediante  $\Omega$  si ottiene un modello della  $G^*(h,m)$ .

PROP.2.1. Un  $S_{\rho-1}$  appartiene a  $G^*(h,m)$  se, e solo se, interseca  $G(h,m)$  nell'immagine, secondo  $\varphi$ , dell'insieme degli  $S_h$  incidenti un assegnato  $S_{m-h-1}$ .

La proprietà, già nota per le  $G(1,4)$  ([2],[5]), si stabilisce per  $h$  e  $m$  qualunque con le stesse argomentazioni usate in [5]. Assegnato infatti lo  $\bar{S}_h$  di coordinate  $\bar{p}_{i_0} \dots i_h$ , sia  $\bar{S}_{m-h-1}$  il suo corrispondente in  $\omega$ . Esso avrà coordinate

$$(2) \quad \bar{q}_{i_0} \dots i_h = \bar{p}_{i_0} \dots i_h.$$

La condizione d'incidenza di un  $S_h$ , di coordinate  $p_{i_0} \dots i_h$  con  $\bar{S}_{m-h-1}$  è data da

$$\sum \bar{q}_{i_0 \dots i_h} p_{i_0 \dots i_h} = 0,$$

cioè, per le (2) da

$$\sum \bar{p}_{i_0 \dots i_h} p_{i_0 \dots i_h} = 0$$

e ciò prova l'asserto.

In virtù della proposizione dimostrata, resta definita un'applicazione invertibile, che indicheremo con  $\chi$ , fra l'insieme degli  $S_{\rho-1}$  di  $G^*(h,m)$  e l'insieme degli  $S_{m-h-1}$  di  $S_m$ . Siano ora  $\bar{P}$  il punto corrispondente in  $\varphi$  allo spazio  $\bar{S}_h$ ,  $\bar{S}_d$  lo spazio tangente in  $\bar{P}$  a  $G(h,m)$ , ove

$$d = (h+1)(m-h),$$

$\bar{V}$  l'intersezione di  $\bar{S}_d$  con  $G(h,m)$ .

PROP. 2.2.  $\bar{V}$  è l'immagine in  $\varphi$  dell'insieme degli  $S_h$  incidenti  $\bar{S}_h$  in un  $S_{h-1}$ .

Essendo infatti  $G(h,m)$  intersezione di quadriche,  $\bar{V}$  è il luogo delle rette di  $G(h,m)$  per  $\bar{P}$ , le quali rappresentano in  $\varphi$  i fasci di  $S_h$  cui appartiene  $\bar{S}_h \cdot \bar{S}_d$  è lo spazio di appartenenza della varietà  $\bar{V}$ . Un  $S_{\rho-1}$  è pertanto tangente a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$  se, e soltanto se, la sua intersezione con  $G(h,m)$  contiene  $\bar{V}$ .

PROP. 2.3. Un  $S_{\rho-1}$  di  $G^*(h,m)$  è tangente a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$  se, e solo se, lo  $S_{m-h-1}$  ad esso corrispondente in  $\chi$  ha in comune una retta (almeno) con  $\bar{S}_h$ .

Indichiamo con  $\bar{S}_{\rho-1}$  un prefissato iperpiano di  $G^*(h,m)$ , con  $\bar{S}_{m-h-1}$  il suo corrispondente in  $\chi$ . Se la condizione dell'enunciato è soddisfatta, considerato un  $S_h$  incidente a  $\bar{S}_h$  in un  $S_{h-1}$ , esso ha in comune con  $\bar{S}_{m-h-1}$  l'intersezione di tale  $S_{h-1}$  con  $\bar{S}_h \cap \bar{S}_{m-h-1}$ , sicché risulta incidente a  $\bar{S}_{m-h-1}$ . Ciò prova (prop. 2.1.) che  $\bar{S}_{\rho-1} \cap G(h,m)$  contiene  $\bar{V}$  e quindi  $\bar{S}_{\rho-1}$  è tangente a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$ . La condizione enunciata è quindi sufficiente. Per dimostrare che essa è necessaria, supponiamo, per assurdo, che  $\bar{S}_{\rho-1}$  sia tangente a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$  (sicché  $\bar{S}_{\rho-1} \cap G(h,m) \supset \bar{V}$ ) e che la dimensione di  $\bar{S}_h \cap \bar{S}_{m-h-1}$  sia minore di 1. Si può allora fissare un  $\bar{S}_{h-1}$  in  $\bar{S}_h$  tale che  $\bar{S}_{h-1} \cap \bar{S}_{m-h-1} = \emptyset$ . Il generico  $S_h$  per  $\bar{S}_{h-1}$  risulta sghembo con  $\bar{S}_{m-h-1}$ , e quindi la sua immagine in  $\varphi$ , appartenente a  $\bar{V}$ , non appartiene a

$\bar{S}_{\rho-1} \cap G(h,m)$ . Questo contraddice l'ipotesi secondo cui  $\bar{S}_{\rho-1}$  è tangente a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$ .

Dalla prop. 2.3. segue che, detto  $T$  l'insieme degli iperpiani tangenti a  $G(h,m)$ , si ha  $G^*(h,m) \subseteq T$ ; più precisamente, che ogni  $S_{\rho-1}$  appartenente a  $G^*(h,m)$  è tangente a  $G(h,m)$  in tutti i punti della varietà, di dimensione  $d-4$ , immagine in  $\varphi$  dell'insieme degli  $S_h$  incidenti lo  $S_{m-h-1}$  ad esso corrispondente in  $X$ , secondo una retta.

Dimostriamo, infine, la

PROP. 2.4. Si ha  $G^*(h,m) = T$  se, e soltanto se,  $h=1$  e  $m=3$  oppure  $m=4$ .

