374
380

~~405~~

G. NATTA

Aspetti catalitici delle polimerizzazioni stereospecifiche

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L' INDUSTRIA"

ANNO 42 - NOVEMBRE 1960 - pag. 1207

SOC. P. AZ. EDITRICE DI CHIMICA - MILANO - VIA S. TOMASO, 3

GIULIO NATTA

Aspetti catalitici delle polimerizzazioni stereospecifiche (*)

Vengono esaminati, dal punto di vista della fenomenologia catalitica, il meccanismo e la cinetica dei processi di polimerizzazione anionica coordinata stereospecifica ed i fattori che determinano la stereospecificità dei centri attivi ed il peso molecolare dei polimeri.

In particolare vengono discusse la natura dei complessi catalitici metallorganici, la struttura dei substrati cristallini (modificazioni α, β, γ, δ del $TiCl_3$ *e delle sue soluzioni solide con* $AlCl_3$*) e la loro influenza sulla attività e sulla stereospecificità della polimerizzazione delle α-olefine. Viene inoltre esaminata la stereospecificità di catalizzatori agenti con un meccanismo cationico.*

Catalizzatori omogenei hanno consentito di ottenere polimeri ad altissima purezza sterica, di diolefine e di monomeri contenenti ossigeno ed azoto ed anche polimeri diisotattici da monomeri non vinilici contenenti doppi legami interni.

Viene discussa la causa della stereospecificità di certi catalizzatori anionici omogenei, quali quelli usati per la preparazione di polialdeidi isotattiche, per le quali la configurazione delle unità monomeriche precedenti impone quella delle unità successive.

Introduzione.

La catalisi ha assunto, negli ultimi trent'anni, un ruolo fondamentale e determinante nello sviluppo dell'industria chimica organica sintetica.

La selettività di certi processi catalitici consente di giungere a risultati che potevano apparire, in passato, impossibili, ed in molti casi di realizzare una data reazione invece di altre termodinamicamente più favorite.

Vi è una branca della catalisi che si è aperta solo negli ultimi sei anni, quella delle polimerizzazioni stereospecifiche; essa ha portato a risultati di importanza fondamentale nel campo macromolecolare, perchè ha consentito la sintesi di nuove classi di macromolecole cristalline [1], alcune simili a sostanze naturali [polimeri di diolefine a concatenamento 1,4 *cis* e 1,4 *trans* [2]], altre a struttura completamente nuova [macromolecole idrocarburiche isotattiche [3], sindiotattiche [4] e diisotattiche [5]] (fig. 1, 2, 3).

Queste ricerche hanno portato alle prime importanti realizzazioni industriali nel campo della polimerizzazione delle α-olefine, in presenza di catalizzatori eterogenei, e nel campo della polimerizzazione delle diolefine con catalizzatori sia eterogenei che omogenei.

Successivamente le polimerizzazioni stereospecifiche sono state estese ad altre categorie di monomeri non saturi del tipo $CH_2{=}CHR$ e $CHR{=}CHR'$, contenenti atomi (per esempio ossigeno od azoto) con doppietti elettronici liberi. Questi monomeri sono stati polimerizzati in modo stereospecifico anche con catalizzatori omogenei, agenti con meccanismo di tipo anionico o cationico a seconda della natura dei gruppi R e R'.

I risultati conseguiti hanno portato una nuova luce sul meccanismo intimo di una importante categoria di processi catalitici ed in particolare sui processi che hanno luogo attraverso la formazione di stati attivati ionici in complessi metallorganici contenenti metalli di transizione.

In passato la massima parte dei processi più importanti di polimerizzazione, per la produzione di sostanze macromolecolari, erano processi basati sull'azione di radicali liberi e non potevano considerarsi come dei processi catalitici in senso rigoroso. Infatti i cosidetti catalizzatori (perossidi, diazocomposti, ecc.) non si trovano inalterati alla fine della polimerizzazione, ma agiscono da iniziatori, in quanto

(*) Conferenza tenuta al II Congresso internazionale sulla Catalisi, Parigi, luglio 1960.

si decompongono con formazione di radicali liberi che iniziano delle reazioni a catena.

Solo pochi processi catalitici di natura ionica avevano avuto in passato grande importanza pratica nel campo macromolecolare: quelli cationici di polimerizzazione dell'*iso*butilene con BF_3 e quelli anionici per la polimerizzazione non stereospecifica del butadiene per azione di metalli alcalini (quali il sodio, che, per reazione con il butadiene, si ossida ad ione sodico che agisce da catalizzatore nella poliaddizione di natura anionica).

I processi di polimerizzazione stereospecifica hanno già promosso un grandissimo numero di ricerche fondamentali. Queste ultime non solo hanno portato una certa luce sul meccanismo di questi speciali processi catalitici, ma presentano anche un certo interesse per l'interpretazione dei processi di catalisi eterogenea da un punto di vista più generale.

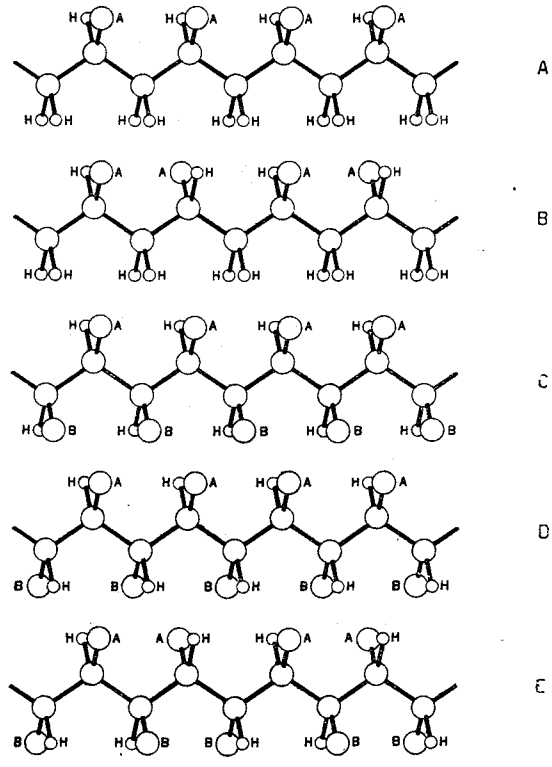


Fig. 1 - Configurazione di polimeri a struttura ordinata.
A - Isotattico
B - Sindiotattico
C - *Treo*-diisotattico
D - *Eritro*-diisotattico
E - Disindiotattico
(Le catene sono arbitrariamente distese in uno piano).

Infatti nei processi di catalisi eterogenea più studiati in passato, che portano alla formazione di sostanze semplici a basso peso molecolare, la differenza di comportamento dei diversi centri attivi in una stessa reazione non è direttamente rilevabile dallo studio dei prodotti di reazione; infatti centri attivi diversi possono contribuire alla cinetica della reazione in modo molto diverso. Invece la sintesi stereospecifica di sostanze macromolecolari per poliaddizione permette di distinguere il comportamento dei diversi centri attivi (sia per quanto riguarda la costanza di presentazione ed apertura delle unità monomeriche, sia per quanto riguarda la velocità delle reazioni di addizione e di trasferimento di catena) attraverso lo studio della struttura e del peso molecolare delle macromolecole formate; infatti si ritrova nelle singole macromolecole una traccia di come hanno avuto luogo i singoli processi elementari all'atto della reazione di addizione.

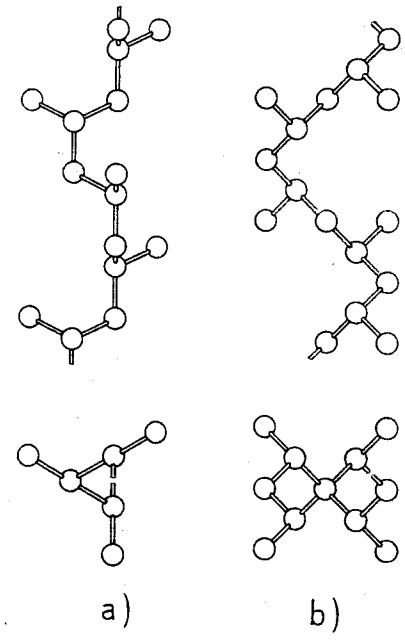


Fig. 2 - Conformazione allo stato cristallino (in pianta e alzata) di polipropileni stereoregolari.
a) Isotattico
b) Sindiotattico

Nella descrizione dei processi catalitici stereospecifici e nelle discussioni relative al loro meccanismo, sarà necessario distinguere tra processi cationici ed anionici. La distinzione è facile nel caso di catalizzatori semplici (per lo più non stereospecifici); per es.: certi catalizzatori (HCl, H_2SO_4, HF, BF_3 ecc.) agiscono sempre con meccanismo cationico. Essa non è altrettanto facile per le polimerizzazioni ioniche coordinate ed in particolare per quelle stereospecifiche. Per queste ultime il catalizzatore è un complesso a cui si coordina il monomero, che contiene atomi o gruppi donatori di elettroni, che rispondono alla tendenza dell'atomo centrale del complesso catalitico a completare il suo numero di coordinazione.

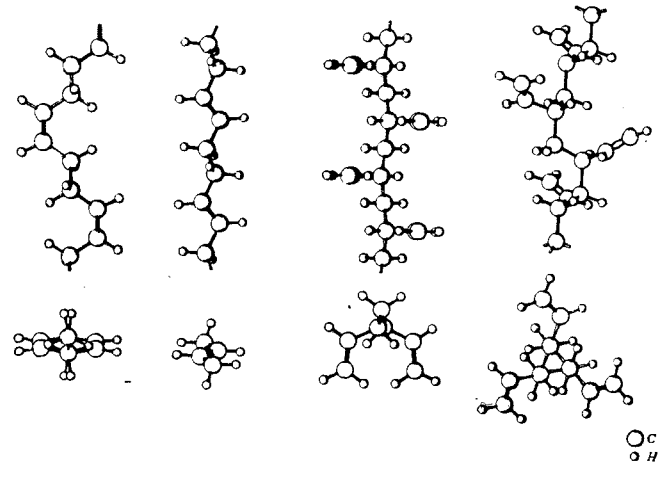


Fig. 3 - Conformazione allo stato cristallino (in pianta e alzata) di polibutadieni stereoregolari.
Da sinistra verso destra: 1,4 *cis*; 1,4 *trans*; 1,2 sindiotattico; 1,2 isotattico.

E' da tener presente che uno stesso catalizzatore può agire con meccanismo anionico coordinato con certi monomeri, e con meccanismo cationico coordinato con altri [per es. il complesso $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ polimerizza i vinileteri con processo cationico e l'etilene con processo anionico, come è dimostrato dall'esame dei gruppi terminali presenti nelle macromolecole (6)].

Noi consideriamo cationiche coordinate le polimerizzazioni nelle quali l'atomo terminale della catena in accrescimento, legato al complesso catalitico, risulta notevolmente più elettropositivo del controione costituito dal complesso catalitico a cui è legato. Consideriamo anioniche le polimerizzazioni nelle quali il controione costituito dal complesso catalitico risulta più elettropositivo dell'atomo terminale della catena in accrescimento.

In tutte le catalisi ioniche lo stadio di accrescimento è dovuto all'inserzione di una unità monomerica polarizzata sul legame eteropolare (almeno nella sua forma attivata), che lega l'atomo di carbonio terminale della catena polimerica al catalizzatore.

Molti catalizzatori coordinati contengono, per la loro attitudine a fornire complessi, metalli di transizione e metalli non di transizione aventi un piccolo raggio ed una elevata carica, capaci perciò di creare dei campi elettrici intensi (7).

Nel caso dei monomeri idrocarburici della serie alifatica la distinzione tra i due tipi di meccanismo di propagazione (anionico o cationico) è facile perchè i gruppi terminali dei polimeri caratterizzano il tipo di meccanismo, se processi di isomerizzazione (più frequenti nella catalisi cationica) non causano delle alterazioni di struttura.

La natura dei gruppi terminali dipende dal meccanismo della polimerizzazione e dai processi di terminazione. Per quanto riguarda i gruppi iniziali, essi sono facilmente rilevabili nelle catalisi anioniche coordinate, usando metallo alchili contenenti carbonio segnato. I gruppi terminali sono anche ben rilevabili all'esame infrarosso, se il peso molecolare dei polimeri non è troppo alto.

Desidero esaminare dapprima, dal punto di vista della catalisi. i diversi processi di polimerizzazione anionica ed in particolare quelli di polimerizzazione coordinata ed inoltre distinguere i processi di semplice poliaddizione, che non sono catalitici in senso stretto, da quelli catalitici.

La polimerizzazione dell'etilene con alluminio alchili studiata da Ziegler (8) avviene a temperature basse (< 100 °C) mediante un processo non catalitico di semplice poliaddizione; le molecole di etilene si inseriscono come unità monomeriche, sul legame polarizzato *Al-C* e le catene polimeriche così formate restano legate all'alluminio.

Lo studio della cinetica di questa poliaddizione dimostra che, almeno per i primi termini, sino a che il sistema si mantiene omogeneo, la velocità di addizione si mantiene costante nel tempo e la distribuzione delle unità monomeriche nelle diverse catene ha luogo casualmente (9).

Con l'aumentare della lunghezza delle catene il sistema diventa eterogeneo, e la polimerizzazione si arresta quando le catene polietileniche, legate all'alluminio, diventano insolubili e cristallizzano inglobando l'atomo di alluminio.

Operando a temperature più alte (> 120 °C) il processo diventa catalitico perchè hanno luogo processi di trasferimento di catena che consentono ad ogni singola molecola di alluminio alchile di generare più di 3 catene polimeriche. Il peso molecolare dei polimeri così ottenuti risulta ancora più basso.

Gli oligopolimeri ottenuti con alluminio alchili, berillio alchili, litio alchili, ecc. da soli, si devono considerare formati con un meccanismo anionico. La polarizzazione del legame carbonio-metallo, dovuta all'alta elettropositività del metallo, fa sì che, almeno nello stato attivato, la dissociazione di tale legame abbia luogo in modo eteropolare e consenta l'introduzione di una molecola polarizzata del monomero con rigenerazione di un altro legame metallorganico $\overset{(+)}{Me}—\overset{(-)}{CH_2}—$

Ziegler nel 1953 ha trovato che l'aggiunta di composti di metalli di transizione alle soluzioni di alluminio alchili consente di abbassare la temperatura di polimerizzazione dell'etilene e di produrre polimeri dell'etilene ad altissimo peso molecolare (10). La formazione di complessi catalitici aventi notevoli dimensioni molecolari, impedisce che il metallo di piccolo diametro, legato alle catene polimeriche, venga inglobato nei cristalli di polietilene e favorisce inoltre dei processi di trasferimento di catena che rendono il processo catalitico.

