

319
G. NATTA, L. PORRI E L. FIORE

Polimerizzazione stereospecifica delle diole-
fine coniugate con catalizzatori contenenti
forme di $TiCl_3$ a diversa struttura reticolare

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 89

R O M A 1 9 5 9

39. Giulio NATTA, Lido PORRI e Leonardo FIORE. — Polimerizzazione stereospecifica delle diolefine coniugate con catalizzatori contenenti forme di $TiCl_3$ a diversa struttura reticolare. (*)

Riassunto. — Viene esaminata la polimerizzazione delle diolefine coniugate mediante catalizzatori preparati da composti metallorganici e $TiCl_3$. Quest'ultimo è noto in tre differenti modificazioni cristalline, che sono state chiamate α , β , γ rispettivamente. Le modificazioni α e γ , violette, hanno una struttura a strati, la β , marrone, ha una struttura a fibra.

I catalizzatori costituiti da alluminio alchili e $TiCl_3$ mostrano, nella polimerizzazione delle diolefine coniugate, differente stereospecificità a seconda della particolare forma cristallina di $TiCl_3$ impiegata. I catalizzatori a base di $TiCl_3$ α e γ danno polimeri del butadiene e dell'isoprene costituiti prevalentemente da stereoisomeri 1,4 trans, cristallini a temperatura ambiente; quelli a base di $TiCl_3$ β danno polimeri dell'isoprene a struttura prevalentemente 1,4 cis, del tipo della gomma naturale, e polimeri del butadiene che, a seconda dell'alluminio alchile impiegato, sono prodotti amorfi, costituiti da miscele intramolecolari di unità 1,4 trans ed 1,4 cis, oppure prodotti parzialmente cristallini, costituiti da miscele meccaniche di stereoisomeri 1,4 trans e di stereoisomeri prevalentemente 1,4 cis.

I sistemi catalitici costituiti da alluminio alchili e $TiCl_3$ cristallino sono stati da noi impiegati già nel 1954 per la polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine e delle diolefine coniugate (1). Questi catalizzatori eterogenei permettono di ottenere polimeri delle diolefine in cui le unità monomeriche hanno prevalentemente concatenamento 1,4 e solo in limitata percentuale concatenamento 1,2 o 3,4.

Abbiamo osservato, nel corso dello studio, che a seconda del modo in cui veniva preparato il $TiCl_3$ impiegato come componente del catalizzatore, si avevano sensibili variazioni nella struttura dei polimeri ottenuti, che potevano essere a struttura prevalentemente 1,4 trans oppure prevalentemente 1,4 cis o a struttura mista cis-trans. Queste variazioni apparvero particolarmente evidenti nella polimerizzazione dell'isoprene.

(*) Comunicazione all'VIII Congresso Nazionale di Chimica tenuto congiuntamente con la Society of Chemical Industry di Londra (Torino - 27 maggio-2 giugno 1958).

(1) Brevetti italiani N. 526101 e N. 536631.

Questi fatti ci indussero a prendere in esame il fenomeno del polimorfismo del TiCl_3 , come causa a cui potevano essere attribuite le variazioni osservate nei risultati delle polimerizzazioni.

L'ipotesi che il TiCl_3 potesse esistere in due modificazioni allotropiche era già stata avanzata fin dal 1912 da F. Böck e L. Moser (2), i quali osservarono che il TiCl_3 da loro ottenuto per azione di scariche oscure a temperatura ambiente su una miscela gassosa di TiCl_4 e H_2 , aveva un colore (marrone) ed un calore di soluzione in H_2O diversi da quelli del comune TiCl_3 (violetto) ottenuto per riduzione del TiCl_4 con H_2 ad elevata temperatura.

Solo recentemente però, nel 1957, è stato definitivamente dimostrato da Klemm e coll., che il TiCl_3 può esistere in due modificazioni cristalline diverse, delle quali, una, da più lungo tempo nota, ha una struttura a strati, l'altra una struttura a fibra (3).

Nel nostro Istituto, parallelamente allo studio sulla polimerizzazione con i catalizzatori a base di cloruri di titanio, è stato effettuato uno studio di carattere strutturistico per approfondire il fenomeno del polimorfismo del TiCl_3 .

I risultati di questo studio, parzialmente resi noti in una comunicazione preliminare (4), permettono di affermare che il polimorfismo del TiCl_3 è un fenomeno più ampio di quanto finora si ritenesse. E' stato riconosciuto che il TiCl_3 può esistere in almeno tre differenti modificazioni cristalline, che sono state chiamate α , β e γ rispettivamente. Sono stati inoltre individuati i metodi di preparazione che consentono di ottenere ciascuna delle tre modificazioni allo stato di buona purezza.

E' stato così possibile preparare catalizzatori di polimerizzazione costituiti dallo stesso metallo alchile e da ciascuna delle modificazioni cristalline del TiCl_3 ed osservare la variazione della loro stereospecificità in funzione della particolare forma cristallina di TiCl_3 impiegata.

In questa nota desideriamo riferire sulle variazioni di stereospecificità osservate nella polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene; accenneremo anche ai modi di preparazione e alla reattività verso gli alluminio alchili delle singole modificazioni allotropiche di TiCl_3 .