Dalla prop. 2.3. segue che l'insieme degli  $S_{\rho-1}$  di  $G^*(h,m)$  tangenti a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$  ha dimensione  $d-4$ . D'altra parte, l'insieme di tutti gli  $S_{\rho-1}$  tangenti a  $G(h,m)$  in  $\bar{P}$ , ossia passanti per  $\bar{S}_d$ , ha dimensione  $\rho-d-1$ . Valendo la relazione  $G^*(h,m) \subseteq T$ , si avrà pertanto  $G^*(h,m) = T$  se, e soltanto se,

$$(1) \quad f(m,h) = \rho - 2d + 3 = 0$$

Per  $m = h+2$ , si ha

$$f(m,h) = \frac{1}{2} (h^2 - 3h + 2)$$

e quindi la (1) è soddisfatta soltanto se  $h=1$  o  $h=2$  cioè se la grassmanniana considerata è una  $G(1,3)$  o una  $G(2,4) = G(1,4)$ . Per  $m = h+3$ , si ha

$$f(m,h) = \frac{1}{6} h (h^2 + 9h - 10)$$

e quindi la (1) ha la sola soluzione positiva  $h=1$ , che riconduce alla  $G(1,4)$ .

Per  $m > h+3$ , si ha  $f(m,h) > 0$ , come si prova per induzione, avendosi

$$f(m+1,h) - f(m,h) = \binom{m+1}{h} - 2(h+1) > \binom{h+4}{h} - 2(h+1) > 0$$

e quindi, oltre quelli indicati, non si hanno altri valori di  $h,m$  per cui

$$G^*(h,m) = T.$$

3. Passiamo ora a dimostrare i risultati enunciati nel n. 1 relativi alle grassmanniane contenute in una grassmanniana assegnata. Per comodità d'esposizione, a-

dotteremo alcune convenzioni. Indicheremo, come del resto è d'uso, lo spazio congiungente di due spazi assegnati interponendo tra i simboli che li rappresentano il segno  $\cup$ . L'insieme dei sottospazi di un'assegnata dimensione  $i$  di uno spazio assegnato sarà indicato dal simbolo dello spazio racchiuso tra parentesi quadre, con l'indice  $i$  in basso.

Supporremo assegnati una  $G(k,n)$ , con  $0 < k < n-1$ ,  $n \geq 3$ , che indicheremo semplicemente con  $G$ , uno spazio  $S_n$ , che indicheremo con  $S$ , e un'applicazione di  $[S]_k$  in  $G$ , che indicheremo con  $\phi$ . Con  $g$  s'indicherà una  $G(h,m)$  contenuta in  $G$ , con  $s$  uno spazio di dimensione  $m$ , con  $\phi$  un'applicazione canonica di  $[s]_h$  in  $g$ , con  $\phi$  l'applicazione, ovviamente iniettiva, di  $[s]_h$  in  $[S]_k$  ottenuta componendo  $\phi$  e  $\phi^{-1}$ .

Com'è ben noto gli spazi massimali di  $G$  sono le immagini in  $\phi$  degli  $S_k$  di  $S$  passanti per un  $S_{k-1}$  e degli  $S_k$  di  $S$  appartenenti ad un  $S_{k+1}$ . Uno spazio del primo tipo ha dimensione  $n-k$  e sarà indicato con  $S'(S_{k-1})$ ; uno spazio del secondo tipo ha dimensione  $k+1$  e sarà indicato con  $S''(S_{k+1})$ .

Consideriamo una  $g$  contenuta in uno spazio lineare di  $G$ . Essa sarà allora contenuta in un  $S'(S_{k-1})$  o in un  $S''(S_{k+1})$ . Supponiamo  $g \subseteq S'(S_{k-1})$ . Fissato un  $S_{n-k}$  di  $S$ , sghembo con  $S_{k-1}$ , si ha che la corrispondenza che associa ad ogni punto  $P$  di  $S'(S_{k-1})$  l'intersezione di  $\phi^{-1}(P)$  con  $S_{n-k}$  è un'omografia. Essa pertanto trasforma  $g$  in una  $G(h,m)$  appartenente ad un  $S_\rho$  di  $S_{n-k}$ , e quindi sghembo con  $S_{k-1}$ . Ne segue che  $\phi^{-1}(g)$  è l'insieme degli  $S_k$  che proiettano da  $S_{k-1}$  i punti della detta  $G(h,m)$ , cioè un insieme del tipo 3) dell'enunciato del teorema 2.

Supponiamo invece  $g \subseteq S''(S_{k+1})$ . La corrispondenza che associa ad ogni punto  $P$  di  $S''(S_{k+1})$  l' $S_k \phi^{-1}(P)$  di  $S_{k+1}$  è una reciprocità. Detto  $S_\rho$  lo spazio d'appartenenza di  $g$ , la detta reciprocità trasforma i punti di  $S_\rho$  nell'insieme degli  $S_k$  per un  $S_{k-\rho}$ . Fissato comunque un  $\bar{S}_\rho$  di  $S_{k+1}$ , sghembo con  $S_{k-\rho}$ , si ha che la corrispondenza che associa ad ogni punto  $P$  di  $S_\rho$  l'intersezione di  $\phi^{-1}(P)$  con  $\bar{S}_\rho$  è una reciprocità fra i due spazi e quindi trasforma  $g$  in una  $G^*(h,m)$ . Ne segue che  $\phi^{-1}(g)$  è l'insieme degli  $S_k$  che proiettano da  $S_{k-\rho}$  gli  $S_{\rho-1}$  di  $G^*(h,m)$ , cioè un insieme del tipo 4) dell'enunciato del teorema 2.

Invertendo le considerazioni precedenti si prova subito che un insieme di  $S_k$  del tipo 3) si rappresenta con una  $g$  appartenente ad uno spazio  $S'(S_{k-1})$  e un insieme del tipo 4) con una  $g$  appartenente ad uno spazio  $S''(S_{k+1})$ .

