

Giulio Natta

*DE LA POLYMERISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE À LA SYNTHÈSE ASYMMÉTRIQUE AUTOCATALYTIQUE DES MACROMOLECULES*

Estratto da

*Les Prix Nobel en 1963*, Stockholm, The Nobel Foundation, 1964

(digitalizzazione in “Archivio Giulio Natta” ([www.archiviogiulionatta.it](http://www.archiviogiulionatta.it)), Pubblicazioni, n. 488 (1964))

LES PRIX NOBEL

EN 1963

---

DE LA POLYMERISATION  
STÉRÉOSPECIFIQUE À LA SYNTHÈSE  
ASYMÉTRIQUE AUTOCATALYTIQUE  
DES MACROMOLÉCULES

PAR

GUILIO NATTA

STOCKHOLM 1964

Copyright © The Nobel Foundation 1964

DE LA POLYMÉRISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUE  
À LA SYNTHÈSE ASYMÉTRIQUE  
AUTOCATALYTIQUE DES MACROMOLÉCULES

Conférence Nobel

prononcée à Stockholm le 12 décembre 1963

par

GIULIO NATTA

*Introduction*

La chimie macromoléculaire est une science relativement jeune. Bien que des substances macromoléculaires naturelles et synthétiques aient été connues depuis longtemps, ce n'est qu'entre 1920 et 1930 que le professeur Staudinger fondait sur des bases scientifiques les connaissances de la structure chimique de nombreuses substances macromoléculaires (1).

Dans le sillage des découvertes et des hypothèses de Staudinger, la chimie macromoléculaire a fait de nombreux progrès. De nombreuses substances macromoléculaires synthétiques ont été préparées soit par polyaddition soit par polycondensation; des méthodes ont été trouvées pour régler leur masse moléculaire moyenne et leur distribution, et on a tâché d'établir les relations entre la structure, la régularité chimique, la masse moléculaire et les propriétés physiques et technologiques des substances macromoléculaires.

Un but plus difficile à atteindre fut la synthèse de macromolécules ayant une structure régulière, non seulement du point de vue chimique, mais aussi du point de vue stérique.

Un premier résultat dans ce domaine qui avait provoqué un certain intérêt a été l'obtention d'un polybutadiène à teneur très élevée en unités 1,4 trans, obtenu au moyen de catalyseurs hétérogènes (2). Récemment seulement ce domaine a eu un important développement avec la dé-

couverte de la polymérisation stéréospécifique, qui a permis de produire, par synthèse, des polymères stériquement réguliers et de nouvelles classes de polymères cristallins.

Avant de parler des polymérisations stéréospécifiques et de leurs développements successifs, je désire résumer brièvement les conditions particulières qui ont permis à mon École de parvenir rapidement à des résultats conclusifs sur la genèse et la structure de nouvelles classes de macromolécules, et décrire les étapes principales qui ont conduit à la synthèse et à la caractérisation des premiers polymères stéréoréguliers des alpha-oléfines.

A l'obtention de ces résultats a contribué le fait que dès 1924, lorsque j'étais encore étudiant et élève de mon maître, le professeur Bruni, j'avais commencé à appliquer la technique des rayons X à l'étude de la structure réticulaire des cristaux, et à la solution de problèmes chimiques et structuraux (3).

Au début, ces recherches furent appliquées à l'étude des substances inorganiques à bas poids moléculaire, et aux phénomènes d'isomorphisme, mais après avoir eu la chance de connaître en 1932 à Fribourg, en Allemagne, le professeur Staudinger, je fus attiré par l'étude des hauts polymères linéaires pour tenter d'en déterminer la structure réticulaire.

Dans ce but j'employai aussi les méthodes de diffractions des électrons — que j'avais étudiées chez le docteur Seeman à Fribourg — qui se montrèrent particulièrement adaptés à l'examen de films minces orientés (4).

J'appliquai aussi les méthodes roentgénographiques et la diffraction des électrons à l'étude de la structure de catalyseurs hétérogènes utilisés pour certaines grandes synthèses organiques et il me fut ainsi possible d'étudier au laboratoire, et de suivre le développement industriel, des processus de synthèse de l'alcool méthylique (5) et d'alcools supérieurs (6).

Grâce à l'expérience que j'avais acquise dans le domaine de l'industrie chimique, je fus chargé en 1938 des recherches et de l'étude de processus pour la production du caoutchouc synthétique en Italie.

Ces recherches menèrent à la première réalisation industrielle italienne de copolymères butadiènes-styrènes puisqu'on appliqua pour la première fois un processus original purement physique (absorption fractionnée) pour la séparation butadiène-butène-1 (7).

Je commençai aussi vers cette époque à m'occuper des applications chimiques possibles des dérivés du pétrole et en particulier de l'emploi des oléfines et des dioléfines comme matières premières pour des synthèses chimiques (par ex. l'oxosynthèse (8) et la polymérisation (9)).

Les notions acquises dans ces domaines me permirent d'apprécier, pendant une conférence tenue par le professeur Ziegler à Frankfort en 1952, la singularité de ses méthodes de dimérisation des alpha-oléfines (10); je fus très frappé par le fait que l'emploi de catalyseurs organométalliques, permettait d'obtenir, à partir de chaque alpha-oléfine, un seul dimère, tandis que l'on savait que les catalyseurs habituels, qui agissent par mécanisme cationique, fournissent des mélanges complexes d'isomères.

A cette époque, j'apprenai aussi les résultats de Ziegler sur la production des oligomères rigoureusement linéaires de l'éthylène, obtenus à l'aide de catalyseurs homogènes.

J'entrepris alors l'étude cinétique de ces polymérisations dans le but d'en mieux comprendre le mécanisme de réaction (11) qui alors était très peu connu. Entre-temps le professeur Ziegler trouvait son processus de polymérisation de l'éthylène à basse pression (12). Je décidai alors de concentrer les études sur la polymérisation de monomères autres que l'éthylène et en particulier des alpha-oléfines, que l'industrie pétrolière pouvait fournir abondamment et à des prix modiques.

Pendant les premiers mois de 1954 nous parvenions à polymériser le propylène, le styrène et d'autres oléfines en obtenant des polymères qui avaient des propriétés tout à fait différentes de celles des polymères précédemment connus, obtenus à partir de ces mêmes monomères (13).

Je relevai de suite que les premiers polymères bruts des alpha-oléfines et du styrène, obtenus au début avec certains catalyseurs Ziegler ( $\text{TiCl}_4$  + aluminium alcoyles), n'étaient pas homogènes, mais qu'ils étaient constitués par un mélange de plusieurs produits, certains amorphes, d'autres plus ou moins cristallins ou cristallisables.

J'affrontai aussitôt l'étude de la séparation des différents types de polymères par extraction avec des solvants et l'étude de la structure de chaque produit séparé.

Bien que les polymères plus solubles fussent amorphes et qu'ils eussent un poids moléculaire inférieur à celui des polymères cristallins provenant

du même produit brut, mais beaucoup moins solubles, j'observai que certaines fractions cristallines peu solubles avaient un poids moléculaire de très peu supérieur seulement à celui d'autres fractions amorphes. Partant, bien convaincu que « *Natura non facit saltus* », j'attribuai la cristallinité non pas à une masse moléculaire plus élevée, mais à une différente structure stérique des macromolécules présentes dans les diverses fractions (14).

En effet les polymères vinyliques peuvent être considérés comme étant construits par des unités monomériques contenant un atome de carbone tertiaire, de façon que, dans un polymère de longueur finie, cet atome de carbone peut être considéré comme étant asymétrique et il peut donc y avoir deux types d'unités monomériques énantiomorphes (13, 15). Puisque tous les polymères d'hydrocarbures vinyliques précédemment connus, même ceux qui ont certainement un enchaînement tête-à-queue étaient amorphes, nous examinâmes si la cristallinité observée, pouvait être due à une structure chimiquement régulière (tête-à-queue), accompagnée par une régularité dans la succession des configurations stériques de chaque unité monomérique.

L'examen aux rayons X permit de déterminer les constantes réticulaires du polypropylène (16) et du polystyrène cristallins (17). Le fait que la période d'identité le long de l'axe des chaînes déterminée à l'aide des spectres de fibres, était égale à environ 6,5 Å et qu'elle pouvait être attribuée à un segment de chaîne contenant 3 unités monomériques (18), nous porta à exclure que la cristallinité était due à une alternance régulière d'unités monomériques ayant une configuration stérique opposée. Nous parvînâmes aussi à la prévision (confirmée par la suite par le calcul précis des facteurs de structure) que les chaînes polymériques étaient constituées par des successions régulières d'unités monomériques ayant toutes la même configuration stérique (14).

Lors de l'étude successive des polymères du butadiène, que nous avons préparés à l'aide de catalyseurs organométalliques contenant du chrome (19), et ayant un enchaînement 1,2, nous pouvions isoler et purifier deux types différents de polymères cristallins. L'étude aux rayons X et aux rayons d'électrons de ces produits nous permit d'attribuer à l'un d'eux une structure analogue à celle des poly-alpha-oléfinés (20), c'est à dire, caractérisée par une répétition d'unités monomériques ayant la même

configuration stérique. L'autre produit, lui-aussi cristallin, était au contraire caractérisé par une succession alternée d'unités monomériques, chimiquement équivalentes entre elles, mais ayant une configuration stérique opposée (21) comme cela a été confirmé par l'analyse de la structure aux rayons X. Pour distinguer ces diverses structures, je proposai l'adoption des termes dérivant du grec, qui sont aujourd'hui d'usage général (22), c'est à dire: isotactique (14) et syndiotactique (21).

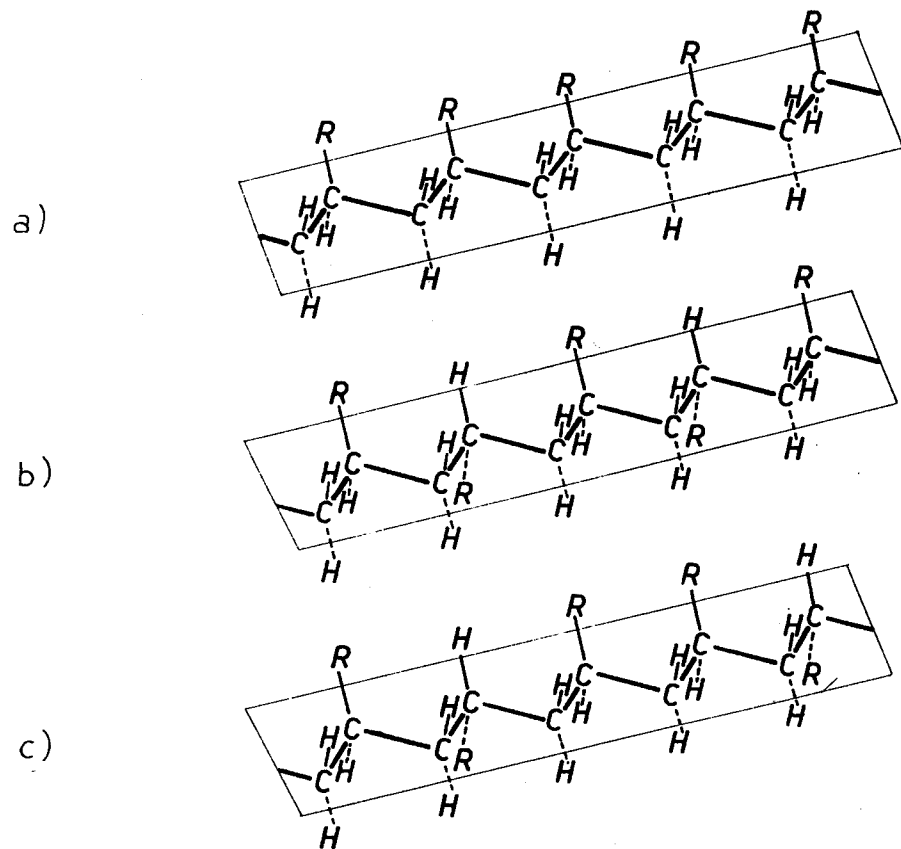


Fig. 1. Modèles de chaînes de polymères vinyliques tête-queue supposées arbitrairement étendues sur un plan à succession isotactique (a), syndiotactique (b) et respectivement, atactique (c) des unités monomériques.

