

370  
275

~~242~~

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
COMITATO NAZIONALE PER LA CHIMICA

---

GIULIO NATTA, PIERO PINO, GIORGIO MAZZANTI, UMBERTO GIANNINI  
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano - Italia

**Complessi cristallizzabili**  
**contenenti titanio e alluminio cataliticamente**  
**attivi nella polimerizzazione dell'etilene**

ESTRATTO DA :

« *Convegno internazionale sulla chimica dei composti di coordinazione* »  
« *International Symposium on the chemistry of the coordination compounds* »

SUPPLEMENTO A « LA RICERCA SCIENTIFICA » - ANNO 28° - 1958

ROMA

---

**Riassunto:** Alcuni tra i più attivi catalizzatori per la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene e delle  $\alpha$ -olefine vengono ottenuti per reazione fra composti di metalli di transizione e composti metallo organici di metalli molto elettropositivi.

Nel corso delle nostre ricerche sul meccanismo di tali polimerizzazioni e sugli agenti catalitici che le provocano, abbiamo isolato una serie di complessi cristallizzabili contenenti titanio e alluminio non descritti prima di ora nella letteratura.

Tali complessi hanno la formula generale:  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlX_2$  dove X è un cloro o un gruppo alchilico, e risultano paramagnetici.

In base al loro comportamento chimico ed alle loro proprietà fisiche, vengono proposte per tali complessi alcune possibili formule di struttura, e viene inoltre discussa l'azione catalitica esplicita da alcuni di essi.

L'attività dei catalizzatori di polimerizzazione ottenuti per reazione fra alogenuri di titanio e composti alluminio alchilici, può essere messa in relazione con la presenza di complessi organo-metallici contenenti titanio, alluminio e legami metallorganici [1].

Nel corso delle ricerche sulla natura di questi catalizzatori di polimerizzazione, abbiamo ritenuto interessante tentare la sintesi di complessi metallorganici ben definiti contenenti titanio e alluminio e siamo riusciti ad isolare una serie di complessi cristallizzabili aventi formula bruta  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlX_2$  (dove X è un atomo di cloro o un gruppo etilico) che risultano cataliticamente attivi nella polimerizzazione dell'etilene, anche a basse pressioni ed a temperature non molto elevate (25°-100° C) [2].

#### 1) SINTESI DEI COMPLESSI $(C_5H_5)_2TiCl_2AlX_2$ , DOVE X = Cl o $C_2H_5$ .

Facendo reagire il titanio bis (ciclopentadienil) dicloruro rispettivamente con alluminio trietile, alluminio dietil monocloruro e alluminio monoetilidicloruro in soluzione eptanica a 60°, si osserva uno svolgimento gassoso e, dopo energico raffreddamento, la separazione di cristalli azzurri, ricristallizzabili da n-eptano.

Nella tabella 1 riportiamo i contenuti di titanio, alluminio e cloro (espressi in grammoatomi) determinati analiticamente, i pesi molecolari determinati per crioscopia in benzolo, ed i punti di fusione dei tre complessi preparati.

TABELLA I.

Sostanze di partenza	Rapporto trovato in base all'analisi	Proprietà del complesso ottenuto		Formula bruta del complesso ottenuto
		p. f.	P.M. per crioscopia in benzolo	
$Al(C_2H_5)_3 + (C_5H_5)_2TiCl_2$	$Al : Ti : Cl : -C_2H_5 = 1 : 1,021 : 2,018 : 1,953$	125-130	333	$(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ (I)
$Al(C_2H_5)_2Cl + (C_5H_5)_2TiCl_2$	$1 : 0,998 : 2,8886 : 0,9193$	88-92	353	$(C_5H_5)_2TiCl_2AlClC_2H_5$ (II)
$AlC_2H_5Cl_2 + (C_5H_5)_2TiCl_2$	$1 : 1,029 : 4,100 : -$	155-160	451-476	$(C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2$ (III)

Determinazioni quantitative dirette del carbonio e dell'idrogeno non sono state fatte, perché esse sarebbero risultate assai imprecise a causa della facile decomponibilità dei complessi stessi. I gruppi etilici sono stati determinati applicando i metodi gas volumetrici già noti per la determinazione dei gruppi etilici negli alluminio-alchili. Per reazione dei complessi con alcool etilico a 100° si ottenne infatti uno sviluppo di gas che all'analisi mediante la spettroscopia I.R. risultò essere etano praticamente puro.