Nel seguito diremo che una  $g$  è del tipo  $i$  ( $i=1, \dots, 4$ ) se è l'immagine di un insieme di  $S_k$  del tipo  $i$ ) dell'enunciato del teorema 2.

Con questa denominazione vale dunque la

PROF. 3.1. Una  $g$  appartiene ad uno spazio lineare di  $G$  se, e solo se, è del tipo 3) o del tipo 4).

Convieni, per il seguito, rilevare esplicitamente che

PROP. 3.2. Se gli  $S_k$  di  $\phi^{-1}(g)$  s'intersecano a due a due in un  $S_{k-1}$ ,  $g$  è del tipo 3) o del tipo 4).

In tale ipotesi infatti gli  $S_k$  di  $\phi^{-1}(g)$  o passano per uno stesso  $S_{k-1}$ , e allora  $g$  appartiene a uno spazio  $S'$  ed è del tipo 3) o appartengono a uno stesso  $S_{k+1}$ , e allora  $g$  appartiene a uno spazio  $S''$  ed è del tipo 4).

4. Passando ora alla dimostrazione del teorema 2, cominciamo con l'osservare che il teorema è vero per  $h=0$  e  $m>0$  qualunque e per  $h>0$  qualunque e  $m=h+1$ , giacché, in questi casi,  $g$  è uno spazio lineare e quindi è contenuta in uno spazio  $S'$  o in uno spazio  $S''$ . Nella discussione seguente si supponrà pertanto  $h>0$ ,  $m>h+1$ .

Tratteremo in questo numero il caso  $m=h+2$  e nel seguente, procedendo per induzione su  $m$ , il caso  $m>h+2$ . In entrambi i casi faremo uso delle notazioni e dell'osservazione seguenti.

Consideriamo un  $s_{m-1} \subset s$ . L'insieme  $[s_{m-1}]_h$  ha per immagine in  $\phi$  una  $G(h, m-1) \subset g \subset G$ , che indicheremo con  $g(s_{m-1})$  e in  $\mathfrak{S}$  un insieme di  $S_k$  di  $S$ , che indicheremo con  $I(s_{m-1})$  che è anche il trasformato di  $g(s_{m-1})$  in  $\phi^{-1}$ . Si ha

PROP. 4.1. Se il teorema 2 è vero per le  $G(h, m-1) \subset G$ , cioè se una tale  $G(h, m-1)$  è necessariamente di uno dei tipi 1), ..., 4), la  $g(s_{m-1})$  è di uno stesso tipo per tutti gli  $s_{m-1}$  di  $s$ .

Infatti le  $G(h, m-1)$  appartenenti a  $G$  si possono rappresentare con i punti di una varietà algebrica  $V$  che, nelle nostre ipotesi, è riducibile, avendo come componenti irriducibili gli insiemi costituiti dalle immagini delle  $G(h, m-1)$  di uno stesso tipo, mentre gli  $s_{m-1}$  di  $s$  si rappresentano con i punti di un  $S_m$ . La  $\phi$  induce un'applicazione algebrica iniettiva  $\bar{\phi}$  di tale  $S_m$  in  $V$ . La varietà  $\bar{\phi}(S_m)$  è allora irriducibile e quindi è contenuta per intero in una delle componenti irriducibili di  $V$ .

Ciò posto, supponiamo  $m=h+2$ . Con le notazioni precedenti, si ha allora, tenendo conto della prop. 4.1., che gli insiemi  $I(s_{m-1})$  sono tutti di uno dei tipi seguenti:

a) insieme degli  $S_k$  di un  $S_{k+1}$  per un  $S_{k-h-1}$ ;

b) insieme degli  $S_k$  di un  $S_{k+h+1}$  per un  $S_{k-1}$ .

Supponiamo che  $I(s_{m-1})$  sia del tipo a) e indichiamo con  $\tau$  l'applicazione di  $[s]_{m-1}$  in  $[S]_{k+1}$ , che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  lo  $S_{k+1}$  che contiene  $I(s_{m-1})$ . Se agli spazi distinti  $s_{m-1}^1, s_{m-1}^2$  corrisponde in  $\tau$  uno stesso spazio  $\bar{S}_{k+1}$ , considerato un  $s_{m-1}$  generico, si ha che esso interseca  $s_{m-1}^1$  e  $s_{m-1}^2$  in due  $s_h$  distinti, i cui corrispondenti in  $\vartheta$  sono due  $S_k$  distinti appartenenti a  $\bar{S}_{k+1}$  e a  $\tau(s_{m-1})$ , sicché  $\tau(s_{m-1}) = \bar{S}_{k+1}$ .

Ne segue che  $\tau$  o è costante, e allora  $g$  è del tipo 4), o è iniettiva.

In quest'ultima ipotesi, gli  $S_{k+1}$  corrispondenti in  $\tau$  agli  $s_{m-1}$ , intersecandosi a due a due in un  $S_k$  e non potendo passare per uno stesso  $S_k$ , per l'iniettività di  $\vartheta$ , appartengono a uno spazio  $\bar{S}_{k+2}$ . Se  $k = h$ ,  $\tau$  è suriettiva sull'insieme degli  $S_{k+1}$  e  $\vartheta$  sull'insieme degli  $S_k$  di  $\bar{S}_{k+2}$  onde  $g$  è del tipo 1).