PREPARAZIONE DELLE MODIFICAZIONI ALLOTROPICHE DEL TRICLORURO DI TITANIO

Abbiamo seguito i metodi seguenti per la preparazione delle tre modificazioni allotropiche del tricloruro di titanio.

(2) Monatsh., 33, 1407 (1912); ibid., 34, 1825 (1913).

(3) W. KLEMM e coll., Comunicazione al XVII Congresso Internaz. di chimica pura e applicata - Parigi, Luglio 1957.

(4) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI e L. PORRI, Rend. Accad. Lincei, [8], 24, 121 (1958).

$TiCl_3$ α . — Per riduzione del $TiCl_4$ con H_2 a $800-900^\circ C$ si ottiene del $TiCl_3$ che all'analisi roentgenografica risulta costituito praticamente dalla sola forma α , violetta.

$TiCl_3$ β . — Il metodo descritto da Böck e Moser nel 1912 fornisce del $TiCl_3$ diverso da quello ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con H_2 ad alta temperatura. Abbiamo indicato questa modificazione cristallina, di solito di colore marrone, $TiCl_3$ β . Tricloruro di titanio di struttura simile a quello preparato da Böck può essere ottenuto per decomposizione, in soluzione idrocarburica, dei titanio tricloromonoalchili o monoarili. Questi ultimi composti si formano nella reazione tra alluminio alchili od arili (oppure analoghi composti di altri metalli del 3° e 2° gruppo) e $TiCl_4$, ed essendo di solito instabili già a temperatura ambiente, si decompongono dando origine a $TiCl_3$ β . Regolando opportunamente le condizioni sperimentali il prodotto della reazione tra metalli alchili e $TiCl_4$ può risultare principalmente costituito da $TiCl_3$ β . Tuttavia anche operando nelle migliori condizioni il precipitato ottenuto non è mai costituito da $TiCl_3$ β puro, come risulta dall'analisi chimica. $TiCl_3$ β puro può essere ottenuto preparando $TiCl_3CH_3$ puro e lasciandolo decomporre in soluzione idrocarburica. La preparazione del $TiCl_3OH_3$ è stata recentemente descritta in un brevetto belga (5).

$TiCl_3$ γ . — Per riscaldamento del $TiCl_3$ β a circa $200-250^\circ$ si ottiene una modificazione violetta del tricloruro di titanio, che non è del tutto identica alla α , pur avendo come questa un reticolo a strati. Abbiamo indicato questa modificazione $TiCl_3$ γ .

REAZIONE TRA ALLUMINIO ALCHILI E FORME ALLOTROPICHE DI $TiCl_3$

Le modificazioni allotropiche cristalline del $TiCl_3$, preparate come precedentemente descritto, mostrano una diversa reattività verso gli alluminio alchili. La modificazione α non reagisce apparentemente a temperatura ambiente, o reagisce in maniera limitatissima, sia con gli alluminio dialchilmonoalogenuri che con gli alluminio trialchili; ha luogo solo una reazione superficiale che causa la chemiadsorbimento dei composti alluminio alchilici sulla superficie dei cristalli. Impiegando alluminio alchili segnati è stato possibile misurare esattamente la quantità di alluminio alchile chemiadsorbito sulla superficie del $TiCl_3$ α ; la tecnica usata ed i risultati di queste misure sono stati resi noti in recenti pubblicazioni (6).

(5) Brevetto belga N. 553477.

(6) G. NATTA, I. PASQUON e E. GIACHETTI, *Chimica Industria*, **39**, 993 (1957); *ibid.* 1002.

La modificazione β , marrone, mostra una diversa reattività. Essa rimane apparentemente inalterata, a temperatura ambiente, in presenza di alluminio dialchilmonoalogenuri; anche in questo caso la reazione consiste semplicemente nella chemiadsorbzione dell'alluminio dialchilmonoalogenuro sulla superficie dei cristalli di $\text{TiCl}_3 \beta$. Con alluminio trialchili invece essa reagisce, non solo in superficie, già a temperatura ambiente; la reazione ha luogo con leggero sviluppo di gas e porta (per rapporti molari $\text{Al}(\text{alch})_3/\text{TiCl}_3 \sim 1$) alla formazione di un prodotto nero, insolubile in idrocarburi, che all'analisi chimica risulta contenere Al, Ti, Cl, gruppi alchilici. La natura di questo prodotto non è chiara, è risultato tuttavia che esso, quando si impieghino (a temp. ambiente) quantità almeno equimolecolari di alluminio trialchile rispetto al TiCl_3 , non presenta più traccia, ai raggi X, del reticolo cristallino del $\text{TiCl}_3 \beta$ di partenza.

Ne consegue che il $\text{TiCl}_3 \beta$ è stabile, a temperatura ambiente, in presenza di alluminio dialchilmonoalogenuri, mentre non è stabile in presenza di alluminio trialchili.

La modificazione γ , violetta, mostra un comportamento simile alla modificazione α , essa cioè non reagisce praticamente a temperatura ambiente, sia con gli alluminio dialchilmonoalogenuri che con gli alluminio trialchili.