Come risulta dalla tabella 1 la somma degli atomi di cloro e dei gruppi etilici, presenti nel complesso per ciascun atomo di *Al* e di *Ti*, risulta in ogni caso eguale a 4.

La presenza di due gruppi ciclopentadienilici legati al titanio nei complessi risulta confermata dalle seguenti osservazioni sperimentali:

1) Il complesso (I), contenente 2 gruppi etilici per ciascun atomo di alluminio, reagisce con acido cloridrico in soluzione eterea in presenza di aria rigenerando il bis-ciclopentadieniltitanio dicloruro con rese superiori al 90 %.

2) I complessi (I) e (II) reagiscono con acido cloridrico in benzolo anidro in assenza di aria fornendo il complesso (III).

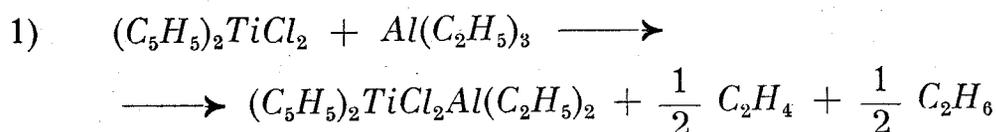
Risulta così dimostrato che il gruppo  $Ti(C_5H_5)_2$  è presente in tutti i complessi esaminati e che i legami  $Ti-C_5H_5$  non sono di tipo  $\sigma$  ma piuttosto di tipo  $\pi$ , in quanto non vengono facilmente attaccati né dagli acidi né dall'ossigeno.

Gli spettri di assorbimento I.R. e U.V. di tali complessi, sono in accordo, come verrà pubblicato in seguito, con la presenza del gruppo  $Ti(C_5H_5)_2$ . In base a tali considerazioni ed alle determinazioni analitiche e di pesi molecolari, si può attribuire ai tre complessi le formule brute indicate nella tab. 1.

Nel caso del  $(C_5H_5)_2TiCl_4Al$  il peso molecolare crioscopico trovato è più alto di quello prevedibile in base alla formula bruta. È probabile che,

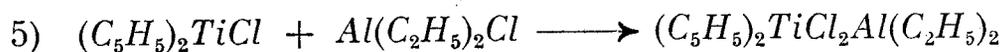
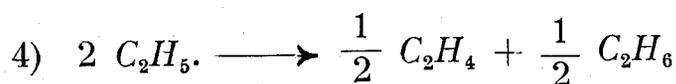
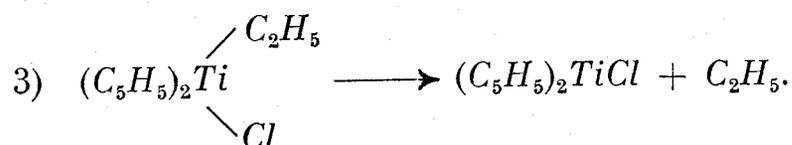
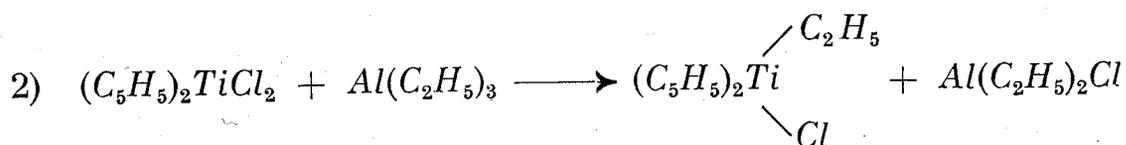
in accordo con altre proprietà fisiche di questo complesso, quali la scarsa solubilità in *n*-eptano, e l'alto punto di fusione, si possa interpretare tale fatto ammettendo che il complesso (III) sia sensibilmente associato in soluzione benzenica.