Se  $k > h$ , consideriamo uno spazio  $\bar{s}_{m-1}$  prefissato e indichiamo con  $\bar{S}_{k-h-1}$  lo spazio per cui passano gli  $S_k$  di  $I(s_{m-1})$ . L' $S_{k+1}$  corrispondente in  $\tau$  all' $s_{m-1}$  generico, dovendo contenere l' $S_k$  trasformato in  $\vartheta$  dello  $s_h = \bar{s}_{m-1} \cap s_{m-1}$ , passa per  $\bar{S}_{k-h-1}$ . Ne segue che agli  $s_{m-1}$  di  $s$  corrispondono in  $\tau$  tutti e soli gli  $S_{k+1}$  di  $\bar{S}_{k+2}$  per  $\bar{S}_{k-h-1}$  e quindi che  $g$  è del tipo 1).

Esaminiamo ora l'ipotesi che per tutti gli  $s_{m-1}$  si verifichi il caso b) e indichiamo con  $\tau'$  l'applicazione di  $[s]_{m-1}$  in  $[S]_{k-1}$  che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  lo  $S_{k-1}$  per cui passano gli  $S_k$  di  $I(s_{m-1})$ . Con considerazioni analoghe a quelle fatte nel caso precedente si stabilisce che  $\tau'$  o è costante o è iniettiva.

Se è costante, per la prop. 3.2.,  $g$  è del tipo 3).

Sia  $\tau'$  iniettiva. Detti  $s_{m-1}^1$  e  $s_{m-1}^2$  due  $s_{m-1}$  distinti di  $s$ , siano  $S_{k-1}^1$  e  $S_{k-1}^2$  i loro corrispondenti in  $\tau'$ . Allo  $s_h = s_{m-1}^1 \cap s_{m-1}^2$  corrisponde in  $\vartheta$  un  $S_k$  che contiene  $S_{k-1}^1$  e  $S_{k-1}^2$  i quali pertanto s'intersecano in un  $S_{k-2}$ . Ne segue che gli  $S_{k-1}$  corrispondenti in  $\tau'$  agli  $s_{m-1}$  o passano tutti per uno stesso  $S_{k-2}$  o sono contenuti in uno stesso  $S_k$ . Questa seconda eventualità non può presentarsi per la iniettività di  $\vartheta$  e quindi gli  $S_{k-1}$  passano tutti per uno stesso spazio  $\bar{S}_{k-2}$ . Di più agli  $s_{m-1}$  del fascio che ha per centro un fissato  $s_h$  corrispondono biunivocamente gli  $S_{k-1}$  per  $\bar{S}_{k-2}$  appartenenti a  $\vartheta(s_h)$ . Di qui si deduce che i corrispondenti in  $\vartheta$  degli  $s_h$  e i corrispondenti in  $\tau'$  degli  $s_{m-1}$  di  $s$  descrivono una stessa varietà, che indicheremo con  $W$ . Applicando il principio del computo delle costanti [6] alla corrispondenza  $\tau'$ , si vede che la dimensione di  $W$  è  $m+k-1 = k+h+1$ . D'altra parte  $W$  contiene l' $S_{k+h+1}$  luogo delle immagini in  $\vartheta$  degli  $s_h$  di un  $s_{m-1}$ , comunque assegnato. Ne segue che  $W$  è un  $S_{k+h+1}$  e quindi che

$\phi^{-1}(g)$  è l'insieme degli  $S_k$  per  $\bar{S}_{k-2}$  appartenenti a  $S_{k+h+1}$  onde è del tipo 2).

5. Supponiamo ora  $m > h+2$ . Come s'è accennato, la dimostrazione del teorema, in questo caso, si ottiene per induzione su  $m$  supponendo che esso sia vero per le  $G(h, m-1) \subset G$ . Gli insiemi  $I(s_{m-1})$ , per l'ipotesi d'induzione e per la prop. 4.1, sono allora tutti di uno dei tipi seguenti:

- 1) l'insieme degli  $S_k$  di un  $S_{m+k-h-1}$  per un  $S_{k-h-1}$  ;
- 2) l'insieme degli  $S_k$  di un  $S_{k+h+1}$  per un  $S_{k+h+1-m}$  ;
- 3) l'insieme degli  $S_k$  che proiettano da un  $S_{k-1}$  i punti di una  $G(h, m-1)$ , il cui spazio d'appartenenza sia sghembo con esso;
- 4) l'insieme degli  $S_k$  che proiettano da un  $S_{k-\rho}$ , (con  $\rho = \binom{m}{h+1} - 1$ ) gli  $S_{\rho'-1}$  di un  $S_{\rho}$ , sghembo con esso, costituenti una  $G^*(h, m-1)$ .

Supponiamo che si presenti il caso 1) e indichiamo con  $\tau$  l'applicazione di  $[s]_{m-1}$  in  $[S]_{m+k-h-1}$ , che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  lo  $S_{m+k-h-1}$  che contiene  $I(s_{m-1})$ .

Consideriamo dapprima il caso  $h = k$ , nel quale  $\tau$  trasforma un  $s_{m-1}$  in un  $S_{m-1}$  e  $\wp$  gli  $s_h$  contenuti nel primo spazio biunivocamente negli  $S_h$  contenuti nel secondo. La  $\tau$  è ovviamente iniettiva. Siano  $s_{m-1}^1$  e  $s_{m-1}^2$  due  $s_{m-1}$  distinti di  $s$ ,  $S_{m-1}^1$  e  $S_{m-1}^2$  i loro corrispondenti in  $\tau$ . L' $s_{m-2} = s_{m-1}^1 \cap s_{m-1}^2$  contiene un sistema  $\sigma$  di  $s_h$  di dimensione  $t = (h+1)(m-h-2)$ . Ad esso corrisponde in  $\wp$  il sistema  $\sigma'$  degli  $S_h$  appartenenti a  $S_{m-1}^1 \cap S_{m-1}^2$  e, poiché anche  $\sigma'$  deve avere dimensione  $t$ ,  $S_{m-1}^1$  e  $S_{m-1}^2$  devono intersecarsi in un  $S_{m-2}$ . Ne segue che gli  $S_{m-1}$  immagini in  $\tau$  degli  $s_{m-1} \subset s$  o passano tutti per uno stesso  $S_{m-2}$  o sono contenuti in uno stesso  $S_m$ .