Nous reproduisons dans la fig. 1 le premier type de représentation que nous avons utilisé pour distinguer facilement les différents types de stéréoisomérisation des polymères vinyliques, en supposant les chaînes principales étalées arbitrairement sur un plan.

L'examen minutieux des structures sur les spectres des fibres des polymères isotactiques nous permet d'établir que tous les polymères cristallins isotactiques présentaient une structure à hélice, semblable à celle trouvée par Pauling et Corey (23) pour l'alpha-kératine (fig. 2); en effet

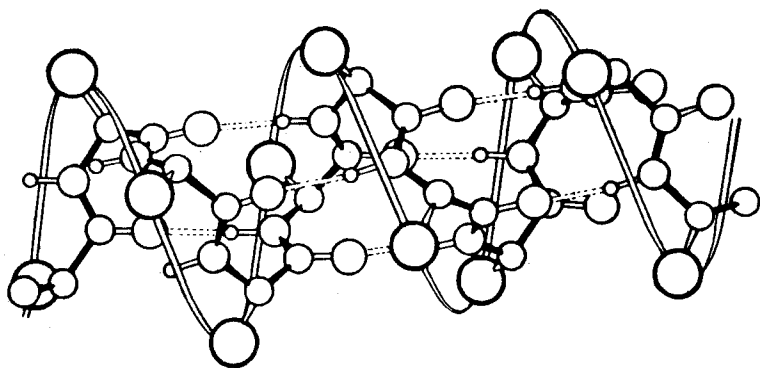


Fig. 2. Modèle de la chaîne de l'alpha-kératine, selon Pauling et Corey.

la structure hélicoïdale est la seule qui permette la répétition régulière d'unités monomériques, contenant des atomes de carbones asymétriques, comme Bunn l'avait déjà prévu (24).

Immédiatement après les premières polymérisations des alpha-oléfinés nous nous sommes rendus compte de l'importance et de l'immensité des domaines qui s'ouvraient à la recherche, tant du point de vue théorique, que du point de vue des applications. Nos recherches furent alors orientées vers plusieurs buts, tels que:

- 1° Affiner l'étude structuristique des nouveaux polymères pour établir les relations entre la structure chimique et la conformation des macromolécules à l'état cristallin.
- 2° Individuer les conditions dans lesquelles on pouvait obtenir avec des rendements élevés et avec un degré de régularité stérique élevé, la synthèse de polymères d'hydrocarbures oléfiniques, ayant un type déterminé de structure stérique (25, 26) et commencer l'étude du mécanisme de réaction et de la régulation du poids moléculaire.
- 3° Tenter la synthèse de polymères stéréoréguliers d'autres catégories de monomères ayant une structure chimique différente de celle des alpha-oléfinés, avec l'emploi éventuel de catalyseurs non organo-métalliques.

## I. Structure cristalline des hauts polymères stéréoréguliers

### 1. Homopolymères

La synthèse de nouvelles classes de macromolécules cristallines et l'étude de leur structure à l'aide des rayons X a conduit à l'établissement de certaines règles générales qui déterminent la structure des macromolécules linéaires (27, 28). Dans le tableau I, on résume quelques données structurales concernant des polymères isotactiques. De ces données on peut conclure qu'outre l'hélice ternaire, dont on a déjà parlé, il peut y avoir des hélices quaternaires et d'ordre supérieur.

TABLEAU I

Données roentgenographiques de quelques polymères isotactiques typiques avec conformations des chaînes différentes

| Polymère                        | Type d'hélice   | Axe des chaînes Å | Cellule élémentaire                              | Groupe spatial     |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------------------------|--------------------|
| Polypropylène                   | 3 <sub>1</sub>  | 6,50              | Monocline a = 6,65 Å<br>b = 20,69 Å, β = 99° 20' | C2/c               |
| Poly- <i>a</i> -butène          | 3 <sub>1</sub>  | 6,50              | Rhomboédrale a = 17,70 Å                         | R3c ou R3̄c        |
| Polystyrène                     | 3 <sub>1</sub>  | 6,63              | Rhomboédrale a = 21,90 Å                         | R3c ou R3̄c        |
| Poly-5-méthylhexène-1           | 3 <sub>1</sub>  | 6,50              |                                                  |                    |
| Poly-5-méthylheptène-1          | 3 <sub>1</sub>  | 6,40              |                                                  |                    |
| Poly-3-phénylpropène-1          | 3 <sub>1</sub>  | 6,40              |                                                  |                    |
| Poly-4-phénylbutène             | 3 <sub>1</sub>  | 6,55              |                                                  |                    |
| Poly- <i>o</i> -méthylstyrène   | 4 <sub>1</sub>  | 8,10              | Tétraгонаle a = 19,01 Å                          | I4 <sub>1</sub> cd |
| Poly- <i>a</i> -vinylnaphtalène | 4 <sub>1</sub>  | 8 10              | Tétraгонаle a = 21,20 Å                          | I4 <sub>1</sub> cd |
| Poly-vinylcyclohexane           | 4 <sub>1</sub>  | 6,50              | Tétraгонаle a = 21,76 Å                          | I4 <sub>1</sub> a  |
| Poly-3-méthylbutène-1           | 4 <sub>1</sub>  | 6,84              |                                                  |                    |
| Poly-4-méthylpentène-1          | 7 <sub>2</sub>  | 13,85             | Tétraгонаle a = 18,60 Å                          | P4̄                |
| Poly-4-méthylhexène-1           | 7 <sub>2</sub>  | 14,00             | Tétraгонаle a = 19,64 Å                          |                    |
| Poly- <i>n</i> -méthylstyrène   | 11 <sub>2</sub> | 21,74             | Tétraгонаle a = 19,81 Å                          |                    |

La conformation que chaque macromolécule prend dans le réseau correspond toujours à la conformation, ou à une des conformations de la macromolécule isolée dont l'énergie est minimum, en tenant compte des contacts de Van der Waals intramolécules. L'empaquettement des chaînes polymériques dans un réseau cristallin a lieu, comme dans le cas des cristaux moléculaires de substances à bas poids moléculaire, de façon à ce qu'elles remplissent l'espace de la meilleure façon possible.

Si la chaîne du polymère prend à l'état cristallin une conformation hélicoïdale, et si elle ne contient pas d'atomes asymétriques, on peut s'attendre à ce que dans le réseau il y ait des hélices ayant toutes le même sens, ou, en proportions égales, des hélices ayant un sens opposé.

Comme dans le cas des substances cristallines à bas poids moléculaire, non énantiomorphes, même dans le cas des polymères qui ne contiennent pas d'atomes de carbone asymétrique, il sera plus fréquent de rencontrer des réseaux contenant des hélices droites et des hélices gauches en proportions égales.

Dans le cas au contraire des polymères isotactiques contenant des atomes de carbone asymétrique, le groupe spatial ne pourra pas contenir d'éléments de symétrie qui comportent une inversion, comme des centres ou des plans de symétrie, avec ou sans translation.

Il peut y avoir exception dans le cas d'un mélange racémique de macromolécules antipodes.

Il est intéressant de noter le fait que la symétrie de la chaîne est souvent maintenue dans le groupe spatial auquel le réseau du polymère appartient.

En ce qui concerne l'existence de groupes spatiaux énantiomorphes, des exemples typiques sont représentés par certains poly-1-alcoylbutadiènes isotactiques; dans le réseau cristallin de ces polymères il y a, pour chaque cristal, des macromolécules toutes de conformation droite, ou bien toutes de conformation gauche (29) (fig. 3) même dans le cas du poly-t-butylacrylate isotactique il semble que dans son réseau il y ait des hélices ayant toutes le même sens (30). Si la symétrie de la chaîne est conservée dans le réseau cristallin il y a plusieurs restrictions sur la possibilité de l'existence de groupes spatiaux différents.

Si le réseau contient en proportions égales des macromolécules énantiomorphes, il faut distinguer deux cas, en ce qui concerne l'orientation relative des groupes latéraux des macromolécules énantiomorphes qui sont en face l'une de l'autre: cette orientation peut être isocline ou bien anticline.

Dans le premier cas, les opérateurs possibles de symétrie pour recouvrir les macromolécules voisines sont ou un plan de symétrie ou bien un plan de symétrie avec translation parallèle à l'axe de la chaîne.

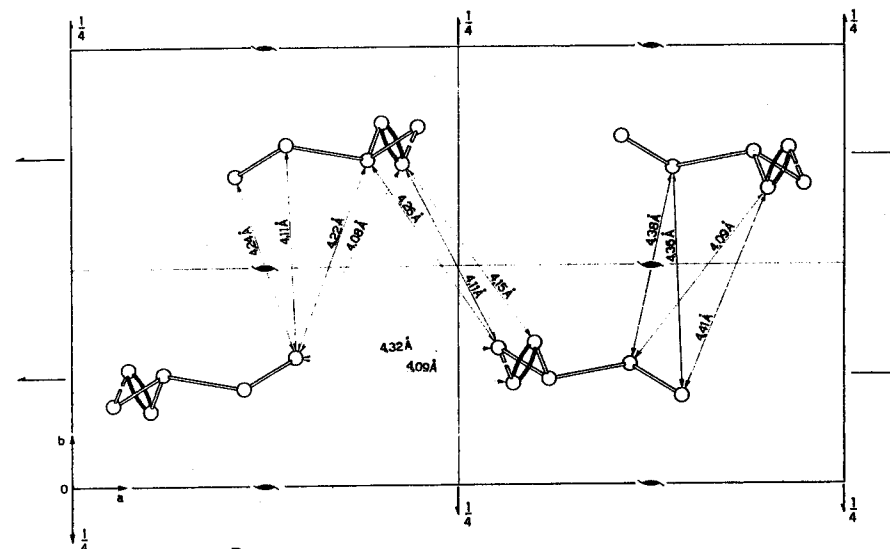


Fig. 3. Modèle de l'empaquettement du poly-1-éthylbutadiène-1,4 isotactique à l'état cristallin représenté en projection sur le plan (001) (groupe spatial  $P_{2,2,2}$ ).

Il est bien connu toutefois que l'espace est en général plus facilement rempli par un plan de symétrie avec translation, que par un plan de symétrie, surtout dans le cas d'assemblage de motifs élémentaires qui présentent périodiquement des saillants; et c'est là le cas des chaînes hélicoïdales des polymères.

Si l'hélice est ternaire chaque hélice droite est entourée, à travers l'opération d'un plan de symétrie avec translation, par trois hélices gauches isoclines et vice-versa; le groupe spatial sera donc  $R3c$  (fig. 4). Ce réseau est présenté pour citer quelques cas, par le polystyrène (31), par le polybutène (32), par le 1—2 polybutadiène (33) et par le poly-o-fluorostyrène (34) isotactiques. Il n'est pas présenté par le polypropylène isotactique parce qu'il donnerait lieu à un réseau trop peu dense si l'on désire maintenir les contacts de Van der Waals entre les atomes de carbone des chaînes voisines à peu près à 4,2 Å.

Dans le deuxième cas considéré ci-dessus, si l'orientation relative des groupes latéraux des macromolécules énantiomorphes qui sont en face l'une de l'autre est anticline, le seul opérateur de symétrie qui permette le recouvrement de macromolécules voisines est un centre de symétrie.

Si l'hélice est ternaire, chaque hélice droite sera entourée, à travers l'opération, de trois centres de symétrie à 120° l'un par rapport à l'autre,

par trois hélices gauches et vice-versa ; les macromolécules sont orientées de façon à rendre minimum la longueur des axes de la cellule perpendiculaire à l'axe ternaire, avec les meilleures distances possibles de Van der Waals : le groupe spatial, qui est probablement celui représenté par exemple par le polyvinylméthyléther (35), et par le poly-n-butylvinyléther (36) sera  $R\bar{3}$  (fig.5).

