REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE 678565

classe 4428 C01g

COPIA DA CONSERVARE IN CARTELLINA

Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mazzanti e Gino Dall'Asta

Data di deposito: 22 agosto 1962
Data di concessione: 11 dicembre 1964

Composti fluorurati dei metalli di transizione e procedimento per ottenerli

La presente invenzione riguarda la preparazione di composti di metallo di transizione, nei quali il metallo risulta legato ad atomi di alogeno, costituiti completamente o parzialmente da fluoro. Più particolarmente i composti fluorurati dei metalli di transizione ottenuti mediante il procedimento oggetto del presente trovato, sono del tipo (1)

$$[MX_nF_m] \cdot Y_p \qquad (1)$$

in cui M rappresenta un metallo di transizione, X un atomo di cloro o di bromo, Y un composto datore di elettroni, n un numero intero dallo zero ad un numero non superiore alla metà della valenza di M, m rappresenta un numero intero, la somma $m + n$ essendo uguale alla valenza di M e p è zero oppure un numero intero.

Fluoruri di metalli di transizione o fluoruri alogenuri misti di detti metalli erano già noti. La preparazione di detti composti viene normalmente effettuata per una delle tre seguenti vie:

1) per reazione di acido fluoridrico anidro con un idruro di un metallo di transizione;

2) per reazione del metallo di transizione, sotto forma di polvere, con fluoro elementare;

3) per reazione di un cloruro o bromuro del metallo di transizione con acido fluoridrico anidro.

Tutti questi metodi di preparazione presentano, tra gli altri, l'inconveniente di richiede una lavorazione in speciali recipienti di metallo, in particolare di rame, e di implicare il maneggiare composti pericolosi e velenosi come il fluoro elementare o l'acido fluoridrico anidro.

E' stato ora sorprendentemente trovato dalla Richiedente, e ciò forma l'oggetto della presente invenzione, che è possibile ottenere fluoruri o fluoruri-alogenuri misti di metalli di transizione del tipo (1) per reazione di cloruri o di bromuri di detti metalli con particolari agenti fluoruranti diversi dal fluoro elementare e dall'acido fluoridrico in presenza di particolari mezzi diluenti in condizioni anidre.

Oggetto del presente ritrovato è quindi un procedimento di preparazione di composti del tipo (1)

$$[MX_nF_m] \cdot Y_p$$

in cui M, X, Y, m, n e p hanno il suddetto significato, per reazione di un composto

$$[MX_q]Y_p$$

(in cui M, X, Y e p hanno il suddetto significato e q rappresenta la valenza di M) con almeno un composto scelto nel gruppo costituito da CH_3 CHF_2 e BF_3, in presenza di un diluente anidro organico clorurato.

Secondo la presente invenzione la reazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra 0° e 200°C, preferibilmente tra 20° e 150°C.

Particolarmente adatto allo scopo è il fluoruro di etilidene, il quale, oltre ad essere un composto stabile, non velenoso e facilmente maneggiabile, presenta i seguenti tre vantaggi:

— esso scambia entrambi i suoi atomi di fluoro con altri atomi di alogeno;

— esso permette, senza impiego di un eccesso rispetto alla reazione stechiometrica, una quantitativa fluorurazione del composto di metallo di transizione;

— qualora si intenda ottenere dei fluoruri-alogenuri misti, la quantità di atomi di cloro ovvero di bromo scambiati è strettamente dipendente dalla quantità relativa di fluoruro di etilidene impiegata.

Anche il fluoruro di boro scambia tutti i suoi atomi di fluoro con il composto da fluorurare e presenta il vantaggio di trasformarsi, nello scambio, in composti facilmente volatilizzabili. E' possibile impiegare anche più composti fluorurati contemporaneamente.

Le reazioni di scambio vengono di preferenza effettuate in presenza di particolari mezzi diluenti, aventi a temperatura ambiente elevata tensione di vapore. Particolarmente adatti a tale scopo si sono rivelati dei composti organici clorurati, come ad es. il cloruro di metile o il cloruro di etile. Ma anche altri idrocarburi alifaici clorurati, come ad es. cloruro di n-propile, possono essere impiegati a tale scopo. La quantità di tali mezzi diluenti da impiegare può essere variata entro ampi limiti. E' tuttavia consigliabile impiegare almeno una mole di mezzo diluente per mole di alogenuro di metallo di transizione, preferibilmente da 5 a 50 moli di mezzo diluente per mole di alogenuro di metallo di transizione da fluorurare. Ad esempio le reazioni di scambio che portano alla formazione dei composti fluorurati di metalli di transizione vengono preferibilmente effettuate tra 20 e 150°C. Le temperature di reazione da preferire dipendono dal particolare alogenuro di metallo di transizione da fluorurare e dal particolare agente fluorurante impiegato. Così, se gli alogenuri dei metalli di transizione da fluorurare sono costituiti da composti liquidi facilmente solubili nei sopraddetti mezzi diluenti e se l'agente di fluorurazione è costituito dal fluoruro di etilidene, le reazioni di scambio possono essere eseguite vantaggiosamente a temperature attorno a 60°C. Se il cloruro di metallo di transizione da fluorurare è invece costituito da composti solidi non facilmente solubili nei sopra detti mezzi diluenti ovvero se come agente fluorurante viene impiegato il trifluoruro di boro è generalmente più vantaggioso operare a temperature attorno ai 100-150°C.