Se si verificasse il primo caso tutti gli  $s_h$  di  $s$  dovrebbero avere per immagini  $S_h$  di tale  $S_{m-2}$  e questo è assurdo. Pertanto si presenta il secondo caso e questo implica che  $g$  è del tipo 1). Supponiamo ora  $k > h$  e indichiamo con  $\tau'$  l'applicazione di  $[s]_{m-1}$  in  $[S]_{k-h-1}$  che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  l' $S_{k-h-1}$  per cui passano gli  $S_k$  di  $I(s_{m-1})$ .

Ovviamente, per l'iniettività di  $\wp$ , le immagini in  $\tau$  e in  $\tau'$  di due  $s_{m-1}$  distinti non possono coincidere contemporaneamente.

Dimostriamo la

PROP. 5.1. *Delle due applicazioni  $\tau$  e  $\tau'$  una è iniettiva e l'altra è*

costante.

Osserviamo infatti che due  $s_{m-1}$  distinti,  $s_{m-1}^1$  e  $s_{m-1}^2$ , s'intersecano in un  $s_{m-2}$  che contiene il sistema  $\sigma$  di  $s_h$  di dimensione  $t$ . I corrispondenti in  $\sigma$  degli  $s_h$  di  $\sigma$  costituiscono il sistema  $\sigma'$  degli  $S_k$  per  $\tau'(s_{m-1}^1) \cup \tau'(s_{m-1}^2)$  e appartenenti a  $\tau(s_{m-1}^1) \cap \tau(s_{m-1}^2)$ .

Dette  $p$  e  $q$  le dimensioni di questi due spazi, deve aversi

$$(1) \quad (h+1)(m-h-2) = (q-k)(k-p)$$

Se è  $\tau'(s_{m-1}^1) \neq \tau'(s_{m-1}^2)$  e  $\tau(s_{m-1}^1) \neq \tau(s_{m-1}^2)$ ,  $p$  è almeno uguale a  $k-h$ ,  $q$  è al più uguale a  $m+k-h-2$  e la (1) non è verificata.

Da quanto detto si deduce che o la  $\tau$  è iniettiva e  $\tau'$  è costante o  $\tau$  è costante e  $\tau'$  è iniettiva. Infatti se  $\tau(s_{m-1}^1) = \tau(s_{m-1}^2)$  la  $\tau$  è costante perché se fosse  $\tau(s_{m-1}) \neq \tau(s_{m-1}^1)$ , con  $s_{m-1}$  iperpiano generico di  $s$ ,  $\tau'(s_{m-1})$  dovrebbe coincidere contemporaneamente con i due spazi distinti  $\tau'(s_{m-1}^1)$  e  $\tau'(s_{m-1}^2)$ .

Ciò posto sia  $\tau$  iniettiva e  $\tau'$  costante. Detto  $\bar{S}_{k-h-1}$  l'immagine in  $\tau'$  degli  $s_{m-1}$  di  $s$ , risulta  $p = k-h-1$  e, perché sia soddisfatta la (1), deve aversi  $q = m+k-h-2$ . Le immagini in  $\tau$  degli  $s_{m-1}$  sono perciò  $S_{m+k-h-1}$ , che si intersecano a due a due in uno spazio di dimensione  $m+k-h-2$  per cui essi o appartengono tutti allo stesso  $S_{m+k-h}$  o passano per uno stesso  $S_{m+k-h-2}$ . Questa seconda eventualità si esclude facilmente e quindi  $g$  è del tipo 1).

Supponiamo invece  $\tau$  costante e  $\tau'$  iniettiva e indichiamo con  $\bar{S}_{m+k-h-1}$  l'immagine in  $\tau$  degli  $s_{m-1}$  di  $s$ . In questo caso si ha  $q = m+k-h-1$  e  $p = k-h+j$ , con  $j \geq 0$ . Al sistema  $\sigma$  corrisponde su  $G$ , tramite  $\phi$ , una  $G(h, m-2)$ , mentre al sistema  $\sigma'$  corrisponde, sempre su  $G$ , tramite  $\phi$ , una  $G(h-j-1, m-j-2)$  e queste due grassmanniane coincidono se e solo se  $j = 0$  e  $m = 2(h+1)$ . Ne segue che solo per  $m = 2(h+1)$  può verificarsi questo caso e la  $\tau'$  associa allora agli  $s_{m-1}$  di  $s$  spazi  $S_{k-h-1}$  che appartengono a due a due ad uno stesso  $S_{k-h}$ . Ora si vede facilmente che tali spazi non possono appartenere tutti ad uno stesso  $S_{k-h}$  per cui essi passano tutti per uno stesso  $\bar{S}_{k-h-2}$ . Si conclude che agli  $s_{m-1}$  di  $s$  corrispondono in  $\tau'$  tutti e soli gli  $S_{k-h-1}$  di  $\bar{S}_{m+k-h-1} = \bar{S}_{k+h+1}$  per  $\bar{S}_{k-h-2}$  e la  $g$  è del tipo 2).

Esaminiamo ora l'ipotesi che per ogni  $s_{m-1}$  di  $s$  si presenti il caso 2)

e indichiamo con  $\tau$  l'applicazione di  $[s]_{m-1}$  in  $[S]_{k+h+1}$  che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  lo  $S_{k+h+1}$  che contiene  $I(s_{m-1})$ .

Nel caso  $m = k+h+2$  la  $\tau$  trasforma un  $s_{m-1}$  di  $s$  in un  $S_{m-1}$  e  $\vartheta$  gli  $s_h$  contenuti nel primo spazio biunivocamente negli  $S_k$  contenuti nel secondo. Ne segue che  $k=h$  e con argomentazioni analoghe a quelle usate in un caso precedente, che  $g$  è del tipo 1).