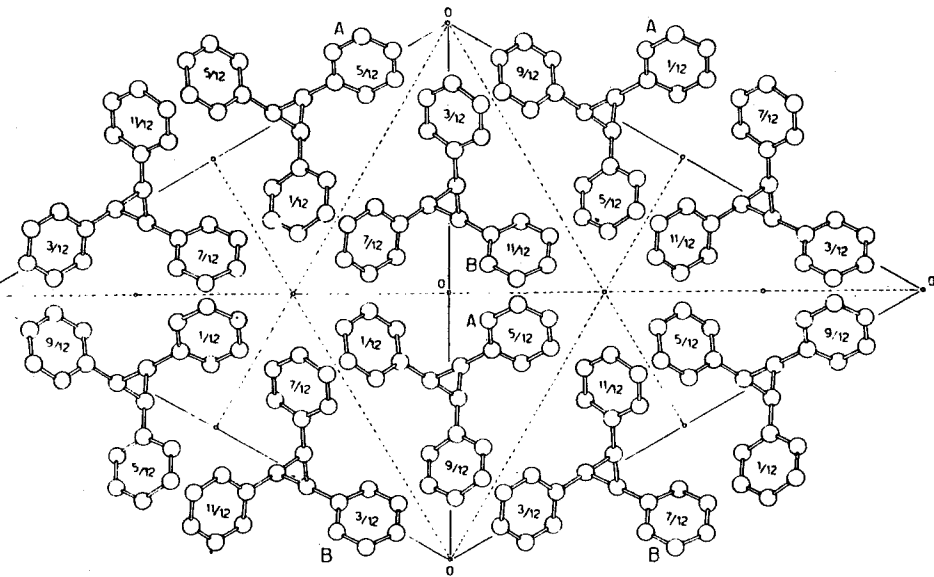


Fig. 4. Modèle de l'empaquettement du polystyrène isotactique à l'état cristallin représenté en projection sur le plan (001) (groupe spatial  $R\bar{3}c$ ).

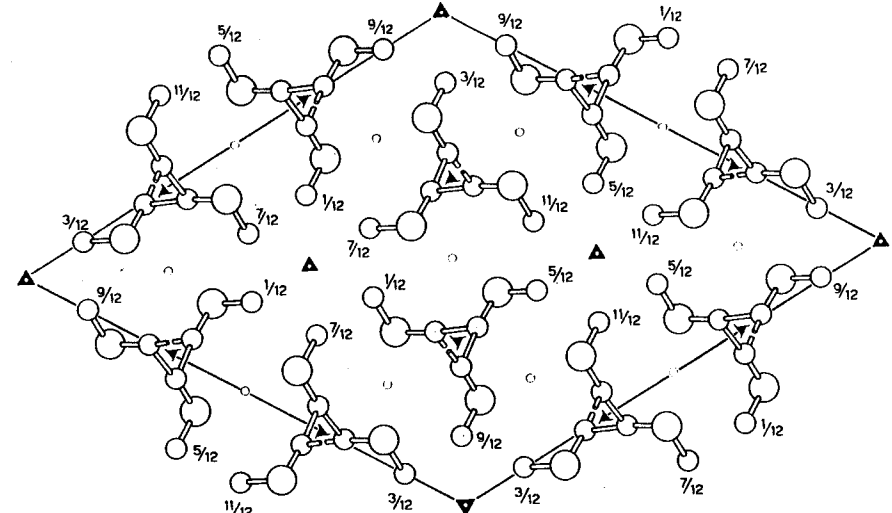


Fig. 5. Modèle de l'empaquettement du polyvinylméthyléther isotactique à l'état cristallin représenté en projection sur le plan (001) (groupe spatial  $R\bar{3}$ ).

2. Copolymères

En général, l'introduction désordonnée par copolymérisation d'unités monomériques différentes dans un polymère cristallin, provoque un abaissement de la cristallinité et de la température de fusion, lorsque leur pourcentage est inférieur à 20—25 % ; mais en général si ce pourcentage est plus élevé on obtient un produit amorphe.

Comme nous le verrons dans le chapitre dédié aux polymères stéréoréguliers de monomères hydrocarbures ayant une double liaison interne, il est possible, dans certains cas, d'obtenir des copolymères alternés de ces monomères avec l'éthylène ; ces copolymères sont chimiquement et stériquement réguliers, et ils cristallisent, comme dans le cas des copolymères alternés de l'éthylène, avec le cis-butène-2 (37), avec le cyclopentène (38), le cycloheptène (39) etc. Dans ces cas l'un des monomères est incapable d'homopolymériser, mais il peut copolymériser pour donner lieu à des polymères alternés en travaillant en présence d'un fort excès du premier monomère. En outre, dans le cas d'autres monomères, nous avons obtenus (40) à partir de deux monomères nonhydrocarbures différents, tous deux très réactifs, avec des catalyseurs stéréospécifiques (par exemple dans la copolymérisation du diméthylcétène avec les aldéhydes supérieures (41)), des copolymères alternés cristallins ; cela est possible lorsque les vitesses relatives de copolymérisation ont des valeurs beaucoup plus élevées que celles d'homopolymérisation.

Dans les cas dont nous avons parlé ci-dessus, l'unité structurale qui se répète a la structure d'un polyester obtenu par réaction d'une molécule de diméthylcétène avec une molécule du monomère carbonyle considéré.

En outre nos recherches ont permis d'identifier des copolymères cristallins particuliers, ayant une distribution statistique des unités ; cela a lieu lorsque les unités dans la chaîne polymérique présentent des analogies étroites, soit en ce qui concerne leur nature chimique soit à l'égard de leurs dimensions. J'ai défini ce phénomène « isomorphisme d'unités monomériques », même si contrairement au cas des phénomènes d'isomorphisme connus pour les substances à bas poids moléculaire, les cristaux ne sont pas constitués par des mélanges physiques de molécules isomorphes, mais par des macromolécules dans lesquelles les unités monomériques de type différent peuvent se substituer indifféremment. Dans



ce cas les copolymères présentent des propriétés physiques qui varient d'une façon continue avec la composition, et qui sont intermédiaires entre celles des homopolymères purs. Ce phénomène a été observé dans le cas de la copolymérisation du styrène, avec le monofluorostyrène (42) et même dans le cas de la copolymérisation du butadiène avec le 1,3-pentadiène à polymères 1,4-trans (43).

Un type complètement différent de copolymère cristallin s'obtient par polymérisation successive de monomères différents avec des catalyseurs agissant avec un mécanisme ionique coordonné aptes à homopolymériser les deux. Il s'agit des copolymères linéaires constitués par des blocs successifs, chacun d'eux étant constitué par une succession régulière (tant chimiquement que stériquement) d'unités d'un même type. Dans quelques uns de ces cas l'examen aux rayons X révèle les deux types de cristallinité correspondant à chaque homopolymère (44).

## II. Stéréospécificité dans le processus de polymérisation de monomères hydrocarbures

L'importance de la polymérisation stéréospécifique, même du point de vue des applications, est due au fait que, en général (même si cela n'est pas toujours vrai), la stéréorégularité des polymères linéaires en détermine la cristallinité; lorsque la température de transition vitreuse et la température de fusion sont très différentes, les propriétés physiques (surtout celles mécaniques) sont bien différentes celles des polymères correspondants non stéréoréguliers. Ces propriétés permettent des emplois pratiques particulièrement intéressants, comme matières plastiques et comme fibres textiles, lorsque la température de fusion est suffisamment élevée, ou bien comme élastomères lorsque la température de fusion est assez voisine de la température d'emploi.

Les connaissances que nous avons accumulées pendant ces 10 dernières années, sur la stéréospécificité des processus de polymérisation, montrent que les polymères hydrocarbures stéréoréguliers, et en particuliers les polymères isotactiques, peuvent être obtenus avec des catalyseurs qui agissent par mécanisme du type anionique coordonné (tant anionique, que cationique), mais en général non pas avec des processus caractérisés par un mécanisme radicalaire.

Les catalyseurs qui ont la stéréospécificité la plus élevée sont caractérisés par la présence d'atomes de métaux capables de coordonner les molécules de monomères à une étape qui précède immédiatement l'insertion de l'unité monomérique entre l'extrémité de la chaîne en croissance et le catalyseur (45, 46). En effet des catalyseurs qui peuvent agir d'une façon stéréospécifique sont ceux qui contiennent un métal de transition ayant un pouvoir de coordination élevé ou un atome d'un métal dont l'action coordinante est due à la charge et au petit diamètre ionique (Al, Be, Li) (46, 47, 48).

Certains auteurs (49, 50, 51) avaient été portés à attribuer un rôle important dans la régulation stérique des processus de polymérisation à la structure stérique de la dernière ou des dernières unités monomériques des extrémités de la chaîne en croissance. La faible stéréospécificité observée jusqu'à ce jour dans le cas des processus radicalaires, montre toutefois que ce facteur ne peut pas avoir par lui seul une action déterminante; de toute façon dans ces derniers processus la stéréorégularité qui est du type syndiotactique, pourrait être attribuée même à des facteurs thermodynamiques, en accord avec le fait que l'on observe une sensible augmentation de la stéréospécificité lorsque la température de polymérisation diminue.

Les premiers polymères isotactiques très stéréoréguliers ont été obtenus avec des catalyseurs hétérogènes; il a toutefois été bien vite précisé que l'hétérogénéité du système catalytique, qui semble être un facteur indispensable pour la polymérisation des oléfines aliphatiques à polymères isotactiques, n'est plus indispensable pour certains autres types de monomères. Il a en effet été trouvé que les aldéhydes aliphatiques et certains monomères contenant deux groupes fonctionnels donneurs d'électrons, capables d'être coordonnés (dioléfines conjuguées, éthers vinyliques, alkenyls éthers, monomères acryliques, styrènes substitués sur l'anneau benzénique, vinyl pyridine etc.) peuvent être polymérisés d'une façon stéréospécifique même avec des catalyseurs solubles.

Il faut tenir compte du fait que bien que les exemples plus typiques de catalyseurs très stéréospécifiques pour la polymérisation des alpha-oléfines contiennent des composés organométalliques, il y a des classes de monomères (par ex. vinyléthers) qui fournissent des polymères isotactiques en

présence de catalyseurs qui agissent par mécanisme cationique sans la présence de composés organométalliques (52).

La stéréospécificité des processus de polymérisation ne dépend pas seulement du système catalytique; elle est une caractéristique de chaque système monomère-catalyseur. Cela est particulièrement évident dans le cas de la polymérisation de certaines dioléfinés conjugués homologues, pour lesquelles en passant d'un monomère à l'autre non seulement il y a une variation du degré de stéréospécificité, mais aussi un changement du type de stéréorégularité du polymère obtenu (53).

On déduit de cela que si l'on désire avoir une vision générale de l'état actuel de la polymérisation stéréospécifique, il faut examiner séparément les résultats les plus importants qui ont été obtenus pour chaque catégorie de monomère.

#### a) alpha-oléfinés

C'est là le domaine de la polymérisation stéréospécifique étudiée davantage jusqu'à ce jour. Comme nous l'avons déjà remarqué, les polymères isotactiques des alpha-oléfinés alifatiques, ont été jusqu'à maintenant obtenus uniquement avec l'emploi de catalyseurs hétérogènes. Une stéréospécificité élevée est obtenue seulement si l'on emploie des catalyseurs organométalliques contenant un support cristallin de type particulier tels que, par ex., ceux provenant des modifications violettes  $\alpha$ ,  $\gamma$  (54) et  $\delta$  (55, 59), du  $\text{TiCl}_3$ , qui ont un réseau à couches (44, 57, 58). L'emploi de la modification  $\beta$  du  $\text{TiCl}_3$  (59) dont le réseau n'est pas à couches, et d'autres supports hétérogènes (par ex. des oxydes métalliques, qui donnent lieu à des polymères linéaires de l'éthylène) conduit à la formation de catalyseurs ayant une faible stéréospécificité dans la polymérisation des alpha-oléfinés (57, 60).

L'étude des catalyseurs préparés avec des composés organométalliques contenant des groupes aromatiques (60) ou bien du carbone radioactif, nous a permis d'établir le mécanisme ionique coordonné de ces polymérisations et de déterminer le nombre de centres actifs sur la surface des catalyseurs hétérogènes (61).

L'étude chimique et cinétique nous a permis d'établir que la polymérisation stéréospécifique des alpha-oléfinés est une réaction de poly-

addition dans laquelle chaque unité monomérique, au moment de son addition, s'introduit sur une liaison entre un atome de métal électropositif et l'atome de carbone terminal (électronégatif) de la chaîne polymérique en croissance.