Il comportamento del propilene e di altre α-olefine differisce da quello dell'etilene, per il fatto che il gruppo metilico del propilene (o il gruppo alchilico delle α-olefine) agisce nel senso di aumentare la concentrazione di elettroni sul doppio legame. Le α-olefine polimerizzano più difficilmente con i processi anionici che con i processi cationici. Perciò gli alluminio alchili da soli non polimerizzano a bassa temperatura il propilene e le altre α-olefine. Queste polimerizzano invece con i classici catalizzatori di tipo cationico quali $AlCl_3$, BF_3, ecc. fornendo bassi polimeri a temperatura ambiente, e polimeri a peso molecolare più alto a temperature molto basse (11).

Ad alta temperatura (150-160 °C) gli alluminio alchili reagiscono con il propilene in modo diverso a seconda della natura dell'alchile; attraverso una reazione di scambio (alluminio triisobutile) o di addizione (alluminio trietile) e successivamente, a causa della reazione di trasferimento di catena con il monomero, possono agire cataliticamente in fase omogenea come catalizzatori di dimerizzazione del propilene (8).

L'impiego di catalizzatori contenenti metallo alchili, complessati con composti di metalli di transizione, consente di abbassare la temperatura di reazione in modo da ridurre la velocità di trasferimento di catena, rispetto a quella di polimerizzazione, e di ottenere perciò alti polimeri delle α-olefine.

Una delle prime osservazioni fatte è che le α-olefine polimerizzano fornendo alti polimeri isotattici ad alta purezza sterica e quindi ad alta temperatura di fusione, soltanto se il catalizzatore agisce alla superficie di una fase solida avente struttura ordinata (ossia cristallina, sia pure microcristallina).

Ciò è in contrasto con quanto succede per l'etilene. L'etilene fornisce polimeri perfettamente lineari molto cristallini, anche a peso molecolare molto alto, in questo caso con alti punti di fusione (137-138 °C),

con catalizzatori anionici coordinati solubili, che non polimerizzano il propilene [12].

Certi catalizzatori di ZIEGLER che sono poco stereospecifici per il propilene [$TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$] forniscono con l'etilene polimeri leggermente ramificati (contenenti 0,3-0,5% di gruppi metili) aventi punto di fusione 130-132 °C. Ciò è dovuto al fatto che con tali catalizzatori non solo l'etilene polimerizza, ma esso copolimerizza con i suoi stessi bassi polimeri (che sono delle α-olefine).

Nel caso che si usino catalizzatori [α-$TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$] che non danno bassi polimeri dell'etilene, ma solo alti polimeri, non si ha tale copolimerizzazione e si ottengono polimeri lineari dell'etilene (per es. a P.M. 500.000) ad alta temperatura di fusione (138 °C) [13].

Natura dei complessi catalitici.

Una serie di complessi cristallini solubili che polimerizzano l'etilene, anche ad alti polimeri, sono stati da noi isolati allo stato puro per ricristallizzazione da soluzioni eptaniche [14, 15, 16, 17].

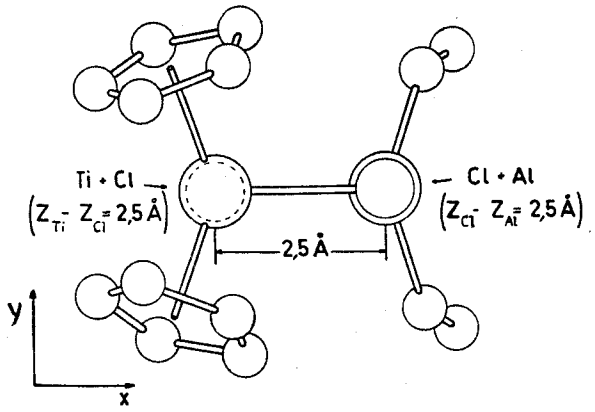


Fig. 4 - Struttura del complesso $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$. Gli atomi di *Ti* e di *Al* sono legati tra di loro da ponti di atomi di cloro.

Essi sono elencati in ordine di attività catalitica decrescente per la polimerizzazione dell'etilene:

$[(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_2$
$[(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)Cl]_2$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)Cl$
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2$

Tali complessi solubili, o le loro forme attivate che da loro provengono per isomerizzazione, polimerizzano solo l'etilene ma non le α-olefine [6]. In presenza di $TiCl_3$, il primo di tali complessi polimerizza il propilene con stereospecificità maggiore del sistema [$TiCl_3$—$Al(C_2H_5)_3$] [16].

L'esame ai raggi X ha dimostrato che tutti i complessi sopra indicati contengono dei legami a ponte tra i due atomi metallici (fig. 4 e 5) [16, 17]. La distanza *C*-metallo è in generale leggermente maggiore in corrispondenza dei legami a ponte, che per gli altri legami metallorganici del complesso, e ciò può facilitare una eventuale dissociazione parziale che consente l'inserimento di nuove unità monomeriche nel complesso.

Sistemi catalitici eterogenei.

Nella polimerizzazione stereospecifica delle α-olefine in presenza di catalizzatori eterogenei cristallini, dobbiamo ritenere che i centri attivi sulla superficie del composto siano anch'essi costituiti da complessi, contenenti un metallo di transizione, nei quali due atomi metallici (per es. un atomo di titanio ed un atomo di alluminio) siano uniti da legami a ponte ed agiscano da atomi centrali, sebbene questo non si sia potuto dimostrare direttamente con l'esame ai raggi X (perchè i centri attivi corrispondono solamente a circa 1/100 degli atomi di titanio). Questi complessi si possono formare per chemiadsorpzione di un composto metallorganico solubile (o per reazione seguita da chemiadsorpzione) in particolari siti della superficie di un composto di metallo di transizione [18].

Molti dati sperimentali sono stati ottenuti dallo studio dell'adsorbimento di alluminio alchili contenenti carbonio segnato su cristalli di $TiCl_3$ ed inoltre anche attraverso l'esame microscopico di grossi cristalli di $TiCl_3$, durante la polimerizzazione. Questi dati fanno ritenere che l'adsorbimento del composto

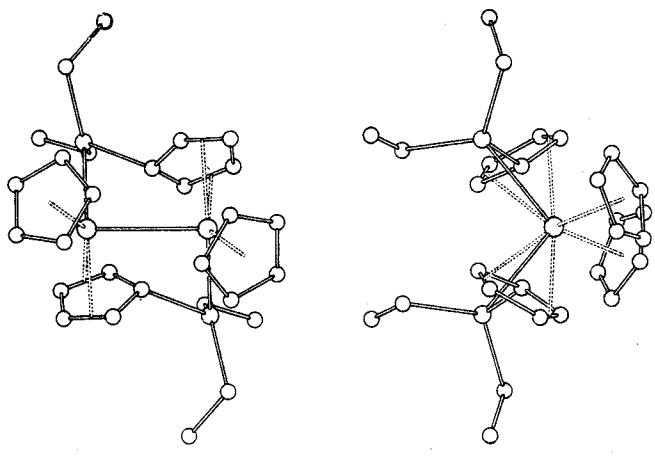


Fig. 5 - Struttura del complesso $[(C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_2$. I cerchi rappresentano, in ordine decrescente del loro diametro, rispettivamente atomi di *Ti*, *Al* e *C*.

alluminio alchilico, che porta alla formazione dei centri attivi interessanti la catalisi, abbia luogo prevalentemente sui bordi o su irregolarità dei cristalli laminari dove possono affiorare atomi di titanio [19] (fig. 6). Questo è in accordo con i risultati ottenuti da B. HARGITAY e collaboratori [20].

Il fatto che la polimerizzazione abbia luogo prevalentemente sui bordi delle lamelle dei cristalli di $TiCl_3$, fa ritenere che abbia luogo un adsorbimento epitattico di metallo alchili o di alogenometalloalchili. In questo adsorbimento l'alluminio occupa posizioni equivalenti cristallograficamente a quelle del titanio, mentre il cloro od il —CH_2— legato all'alluminio, occupano posizioni equivalenti o vicine a quelle del cloro nei cristalli di $TiCl_3$ [18].

Poichè nel $TiCl_3$ il numero di coordinazione del titanio all'interno del cristallo è 6, è verosimile che anche l'atomo di titanio superficiale che entra nel complesso catalitico tenda ad assumere la coordinazione 6. E' ben noto che la coordinazione 6, quando non tutti gli atomi coordinati sono eguali, for-

TABELLA 1

Coordinate atomiche (in unità a = b = 6,15 Å, c' = 5,80 Å, $\gamma = 120°$) *in ogni strato periodico di* $TiCl_3$ α *e* γ.

2 *Ti* in	2/3, 1/3, 0	1/3, 2/3, 0
6 *Cl* in	1/3, 0, 1/4 2/3, 2/3, 1/4 0, 2/3, —1/4	0, 1/3, 1/4 2/3, 0, —1/4 1/3, 1/3, —1/4

nisce facilmente fenomeni di stereoisomeria. Sulla superficie laterale dei cristalli laminari di $TiCl_3$ si possono perciò avere degli adsorbimenti di metallo alchili o di alogenuri di metallo alchili con formazione di complessi che possono presentarsi in forme enantiomorfe, una immagine speculare dell'altra [18].

E' stato da lungo tempo riconosciuto che i polimeri isotattici delle α-olefine si ottengono solo con catalizzatori eterogenei e che la purezza sterica dipende da diversi fattori, il più importante dei quali è il sistema catalitico impiegato. Con certi sistemi si ha ancora una buona stereospecificità a temperature relativamente alte (per es. a 90 °C); a queste temperature, con altri sistemi catalitici, si ottengono polimeri ricchi in stereoblocchi isotattici e con altri sistemi ancora (esenti da una fase solida cristallina capace di complessare i metallo alchili) si hanno prodotti amorfi. Con certi sistemi catalitici si hanno rese assai alte in polimeri, aventi cristallinità dovuta alla presenza di una struttura di tipo sindiotattico [21]. Tutto ciò dimostra che la formazione di polimeri stereoordinati non è semplicemente dovuta al fatto che la conformazione della precedente unità monomerica impone quella delle unità successive, come certi Autori hanno supposto. Infatti non si può a priori generalizzare i risultati ottenuti con dei monomeri non idrocarburici aventi maggiori ingombri sterici (per es. metacrilati), nella loro polimerizzazione con radicali liberi a temperature molto basse [22].

Le polimerizzazioni stereospecifiche, sia isotattiche che sindiotattiche e quelle non stereospecifiche delle α-olefine e del butadiene dipendono dalla struttura del catalizzatore o meglio da quella di ciascun tipo di centri attivi.

Lo studio cinetico della catalisi eterogenea ionica coordinata, con l'impiego di alluminio alchili contenenti carbonio segnato, ha permesso di dimostrare la relativa lentezza del processo di poliaddizione, tale da consentire anche l'ottenimento di polimeri formati da blocchi di sequenze di unità monomeriche ciascuna costituita da un monomero diverso [19, 23].

La natura dei processi di trasferimento di catena, nel caso dei catalizzatori α-$TiCl_3 + AlR_3$, lascia intatto il numero di centri attivi, che, dopo distacco della catena polimerica, vengono rigenerati e possono iniziare un'altra macromolecola.

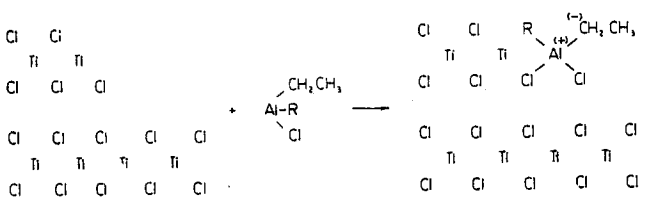


Fig. 6 - Schema dell'adsorbimento epitattico di AlR_2Cl sul bordo di un cristallo di $TiCl_2$.

L'influenza dei processi di trasferimento di catena sulla purezza sterica viene dettagliatamente discussa in una nota a parte [24].

Influenza del substrato cristallino nelle polimerizzazioni stereospecifiche con catalizzatori eterogenei.

Come si è già accennato, la polimerizzazione stereospecifica delle α-olefine [e di certi monomeri vinilici metallorganici contenenti *Si, Sn,* ecc. [25]] con catalizzatori metallorganici, ha luogo soltanto in presenza di una fase solida (che può anche avere dimensioni colloidali) con un substrato cristallino costituito da un alogenuro a bassa valenza di un metallo di transizione.

I composti del metallo di transizione del tipo M_tX_3, aventi reticolo a strati, forniscono i catalizzatori più stereospecifici ($TiCl_3$ violetto, VCl_3, ecc.) [26].

Lo studio del comportamento catalitico dei diversi tipi di $TiCl_3$ ha fornito dei dati di notevole interesse e ci ha consentito di trarre delle conclusioni che si inquadrano bene con le nozioni classiche della catalisi eterogenea.

In base a nostre ricerche, il $TiCl_3$ può esistere in diverse modificazioni. Oltre a quella violetta α, nota da lungo tempo ed ottenibile con diversi metodi per riduzione del $TiCl_4$ ad alta temperatura [27], ed a quella β bruna [28], ottenibile solo a temperature più basse, esistono altre modificazioni violette di cui una (modificazione γ) è stata da noi descritta [29]. La modificazione γ può essere preparata per riscaldamento della forma β o per riduzione del $TiCl_4$ con composti metallorganici di alluminio usati in difetto, a temperature comprese tra 150-200 °C. In questo caso la modificazione γ è impura per alluminio, analogamente a quanto si verifica per la modificazione α ottenuta per riduzione del $TiCl_4$ con alluminio.

Le modificazioni violette sono quelle che presentano la maggiore stereospecificità e tra esse, quelle preparate a più alta temperatura (per es. modificazione α), quelle che forniscono in generale catalizzatori più stabili nel tempo.

Tanto la modificazione α che la γ sono caratterizzate da un reticolo a strati. Ciascuno strato è formato da due piani di atomi di cloro, impacchettati in modo compatto tra loro, e distanziati di 2,90 Å; tra questi due strati è situato un piano contenente gli atomi di titanio. Ogni strato di tali modificazioni può quindi considerarsi come un polimero bidimensionale del $TiCl_3$ (fig. 7).

In ciascuno strato, preso a sè stante ed esteso bidimensionalmente, la disposizione degli atomi di *Ti* e di *Cl* è la stessa, tanto per la modificazione α che per la γ, e corrisponde alla ripetizione periodica lungo i soli assi *a* e *b* della stessa unità di struttura, caratterizzata dalle coordinate atomiche riportate nella tabella 1.

Nella modificazione α gli strati sopra indicati si impacchettano regolarmente ripetendosi per una semplice traslazione verticale di lunghezza *c* lungo l'asse normale allo strato (traslazione 00*c*). Si ha così la struttura del $TiCl_3$ già descritta da REED e McWOOD [30]. La stessa struttura, però con una costante *a* talvolta

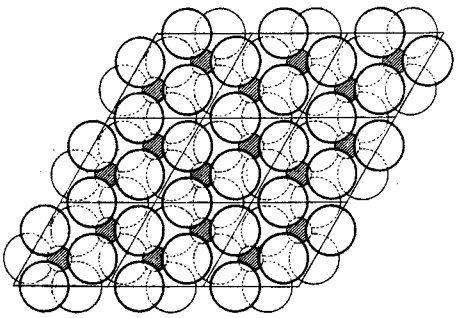


Fig. 7 - Proiezione su 001 di uno strato del $TiCl_3$ (modificazione α o γ). I cerchi di diametro maggiore rappresentano gli atomi di *Cl*, gli altri gli atomi di *Ti*.

leggermente minore, si trova nei $TiCl_3$, preparati con il metodo già descritto nel 1923 da RUFF e NEUMAN, per riduzione del $TiCl_4$ con alluminio metallico [31].