Per chiarire l'andamento della reazione di sintesi di tali complessi è stato analizzato, mediante la spettrografia I.R., il gas che si sviluppa nella sintesi stessa. Poiché tale gas contiene etano ed etilene in rapporto 1 : 1 e non contiene quantità sensibili di altri idrocarburi, la reazione di sintesi del complesso può essere così schematizzata:



La presenza di etano ed etilene, in rapporto 1 : 1 nei gas svolti durante la sintesi, può essere interpretata ammettendo che in uno degli stadi della reazione un gruppo  $C_2H_5$  si stacchi come radicale libero e si dismuti quindi in etano ed etilene secondo lo schema (4).

Poiché in letteratura sono ben note rotture omolitiche di legami *Ti*-*C* anche a basse temperature [3] mentre le rotture omolitiche dei legami *Al*-*C* avvengono di norma solo al di sopra dei 200°, il meccanismo secondo cui avviene la reazione di sintesi 1, può essere così interpretato:



Nel primo stadio della reazione (schema 2) avverrebbe una alchilazione del composto  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ; nel secondo stadio la scissione omolitica del legame tra *Ti* e  $C_2H_5$  (schema 3) seguita dalla dismutazione del radicale etilico in etano ed etilene (schema 4). Infine il bis-ciclo pentadienil titanio monocloruro si associerebbe ad una molecola di alluminio dietil monocloruro per dar luogo al complesso (schema 5). Tale interpretazione appare al momento attuale come la più plausibile.

La presenza di un atomo di titanio a numero di ossidazione 3 nel complesso studiato, è stata confermata, come vedremo in successive pubblicazioni, dal paramagnetismo e dallo spettro *U.V.* e nel visibile dei complessi stessi.

## 2) PROBABILE FORMULA DI STRUTTURA DEI COMPLESSI STUDIATI.

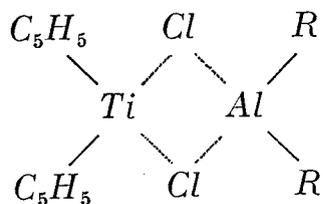
In letteratura vi sono ben pochi esempi di complessi contenenti metalli di transizione ed elementi del terzo gruppo del sistema periodico. L'unico complesso, avente una composizione analoga ai complessi da noi isolati, è il  $(C_6H_6)_2CrAlCl_4$ , che è stato isolato da Fischer coll. [4], ma non estesamente descritto.

Un complesso contenente *Ti* e *Al*, il  $Ti(AlH_4)_4$ , è stato sintetizzato a bassa temperatura da Wiberg e coll. [5], ma è estremamente instabile e si decompone, prima di raggiungere la temperatura ambiente, dando *Ti*, *Al* e  $H_2$ . Più stabile del tetra-alanato di titanio risulta il tri-boranato di titanio  $Ti(BH_4)_3$  ed il cloro diboranato di titanio  $ClTi(BH_4)_2$  [6] che, analogamente ai complessi da noi isolati, è solubile in etere di petrolio fornendo soluzioni di colore azzurro. Per spiegare il marcato carattere covalente di altri complessi dell'idruro di boro, quali il boranato di berillio  $Be(BH_4)_2$  e di alluminio  $Al(BH_4)_3$  Schlesinger [7] ha suggerito l'ipotesi che a causa della presenza di cationi di piccolo diametro e ad alta carica quali  $Al^{+3}$  e  $Be^{+2}$ , il gruppo  $(BH_4)$  venisse deformato e perdesse il carattere anionico.

La scarsa conducibilità elettrica delle soluzioni benzeniche e la relativamente elevata solubilità negli idrocarburi dei complessi da noi sintetizzati fanno escludere anche per essi una struttura ionica del tipo  $(C_5H_5)_2Ti^+(AlCl_2R_2)^-$ , e rendono invece plausibile una formula in cui i gruppi  $(C_5H_5)_2Ti$  e  $AlClR_2$  ( $R = Cl$  o  $C_2H_5$ ) sono congiunti da almeno un atomo di cloro a ponte.