Lors de cette étude il a été observé que même des catalyseurs organométalliques ne contenant que du Ti, comme atomes métalliques, peuvent être stéréospécifiques (62).

La première étape de la réaction correspond à une coordination de la molécule du monomère au métal de transition qui fait partie du centre actif (45, 63).

La chaîne de réaction n'a pas en général de terminaison cinétique (64). La longueur moyenne des macromolécules est déterminée par des processus de transfert de chaîne avec le monomère (65), ou avec les alcoyles des composés organométalliques qui sont présents (66, 67); ces processus de transfert permettent, après la formation d'une macromolécule, la croissance d'une autre macromolécule sur le même centre actif (60, 68).

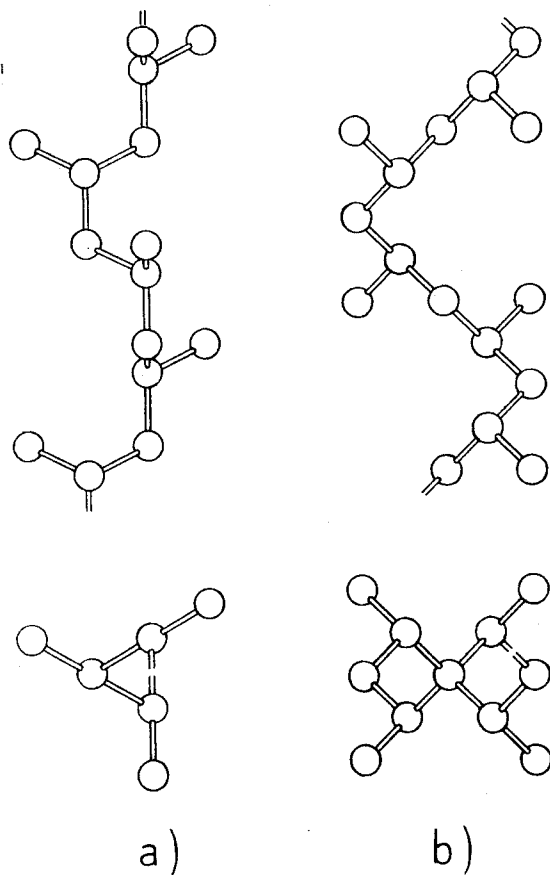
Les constantes de vitesse des divers processus concurrents de croissance et de transfert de chaîne ont été déterminées pour certains catalyseurs typiques (69).

Par la suite, l'étude de catalyseurs homogènes à base de composés de vanadium et d'un aluminium alcoyle monochlorure, nous a permis de parvenir à la synthèse d'un polypropylène cristallin ayant une structure différente de celle isotactique. Ces études ont conduit à la préparation de catalyseurs obtenus par réaction entre un composé de vanadium soluble dans les hydrocarbures (par ex. acétylacétonate de vanadium, tétrachlorure de vanadium) avec l'aluminium dialcoylemonochlorure. Ces catalyseurs fournissent, lorsqu'ils sont employés à température suffisamment basse, des polymères cristallins, ne contenant pas de macromolécules cristallisables du type isotactique (70).

L'étude aux rayons X des spectres de fibre a permis d'établir qu'il s'agit d'un polymère syndiotactique dont la structure réticulaire a une période d'identité de 7,4 Å, correspondant à quatre unités monomériques (71).

Dans la fig. 6 on compare la conformation de la chaîne du polypropylène isotactique avec celle du polypropylène syndiotactique, à l'état cristallin.

Fig. 6. Comparaison entre la structure de la chaîne du polypropylène isotactique (a) et syndiotactique (b) (modifications stables) cristallins, représentées en projection sur un plan parallèle et sur un plan normal à l'axe de la chaîne polymérique.



Le même type de catalyseur homogène, qui à très basse température homopolymérise le propylène à polymère syndiotactique, a été utilisé à des températures plus élevées pour la production de copolymères à distribution statistique du propylène et de l'éthylène (72).

Ces copolymères, qui sont linéaires, sont complètement amorphes lorsque leur pourcentage en éthylène est inférieur au 75 %.

Ils présentent une chaîne assez flexible à cause de la présence des liaisons  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ , tandis que la faible quantité de groupes  $\text{CH—CH}_3$  est suffisante pour empêcher la cristallisation de segments de chaîne polyméthylénique. Ces copolymères sont vulcanisables avec l'emploi de peroxydes, tandis que les terpolymères, contenant même de petites quantités (2—3 % en poids) d'unités monomériques provenant de la copolymérisation statistique d'une dioléfine convenable, (73, 74) (ou bien des com-

posés cycliques, tels que le cyclo-octadiène qui est facilement préparable par dimérisation du butadiène avec la méthode proposée par Wilke) sont facilement vulcanisables avec les méthodes conventionnelles, utilisées pour la vulcanisation des caoutchoucs à faible degré d'insaturation. Ils fournissent des élastomères très intéressants même du point de vue pratique à cause de leurs propriétés physiques et de leur résistance au vieillissement, et surtout parce qu'ils peuvent être obtenus à partir de matières premières qui coûtent très peu.

#### b) polymères ditactiques (22)

##### 1) Polymères du propylène deutéré (1-méthyl-2-déutéro éthylène)

L'étude de la polymérisation de propylènes différemment deutérés, qui avait été entreprise dans le but de parvenir à une attribution plus sûre et univoque de certaines bandes du spectre IR du polypropylène isotactique, a conduit à la découverte de nouveaux et intéressants types de stéréoisomérisation dans les polymères des éthylènes 1,2 disubstitués (75).

En effet les propylènes deutérés sur le groupe méthylénique peuvent donner lieu à des unités monomériques ayant une structure stérique différente suivant l'orientation relative des substituants  $\text{CH}_3$  et déutérium.

A partir de ces monomères deutérés qui présentent des phénomènes d'isomérisation géométrique, nous avons obtenu deux types de polymères qui ont le même spectre aux rayons X, mais qui ont des spectres infrarouges différents (76). Cela signifie que ces polymères présentent la même structure à hélice que le normal poly-propylène isotactique, mais que l'orientation relative des groupes déutérium et  $\text{CH}_3$ , peut déterminer un nouveau type de stéréoisomérisation (fig. 7).

En général à partir d'un monomère du type  $\text{CHA—CHB}$ , on peut prévoir trois types d'isomères stéréoréguliers (fig. 8). Le type de stéréoisomère que l'on obtient par polymérisation stéréorégulière dépend soit du type de présentation, soit du type d'ouverture de la double liaison de chaque molécule de monomère à l'instant de son addition à la chaîne en croissance (fig. 9). Successivement nous avons obtenu des polymères di-isotactiques, avec des catalyseurs cationiques à partir de monomères du type  $\text{CHA=CHB}$  où A est un alcoyle et B est un atome de chlore (77), ou bien un groupe OR (78) (fig. 7).

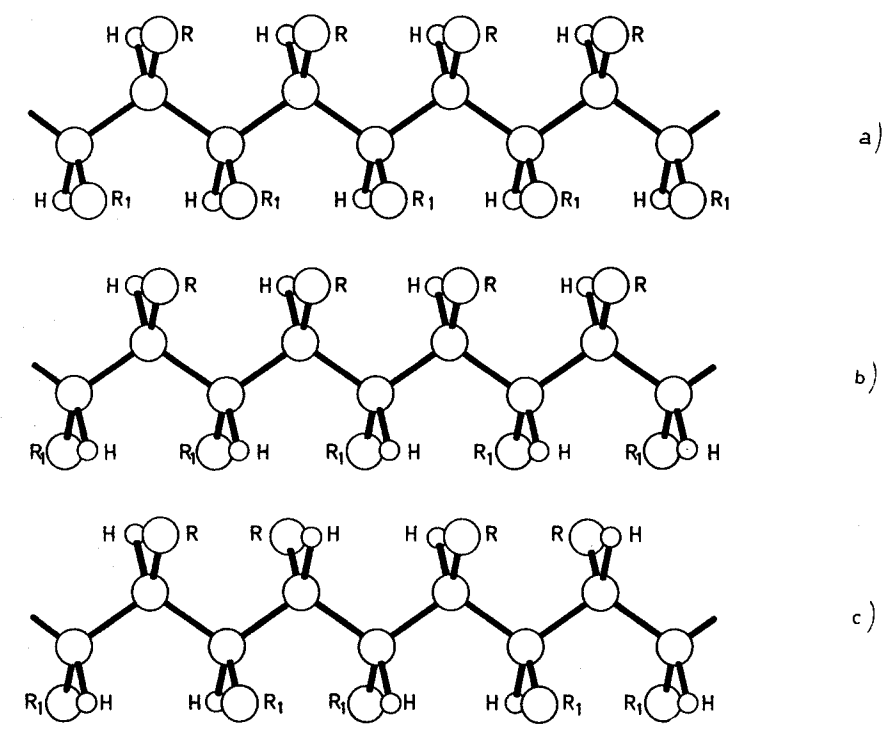


Fig. 7. Modèles de chaînes de polymères ditactiques tête-queue supposées arbitrairement étalées sur un plan, avec succession thréo-di-isotactique (a), érythro di-isotactique (b) et respectivement di-syndiotactique (c) des unités monomériques.

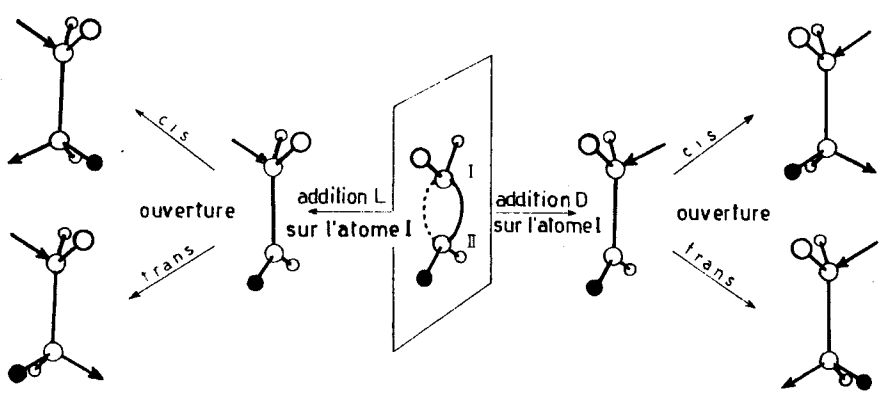


Fig. 8. Schéma de présentation et d'ouverture de la double liaison oléfinique au moment de l'addition de l'unité monomérique à la chaîne en croissance.

2) Homopolymères stéréoréguliers d'hydrocarbures ayant une double liaison interne

Nous parlerons en premier lieu de nos résultats sur la polymérisation du cyclobutène, qui présente un intérêt particulier parce que, selon le catalyseur que l'on emploie, il peut fournir des polymères cristallins qui ont des structures chimiques ou stériques différentes (79) (fig. 9).

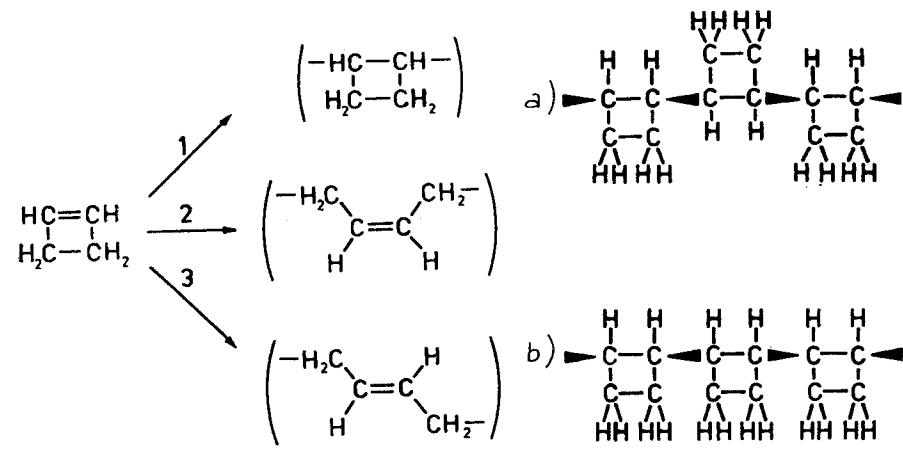


Fig. 9. Types de polymérisation du cyclobutène: 1) poly-cyclobutylénamère; 2) polybutadiène 1,4 cis 3) polybutadiène 1,4 trans.