La diversa reattività del $\text{TiCl}_3 \beta$ verso gli alluminio trialchili, rispetto al $\text{TiCl}_3 \alpha$ o γ , può essere variamente interpretata. Essa potrebbe essere attribuita al fatto che il $\text{TiCl}_3 \beta$ ottenuto con i metodi da noi seguiti (cioè secondo Moser o per decomposizione del TiCl_3CH_3) risulta costituito da cristalli di dimensioni notevolmente più piccole di quelli del $\text{TiCl}_3 \alpha$ o γ preparati come precedentemente indicato; ciò è rilevabile dalla presenza di riflessi piuttosto allargati nello spettro ai raggi X del $\text{TiCl}_3 \beta$. Pur ammettendo che differenze sensibili nella reattività delle varie modificazioni di TiCl_3 si possano avere in dipendenza delle dimensioni o delle irregolarità superficiali dei singoli cristalli, noi riteniamo tuttavia che la diversa reattività del $\text{TiCl}_3 \beta$ sia principalmente connessa con la diversa struttura del suo reticolo cristallino. Mentre il $\text{TiCl}_3 \alpha$ e γ presentano un reticolo del tipo a strati (in cui ogni strato di atomi di Ti è disposto a sandwich tra due strati di atomi di cloro ravvicinati) e possono essere considerati dei polimeri bidimensionali del TiCl_3 , il $\text{TiCl}_3 \beta$ può essere considerato un polimero lineare, risultando gli atomi di Ti incolonnati con distanza avvicinata (fig. 1).

RISULTATI DELLE POLIMERIZZAZIONI

Catalizzatori a base di $\text{TiCl}_3 \alpha$. — I catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e $\text{TiCl}_3 \alpha$ forniscono, nella polimerizzazione del butadiene

e dell'isoprene, polimeri costituiti prevalentemente da stereoisomeri regolari a struttura 1,4 trans. E' già noto, da altre comunicazioni (7), che questi stereoisomeri, che contengono più del 95% di unità 1,4 trans e sono inoltre lineari, risultano notevolmente cristallini a temperatura ambiente. I polimeri dell'isoprene presentano la struttura cristallina caratteristica della guttaperca naturale.

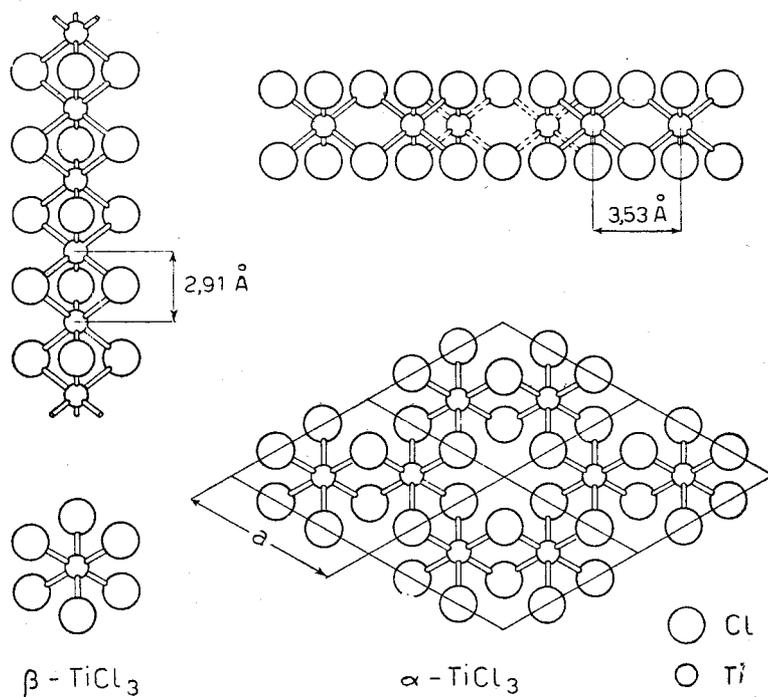


FIG. 1. - Modello schematico del modo di coordinarsi degli atomi di Ti e di Cl nelle due forme del $TiCl_3$, α (a strati) e β (a fibra).

Il prodotto grezzo di polimerizzazione contiene, oltre agli stereoisomeri 1,4 trans, quantità più o meno grandi di polimeri amorfi, a struttura irregolare, costituiti da concatenamento disordinato di unità monomeriche di vario tipo; gli stereoisomeri 1,4 trans praticamente puri possono essere isolati allontanando dal prodotto grezzo di polimerizzazione i polimeri amorfi mediante estrazione con etere dietilico in cui questi sono facilmente solubili.

I catalizzatori preparati con $Al(C_2H_5)_2Cl$ danno prodotti di polimerizzazione che hanno struttura prevalentemente 1,4 trans come quelli preparati con $Al(C_2H_5)_3$, sebbene rispetto a questi ultimi essi risultino più ricchi di frazione amorfa.

I risultati dell'analisi IR ed ai raggi X dei prodotti grezzi di polimerizzazione ottenuti con catalizzatori a base di $TiCl_3$, α sono riportati in tab. I e II; nella fig. 2 sono rappresentati gli spettri di diffrazione

(7) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI e D. MORENO, *Chimica Industria*, 40, 362 (1958).

ai raggi X (registrati con contatore di Geiger) di un polibutadiene e di un poliisoprene ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ e $\text{TiCl}_3 \alpha$.