Una formula del tipo  $(C_5H_5)_2Ti \dots Cl \dots AlClR_2$  appare d'altra parte improbabile perché il *Ti* trivalente avrebbe un numero di coordinazione tre, che non si riscontra normalmente nei complessi di titanio.

Più probabile appare una formula del tipo



in cui *Ti* e *Al* sono legati da due atomi di cloro a ponte; in tale caso al  $Ti^{III}$  spetterebbe un numero di coordinazione 4 già riscontrato in altri composti di *Ti*.

Tale formula è anche in accordo con dati roentgenografici preliminari sulla struttura del complesso  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$  ottenuti in questo Istituto, che saranno oggetto di una pubblicazione separata.

PARTE SPERIMENTALE.

1) Descrizione delle reazioni di preparazione dei complessi.

Tutte le operazioni connesse con la preparazione o lo studio di questi complessi sono state condotte in atmosfera di azoto ad elevato grado di purezza (oltre 99,9 %). I punti di fusione non sono corretti.

a) Preparazione del  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ .

A g 9,956 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  <sup>(1)</sup> (0,04 moli) sospesi in 80 cm<sup>3</sup> di n-eptano <sup>(2)</sup> vengono aggiunti, sotto agitazione, g 11,4 di  $Al(C_2H_5)_3$  <sup>(3)</sup> (0,1 moli). Si nota subito un forte sviluppo di gas, mentre l'eptano si colora in azzurro. Si scalda poi a 80° C per 1 ora e mezzo e si filtra a caldo, su setto poroso, la soluzione eptanica fortemente colorata in blu. Per raffreddamento a -50° C si ottiene un precipitato cristallino, aghiforme, di colore azzurro. Si filtra e si cristallizza il precipitato 3 volte, impiegando 40 cm<sup>3</sup> di eptano per volta. Si ottengono g 10 di prodotto che fonde a 125-130° C e si decompone a 155° C. Il prodotto così ottenuto, ha fornito, alla analisi i seguenti risultati:

	Ti %	Al %	Cl %
trovato . . . . .	14,37	7,92	21,02
calcolato per $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ . . .	14,33	8,073	21,22

Per poter misurare ed analizzare la quantità di gas svolto nella reazione, è stata effettuata una seconda preparazione in presenza di poco solvente. Si aggiungono 1,82 cm<sup>3</sup> di  $Al(C_2H_5)_3$  sciolti in 2 cm<sup>3</sup> di n-eptano a g 1,2944 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  sospesi in 2 cm<sup>3</sup> di n-etano in una provetta collegata ad una buretta graduata per la raccolta dei gas di reazione.

Si ha reazione vivace con forte sviluppo gassoso e riscaldamento che viene moderato raffreddando a -40°. Si nota subito la formazione di un prodotto cristallino azzurro. Per completare la reazione si scalda successivamente a 70° per 1 ora. Vengono raccolti 91,84 cm<sup>3</sup> di gas che all'analisi I.R. risultano essere una miscela al 50 % di etano ed etilene.

<sup>(1)</sup> Il  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  è stato preparato secondo il metodo descritto da G. Wilkinson e J. M. Birmingham [8].

<sup>(2)</sup> Il n-eptano impiegato come solvente (pure grade Phillips) veniva anidrificato per rettifica su alluminio triisobutile.

<sup>(3)</sup> L'alluminio trietile è stato preparato per reazione di scambio tra alluminio triisobutile ed etilene in presenza di nichel acetilacetato, secondo quanto proposto da Ziegler [9].

b) Preparazione del  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlClC_2H_5$ .

A g 4,978 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (0,02 moli) sospesi in 80 cm<sup>3</sup> di n-eptano, vengono aggiunti g 6,05 di alluminio dietil monocloruro <sup>(4)</sup> (0,05 moli). Si nota un debole svolgimento gassoso. Si scalda a 80° C per circa 2 ore, durante le quali il colore blu della soluzione diviene via via più intenso. Si filtra a caldo, si raffredda a -50° C e si ottiene un precipitato aghiforme, colorato in azzurro, che viene purificato mediante 3 ricristallizzazioni da n-eptano (impiegando 20 cm<sup>3</sup> di solvente per volta).