La modificazione γ del $TiCl_3$ differisce da quella α solo per il modo in cui i singoli strati si impacchettano in un reticolo tridimensionale. Mentre nella modificazione α la successione degli strati a sandwich è tale da realizzare un impacchettamento esagonale compatto degli atomi di cloro, nella modificazione γ la successione degli strati è tale da realizzare un impacchettamento cubico compatto degli anioni. Le traslazioni da uno strato al successivo sono $1/3,0,c'$; $0,1/3,c'$; $-1/3,-1/3,c'$ e si ripetono secondo tale ordine [32]. L'esame con i raggi X dimostra che le modificazioni α e γ presentano le stesse costanti esagonali a e b, mentre la costante c ha un valore triplo ($c = 3c'$) per la modificazione γ.

Gli spettri ai raggi X presentano notevoli analogie; i riflessi corrispondenti a $h = 3n$, $k = 3n'$, e l qualunque per la forma α, ed l corrispondenti a $l' = 3n''$ per la forma γ, sono i più intensi in entrambi gli spettri, e presentano le stesse intensità negli spettri delle due modificazioni.

Le maggiori differenze si osservano nella regione angolare corrispondente a valori di 2θ compresi tra 32° e 36° ($CuK\alpha$). La modificazione α presenta un riflesso intenso di indici 113 ($2\theta = 33°$), mentre la modificazione γ presenta un riflesso circa ugualmente intenso per $2\theta = 36°$, di indici $11\bar{4}$.

Nella modificazione del $TiCl_3$ ottenuta per riduzione del $TiCl_4$ con metalli, si ritrovano, a seconda delle condizioni, gli stessi tipi di impacchettamento delle modificazioni α e γ. Tuttavia, se la riduzione viene effettuata con metalli i cui ioni hanno dimensioni poco diverse da quelle del *Ti* trivalente, (per es. *Al*), può aver luogo la formazione di soluzioni solide tra gli alogenuri dei due metalli.

Nel caso di soluzioni solide di $TiCl_3$ e di $AlCl_3$, la sostituzione isomorfa di atomi di *Ti* con atomi di *Al* provoca una piccola contrazione della costante a. Ciò è in accordo con il fatto che il $AlCl_3$ presenta la stessa struttura cristallina del $TiCl_3$ γ con una costante a di circa 5,95 Å, cioè minore di quella (6,20 Å) del $TiCl_3$ puro.

Analoghe soluzioni solide si possono preparare anche fondendo sotto pressione $AlCl_3$ e $TiCl_3$.

Le soluzioni solide di $AlCl_3$ e $TiCl_3$ contenenti il 25% molecolare di $AlCl_3$, presentano una costante a di 6,12 Å, mentre i cristalli di $TiCl_3$ che contengono una minore concentrazione di *Al* presentano valori intermedi tra 6,12 e 6,20 Å [32].

L'esame con i raggi X non consente di rilevare nessun tipo di regolarità nella sostituzione dell'*Al* al *Ti*, nè presenza di sovrastrutture, per cui si deve ritenere che nei cristalli di $TiCl_3$ da noi esaminati, contenenti *Al*, si abbia una sostituzione isomorfa casuale di atomi di *Ti* con atomi di *Al*. Ciò spiega i valori di a leggermente inferiori a 6,20 Å, precedentemente trovati per certi campioni di $TiCl_3$ [29].

E' stata inoltre da noi osservata, con l'esame ai raggi X, la possibilità di ottenere un altro tipo di $TiCl_3$ violetto che abbiamo indicato come modificazione δ. Questa modificazione, per quanto riguarda ogni singolo strato a sandwich, presenta la stessa struttura di quelle α e γ, ma differisce da queste ultime perchè l'impacchettamento degli strati ha luogo per distribuzione casuale di successioni di strati diversi corrispondenti rispettivamente alla modificazione α ed alla modificazione γ (figure 8 e 9). Essa è caratterizzata da un alone diffuso nelle regioni $2\theta = 32\text{-}36°$ ($CuK\alpha$), ed inoltre da un alone diffuso per $2\theta = 17°$, mentre presenta dei riflessi netti corrispondenti a quelli comuni per le modificazioni α e γ [32].

TABELLA 2

Confronto fra il comportamento di diversi tipi di $TiCl_3$ *violetti nella polimerizzazione stereospecifica del propilene.* Condizioni di polimerizzazione: $TiCl_3$ = 2,14 m.moli; t = 75 °C; pressione costante = 5 atm; durata 5 h; solvente *n*.eptano: 300 cm³

Tipo di $TiCl_3$	Composto metallorganico	Rapporto molare composto metallorganico/$TiCl_3$	Velocità media di polimerizzazione g polimero/h / g $TiCl_3$	Polimero isotattico (residuo estr. *n*.eptano)	
				%	[η]
α (*)	$Al(C_2H_5)_3$	2	21,80	80,43	4,2
α (*)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	4	6,66	93,66	5,3
γ (**)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2	8,50	90,90	5,2
γ (**)	$Al(C_2H_5)_3$	2	14,40	82,50	3,4
δ (***)	$Al(C_2H_5)_3$	4	127,30	75,75	4,31
δ (***)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	2	58,80	93,17	5,52
δ (***)	$Al(C_2H_5)_2Cl$	4	74,75	91,70	7,61
δ (***)	$Be(C_2H_5)_2$	4	74,00	93,05	5,72

(*) Non macinato; (**) preparato per riduzione del $TiCl_4$ con $Al(C_2H_5)_3$ [$Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ = 1] a 180-190 °C; (***) contenente 4,6% di *Al* sotto forma di $AlCl_3$ in soluzione solida.

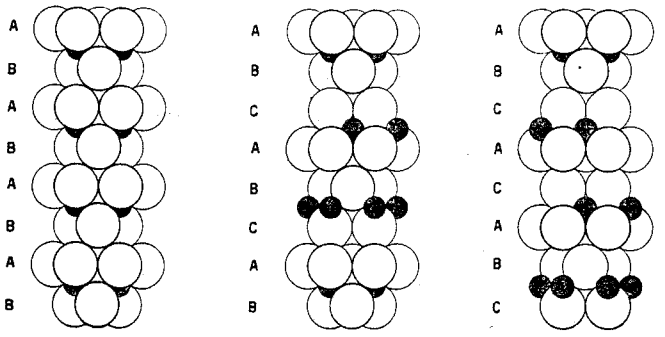


Fig. 8 - Modo di impacchettamento degli strati della fig. 7, nei diversi tipi di $TiCl_3$ violetto (da sinistra verso destra: α $TiCl_3$; γ $TiCl_3$; δ $TiCl_3$).

Come verrà descritto dettagliatamente in una nota a parte, nell'ipotesi che la distribuzione degli strati tra i tipi di impacchettamento α e γ sia completamente casuale, il reticolo reciproco di assi $a^*=1/a$ senγ; $b^*=1/b$ senγ; $\gamma^*=180°-\gamma$; $c^*=1/c$ è formato da punti corrispondenti ad indici: $h=3n$, $k=3n'$, $l=3n''$, e da linee corrispondenti a valori di h e k non contemporaneamente multipli di 3, con l continuo. I punti sono corrispondenti ai riflessi netti, le linee agli aloni degli spettri ai raggi X.

Il calcolo dei fattori di struttura per tali aloni ha portato a dei profili, per gli aloni $2\theta=32$-36 Å ed a $2\theta=16$-18 Å, simili a quelli indicati nella fig. 10. Essi corrispondono alle curve sperimentali per certi tipi di $TiCl_3$ (talvolta contenenti alluminio), ma strutture analoghe si ritrovano anche in campioni puri di $TiCl_3$ esenti da alluminio. In alcuni casi si è osservata una prevalente frequenza di impacchettamenti del tipo della modificazione α rispetto a quella γ, rilevabili dallo spostamento dell'alone (vedi linea tratteggiata della fig. 10).

Si può immaginare la forma δ generata per scorrimento degli strati tra loro, sia a partire da cristalli della modificazione α che della modificazione γ. Schematicamente, indicando con A, B, C, i piani di atomi di cloro sfalsati di $0,0,m/_2c$) ($1/3,0,n/_2c'$) ($2/3,0,p/_2c'$) rispetto ad un piano di riferimento (con m, n, p interi qualunque), l'impacchettamento risulta del tipo (AB) (AB) (AB) per la forma α, del tipo (AB) (CA) (BC) (AB)... per la forma γ, del tipo indicato nella fig. 9 per la forma δ.

E' interessante notare che la modificazione δ non ha un impacchettamento compatto degli strati degli atomi di cloro completamente disordinato, (simile all'impacchettamento descritto da WILSON per il *Co* metallico) in questo caso la successione sarebbe del tipo indicato nella fig. 9. Tale ipotetica struttura potrebbe essere ottenuta da cristalli della modificazione α e γ, ammettendo possibili, oltre che scorrimenti di strati tra loro, anche rotazioni di 60° di uno strato rispetto a quello adiacente.

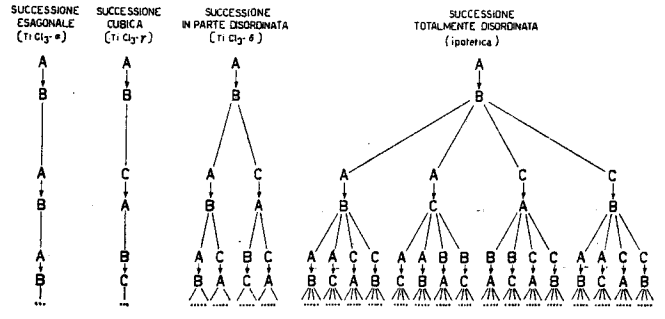


Fig. 9 - Possibili successioni degli strati di atomi di *Cl* in diversi tipi di $TiCl_3$.

La modificazione β del $TiCl_3$ presenta una struttura ben diversa dalle precedenti. Essa può essere costituita da $TiCl_3$ assai puro se ottenuta per decomposizione del $TiCl_3CH_3$ [33], mentre nella riduzione del $TiCl_4$ con alchili di alluminio, si ottengono dei prodotti molto impuri contenenti anche alluminio e gruppi alchilici.

La modificazione β differisce dalle precedenti non solo per il colore bruno, ma anche per la sua struttura, determinata all'esame con i raggi X [28], che risulta ben diversa da quella delle modificazioni α, γ e δ.

Ogni cristallo della modificazione β può essere considerato come una associazione parallela di macromolecole lineari, ciascuna costituita da un polimero del $TiCl_3$ (fig. 11), al contrario delle modificazioni violette del $TiCl_3$, che sono formate da un impacchettamento di strati, dove ciascuno strato può essere considerato come un polimero bidimensionale del $TiCl_3$.

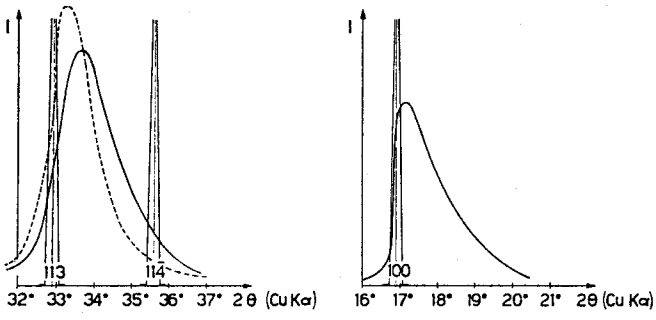


Fig. 10 - Andamento qualitativo dell'intensità diffusa in regioni caratteristiche dello spettro RX (*Cu* Kα) di campioni diversi di δ $TiCl_3$. - Per confronto sono riportate le posizioni dei riflessi netti 100 e $11\bar{4}$, caratteristici del $\gamma TiCl_3$ e 113 del $\alpha TiCl_3$.

E' interessante confrontare l'attività catalitica delle diverse modificazioni di $TiCl_3$ (vedi tabella 2) [34].

La modificazione β è molto più riducibile della γ e della δ e queste ultime lo sono un pò più della α. L'impiego, nella preparazione dei catalizzatori, di monoalogenuri di alluminio dialchile, che sono meno alchilanti dell'$Al(C_2H_5)_3$ (e quindi meno reattivi rispetto agli alogenuri di titanio) consente di impiegare forme violette molto suddivise; questo permette di ottenere una elevata attività insieme ad una elevata stereospecificità. Nel caso dell'impiego di $Al(C_2H_5)_3$, con cristalli di $TiCl_3$ α, estremamente piccoli, ottenuti per macinazione di cristalli più grossi, risulta invece più difficile ottenere catalizzatori stabili nel tempo. In questo caso l'attività catalitica, che è molto elevata all'inizio, decresce (a meno che non si utilizzino concentrazioni molto basse di alluminio alchile) più o meno rapidamente fino a raggiungere valori assai vicini a quelli di regime che si ottengono partendo da campioni di $TiCl_3$ non macinati [35].

Nel confronto dei diversi tipi di $TiCl_3$ violetti (α, γ, δ) si osserva che il comportamento dei centri attivi, per quanto riguarda la loro stereospecificità, dipende generalmente soltanto dal composto metallorganico im-

TABELLA 3

Stereospecificità (*) di sistemi catalitici preparati da $TiCl_3$ *violetto* (α, γ *o* δ) *nella polimerizzazione del propilene.*

Composto metallorganico	Indice di stereospecificità	
	polimerizzazioni effettuate a 15 °C	polimerizzazioni effettuate a 70 °C
$Al(C_2H_5)_2I$	99 ÷ 100	96 ÷ 98
$Al(C_2H_5)_2Br$	97 ÷ 98	94 ÷ 96
$Al(C_2H_5)_2Cl$	96 ÷ 98	90 ÷ 92
$Al(C_2H_5)_2F$	90 ÷ 93	81 ÷ 84
$Al(C_2H_5)_3$	80 ÷ 85	80 ÷ 85
$Be(C_2H_5)_2$	94 ÷ 96	93 ÷ 95

(*) Come indice di stereospecificità si è riportato il % di polipropilene non estraibile con *n*.eptano all'ebollizione (polipropilene isotattico).

piegato [36] (tabella 3), mentre il numero di centri attivi e l'attività catalitica globale dipendono anche dal tipo di $TiCl_3$ impiegato e dai trattamenti meccanici o chimici che ha subito.