Consideriamo il caso  $m < k+h+2$  e indichiamo con  $\tau'$  l'applicazione di  $[s]_{m-1}$  in  $[S]_{k+h+1-m}$  che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  lo  $S_{k+h+1-m}$  per cui passano gli  $S_k$  di  $I(s_{m-1})$ . Anche in questo caso vale la prop. 5.1., che si dimostra con considerazioni dello stesso tipo di quelle adoperate nel caso precedente.

Sia  $\tau$  iniettiva e diciamo  $\bar{S}_{k+h+1-m}$  l'immagine degli  $s_{m-1}$  in  $\tau'$ . Al sistema  $\sigma$  degli  $s_h$  di  $s_{m-2} = s_{m-1}^1 \cap s_{m-1}^2$  corrisponde in  $\vartheta$  il sistema  $\sigma'$  degli  $S_k$  per  $\bar{S}_{k+h+1-m}$  appartenenti a  $\tau(s_{m-1}^1) \cap \tau(s_{m-1}^2)$ .

Indichiamo con  $q = k+h-j$ ,  $j \geq 0$ , la dimensione di questo spazio. L'immagine, tramite  $\vartheta$ , del sistema  $\sigma'$  è quindi una  $G(m-h-2, m-j-2)$  che coincide con  $G(h, m-2)$  se e solo se  $j = 0$  e  $m = 2(h+1)$ . Si ricade così in un caso già trattato.

Sia ora  $\tau'$  iniettiva e indichiamo con  $p$  la dimensione di  $\tau'(s_{m-1}^1) \cup \tau'(s_{m-1}^2)$ . Dovendo essere  $(h+1)(m-h-2) = (h+1)(k-p)$ , risulta  $p = k+h-m+2$  e gli  $S_{k+h+1-m}$  corrispondenti nella  $\tau'$  agli  $s_{m-1}$  di  $s$  o passano tutti per uno stesso  $S_{k+h-m}$  o appartengono ad uno stesso  $S_{k+h+2-m}$ . Questa seconda eventualità non può verificarsi e ne segue che agli  $s_{m-1}$  di  $s$  corrispondono in  $\tau'$  tutti e soli gli  $S_{k+h+1-m}$  di un  $S_{k+h+1}$  per un  $S_{k+h-m}$  e  $g$  è del tipo 2).

Supponiamo ancora che per ogni  $s_{m-1}$  di  $s$  si presenti il caso 3). L'applicazione che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  l' $S_{k-1}$  per cui passano gli  $S_k$  di  $I(s_{m-1})$  è costante. Infatti se le immagini  $S_{k-1}^1, S_{k-1}^2$  di due  $s_{m-1}$  distinti di  $s$ ,  $s_{m-1}^1$  e  $s_{m-1}^2$ , fossero distinte agli  $s_h$  di  $s_{m-1}^1 \cap s_{m-1}^2$  corrisponderebbero in  $\vartheta$   $S_k$  per  $S_{k-1}^1$  e  $S_{k-1}^2$ . Questo è assurdo perché i primi sono infiniti e i secondi sono uno (al più). Ne segue, per la prop. 3.2., che  $g$  è del tipo 3).

Resta da esaminare l'ipotesi che per ogni  $s_{m-1}$  di  $s$  si presenti il caso 4). L'applicazione  $\tau$  che associa ad ogni  $s_{m-1} \subset s$  l' $S_{k+1}$  che contiene  $I(s_{m-1})$  è costante. Infatti se la  $\tau$  associasse a due  $s_{m-1}$  distinti,  $s_{m-1}^1$  e  $s_{m-1}^2$ , due spazi distinti  $S_{k+1}^1$  e  $S_{k+1}^2$  gli  $s_h$  appartenenti a  $s_{m-2} = s_{m-1}^1 \cap s_{m-1}^2$  sarebbero trasformati nell'unico  $S_k = S_{k+1}^1 \cap S_{k+1}^2$ . Da ciò segue, per la prop. 3.2., che  $g$  è del tipo 4).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F.SEVERI - sulla varietà che rappresenta gli spazi subordinati di data dimensione immersi in uno spazio lineare. Ann. di Mat., S.III, vol. 24 (1915).
- [2] A.TODD - The locus representing the lines of four dimensional space and its application to linear complexes in four dimensions. Proceedings of the London Math. Soc., Ser. 2, Vol. XXXII (1931).
- [3] C.SEGRE - Sui complessi lineari di piani nello spazio a cinque dimensioni. Ann. di Mat., S.III, Vol. 27 (1918).
- [4] L.DI FIORE, A.FRENI - Sulle grassmanniane contenute in una grassmanniana assegnata. Ricerche di Mat., Vol. 30 (1981).
- [5] J.G.SEMPLE, L.ROTH - Introduction to algebraic geometry. Oxford (1949).
- [6] B.L.VAN DER WAERDEN - Einführung in die algebraische geometrie. Berlin, (1939).

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci Curzio, Franchetta, Panella.

TIPIZZAZIONE FENOTIPICA DELLA TRANSFERRINA  
SERICA UMANA (NOTA PRELIMINARE)

Nota di Giovanni Parisi e Pasquale Santoro  
Presentata dal socio ordinario Baldassarre  
De Lerma

Adunanza del 5 - 6 - 82

Riassunto

Una migliore tipizzazione fenotipica della transferrina serica umana è stata ottenuta sottoponendo ad isoelettrofocalizzazione campioni di sieri preventivamente cromatografati su DEAE trysacril M e successivamente su sephadex G-25. La metodica usata consente di separare nettamente la frazione proteica contenente la transferrina da quella contenente le albumine che, come è noto, interferiscono nella usuale regione di lettura dei sottotipi TfC.

