

299

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

GIULIO NATTA

Istituto di chimica industriale, Politecnico, Milano (Italia)

Cadre lumineux et projection d'un film
représentant schématiquement le mécanisme
catalytique de polymérisation stéréospécifique
du propylène

(Contribution présentée au Palais de la Science
de l'Exposition Universelle de Bruxelles)

ROMA - 1958

Les études effectuées par l'Auteur et ses collaborateurs au cours des 5 dernières années ont permis d'obtenir pour la première fois des molécules géantes (polymères) à partir de molécules petites (monomères) correspondant à des modèles architectoniques différents, selon des ordres établis au préalable.

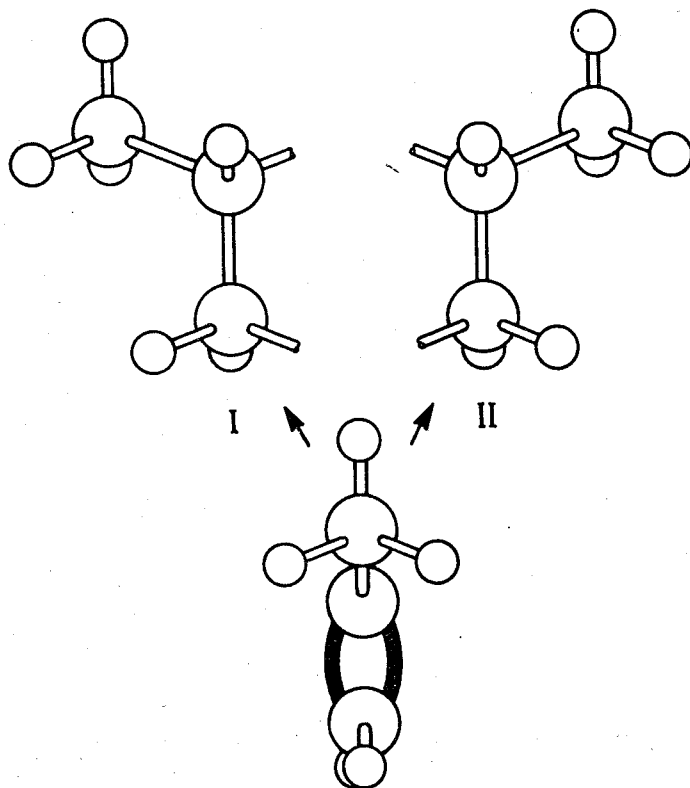
Avant ces découvertes on connaissait des molécules géantes naturelles (cellulose, amidon, soie, laine, caoutchouc naturel) correspondant à la répétition régulière de modèles structuraux déterminés, qui ont eu une importance considérable pour l'homme dès la préhistoire comme aliments et matériaux de construction.

L'homme n'était pas parvenu à produire par synthèse des molécules géantes à structure ordonnée établie au préalable dans le cas des monomères vinyliques $\left(\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array} \right)$ et des monomères dioléfiniques $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CR} = \text{CH}_2)$. Cela c'est démontré maintenant possible moyennant des procédés catalytiques stéréospécifiques, c'est à dire capables de diriger sélectivement la polymérisation vers la formation de chaînes ayant une configuration spatiale fixée au préalable.

A titre d'exemple le propylène, monomère vinylique typique $\left(\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$, au moment de la polymérisation peut prendre deux configurations (I et II sur la figure).

Dans la première partie du cadre on illustre la façon d'obtenir, en employant des catalyseurs *non* stéréospécifiques, des polymères constitués par une succession désordonnée d'unités monomères (I) e (II).

La conformation spatiale de la chaîne obtenue est illustrée dans le premier dessin en haut à droite, où sont indiqués seulement les atomes de carbone. Ces polymères sont amorphes et non cristallisables. En em-



ployant, par contre, des catalyseurs stéréospécifiques on obtient des successions ordonnées d'unités monomères toutes du même type, et la conformation de la chaîne qui en résulte, comme on le voit dans le deuxième dessin en haut à droite, est très régulière. Les polymères appelés par l'Auteur « isotactiques », sont dans ce cas cristallins.