I catalizzatori ottenuti da α-$TiCl_3$ e da monoalogenuri di alluminio dialchili presentano un'attività minore di quella dei catalizzatori ottenuti con alluminio trialchile, ma una maggiore stereospecificità. L'esame dei prodotti ottenuti con $Al(C_2H_5)_3$ e con $AlCl(C_2H_5)_2$ segnati con ^{14}C, dimostra che nel primo caso il numero di molecole chemiadsorbite, che agiscono come centri reattivi è maggiore che nel secondo [19, 37]. Nella tabella 4 vengono riportati alcuni risultati ottenuti con sistemi catalitici molto stereospecifici [36].

Operando con $Al(C_2H_5)_2I$ e $TiCl_3$ violetto, si ottengono catalizzatori molto stereospecifici che, impiegati a basse temperature (25-40 °C), forniscono polimeri grezzi di propilene a peso molecolare molto elevato, che possono essere considerati completamente isotattici. Infatti, sono completamente insolubili in eptano e per l'85% in toluolo all'ebollizione e per ulteriore estrazione con etilbenzolo all'ebollizione, lasciano un residuo con temperatura di fusione di 177 °C [36].

Aumentando la temperatura, aumenta la velocità di polimerizzazione e diminuiscono il peso molecolare e la purezza sterica; ma con i catalizzatori ottenuti da monoioduro di alluminio dietile si può ottenere, nell'intervallo di temperatura compreso tra 15 e 100 °C, una variazione graduale del peso molecolare, che corrisponde ad una variazione della viscosità intrinseca da valori superiori a 10 fino a circa 0,5, pur essendo sempre elevato il contenuto di polimero cristallizzabile avente struttura isotattica (fig. 12) [36].

Il comportamento catalitico di ciascun centro attivo si deve ritenere sia praticamente lo stesso per i diversi tipi di $TiCl_3$ violetto. Ciò si deve attribuire al fatto che i centri attivi si formano prevalentemente sui bordi o sulle irregolarità dei singoli strati, tenendo conto che ogni singolo strato, preso a se stante, presenta la stessa struttura in tutte e tre le modificazioni violette. Ciò è in accordo con il fatto che catalizzatori preparati con diversi tipi di $TiCl_3$ violetto γ e δ o con campioni di α-$TiCl_3$ molto suddivisi, sembrano presentare energie apparenti di attivazione circa eguali (11-13.000 cal/mol) per polimerizzazioni effettuate a concentrazione costante di propilene.

Un comportamento ben diverso, per quanto riguarda la stereospecificità, l'attività catalitica e l'energia apparente di attivazione del processo globale di polimerizzazione, si osserva con sistemi catalitici preparati da composti diversi di metalli di transizione, come risulta dal confronto tra $TiCl_3$ e VCl_3 con $VOCl_3$ [38].

Mentre i catalizzatori preparati partendo da VCl_3, pur essendo meno stereospecifici, presentano una energia di attivazione poco diversa da quella dei catalizzatori preparati dai $TiCl_3$ violetti, i catalizzatori preparati da $VOCl_3$ presentano una energia di attivazione molto bassa: circa 2800 cal/mol [38]. Queste

TABELLA 4

Comportamento di alcuni sistemi catalitici a stereospecificità molto elevata nella polimerizzazione del propilene. (pressione costante di propilene: 2,5 atm)

Tipo di $TiCl_3$	Composto metallorganico	t °C	Velocità media di polim. g polim./ h . g $TiCl_3$	[η] (**) del polimero grezzo	Estrazioni		
					estr. etereo %	estr. *n*.eptanico %	residuo %
δ (*)	$Al(C_2H_5)_2I$	70	12,5	3,8	1,0	1,2	97,8
γ	$Al(C_2H_5)_2I$	70	5,0	3,1	1,5	2,0	96,5
γ	$Al(C_2H_5)_2Br$	70	7,5	5,2	2,5	2,5	95,0
α	$Be(C_2H_5)_2$	70	62,0	2,9	2,5	3,5	94
γ	$Al(C_2H_5)_2I$	87	7,5	1,3	1,5	13,0	94,0

(*) Contenente 4,6% di *Al* sotto forma di $AlCl_3$ in soluzione solida.
(**) La viscosità intrinseca è stata misurata in tetralina a 135 °C.

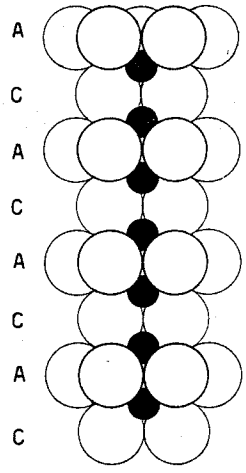


Fig. 11 - Modello della successione degli atomi di *Ti* e di *Cl*, lungo l'asse *c*, nel β $TiCl_3$.

energie di attivazione si riferiscono a polimerizzazioni effettuate a diverse temperature ma ad eguali concentrazioni di propilene. Se si fossero riferite a prove effettuate a pressioni parziali costanti di propilene, si sarebbero trovati, nel caso del $VOCl_3$, dei valori negativi dell'energia apparente di attivazione. Questi bassi valori delle energie di attivazione confermano il meccanismo ionico coordinato della polimerizzazione, dato che i processi radicalici sono caratterizzati da energie apparenti di attivazione più elevate.

Interessante risulta pure il confronto tra il $TiCl_2$ ed il $TiCl_3$ violetto cristallino. Il $TiCl_2$, che ha delle costanti reticolari ($a = 3{,}561$; $c = 5{,}875$ Å) quasi identiche a quelle del $TiCl_3$, ma un maggiore addensamento di atomi di *Ti* in ogni strato, presenta all'incirca la stessa stereospecificità del $TiCl_3$, ma un'attività catalitica notevolmente minore [39], mentre la energia apparente di attivazione è praticamente la stessa. Si deve perciò concludere che i complessi catalitici che si formano con alluminio alchili siano in entrambi i casi dello stesso tipo. La minore attività catalitica può essere attribuita alla minore quantità di lacune su ciascun piano degli atomi di titanio, per cui risultano ridotte le possibilità di adsorbimento epitattico dei composti di alluminio sul bordo degli strati. La minore riducibilità del $TiCl_2$ impedisce d'altra parte la formazione di irregolarità superficiali, provocate da eventuali reazioni con l'alluminio alchile. Impiegando alluminio alchili contenenti carbonio segnato, risulta che vi sono due tipi di adsorbimento di metallo alchili a basso peso molecolare sul $TiCl_3$ violetto: uno facilmente reversibile, l'altro meno reversibile. L'adsorbimento facilmente reversibile non interessa la catalisi ed ha luogo verosimilmente sulle zone regolari delle superfici dei piani di base delle lamine cristalline. Noi pensiamo che gli alchili fissati in modo meno facilmente reversibile siano quelli che sono chemiadsorbiti sui bordi degli strati o su loro irregolarità.

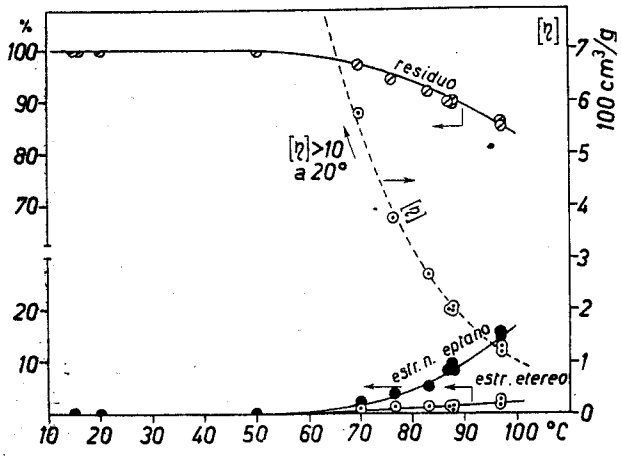


Fig. 12 - Dati di frazionamento e viscosità intrinseca del polipropilene isotattico ottenuto con il sistema catalitico $Al_2(C_2H_5)I$-$TiCl_3$ violetto (α, γ, δ) - toluolo.

Una reazione superficiale, che praticamente non altera il reticolo dei cristalli di $TiCl_3$, può essere determinata da un adsorbimento epitattico di alogenuri di alluminio alchili.

Usando alluminio trialchile, può avere luogo, in particolare ad alta temperatura, una reazione di superficie che può portare ad una alchilazione del titanio con formazione di cloruri di alluminio alchile che vengono fissati alla superficie del cristallo. Nel caso dell'α-$TiCl_3$ a temperature inferiori a circa 80 °C, non ha luogo una riduzione apprezzabile e l'attività catalitica, come pure il numero di molecole chemiadsorbite, non varia sensibilmente con l'aumentare del rapporto *Al/Ti* al di là del rapporto sufficiente per ricoprire la superficie reattiva del supporto cristallino. Nel caso invece del $TiCl_3$ bruno, l'attività catalitica dipende dal rapporto *Al/Ti* perchè l'eccesso di AlR_3 provoca un'ulteriore riduzione dell'alogenuro di titanio con formazione anche di prodotti amorfi contenenti *Ti, Al, Cl*, ecc. Inoltre l'attività catalitica del $TiCl_3$ bruno varia sensibilmente (diminuendo) durante la polimerizzazione.

Aspetti cinetici della polimerizzazione delle α-olefine.

La cinetica dei processi di polimerizzazione con $TiCl_3$ violetto, modificazione α, ed alluminio trialchile o monoclorodietile è stata oggetto di nostre numerose pubblicazioni [19].

Uno dei fattori determinanti il peso molecolare medio di polimeri ottenuti a temperature non troppo alte, che influisce anche sulla purezza sterica, è lo scambio di alchili tra la soluzione ed i complessi che costituiscono i centri attivi alla superficie del catalizzatore solido [24, 40, 41].

Le ricerche fondamentali di K. Ziegler [42] e quelle fatte nel nostro Istituto sulla cinetica dello scambio impiegando alchili segnati [43] e le ricerche fatte da P. Pino sugli alchili otticamente attivi o per via crioscopica [44], dimostrano che gli scambi in soluzione avvengono in modo piuttosto rapido. Inoltre vi è possibilità, in certi casi, di una reazione di spostamento tra il monomero (α-olefina) ed i gruppi alchilici dei metallo alchili presenti in soluzione o nel complesso catalitico [43]. Data la diminuita tendenza del gruppo CH_2 delle unità monomeriche, che provengono dalla olefina, ad assumere una carica negativa per polarizzazione del gruppo vinilico, quando il gruppo *R* ha un carattere donatore di elettroni, ne consegue che la reazione:

$$X_2AlCH_2CH_2R + CH_2{=}CHR' \rightleftarrows X_2AlCH_2CH_2R' + CH_2{=}CHR$$

corrisponde ad un equilibrio nel quale gli alchili derivanti dalle olefine risultano più stabili nel seguente ordine:

$$CH_2{=}CH_2 > CH_2{=}CHCH_3 > CH_2{=}C(CH_3)_2$$

Per tale ragione è indifferente nella polimerizzazione del propilene usare alluminio tripropile o tri*iso*butile in quanto la reazione

$$Al(iC_4H_9)_3 + 3\,C_3H_6 \rightarrow Al(C_3H_6)_3 + 3\,CH_2{=}C(CH_3)_2$$

avviene rapidamente e l'isobutilene liberatosi non partecipa alla reazione di polimerizzazione. Ciò è confermato dall'assenza di carbonio segnato nel polimero, se si impiega nella polimerizzazione del propilene un catalizzatore preparato con alluminio tri*iso*butile segnato [43] a differenza di quanto si osserva usando alluminio trietile.

Operando con alte concentrazioni di metallo alchili lineari superiori al propile, le reazioni, che hanno luogo in soluzione tra il monomero e gli alchili, potrebbero, nel caso della polimerizzazione del propilene, portare a piccole irregolarità nei polimeri a causa della copolimerizzazione delle α-olefine liberate in tale scambio

$$Al(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3 + 3\,CH_2{=}CHCH_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Al(CH_2CH_2CH_3)_3 + 3\,CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

Lo scambio alluminio tri*iso*butile-*iso*butilene

$$Al(iC_4H_9)_3 + (iC_4H_8)^* \rightleftarrows Al(iC_4H_9)_2iC_4H_9^* + iC_4H_8 \qquad [x]$$

presenta un'energia apparente di attivazione di circa 22.000 cal. Questo scambio è connesso con l'equilibrio

$$Al(iC_4H_9)_3 \rightleftarrows Al(iC_4H_9)_2H + CH_2{=}C(CH_3)_2 \qquad [xx]$$

Infatti la reazione [x] è di ordine 1 rispetto alla concentrazione dell'alchile e di ordine zero rispetto alla concentrazione dell'*iso*butilene; lo stadio determinante è quello [xx] al quale si deve perciò attribuire il calore di attivazione di 22.000 cal. Tale valore è stato confermato dallo studio diretto della reazione effettuata da J. E. Knap e coll. [45], che trovano 22.500 cal ed anche da nostre misure [43].

Lo scambio $Al(C_2H_5)_3 + C_2H_4^* \rightleftarrows Al(C_2H_5)_2C_2H_5^* + C_2H_4$ è molto più lento di quello [x]. Ciò è connesso con il fatto che gli alluminio alchili, contenenti gruppi alchilici lineari [quali $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ ecc.] sono associati in forme dimere, a differenza dell'alluminio tri*iso*butile che non è associato ed è più facilmente dissociabile ad idruro. La reazione $Al_2(C_2H_5)_6 \rightleftarrows 2\,Al(C_2H_5)_3$ presenta un calore di dissociazione dell'ordine di grandezza di 10-15.000 cal/mol. Tra alluminio alchili diversi in soluzione ha luogo invece facilmente lo scambio di alchili, che (a differenza dello scambio con le olefine) non richiede la dissociazione ad idruro. Tale scambio è connesso con l'equilibrio di associazione-dissociazione degli alluminio alchili dimerici.

La notevole associazione dell'alluminio trimetile è forse la causa del minor peso molecolare del polipropilene prodotto con catalizzatori ottenuti da alluminio trimetile [46]; quest'ultimo probabilmente non reagisce o reagisce ben poco con il propilene in soluzione, ma scambia facilmente il metile con gli alchili polimerici alla superficie del catalizzatore solido:

$$Cl_nTiX_2AlRP + Al_2(CH_3)_6 \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl_nTiX_2AlRCH_3 + Al_2(CH_3)_5P$$

Misure di scambio tra gli alchili di composti alluminio alchilici adsorbiti su $TiCl_3$ e gli alchili degli alluminio alchili in soluzione, hanno dimostrato che tale scambio ha luogo anche per alchili non polimerici.

Lo scambio tra alluminio trietile adsorbito sul $TiCl_3$ ed alluminio trietile in soluzione ha luogo con una certa lentezza e può essere seguito nel tempo. Si calcola un calore di attivazione, tra 0 e 41 °C, di 13.000 cal/mol [43].

I gruppi metilici che risultano adsorbiti trattando $TiCl_3$ con $Al(CH_3)_3$ non sono praticamente spostati dai gruppi etilici dell'alluminio trietile in soluzione, mentre i metili dell'alluminio trimetile in soluzione spostano i gruppi etilici. I gruppi $-C_2H_5$ dell'alluminio trietile spostano i gruppi *iso*butilici ed i gruppi *n*-esilici dei complessi chemiadsorbiti, mentre i gruppi *iso*butilici ed esilici in soluzione non spostano i gruppi etilici adsorbiti [43].