E' opportuno notare che i catalizzatori a base di $\text{TiCl}_3 \alpha$, sebbene permettano di ottenere stereoisomeri 1,4 trans del butadiene e dell'isoprene di buona purezza stereoisomerica, non sono tuttavia i catalizzatori più stereospecifici per l'ottenimento di tali polimeri; inoltre essi danno conversioni sensibilmente più basse, specie nella polimerizzazione dell'isoprene, di quelle che si hanno con altri catalizzatori contenenti altri metalli di transizione (ad es. vanadio).

TABELLA I.

POLIMERIZZAZIONE DEL BUTADIENE CON CATALIZZATORI A BASE
DI $\text{TiCl}_3 \alpha$, A 25° C (Solvente n-eptano cm^3 100)

Metallo alchile	TiCl_3 g	Al/Ti	Mono- mero g	Durata ore	Conver- sione %	Analisi RX	Analisi IR		
							1,4 trans %	1,4 cis %	1-2 %
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1	2	50	63	19	cris. 1,4 trans	78	5	17
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	1	1,5	50	45	12	cris. 1,4 trans	85	6	9
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,6	1	32	19	9,4	cris. 1,4 trans	87	5	8
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2	0,5	50	40	23	cris. 1,4 trans	90	4	6

TABELLA II.

POLIMERIZZAZIONE DELL'ISOPRENE CON CATALIZZATORI A BASE
DI $\text{TiCl}_3 \alpha$, A 50° C (Solvente n-eptano cm^3 100)

Metallo alchile	TiCl_3 g	Al/Ti	Mono- mero g	Durata ore	Conver- sione %	Analisi RX	Analisi IR		
							1,4 trans %	1,4 cis %	3-4 %
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,5	1,5	38	4	5,9	cris. 1,4 trans	85	—	15
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,7	1	38	6	5	cris. 1,4 trans	91	—	9

Un confronto tra la stereospecificità e l'attività dei catalizzatori a base di $\text{TiCl}_3 \alpha$ e quella di altri catalizzatori, contenenti metalli di transizione diversi dal titanio, da noi sperimentati per la preparazione delle polidiolefine 1,4 trans non rientra comunque nei limiti di questa Nota.

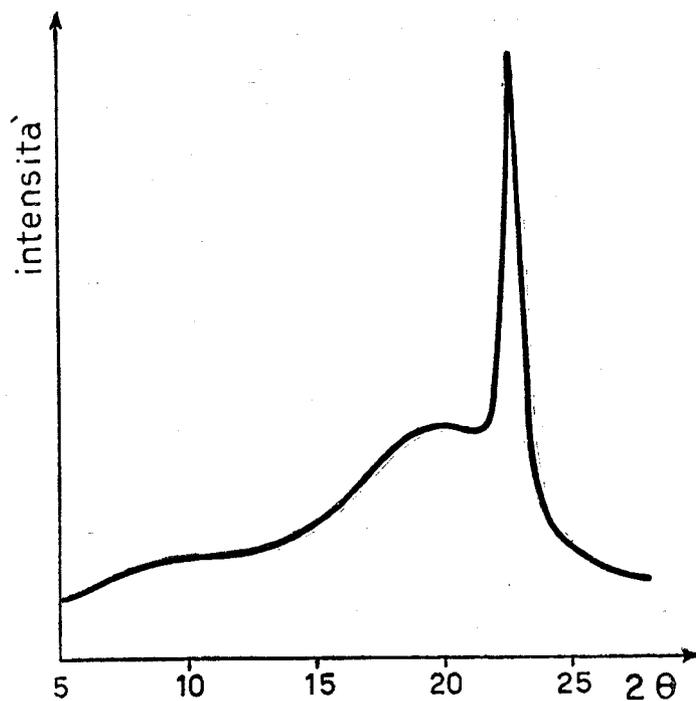


FIG. 2-A. - Spettro ai raggi X ($\text{Cu K}\alpha$) registrato con contatore Geiger di un poli-butadiene ottenuto con catalizzatore $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_3 \alpha$, a 15°C .