Fig. 10. Représentation schématique de la structure du poly-cyclobutylénamère érythro-di-isotactique (a) et respectivement érythro-di-syndiotactique (b).

Dans le tableau II sont indiqués les différents homopolymères stéréoréguliers que nous avons obtenus et quelques unes de leurs propriétés. On observe que la polymérisation peut avoir lieu avec l'ouverture de la double liaison et avec la formation d'unités monomériques cycliques contenant deux centres de stéréoisomérie de type optique, de façon que ces polymères cristallins sont du type ditactique.

Puisque sous des conditions convenables on peut obtenir deux polymères cristallins, à anneaux enchaînés, ayant des propriétés physiques différentes, nous avons attribué ces différences de propriétés à une différence de structure stérique, et nous avons assigné à l'un d'eux une structure érythro-di-isotactique et à l'autre une structure érythro-di-syndiotactique (80) (fig. 10).

TABLEAU II. Polymérisation stéréospécifique anionique coordonnée du cyclobutylène

| Système catalytique                                                                     | Structure chimique prévalente du polymère | Stéréorégularité du polymère              | Propriétés des polymères cristallins |                             |                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                                                                                         |                                           |                                           | Densité                              | Température de fusion       | Solubilité dans les solvants                                  |
| $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{n} - \text{C}_4\text{H}_9)_3$                           | Polycyclobutylénamère-2                   | vraisemblablement érythrodiisotactique    | 1,06                                 | $\simeq 200^\circ \text{C}$ | Insoluble dans tous les solvants à temp. $150^\circ \text{C}$ |
| $\text{V}(\text{acétylacétonate})_3 - \text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$              | Polycyclobutylénamère-2                   | vraisemblablement érythrodisyndiotactique | 1,035                                | $\simeq 150^\circ \text{C}$ | Soluble dans la tétraline à $150^\circ \text{C}$              |
| $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$                                     | Polybutadiène                             | En prévalence 1,4 cis                     |                                      |                             |                                                               |
| $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$                                     | Polybutadiène                             | En prévalence 1,4 trans                   |                                      |                             |                                                               |
| Propriétés correspondantes à celle des polybutadiènes 1,4 mentionné dans la littérature |                                           |                                           |                                      |                             |                                                               |

Avec d'autres catalyseurs on a l'ouverture de cycle avec formation d'unités monomériques insaturées qui peuvent présenter une isomérisation de type géométrique. Même dans ce cas nous avons obtenu deux produits différents (selon le type de catalyseur utilisé), dont les propriétés correspondent à celles du polybutadiène 1,4-cis et respectivement 1,4-trans (79) (fig. 9).

Des polymères ditactiques ont été obtenus aussi à partir de certains monomères ayant une insaturation interne, qui n'homopolymérisent pas, mais qui peuvent copolymériser avec l'éthylène, en fournissant des polymères cristallins à structure érythro di-isotactique. Nous pouvons citer par ex., parmi ces monomères, le cis-butène-2 (37), le cyclopentène (38) et le cycloheptène (39), tandis que le trans-butène-2 et le cyclohexène ont un comportement différent et qu'ils ne donnent pas lieu à des copolymères cristallins.

Contrairement aux polymères ditactiques du propylène deutéré, les polymères ditactiques obtenus par copolymérisation alternée peuvent exister sous deux formes di-syndiotactiques. Il faut remarquer que la copolymérisation du cis-butène-2 est stéréospécifique seulement en présence de catalyseurs hétérogènes, du type de ceux qui sont employés pour la polymérisation des alpha-oléfinés à polymères isotactiques, tandis que la copolymérisation du cyclopentène et du cycloheptène est stéréospécifique même si l'on emploie des catalyseurs homogènes.

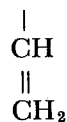
Récemment nous avons proposé une interprétation du mécanisme de réaction basée essentiellement sur des critères conformationnels (81).

### c) Polymères stéréoréguliers des dioléfinés conjugués

Les phénomènes de stéréoisomérisation dans le cas des dioléfinés, et en particulier pour les dioléfinés conjugués, sont plus complexes que ceux qui se présentent dans le cas des monomères mono-oléfiniques. En effet, outre que les phénomènes de stéréoisomérisation trouvés pour ces derniers (isomérisation due aux atomes de carbones asymétriques) il peut y avoir aussi, et parfois en même temps, des phénomènes d'isomérisation de type géométrique dépendant de la configuration cis ou trans des doubles liaisons qui restent dans les unités monomériques.

1) *Polymères du butadiène*

La dioléfine conjuguée la plus simple, le butadiène-1,3, peut donner lieu à deux types de polymères selon que la polymérisation ait lieu par rupture de la liaison vinylique (avec formation de polymères à enchaînement 1,2 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) ou bien par ouverture des deux doubles liaisons



conjuguées avec formation de polymères à enchaînement 1,4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ).

Dans le premier cas, on peut prévoir les mêmes phénomènes d'isomérisie que nous avons observés pour d'autres polymères vinyliques (par ex. polymères isotactiques et syndiotactiques et atactiques).

Dans le deuxième cas, il reste dans chaque unité monomérique une double liaison en position 2—3 qui peut prendre une configuration cis ou trans.

On pouvait donc prévoir à priori quatre types de polymères stéréoréguliers et précisément les polybutadiènes 1,4 trans, 1,4 cis, 1,2 isotactique, 1,2 syndiotactique.

Ces quatre stéréoisomères réguliers ont été préparés dans mon Institut, avec l'emploi de systèmes catalytiques stéréospécifiques différents (82, 83, 84, 85, 86); chacun de ces stéréoisomères a été préparé à un degré de pureté stérique très élevé (jusqu'au 98 %), comme cela a été relevé par l'examen IR (87). L'examen aux rayons X nous a permis non seulement d'établir la structure stérique de divers polymères mais aussi de déterminer la conformation des chaînes dans les cristaux; pour trois d'entre eux nous avons déterminé aussi en détail la structure réticulaire (88, 89, 90, 91, 21).

Dans la fig. 11 sont représentées les conformations des chaînes des quatre stéréoisomères.

Dans le tableau III sont indiquées des données physiques de ces polymères.

Comme nous l'avons remarqué, la stéréorégularité dans le cas des polymères du butadiène, n'est pas nécessairement liée à l'emploi de catalyseurs hétérogènes et en effet, tous les quatre stéréoisomères réguliers

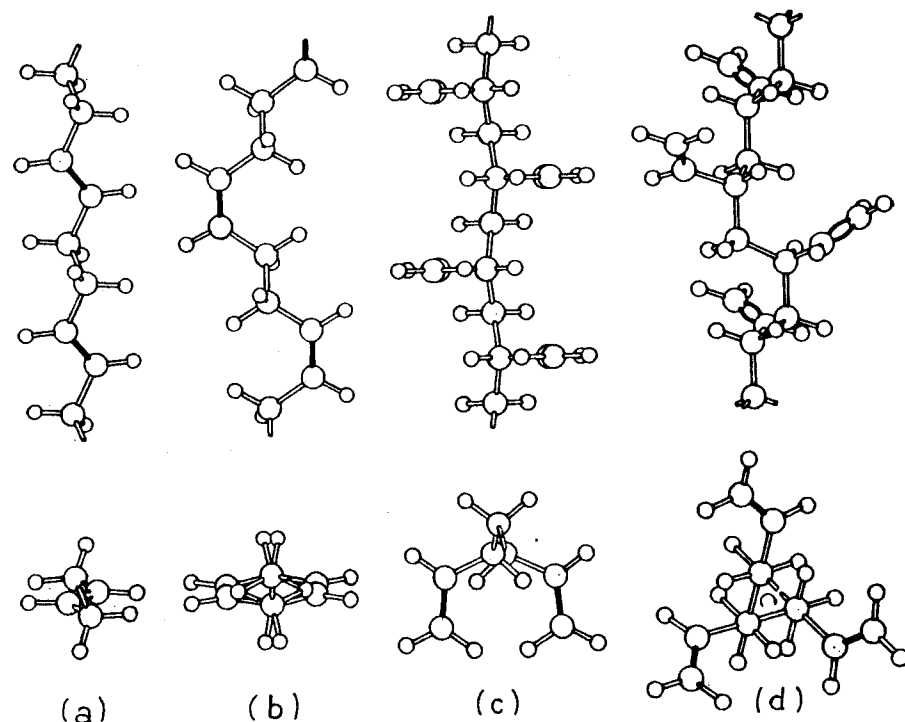


Fig. 11. Conformations des chaînes des 4 stéréoisomères cristallins du polybutadiène représentées en projection sur un plan parallèle et respectivement sur un plan normal à l'axe de la chaîne (a) 1,4 trans, (b) 1,4 cis, (c) 1,2 syndiotactique, (d) 1,2 isotactique.

TABLEAU III  
Quelques propriétés physiques des 4 polymères stéréoréguliers du butadiène

| Polymère<br>(analyse IR)              | Température<br>de fusion<br>°C | Période<br>d'identité<br>Å | Densité<br>g/ml |
|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------|
| 1,4 trans (99-100%)                   | (x)                            | 4,85<br>(forme I)          | 0,97            |
|                                       | 146                            | 4,65<br>(forme II)         | 0,93            |
| 1,4 cis (98-99%)                      | 2                              | 8,6                        | 1,01            |
| 1,2 isotactique<br>(99% unité 1,2)    | 126                            | 6,5                        | 0,96            |
| 1,2 syndiotactique<br>(99% unité 1,2) | 156                            | 5,14                       | 0,96            |

x Le polybutadiène 1,4-trans existe sous deux modifications cristallines: l'une (forme I) qui est stable au-dessous de 75°C; l'autre (forme II) qui est stable encre environ 75°C et la température de fusion du polymère

peuvent être obtenus à l'aide de catalyseurs homogènes; et dans le cas du polybutadiène-1,4 cis, la pureté stérique plus élevée est obtenue avec des catalyseurs homogènes (85, 86).

Parmi les quatre stéréoisomères du polybutadiène, l'isomère 1,4 cis présente un intérêt tout à fait particulier même du point de vue pratique. La préparation et l'étude de ses propriétés (92, 93) ont été examinées par de nombreux chercheurs.

## 2) Polymères de l'isoprène

Les deux isomères géométriques du polyisoprène étaient déjà connus dans la nature: le caoutchouc naturel, polymère 1,4 cis, la guttapercha et la balata, polymère 1,4 trans.

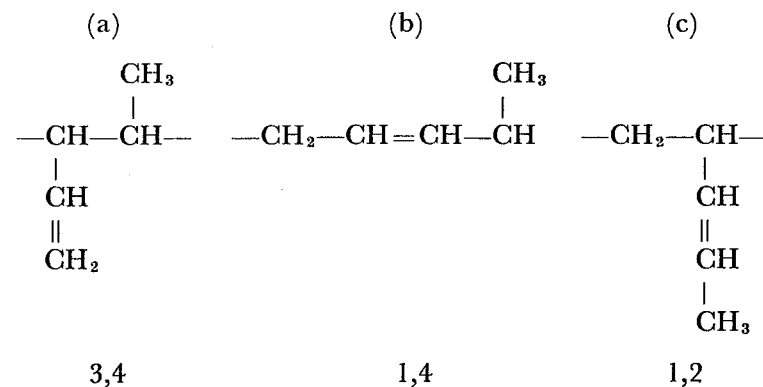
Ces deux polymères ont été synthétisés par polymérisation stéréospécifique. Le polymère 1,4 cis a été obtenu aux Etats Unis pour la première fois par les chercheurs de la Goodrich (94) et le polymère 1,4 trans a été obtenu dans mon Institut au début de 1955 (95).

Les autres stéréoisomères à enchaînement 1,2 ou 3,4 n'ont pas encore été préparés avec une pureté stérique telle qu'ils soient cristallins. En effet le seul polymère connu à enchaînement 3,4, obtenu avec les mêmes catalyseurs qui fournissent le polybutadiène 1,2 syndiotactique, est amorphe.