Si ottengono g 2 di prodotto che fonde a 86-92° C e si decompone a 180° C. All'analisi si sono ottenuti i seguenti risultati:

	Ti %	Al %	Cl %
trovato . . . . .	14,38	8,118	31,198
calcolato per $(C_5H_5)_2TiCl_2AlClC_2H_5$ . . . . .	14,07	7,921	31,24

c) Preparazione del  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2$ .

In un pallone da 50 cm<sup>3</sup> si introducono g 1,24 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (corrispondenti a 0,005 moli) e g 3,79 di  $AlCl_2C_2H_5$  (0,03 moli). Il composto di titanio va lentamente in soluzione con colorazione verde azzurra.

Per completare la reazione si scalda a 80° C per 4 ore. Si distilla quindi a pressione di 0,2-0,3 mm Hg l'eccesso di alluminio etil dicloruro. Il residuo della distillazione è costituito da un prodotto azzurro, cristallino, che viene disciolto in 35 cm<sup>3</sup> di eptano bollente. Per raffreddamento, a temperatura ambiente, precipita un prodotto cristallino, colorato in azzurro.

Dopo 3 cristallizzazioni da n-eptano, si ottengono g 0,730 di prodotto avente p.f. 155-160° C che all'analisi ha fornito il seguente risultato:

	Ti %	Al %	Cl %
trovato . . . . .	13,79	7,54	40,68
calcolato per $(C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2$ . . . . .	13,81	7,77	40,88

2) Determinazione del peso molecolare.

Il peso molecolare è stato determinato per crioscopia in benzolo.

g 0,6364 di complesso I disciolti in 16,2420 g di benzolo hanno fornito un abbassamento crioscopico di 0,596° C, a cui corrisponde un peso molecolare di 333.

<sup>(4)</sup> L'alluminio dietilmonocloruro e l'alluminio etil dicloruro sono stati preparati per reazione tra  $Al(C_2H_5)_3$  e le rispettive quantità stechiometriche di  $AlCl_3$  [10].

g 0,3272 di complesso II disciolti in 12,8628 g di benzolo hanno dato un abbassamento crioscopico di 0,365° C a cui corrisponde un peso molecolare di 353.

g 0,7190 di complesso III disciolti in 12,4263 g di benzolo hanno dato un abbassamento crioscopico di 0,650° C cui corrisponde un peso molecolare di 451.

g 0,9510 di complesso III disciolti in 14,8582 g di benzolo hanno fornito un abbassamento crioscopico di 0,681° C cui corrisponde un peso molecolare di 476.

### 3) Reazione dei complessi con alcool etilesilico.

#### a) Azione dell'alcool etilesilico su $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ .

Aggiungendo un eccesso di alcool etilesilico (3 cm<sup>3</sup>) a 0,1386 g di complesso si ha una reazione violenta con sviluppo gassoso.

Il gas svolto viene raccolto in una buretta graduata ed all'analisi I.R. risulta essere etano.

Da 0,1386 g si sviluppano 18,10 Ncm<sup>3</sup> di gas; calcolati per  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$  : 18,40 Ncm<sup>3</sup>.

#### b) Azione dell'alcool etilesilico sul $(C_5H_5)_2TiCl_2AlClC_2H_5$ .

Trattando g 0,3401 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlClC_2H_5$  con un eccesso di alcool etilesilico si ha sviluppo gassoso accompagnato da forte riscaldamento.

Da g 0,3401 di sostanza si sviluppano 20,80 Ncm<sup>3</sup> di etano.

Calcolato per  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlClC_2H_5$  : 22,10 Ncm<sup>3</sup>.

### 4) Reazione del $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ con *HCl*, in presenza di aria.

g 0,7869 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$  vengono fatti reagire con 50 cm<sup>3</sup> di etere saturato con *HCl*. Si nota uno sviluppo di gas mentre si forma un precipitato rosso poco solubile. Si decanta la soluzione eterea e si lava ancora più volte con etere anidro per allontanare il cloruro di alluminio formatosi.

