

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

# Polimerizzazioni promosse da composti metallo ammidici e loro stereospecificità

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 42 - MAGGIO 1960 - pag. 457

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

## Polimerizzazioni promosse da composti metallo ammidici e loro stereospecificità

*Viene descritta la polimerizzazione, anche stereospecifica, di alcuni monomeri olefinici ed acrilici, con catalizzatori preparati impiegando composti metallo ammidici in sostituzione dei composti metallorganici.*

*Composti metallo ammidici di litio o di magnesio promuovono, da soli, in assenza di composti di metalli di transizione, la polimerizzazione stereospecifica di alcuni acrilati e metacrilati alchilici. La natura dei gruppi terminali presenti nei polimeri dimostra che la polimerizzazione decorre con meccanismo anionico coordinato.*

*I catalizzatori preparati da  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> e Al[N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> promuovono, sia pure con un'attività sensibilmente inferiore a quella mostrata dai migliori catalizzatori preparati da composti metallorganici, la polimerizzazione dell'etilene e quella stereospecifica del propilene.*

### Introduzione.

I processi più stereospecifici per la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine con produzione di polimeri isotattici e sindiotattici, sono tutti basati sull'impiego di catalizzatori metallorganici derivati da quelli proposti da ZIEGLER (1) per la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene. Questi catalizzatori sono stati da noi perfezionati per aumentarne o regolarne la stereospecificità nella polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine (2).

I più tipici catalizzatori stereospecifici sono quelli preparati da alogenuri cristallini di metalli di transizione come titanio, zirconio e vanadio e da composti metallorganici di metalli molto elettropositivi aventi piccolo diametro ionico quali litio, berillio, alluminio.

Altri catalizzatori, preparati da composti di metalli di transizione (come gli acetilacetoni di cromo) per reazione con certi composti metallorganici, sono stati da noi usati per la polimerizzazione delle diolefine con produzione di polimeri a concatenamento 1,2 isotattico e sindiotattico (3).

A tutte queste polimerizzazioni è stato attribuito (4) un meccanismo di tipo anionico coordinato, secondo il quale la polimerizzazione avviene per inserimento delle molecole di monomero su un legame metallorganico polarizzato, esistente tra un atomo di un metallo, presente nei complessi catalitici, e la catena in accrescimento.

Alcuni composti metallorganici sono stati recentemente proposti anche per la polimerizzazione stereospecifica di alcuni acrilati alchilici (5) e del metacrilato di metile (6). In particolare sono stati impiegati catalizzatori costituiti da composti metallorganici di litio o di magnesio, agenti secondo un meccanismo di tipo anionico.

Allo scopo di stabilire se l'impiego di composti metallorganici fosse una condizione necessaria per iniziare le polimerizzazioni stereospecifiche sopra indicate, abbiamo intrapreso delle ricerche sostituendo a questi composti altri, contenenti legami la cui polarizzabilità potesse essere paragonabile a quella dei legami metallorganici attivi. Abbiamo perciò esaminato alcuni composti metallo ammidici, e, più precisamente, composti nei quali l'atomo di idrogeno di una ammina secondaria è sostituito da un metallo.

Poichè le metallo ammidi dovevano essere impiegate per promuovere polimerizzazioni stereospecifiche, per le quali era necessario che i metalli presenti nel catalizzatore possedessero una certa capacità coordinante nei confronti del monomero, abbiamo impiegato ammidi di metalli molto elettropositivi a piccolo raggio ionico come litio, berillio, magnesio o alluminio che, in generale, presentano una maggiore tendenza alla formazione di complessi in confronto ad altri metalli degli stessi gruppi.

TABELLA 1

Polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori preparati da ammidi di Al, Be e Mg alla pressione costante di 40 atm.

Catalizzatore			Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto	
Metallo ammidico		$TiCl_3$ millimoli	Benzolo cm <sup>3</sup>	Temp. polim. °C	Tempo polim. h	g	[η]
Tipo	Millimoli						
$Al[N(C_6H_5)_2]_3$	5,6	9,75	250	105	20	240	ca. 9
$Al[N(C_6H_5)_2]_3$	9,3	9,75	200	120	14	185	» 8
$Al[N(C_6H_5)_2]_3$	9,3	9,75	250	120	6	130	» 8
$Al[N(C_6H_5)_2]_3$	11,3	4,50	250	90	14	42	» 7,5
$Be[N(C_6H_5)_2]_2$	5,7	4,80	100	90	3	45	» 9
$Al[N(C_6H_5)_2]_3$	15,0	9,75	200	120	20	8	» 9,5
$BrMgN(C_6H_5)_2$	15,0	5,80	300	150	14	90	» 9
$BrMgN(C_2H_5)_2$	15,0	9,75	250	120	14	15	—

[η] = Viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135 °C.