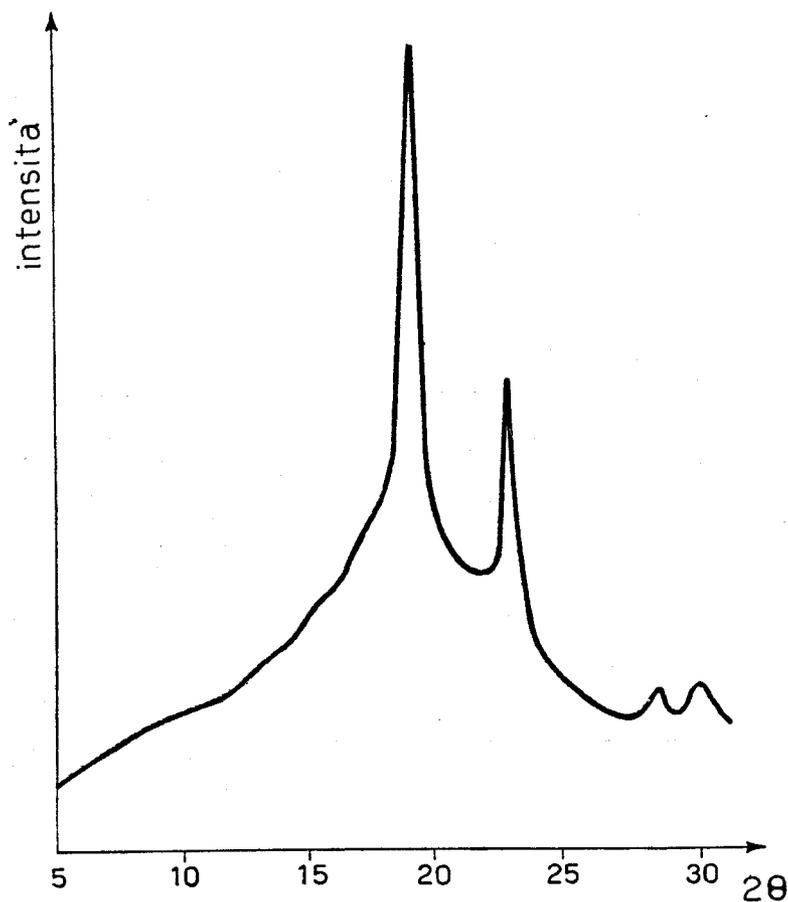


FIG. 2-B. - Spettro ai raggi X ($\text{Cu K}\alpha$) registrato con contatore Geiger di un poliisoprene ottenuto con catalizzatore $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_3 \alpha$, a 50°C .

Catalizzatori a base di $TiCl_3 \beta$. — Esaminiamo separatamente i risultati ottenuti con i catalizzatori preparati rispettivamente da alluminio-dialchilmonoalogenuri e da alluminio trialchili.

Sistema $TiCl_3 \beta-Al(alch)_2 Cl$. — Alcune analisi tipiche di prodotti di polimerizzazione del butadiene ottenuti con catalizzatori alluminio-dietilmonoalogenuri- $TiCl_3 \beta$ sono riportate in tab. III-A. Come si osserva, il prodotto grezzo di polimerizzazione risulta prevalentemente costituito da unità 1,4 trans ed 1,4 cis, con leggera prevalenza di queste ultime; inoltre esso, all'esame con i raggi X, risulta completamente amorfo a temperatura ambiente (fig. 3).

TABELLA III.

POLIMERIZZAZIONE DEL BUTADIENE CON CATALIZZATORI A BASE
DI $TiCl_3 \beta$, A 15° C (Solvente n-eptano cm³ 100)

Metallo alchile	$TiCl_3$ g	Al/Ti	Mono- mero g	Durata ore	Conver- sione %	Analisi RX	Analisi IR		
							1,4 trans %	1,4 cis %	1-2 %
A)									
$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,6	1,5	35	1	36	amorfo	43	55	2
$Al(C_2H_5)_2Br$	0,8	1,5	31	2	50	amorfo	35,5	59	5,5
$Al(C_2H_5)_2I$	0,5	1,5	30	2	10	amorfo	42	55	3
$Al(C_2H_5)_2F$	0,7	1,5	30	2,5	50	amorfo	43	54	3
B)									
$Al(C_2H_5)_3$	0,35	1	33	2	40	cris. 1,4 trans	60	37	3
$Al(C_4H_9_{iso})_3$	0,67	1	47	1,5	35	cris. 1,4 trans	64	25	11
$Al(C_6H_{13})_3$	0,45	1	35	2,5	15	cris. 1,4 trans	62	31	7

Il fatto che i polimeri ottenuti con questi catalizzatori risultino amorfi a temperatura ambiente nonostante la presenza di sensibili percentuali di unità 1,4 trans indica che le singole macromolecole devono essere considerate copolimeri tra le unità 1,4 trans e le unità 1,4 cis. Infatti se il prodotto grezzo di polimerizzazione fosse una miscela meccanica di stereoisomeri 1,4 trans ed 1,4 cis puri, l'esame con i raggi X rivelerebbe a temperatura ambiente la cristallinità caratteristica dei polibutadieni 1,4 trans. Che il prodotto di polimerizzazione non sia una miscela meccanica dei due tipi di stereoisomeri è anche dimostrato dai risultati del frazionamento, mediante il quale è stato possibile ottenere

frazioni più ricche, in unità 1,4 trans ed 1,4 cis rispettivamente, del prodotto di partenza, ma non è stato possibile isolare frazioni costituite da stereoisomeri 1,4 trans od 1,4 cis puri.