Si scioglie il precipitato in cloroformio, si estrae con acqua e si filtra. Per evaporazione si ottengono g 0,4877 di un prodotto colorato in rosso. La soluzione eterea viene evaporata e il residuo viene trattato con acqua ed estratto con cloroformio. Per evaporazione dell'estratto cloroformico, essiccato e filtrato, si ottengono g 0,0604 di prodotto rosso che viene unito al precedente.

Per cristallizzazione da toluolo si ottengono cristalli rossi che all'analisi risultano essere  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ . In totale per 0,7869 g di complesso si sono ottenuti g 0,5481 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  con una resa di 93,5 %.

5) Reazione del  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$  con  $HCl$  anidro, in atmosfera di azoto.

g 1,5 di  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$  sciolti in 20 cm<sup>3</sup> di benzolo vengono trattati con 24 cm<sup>3</sup> di soluzione 0,385 N di  $HCl$  in benzolo.

Si nota riscaldamento e sviluppo gassoso, mentre il colore verde-azzurro della soluzione rimane invariato. Si agita e si scalda a 50° per circa mezz'ora. Per evaporazione del solvente a pressione ridotta si ottiene un prodotto azzurro che, dopo due cristallizzazioni con n-eptano, si presenta sotto forma di scaglie colorate in azzurro e pesa g 0,5312.

Il prodotto ha p.f. = 155-160° C.

6) Analisi dei complessi.

Il complesso viene decomposto con  $H_2SO_4$  al 5 %. La sostanza organica viene distrutta per attacco con miscela solfonitrica.

Si porta a volume e su una parte aliquota viene precipitata la somma degli ossidi di  $Al$  e  $Ti$ .

Su un'altra parte viene precipitato il  $Ti$  come cupferrato.

L'alluminio viene determinato per differenza. Per conferma, gli ossidi totali vengono disgregati ed il  $Ti$  determinato nuovamente come cupferrato, e colorimetricamente con  $H_2O_2$  e l'alluminio come 8 ossi-chinolinato.

Il cloro è stato determinato gravimetricamente [11] previa decomposizione del complesso in bomba J.K. universale con  $Na_2O_2$ .

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, « Chimica e Industria », **38**, 124 (1956); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, E. MANTICA, M. PERALDO, « Chimica e Industria », **39**, 19 (1957); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, « Gazzetta Chimica Italiana », **87**, 549 (1957).
- [2] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, « J. Am. Chem. Soc. », **79**, 2975 (1957).
- [3] D. F. HERMAN, W. K. NELSON, « J. Am. Chem. Soc. », **74**, 2693 (1952), *ibid.* **75**, 3877 (1953).
- [4] E. O. FISCHER, H. P. KOGLER, « Chem. Ber. », **90**, 250 (1957).
- [5] E. WIBERG, R. USON, « Z. Naturforsch. » **6 b**, 392 (1951).
- [6] H. R. HOEKSTRA, J. J. KATZ, « J. Am. Chem. Soc. », **71**, 2488 (1949).
- [7] H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, « J. Am. Chem. Soc. », **62**, 3429 (1940).
- [8] G. WILKINSON, J. H. BIRMINGHAM, « J. Am. Chem. Soc. », **76**, 4281 (1954).
- [9] K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, « Angew. Chem. », **67**, 424 (1955).
- [10] A. V. GROSSE, J. M. MAVITY, « J. Org. Chem. », **5**, 106 (1940).
- [11] I. UBALDINI, F. CAPIZZI, « Chimica e Industria », **37**, 779 (1955).

#### DISCUSSIONI

**Basolo (Evanston)** - The zirconium compound  $(C_5H_5)_2ZrCl_2$  is also a known compound. However, the oxidation state of +3 for  $Zr$  is less stable than is +3 for  $Ti$ . Therefore I wish to ask first whether the corresponding  $Zr$  compound also forms isolatable complexes with the aluminium trialkyls. Second I want to ask if the  $Zr$  compound like the  $Ti$  compounds is also catalytically active in the polymerisation reactions.

**Natta** - As it is known, catalysts for the polymerisation of ethylene can be prepared reacting zircon compounds with metallorganic compounds.

We have not tried to isolate pure crystalline complexes containing  $Zr$  and metallorganic bonds.