Mentre i composti metallo ammidici di litio e di magnesio erano già noti, quelli di berillio e alluminio sono stati da noi preparati appositamente e isolati allo stato puro (7).

Come verrà dettagliatamente illustrato in questa comunicazione, abbiamo trovato che alcuni dei composti metallo ammidici dei metalli sopra indicati promuovono, in presenza di tricloruro di titanio, la polimerizzazione dell'etilene e delle  $\alpha$ -olefine.

Abbiamo inoltre trovato che alcune metallo ammidici, anche in assenza di composti di metalli di transizione, possono promuovere la polimerizzazione stereospecifica di monomeri, contenenti un doppio legame vinilico legato a gruppi fortemente attrattori di elettroni, come gli acrilati o i metacrilati.

#### Polimerizzazione dell'etilene e del propilene con catalizzatori preparati da composti metallo ammidici.

Abbiamo constatato che, tra i sistemi catalitici, preparati da tricloruro di titanio e composti metallo ammidici, risultano più attivi, per la polimerizzazione dell'etilene e delle  $\alpha$ -olefine, quei sistemi in cui i gruppi ammidici provengono da una ammina secondaria aromatica. Nel caso invece in cui si impieghino ammidici di tipo  $Me-NR_2$ , ove  $R$  siano gruppi alchilici, si ottengono catalizzatori che mostrano una attività molto bassa nella polimerizzazione dell'etilene e sono praticamente non attivi nella polimerizzazione del propilene.

Questo diverso comportamento può essere attribuito al fatto che il legame metallo azoto, presente nei

composti  $Me-NR_2$ , risulta più polarizzato nel senso

(+) (-)  
 $Me-NR_2$  quando i due gruppi  $R$  hanno il carattere di attrattori di elettroni, come nel caso di gruppi aromatici.

Nella tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti nella polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori preparati da  $\alpha-TiCl_3$  e da alcune ammidi di metalli diversi.

Si può osservare che le quantità di polimero, ottenute con tali catalizzatori, sono sensibilmente inferiori a quelle ottenibili, nelle stesse condizioni, con i tipici sistemi catalitici ZIEGLER, come ad esempio  $Al(C_2H_5)_3-TiCl_4$ .

I polietileni ottenuti in presenza di composti metallo ammidici e  $TiCl_3$  hanno praticamente, ad eccezione del grado di polimerizzazione che risulta un poco più elevato, le stesse proprietà di quelli preparati con catalizzatori  $Al(C_2H_5)_3-\alpha-TiCl_3$ . Infatti, essi sono altamente cristallini all'esame con i raggi X e la loro temperatura di fusione (determinata mediante microscopio polarizzatore) è compresa tra 132 e 135 °C.

Il catalizzatore, preparato da  $Al[N(C_6H_5)_2]_3$  e  $\alpha-TiCl_3$  risulta attivo anche per la polimerizzazione del propilene (vedi tabella 2). Analogamente a quanto si verifica con molti altri sistemi catalitici, la velocità di polimerizzazione del propilene è sensibilmente inferiore a quella dell'etilene.

I polipropileni, ottenuti con quest'ultimo sistema catalitico alla temperatura di 130 °C, sono per circa il 50% costituiti da macromolecole isotattiche, non estraibili con  $n$ -eptano bollente, aventi una temperatura di fusione di 173 °C.

La stereospecificità di questo sistema catalitico è

TABELLA 2

Polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da alluminio tris(difenilammide) ( $Al[N(C_6H_5)_2]_3$ ).  
Temperatura: 130 °C; Durata: 15 ore; Solvente: 150 cm<sup>3</sup> benzolo.

$Al[N(C_6H_5)_2]_3$ millimoli	$TiCl_3$ millimoli	Mono- mero g	Polimero ottenuto g [η]		Frazionamento						
					Estratto acetone %	Estratto etereo		Estratto eptanico		Residuo	
						%	[η]	%	[η]	%	[η]
3,77	13,00	130	70	1,1	4,50	24,20	0,50	27,20	0,70	44,10	2,50
3,77	8,38	100	38	1,7	1,80	19,85	0,55	27,10	0,80	51,25	3,00
2,80	8,38	100	32	1,8	1,75	21,15	0,60	27,30	0,85	49,80	3,40

[η] = Viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135 °C.