L'$Al(C_2H_5)_3$ sposta i complessi $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ e $[(C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_3$ mentre non appare sensibilmente spostato da essi, e ciò fa ritenere che non si tratti in questo caso di uno scambio di alchili, ma di uno scambio di metallo alchili, dato che tutti i composti metallorganici impiegati contengono gruppi etilici.

I gruppi etilici di $Al(C_2H_5)_2Cl$ spostano i gruppi *iso*butilici ed etilici adsorbiti, provenienti sia da $Al(C_2H_5)_3$ che da $Al(iC_4H_9)_3$ o da $Al(iC_4H_9)_2Cl$ con un processo seguibile nel tempo. Il fatto che i gruppi etilici dell'alluminio trietile spostano gli alchili a peso molecolare più alto (*iso*butile e *n*-esile) fa presumere che questo spostamento avvenga pure per gli alchili polimerici; questo è stato inoltre confermato dall'azione, regolatrice sul peso molecolare, dell'eccesso di alluminio alchile, presente in soluzione nella polimerizzazione delle α-olefine.

Lo scambio di alchili, tra i complessi catalitici contenenti alchili polimerici ed i metallo alchili in soluzione, ha luogo con ancora maggiore facilità usando gli alchili di zinco o cadmio. Infatti l'aggiunta di zinco alchili (ad es. zinco dietile) ai sistemi catalitici contenenti alluminio alchili, consente di regolare facilmente il peso molecolare [47].

Poichè lo zinco dietile reagisce molto rapidamente con i complessi catalitici, la sua concentrazione varia rapidamente durante la polimerizzazione. Per ottenere dei prodotti che abbiano una distribuzione di pesi molecolari non più dispersa del normale, occorre operare con una concentrazione costante di zinco alchile, ottenibile soltanto operando con aggiunta continua di zinco dietile, per realizzare condizioni stazionarie di polimerizzazione.

Anche la presenza di idrogeno porta a riduzione di pesi molecolari, sia con catalizzatori poco stereospecifici ottenuti con $TiCl_4$ [48] sia con catalizzatori molto stereospecifici ottenuti con $TiCl_3$ [49]. Il peso molecolare del polimero è funzione della pressione parziale di idrogeno e non dipende direttamente dal rapporto idrogeno/olefina [49].

La presenza delle sostanze sopra indicate, che regolano il peso molecolare, causa un abbassamento della velocità di reazione. Ciò si spiega ammettendo che la reazione di inizio della catena polimerica abbia una velocità minore della reazione di propagazione.

$$[Cat]C_2H_5 + C_3H_6 \xrightarrow{k_i} [Cat]C_3H_6C_2H_5$$

$$[Cat](C_3H_6)_nC_2H_5 + C_3H_6 \xrightarrow{k_p} [Cat](C_3H_6)_{n+1}C_2H_5$$

Ciò si verifica anche per la reazione di inizio di una nuova catena polimerica con catalizzatori metallorganici modificati, sia dallo scambio con alchili, sia dalla idrogenolisi.

$$[Cat]H + C_3H_6 \xrightarrow{k_a} [Cat]C_3H_7$$

$$[Cat](C_3H_7) + C_3H_6 \xrightarrow{k'_i} [Cat](C_3H_6)C_3H_7$$

$$[Cat](C_3H_6)_nC_3H_7 + C_3H_6 \xrightarrow{k'_p} [Cat](C_3H_6)_{n+1}C_3H_7$$

dove k_p e k'_p possono considerarsi uguali, mentre k_i e k_a sono minori di k_p.

Abbiamo calcolato che la differenza E_i—E_p tra le energie di attivazione degli stadi di inizio e di propagazione è uguale a circa 2000-2500 cal. Per la differenza E_a—E_p si trova un valore più elevato.

Un fenomeno analogo era stato da me trovato per le reazioni successive concorrenti di tipo anionico, catalizzate dalle basi forti, simili a quelle che hanno luogo nella poliaddizione dell'ossido di etilene in presenza di alcool metilico [50].

$$CH_3OH + \overset{O}{\overset{/\quad\backslash}{CH_2—CH_2}} \xrightarrow{k_1} CH_3OCH_2CH_2OH \qquad [1^a]$$

$$CH_3OCH_2CH_2OH + \overset{O}{\overset{/\quad\backslash}{CH_2—CH_2}} \xrightarrow{k_2} CH_3(OC_2H_5)_2OH \qquad [2^a]$$

. . . . . .

$$CH_3(OC_2H_5)_n + \overset{O}{\overset{/\quad\backslash}{CH_2—CH_2}} \xrightarrow{k_n} CH_3(OC_2H_5)_{n+1}OH \qquad [n^a]$$

dove si è trovato che anche in questo caso k_1 è minore di k_2.

Ciò si verifica non solo per la reazione 1ª sopra indicata rispetto alla n^a, ma anche per una qualsiasi reazione m^a (dove $m < n$), qualora si inizi la reazione di poliaddizione da un etere del glicole corrispondente alla reazione m^a, ad es. da $CH_3O(C_2H_5)OH$. Infatti k_2 è maggiore di k_1 se si inizia la serie dall'alcool metilico, ma assume un valore molto più basso (assai minore del valore sopra indicato di k_1) se si inizia la serie di reazioni successive dal monoetere metilico del glicole preformato.

Ciò è stato oggetto di miei lavori nel periodo 1944-1950, nei quali si è, per la prima volta, risolto il sistema di n equazioni differenziali corrispondenti allo studio cinetico di una serie di n reazioni consecutive concorrenti [50].

Come nel caso delle reazioni dell'ossido di etilene, la minore velocità della reazione di inizio della poliaddizione delle alfa-olefine al complesso catalitico, rispetto allo stadio successivo, si deve attribuire al fatto che all'inizio della reazione occorre un'energia di attivazione più elevata. I prodotti intermedi di polimerizzazione invece posseggono, all'istante della loro formazione, un maggior contenuto di energia, a causa della previa attivazione e del calore di reazione. Questi prodotti intermediari perciò, nell'intervallo di tempo tra la loro formazione ed il raggiungimento dell'equilibrio termico con l'ambiente circostante, si trovano in uno stadio che si può considerare di preattivazione e hanno una maggiore probabilità di reagire ulteriormente.

Per mettere in evidenza l'influenza di queste differenze di velocità tra il primo stadio di addizione e gli stadi successivi, si riporta l'espressione della velocità di polimerizzazione del propilene in presenza di α-$TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ e di un regolatore del peso molecolare, per esempio $Zn(C_2H_5)_2$.

Nell'espressione seguente è stato tenuto conto dell'influenza dei processi di trasferimento di catena sulla velocità globale di polimerizzazione. Questa formula è applicabile per dei tempi di polimerizzazione abbastanza lunghi soltanto con dei catalizzatori stabili nel tempo.

$$v_p = \frac{k_p\, C[TiCl_3] \cdot [C_3H_6]}{1 + k_{t,M}/k'_i + \{k_{t,A}[Al(C_2H_5)_3]^{1/2} + k_{t,Z}[Zn(C_2H_5)_2]\}/k_i[C_3H_6]}$$

dove:

$C[TiCl_3]$ = centri attivi/l;

k_p = costante di velocità del processo di propagazione delle catene polimeriche;

k_i e k'_i = rispettivamente costanti di velocità dei processi di addizione del monomero sui complessi catalitici $[Cat]C_2H_5$ e $[Cat]C_3H_7$;

$k_{t,M}$, $k_{t,A}$ e $k_{t,Z}$ = rispettivamente costanti di velocità dei seguenti processi di trasferimento:

$$[Cat](C_3H_6)_nR + C_3H_6 \xrightarrow{k_{t,M}} [Cat]C_3H_7 + CH_2{=}C(CH_3)(C_3H_6)_{n-1}R$$

$$[Cat](C_3H_6)_nR + Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{k_{t,A}} [Cat]C_2H_5 + Al(C_2H_5)_2(C_3H_6)_nR$$

$$[Cat](C_3H_6)_nR + Zn(C_2H_5)_2 \xrightarrow{k_{t,Z}} [Cat]C_2H_5 + Zn(C_2H_5)(C_3H_6)_nR$$

Si deve osservare che $k_{t,A}$ è molto più piccola di $k_{t,Z}$. Di conseguenza, in presenza di zinco alchile si deve considerare soltanto il termine relativo a questo metallo alchile. In assenza di zinco alchile, solamente a pressioni piuttosto basse di propilene, anche in presenza di piccole concentrazioni di alluminio alchile, si osserva un'influenza di quest'ultimo sulla velocità globale di polimerizzazione.

Il fatto osservato sperimentalmente che gran parte delle macromolecole risultano alla fine della polime-

rizzazione legate al metallo del metallo alchile impiegato conferma i meccanismi già precedentemente da noi descritti [51].

I polimeri a struttura sterica più regolare presentano pesi molecolari più alti, mentre quelli atattici, prodotti contemporaneamente, presentano minor peso molecolare. Pesi molecolari intermedi presentano i polimeri a stereoblocchi. Cambiando sistema catalitico le velocità di tutti i processi sono modificate e quindi i prodotti ottenuti presentano diverse distribuzioni di pesi molecolari a diversa purezza sterica.

Lo studio della distribuzione dei pesi molecolari è stato affrontato teoricamente in base all'ipotesi di una distribuzione casuale di centri attivi aventi diverse costanti di velocità di accrescimento; ciascun centro attivo segue però le formule cinetiche sperimentalmente confermate anche se i parametri sono diversi per i diversi centri [52].

Certi sistemi catalitici molto stereospecifici (per es. ottenuti con monoalogenuri di alluminio dialchile) polimerizzano più lentamente dei sistemi preparati da alluminio trietile, e ciò non è dovuto solo al minor numero di centri attivi. In tali casi la maggior stereospecificità è dovuta alla minor dissociabilità dei metallo alchili polimerici formati sulla superficie del catalizzatore.

Infatti, come viene descritto più dettagliatamente in una nota a parte, attribuiamo ai processi di dissociazione e di riassociazione di anioni alchili, o di alluminio alchili nei complessi bimetallici (contenenti *Ti* e *Al*) una delle cause principali delle irregolarità steriche contenute nei polimeri ottenuti [24].

Polimeri atattici.

Con la massima parte dei sistemi catalitici usati nella polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine, i polimeri ottenuti sono separabili in frazioni mediante estrazione con solventi; per pesi molecolari paragonabili, le frazioni separate presentano una cristallinità tanto minore quanto maggiore è la solubilità. Si ha così una variazione continua di temperatura di fusione da 174-177 °C per la frazione di polipropilene non estraibile con *n*.ottano bollente, sino a circa 110 °C per le frazioni estraibili con esano bollente ma insolubili in etere.

I polimeri solubili in etere ed aventi peso molecolare sufficientemente alto (> 20.000) non denotano cristallinità ai raggi X, ma non presentano necessariamente una distribuzione completamente disordinata per quanto riguarda la configurazione sterica delle unità monomeriche.

La variazione della quantità relativa delle diverse frazioni a diversa purezza sterica con la temperatura di polimerizzazione [46], l'esame I.R. delle inversioni di configurazione, la misura della variazione di tensione superficiale delle loro soluzioni con la temperatura [53], consentono di meglio chiarire la struttura dei polimeri amorfi. Si deve ritenere che i polimeri atattici ottenuti con certi sistemi catalitici, che forniscono contemporaneamente polimeri isotattici, presentano una distribuzione casuale di sequenze assai corte, ciascuna delle quali costituita da unità monomeriche aventi la stessa configurazione; la lunghezza media di queste sequenze è superiore a quella che si avrebbe per una distribuzione casuale delle unità monomeriche.

I polimeri amorfi, che talvolta accompagnano i polimeri isotattici, ottenuti con catalizzatori anionici coordinati, differiscono perciò da quelli ottenuti con altri sistemi catalitici cationici, non solo per la grande regolarità di struttura chimica, ma anche per la ripetizione più frequente di unità monomeriche aventi la stessa configurazione. In tali polimeri si ha infatti una frequenza di alternanze di configurazione minore rispetto a quelle prevedibili per una distribuzione completamente disordinata.

I polipropileni amorfi, ottenuti con sistemi che forniscono polimeri cristallini a struttura sindiotattica, differiscono, all'esame ai raggi X e I.R., da quelli ottenuti con sistemi che forniscono polimeri cristallini isotattici.

Polimerizzazione delle diolefine.

Come è stato già pubblicato in nostri precedenti lavori abbiamo ottenuto, ad elevata purezza sterica, tutti e quattro i diversi polimeri stereoisomeri cristallini del butadiene (vedi fig. 3) corrispondenti alle quattro possibili configurazioni delle unità monomeriche isomere e stereoisomere che si possono formare durante la polimerizzazione chimicamente e stericamente regolare del butadiene (tabella 5).

TABELLA 5

Proprietà dei polimeri stereoregolari del butadiene.

Tipo di polimero	Temperatura di transizione di 1° ordine, °C	Densità	Bibl.
1,2 isotattico	126	0,96	(54)
1,2 sindiotattico	155	0,96	(55)
1,4 *cis*	1	1,01	(56)
1,4 *trans*	75 145 (fusione)	1,02	(57)

Di essi abbiamo determinato la struttura cristallina, la conformazione della catena allo stato solido, alcune proprietà fisiche, ed inoltre ne abbiamo studiato l'impiego come elastomeri.

La presenza di due gruppi vinilici, ciascuno dei quali può coordinarsi con i suoi elettroni ad un complesso elettrondeficiente, consente di effettuare la polimerizzazione delle diolefine coniugate in fase omogenea con catalizzatori solubili. Risulta così possibile per i polimeri a concatenamento 1,2 e per quelli 1,4 *cis*, ottenere polimeri ad elevatissima purezza sterica, se si impiegano certi catalizzatori costituiti ciascuno da un solo tipo di complesso cataliticamente attivo [58].

Solo nel caso del polibutadiene 1,4 *trans* si possono ottenere polimeri stericamente puri (tenore 99% di unità 1,4 *trans*) con catalizzatori eterogenei, quali quelli ottenuti con VCl_3, $VOCl_3$ ed $Al(C_2H_5)_3$ (tabella 6) [57].

In presenza di $TiCl_3$ violetti si ottengono polimeri ricchi in 1,4 *trans* (circa 86%) ma contenenti anche (10-15%) di unità 1,4 *cis* e poche unità 1,2 [33]. Con $TiCl_3$ bruno aumenta il tenore di 1,4 *cis*. Frazionando questi po-

TABELLA 6

Polimerizzazione del butadiene a polimeri 1,4 trans.