## 3) Polymères du pentadiène-1,3

Contrairement aux polymères du butadiène, les polymères stéréoréguliers du pentadiène 1,3, obtenus jusqu'ici, contiennent dans l'unité monomérique au-moins un atome de carbone asymétrique.

En outre on peut prévoir pour certains d'entre eux des isomères géométriques dus à la présence de doubles liaisons internes qui peuvent avoir configuration cis ou trans, de façon que tous les polymères montrent deux types d'isomérisie stérique et précisément les polymères à enchaînement 3,4 montrent deux centres d'isomérisie de type optique, puisqu'ils contiennent deux atomes de carbone asymétrique; tous les autres montrent un centre d'isomérisie optique et un centre d'isomérisie géométrique (unité 1,2 et 1,4).



Si l'on suppose que seuls les polymères qui présentent une stéréorégularité par rapport aux deux centres possibles (c'est à dire polymères ditactiques) soient cristallins, on peut prévoir 11 polymères cristallins du pentadiène.

### a) polymères à enchaînement 3,4:

- 1) érythro di isotactique
- 2) thréo di isotactique
- 3) syndiotactique

### b) polymères à enchaînement 1,2:

- 4 et 5) polymères isotactiques ayant respectivement une double liaison cis ou trans dans la chaîne latérale
- 6 et 7) polymères syndiotactiques, ayant respectivement une double liaison cis et trans dans la chaîne latérale

### c) polymères à enchaînement 1,4:

- 8 et 9) 1,4 cis respectivement isotactique et syndiotactique
- 10 et 11) 1,4 trans respectivement iso et syndiotactique.

Les seuls trois polymères connus jusqu'à présent, qui ont été obtenus dans mon Institut, sont le trans-iso-tactique (96), le cis-isotactique (97) et le cis-syndio-tactique (98).

Dans le tableau IV sont indiquées quelques propriétés physiques de ces isomères. Dans les fig. 12 et 13 sont reproduites les conformations des chaînes des cristaux de deux d'entre eux.

TABLEAU IV

Quelques propriétés physiques des 3 polymères isomères stéréoréguliers obtenus à partir du polypentadiène 1.3

| Polymère               | Analyse IR | Période d'identité Å | Température de fusion C | Densité g ml |
|------------------------|------------|----------------------|-------------------------|--------------|
| 1,4 trans isotactique  | 98-99%     | 4,85                 | 96                      | 0,98         |
| 1,4 cis isotactique    | 85%        | 8,1                  | 44                      | 0,97         |
| 1,4 cis syndiotactique | 90%        | 8,5                  | 53                      | 1,01         |

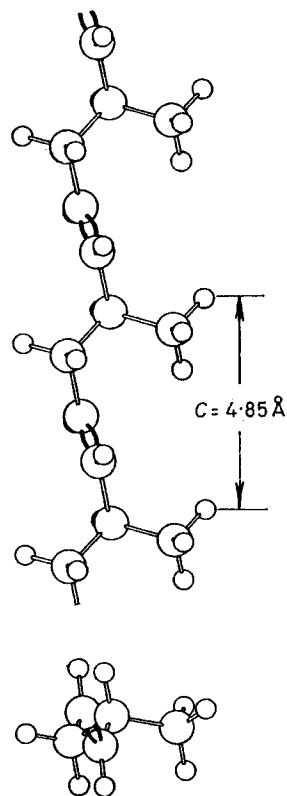


Fig. 12. Projection sur un plan parallèle et respectivement sur un plan normal à l'axe de la chaîne des macromolécules du trans-1,4-poly-(1-méthylbuta-1,3-diène) isotactique à l'état cristallin.

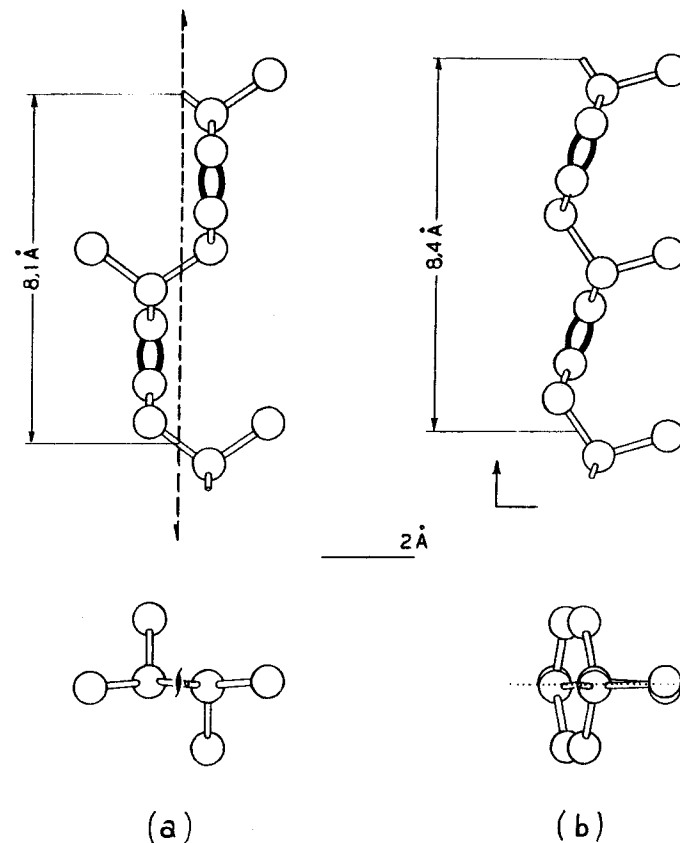


Fig. 13. Projection sur un plan parallèle et respectivement sur un plan normal à l'axe de la chaîne des macromolécules du 1,4 cis-polypentadiène isotactique (a) et du 1,4 cis-polypentadiène syndiotactique.

Comme on pouvait le prévoir, les meilleures propriétés élastiques des produits vulcanisés s'observent pour les polymères 1,4 cis, étant donné que leur température de fusion est très peu supérieure à celle du caoutchouc naturel.

### III. Stéréospécificité dans les polymérisations de monomères non hydrocarbures

Contrairement aux polymérisations des hydrocarbures insaturés, en particulier les alpha-oléfines, la polymérisation des monomères contenant des groupes fonctionnels à l'aide de catalyseurs à base de composés organométalliques, a été étudiée assez tard.



Cela est dû au fait que les groupes fonctionnels contenus dans ces monomères peuvent réagir avec les catalyseurs organométalliques selon des réactions bien connues dans le domaine de la chimie organique classique, comme la réaction de Grignard, l'addition de Michael ou la rupture de la liaison étherée.

On se doutait, au début, que ces réactions auraient pu donner lieu soit à une dé-activation de l'agent catalytique, soit à une altération totale ou partielle des monomères.

En 1956 nous avons démontré pour la première fois pour le cas du nitrile acrylique (99), que si l'on choisissait convenablement le composé du métal de transition et le composé organométallique qui forment le complexe catalytique, il était possible de provoquer la polymérisation anionique coordonnée même de ces monomères en empêchant ou en retardant entre-temps les réactions secondaires entre le monomère et le catalyseur.

Par la suite nous avons constaté qu'il était possible d'effectuer des polymérisations stéréospécifiques de monomères non hydrocarbures même avec des composés organométalliques purs, autres que ceux du type Ziegler, ou même avec des composés ne contenant pas de liaisons métal-carbone. Les recherches sur ces monomères ont été conduites selon deux voies parallèles: la polymérisation cationique coordonnée stéréospécifique et respectivement anionique coordonnée stéréospécifique (voir tableaux V et VI).

TABLEAU V

Monomères non hydrocarbures polymérisés de façon stéréospécifique par catalyse anionique coordonnée en phase homogène

| Monomère                    | Catalyseur typique                                                      | Type de stéréosp. dans la polyméris. |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Vinylpyridines              | Mg (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) Br                                  | isotactique                          |
| Acrylonitrile               | Cr(Acac <sub>3</sub> ) + ZnC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | syndiotactique                       |
| Acrylonitriles alpha subst. | Mg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                         |                                      |
| Sorbates                    | Li-butyl                                                                | érythro-di-iso-trans-tactique        |
| Acrylates                   | Mg-amides                                                               | isotactique                          |
| Aldéhydes aliphatique       | Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>                         | isotactique                          |

TABLEAU VI

Monomères non hydrocarbures polymérisés de façon stéréospécifique par catalyse cationique coordonnée en phase homogène

| Monomère                           | Catalyseur typique                                  | Type de stéréosp. dans la polyméris. |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Vinylalcoyléther                   | Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) Cl <sub>2</sub> | isotactique                          |
| trans-alkenylalcoyl-éther          | "                                                   | thréo-di-isotactique                 |
| cis-béta-chlorovinyl-alcoyléther   | "                                                   | érythro-di-isotactique               |
| trans-béta-chlorovinyl-alcoyléther | "                                                   | thréo-di-isotactique                 |
| o-méthoxystyrène                   | "                                                   | isotactique                          |
| N-vinylcarbazole                   | "                                                   |                                      |
| N-vinyldiphenylamine               | "                                                   |                                      |
| benzofuranne                       | AlCl <sub>3</sub>                                   |                                      |

Les polymérisations cationiques coordonnées que nous avons effectuées en présence de catalyseurs du type acide de Lewis (à base de composés organométalliques ou bien de catalyseurs de la classe Friedel-Crafts) se sont développées principalement pour les classes suivantes de monomères: alcoylvinyléthers (100, 101), alkenylalcoyléthers (77), alcoxystyrènes (102) vinylcarbazole (103), bétachlorovinyléthers (78).

La polymérisation de l'isobutylvinyléther à des polymères cristallins avait déjà été effectuée par C. Schildknecht en 1949 (52); après nos travaux il a été possible d'attribuer leur cristallinité à une structure isotactique (100).

Avec les polymérisations anioniques coordonnées qui sont généralement effectuées en présence de catalyseurs du type basique (composés organométalliques ou métalamidique, alcoolates) nous avons étudié principalement les polymérisations stéréospécifiques des classes suivantes de monomères: homologues supérieurs de l'acrylonitrile (104, 105) vinylpyridine (106), sorbates (107), acrylates (108) et aldéhydes aliphatiques (109, 110).

Contrairement au cas de la polymérisation des alpha-oléfines, qui nécessitent l'emploi d'un catalyseur contenant un support cristallin pour donner lieu aux polymères isotactiques, la polymérisation des monomères non hydrocarbures contenant des groupes fonctionnels ayant des doublets d'électrons libres (par ex. oxygène étheré, carbonyle ou carboxylique, azote aminique, amidique ou nitrilique), peut avoir lieu d'une façon stéréospécifique même sans la présence d'un support de ce type,

c'est-à-dire que ces polymérisations peuvent avoir lieu dans un milieu homogène. La stéréospécificité qui, même dans ces cas, est liée à une orientation et à une présentation constante des unités monomériques par rapport à la chaîne en croissance et par rapport à l'agent catalytique au moment de la polymérisation, est due dans ces cas à la coordination des doublets d'électrons du monomère au métal de l'agent catalytique à travers une liaison dative (48, 111). Puisque même la double liaison oléfinique est nécessairement liée au centre actif, ces monomères sont ainsi doublement liés au complexe formé par l'agent catalytique et le groupe terminal de la chaîne en croissance; cela rend possible une orientation stérique déterminée.

De la même façon, même les dioléfines, qui contiennent deux groupes oléfiniques liés au complexe catalytique, et certaines alpha-oléfines aromatiques dans lesquelles le deuxième point d'attache est fourni par le groupe aromatique lié à un catalyseur contenant un atome très électro-négatif ayant un rayon très petit (lithium) (112), peuvent être polymérisées d'une façon stéréospécifique même dans un milieu homogène.

La coordination du monomère à l'agent catalytique, qui est l'étape indispensable qui précède toutes les polymérisations stéréospécifiques, soit en milieu homogène, soit en phase hétérogène, a été mise en évidence en particulier dans le cas de la polymérisation stéréospécifique de la 2-vinylpyridine en présence de composés organométalliques du magnésium (113). En effet, la présence de bases de Lewis dans la polymérisation de ce monomère influence d'une façon déterminante le déroulement de ces polymérisations. En effet des composés ayant une basicité supérieure à celle de la vinylpyridine même (par ex. la pyridine) donnent lieu à des complexes de coordination stables avec le catalyseur en empêchant ainsi la coordination du monomère: de cette façon non seulement l'activité catalytique en est très réduite, mais la stéréospécificité disparaît et le polymère que l'on obtient est atactique. Les composés qui ont une basicité inférieure à celle du monomère (éthers aliphatiques) entrent seulement en concurrence avec le monomère en ce qui concerne l'association au catalyseur: il en résulte donc non pas la disparition, mais seulement une réduction de la réactivité du catalyseur et du degré de stéréospécificité de la réaction.