In particolari casi, nei quali, nelle sopra descritte condizioni, non avviene fluorurazione può essere utile complessare preventivamente l'alogenuro del metallo di transizione da fluorurare con composti datori di elettroni, come ad es. eteri o piridina. La quantità di composto datore di elettroni da impiegare rispetto al composto da fluorurare è variabile entro i limiti ò,5 : 1 e 20 : 1 espresso in moli. Preferibilmente vengono impiegati rapporti compresi fra 1 : 1 e 5 : 1 espresso in moli.

Alogenuri di metalli di transizione che si prestano ad essere fluorurati secondo i procedimenti, che sono uno degli oggetti del presente trovato, sono quelli dei metalli dei gruppi IV B, V B, VI B e VIII del sistema periodico degli elementi. Particolarmente adatti sono gli alogenuri di titanio, zirconio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, ferro, nichel e cobalto.

Come alogenuri possono essere impiegati sia i cloruri che i bromuri, ma i cloruri si prestano maggiormente a causa della formazione di composti di scambio più facilmente allontanabili. Gli alogenuri dei sopra detti metalli di transizione possono essere impiegati in tutti gli stati di valenza del metallo in essi contenuto. A titolo di esempi non limitativi di alogenuri di metalli di transizione atti ad essere fluorurati secondo il procedimento oggetto del presente trovato sono:

tetracloruro di titanio

tricloruro di titanio

dicloruro di titanio

tetrabromuro di titanio

tetracloruro di zirconio

tetracloruro di vanadio

tricloruro di vanadio

dicloruro di vanadio

tribromuro di vanadio

tricloruro di cromo

dicloruro di cromo

pentacloruro di molibdeno

tricloruro di molibdeno

esacloruro di tungsteno

pentacloruro di tungsteno

tricloruro di ferro

dicloruro di ferro

dicloruro di nichel

dicloruro di cobalto

dibromuro di cobalto

Il numero di atomi di alogeno scambiati con fluoro dipende dalla quantità di agente fluorurante impiegato. Si possono così scambiare uno solo, oppure più atomi di alogeno sino alla sostituzione completa di tutti gli atomi di alogeno con fluoro.

I composti fluorurati che si ottengono secondo il procedimento oggetto del presente trovato si distinguono in generale nelle loro proprietà fisiche, chimiche e catalitiche, nettamente da quelle dei composti fluorurati ottenuti con i metodi convenzionali.

I composti fluorurati ottenuti secondo questo trovato sono, in quasi tutti i casi, sostanze solide, anche se gli alogenuri di partenza erano liquidi.

I composti fluorurati che si ottengono secondo questo trovato, specialmente se tutti gli atomi di alogeno sono stati scambiati con fluoro, sono generalmente molto più stabili all'aria ed all'umidità dei rispettivi alogenuri di partenza. In molti casi i composti completamente fluorurati non fumano all'aria e non manifestano reazione violenta con acqua ed alcooli. A differenza di molti fluoruri di metalli di transizione, preparati secondo i metodi noti in letteratura, essi possono essere conservati, anche per lunghi periodi, in recipienti di vetro senza intaccare questi ultimi. All'esame con i raggi X essi risultano in molti casi altamente cristallini. In molti altri casi invece la loro cristallinità è debole oppure essi sono completamente amorfi.

I composti fluorurati preparati secondo questo trovato sono contraddistinti da un particolare stato di suddivisione che, a differenza della maggior parte dei fluoruri di metalli di transizione sinora noti, facilita il loro efficace impiego come catalizzatori nelle polimerizzazioni controllate di monomeri contenenti un gruppo etereo e loro copolimerizzazioni con altri composti insaturi. In molti casi essi forniscono dei polimeri di particolare pregio che, con altri catalizzatori di polimerizzazione sinora noti, non era possibile raggiungere.

Qualora si vogliano ottenere dei composti fluorurati particolarmente efficaci quali catalizzatori nella polimerizzazione di monomeri insaturi contenenti un atomo di ossigeno è consigliabile sostituire tutti o perlomeno metà degli atomi di alogeno con fluoro.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione sono i composti del tipo $[Me\ X_n\ F_m]Y_p$ ottenuti mediante il suddetto procedimento.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

ESEMPIO 1

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

70 cm^3 di cloruro di etile anidro,

11,0 g (0,071 moli) di tricloruro di titanio (forma ζ) preventivamente lavato con n-eptano e

4,7 g (0,071 moli) di fluoruro di etilidene.