Sistema catalitico	Analisi I.R. del polimero grezzo			Frazionamento	
	% 1,4 *trans*	% 1,4 *cis*	% 1,2	estr. etereo %	residuo %
$AlR_3(AlR_2Cl)$ $VOCl_3$, VCl_3, VCl_4 t = 15 °C	97 ÷ 99	0	2 ÷ 3	1 ÷ 5	95 ÷ 99 (*a*)
$TiCl_3$ (α o γ) $AlR_3(AlR_2Cl)$ t = 15 °C	~ 80	12	8	25 ÷ 30 (*b*)	70 ÷ 75 (*c*)
AlR_3-$TiCl_3$ β $Al/Ti \simeq 1$ t = 15 °C	66	29	5	30 ÷ 35 (*d*)	65 ÷ 70 (*e*)

(*a*) Frazione cristallina contenente 99% di unità 1,4 *trans* (T. F = 145°).
(*b*) Frazione molto ricca in unità 1,4
(*c*) Frazione cristallina contenente 95 ÷ 96% di unità 1,4 *trans*.
(*d*) Frazione molto ricca in unità 1,4 *cis*.
(*e*) Frazione cristallina contenente 90 ÷ 95% di unità 1,4 *trans*.

TABELLA 7

Polimerizzazione del butadiene a polimeri 1,4 cis.

Sistema catalitico	Analisi I.R. del polimero grezzo			Temp. fusione °C
	% 1,4 *cis*	% 1,4 *trans*	% 1,2	
AlR_2Cl + $TiCl_3$ β (sistemi eterogenei), t = 15 °C	55 ÷ 60	36 ÷ 41	4	—
AlR_3 + TiI_4 (*a*) (sistemi eterogenei), t = 15 °C	93 ÷ 94	1,5 ÷ 2	4,5 ÷ 5	— (8 ÷ 10)
AlR_2Cl + $CoCl_2$ (sistemi eterogenei), t = 0 °C	96 ÷ 97	2,5	1 ÷ 1,5	+ (0 ÷ 1)
AlR_2Cl + composto di *Co* (sistemi omogenei), t = 0 °C	> 98	< 1	< 1	+ 1
AlR_2Cl + composto di *Ni* (*b*) (sistemi omogenei), t = 0 °C	95	3	2	—

(*a*) I polimeri ottenuti con questi sistemi sono copolimeri di tipo *cis-trans*.
(*b*) I polimeri ottenuti con questi sistemi hanno un peso molecolare molto basso: $[\eta]$ = 0,6 ÷ 0,8 100 cm³/g.

limeri abbiamo osservato che contengono molecole formate, per lunghi tratti di catena, da unità 1,4 *cis*: queste frazioni molto ricche in unità 1,4 *cis* (anche sino ad oltre il 95%) hanno una elevata temperatura di fusione (circa 0 °C) ed elevata cristallinità nei campioni stirati, anche a temperature superiori [56].

Ciò dimostra che questi ultimi catalizzatori eterogenei contengono centri attivi diversi dal punto di vista del tipo di stereospecificità. Nei $TiCl_3$ violetti, i quali hanno reticolo a strati, prevalgono i centri attivi stereospecifici per 1,4 *trans*; in quello bruno con reticolo contenente catene lineari di $TiCl_3$, si osserva inoltre la presenza di centri attivi distinti, stereospecifici per 1,4 *cis*.

I catalizzatori preparati da tetraalogenuri di titanio e alluminio trialchile sono anch'essi eterogenei; la loro stereospecificità è limitata a causa della presenza di centri attivi di natura diversa (riscontrata anche nella polimerizzazione delle alfa-olefine). Solo nel caso del TiI_4 [59] si possono ottenere polimeri a tenore in unità 1,4 *cis* maggiore dell'85% (da nostre analisi recenti: 92-94% nei migliori casi); tuttavia questi polimeri presentano una temperatura di fusione piuttosto bassa (da —8 a —10 °C) che non aumenta per frazionamento e che si può attribuire ad una distribuzione casuale di unità 1,2 ed 1,4 *trans* lungo la catena [60].

Catalizzatori solubili agenti in fase omogenea, che consentono di ottenere polibutadiene a tenore 1,4 *cis* anche maggiore del 98-99%, possono essere ottenuti da composti di cobalto impiegati in concentrazioni molto piccole, in presenza di un eccesso di $AlCl(C_2H_5)_2$ [61].

TABELLA 8

Polimerizzazione del butadiene a polimeri ricchi in unità 1,2 (*sindio, iso o amorfe*) *in presenza di sistemi catalitici omogenei preparati da* AlR_3 *e da un composto di* Cr; t = 15 °C.

Composto di *Cr*	*Al/Cr* (mol)	Invecchiamento del catalizzatore (min)	Polimeri			
			frazione amorfa % (*a*)	frazione cristallina		
				%	tipo di concatenamento	
$Cr(CNC_6H_5)_6$	2,5	2 ÷ 3	90	10	sindiotattico	(*b*)
	5	2 ÷ 3	86	14	sindio + iso	
	5	480	54	46	isotattico	(*c*)
$Cr(acac)_3$	3	2 ÷ 3	85	15	sindiotattico	(*b*)
	3	240	70	30	iso + sindio	
	10	2 ÷ 3	98	2	isotattico	(*c*)
$Cr(CO)_5Py$	3	2 ÷ 3	69	31	iso + sindic	
	5	2 ÷ 3	85	15	isotattico	(*c*)

(*a*) Analisi I.R. sul prodotto grezzo: 70 ÷ 78 1,2; 20 ÷ 25 1,4 *cis*; 5 ÷ 8% 1,4 *trans*.
(*b*) Analisi I.R. sul prodotto grezzo: 90 ÷ 95 1,2; 4 ÷ 6% 1,4 *cis*; 1 ÷ 3% 1,4 *trans* (p. f. 156 °C).
(*c*) Analisi I.R. sul prodotto grezzo: 97 ÷ 99% 1,2; 0 ÷ 3% 1,4 *cis*; tracce di 1,4 *trans* (p.f. 126 °C).

TABELLA 9

Polimerizzazione del butadiene a polimeri ricchi in unità 1,2 (sindiotattici e amorfi) con sistemi catalitici omogenei preparati da AlR_3 *e da un composto di un metallo di transizione*; t = 15 °C

Composto del metallo di transizione	*Al/M* (mol)	Invecchiamento del catalizzatore (min)	Polimeri	
			Frazione amorfa % (*a*)	Frazione sindiotattica % (*b*)
$Ti(OR)_4$	4÷10	2-3	~ 90	~ 10 (*c*)
$V(ac\ ac)_3$	4	2-3	97-99	1-3
»	6	2-3	75	25
»	6	180	60	40
»	10	2-3	59	41
»	10	120	45	55
»	10	180	40	60
$MoO_2(OR)_2$	4,5	2-3	25	75
$MoO_2(ac\ ac)_2$	4,5	2-3	25-30	70-75

(*a*) Analisi I.R.: 75÷80% 1,2; 16÷22% 1,4 *cis*; 3÷7% 1,4 *trans*.
(*b*) Analisi I.R.: 92÷96% 1,2; 3÷6% 1,4 *cis*; 1÷2% 1,4 *trans* (p.f. 156 °C).
(*c*) Il polimero grezzo contiene grandi quantità di prodotto reticolato.

I polimeri così ottenuti hanno una temperatura di fusione maggiore di 0 °C, cristallizzano sotto stiro anche a temperature più alte (tabella 7); e vulcanizzati forniscono in certi casi, anche senza aggiunta di cariche rinforzanti, una resistenza elevata (tra 100 e 200 kg/cm²) alla rottura a trazione.

La polimerizzazione stereospecifica con concatenamento 1,2 ha luogo in fase omogenea in presenza di complessi di metalli di transizione a coordinazione 6, contenenti 6 atomi coordinati, che a loro volta contenevano doppietti elettronici liberi, (*O,N*, ecc.) per es. cromotriacetilacetonati, cromo-esacarbilammine, complessi carbonilici e piridinici del cromo, contenenti in totale 6 atomi di *O* od *N*, ecc. [54, 55] (tabelle 8 e 9).

Questi catalizzatori solubili, ottenuti per reazione tra questi complessi di cromo e $Al(C_2H_5)_3$, forniscono polibutadieni cristallini a concatenamento 1,2 isotattici o sindiotattici cristallini a seconda del valore del rapporto *Al/Cr* [54, 55].

Malgrado l'uso di alti rapporti *Al* alchili/complesso di metallo di transizione, si deve ritenere che gli atomi di ossigeno o azoto restino coordinati al metallo di transizione [62].

Questi risultati mostrano che il gruppo vinilico delle diolefine può polimerizzare in fase omogenea con catalizzatori solubili per fornire polimeri stereoregolari isotattici o sindiotattici, mentre gli idrocarburi con una sola insaturazione vinilica polimerizzano in modo stereospecifico solo con catalizzatori eterogenei contenenti una fase solida cristallina.

Polimerizzazioni anioniche coordinate di monomeri non idrocarburici.

I monomeri vinilici del tipo $CH_2{=}CHR$ nei quali il gruppo *R* contiene atomi con doppietti elettronici liberi (non troppo distanti dal gruppo vinilico) e che siano coordinabili nel complesso catalitico, possono, a differenza delle alfa-olefine, polimerizzare in modo stereospecifico con catalizzatori omogenei.

Nel caso che il gruppo *R* sia accettore di elettroni, in generale la polimerizzazione ha luogo con catalizzatori agenti con meccanismo anionico; se al contrario è presente un gruppo donatore di elettroni, si ha in generale un meccanismo cationico.

Noi abbiamo osservato che è possibile polimerizzare in modo stereospecifico con certi catalizzatori agenti con meccanismo anionico la 2-vinilpiridina [63], gli acrilati [64], i metacrilati [64] e i crotonati alchilici [65]. Anche i catalizzatori proposti da J. G. Fox e coll. [66] per la polimerizzazione stereospecifica dei metacrilati agiscono con un meccanismo anionico, in fase omogenea. Altri Autori hanno descritto la polimerizzazione in presenza di una fase eterogenea (per es. sabbia di litio sospesa in eptano) e in presenza di catalizzatori agenti in fase omogenea (ad es. soluzioni idrocarburiche di litio butile) [67]. Molti dei catalizzatori stereospecifici da noi usati per queste polimerizzazioni sono dei composti metallorganici solubili mentre altri, pur essendo di per sè insolubili nel solvente usato, diventano solubili appena si complessano con il monomero.

Nel caso della vinilpiridina, a causa della sua elevata tendenza a coordinarsi, noi abbiamo osservato che è preferibile l'impiego di catalizzatori metallor-

TABELLA 10

Polimerizzazione stereospecifica anionica della 2-vinilpiridina in presenza di certi composti metallorganici o di ammidi di magnesio. Durata = 2 ore; t = 45 °C.

Catalizzatore tipo	m.mol.	Monomero g	Toluolo cm³	Polimeri ottenuti		
				g	Fraz. insol. in acetone all'ebollizione %	$[\eta]$ (*)
$(C_2H_5)_2Mg$	2,4	20	140	19,5	95	0,30
C_6H_5MgBr	1,1	10	100	8,7	98	0,48
$(C_2H_5)_2N\ MgBr$	1,5	13	90	12,4	94	0,20
$(C_2H_5)_2N\ MgBr$	2,0	17	120	16,0	94	0,26
$(C_6H_5)N(CH_3)MgBr$	1,5	14	100	13,3	96	0,60

(*) Viscosità intrinseca misurata in dimetilformammide a 30 °C.

TABELLA 11

Sintesi di polimeri isotattici di esteri acrilici in presenza di metallo-ammidi.

Catalizzatore		Monomero		Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto	
tipo	m.mol.	tipo	g	toluolo cm³	temp. t °C	durata h	% rispetto al monomero	[η]
Li N-carbazile	3,5	metilmetacrilato	11,5	60	0	5	87	3,7
» »	4,0	*iso*propilacrilato	10	60	0	5	88	2,3
» »	5,8	*t*-butilacrilato	12	40	—10	5	78	4,7
$(C_2H_5)_2NMgBr$	1,4	metilmetacrilato	8,5	15	—78	10	84	1,2
»	2,1	*iso*propilacrilato	10	10	—78	10	65	1,2
»	2,4	*t*-butilacrilato	10	10	—78	10	10	4,1

ganici di metalli a diametro ionico non troppo piccolo, per es. alchili, od alogeno alchili di magnesio [63] (tabella 10). Anche composti non metallorganici, quali certe ammidi di magnesio, polimerizzano la 2-vinilpiridina in modo stereospecifico. I gruppi alchilici, acilici o ammidici legati originariamente al magnesio si ritrovano, almeno in parte, come gruppi terminali legati al polimero. Ciò conferma la natura anionica della polimerizzazione. I polimeri ottenuti sono cristallini ed hanno struttura isotattica [63].

Anche gli acrilati polimerizzano con tali catalizzatori in modo stereospecifico (ed anche con composti di litio quale il *N*-carbazil litio) fornendo polimeri isotattici [64] (tabella 11).

Le metalloammidi di metalli molto elettropositivi aventi piccolissimo diametro ionico (*Al, Be*) polimerizzano anche le alfa-olefine in presenza di $TiCl_3$. Questo rappresenta un modo di polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine senza impiego di un iniziatore metallorganico (tabella 12).

Di natura anionica è pure la polimerizzazione stereospecifica delle aldeidi superiori alla formica, ad es. acetica, *iso*butirrica ecc. [68, 69, 70]. I polimeri da noi ottenuti con catalizzatori stereospecifici posseggono una struttura poliacetalica, come quelli amorfi precedentemente preparati da M. LETORT [71, 72]; sono tuttavia cristallini e presentano una struttura isotattica, che è stata da noi determinata all'esame con i raggi X di fibre orientate [68].

Nella fig. 13 è riportata la struttura della catena isotattica dell'acetaldeide, avente simmetria quaternaria. La cella contenente 16 unità monomeriche, ha una costante $a = b = 14{,}50$ Å ed un periodo di identità di soli 4,8 Å [68]. Il gruppo spaziale è $I4_1/a$, lo stesso di quello già da noi determinato per il polivinil ciclo-esano [73]. La catena mostra una conformazione elicoidale molto serrata, essendo contenute 4 unità monomeriche in una lunghezza di 4,8 Å.

Nel caso della polimerizzazione delle aldeidi, si apre il doppio legame tra carbonio ed ossigeno del gruppo aldeidico. La stereospecificità, derivante dall'orientamento del gruppo *R*, è ottenuta nel caso dell'aldeide acetica con catalizzatori costituiti da certi composti metallorganici, come gli alchili di magnesio, zinco, alluminio, cloro alchili e alchili alcolati di alluminio, ecc. e nel caso delle aldeidi superiori all'acetica anche con catalizzatori noti per altre catalisi ioniche.

Abbiamo osservato che nel caso dell'impiego di metallo alchili, contenenti gruppi alchilici segnati, questi gruppi non si ritrovano nel polimero come gruppi terminali. Si ritrovano invece usando degli alcolati contenenti carbonio segnato [68].