TABELLA 3

Polimerizzazione di esteri acrilici in presenza di litio *N*-carbazile ( $\text{LiNC}_2\text{H}_5$ ).

Monomero		Condizioni di polimerizzazione				Polimero ottenuto		
Tipo	g	Catalizz. millimoli	Toluolo $\text{cm}^3$	Temp. $^\circ\text{C}$	Durata ore	g polimero / 100 g monom.	Tipo di struttura (*)	$[\eta]$
Metilmetacrilato	11,5	3,5	60	30	5	78	isotattica	1,6
Metilmetacrilato	11,5	3,5	60	0	5	87	isotattica	3,7
Metilmetacrilato	11,5	3,5	60	-78	10	0	—	—
<i>i</i> -Propilacrilato	10	4,0	60	30	5	80	isotattica	1,4
<i>i</i> -Propilacrilato	10	4,0	60	0	5	88	isotattica	2,3
<i>t</i> -Butilacrilato	12	5,8	40	30	5	46	isotattica	1,9
<i>t</i> -Butilacrilato	12	5,8	40	-10	5	78	isotattica	4,7
<i>t</i> -Butilacrilato	12	5,8	40	-78	10	0	—	—

(\*) = Determinata mediante esame con i raggi X.

 $[\eta]$  = Viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a  $30^\circ\text{C}$ .

quindi paragonabile a quella presentata, alla stessa temperatura, dal sistema catalitico  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-}\alpha\text{-TiCl}_3$  (8). Si deve però osservare che il catalizzatore  $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{-}\alpha\text{-TiCl}_3$  presenta una attività catalitica troppo bassa per essere usato a temperature inferiori ai  $100^\circ\text{C}$ , alle quali con il catalizzatore  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-}\alpha\text{-TiCl}_3$  si raggiungono più elevate stereospecificità (85-90%).

#### Polimerizzazioni degli acrilati e metacrilati con metallo ammidi.

Secondo BEAMAN ed altri Autori (9), la polimerizzazione di esteri acrilici con un catalizzatore, costituito da sodio ammide, fornisce polimeri amorfi, generalmente a basso peso molecolare.

Noi abbiamo trovato che alcune ammidi di metalli molto elettropositivi, aventi un raggio ionico minore del sodio, quali litio, magnesio e alluminio, possono promuovere la polimerizzazione stereospecifica di alcuni acrilati e metacrilati di alchile.

I composti metallo ammidici di questi metalli possono, in opportune condizioni e particolarmente se i radicali *R* presenti nel gruppo ammidico  $\text{-NR}_2$  sono aromatici, reagire con i gruppi esterei, in modo analogo ai composti metallorganici degli stessi metalli (10). Nel caso che si voglia impiegare questi composti come catalizzatori di polimerizzazione, è quindi necessario operare a temperature alle quali la reattività

con il gruppo estereo è sufficientemente ridotta, mentre il legame  $\text{Me-NR}_2$  risulta ancora abbastanza polarizzato da promuovere polimerizzazioni ioniche.

Ovviamente le condizioni di temperatura da adottare, dipendono dal tipo di composto metallo ammidico impiegato. Così ad es., le ammidi di litio e di alluminio dotate di minore reattività, devono essere impiegate a temperature prossime a quella ambiente, mentre le ammidi di magnesio, che hanno una maggiore reattività, forniscono migliori risultati se impiegate a basse temperature ( $-80^\circ\text{C}$ ).

Come risulta dalla tabella 3, il litio-*N*-carbazile promuove, con buone conversioni di monomero, a temperature intorno a  $0^\circ\text{C}$ , la polimerizzazione stereospecifica del metacrilato di metile e degli acrilati di *i*-propile e di *t*-butile. Queste polimerizzazioni sono state effettuate in presenza di toluolo, come solvente. E' interessante rilevare che il litio-*N*-carbazile non è solubile in toluolo, ma, all'atto dell'introduzione del monomero nella sospensione toluenica del catalizzatore, si ha immediata solubilizzazione di questa litio-ammide. Ciò fa pensare che il catalizzatore si complessi con il monomero e che la polimerizzazione avvenga in fase omogenea e con meccanismo coordinato. Analogamente a quanto supposto da alcuni di noi (11) nel caso di altre polimerizzazioni stereospecifiche in fase omogenea, la stereospecificità di questo processo è attribuibile al

TABELLA 4

Polimerizzazione di esteri acrilici in presenza di bromuro di magnesio dietil-ammide  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NMgBr}]$ .