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 90° C. Dopo 15 ore di reazione a 90°C si raffredda a temperatura ambiente e si evaporano tutti i composti volatilizzabili a pressione ridotta.

Si ottengono in tal modo 8,2 g di una polvere di colore violetto, fumante all'aria umida. L'analisi elementare del prodotto di reazione ottenuto corrisponde ad un rapporto molare Ti : Cl : F = 1:1,1 : 1,9.

ESEMPIO 2

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

80 cm^3 di cloruro di etile anidro,

19,3 g (0,10 moli) di tetracloruro di vanadio e

6,6 g (0,10 moli) di fluoruro di etilidene

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 60°C. Dopo 15 ore di reazione a 60°C si raffredda a temperatura ambiente e si evaporano tutti i composti volatilizzabili a pressione ridotta.

Si ottengono in tal modo 14,8 g di una polvere color marrone che all'aria umida emana fumi verdastri.

L'analisi elementare del prodotto di reazione ottenuto corrisponde ad un rapporto molare V:Cl:F = 1 : 2 : 1,9.

ESEMPIO 3

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

70 cm^3 di cloruro di etile anidro

12,0 g (0,078 moli) di tricloruro di titanio (forma γ) preventivamente lavato con n-pentano, e

17,0 g (0,26 moli) di fluoruro di etilidene

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 110° C. Dopo 15 ore di reazione a 110°C si raffredda a temperatura ambiente e si evaporano tutti i composti volatilizzabili a pressione ridotta.

Si ottengono in tal modo 8,2 g di una polvere color nocciola, apparentemente stabile all'aria. All'esame con i raggi X il prodotto presenta deboli bande di cristallinità tipiche del TiF_3. Il prodotto risulta tuttavia prevalentemente amorfo.

L'analisi elementare di questo prodotto di reazione corrisponde ad un rapporto molare Ti:F = 1:3. Il cloro contenuto è inferiore allo 0,5% in peso.

ESEMPIO 4

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

80 cm^3 di cloruro di etile anidro,

38,6 g (0,20 moli) di tetracloruro di vanadio, e

33 g (0,50 moli) di fluoruro di etilidene

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 60° C. Dopo 15 ore di reazione a 60°C si raffredda a temperatura ambiente e si evaporano tutti i composti volatilizzabili a pressione ridotta.

Si ottengono in tal modo 22,5 g di una polvere di colore grigio chiaro che apparentemente è stabile all'aria. All'esame con i raggi X il prodotto si rivela completamente amorfo.

L'analisi elementare di questo prodotto corrisponde ad un rapporto molare V:F: 1:3,9, mentre il contenuto in cloro è inferiore all'1% in peso.

ESEMPIO 5

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

80 cm^3 di cloruro di etile anidro,

6,5 g ,0,05 moli) di dicloruro di cobalto anidro,

15,8 g (0,20 moli) di piridina anidra, e

9,0 g (0,136 moli) di fluoruro di etilidene.

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 60° C. Dopo aver mantenuto l'autoclave per 15 ore a 60°C, la si lascia raffreddare e si evaporano i prodotti volatilizzabili a pressione ridotta.

In tal modo si ottengono 16,2 g di un composto eterogeneo: sul fondo si trova una massa compatta azzurra, costituita da cloruro di cobalto non fluorurato, mentre la polvere soprastante (12,1 g del totale) è di color rosa e risulta costituita da difluoruro di cobalto complessato con pi-

ridina. Tale composto fluorurato, esposto all'aria, assume colorazione azzurra.

ESEMPIO 6

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

80 cm^3 di cloruro di etile anidro,

5,0 g (0,031 moli) di tetracloruro di ferro anidro, e

5,0 g (0,076 moli) di fluoruro di etilidene.

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 70°C. Dopo 15 ore di reazione a 70°C si lascia raffreddare e si evaporano i prodotti volatilizzabili a pressione ridotta.

In tal modo si ottengono 3,1 g di una polvere igroscopica di colore marrone-scuro, solubile in benzene.

All'esame con i raggi X esso risulta praticamente amorfo.

L'analisi elementare corrisponde ad un rapporto molare Fe:F = 1:3, mentre il contenuto in cloro è inferiore all'1%.

ESEMPIO 7

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

80 cm^3 di cloruro di etile anidro,

8,2 g (0,03 moli) di pentacloruro di molibdeno, e

4,1 g (0,06 moli) di trifluoruro di boro.

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 145° C. Dopo 20 ore di reazione a 145°C, si lascia raffreddare e si evaporano i prodotti volatilizzabili a pressione ridotta.