#### IV. Synthèse asymétrique de hauts polymères et interprétation de la polymérisation stéréospécifique

La synthèse asymétrique de hauts polymères optiquement actifs en partant de monomères qui ne présentent pas de centres d'asymétrie de type optique, représente un cas particulier plus avancé des polymérisations stéréospécifiques isotactiques. Dans les polymérisations normales stéréospécifiques isotactiques, la succession des unités monomériques ayant une configuration donnée, a lieu pour chaque macromolécule de façon à ce que dans les polymères bruts il y ait des macromolécules énantiomorphes en proportions égales; dans le cas, au contraire, de la synthèse asymétrique l'un des deux isomères énantiomorphes de l'unité monomérique est contenu dans une proportion plus élevée.

Il faut tenir compte du fait que les hauts polymères isotactiques des alpha-oléfines ou d'autres monomères vinyliques simples ne peuvent pas présenter d'activité optique appréciable puisqu'un polymère isotactique idéal de longueur infinie ne contient pas d'atomes de carbone asymétriques et puisque dans les polymères isotactiques de longueur finie l'activité optique due à la différence des groupes terminaux ne peut être observée que dans le cas des oligomères, et qu'elle diminue lorsque le poids moléculaire augmente. Cela est dû au fait que chaque atome de carbone asymétrique ne doit pas son asymétrie à des différences chimiques entre les groupes voisins qui lui sont liés, mais à la différence de la longueur des segments de chaîne qui lui sont liés (114).<sup>1</sup>

En effet dans le cas de polymères vinyliques, c'est seulement si l'on part de monomères ayant un atome de carbone asymétrique, qu'il est possible d'obtenir par polymérisation des polymères optiquement actifs (115, 116, 117).

Mais, il nous a été aussi possible d'obtenir des polymères optiquement actifs, à partir de monomères qui ne contiennent pas de centres d'asymétrie optique. La chose est possible si, pendant la polymérisation même,

<sup>1</sup> Les chaînes isotactiques de longueur finie contiennent des atomes de C asymétriques mais chacun d'eux est neutralisé par un autre à une distance égale du centre de la chaîne principale:  $\text{CH}_3\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_2$ . Le polypropylène complètement isotactique est un cas particulier de



méso-configuration et il doit donc être optiquement inactif.

il se forme des unités monomériques contenant des centres asymétriques. L'asymétrie de ces nouveaux centres est due à des différences de constitution chimique entre les groupes voisins liés aux atomes de carbone considérée (118, 119, 120, 121).

Ce résultat a été obtenu par des processus de polymérisation stéréospécifique lorsque l'on opère sous des conditions telles qu'il se détermine une induction asymétrique qui favorise la formation de l'une des deux structures énantiomorphes de l'unité monomérique.

Les méthodes qui nous ont permis de réaliser la synthèse asymétrique des polymères de dioléfinés substitués et de certains composés hétérocycliques non saturés, sont de deux types. Une première méthode se base sur l'emploi de catalyseurs normaux stéréospécifiques dans lesquels au moins un groupe lié au composé organométallique, utilisé pour la préparation du catalyseur (et qui se retrouve comme groupe terminal des macromolécules) est optiquement actif (118). Dans ce cas l'induction asymétrique est probablement due à la configuration particulière du groupe terminal de la chaîne en croissance liée au catalyseur. Une deuxième méthode est basée sur l'emploi des catalyseurs stéréospécifiques normaux, préparés sans l'emploi d'alcoyles optiquement actifs, mais complexés avec une base de Lewis optiquement active, comme par ex. la bêta-phénylalanine (119); ou bien on peut employer un composé optiquement actif d'un métal de transition (121) (tableau VII).

Dans le premier cas l'activité optique diminue au fur et à mesure que la polymérisation procède, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir vu que chaque inversion possible de configuration a un effet qui n'est pas limité à une seule unité monomérique, mais qui tend à se maintenir même pour les unités successives.

Dans le deuxième cas, au contraire, l'induction est due à l'asymétrie du contre-ion optiquement actif (122), qui maintient sa structure stérique même si le rendement optique de la polymérisation asymétrique est faible.

Ces résultats peuvent être étendus à l'interprétation de la catalyse stéréospécifique des monomères vinyliques. Ils feraient prévoir une stéréospécificité plus élevée dans le cas de l'emploi de catalyseurs dont les centres actifs sont par eux-mêmes asymétriques, plutôt que dans le cas de l'emploi de catalyseurs symétriques dans lesquels la stéréospécificité est

TABLEAU VII. Synthèse asymétrique des polymères

| Monomère             | Catalyseur                                                                             | Structure du polymère         | $[\alpha]_D$ |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|
| Méthylsorbate        | (S) isoamyllithium                                                                     | érythro-di-iso-trans-tactique | - 7,6        |
| Butylsorbate         | Butyllithium - (-)MEE(·)                                                               | érythro-di-iso-trans-tactique | + 8,4        |
| Benzofuranne         | $\text{AlCl}_3 - (+)\text{PHE}^{(22)}$                                                 | non déterminée                | + 69         |
| trans-pentadiène-1,3 | $(-)\text{Al}(\text{iC}_3\text{H}_7)_3 + \text{VCl}_3$                                 | iso-trans-tactique            | - 1,05       |
| trans-pentadiène-1,3 | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - (-)\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4^{(121)}$ | iso-trans-tactique            | - 22         |

(·) MEE = Mentyléthyléther

(·) PHE =  $\beta$  - Phénylalanine

(···)  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$  = titanétranentholate

due à l'induction asymétrique créée par la configuration prise par la dernière unité polymérisée.

En effet, déjà avant la découverte de la synthèse asymétrique de hauts polymères, nous avons attribué (123) la stéréospécificité de quelques catalyseurs hétérogènes, préparés par réaction avec des halogénures solides de titane, au fait que les centres actifs contiennent des atomes superficiels d'un métal de transition ayant un nombre de coordination égal à 6. Et il est bien connu que, dans ce cas, si au moins deux groupes coordonnés ont une nature chimique différente de celle des autres, des structures énantiomorphes de ces complexes sont possibles.

La stéréospécificité élevée de ces catalyseurs est probablement due au fait que le complexe initial conserve son asymétrie même lorsqu'il est lié à la chaîne en croissance.

Un aspect intéressant de la polymérisation asymétrique du benzofurane est constitué par un effet autocatalytique observé au début de la réaction. On a remarqué en effet que l'activité optique des polymères augmente au fur et à mesure que la polymérisation se développe (124). (tab. 8).

TABLEAU VIII

Effet autocatalytique dans la polymérisation asymétrique de benzofurane en présence de  $\text{AlCl}_3$  - (+) phénylalanine

| épreuve | $W^a)$ | $[\alpha]$ | $1W[\alpha]/1$ | $W^b)$ |
|---------|--------|------------|----------------|--------|
| A       | 1.48   | 31.0       |                |        |
|         | 2.39   | 46.7       |                | 75     |
|         | 2.72   | 52.7       |                | 88     |
| B       | 1.22   | 50.2       |                | 86     |
|         | 4.60   | 76.3       |                |        |
| C       | 0.68   | 51.5       |                | 77     |
|         | 2.30   | 69.3       |                |        |

a)  $W$  g polymère/mole phénylalanine

b)  $1W(a)/1W$  - activité optique du polymère formé entre deux prélèvements successifs.

Pour rendre plus compréhensible ce phénomène nous avons effectué des essais de polymérisation en présence de polybenzofurane optiquement actif préparé au préalable.

Bien que le signe de l'activité optique corresponde toujours à celui de la  $\beta$ -phénylalanine complexée au contre-ion, la présence du polymère préformé, ou bien ajouté au système catalytique au début de la polymérisation, provoque une augmentation de l'activité optique du polymère qui

se forme successivement. Il est bien compréhensible que cette constatation peut présenter un intérêt qui va bien au-delà de celui concernant l'interprétation de la polymérisation stéréospécifique en soi. Elle peut en effet suggérer des modèles pour caractériser certains processus biologiques, dans lesquels la formation de molécules et de groupes asymétriques d'un type donné est liée à la présence de macromolécules préexistantes, optiquement actives.

- 1) H. Staudinger, *Die hochmolekularen Organischen Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin 1932.
- 2) A. A. Morton, E. E. Magat, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 950 (1947).
- 3) G. R. Levi, G. Natta, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **2**, 1 (1925);  
G. Natta, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **2**, 495 (1925);  
G. Natta, A. Rejna, *Acc. Naz. Lincei* (6) **4**, 48 (1926);  
G. Natta, *Nuovo Cimento* **3**, 114 (1926);  
G. Natta, E. Casazza, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **5**, 803 (1927);  
G. Natta, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **5**, 1003 (1927);  
G. Natta, *Gazz. Chim. It.* **58**, 344 (1928);  
G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. It.*, **58**, 472 (1928);  
G. Natta, M. Strada, *Gazz. Chim. It.*, **58**, 419 (1928);  
G. Natta, *Gazz. Chim. It.*, **58**, 619 (1928);  
G. Natta, *Gazz. Chim. It.*, **58**, 870 (1928);  
G. Natta, M. Strada, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **7**, 1024 (1928);  
G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. It.*, **58**, 597 (1928);  
G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. It.*, **59**, 280 (1929);  
G. Natta, L. Passerini, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **9**, 557 (1929);  
G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. It.*, **59**, 129 (1929);  
G. Bruni, G. Natta, *Rcc. Trav. Chim. Pays Bas*, **48**, 860 (1929);  
G. Natta, L. Passerini, *Gazz. Chim. It.*, **59**, 620 (1929);  
G. Natta, *Atti III Congr. Naz. Chim. Pura e Appl.*, Firenze 347 (1929);  
G. Natta, L. Passerini, *Atti III Congr. Naz. Chim. Pura e Appl.*, Firenze 365 (1929);  
G. Natta, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **11**, 679 (1930);  
G. Natta, A. Nasini, *Nature* **125**, 457 (1930);  
G. Natta, *Nature* **126**, 97 (1930);  
G. Natta, *Nature* **127**, 235 (1931);  
G. Natta, *Nature* **127**, 129 (1931).
- 4) G. Natta, M. Baccaredda, R. Rigamonti, *Gazz. Chim. It.*, **65**, 182 (1935);  
G. Natta, M. Baccaredda, R. Rigamonti, *Monatshefte f. Chemie* **66**, 64 (1935);  
G. Natta, M. Baccaredda, R. Rigamonti, *Sitzunger Akad. Wissenschaften*, **144**, 196 (1935) (Wien);  
G. Natta, M. Baccaredda, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **23**, 444 (1936);  
G. Natta, R. Rigamonti, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (6) **24**, 381 (1936).
- 5) G. Natta, *Giorn. Chim. Ind. ed. Appl.* **12**, 13 (1930);  
G. Natta, *Oesterr. Chemiker Ztg.* **40**, 162 (1937);  
G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, I. Pasquon, *Chimica e Industria* **35**, 705 (1953).