Il est possible enfin de régler le degré de stéréospécificité du catalyseur, de façon à obtenir à volonté des polymères qui le long de leur chaîne alternent des successions régulières, plus ou moins longues, d'unités monomères toutes du type (I) avec des successions régulières, plus ou moins longues, d'unités monomères toutes du type (II). Dans ce cas les polymères obtenus ont été appelés par l'Auteur « à stéréoblocs », et ils sont seulement partiellement cristallins (dessin n. 3).

Dans la deuxième partie du cadre est illustré le mécanisme, proposé par l'Auteur, de polymérisation stéréospécifique du propylène par catalyse anionique coordonnée.

Au bord d'un support cristallin ayant une structure à couches (composé d'un métal de transition) se forment, par réaction superficielle avec un alcoyle métallique, des centres actifs qui agissent comme des catalyseurs d'une façon stéréosélective, c'est à dire permettant l'addition sur eux d'unités monomères successives pour former la chaîne polymère d'une molécule géante toujours et seulement selon l'une des deux configurations possibles (I) et (II).

On illustre d'une façon détaillée les 4 phases du processus de polymérisation: formation des centres actifs, addition du propylène (croissance de la chaîne), arrêt de la chaîne et amorçage d'une nouvelle chaîne.

Le mécanisme de catalyse anionique coordonnée résulte du fait qu'il existe une forme particulière de l'atome de carbone, riche en électrons, (anion carbone) que se lie en se coordonnant à des complexes catalytiques pauvres en électrons, ayant une structure déterminée. Les unités de propylène, polarisées sous l'effet fortement polaire de la surface du

crystal, dans le sens $\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2=\text{CH}}$ se rangent l'une après l'autre dans la
 $\delta- \quad \delta+$
liaison carbone-anion complexe, en engendrant de nouveaux anions de carbone capables de réagir par la suite.

La catalyse anionique coordonnée a fourni de nouvelles classes de matières plastiques, de fibres textiles et de caoutchoucs élastiques et elle a permis pour la première fois la synthèse de polymères à configuration spatiale régulière connus jusqu'à présent seulement dans la nature (caoutchouc et gutta-percha).

- G. NATTA, Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie (3), 4, 61 (1955).
- G. NATTA, J. of Polymer Science, 16, 143 (1955).
- G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, J. American Chem. Soc., 77, 1708 (1955).
- G. NATTA, Die Makrom. Chemie, 16, 213 (1955).
- G. NATTA, La Chim. e l'Ind., 37, 888 (1955).
- G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, La Chim. e l'Ind., 37, 927 (1955).
- G. NATTA, « Quelques aspects généraux de la Science des Macromolécules » - Centre National de la Recherche Scientifique, Paris - pag. 70 (1955).
- G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, La Ricerca Scientifica Suppl., 120 (1955).
- G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, U. GIANNINI, Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. (8), 19, 397 (1955).
- G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, La Chim. e l'Ind., 38, 124 (1956).
- G. NATTA, Angew. Chemie, 68, 393 (1956).
- G. NATTA, La Chim. e l'Ind., 38, 751 (1956).
- G. NATTA, L. PASQUON, E. GIACHETTI, Angew. Chemie, 69, 213 (1957).
- G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, La Chim. e l'Ind., 39, 275 (1957).
- G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, Gazz. Chim. Ital., nota I, II, III, 87, 528 (1957).
- G. NATTA, Rubber and Plastics Age, 38, 6 (1957).
- G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, La Chim. e l'Ind., 39, 733 (1957).
- G. NATTA, Experientia Supplementum VII, 21, (1957).
- G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, Makrom. Chem., 24, 258 (1957).
- G. NATTA, Chemistry and Ind., 47, 1520 (1957).
- G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, La Chim. e l'Ind., 40, 183 (1958).
- G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, J. Am. Chem. Soc., 80, 755 (1958).
- G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, L. PORRI, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 24, 121 (1958).
- G. NATTA, Rend. Acc. Naz. Lincei, (8), 24, 246 (1958).
- G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, La Chim. e l'Ind., 40, 267 (1958).