Abstract

We have obtained a better phenotypic resolution of human transferrin by isoelectrofocusing of serum samples which had been chromatographed previously on DEAE trysacril M and subsequently on sephadex G-25. The method employed permits a sharp separation of the protein fraction containing the transferrin from the one containing albumins, the latter being well known to interfere in the electrophoretic region where are usually appreciated the subtypes TfC.

Il polimorfismo genetico della transferrina serica umana è stato descritto, per la prima volta, da Smithies nel 1957 (1), mediante indagini elettroforetiche su gel di amido. Successivamente l'impiego di ulteriori tecniche elettroforetiche, in particolare quelle su agaroso e su gel di poliacrilammide, hanno consentito di evidenziare, in talune popolazioni, numerose varianti delle proteine studiate. Piuttosto recentemente Thymann(2) e Kühnl (3), grazie all'alto potere risolutivo della tecnica della isoelettrofocalizzazione, hanno potuto mettere in evidenza ulteriori varianti della transferrina, così che alcune decine di alleli sono stati descritti (4-5).

Tra questi l'allele TfC, il più comune nelle popolazioni caucasoidi, risultò così essere presente nei sottotipi TfC<sub>1</sub> e TfC<sub>2</sub>. Nel 1979 Kühnl (6) ha ulteriormente indagato sulla eterogeneità del sistema transferrina dimostrando l'esistenza di un terzo sottotipo di TfC. Tale sottotipo, designato come

TfC<sub>3</sub>, si otterrebbe in conseguenza di una migliore risoluzione della proteina in precedenza denominata TfC<sub>1</sub> in altre due: TfC<sub>1</sub> e TfC<sub>3</sub>.

L'identificazione di tali proteine non è però molto facile qualora si operi su siero intero, in quanto nella regione di lettura dei sottotipi TfC focalizzano numerose proteine. Per una sicura identificazione delle cercate proteine è, pertanto, necessario servirsi del saggio immunologico.

L'impiego di tale metodica, se da un lato dimostra la presenza di transferrina, dall'altro non consente di discernere con chiarezza tra i sottotipi TfC<sub>1</sub>, TfC<sub>2</sub>, TfC<sub>3</sub>, cosicché l'attribuzione fenotipica resta imprecisa.

La presente ricerca si propone di sottoporre ad isoelettrofocalizzazione sieri umani pretrattati dai quali siano state eliminate buona parte delle proteine che interferiscono nella regione di lettura dei sottotipi TfC.

La metodica da noi sviluppata è consistita in una cromatografia su colonna di DEAE trysacril M dei sieri da saggiare, nella raccolta degli eluati contenenti transferrina, nel passaggio di questi ultimi su sephadex G-25, nella loro liofilizzazione ed isoelettrofocalizzazione.

#### Materiali e metodi

La separazione cromatografica della frazione proteica contenente transferrina è stata eseguita su sieri umani di soggetti clinicamente sani, conservati a 4°C.

La fase stazionaria del sistema cromatografico utilizzato era costituita da 7 ml di DEAE trysacril M in colonna di diametro 0,6 cm, equilibrata con tampone 0,05 M tris/HCl, pH=8,6. La desiderata separazione cromatografica è stata condotta caricando sulla colonna 0,8 ml di siero ed eluendo, con un flusso di 7 gocce al minuto, con tampone 0,05 M tris/HCl pH=8,6 a cui è stato aggiunto NaCl fino alla concentrazione di 0,030 M.

Dopo circa 30' la frazione proteica contenente transferrina risulta completamente eluita. Si desalifica tale frazione per ulteriore cromatografia su sephadex G-25 e si liofilizza.

Il liofilizzato viene ripreso in 0,2 ml di H<sub>2</sub>O ed incubato per 12 ore con 0,2 ml di ferroammoniosolfato (oso) 0,25% allo scopo di trasformare la transferrina nella forma biferrica. Quindi 10 $\mu$  della miscela in precedenza incubata vengono seminati su piastra di gel di poliacrilammide contenente una opportuna miscela di ampholine così da avere, lavorando con una potenza costante di 30 W, un gradiente di pH compreso tra 5 e 7.

In tali condizioni, dopo 5 ore di isoelettrofocalizzazione, il gel viene fissato in una miscela di acido tricloroacetico e solfosalicilico e le prote-

ine evidenziate per colorazione con Coomassie Brilliant Blue R 250.

### Risultati

La metodica descritta consente di evidenziare i sottotipi Tfc, in particolare quelli mascherati dalle albumine.