In tal modo si ottengono 6,6 g di una polvere nera, cristallina ai raggi X, la cui analisi elementare mostra la presenza di Mo:F:Cl nel rapporto 1:5,1:0,8.

ESEMPIO 8

In un'autoclave della capacità di 150 cm^3, raffreddata a —78°C, viene sostituita tutta l'aria con azoto e vengono quindi introdotti:

80 cm^3 di cloruro di etile anidro,

5,05 g (0,032 moli) di tricloruro di cromo anidro,

2,9 g (0,044 moli) di fluoruro di etilidene, e

2 g (0,026 moli) di trifluoruro di boro.

Si chiude l'autoclave e la si mette in agitazione portando la temperatura a 150° C. Dopo 20 ore di reazione a 150°C, si lascia raffreddare e si evaporano i prodotti volatilizzabili a pressione ridotta.

In tal modo si ottengono 4,4 g di una polvere violetta scura (che si distingue dal prodotto di partenza per una colorazione più scura, per uno stato di suddivisione più fine e per la aumentata reattività).

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento di preparazione di composti del tipo

$$[MX_nF_m] \cdot Y_p$$

(in cui M rappresenta un metallo di transizione, X un atomo di cloro o di bromo, Y un composto datore di elettroni, *n* rappresenta un numero intero dallo O ad un numero non superiore alla metà della valenza di M, *m* rappresenta un numero intero, la somma $m + n$ essendo uguale alla valenza di M e *p* è zero o un numero intero) caratterizzato dal fatto che un composto del tipo

$$[MX_q]Y_p$$

(in cui M, Y, X e p hanno il suddetto significato e q rappresenta la valenza di M) viene fatto reagire, ad una temperatura compresa tra 0 e +200°C ed in presenza di un diluente anidro clorurato, con almeno un composto scelto nel gruppo costituito da CH_3 CHF_2 e BF_3.

2. - Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione viene effettuata preferibilmente ad una temperatura compresa tra +20 e +150°C.

3. - Procedimento secondo le rivendica-

zioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che M è un metallo di transizione scelto nel gruppo costituito da titanio, vanadio, cromo, molibdeno, ferro e cobalto.

4. - Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 a 3, in cui, quando il mezzo fluorurante impiegato è $CH_3\ CHF_2$, la reazione viene effettuata ad una temperatura attorno ai 60°C.

5. - Procedimento secondo una delle rivendicazioni 1 a 3, in cui, quando il mezzo fluorurante impiegato è BF_3, la reazione viene effettuata ad una temperatura tra +100° e +150°C.

6. - Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui MX_2 viene complessato ad un composto datore di elettroni, il rapporto molare composto datore di elettroni/MX_q essendo compreso tra 0,5 e 20.

7. - Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il rapporto molare è compreso tra 1 e 5.

8. - Procedimento secondo una delle rivendicazioni 6 o 7, in cui quale composto datore di elettroni viene impiegata la piridina.

9. - Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui quale diluente anidro clorurato viene impiegato il cloruro di etile.

10. - Procedimento secondo quanto descritto ed esemplificato.

11. - Prodotti compresi nella formula generale

$$[MX_nF_m] \cdot Y_p$$

(in cui M, X, Y, *n*, *m*, e *p* hanno il significato specificato nella rivendicazione 1) ottenuti mediante il procedimento sopra rivendicato.

12. - Prodotti secondo la rivendicazione 11, in cui M è scelto nel gruppo costituito da titanio, vanadio, cromo, molibdeno, ferro e cobalto.

13. - Prodotti secondo la rivendicazione 12, in cui Y rappresenta piridina.

14. - Il prodotto la cui composizione corrisponde ad una formula

$$V\ Cl_2\ F_2$$

secondo la rivendicazione 12.

15. - Prodotto la cui composizione corrisponde ad una formula

$$Ti\ F_2\ Cl$$

secondo la rivendicazione 12.

16. - Il prodotto avente la formula

$$Ti\ F_3$$

secondo la rivendicazione 12.

17. - Il prodotto avente la formula

$$V\ F_4$$

secondo la rivendicazione 12.

18. - Il prodotto avente la formula

$$Co\ F_2 \cdot Y_2$$

secondo la rivendicazione 13.

19. - Il prodotto avente la formula

$$Fe\ F_3$$

secondo la rivendicazione 12.

20. - Il prodotto la cui composizione corrisponde alla formula

$$Mo\ F_5\ Cl$$

secondo la rivendicazione 12.

21. - Prodotti compresi nella formula generale secondo la rivendicazione 11, impiegati da soli nella polimerizzazione di monomeri insaturi contenenti un gruppo etereo.

Prezzo L. 200

STAGRAME S.p.A. - Via Taverna Rossa, 35 - Tel. 580280 - Casavatore (Napoli)