Monomero		Condizioni di polimerizzazione				Polimero ottenuto		
Tipo	g	Catalizz. millimoli	Toluolo $\text{cm}^3$	Temp. $^\circ\text{C}$	Durata ore	g polimero / 100 g monom.	Tipo di struttura (*)	$[\eta]$
Metilmetacrilato	8,5	1,4	15	30	5	6	isotattica	4,3
Metilmetacrilato	8,5	1,4	15	0	8	23	isotattica	3,8
Metilmetacrilato	8,5	1,4	15	-78	10	84	isotattica	1,2
<i>i</i> -Propilacrilato	10	2,1	10	30	5	0	—	—
<i>i</i> -Propilacrilato	10	2,1	10	0	8	5	isotattica	—
<i>i</i> -Propilacrilato	10	2,1	10	-78	10	65	isotattica	1,2
<i>t</i> -Butilacrilato	10	2,4	10	0	8	0	—	—
<i>t</i> -Butilacrilato	10	2,4	10	-78	10	10	isotattica	4,1

(\*) = Determinata mediante esame con i raggi X.

 $[\eta]$  = Viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a  $30^\circ\text{C}$ .

fatto che la coordinazione del monomero, al metallo centrale del complesso catalitico, avviene in modo che le molecole di monomero si presentino con orientamento costante rispetto alle catene in accrescimento. La costante presentazione, associata ad un tipo costante di apertura del doppio legame, che, per altre polimerizzazioni stereordinate, è risultata *cis* (12), è la causa della stereospecificità.

Dalla tabella 4 si può osservare che il bromuro di magnesio dietilammide polimerizza, in modo stereospecifico, il metacrilato di metile e gli acrilati di *i*-propile e di *t*-butile. Anche in questo caso il catalizzatore si solubilizza all'atto dell'aggiunta del monomero.

Si può rilevare che la quantità di polimero ottenuto, indipendentemente dal tipo di monomero impiegato, diminuisce notevolmente con l'aumentare della temperatura di polimerizzazione. Ciò non deve essere attribuito ad un calore di attivazione negativo, ma piuttosto al fatto, già sopra accennato, che, aumentando la temperatura, aumenta la quantità di bromuro di magnesio dietilammide che viene distrutta in una reazione irreversibile con il monomero.

Nel caso del *t*-butilacrilato, soltanto nelle prove effettuate a temperature molto basse ( $-80^{\circ}\text{C}$ ), sono state ottenute quantità apprezzabili di polimero.

tere alcune osservazioni relative alle polimerizzazioni stereospecifiche iniziate da composti metallorganici.

Nei polimeri del propilene, ottenuti in presenza di sistemi catalitici del tipo  $AlR_2-TiCl_3$ , ove *R* è un gruppo alchilico o arilico, le macromolecole contengono ad una estremità, come gruppi terminali, i gruppi *R* inizialmente legati all'alluminio, oppure dei gruppi *n*-propilici. Una parte delle catene polimeriche ed, in certe condizioni, la maggior parte, contengono all'altra estremità una insaturazione di tipo vinilidenico. Operando a temperature inferiori ai  $100^{\circ}\text{C}$  non è rilevabile la presenza di doppi legami vinilici. Come è stato osservato da alcuni di noi, in polimerizzazioni di tipo anionico, i gruppi vinilidenici si formano per trasferimento di catena con il monomero (13) o per dissociazione dell'alchile costituito dalla catena polimerica in accrescimento, con formazione di un idruro (4).

L'esame mediante spettrografia I.R. dei polietilene e dei polipropilene, preparati in presenza del sistema catalitico  $Al[N(C_6H_5)_2]_3-\alpha-TiCl_3$ , ha dimostrato che non sono presenti, come gruppi terminali, i gruppi  $-N(C_6H_5)_2$  inizialmente legati all'alluminio. Nei polimeri del propilene è stata invece rilevata la presenza di doppi legami vinilici e vinilidenici. Più precisamen-

TABELLA 5

Polimerizzazione di esteri acrilici in presenza di alluminio tris(difenilammide)  $[Al\{N(C_6H_5)_2\}_3]$ .  
Temperatura:  $0^{\circ}\text{C}$ ; durata: 5 ore.

Monomero		Condizioni di polimerizzazione		Polimero ottenuto		
Tipo	g	Catalizzatore millimoli	Toluolo $\text{cm}^3$	g polimero 100 g monom.	Esame con i raggi X	$[\eta]$
Metilmetacrilato	10	1,2	60	72	amorfo	3,5
<i>i</i> -Propilacrilato	10	1,2	15	65	amorfo	2,4
<i>t</i> -Butilacrilato	10	1,2	15	25	amorfo	3,4

$[\eta]$  = Viscosità intrinseca, determinata in cloroformio a  $30^{\circ}\text{C}$ .