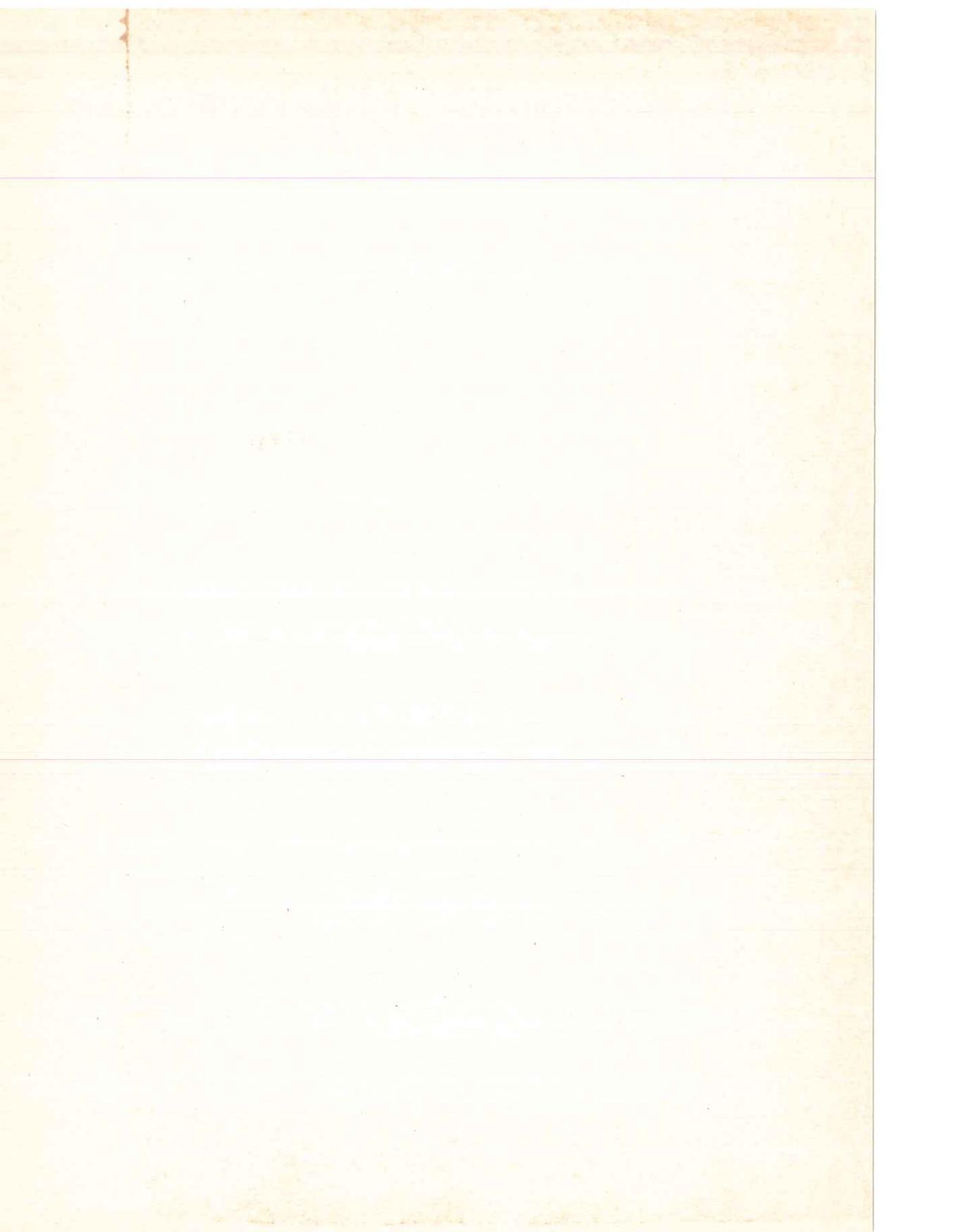
Un saggio immunologico eseguito dopo la isoelettrofocalizzazione della frazione proteica contenente transferrina, in confronto con la restante frazione proteica trattenuta dalla colonna di DEAE trysacril e da questa eluita con tampone 0,5 M tris/HCl pH=8,6, cromatografata su sephadex G-25, liofilizzata, ripresa in 0,2 ml di acqua ed incubata per 12 ore con ferroammoniosolfato (oso) 0,25%, ha dimostrato la completa ripartizione della transferrina tra le due frazioni proteiche saggiate.

La metodica messa a punto consente una migliore tipizzazione fenotipica dei sieri studiati.

### Bibliografia

- 1) Smithies O. Nature, 1980, 1482, 1957
- 2) Thymann M. Hum. Genet., 43, 91, 1978
- 3) Kühnl P., Spielmann W. Hum. Genet., 43, 91, 1978
- 4) Giblett E. R. in Genetic markers in human blood, pp. 126-159, Oxford-Edinburgh: Blackwell, 1969
- 5) Walter H. in Humangenetic P. E. Becker ed. pp. 137-166 Stoccarda. Thieme 1975
- 6) Kühnl P., Spielmann W., Hum.Genet., 50, 193, 1979

La presente nota è stata giudicata degna di pubblicazione da una commissione composta dai soci De Lerma, Galgano, Leone.



INDICE PER MATERIE

Scienze Biologiche

- G. Parisi, P. Santoro - Tipizzazione fenotipica della tran-  
sferrina serica umana (nota preliminare) ..... Pag. 119

Scienze Chimiche

- P. Monaco, M. Belardini, L. Previtiera - Polyprenols from  
the Leaves of Quercus Ilex Infected by Microsphaera Al  
phitoides ..... " 17
- P. Amendola - Polimerizzazione del 3-Metil, 1-Pentene:  
Enantiospecificità e diastereospecificità ..... " 37
- R. Cioffi, V. Sabatelli, G.L. Valenti - Studio sull'influen-  
za del solfato di alluminio sulla presa e l'indurimento  
del cemento pozzolanico ..... " 73
- R. Cioffi, V. Sabatelli, G.L. Valenti - Influenza dei car-  
bonati alcalini sul comportamento idraulico di cementi  
d'altoforno ..... " 79
- R. Aquino, R. Cerri, G. Cordella, P. Morrica, F. Senatore -  
Fatty Acids and Sterols of some Basidiomycetes ..... " 97
- M. Belardini, R. Lanzetta - A Facile Synthesis of Dendrola  
sin ..... " 103



Scienze Matematiche

A. Di Concilio, G. Di Maio, A. Russo - Su alcune topologie degli spazi di funzioni, con particolare riguardo alla topologia di Whitney .....	Pag.	9
S. Ossicini - Su una classe di disequazioni variazionali del primo ordine .....	"	23
T. Bruno, G. Montagnaro - Su un problema di frontiera mobile in cui il fronte è una linea di discontinuità .....	"	51
D. Senato - Blocking Sets di indice tre .....	"	89
L. di Fiore, S. Freni - Ancora sulle grassmanniane contenute in una grassmanniana assegnata .....	"	107