I polibutadieni ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$ hanno aspetto gommoso, mentre quelli ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \alpha$, essendo cristallini, si presentano come una polvere bianca. Nella polimerizzazione dell'iso-

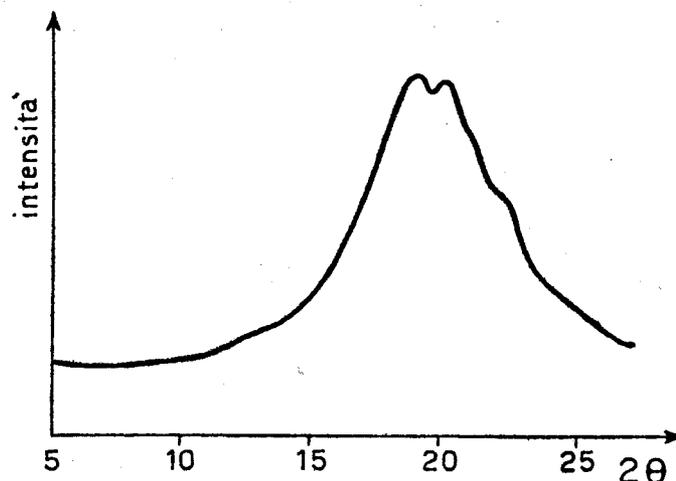


FIG. 3. - Spettro ai raggi X ($\text{Cu K}\alpha$), registrato con contatore Geiger, di un polibutadiene ottenuto con catalizzatore $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$, a 15°C .

prene, col catalizzatore $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$ (tab. iv) si ottengono polimeri che sono costituiti prevalentemente da unità 1,4 cis ($> 85\%$) e che presentano uno spettro IR simile a quello della gomma naturale. Questi polimeri sono amorfi a temperatura ambiente, mentre a bassa temperatura risultano parzialmente cristallini, mostrando la cristallinità caratteristica della gomma naturale.

TABELLA IV.

POLIMERIZZAZIONE DELL'ISOPRENE CON CATALIZZATORI A BASE
DI $\text{TiCl}_3 \beta$, A 15°C (Solvente n-eptano cm^3 100)

Metallo alchile	TiCl_3 g	Al/Ti	Mono- mero g	Durata ore	Conver- sione %	Analisi RX	Analisi IR		
							1,4 trans %	1,4 cis %	3-4 %
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. .	1	1	30	5	22	amorfo	—	> 85	< 15
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{iso})_3$. .	1	1	37	4	26	amorfo	—	> 85	< 15
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. .	1	1,5	35	2,5	18	amorfo	—	> 85	< 15

Sistema $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \beta$ ($\text{Al/Ti} \sim 1$). — Nella polimerizzazione del butadiene questi catalizzatori forniscono prodotti che all'esame IR risul-

tano costituiti prevalentemente da unità 1,4 trans (tab III-B) e che ai raggi X risultano parzialmente cristallini, mostrando la cristallinità caratteristica dei polibutadieni 1,4 trans.

Il frazionamento mostra che il prodotto di polimerizzazione risulta costituito da una miscela meccanica di stereoisomeri 1,4 trans praticamente puri, cristallini a temperatura ambiente, e di stereoisomeri a struttura prevalentemente 1,4 cis, amorfi a temperatura ambiente.

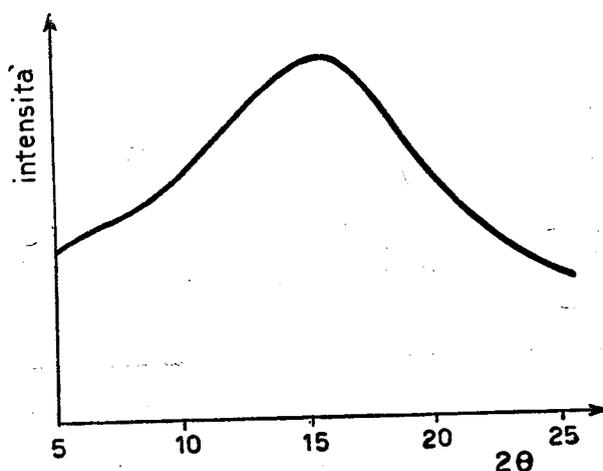


FIG. 4. - Spettro ai raggi X ($\text{Cu K}\alpha$), registrato con contatore Geiger, di un poliisoprene ottenuto con catalizzatore $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_3 \beta$, a 15°C .

I polibutadieni ottenuti da $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \beta$ hanno quindi composizione sensibilmente diversa da quelli ottenuti dai catalizzatori $\text{Al}(\text{alch})_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$; ciò è in relazione con la diversa reattività del $\text{TiCl}_3 \beta$ verso gli $\text{Al}(\text{alch})_3$ e gli $\text{Al}(\text{alch})_2\text{Cl}$ rispettivamente, come abbiamo in precedenza notato. I polimeri dell'isoprene ottenuti con i catalizzatori $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \beta$ ($\text{Al}_{\text{Ti}} \sim 1$) risultano sostanzialmente simili (tab. IV) a quelli ottenuti con i catalizzatori preparati da alluminodialchilmonoalogenuri; essi hanno cioè configurazione prevalentemente 1,4 cis ($> 85\%$), sono amorfi a temperatura ambiente (fig. 4) e presentano uno spettro IR simile a quello della gomma naturale. Risulta quindi che mentre nella polimerizzazione del butadiene i due sistemi catalitici $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \beta$ e $\text{Al}(\text{alch})_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$ mostrano differente stereospecificità, questa diversità non si nota nella polimerizzazione dell'isoprene.

Catalizzatori a base di $\text{TiCl}_3 \gamma$. — I catalizzatori a base di $\text{TiCl}_3 \gamma$ non si differenziano sostanzialmente dal punto di vista della stereospecificità da quelli preparati da $\text{TiCl}_3 \alpha$; abbiamo già notato che anche dal punto di vista cristallografico le due modificazioni α e γ risultano simili, avendo entrambi un reticolo a strati.