Le soluzioni tolueniche di alluminio tris(difenilammide) promuovono, alla temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$ , la polimerizzazione del metilmetacrilato e degli acrilati, ma i prodotti ottenuti sono risultati amorfi, non cristallizzabili (v. tabella 5). La mancanza di stereospecificità che si è riscontrata con questo catalizzatore, è probabilmente da attribuire al fatto che il composto di alluminio impiegato, a causa dell'ingombro dei tre gruppi difenilammidici, non possiede la capacità di coordinare il monomero all'atto della polimerizzazione. Infatti, basandoci su misure crioscopiche in benzolo, abbiamo osservato che l'alluminio tris(difenilammide) non forma composti di addizione con basi organiche, secondo LEWIS, come ad esempio eteri. I risultati ottenuti con l'alluminio tris(difenilammide) mettono in risalto il ruolo che può giocare, nei confronti della stereospecificità nelle polimerizzazioni ioniche, la capacità di coordinazione del complesso catalitico con il monomero.

#### Natura dei gruppi terminali e meccanismo di polimerizzazione.

Prima di discutere il meccanismo delle polimerizzazioni iniziate da metallo ammidici, conviene premet-

te, nei polimeri grezzi preparati a temperature comprese tra  $130$  e  $150^{\circ}\text{C}$ , il rapporto tra i doppi legami vinilici e quelli vinilidenici è di circa 2. D'altra parte nei polimeri del propilene, ottenuti nelle stesse condizioni di temperatura, ma impiegando il sistema catalitico  $Al(C_2H_5)_3-\alpha-TiCl_3$ , il rapporto vinili/vinilidenici è risultato essere circa 0,5, mentre, come si è già osservato, i polipropilene ottenuti a temperature inferiori a  $100^{\circ}\text{C}$  non contengono gruppi vinilici.

La ragione della mancanza di gruppi terminali  $-NR_2$  e della presenza di una relativamente elevata quantità di doppi legami vinilici non è ancora chiara. Infatti se si supponesse che la polimerizzazione avesse luogo con un meccanismo analogo a quello che si osserva usando composti metallorganici di alluminio, bisognerebbe ammettere che il gruppo vinilico sia presente nell'iniziatore della polimerizzazione e non si formi per un qualsiasi processo di trasferimento di catena che provoca l'arresto della crescita della macromolecola. Per spiegare la formazione di un iniziatore, contenente un gruppo vinilico, si dovrebbe supporre che una parte dei gruppi ammidici legati all'alluminio, possano, nelle condizioni di polimerizzazione, essere sostituiti

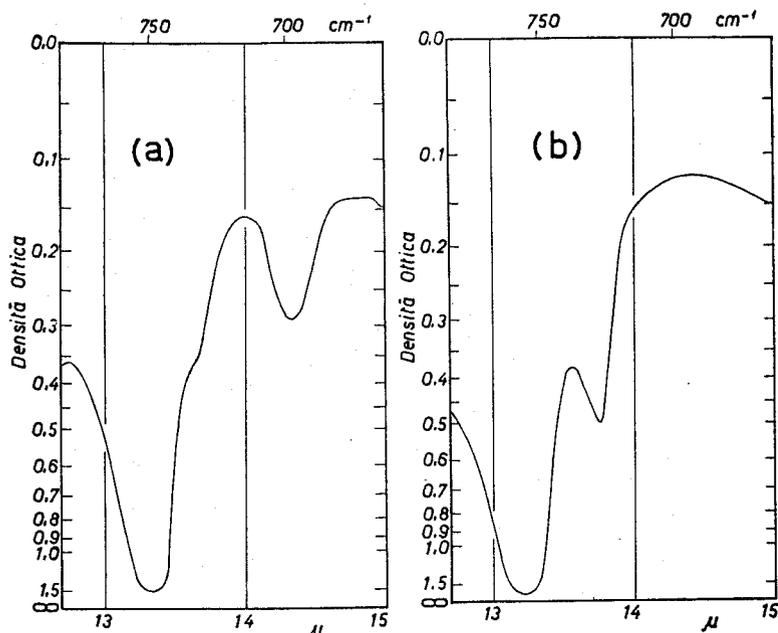
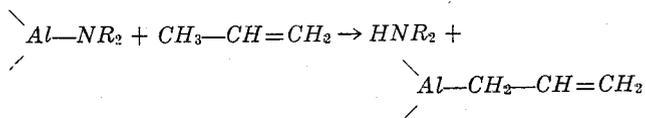


Fig. 1 - Spettro di assorbimento I.R. di polimetilmetacrilati ottenuti impiegando come catalizzatori:  
(a)  $(C_6H_5)_2NMgBr$ ; (b)  $LiN-C_{12}H_8$ .

dalla olefina, secondo lo schema seguente:



Si formerebbe in tal modo un legame metallorganico che potrebbe originare una catena polimerica contenente, come gruppo terminale, un doppio legame vinilico.