- 6) G. Natta, M. Strada, *Giorn. Chim. Ind. ed. Appl.* 12, 169 (1930);  
G. Natta, M. Strada, *Giorn. Chim. Ind. ed. Appl.* 13, 317 (1931);  
G. Natta, R. Rigamonti, *Giorn. Chim. Ind. ed. Appl.* 14, 217 (1932).
- 7) G. Natta, *Chimica e Industria* 24, 43 (1942);  
G. Natta, G. F. Mattei, *Chimica e Industria* 24, 271 (1942);  
G. Natta, G. Negri, *Dechema-Monographien Bd.* 21, 258 (1952).
- 8) G. Natta, P. Pino, R. Ercoli, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4496 (1952).
- 9) G. Natta, E. Mantica, *Gazz. Chim. It.*, 81, 164 (1951).
- 10) K. Ziegler, *Angew. Chemie*, 64, 323 (1952).
- 11) G. Natta, P. Pino, M. Farina, *Suppl. Ricerca Sci.* 25, 120 (1955).
- 12) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chemie*, 67, 541 (1955).
- 13) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, brevet anglais, 810,023; brevets U.S.A. 3,112,300;  
3,112,301 (priorité italienne, le 8 Juin 1954).
- 14) G. Natta, *Atti Acc. Naz. Lincei, Mem.* 4 (8) 61 (1955);  
*J. Polymer Sci.*, 16, 143 (1955).  
G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955);  
G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chimica e Industria*, 37, 927 (1955).
- 15) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. Chim. It.* 87, 528 (1957).
- 16) G. Natta, P. Corradini, *Atti Acc. Naz. Lincei, Mem.* 4 (8) 73 (1955).
- 17) G. Natta, P. Corradini, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 18, 19 (1955).
- 18) G. Natta, R. Rigamonti, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 24 (6), 381 (1936), page 387.
- 19) G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959).
- 20) G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8) 20 560 (1956).
- 21) G. Natta, P. Corradini, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 19, 229 (1955);  
*J. Polymer Sci.*, 20, 251 (1956);  
G. Natta, L. Porri, brevet belge 549,544.
- 22) M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, *J. Polymer Sci.* 56, 153 (1962).
- 23) L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 37, 205-282 (1951).
- 24) C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. A* 180, 67 (1942).
- 25) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, brevet italien 526,101; brevet anglais 828,791.
- 26) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, L. Porri, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 24 (8) 121 121 (1958).
- 27) G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15, (10) 9 (1960).
- 28) P. Corradini, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 632 (1960).
- 29) G. Perego, I. W. Bassi, *Makromol. Chemie*, 61, 198 (1963).
- 30) I. W. Bassi, communication privée.
- 31) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15 (10) 68 (1960).
- 32) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15 (10) 52 (1960).
- 33) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 23 (8) 363 (1957).
- 34) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Nuovo Cimento, Suppl.* 15 (10) 83 (1960).
- 35) I. W. Bassi, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 29, 193 (1960).
- 36) G. Dall'Asta, I. W. Bassi, *Chimica e Industria*, 43, 999 (1961).
- 37) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3343 (1961);  
G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, F. Ciampelli, *Kolloid-Zeitschr.* 182, 50 (1962);  
P. Corradini, P. Ganis, *Makromol. Chemie* 62, 97 (1963).
- 38) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, A. Zambelli, *Makromol. Chemie*, 54, 95 (1962).
- 39) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Chimica e Industria*, 44, 1212 (1962).
- 40) G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5511 (1960).
- 41) G. Natta, G. Mazzanti, G. F. Pregaglia, G. Pozzi, *J. Polymer Sci.* 58, 1201 (1962).
- 42) D. Sianesi, G. Pajaro, F. Danusso, *Chimica e Industria*, 41, 1176 (1959);  
G. Natta, *Makromol. Chemie*, 35, 93 (1960).
- 43) G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, *Makromol. Chemie*, 53, 52 (1962).
- 44) G. Natta, *J. Polymer Sci.*, 34, 531 (1959).  
G. Natta, I. Pasquon, *Advances in Catalysis*, Vol. XI, 1 (1959) Academic Press Inc. New York.
- 45) G. Natta, *Angew. Chemie*, 68, 393 (1956); *Chimica e Industria* 38, 751 (1956).
- 46) G. Natta, *La Ricerca Sci. Suppl.*, 28 (1958).
- 47) G. Natta, *Experientia Suppl.* VII, 21 (1957); *Materie Plastiche*, 21, 3 (1958).
- 48) G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).
- 49) D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2748 (1959).
- 50) D. J. Cram, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1249 (1963).
- 51) M. Szwarc, *Chem. Ind.* 1589 (1958);  
G. E. Ham, *J. Polymer Sci.* 40, 569 (1959); 46, 475 (1960).
- 52) C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, A. O. Zoss, *Ind. Eng. Chem.* 40, 2104 (1948).
- 53) G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Stoppa, *Makromol. Chemie en cours de publication*. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Makromol. Chemie, en cours de publication*.
- 54) G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 26 (8) 155 (1959).
- 55) G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, *J. Polymer Sci.* 51, 399 (1961).
- 56) G. Allegra, *Nuovo Cimento* (10) 23, 502 (1962).
- 57) G. Natta, *Actes II Congrès Int. Paris, 1960*, page 39 (1961);  
*Chimica e Industria* 42, 1207 (1960).
- 58) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961).
- 59) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, L. Porri, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 24 (8) 121 (1958).
- 60) G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Peraldo, *Chimica e Industria*, 38, 124 (1956).
- 61) G. Natta, G. Pajaro, I. Pasquon, V. Stellacci, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 24, 479 (1958).
- 62) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chimica e Industria*, 39, 1032 (1957).
- 63) G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makromol. Chemie* 30, 238 (1959);  
F. Danusso, *Chimica e Industria* 44, 611 (1962).
- 64) G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Angew. Chem.* 69, 213 (1957).
- 65) G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, F. Scalari, *Chimica e Industria* 40, 103 (1958).
- 66) G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Chimica e Industria* 40, 97 (1958).
- 67) G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, G. Pajaro, *Chimica e Industria*, 40, 267 (1958).
- 68) G. Natta, I. Pasquon, *Advances in Catalysis*, vol. XI, 1 (1959), Academic Press Inc. New York.
- 69) G. Natta, I. Pasquon, *Volume Corso Estivo Chimica Macromolecole, Varenna*, page 75, 1961.
- 70) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1488 (1962).
- 71) G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 28, 539 (1960).

- 72) G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Fiumani, J. Polymer Sci., *51*, 411 (1961).
- 73) G. Natta, Rubber and Plastics Age, *38*, 495 (1957);  
G. Natta, G. Crespi, Rubber Age, *87*, 459 (1960);  
G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzone, Kautschuk und Gummi, *14*, 54WT (1961);  
G. Natta, G. Crespi, E. Di Giulio, G. Ballini, M. Bruzzone, Rubber and Plastics Age *42*, 53 (1961).
- 74) G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, P. Scaglione, Rubber Age *89*, 636 (1961);  
G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, Proceedings IV Rubber Tech. Conf. London, May 1962.  
G. Crespi, E. Di Giulio, Revue Gen. du Caoutchouc *40*, 99 (1963);  
G. Natta, G. Crespi, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, Chimica e Industria *45*, 651 (1963).
- 75) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) *25*, 424 (1958).
- 76) M. Peraldo, M. Farina, Chimica e Industria, *42*, 1349 (1960).
- 77) G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, G. Bressan, Makromol. Chemie, *55*, 139 (1962).
- 78) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, P. Corradini, G. Bressan, P. Ganis, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) *28*, 442 (1960).
- 79) G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, Makromol. Chemie, *56*, 224 (1962).
- 80) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, Makromol. Chemie, *69*, 163 (1963).
- 81) G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Makromol. Chemie, *61*, 178 (1963).
- 82) G. Natta, L. Porri, P. Corradini, D. Morero, Chimica e Industria *40*, 362 (1958);  
G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, Chimica e Industria *41*, 116 (1959);  
G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, Rend. Acc. Naz. Lincei, *31*, 189 (1961);  
G. Natta, L. Porri, L. Fiore, Gazz. Chim. It. *89*, 761 (1959).
- 83) G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, Chimica e Industria *41*, 526 (1959).
- 84) G. Natta, L. Porri, G. Zanini, A. Palvarini, Chimica e Industria, *41*, 1163 (1959).
- 85) G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, Chimica e Industria *41*, 398 (1959).
- 86) G. Natta, Rubber and Plastics Age *38*, 495 (1957); Chimica e Industria *39*, 653 (1957);  
G. Natta, Revue Gen. du Caoutchouc, *40*, 785 (1963).
- 87) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chimica e Industria *41*, 758 (1959).
- 88) G. Natta, P. Corradini, L. Porri, Rend. Acc. Naz. Lincei *20*, 728 (1956).
- 89) G. Natta, P. Corradini, Angew. Chemie, *68*, 615 (1956).
- 90) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) *23*, 363 (1957).
- 91) G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cimento, Suppl. *15* (10) 122 (1960).
- 92) voir par ex. brevet belge 551,851 (1956); Phillips Co. USA;  
brevet belges 573,680 (1958) et 575,507 (1959) Montecatini S. p. A.  
Milano (Italie).
- 93) G. Natta, G. Crespi, G. Guzzetta, S. Leghissa, F. Sabbioni, Rubber Plastics Age *42*, 402 (1961);  
G. Crespi, U. Flisi, Makromol. Chemie *60*, 191 (1963).
- 94) S. E. Horne et al., Ind. Eng./Chem. *48*, 784 (1956).
- 95) G. Natta, L. Porri, G. Mazzanti, brevet belge 545,952 (priorité italienne, Mars 1955).
- 96) G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli, Rend. Acc. Naz. Lincei *29*, 257 (1960);  
G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli, J. Polymer Sci., *51*, 463 (1961).
- 97) G. Natta, L. Pozzi, G. Stoppa, G. Allegra, F. Ciampelli, J. Polymer Sci. Vol. I, Part B, *67* (1963).
- 98) G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, G. Allegra, Makrol. Chem. *51*, 229 (1962).
- 99) G. Natta, G. Dall'Asta, Brevet Italien 570,434 (1956).
- 100) G. Natta, I. W. Bassi, P. Corradini, Makromol. Chemie, *18-19*, 455 (1955).
- 101) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Angew. Chem. *71*, 205 (1959).
- 102) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, A. Casale, Makromol. Chemie *58*, 217 (1962).
- 103) G. Natta, G. Mazzanti, G. Dall'Asta, A. Casale, brevet italien 652,763 (2/8/1960).
- 104) G. Natta, G. Mazzanti, G. Dall'Asta, brevet italien 643,282 (14/12/1960).
- 105) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, brevet italien 648,564 (7/3/1961).
- 106) G. Natta, G. Mazzanti, G. Dall'Asta, P. Longi, Makromol. Chemie *37*, 160 (1960).
- 107) G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Peraldo, M. Donati, P. Ganis, Chimica e Industria *42*, 1360 (1960).
- 108) G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, Chimica e Industria *42*, 457 (1960).
- 109) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. *28*, 8 (1960).
- 110) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) *28*, 284 (1960);  
G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, I. W. Bassi, Makromol. Chemie *37*, 156 (1960);  
G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, J. Polymer Sci. *51*, 505 (1961).
- 111) I. W. Bassi, G. Dall'Asta, U. Campigli, E. Strepparola, Makromol. Chemie *60*, 202 (1963).
- 112) D. Braun, W. Betz, W. Kern, Makromol. Chemie, *28*, 66 (1958).
- 113) G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta, F. Bernardini, J. Polymer Sci. *51*, 487 (1961).
- 114) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Gazz. Chim. It. *87*, 528 (1957).
- 115) P. Pino, G. P. Lorenzi, L. Lardicci, Chimica e Industria *42*, 711 (1960).
- 116) P. Pino, G. P. Lorenzi, J. Am. Chem. Soc. *82*, 4745 (1960).
- 117) W. J. Baileg, E. T. Yates, J. Org. Chem. *25*, 1800 (1960).
- 118) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, M. Donati, Chimica e Industria, *42*, 1363 (1960);  
G. Natta, M. Farina, M. Donati, Makromol. Chemie, *43*, 251 (1961).
- 119) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, Chimica e Industria *43*, 161 (1961);  
Makromol. Chemie, *43*, 68 (1961).
- 120) G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, Chimica e Industria *43*, 529 (1961).
- 121) G. Natta, L. Porri, S. Valente, Makromol. Chemie *67*, 225 (1963).
- 122) M. Farina, G. Bressan, Makromol. Chemie, *61*, 79 (1963).
- 123) G. Natta, La Ricerca Sci. Suppl. *28* (1958).
- 124) G. Natta, G. Bressan, M. Farina, Rend. Acc. Naz. Lincei, en cours de publication;  
M. Farina, G. Natta, G. Bressan, Communication présentée au Symposium sur la Chimie Macromoléculaire de la IUPAC, Paris, Juin-Juillet 1963.