DISCUSSIONE

I sistemi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \alpha$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$ non differiscono che per il diverso substrato cristallino e questo quindi deve essere ritenuto responsabile della loro diversa stereospecificità.

Gli studi finora effettuati sulla natura dei catalizzatori ottenuti da metalli alchili e composti di metalli di transizione fanno ritenere probabile che l'effettivo catalizzatore di polimerizzazione sia un complesso polimetallico, contenente sia atomi del metallo di transizione che atomi del metallo costituente il composto alchilico; complessi cristallizzabili contenenti alluminio e titanio, attivi nella polimerizzazione dell'etilene sono stati di recente isolati (8). Si può ritenere che nella reazione a temperatura ambiente tra $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e TiCl_3 complessi cataliticamente attivi, contenenti Al e Ti, nei quali probabilmente sono coordinati atomi di Ti del reticolo cristallino, si formino all'atto della chemiadsorbzione dell'alluminio alchile sulla superficie del TiCl_3 . La diversa stereospecificità dei catalizzatori $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \alpha$ e β rispettivamente dipenderebbe dal fatto che l'alluminio dialchilmonocloruro chemioadsorbendosi su due substrati cristallini di TiCl_3 a struttura reticolare diversa, darebbe luogo a complessi catalitici aventi struttura diversa, almeno geometricamente.

Differente è il caso dei catalizzatori $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \alpha$ e $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \beta$. Abbiamo visto infatti che mentre il $\text{TiCl}_3 \alpha$ non reagisce sostanzialmente con gli alluminio trialchili, il $\text{TiCl}_3 \beta$ reagisce completamente già a temperatura ambiente, dando luogo alla formazione di composti che non contengono più il reticolo del $\text{TiCl}_3 \beta$ di partenza. Gli effettivi catalizzatori risulterebbero, in un caso i complessi formati per chemiadsorbzione dell' $\text{Al}(\text{alch})_3$ sul substrato cristallino del $\text{TiCl}_3 \alpha$, nell'altro i composti amorfi originatisi nella reazione tra $\text{Al}(\text{alch})_3$ e $\text{TiCl}_3 \beta$.

In definitiva anche in questo caso la diversa stereospecificità dei sistemi $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \alpha$ e $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-TiCl}_3 \beta$ è da ricondurre alla diversa struttura delle due modificazioni allotropiche del cloruro di titanio, ma solo in quanto queste ultime mostrano diversa reattività verso gli alluminio trialchili.

Abbiamo osservato che i catalizzatori a base di $\text{TiCl}_3 \beta$ danno polimeri dell'isoprene a struttura prevalentemente 1,4 cis.

E' noto che poliisoprene 1,4 sintetico avente struttura e caratteristiche simili a quelle della gomma naturale viene attualmente prodotto in impianti pilota da alcune ditte americane, con catalizzatori $\text{Al}(\text{alch})_3\text{-}$

(8) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e U. GIANNINI, J. Am. Chem. Soc., 79, 2975 (1957).

-TiCl_4 , secondo brevetti che risalgono alla fine del 54⁽⁹⁾; gli effettivi catalizzatori di polimerizzazione sono i sistemi $\text{Al(alch)}_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$ e $\text{Al(alch)}_3\text{-TiCl}_3 \beta$, che si formano nella reazione in soluzione idrocarbureca tra Al(alch)_3 e TiCl_4 . Ciò spiega come risultati analoghi a quelli ottenuti con catalizzatori $\text{Al(alch)}_3\text{-TiCl}_4$ si possono avere anche con catalizzatori preparati da $\text{TiCl}_3 \beta$ ottenuto secondo Moser e $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ o $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$.

Quanto abbiamo detto a proposito della preparazione del $\text{TiCl}_3 \beta$ spiega anche come catalizzatori stereospecifici per ottenere poliisoprene 1,4 cis possano risultare dalla reazione tra TiCl_4 e composti metallorganici diversi dagli alluminio alchili, per es. metalli alchili del 2° gruppo.

Anche in queste reazioni si ha, in condizioni opportune, formazione di $\text{TiCl}_3 \beta$ e gli effettivi catalizzatori risultano i sistemi $\text{Me(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-TiCl}_3 \beta$ e $\text{Me(C}_2\text{H}_5)_2\text{-TiCl}_3 \beta$, che non differiscono sensibilmente, per quanto riguarda la stereospecificità, dai catalizzatori preparati da alluminio alchili.

PARTE SPERIMENTALE

PRODOTTI IMPIEGATI

Solvente di polimerizzazione. — n-Eptano « Esso » al 99% o etere di petrolio « Erba » disidratati per ebollizione su sodio; i solventi distillati venivano conservati sotto azoto.

Monomeri. — Butadiene ed isoprene Phillips « pure grade » (99%); i monomeri venivano distillati immediatamente prima di ogni prova.

$\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$. — Preparato come descritto in un precedente lavoro⁽⁷⁾.

$\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$, $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. — Preparati per reazione tra $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ e AlCl_3 , AlI_3 , AlBr_3 rispettivamente⁽¹⁰⁾.

$\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$. — Preparato da $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e NaF ⁽¹¹⁾.