Una reazione simile a quella sopra indicata avviene tra sodio alchili e propilene e porta alla formazione di sodio allile (14). Nostre ricerche, attualmente in corso, proverebbero che, a temperature superiori a 100 °C, le olefine possono spostare, almeno in parte, i gruppi difenilammidici inizialmente legati all'alluminio.

Poiché la presenza di gruppi terminali vinilici è tipica delle polimerizzazioni cationiche del propilene (15), si potrebbe anche pensare che l'associazione tra l'amide di alluminio ed il  $TiCl_3$  possa avere un effetto analogo ad una ossidazione del  $TiCl_3$  e portare alla formazione di prodotti che, analogamente agli alogenuri di titanio tetravalente, presentino un'attività cationica, sebbene le associazioni di una «base» ad un alogenuro di un metallo a valenza massima causino in generale una riduzione e non un aumento dell'attività cationica.

Nelle macromolecole dei poliacrilati e dei polimetacrilati, da noi preparati con iniziatori metallo ammidici, è stato invece sempre trovato che sono presenti, come gruppi terminali, i gruppi  $-NR_2$  inizialmente contenuti nel composto metallo ammidico, impiegato come catalizzatore. Ad es., negli spettri I.R. dei polimetilmetacrilati, ottenuti in presenza di bromuro di magnesio difenilammide o di litio carbazile, sono ben rilevabili bande di assorbimento a 14,30  $\mu$  e rispettivamente a 13,8  $\mu$ , attribuibili rispettivamente a gruppi difenilammidici e a gruppi N-carbazilici (vedi figura 1).

Questi risultati fanno ritenere che la polimerizzazione degli acrilati e dei metacrilati, in presenza di composti metallo ammidici, avvenga con un meccanismo di tipo anionico e che l'inizio della polimerizzazione avvenga per inserimento di una molecola di monomero tra gli atomi del legame  $Me-NR_2$  in uno stato polarizzato, analogamente a quanto avviene per il legame  $Me-CH_2-R$  nelle polimerizzazioni con catalizzatori metallorganici. Quando queste polimerizzazioni sono stereospecifiche, si deve ritenere, anche in base al fatto che i catalizzatori vengono solubilizzati per azione del monomero o di altri composti che agiscono come basi di LEWIS, che le molecole di monomero si coordinino al catalizzatore al momento della polimerizzazione. In questi casi il meccanismo della polimerizzazione può essere considerato del tipo anionico coordinato.

#### PARTE SPERIMENTALE

Il litio N-carbazile è stato preparato per reazione di litio etile con carbazolo, in modo analogo a quanto descritto per la preparazione del litio 9-fluorenilo (16).

Il bromuro di magnesio difenilammide ed il bromuro di magnesio dietilammide, sono stati preparati secondo B. ODDO (17), per reazione di bromuro di magnesio etile rispettivamente con difenil- e dietilammide.

La berillio bis(difenilammide), l'alluminio tris(dietilammide) e l'alluminio tris(difenilammide) sono stati preparati secondo i procedimenti indicati in un nostro precedente lavoro (7).

#### SOLVENTI.

Tutti i solventi impiegati sono stati preventivamente disidratati e disaerati per distillazione su sodio o potassio metallici, in atmosfera di azoto.

#### MONOMERI.

L'etilene, fornito dal Settore Idrocarburi della Società «Montecatini», aveva una purezza, determinata per cromatografia in fase gassosa, superiore al 99%. Il propilene è stato ottenuto per disidratazione di isopropanolo su allumina. Le modalità di preparazione e purificazione del monomero sono state da noi già descritte in precedenti lavori (18).

Il metacrilato di metile, prodotto dalla Ditta «B.D.H.», veniva purificato ulteriormente per rettifica ed aveva  $n_D^{20} = 1,4144$ ,  $Kp_{172} = 59$  °C.

Gli acrilati di *i*-propilene e di *t*-butile, prodotti commerciali della Società «Montecatini», sono stati purificati seguendo il procedimento descritto da M. L. MILLER (5). Acrilato di *i*-propilene:  $n_D^{20} = 1,4060$ ,  $Kp_{103} = 52$  °C. Acrilato di *t*-butile  $n_D^{20} = 1,4102$ ,  $Kp_{56} = 49$  °C.