Il meccanismo della polimerizzazione è analogo a quello che si ha nel caso dei monomeri vinilici polimerizzati con metalloalchili, ed infatti è il gruppo più elettronegativo quello che rimane legato al metallo.

Nel caso dell'alluminio dialchil monoalcolato, il meccanismo della polimerizzazione è riportato nella tabella 13, basato sulla coordinazione al catalizzatore (acido di LEWIS) dell'ossigeno aldeidico (base di LEWIS). Nel complesso che ne risulta, il legame parzialmente polare *Al—O* dell'alcolato, e quello coordinativo $Al \leftarrow O$ possono scambiarsi, e ciò spiega il meccanismo chimico della polimerizzazione.

La mancanza di notevoli impedimenti alla libera rotazione del legame *O—C* spiega sia le proprietà elastomeriche della poliacetaldeide atattica, sia la elevata cristallinità di quella isotattica, poichè in questo caso ogni macromolecola assume facilmente la forma imposta dalla simmetria dell'elica nel cristallo.

La natura stereospecifica della polimerizzazione con alluminio monoalcolati dialchili è una conseguenza del fatto che, almeno a basse temperature, sono favorite cineticamente le configurazioni che posseggono il minor contenuto di energia libera.

Nella fig. 14 sono indicati i complessi catalitici enantiomorfi contenenti una catena in accrescimento, e la loro analisi configurazionale indica la causa della stereospecificità del processo di addizione di un gruppo aldeidico. Basta supporre che le conformazioni dei complessi catalitici soddisfino alle condizioni di massimo allontanamento dei legami nell'ordine

$$C—CH_3 > C—O > C—H$$

TABELLA 12

Polimerizzazione anionica coordinata del propilene in presenza di $TiCl_3$ *e di un iniziatore metalloammidico* ($Al[N(C_6H_5)_2]_3$).

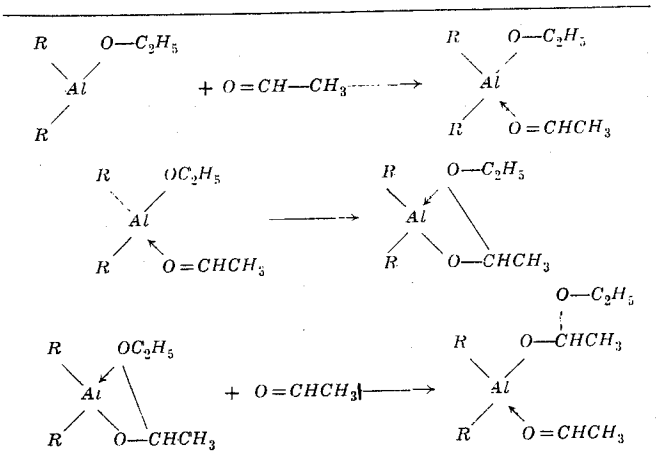
Temperatura 130 °C; durata 15h; solvente 150 cm³ benzolo; monomero 100 g.

$Al[N(C_6H_5)_2]_3$ m.mol	$TiCl_3$ m.mol	Polimero ottenuto		Residuo (*a*)	
		g	[η]	%	[η] (*b*)
3,77	13,00	70	1,1	44,10	2,50
3,77	8,38	38	1,7	51,25	3,00
2,80	8,38	32	1,8	49,80	3,40

(*a*) Residuo all'estrazione con *n*.eptano all'ebollizione
(*b*) Viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135 °C.

TABELLA 13

Meccanismo della polimerizzazione stereospecifica dell'acetaldeide in fase omogenea in presenza di alluminio dialchile monoalcolato.



L'atomo di ossigeno terminale della catena polimerica è unito al catalizzatore da un legame alcossilico $Al—O$; il legame $C_I—CH_3$ è *trans*, mentre i legami O_oC_I e $C_{II}H$ sono « gauches » rispetto al legame $C_I—Al$.

Nell'addizione di una nuova unità monomerica, che indichiamo come contenente un carbonio (C_{II}) legato all'ossigeno (O_{II}), si vede che, tra le due posizioni (indicate con un tratto nero in figura) a cui può legarsi il C_{II}, solo quella opposta all'atomo O_o risulta più favorita per ragioni steriche.

La conformazione indicata nella fig. 14 è quella più stabile: infatti è impedita al gruppo $C_{II}H$ la posizione simmetrica rispetto al piano $O_IC_{II}O_{II}$ per l'impedimento sterico dovuto al C_IH_{III}.

La conformazione indicata nella fig. 14 è quella di C_I; ciò porta ad una struttura isotattica.

Il caso considerato, a causa della semplicità del catalizzatore, spiega facilmente la stereospecificità della polimerizzazione dell'aldeide acetica a bassa temperatura.

Analoghe ragioni steriche, relative alla struttura del complesso catalitico, possono essere considerate in altre polimerizzazioni stereospecifiche. La maggior rigidità dei complessi, legati alla superficie di un supporto cristallino, può spiegare certe polimerizzazioni stereospecifiche a temperature più alte, quali quelle delle alfa-olefine.

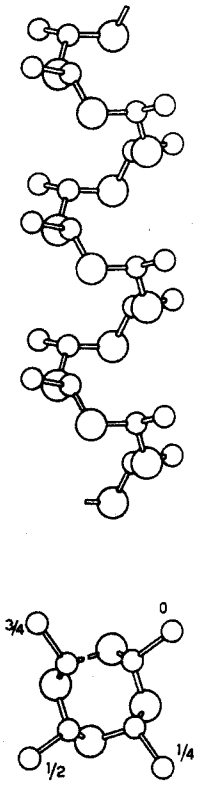


Fig. 13- Conformazione della catena della poliacetaldeide isotattica allo stato cristallino.

Polimerizzazioni stereospecifiche cationiche di monomeri non idrocarburici.

I catalizzatori che agiscono in modo stereospecifico nella polimerizzazione degli idrocarburi olefinici, preparati per es. da alogenuri di metalli di transizione ed alluminio trialchile, sono avvelenati o distrutti da molte sostanze che reagiscono con loro (per es. contenenti idrogeno mobile od anche piccole quantità di sostanze che agiscono da basi di LEWIS).

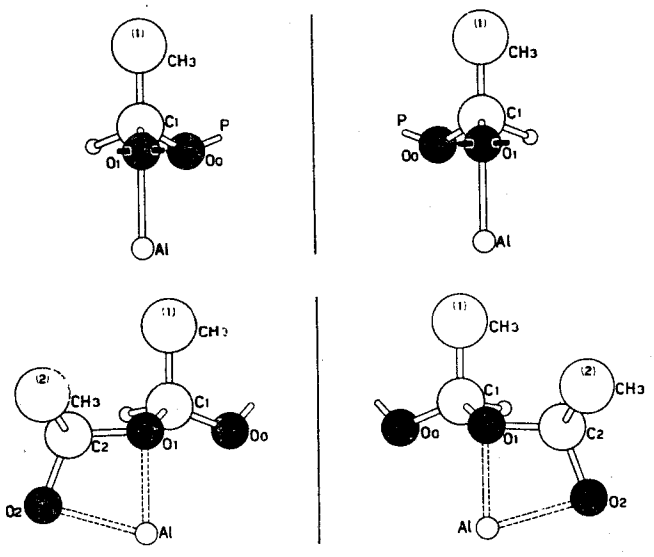


Fig. 14 - Complessi catalitici enantiomorfi ai quali è legata una catena (P) di poliacetaldeide in accrescimento. Gli indici degli atomi di C ed O corrispondono a quelli indicati nel testo con numeri romani.

In alcuni casi la loro azione può essere compensata da un forte eccesso di composti metallorganici che, come acidi di LEWIS, neutralizzano il loro effetto. per es. i sistemi $TiCl_3 + AlR_3$ o BeR_2 (dove R è un alchile) polimerizzano le alfa olefine anche in presenza di esteri o di piridina, purchè si operi con un eccesso di alluminio alchile superiore alla quantità occorrente per fissare tutta la base di LEWIS:

$$AlR_3 + OR'_2 = R'_2O \rightarrow AlR_3$$

Per tale ragione i catalizzatori eterogenei sopra indicati non polimerizzano la massima parte dei monomeri che contengono atomi con doppietti elettronici liberi.

Sostituendo nell'alluminio trialchile una parte o tutti i gruppi alchilici con alogeni o con gruppi con-

TABELLA 14

Polimerizzazione del vinil isobutil etere in fase omogenea. Temperatura di polimerizzazione —78 °C; solvente toluolo.

Catalizzatore	Polimeri ottenuti		
	% rispetto al monomero	frazione insolubile in acetone	
		%	[η] (a)
$Al(C_2H_5)_3$	0	—	—
$AlBr(C_2H_5)_2$	98	96 (b)	1,3
$AlBr_2(C_2H_5)$	98	97 (b)	1,2
$AlBr_3$	70	10 (c)	0,9

(a) La viscosità intrinseca è stata misurata in toluolo a 30 °C.
(b) Cristallinità elevata.
(c) Cristallinità molto bassa.

tenenti ossigeno legato all'alluminio, l'attività catalitica, che precedentemente era di tipo anionico, tende a modificarsi in attività di tipo cationico [74].

In questi casi, lo ione (catione) terminale della catena in accrescimento non è legato direttamente al metallo centrale del complesso (come nel caso delle polimerizzazioni anioniche coordinate), ma ad un atomo di un metalloide che, a sua volta, risulta coordinato all'atomo centrale.

La facile dissociabilità di tale legame, per trasferimento di un protone che sposta il legame tra il carbonio catione e il complesso catalitico ad atomi di carbonio più sostituiti, è la causa della scarsa regolarità di struttura chimica e sterica dei processi cationici, a meno di non operare a temperature molto basse.

Nelle polimerizzazioni dei vinileteri con catalizzatori metallorganici, contenenti alchili segnati, non si osserva la presenza di gruppi terminali segnati nelle macromolecole.

Mentre il composto AlR_3 non agisce come catalizzatore di polimerizzazione stereospecifica dei vinileteri, sostituendo i gruppi *R* con il *Cr* od il *Br*, si osserva che i monoalogenodialchili e i dialogenomonoalchili di *Al* agiscono invece in modo stereospecifico. La stereospecificità scompare completamente o quasi nel caso del trialogenuro di *Al* [74] (tabella 14).

Un fenomeno analogo si osserva per i complessi

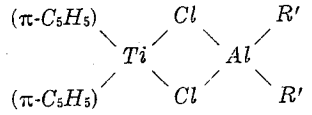
TABELLA 15

Polimerizzazione dell'isobutiletere in presenza di complessi di tipo $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2AlR_1R_2$.
Polimerizzazioni effettuate in toluolo a —78 °C.

Complessi	Rapporto molare monomero/complesso	Durata h	Polimero ottenuto	
			% rispetto al monomero	[η]
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2$	100	2	97 (a)	2,03
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2AlC_2H_5Cl$	300	3	34 (b)	1,15
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$	35	10	0	—

(a) Polimero insolubile in acetone per il 91%; cristallinità molto elevata.
(b) Polimero insolubile in acetone per il 55%; cristallinità molto elevata.

solubili e cristallizzabili del titanio diciclopentadienile della formula generale:



Sostituendo uno solo od entrambi i gruppi *R'* con *Cl* si osserva un graduale aumento dell'attività cationica, ed un aumento nella velocità di polimerizzazione dei vinileteri, che si mantiene stereospecifica [74] (tabella 15).

Catalizzatori agenti con meccanismo cationico hanno consentito di polimerizzare anche monomeri con doppi legami interni, contenenti gruppi che agiscono come donatori di elettroni. Ad es. sono stati così polimerizzati numerosi monomeri etilenici del tipo *RCH=CHR'*, dove *R'* è ad es. un gruppo alcossilico (—*O*—*R''*) ed *R* è un gruppo alchile (tabella 16). La polimerizzazione decorre in modo stereospecifico fornendo polimeri diisotattici, qualora il monomero sia costituito da uno solo dei due suoi isomeri geometrici (isomero *cis* o *trans*) [75].

TABELLA 16

Polimerizzazione di vinileteri β sostituiti. Catalizzatore: alogenuri d'alluminio alchile; temperatura —78 °C; solvente toluolo.

Monomero	Stereoisomero	Esame ai raggi X	[η] (a)
1 metil 2 metossietilene	*cis*	amorfo	0,44
	trans	cristallino (*treo*-di-isotattico)	0,42
1 metil 2 *iso*butossietilene	*cis*	amorfo	0,49
	trans	cristallino (*treo*-di-isotattico)	0,92
1 cloro 2 butossietilene	*cis*	cristallino (*eritro*-di-isotattico)	0,82
	trans	cristallino (*treo*-di-isotattico)	0,64
1 cloro 2 *iso*butossietilene	*cis*	cristallino (*eritro*-di-isotattico)	0,40
	trans	cristallino (*treo*-di-isotattico)	0,66

(a) La viscosità è stata misurata in toluolo a 30 °C, ma i dati sono difficilmente interpretabili per le ragioni esposte nel testo.

Molti polimeri diisotattici sono altamente cristallini, ed in tale stato le loro catene principali assumono, come nel caso degli isotattici, una conformazione ad elica (fig. 15). Tali eliche sono assai stabili, tanto che le frazioni parzialmente cristalline (a stereoblocchi), apparentemente solubili in modo omogeneo in certi solventi, contengono in realtà delle micelle cristalline submicroscopiche, mantenute in dispersione dalle parti atattiche della catena. Infatti, tali soluzioni, pur essendo trasparenti, mostrano un effetto TINDALL ed una cristallinità rilevabile non solo all'esame infrarosso ma anche ai raggi X.

Si è potuto dimostrare che in tali polimerizzazioni, effettuate con catalizzatori solubili, l'apertura del doppio legame è di tipo *cis*.

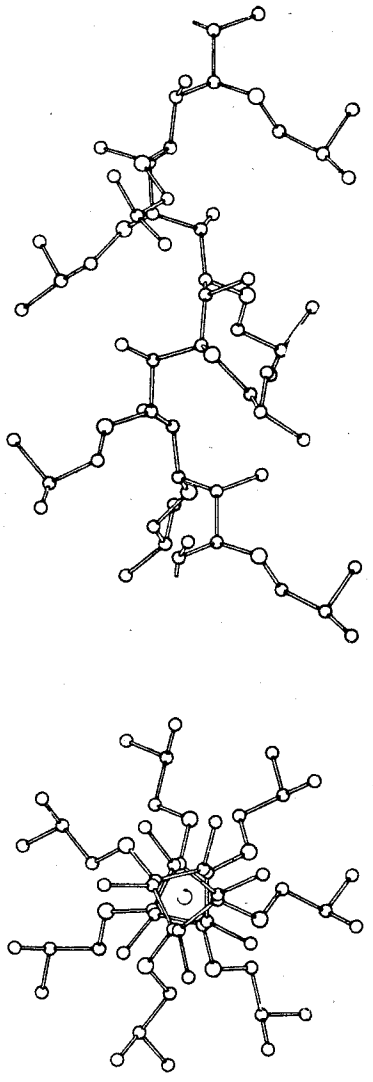


Fig. 15 - Conformazione della catena del poli-*trans* 1 metil 2 *iso*-butossi etilene *treo*-diisotattico allo stato cristallino.