$\text{TiCl}_3 \alpha$. — Preparato per riduzione del TiCl_4 con H_2 a 800-900° C. Il prodotto veniva lavato con eptano anidro fino a che il liquido di lavaggio non conteneva più cloro ed infine macinato in mulino a palle; veniva conservato in eptano anidro, sotto azoto.

$\text{TiCl}_3 \beta$. — Preparato a) per azione di scariche oscure su una miscela gassosa di TiCl_4 e H_2 ⁽²⁾; b) per decomposizione del titanio tricloro-monoalchili.

⁽⁹⁾ Brevetto belga 543292 - Priorità americana 2 dicembre 1954.

⁽¹⁰⁾ A. V. GROSSE e J. M. MAVITY, J. Org. Chem., [2], 5, 196 (1940).

⁽¹¹⁾ K. ZIEGLER e R. KÖSTER, Ann., 608, 1 (1957).

a) E' stato utilizzato un ozonizzatore da laboratorio (~ 10000 V) attraverso cui veniva fatta passare una corrente di H_2 che prima era stata fatta gorgogliare attraverso del $TiCl_4$ tenuto a circa $25^\circ C$.

Il $TiCl_3$ ottenuto veniva tenuto a lungo sotto vuoto ed infine lavato con etere di petrolio anidro, per liberarlo completamente dal $TiCl_4$ e dall'acido cloridrico.

b) Il $TiCl_3CH_3$ è stato preparato e purificato seguendo le istruzioni date nel brevetto belga citato. Grammi 1 di $TiCl_3CH_3$ puro venivano disciolti in cm^3 50 di etere di petrolio anidro (operando in ambiente di N_2) e la soluzione lasciata a temperatura ambiente (od anche a $80-90^\circ C$); si nota quasi subito intorbidamento della soluzione, con formazione di un precipitato marrone. Dopo 24 ore circa il precipitato viene filtrato (sotto azoto), lavato sul filtro con etere di petrolio anidro e seccato sotto vuoto. All'analisi: $Cl/Ti = 3$; Al tracce.

$TiCl_3 \beta$ meno puro, può essere ottenuto direttamente dalla reazione tra alluminio alchili e $TiCl_4$. Ne descriviamo la preparazione a partire da $Al(C_2H_5)_3$.

Si usa un pallone di vetro a 3 colli, munito di agitatore con valvola a smeriglio e di imbuto separatore; un collo laterale del pallone è collegato ad un sistema che permette di fare il vuoto e di immettere azoto.

Nel pallone in cui l'aria è stata sostituita con azoto, vengono posti cm^3 0,75 di $TiCl_4$ disciolti in cm^3 75 di n-eptano; nell'imbuto, cm^3 1,1 di $Al(C_2H_5)_3$ disciolti in cm^3 50 di n-eptano. Mentre la soluzione del $TiCl_4$ nel pallone viene tenuta in agitazione, dall'imbuto si gocciola in 20 minuti circa, la soluzione di $Al(C_2H_5)_3$; la temperatura viene mantenuta a $15-20^\circ C$. Dopo terminata l'aggiunta si continua l'agitazione ancora per 5 minuti. Il solido ottenuto viene filtrato sotto azoto, lavato a fondo con benzolo quindi con etere di petrolio ed essiccato sotto vuoto.

Il prodotto mostra ai raggi X la diffrazione caratteristica del $TiCl_3 \beta$.

All'analisi: $Cl/Ti = 3,1 \div 3,15$; $Al/Ti = 0,1 \div 0,15$.

Un prodotto simile può essere ottenuto facendo reagire in maniera analoga $Al(C_2H_5)_2Cl$ ($5 cm^3$ in $50 cm^3$ di eptano) e $TiCl_4$ ($1 cm^3$ in $75 cm^3$ di eptano).

$TiCl_3 \gamma$. — Il $TiCl_3 \beta$ ottenuto per decomposizione del $TiCl_3CH_3$ è stato riscaldato in tubo di vetro sotto battente di azoto a 250° circa per 2 ore.

APPARECCHIATURA E MODO DI EFFETTUARE LE POLIMERIZZAZIONI

Le polimerizzazioni sono state effettuate in un'autoclave oscillante della capacità di $500 cm^3$, termostattizzata mediante circolazione esterna di liquido. Descriviamo una prova, a titolo di esempio. Nell'autoclave, in cui è stato fatto il vuoto, vengono introdotti: a) una sospensione di

g 0,9 di TiCl_3 β in cm^3 50 di n-eptano; b) una soluzione di cm^3 1 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in cm^3 50 di n-eptano; c) g 50 di butadiene distillato di fresco. Si inizia l'agitazione mentre la temperatura viene mantenuta a 15°C . Dopo 1 ora la reazione viene arrestata mediante introduzione di cm^3 30 di metanolo. Il prodotto ottenuto, di aspetto gommoso, viene trattato più volte con metanolo acido per acido cloridrico, ed infine lavato con metanolo puro, fino a che questo non si colora più. Il polimero purificato viene essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente; ottenuti g 21.

ANALISI E DETERMINAZIONI FISICHE SUI POLIMERI

Si sono seguiti i metodi già descritti in altro lavoro (7).

Milano. — Istituto di Chimica industriale del Politecnico.