#### Polimerizzazione di etilene e propilene con metallo ammidici e $TiCl_3$ .

E' stato impiegato il medesimo procedimento sia per la polimerizzazione dell'etilene che del propilene. A titolo di esempio viene descritta una prova di polimerizzazione del propilene, operando in presenza di alluminio tris(di-

fenil-ammide) e tricloruro di titanio. In un'autoclave oscillante di acciaio inossidabile, della capacità di circa un litro, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, 2 g di  $\alpha\text{-TiCl}_3$  sospesi in  $\text{cm}^3$  150 di una soluzione benzenica contenente 2 g di  $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ . Si aggiungono 130 g di propilene, si innalza la temperatura dell'autoclave sino a  $130^\circ\text{C}$ , agitando e si mantiene quindi a questa temperatura per 15 ore. La pressione iniziale di circa 50 atm diminuisce gradatamente sino a circa 30 atm. Quindi si interrompe la polimerizzazione, allontanando tutto il propilene ancora presente in autoclave. Il polimero ottenuto, di aspetto fibroso, viene trattato ripetutamente con metanolo, reso acido con  $\text{HCl}$ , ed infine con metanolo puro. Dopo essiccamento si ottengono 70 g di polipropilene solido che viene frazionato per estrazioni successive con acetone, etere ed *n*-eptano bollenti.

La viscosità intrinseca del polipropilene non frazionato è di 1,1.

#### Polimerizzazione di monomeri acrilici.

Anche in questo caso il metodo usato per la polimerizzazione del metacrilato di metile, dell'acrilato di *i*-propilene e dell'acrilato di *t*-butile, è stato sempre il medesimo. Viene pertanto riportata a titolo di esempio, una prova di polimerizzazione dell'acrilato di metile alla temperatura di  $-78^\circ\text{C}$ , impiegando come catalizzatore il bromuro di magnesio dietilammide.

In un piccolo pallone a 3 colli della capacità di  $50\text{ cm}^3$ , munito di agitatore ed imbutto gocciolatore, vengono introdotti, in atmosfera di azoto, 0,25 g di bromuro di magnesio dietilammide e  $10\text{ cm}^3$  di toluolo anidro. Si raffredda a  $-78^\circ\text{C}$  e, agitando, si aggiunge, in circa 2', una miscela di  $8,5\text{ cm}^3$  di metacrilato di metile in  $5\text{ cm}^3$  di toluolo. Si lascia in agitazione a  $-78^\circ\text{C}$  per 10 ore e quindi si versa tutto il contenuto del pallone in  $150\text{ cm}^3$  di *n*-eptano. Il polimero separatosi viene trattato più volte con metanolo, contenente 5% di  $\text{HCl}$ , poi si lava con solo metanolo ed infine si secca a pressione ridotta ad  $80^\circ\text{C}$ . Il polimetilmetacrilato così ottenuto (g 7,1) risulta amorfo all'esame mediante raggi X ed ha una viscosità intrinseca, in cloroformio a 30°, di 1,2. Per ottenerlo in forma cristallina, g 1 di polimero vengono disciolti in circa  $30\text{ cm}^3$  di metil-esil-chetone a  $140^\circ\text{C}$ , lasciando quindi raffreddare lentamente. Dal gelo precipitato viene allontanata la massima parte del solvente per centrifugazione e quindi si secca il polimero a pressione ridotta di 0,1 mm Hg a  $50^\circ\text{C}$ . Il polimero così trattato risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