Infatti i polimeri cristallini ottenuti dagli isomeri *trans* di monomeri *CHR=CHR'* sono risultati, all'esame con i raggi X, sempre *treo*-di-isotattici, mentre si è potuto dimostrare che i polimeri ottenuti dagli isomeri *cis* presentano sempre, qualora non siano amorfi, una cristallinità dovuta a struttura *eritro*-di-isotattica.

Poichè è stato dimostrato dall'esame del monomero residuo dopo polimerizzazione parziale, che esso non si isomerizza nella condizione di polimerizzazione, si deve perciò concludere che il meccanismo di apertura è sempre di tipo *cis*, almeno con i catalizzatori solubili usati.

monomero *trans* ↗ apertura *cis* ——→
monomero *trans* ↘ apertura *trans* ——→
——→ polimero *treo*-di-isotattico
——→ polimero *eritro*-di-isotattico

monomero *cis* ↗ apertura *cis* ——→
monomero *cis* ↘ apertura *trans* ——→
——→ polimero *eritro*-di-isotattico
——→ polimero *treo*-di-isotattico

Per es., per polimerizzazione del *trans* 1-metil-2-*iso*butossi etilene, si è ottenuto il polimero *treo*-di-isotattico. Per polimerizzazione invece dei *cis*-1-cloro-2-alcossi etileni, si sono ottenuti i polimeri cristallini eritro di-isotattici. In entrambi i casi l'apertura è di tipo *cis* ([75]).

Analogamente a quanto avviene per la polimerizzazione stereospecifica anionica di certi monomeri contenenti ossigeno ed azoto, e per la polimerizzazione delle diolefine con catalizzatori solubili, anche nel caso delle polimerizzazioni cationiche con catalizzatori solubili, la stereospecificità richiede la presenza di due gruppi che possono disporre di doppietti di elettroni per la coordinazione al metallo centrale del catalizzatore elettrondeficiente.

E' interessante osservare che gli alcossi stiroli non polimerizzano con i normali catalizzatori eterogenei, che polimerizzano in modo stereospecifico lo stirolo e gli alchil stiroli; ciò è dovuto al fatto che l'ossigeno etereo si coordina con il suo doppietto elettronico libero in modo irreversibile a tali catalizzatori eterogenei avvelenandoli.

L'*orto*-metossistirolo non polimerizza infatti con tali catalizzatori, ma polimerizza in modo stereospecifico con i catalizzatori che normalmente agiscono con meccanismo cationico, che polimerizzano i vinileteri. Infatti per idrogenazione dei polimeri dell'*orto* metossi stirolo così preparati, abbiamo ottenuto polimeri cristallini dell'*orto*-metossivinilcicloesano ([76]).

Prima di terminare desidero ringraziare i miei collaboratori, che lavorano presso questo Istituto, che con il loro appassionato lavoro hanno consentito di raccogliere la notevole mole di dati sperimentali riportati in questa comunicazione, e che sono indicati nelle unite citazioni bibliografiche.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico,
Milano.

Giulio NATTA

BIBLIOGRAFIA

(1) G. Natta, *Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie* (8), *4*, 61 (1955); *J. Polymer Sci. 16*, 143 (1955).
(2) G. Natta, P. Corradini, L Porri, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8), *20*, 728 (1956); G. Natta, P. Corradini, *Angew. Chem. 68*, 615 (1956).
(3) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc. 77*, 1708 (1955); G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. Chim. Ital. 87*, 528 (1957).
(4) G. Natta, P. Corradini, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8), *19*, 229 (1955); *J. Polymer Sci. 20*, 251 (1956); G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8), *28*, 539 (1960).
(5) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8), *25*, 424 (1958).
(6) G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron 8*, 86 (1960).
(7) G. Natta, *Angew. Chem. 68*, 393 (1956); *Chimica e Industria 38*, 751 (1956).
(8) K. Ziegler, *Angew. Chem. 64*, 323 (1952).
(9) G. Natta, P. Pino, M. Farina, Atti Simposio Internaz. Chim. Macrom. *Ricerca Sci.*, Suppl. p. 120 (1955).
(10) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. 67*, 426, 541 (1955).
(11) C. M. Fontana, R. J. Herold, E. J. Kimsey, R. C. Miller, *Ind. Eng. Chem. 44*, 2955 (1952).
(12) M. Farina, M. Ragazzini, *Chimica e Industria 40*, 816 (1958).
(13) G. Natta - *Brev. Ital.* 547.315 (9.XII.1955).
(14) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc. 79*, 2975 (1957).
(15) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *Ricerca Sci.* Suppl. *28* (1958).
(16) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, U. Giannini, S. Cesca, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, (8), *26*, 150 (1959).

(17) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *J. Am. Chem. Soc. 80,* 755 (1958).
(18) G. NATTA, *Ricerca Sci.*, Suppl. *28* (1958).
(19) G. NATTA, I. PASQUON: « Advances in Catalysis ». Vol. *11,* 1 (1959), Academic Press Inc., New York.
(20) B. HARGITAY, L. RODRIGUEZ, M. MIOTTO, *J. Polymer Sci. 35,* 559 (1959).
(21) G. NATTA, P. CORRADINI, I. PASQUON, M. PEGORARO, M. PERALDO, Domanda di brev. 19.090 (6.6.1959);
G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *28,* 539 (1960).
(22) B. S. GARRETT, W. E. GODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, C. L. LEVESQUE, A. SPELL, J. D. SROUPE, W. H. WATANABE, *J. Am. Chem. Soc. 81,* 1007 (1959).
(23) G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, *Brev. Ital.* 594.018 (18.IV.1958).
(24) G. NATTA, I. PASQUON, Conferenza presentata al 2° Congresso internazionale sulla Catalisi.
(25) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI, *J. Polymer Sci. 31,* 181 (1958); *Chimica e Industria 40,* 813 (1958).
(26) G. NATTA, *J. Polymer Sci. 34,* 21 (1959);
G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital. 87,* 570 (1957).
(27) W. KLEMM, E. KROSE, *Z. Anorg. Chem. 253,* 209 (1947).
(28) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, L. PORRI, *Rend. Acc. Lincei,* (8) *24,* 121 (1958).
(29) G. NATTA, P. CORRADINI, G. ALLEGRA, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *26,* 155 (1959).
(30) J. W. REED, G. E. MCWOOD, Comunicazione presentata al 133° Congresso dell'Am. Chem. Soc., San Francisco (13-18.IV. 1958).
(31) O. RUFF, F. NEUMANN, *Z. Anorg. Chem. 128,* 81 (1923).
(32) P. CORRADINI, G. ALLEGRA, lavori in corso.
(33) G. NATTA, L. PORRI, L. FIORE, *Gazz. Chim. Ital. 89,* 761 (1959).
(34) G. NATTA, G. MAZZANTI, D. DE LUCA, lavori in corso.
(35) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria 39,* 1002 (1957).
(36) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, lavori in corso.
(37) G. NATTA, I. PASQUON, G. PAJARO, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria 40,* 556 (1958).
(38) I. PASQUON, M. DENTE, F. NARDUZZI, *Chimica e Industria 41,* 387 (1959).
(39) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital. 87,* 570 (1957).
(40) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, *Chimica e Industria 40,* 97 (1958).
(41) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACHETTI, G. PAJARO, *Chimica e Industria 40,* 267 (1958).
(42) K. ZIEGLER, W. R. KROLE, W. LARBIG, O. W. STENDEL, *Ann. 629,* 53 (1960).
(43) G. NATTA, G. PAJARO, L. BALDI, *Gazz. Chim. Ital.*, in corso di stampa.
(44) P. PINO, L. LARDICCI, G. P. LORENZI, Comunicazione presentata al 17° Congresso della U.I.C.P.A., Monaco (1959).
(45) J. E. KNAP, R. E. LEECH, A. J. REID, W. S. TAMPLIN, *Ind. Eng. Chem. 49,* 874 (1957).
(46) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Chimica e Industria 40,* 183 (1958).
(47) G. NATTA, E. GIACHETTI, I. PASQUON, G. PAJARO, *Chimica e Industria 42,* 1091 (1960).
(48) *Brev. Ital.* 557.013.
(49) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI, *Chimica e Industria 41,* 519 (1959).
(50) G. NATTA, M. SIMONITTA, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere 78,* 336 (1945);
G. NATTA, E. MANTICA, *J. Am. Chem. Soc. 74,* 3152 (1952).
(51) G. NATTA, L. GIUFFRÈ, I. PASQUON, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *25,* 417 (1958).
(52) M. PEGORARO, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere 93,* 695, 707 (1959).
(53) Misure effettuate da E. FERRONI.
(54) G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *20,* 560 (1956);
G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, *Chimica e Industria 41,* 1163 (1959).
(55) G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, *Chimica e Industria 41,* 526 (1959).
(56) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO, *Chimica e Industria 41,* 398 (1959);
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, *Brev. Ital.* 566.940.
(57) G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *20,* 728 (1956);
G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, *Chimica e Industria 40,* 362 (1958);
G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, *Chimica e Industria 41,* 116 (1959).
(58) L. PORRI, dati non pubblicati.
(59) PHILLIPS PETROLEUM CO., *Brevetto Belga* 551.851.
(60) G. NATTA, L. PORRI, A. MAZZEI, D. MORERO, *Chimica e Industria 41,* 398 (1959);
G. LANZAVECCHIA, Compt. Rend. 31° Congrès de Chimie Industrielle, Liegi, settembre 1959, Vol. II, p. 347.
(61) C. LONGIAVE, R. CASTELLI, G. CROCE, *Brevetto Ital.* 592.477.
(62) G. SARTORI, G. COSTA, *Z. Elektrochem. 63,* 105 (1959).
(63) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, P. LONGI, *Makromol. Chemie 37,* 160 (1960).
(64) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, F. BERNARDINI, *Chimica e Industria 42,* 457 (1960).
(65) M. FARINA, dati non pubblicati.
(66) J. G. FOX e coll. *J. Am. Chem. Soc. 80,* 1768 (1958).
(67) M. L. MILLER, C. E. RAUHUT, *J. Am. Chem. Soc. 80,* 4115 (1958).
(68) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, P. CHINI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *28,* 8 (1960).
(69) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, A. VALVASSORI, I. W. BASSI, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *28,* 18 (1960).
(70) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makromol. Chemie 37,* 156 (1960).
(71) M. LETORT, P. MATHIS, *Compt. Rend. 249,* 274 (1959).
(72) J. FURUKAWA e coll., *Makromol. Chemie, 33,* 32 (1959).
(73) G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *Makromol. Chemie 33,* 247 (1959).
(74) G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, *Angew. Chem. 71,* 205 (1959).
(75) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, P. GANIS, *Rend. Acc. Naz. Lincei,* (8) *28,* 442 (1960).
M. FARINA, M. PERALDO, P. CORRADINI, G. BRESSAN, dati non pubblicati.
(76) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA, lavori in corso.

TIPOGRAFIA STEFANO PINELLI - VIA FARNETI, 8 - MILANO

Chimica Industria 42, 1207 (1960)

Aspects catalytiques des polymérisation stéréospécifiques

On examine du point de vue de la phénoménologie catalytique le mécanisme et la cinétique des processus de polymérisation anionique coordonnée stéréospécifique et les facteurs qui déterminent la stéréospécificité des centres actifs et le poids moléculaire des polymères.

On discute en particulier sur la nature des complexes catalytiques organométalliques, la structure des sub-strats cristallins (modifications α, β, γ, δ du $TiCl_3$ et ses solutions solides avec $AlCl_3$) et leur influence sur l'activité et sur la stéréospécificité dans la polymérisation des alpha-oléfines. On examine en outre la stéréospecificité de catalyseurs qui agissent par mécanisme cationique.

Des catalyseurs homogènes ont permis d'obtenir des polymères de dioléfines et de monomères contenant de l'oxygène et de l'azote ayant une pureté stérique très élevée et aussi des polymères diisotactiques de monomères non vinyliques contenant des doubles liaisons internes.

On discute enfin la cause de la stéréospécificité de certains catalyseurs anioniques homogènes, comme ceux employés pour la préparation de polyaldéhydes isotactiques, pour lesquels la conformation des unités monomériques précédentes impose celle des unités successives.

G. NATTA

Chimica Industria 42, 1207 (1960)

Catalytic Aspects of Stereospecific Polymerizations

Mechanism and kinetics of the stereospecific anionic coordinated polymerization processes, and the factors determining stereospecificity of the active centres and the molecular weight of the polymers, have been examined, from the catalytic point of view.

In particular are discussed: nature of the catalytic metallorganic complexes, structure of the crystalline substrates (α, β, γ, δ modifications of $TiCl_3$ and its solid solutions with $AlCl_3$) and their influence upon activity and stereospecificity in the α-olefin polymerization. Furthermore it has been examined the stereospecificity of catalysts acting with a cationic mechanism.

Homogeneous catalysts allowed to obtain polymers - with very high steric purity - of diolefins and of oxigen- and nitrogen- containing monomers, and also di-isotactic polymers from non vinyl monomers containing internal double bonds.

It is discussed the cause of stereospecificity of some homogeneous anionic catalysts, such as those used for the preparation of isotactic polyaldehydes, for which the configuration of the preceding monomeric units determines the configuration of the successive units.

G. NATTA

Chimica Industria 42, 1207 (1960)

Katalytische Aspekte der stereospezifischen Polymerisationen

Der Mechanismus und die Kinetik der stereospezifischen anionischkoordinativen Polymerisationsprozesse und die Faktoren, die die Stereospezifizität der aktiven Zentren und das Molekulargewicht der Polymeren bestimmen werden vom Gesichtspunkt der katalytischen Phänomenologie aus betrachtet.

Insbesondere werden die Natur der metallorganischen Katalysator-Komplexe, die Struktur der kristallinen Substrate (α-, β-, γ-, δ-Modifikationen des $TiCl_3$ und seine festen Lösungen mit $AlCl_3$) und ihr Einfluss auf die Aktivität und auf die Stereospezifizität bei der Polymerisation der α-Olefine diskutiert.

Ausserdem wird die Stereospezifizität von Katalysatoren, die mit kationischem Mechanismus wirken, untersucht.

Homogene Katalysatoren haben es gestattet, Polymere mit hoher sterischer Reinheit aus Diolefinen und aus sauerstoff- und stickstoffhaltigen Monomeren sowie di-isotaktische Polymere aus nicht vinylischen, innere Doppelbindungen enthaltenden Monomeren zu erhalten.

Die Ursachen der Stereospezifizität gewisser homogener anionischer Katalysatoren, wie diejenigen, die für die Gewinnung isotaktischer Polyaldehyde, bei denen die Konfiguration der vorausgehenden Monomereinheiten die der nachfolgenden bestimmt, verwendet werden, werden diskutiert.

G. NATTA