Nel caso della polimerizzazione di acrilati di *i*-propilene e *t*-butile, i polimeri ottenuti, per precipitazione con *n*-eptano dal prodotto di polimerizzazione, risultano già cristallini all'esame mediante raggi X.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Brevetto Belga N. 533.362. K. ZIEGLER, *Angew Chem.* 67, 426 (1955).
- (2) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, Brevetto Italiano N. 526.101. G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 570 (1957).
- (3) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria* 41, 526 (1959); G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, *Chimica e Industria* 41, 1163 (1959).
- (4) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956); G. NATTA, *Experientia Suppl.* 7, 21 (1957); *Materie Plastiche*, (1958), 1.
- (5) B. S. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, C. L. LEVESQUE, A. SPELL, J. D. STROUPE, W. H. WATANABE, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1007 (1959); M. L. MILLER, C. E. ROUHUT, *J. Polymer Sci.* 38, 63 (1959).
- (6) T. G. FOX, B. S. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL, J. D. STROUPE, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1768 (1958); R. G. J. MILLER, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES, D. G. M. WOOD, *Chemistry Industry* 1958, 1323.
- (7) P. LONGI, G. MAZZANTI, F. BERNARDINI, *Gazz. Chim. Ital.* in corso di pubblicazione.
- (8) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI *Chimica e Industria* 40, 183 (1958).
- (9) R. G. BEAMAN, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3115 (1948); F. LEONARD, A. J. SZLACHTUM, J. CORT, *J. Polymer Sci.* 11, 539 (1953).
- (10) C. R. HAUSER, H. G. WALKER, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 295 (1947); M. HAMELL, R. LEVINE, *J. Org. Chem.* 15, 162 (1950).
- (11) G. NATTA, G. MAZZANTI, *Tetrahedron* 8, 86 (1960); G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, *Angew. Chem.* 71, 205 (1959).
- (12) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 42, 255 (1960).
- (13) G. NATTA, I. PASQUON: « Advances in Catalysis » 11, 1 (1959), Academic Press Inc., New York.
- (14) A. A. MORTON, M. L. BROWN, M. E. T. HOLDEN, R. T. LETSINGER, E. E. MAGAT, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2224 (1945).
- (15) G. A. OLAH, H. W. QUINN, S. J. KUHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 426 (1960).
- (16) T. TALALAEVA, K. A. KOCHESKOV, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk* 1953, 290 (C.A. 48, 6390, (1954)).
- (17) B. ODDO, *Gazz. Chim. Ital.* 41, 255 (1911).
- (18) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 549 (1957).

Ricevuto il 14 aprile 1960.

## Polymérisations catalysées par des composés métal-amides et leur stéréospécificité

On décrit la polymérisation, comprenant aussi la polymérisation stéréospécifique, de quelques monomères d'oléfiniques et d'acrylates à partir de catalyseurs préparés en employant des composés métal-amides au lieu de composés organo-métalliques.

Les composés métal-amides de lithium et de magnésium catalysent par eux-mêmes, en absence de composés de métal de transition, la polymérisation stéréospécifique de certains acrylates et méthacrylates d'alcyle. La nature des groupes terminaux présents dans les polymères, démontre que la polymérisation se déroule avec un mécanisme anionique coordonné.

Les catalyseurs préparés à partir de  $\alpha\text{-TiCl}_3$  et de  $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ , déterminent, bien qu'avec une activité sensiblement inférieure à celle des catalyseurs les plus typiques préparés à partir de composés organo-métalliques, la polymérisation de l'éthylène et la polymérisation stéréospécifique du propylène.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Chimica Industria 42, 457 (1960)

## Polymerizations Promoted by Metal Amide Compounds and Their Stereospecificities

Stereospecific and non stereospecific polymerizations, of some olefinic and acrylic monomers, carried out with catalysts prepared using metal amide compounds, instead of metallorganic compounds, is described.

Metal amide compounds of lithium and magnesium promote by themselves, in the absence of transition metal compounds, the stereospecific polymerization of some alkyl acrylates and methacrylates. The nature of the terminal groups present in the polymers demonstrates that the polymerization takes place by an anionic co-ordinated mechanism.

Catalysts prepared from  $\alpha\text{-TiCl}_3$  and  $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  promote the polymerization of ethylene and the stereospecific polymerization of propylene, though with an activity much lower than that shown by the more typical catalysts prepared from metallorganic compounds.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI

Chimica Industria 42, 457 (1960)

## Von metall-amidischen Verbindungen geförderte Polymerisierungen und deren Stereospezifität

Es wird die — auch stereospezifische — Polymerisierung einiger olefinischer und acrylischer Monomeren mit unter Verwendung metallamidischer anstelle metallorganischer Verbindungen hergestellten Katalysatoren beschrieben.

Metallamidische Verbindungen des Lithiums oder des Magnesiums fördern allein, in Abwesenheit von Verbindungen von Ubergangsmetallen, die stereospezifische Polymerisierung einiger alkyliischer Acrylate und Metacrylate. Die Natur der in den Polymeren anwesenden Endgruppen beweist, dass die Polymerisierung mit koordiniertem anionischem Mechanismus abläuft.

Die aus  $\alpha\text{-TiCl}_3$  und  $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  hergestellten Katalysatoren fördern, wenn auch mit merklich geringerer Aktivität als die von den typischsten aus metallorganischen Verbindungen hergestellten Katalysatoren, die Polymerisierung des Äthylens und die stereospezifische Polymerisierung des Propylens.

G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI