

545

540

G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON, G. M. GIONGO

**Meccanismo di polimerizzazione stereospecifica
delle α -olefine a polimeri isotattici
in presenza di sistemi catalitici bimetallici**

Nota II - Stereospecificità di alcuni sistemi catalitici eterogenei

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 43 - DICEMBRE 1966 - pag. 307

Meccanismo di polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine a polimeri isotattici in presenza di sistemi catalitici bimetallici

Nota II - Stereospecificità di alcuni sistemi catalitici eterogenei

Si è effettuato uno studio comparativo della stereospecificità di alcuni sistemi catalitici eterogenei ZIEGLER-NATTA nella polimerizzazione del propilene.

I dati ottenuti indicano che in ciascuno dei sistemi catalitici eterogenei esaminati coesistono complessi catalitici di differenti stereospecificità.

La dipendenza della stereospecificità globale di ciascun sistema catalitico dalla natura dei suoi componenti (alogenuro di metallo di transizione e composto organometallico non di transizione), appare spiegabile ammettendo che almeno una parte dei complessi catalitici stereospecifici contenga entrambi i metalli. Si ammette però che le macromolecole in accrescimento siano legate ad atomi di metallo di transizione.

Si propone anche un meccanismo per la formazione di macromolecole a stereoblocchi, e viene discusso da un nuovo punto di vista il comportamento del $TiCl_3\beta$ e del $TiCl_2$ in rapporto a quello del $TiCl_3$ violetto.

L'analisi di R.M.N. di polipropilene-2D₁ ha consentito di rilevare l'influenza delle triadi eterotattiche sullo spettro dei gruppi metilenici.

Introduzione.

I polimeri delle α -olefine che si possono ottenere in presenza di sistemi catalitici eterogenei ZIEGLER-NATTA sono costituiti generalmente da miscele di macromolecole aventi tipi e gradi di regolarità sterica diversi tra loro (¹), tra le quali in molti casi predominano macromolecole di tipo isotattico caratterizzate da una elevatissima regolarità.

L'esame di polimeri ottenuti impiegando sistemi catalitici diversi, in condizioni di reazione paragonabili tra loro, può fornire un confronto tra le stereospecificità relative ai sistemi stessi. Questo tipo di confronto, ovviamente, avrà significato solo facendo riferimento alle condizioni di polimerizzazione nelle quali lo si è effettuato, ma ciononostante può fornire

dati per la conoscenza del meccanismo di polimerizzazione.

Il presente lavoro è appunto uno studio sistematico comparativo sulla stereospecificità a 70°C di alcuni sistemi catalitici eterogenei ZIEGLER-NATTA.

Misure effettuate.

Si sono effettuate prove di polimerizzazione del propilene in presenza di sistemi catalitici, ottenuti per combinazione di un alogenuro di un metallo della prima serie di transizione ($TiCl_3\gamma$, $TiCl_3\beta$, $TiBr_3$, VCl_3 , $CrCl_3$, $TiCl_2$), con un composto organometallico non di transizione [$Al(C_2H_5)_3$, $Be(C_2H_5)_2$, $Ga(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)_2Br$, $Al(C_2H_5)_2I$].

I polimeri ottenuti sono stati frazionati per suc-

TABELLA 1
Stereospecificità di sistemi catalitici contenenti $TiCl_3\gamma$ a 70°C.

Prova N.	$TiCl_3\gamma$ mmoli	Composto organometallico		C_3H_6 g	Dura- rata ore	Polimero ottenuto g	Frazionamento								
		tipo	mmoli				estr. etereo			estr. eptanico			res. eptanico		
							%	$[\eta]$	R.X. (^b)	%	$[\eta]$	R.X. (^b)	%	$[\eta]$	R.X. (^b)
1	1	$Al(C_2H_5)_3$	8,3	28	1	13	10,3	0,70	amorfo	6,8	1	38 (^c)	82,9	4,4	58
2	0,5	$Be(C_2H_5)_2$	8,3	31	1	7	2,1	0,63	amorfo	2,6	0,9	43 (^c)	95,4	5,3	64
3	3	$Ga(C_2H_5)_3$	8,3	31	4,5	15	9,4	0,68	amorfo	5,1	1,2	32 (^c)	85,5	4,5	68
4	3	$Al(C_2H_5)_2Cl$	8,3	30	1,7	9	6,3	0,57	amorfo	2,2	1	32 (^c)	91,5	6,3	66
5 (^a)	3	$Al(C_2H_5)_2Br$	8,3	29	2	9	3,1	0,57	amorfo	1,3	1	30 (^c)	95,6	4,7	56
6 (^a)	3	$Al(C_2H_5)_2I$	8,3	27	2	5	~0,5	n.d.	n.d.	~0,5	n.d.	n.d.	~99	7	69

(^a) Diversa partita di $TiCl_3\gamma$.

(^b) Percento di polimero cristallino come risulta all'esame ai raggi X.

(^c) Campioni contenenti cristallinità di tipo sindiotattico rilevabile ai raggi X.

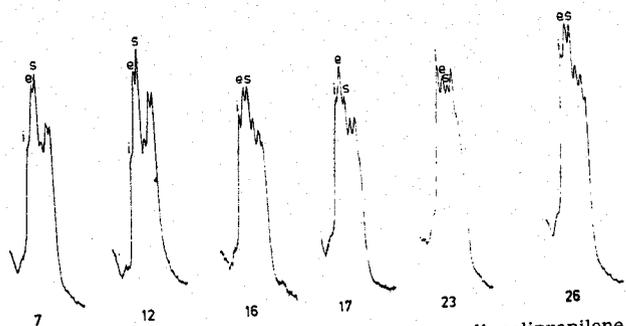


Fig. 1 - Spettri di R.M.N. di frazioni eterree di polipropilene. I numeri rimandano alle prove di polimerizzazione da cui si sono ottenute le frazioni stesse (vedi tabelle).

i = posizione del segnale relativo ai metili di tipo isotattico;
e = posizione del segnale relativo ai metili di tipo eterotattico;
s = posizione del segnale relativo ai metili di tipo sindiotattico.

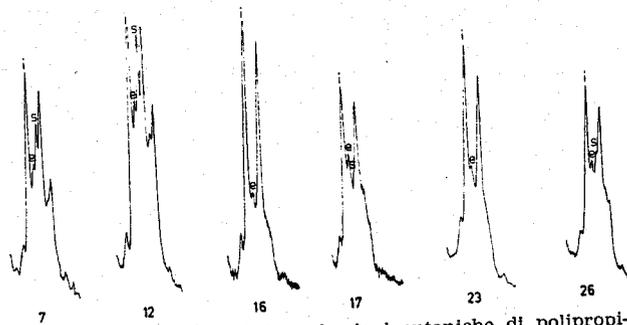


Fig. 2 - Spettri di R.M.N. di frazioni eptaniche di polipropilene. I numeri rimandano alle prove di polimerizzazione da cui si sono ottenute le frazioni stesse (vedi tabelle).

i = posizione del segnale relativo ai metili di tipo isotattico;
e = posizione del segnale relativo ai metili di tipo eterotattico;
s = posizione del segnale relativo ai metili di tipo sindiotattico.

cessive estrazioni con etere etilico e con *n*-eptano bollenti (¹), e delle frazioni ottenute, si è determinato ai raggi X il grado di cristallinità di tipo isotattico e la viscosità intrinseca ($[\eta]$).

Alcune frazioni sono state sottoposte all'analisi di R.M.N. onde ottenere informazioni il più possibile complete sulla microtassia relativa.

Nelle tab. 1-6 sono riportati i risultati ottenuti a 70°C; i soli parametri di reazione che non sono stati mantenuti costanti in queste prove non influenzano sensibilmente il grado e il tipo di stereospecificità, per cui le differenze riscontrate possono essere attribuite solo al sistema catalitico usato.

Nelle figure 1 e 2 sono riportati gli spettri di R.M.N. relativi ai metili, per alcune frazioni di polimero solubili in etere etilico e in *n*-eptano bollenti. Gli spettri riportati, pur essendo difficilmente in-

anche una non del tutto trascurabile cristallinità di tipo sindiotattico.

Risultati.

1) MICROTASSIA DELLE FRAZIONI.

A) Estratti eterici.

Le frazioni solubili in etere etilico bollente sono, con rare eccezioni (²), tutte amorfe ai raggi X.

L'analisi di R.M.N. mostra che esse sono costituite quasi sempre da macromolecole molto irregolari (elevata presenza di metili di tipo eterotattico).

Il contenuto di alternanze (o diadi sindiotattiche *dl*) delle diverse frazioni eterree assume valori diversi a seconda del sistema catalitico usato e dipende indubbiamente da entrambi i componenti di ciascun sistema catalitico.

TABELLA 2
Stereospecificità di sistemi catalitici contenenti $TiCl_3\beta$ a 70°C.

Prova N.	$TiCl_3\beta$ mmoli	Composto organometallico		C_3H_6 g	Dura- rata ore	Polimero ottenuto g	Frazionamento								
		tipo	mmoli				estr. etereo			estr. eptanico			res. eptanico		
							%	$[\eta]$	R.X. (²)	%	$[\eta]$	R.X. (²)	%	$[\eta]$	R.X. (²)
7	1	$Al(C_2H_5)_3$	8,3	30	1,2	26	30,0	0,69	amorfo	13,7	1,26	36 (²)	56,3	3,6	62
8	1	$Be(C_2H_5)_2$	8,3	30	5	27	26,0	0,59	amorfo	11,8	0,89	39 (²)	62,2	3,0	64
9	3	$Ga(C_2H_5)_3$	8,3	30	2	12,5	24,9	0,46	amorfo	12,9	0,51	55 (²)	62,2	2,8	64
10	3	$Al(C_2H_5)_2Cl$	8,3	30	5	21	15,5	0,27	amorfo	13,3	0,77	46 (²)	71,2	4,5	68
11	3	$Al(C_2H_5)_2I$	8,3	32	5	8,4	8,4	0,34	amorfo	5,9	0,68	45 (²)	85,7	5,1	57

(²) (²) Vedi nota nella tabella 1.

terpretabili in maniera quantitativamente accurata, consentono ciò nondimeno di comparare le microtassie dei diversi campioni (triadi isotattiche *ddd* o *lll*, triadi sindiotattiche *dld* o *ldl*, triadi eterotattiche *ddl* o *lld*) per completare l'analisi delle frazioni.

Nelle tab. 1-6 sono segnati i valori delle cristallinità ai raggi X (questo tipo di misura si riferisce sempre e solo alla cristallinità di tipo isotattico) relativi alle frazioni nelle quali si è riscontrato, accanto alla prevalente cristallinità di tipo isotattico,

In alcuni casi le frazioni eterree mostrano un contenuto di alternanze particolarmente elevato, in altri casi invece prevalgono le permanenze (o diadi isotattiche *dd* o *ll*) (*).

Per tutti i polimeri esaminati, le frazioni solubili in etere, oltre ad essere le più irregolari, sono quelle caratterizzate dalle più basse viscosità intrinseche.

(*) Il contenuto in diadi dei diversi tipi delle varie frazioni può essere comparato dallo spettro di R.M.N. dei metili o da quello, che non riportiamo, relativo ai CH_2 .

TABELLA 3
Stereospecificità di sistemi catalitici contenenti TiBr₃ a 70°C.

Prova N.	TiBr ₃ mmoli	Composto organometallico		C ₃ H ₆ g	Dura- rata ore	Poli- mero otte- nuto g	Frazionamento								
		tipo	mmoli				estr. etereo			estr. eptanico			res. eptanico		
							%	[η]	R.X. (°)	%	[η]	R.X. (°)	%	[η]	R.X. (°)
12	1	Al(C ₂ H ₅) ₃	8,3	29	1,3	13,4	30,8	0,3	amorfo	19,8	0,38	35 (°)	49,4	3,3	60
13	0,5	Be(C ₂ H ₅) ₂	8,3	27	1,3	8,2	36,0	0,7	amorfo	21,6	n.d.	36 (°)	42,4	2,6	55
14	3	Ga(C ₂ H ₅) ₃	8,3	50	4,3	23,0	23,6	0,4	amorfo	15,0	0,92	46 (°)	61,4	2,9	54
15	3	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	8,3	30	12	20,5	14,0	0,7	amorfo	8,6	0,93	40 (°)	77,4	2,1	56
16	3	Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	8,3	30	12,7	24,0	16,3	0,9	amorfo	11,2	0,9	56	72,5	2,2	56

(°) (°) Vedi nota nella tabella 1.

Il valore della viscosità intrinseca sembra dipendere [in assenza di trasferitori di catena eccezionalmente efficaci come lo Zn(C₂H₅)₂] soprattutto dall'alogenuro di metallo di transizione.

B) Estratti eptanici.

Le frazioni solubili in *n*-eptano bollente presentano tutte una certa cristallinità ai raggi X. La cristallinità prevalente è quella di tipo isotattico, ma spesso è presente anche cristallinità di tipo sindiotattico.

L'analisi di R.M.N. mostra anche in questo caso una dipendenza del contenuto di alternanze da entrambi i componenti il sistema catalitico. La presenza di metili di tipo eterotattico è meno rilevante in confronto a quella osservata negli estratti eteri e così pure, spesso ma non sempre, il contenuto di alternanze.

La scarsa presenza di metili eterotattici in frazioni aventi un elevato contenuto di alternanze, significa che le diadi sindiotattiche sono in prevalenza raggruppate in stereoblocchi di tipo sindiotattico, come del resto è confermato dalla presenza di cristallinità di questo tipo, rilevabile ai raggi X.

Complessivamente si può riscontrare che gli estratti eptanici sono strutturalmente molto più regolari degli estratti eteri, essendo costituiti da macromolecole a stereoblocchi di diversa tatticità. La presenza di metili di tipo eterotattico e alcune considerazioni sulla solubilità dei polimeri, riportate in lavori pre-

cedenti (°), garantiscono che le frazioni solubili in *n*-eptano sono effettivamente costituite da macromolecole a stereoblocchi e non da miscele meccaniche.

La lunghezza media degli stereoblocchi dipende dal sistema catalitico impiegato e soprattutto dall'alogenuro di metallo di transizione.

Ad esempio, i sistemi catalitici contenenti VCl₄, per lo più danno luogo ad estratti eptanici caratterizzati da un relativamente elevato contenuto di metili eterotattici e da uno scarso contenuto di metili di tipo sindiotattico; gli stereoblocchi di tipo isotattico sono invece di lunghezza sempre sufficientemente elevata.

Per ciascun polimero le viscosità intrinseche degli estratti eptanici sono intermedie tra quelle degli estratti eteri e quelle dei residui eptanici.

C) Residui eptanici.

Le frazioni di polimero insolubili in *n*-eptano bollente sono sempre caratterizzate da una elevata cristallinità ai raggi X.

Dall'analisi di R.M.N. risulta che tutti i residui eptanici da noi esaminati hanno un contenuto bassissimo o addirittura nullo di alternanze. Pur riscontrandosi qualche differenza tra gli spettri di R.M.N. relativi ai residui eptanici, non si commette, sul piano quantitativo, un errore superiore a qualche unità per cento, supponendo identico (cioè quasi

TABELLA 4
Stereospecificità di sistemi catalitici contenenti VCl₃ a 70°C.

Prova N.	VCl ₃ mmoli	Composto organometallico		C ₃ H ₆ g	Dura- rata ore	Poli- mero otte- nuto g	Frazionamento								
		tipo	mmoli				estr. etereo			estr. eptanico			res. eptanico		
							%	[η]	R.X. (°)	%	[η]	R.X. (°)	%	[η]	R.X. (°)
17	0,5	Al(C ₂ H ₅) ₃	8,3	30	2,6	5,5	25,7	1,7	amorfo	8,4	1,8	33	66,5	6,1	59
18	0,5	Be(C ₂ H ₅) ₂	8,3	30	0,75	10	8,5	1,7	amorfo	3,5	2,0	n.d.	88,0	5,9	68
19	1	Ga(C ₂ H ₅) ₃	8,3	30	1,5	13	8,5	1,7	amorfo	5,7	1,9	n.d.	86,0	5,8	64
20	2	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	12	32	18,75	14	41,4	2,3	amorfo	21,2	4,3	29	37,5	5,7	59
21	3	Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	8,3	30	17,3	16	31,8	2,1	amorfo	20	3,7	19	48,2	7,1	50
22	3	Al(C ₂ H ₅) ₂ I	8,3	33	4	13	24,8	1,8	amorfo	25,2	3,1	38	49,7	6,1	52

(°) Vedi nota nella tabella 1.

TABELLA 5
Stereospecificità di sistemi catalitici contenenti CrCl₃ a 70°C.

Prova N.	CrCl ₃ mmoli	Composto organometallico		C ₃ H ₆ g	Dura- rata ore	Polimero otte- nuto g	Frazionamento								
		tipo	mmoli				estr. etero			estr. eptanico			res. eptanico		
							%	[η]	R.X. (b)	%	[η]	R.X. (b)	%	[η]	R.X. (b)
23	3	Al(C ₂ H ₅) ₃	8,3	32	78	6	46	0,25	amorfo	37,6	0,51	46	16,4	1,3	61
24	3	Be(C ₂ H ₅) ₂	8,3	28	160	2,2	51	0,24	amorfo	34,6	0,56	46	14,4	1,3	n.d.
25	3	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	8,3	30	121	4,4	30	0,40	n.d.	9,4	0,50	47	60,6	1,0	66

(b) Vedi nota nella tabella 1.

nullo) il contenuto di alternanze per tutti i residui eptanici esaminati.

Crediamo opportuno precisare che la misura delle alternanze mediante analisi di R.M.N. è assai sensibile per i polimeri contenenti poche diadi sindiotattiche, ove si esamini lo spettro dei CH₂.

2) AMMONTARE RELATIVO DELLE FRAZIONI.

L'ammontare relativo degli estratti etero ed eptanico e del residuo alla estrazione dipende congiuntamente da entrambi i componenti il sistema catalitico in maniera scarsamente prevedibile. Ad esempio, per i sistemi catalitici contenenti TiCl₄ e uno dei seguenti composti organometallici Al(C₂H₅)₃I, Be(C₂H₅)₂, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(C₂H₅)₃, l'ammontare percentuale dei residui eptanici decresce nell'ordine indicato (?).

Per analogia ci si potrebbe attendere un andamento simile anche per i sistemi catalitici contenenti un qualsiasi altro alogenuro di metallo di transizione. Invece si può constatare che non è così, e che analogie di questo tipo non si possono stabilire neppure paragonando gruppi di sistemi catalitici contenenti uno stesso composto organometallico e diversi alogenuri di metalli di transizione.

Discussione.

1) TIPI DI COMPLESSI CATALITICI.

La distribuzione delle alternanze nelle macromolecole non è puramente casuale.

Si è invece individuata la presenza di stereoblocchi isotattici e di stereoblocchi sindiotattici.

Alcune frazioni, per lo meno, contengono anche stereoblocchi del tutto disordinati, come appare dall'elevato contenuto di metili di tipo eterotattico riscontrato all'analisi di R.M.N.

La microtassia media delle frazioni di un polimero varia bruscamente passando dall'estratto etero all'estratto eptanico al residuo.

Questi fatti si possono spiegare ammettendo che nei sistemi catalitici considerati coesistono almeno 3 tipi di complessi catalitici:

a) stereospecifici in senso isotattico; b) stereospecifici in senso sindiotattico; c) non stereospecifici.

La stereospecificità di un dato complesso catalitico può invertirsi o annullarsi durante l'accrescimento di una stessa macromolecola, che in tal caso risulterà costituita da stereoblocchi di diversa tatticità.

Ad alterare la stereospecificità di un complesso catalitico devono intervenire dei mutamenti strutturali; questi potrebbero essere dovuti a variazioni del numero di coordinazione dell'atomo sul quale il monomero si complessa prima di entrare in catena. Va tenuta anche in conto l'eventualità di un distacco di complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico dalla superficie su cui sono adsorbiti, eventualmente seguito da un successivo attacco su altri siti, che potrebbe dar luogo a mutamento o a perdita di stereospecificità.

E' noto ad esempio che complessi catalitici solu-

TABELLA 6
Stereospecificità di sistemi catalitici contenenti TiCl₄ a 70°C.

Prova N.	TiCl ₄ mmoli	Composto organometallico		C ₃ H ₆ g	Dura- rata ore	Polimero otte- nuto g	Frazionamento								
		tipo	mmoli				estr. etero			estr. eptanico			res. eptanico		
							%	[η]	R.X. (b)	%	[η]	R.X. (b)	%	[η]	R.X. (b)
26	2	Al(C ₂ H ₅) ₃	8,3	30	3,5	26,0	13,9	0,53	amorfo	10,7	0,64	45 (c)	75,4	3,6	56
27	1	Be(C ₂ H ₅) ₂	8,3	30	3,5	17,6	5,2	0,52	amorfo	3,4	0,65	44	91,4	4,1	65
28	2	Ga(C ₂ H ₅) ₃	8,3	34	29	9,9	13,2	0,94	amorfo	5,9	1,64	n.d.	80,9	4,6	59
29	2	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	8,3	35	4,5	16,8	17,4	1,15	amorfo	11,2	1,68	39	71,4	4,4	59
30	2	Al(C ₂ H ₅) ₂ Br	8,3	29	47	13,0	22,4	0,96	amorfo	15,5	1,78	37	62,1	5,4	62
31	2	Al(C ₂ H ₅) ₂ I	8,3	28	7	7,6	9,4	0,50	amorfo	6,8	0,91	37	83,8	3,4	64

(b) (c) Vedi nota nella tabella 1.

bili possono polimerizzare il propilene a polimero sindiotattico o a polimero amorfo (*).³

La reversibilità o meno di questi fenomeni potrebbe essere stabilita solo disponendo di ulteriori informazioni sulla costituzione delle macromolecole a stereoblocchi.

E' interessante osservare che i più regolari stereoblocchi sindiotattici sono per lo più legati a stereoblocchi isotattici.

Infatti negli estratti eterei la cristallinità di tipo sindiotattico compare molto raramente e in misura più ridotta che negli estratti eptanici, pur essendo il polipropilene sindiotattico cristallino, almeno parzialmente, solubile in etere etilico bollente.

Pertanto i complessi catalitici stereospecifici possono più facilmente invertire la loro stereospecificità che perderla.

I valori delle viscosità intrinseche delle varie frazioni mostrano che i parametri cinetici relativi ai diversi tipi di complessi catalitici assumono valori molto diversi tra loro.

2) SISTEMI CATALITICI BIMETALLICI E SISTEMI CATALITICI MONOMETALLICI.

A partire ad esempio da $TiCl_4$ violetto, sono stati ottenuti per varie vie (*), sistemi catalitici stereospecifici monometallici (cioè contenenti soltanto composti di titanio e non di altri metalli).

I complessi catalitici presenti nei sistemi di questo tipo sono dunque certamente monometallici e l'accrescimento delle macromolecole ha sicuramente luogo su legami metallo di transizione-carbonio.

I sistemi catalitici omogenei stereospecifici in senso sindiotattico, sottoposti a riscaldamento, si decompongono per rottura di legami vanadio-carbonio e si disattivano (*).

Anche in questo caso le macromolecole in accrescimento sono legate al vanadio.

Appare molto plausibile che l'accrescimento delle macromolecole abbia luogo per inserimento del monomero su un legame metallo di transizione-carbonio anche nel caso dei sistemi catalitici bimetallici (cioè contenenti anche un composto organometallico non di transizione) qui considerati.

Questo fatto non significa tuttavia che i complessi catalitici abbiano la stessa struttura chimica in entrambi i tipi di sistemi catalitici.

Infatti molti sistemi catalitici bimetallici sono di gran lunga più attivi e più stereospecifici in senso isotattico di quelli monometallici; inoltre noi non riteniamo che si possa dar ragione delle differenze di comportamento tra i diversi sistemi catalitici bimetallici ammettendo che i composti organometallici non di transizione, presenti nei sistemi considerati, assolvano alla sola funzione di alchilare superficialmente l'alogenuro di metallo di transizione.

Se questa ipotesi fosse corretta infatti, le differenze di stereospecificità che si riscontrano tra i sistemi catalitici contenenti lo stesso alogenuro di metallo di transizione, dovrebbero essere imputabili ad una alchilazione selettiva dei potenziali centri attivi, via via più spinta, mano a mano che si opera in presenza di composti organometallici sempre più alchilanti.

All'aumentare del potere alchilante del composto organometallico si dovrebbero riscontrare attività

catalitiche crescenti e stereospecificità variabili monotonicamente.

In realtà, tenuti presenti i poteri alchilanti dei composti organometallici che ci interessano, determinati in un precedente lavoro (*), si può constatare che non esiste nessuna relazione di questo tipo, sia che si valuti la stereospecificità dall'ammontare delle frazioni di polimero insolubili in *n*-eptano bollente, sia che si faccia riferimento congiuntamente alle analisi chimico fisiche delle diverse frazioni.

Conclusioni analoghe avevamo raggiunte in un lavoro precedente (*), limitandoci allora a considerare le attività catalitiche.

Un'ulteriore evidenza, convergente con le precedenti, è costituita dal fatto stesso che l'influenza esercitata dai composti organometallici sulla stereospecificità dei sistemi catalitici contenenti, ad esempio, VCl_4 , non può essere prevista per analogia con il comportamento dei sistemi contenenti un qualsivoglia altro alogenuro di metallo di transizione. Allo stesso modo, l'influenza dei diversi alogenuri di metalli di transizione sulla stereospecificità dei sistemi catalitici contenenti ad esempio $Al(C_2H_5)_3$, non può essere prevista per analogia con i sistemi contenenti un qualsivoglia altro composto organometallico.

Il comportamento dei sistemi catalitici bimetallici è, a parer nostro, di interpretazione più complessa.

In ordine logico, per reazione tra un composto organometallico e un alogenuro di metallo di transizione insolubile, si formeranno dei legami metallo di transizione-carbonio sulla superficie; la loro quantità dipenderà dal potere alchilante del composto organometallico e dalla struttura superficiale del composto di metallo di transizione.

Se si prescinde da ogni altro intervento del composto metallorganico, solo una piccola parte dei legami metallo di transizione-carbonio formati in superficie avranno una sufficiente stabilità nelle condizioni di reazione, e saranno allo stesso tempo legati ad atomi aventi un numero di coordinazione adatto per poter dar luogo a stereospecificità in senso isotattico (*).

Se invece si ammette la possibilità che il composto organometallico non di transizione possa far variare (per esempio attraverso la formazione di ponti ad alogeno) il numero di coordinazione degli atomi di metallo di transizione inizialmente alchilati, si potrà pensare ad un acquisto di stabilità e di stereospecificità da parte di specie organometalliche di transizione, che, in caso contrario, si sarebbero decomposte o non avrebbero dato luogo a polimerizzazione stereospecifica (*).

Certamente l'effetto di interazioni di questo tipo è difficilmente prevedibile, ma in linea di massima dovrebbero essere particolarmente attivi e stereospecifici quei sistemi catalitici contenenti composti organometallici fortemente alchilanti e notevolmente complessanti. In effetti l' $Al(C_2H_5)_3$ e il $Be(C_2H_5)_2$ soddisfano a queste condizioni.

Lo $Zn(C_2H_5)_2$ e il $Cd(C_2H_5)_2$ sono caratterizzati da poteri alchilanti elevatissimi e da poteri complessanti

(*) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che questo termine, come quello « stereospecificità », se non sono accompagnati da specificazione, possono riferirsi a uno o a entrambi i tipi di stereospecificità.

bassi ed, in effetti, in loro esclusiva presenza, il $TiCl_4$ dà luogo a scarse attività catalitiche.

Il $Ga(C_2H_5)_3$, ha un carattere intermedio tra $Zn(C_2H_5)_2$ e $Al(C_2H_5)_3$, e difatti presenta un comportamento intermedio.

E' interessante notare che l' $Al(C_2H_5)_2Cl$, che è più complessante ed ha un potere alchilante inferiore a quello del $Ga(C_2H_5)_3$, dà in generale luogo a sistemi catalitici più stereospecifici e più attivi.

A questa regola fanno eccezione i sistemi catalitici contenenti VCl_4 .

Si deve però rilevare che la stereospecificità in senso isotattico dipende oltre che dal rapporto

$$C_i^* / C_{n,i}^*$$

dove C_i^* = numero di complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico.

$C_{n,i}^*$ = numero di complessi catalitici non stereospecifici in senso isotattico.

anche dal rapporto

$$V_{pi} / V_{pni}$$

dove V_{pi} = velocità media di propagazione delle macromolecole sui centri attivi stereospecifici in senso isotattico, nelle condizioni del sistema.

V_{pni} = velocità media di propagazione delle macromolecole sui centri attivi non stereospecifici in senso isotattico, nelle condizioni del sistema.

D'altra parte è noto che il valore di V_{pi} per i diversi sistemi catalitici è indipendente dal composto organometallico (¹⁰), ma non è noto invece da quali fattori dipenda V_{pni} .

Secondo l'ipotesi che i complessi catalitici siano tutti monometallici, è possibile prevedere che anche V_{pni} non vari o vari poco al variare del composto organometallico, e quindi è necessario spiegare le variazioni di stereospecificità sostanzialmente solo invocando variazioni di $C_i^* / C_{n,i}^*$.

Se invece si accetta l'ipotesi dei complessi catalitici bimetallici, si può ammettere che V_{pni} dipenda sia dall'alogeno di metallo di transizione sia dal composto organometallico, e dar ragione anche per questa via delle differenti stereospecificità.

In conclusione, ammettere la bimetallicità di una parte almeno dei complessi catalitici presenti nei sistemi bimetallici, consente di dare meglio ragione degli aspetti quantitativi della polimerizzazione delle α -olefine.

3) BIMETALLICITÀ DEI COMPLESSI CATALITICI STEREOSPECIFICI IN SENSO ISOTATTICO.

Ammissa la coesistenza di tre tipi di complessi (stereospecifici in senso isotattico, stereospecifici in senso sindiotattico, non stereospecifici) in ciascun sistema catalitico, alcuni almeno dei quali bimetallici, e non potendosi escludere che i complessi non stereospecifici in senso isotattico possano essere solubili nel mezzo di reazione, si può cercare di interpretare il decorso della polimerizzazione ammettendo che solo questi ultimi possano essere di tipo bimetallico.

In questo caso, per reazione tra un composto organometallico e, ad esempio, $TiCl_4$, una parte dei composti di titanio alchile formati rimarrebbe sulla superficie e darebbe luogo alla polimerizzazione in senso isotattico, ma una parte passerebbe in soluzione (*), dove darebbe luogo alle frazioni non isotattiche. Quest'ultima parte solamente potrebbe complessarsi con il composto organometallico, dando luogo presumibilmente alle frazioni sindiotattiche. Le macromolecole contenenti stereoblocchi isotattici e non isotattici potrebbero formarsi per distacco dalla superficie di composti titanio-alchilici, dopo che questi avevano già iniziato la polimerizzazione in senso isotattico.

Ammettendo invece in modo alternativo che tutti i tipi di macromolecole si formino sulla superficie della fase solida, si potrebbe essere tentati di prendere in considerazione l'ipotesi che la mancanza di stereospecificità di tipo isotattico sia una caratteristica dei complessi catalitici bimetallici, e che la stereospecificità in senso isotattico sia caratteristica di una parte dei soli complessi monometallici.

I polimeri a stereoblocchi potrebbero invece formarsi per alterazione di complessi catalitici monometallici durante la crescita di una macromolecola.

In entrambi i casi si riuscirebbe a spiegare l'effetto dei composti organometallici non di transizione sulla stereospecificità avanzando ipotesi complementari non incoerenti (**).

Va però ricordato che ipotesi di questo tipo non consentono di dar ragione contemporaneamente, oltreché delle stereospecificità e delle attività catalitiche globali, anche del numero di macromolecole che si formano nei diversi casi, come è stato messo in evidenza in un lavoro precedente (⁸).

Riteniamo quindi che l'insieme dei dati sperimentali debba portare a concludere che in particolare i complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico sono, almeno in parte, bimetallici.

In un recente lavoro RODRIGUEZ e coll. hanno messo in evidenza la complessazione di $Al(CH_3)_2Cl$ sulle facce basali (001) del $TiCl_4$ (¹²); su queste facce non ha luogo la polimerizzazione perchè gli atomi di titanio non sono accessibili alla complessazione del monomero (¹²). Sulle facce laterali invece sono presenti atomi di titanio aventi coordinazione incompleta e qui ha luogo la polimerizzazione.

Purtroppo l'osservazione spettroscopica delle facce laterali, per evidenziare la presenza dei complessi bimetallici, non è stata fin qui possibile, ma è prevedibile che anche su queste possa aver luogo la complessazione del composto organometallico.

Accettando il punto di vista di ARLMAN e COSSEE

(*) Se dopo la preparazione di uno dei sistemi catalitici considerati in questa nota, si procede a filtrazione, come è noto (¹¹), il filtrato non catalizza la polimerizzazione. Questo evidentemente non esclude la presenza di complessi catalitici solubili termolabili, la cui concentrazione potrebbe mantenersi non nulla e stazionaria solo in presenza del corpo di fondo, dal quale questi complessi potrebbero continuamente riformarsi.

(**) Ad esempio si può ammettere che la somma $C_i^* + C_{n,i}^*$ assuma valori crescenti al crescere del potere alchilante del cocatalizzatore organometallico non di transizione, e che invece dal potere complessante dipendano il rapporto $C_i^* / C_{n,i}^*$ e V_{pi} / V_{pni} . In questo modo sia l'attività catalitica globale che la stereospecificità possono dipendere dal composto organometallico anche se tutti i C_i^* sono monometallici.

in merito alla struttura dei complessi catalitici monometallici stereospecifici in senso isotattico (⁶), molti argomenti portano a ritenere che, nei sistemi bimetallici sopra discussi, il numero di coordinazione più adatto per il manifestarsi della stereospecificità in senso isotattico possa essere raggiunto, sulle facce laterali del $TiCl_3$ violetto, anche per formazione di ponti di alogeno tra atomi di Ti , recanti un sostituente alchilico ed aventi più di una vacanza di cloro, e composti organometallici.

I complessi catalitici stereospecifici in senso isotattico dovrebbero essere in prevalenza di tipo bimetallico dato che nè l'attività catalitica globale, nè la stereospecificità dei sistemi ZIEGLER-NATTA che abbiamo studiato in questa nota, sono influenzate dalla concentrazione dei composti organometallici (almeno per concentrazioni di questi ultimi superiori ad un limite molto piccolo) e tenuto anche conto della scarsa attività globale di alcuni sistemi catalitici che pure contengono composti metallorganici fortemente alchilanti (⁶).

4) CONFRONTO TRA $TiCl_3\gamma$ e $TiCl_3\beta$.

Il $TiCl_3$ violetto dà luogo — a parità di altre condizioni — a sistemi catalitici sempre maggiormente stereospecifici in senso isotattico del $TiCl_3$ marrone. La velocità di propagazione media « viscosimetrica » delle macromolecole isotattiche è circa cinque volte maggiore, a parità di condizioni, nel caso del $TiCl_3$ violetto (¹⁰).

E' difficile pensare che il rapporto tra le velocità di propagazione medie effettive nei due casi sia molto diverso.

Non si conoscono invece le velocità di propagazione relative alle macromolecole non isotattiche.

Se si accetta che i complessi catalitici non stereospecifici in senso isotattico operino in soluzione o che contengano per lo meno atomi di Ti aventi un maggior numero di vacanze nella sfera di coordinazione rispetto a quelli presenti nei complessi stereospecifici in senso isotattico, i parametri cinetici relativi all'accrescimento delle macromolecole non isotattiche saranno indipendenti, o comunque meno dipendenti, dalla struttura del $TiCl_3$.

Sotto questa ipotesi si dovrebbe dedurre, tenuto conto delle stereospecificità relative, che il $TiCl_3\beta$ dà luogo a una frazione relativamente maggiore di complessi stereospecifici in senso isotattico.

La maggiore stereospecificità globale del $TiCl_3$ violetto sarebbe solo dovuta alla più elevata attività catalitica dei complessi stereospecifici in senso isotattico ai quali dà luogo.

Le differenze di stereospecificità legate al polimorfismo del $TiCl_3$ sono probabilmente dovute piuttosto a fattori energetici [diversa energia reticolare (¹¹), variazioni della energia di separazione degli orbitali d del Ti per la bassa distanza $Ti-Ti$ lungo un asse cristallografico del $TiCl_3\beta$] piuttosto che a fattori di geometria superficiale.

I residui eptanici dei polimeri che si ottengono nei due casi sono sempre altamente isotattici.

5) COMPORTAMENTO DEL $TiCl_3$.

Al di là da ogni dubbio, derivante dal fatto che la granulometria degli alogenuri di metalli di transi-

zione usati non era nota, appare evidente che i sistemi catalitici contenenti $TiCl_3$ sono caratterizzati da una buona attività globale [vedi anche rif. (¹¹)].

Al contrario $CrCl_3$, $FeCl_3$ e VCl_3 danno luogo a sistemi catalitici aventi attività ridottissima.

Questo fatto non stupisce per il $CrCl_3$ e per l' $FeCl_3$, dato che anche $FeCl_3$ e $CrCl_3$ danno luogo a sistemi catalitici scarsamente attivi, ma non si spiega in questo modo il comportamento del VCl_3 .

In un lavoro precedente abbiamo osservato che la velocità di propagazione « media viscosimetrica » delle macromolecole isotattiche era la medesima in presenza di $TiCl_3$ violetto o di $TiCl_3$ (¹⁰).

Questo fatto suggerisce che, nel caso del $TiCl_3$, i complessi catalitici si formino per alchilazione ossidativa del Ti da parte della olefina (limitatamente a particolari posizioni superficiali) e invece nel caso del $TiCl_3$ per scambio cloro-alchile con i composti organometallici.

Secondo questa ipotesi, lo stato di ossidazione del titanio presente nei complessi catalitici stereospecifici sarebbe lo stesso nei due casi.

I valori dei potenziali di ossidoriduzione per Ti^{2+}/Ti^{3+} ($E_{0,ox} = +0,37$ volt) e per V^{2+}/V^{3+} ($E_{0,ox} = +0,255$ volt) (¹²) spiegano perchè un simile fenomeno è più difficile nel caso del VCl_3 .

Nei sistemi contenenti $TiCl_3$, i composti organometallici assolverebbero soprattutto all'ufficio di stabilizzare per complessazione i legami $Ti-C$.

In effetti sono noti dalla letteratura esempi di sistemi catalitici che si ottengono per alchilazione ossidativa del $TiCl_3$ (⁷).

Conclusioni.

Nei sistemi catalitici eterogenei ZIEGLER-NATTA coesistono almeno 3 classi di complessi catalitici:

- stereospecifici in senso isotattico,
- stereospecifici in senso sindiotattico,
- non stereospecifici.

La stereospecificità di un complesso catalitico può cambiare o annullarsi durante l'accrescimento di una stessa macromolecola.

L'ammontare relativo dei complessi di diverso tipo dipende dalla natura di entrambi i componenti ciascun sistema catalitico.

Questo fatto, ed alcune considerazioni sulle attività catalitiche globali (⁶), suggeriscono che i complessi catalitici (o per lo meno quelli stereospecifici in senso isotattico) sono per la massima parte bimetallici.

PARTE SPERIMENTALE

Reagenti - Modalità di polimerizzazione.

Il $TiCl_3\gamma$ è stato ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con $Al(C_2H_5)_3$ (entrambi scolti in cherosene) a circa 180°C, impiegando un rapporto $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3 = 3$.

In maniera simile è stato preparato il $TiBr_3$ (vio-

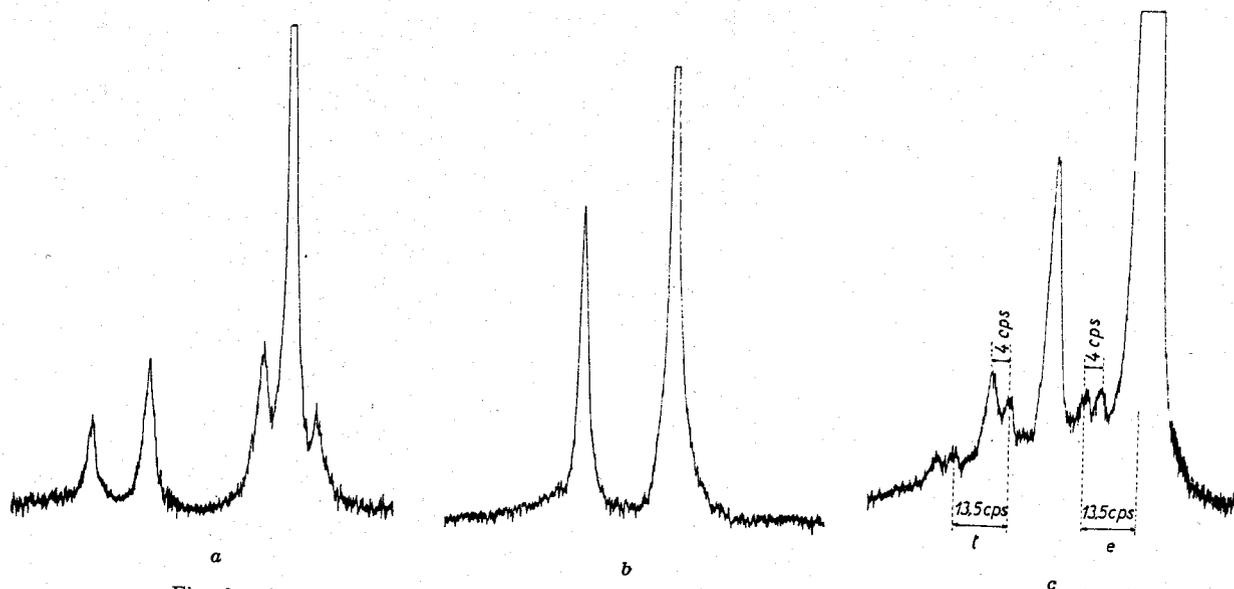


Fig. 3 - Spettri di R.M.N. di polipropilene-2D: a) isotattico, b) sindiotattico, c) atattico. Nella figura 3 c si può osservare che il « chemical shift » degli idrogeni metilenici di tipo *treo* presenti nelle diadi isotattiche facenti parte di triadi eterotattiche, sono spostati di circa 4 cps verso i campi alti, rispetto ai corrispondenti idrogeni facenti parte di lunghe sequenze isotattiche. I corrispondenti idrogeni metilenici eritro sono invece spostati di circa 4 cps verso campi più bassi. La costante di accoppiamento tra i due idrogeni geminali rimane invece 13,5 cps.

letto); il $CrCl_3$ è stato ottenuto da $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ per azione di CCl_4 a $600^\circ C$ (16).

Il $TiCl_3$ è stato ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con idrogeno a bassa temperatura in presenza di scariche oscure (17). Si è preferito operare in questo modo perché il $TiCl_3$ ottenuto per riduzione del $TiCl_4$ con $Al(C_2H_5)_3$ a bassa temperatura dava luogo a risultati scarsamente riproducibili. Incidentalmente riferiamo che il $TiCl_3$ ottenuto impiegando alluminio alchili dà luogo ad estratti eptanici contenenti più stereoblocchi sindiotattici cristallini ai raggi X.

$TiCl_2$ e VCl_3 sono stati acquistati dalla « Stauffer Chemicals ».

Tutti gli alogenuri di metalli di transizione sono stati lavati prima dell'uso come descritto in lavori precedenti (18).

L' $Al(C_2H_5)_3$ è stato acquistato dalla « L. Light & Co. » e distillato sotto vuoto prima dell'uso (purezza minima 95% all'analisi potenziometrica) (19).

I rimanenti composti organometallici sono stati preparati secondo la letteratura (20).

Il *n*-eptano impiegato per eseguire le prove di polimerizzazione è stato anidrificato per prolungata ebollizione su sodio metallico, e distillato in atmosfera di azoto.

Il propilene, fornito dalla « Montecatini-Edison », veniva mantenuto su $NaAl(C_2H_5)_2$ per almeno 24 ore prima dell'uso.

Le prove di polimerizzazione sono state effettuate in autoclave a $70^\circ C$; il monomero veniva tutto introdotto in autoclave inizialmente e durante le prove non si provvedeva a rimpiazzare il monomero reagito.

La conservazione dei reagenti, come pure tutte le operazioni connesse alla polimerizzazione, sono state effettuate in atmosfera di azoto.

Per altri dettagli, rimandiamo a lavori precedenti (13, 18).

Le concentrazioni di reagenti, relative a ciascuna prova, sono riportate nelle tabelle.

Estrazione - Viscosità intrinseche - Analisi ai raggi X.

Queste determinazioni sui polimeri sono state eseguite secondo la letteratura (1, 2, 22).

Analisi di R.M.N.

Le analisi di R.M.N. sono state eseguite su soluzioni di polimero in *orto*-diclorobenzene a $130^\circ C$, impiegando come riferimento interno l'esametildisiossano.

Si è impiegato uno spettrografo « Varian » HA 100 e si sono seguite le modalità indicate in lavori precedenti (23, 24).

Abbiamo preferito riportare una zona dello spettro di ciascun campione in quanto la sovrapposizione di molti picchi rende difficile e incerta la determinazione assoluta dell'ammontare delle diverse triadi.

Nei polimeri poco regolari è molto incerto anche il dosaggio quantitativo delle diadi secondo i metodi proposti in precedenza (23, 24).

Infatti in presenza di triadi *ddl* (o *lul*) si nota un allargamento delle bande relative alle permanenze (o diadi isotattiche).

L'allargamento dei picchi va attribuito al fatto che le diadi isotattiche facenti parte di triadi eterotattiche sono caratterizzate da « chemical shifts » leggermente diversi da quelli relativi alle diadi isotattiche facenti parte di triadi isotattiche.

Questo fatto appare evidente dagli spettri riportati nella fig. 3 relativi a 3 polimeri rispettivamente isotattico (a), sindiotattico (b) e atattico (c) del propilene-2D₁.

In quest'ultimo caso 2 tipi di diadi isotattiche appaiono nettamente distinguibili; « chemical shift » e costante di accoppiamento relativi a questo tipo di diadi isotattiche sono riportati in fig. 3 c.

Per facilitare la comprensione degli spettri riportati nelle figure 1 e 2, indichiamo l'assegnazione dei picchi.

Per quanto riguarda più dettagliate informazioni sugli spettri di R.M.N. dei polimeri del propilene rimandiamo a precedenti lavori (23, 24) ed alla bibliografia ivi citata.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico; Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R. - Sez. 1^a, Milano.

G. NATTA, A. ZAMBELLI,
I. PASQUON, G. M. GIONGO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, *Atti Accad. Naz. Lincei*, Mem. 352 (8) (1955); G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (2) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *J. Polymer Sci.* 51, 387 (1961).
- (3) I. PASQUON, A. ZAMBELLI, A. MARINANGELI, A. SURICO. Comunicazione al Simposio di Chimica macromolecolare IUPAC, Praga, sett. 1965 (in corso di stampa su *J. Polymer Sci.*).
- (4) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1488 (1962); A. ZAMBELLI, G. NATTA, I. PASQUON, *J. Polymer Sci. C* 4, 411 (1963); G. NATTA, A. ZAMBELLI, G. LANZI, I. PASQUON, E. R. MOGNASCHI, A. L. SEGRE, P. CENTOLA, *Makromol. Chem.* 61, 161 (1965); A. ZAMBELLI, G. NATTA, I. PASQUON, R. SIGNORINI. Comunicazione al Simposio di Chimica macromolecolare IUPAC, Praga, sett. 1965 (in corso di stampa su *J. Polymer Sci.*).
- (5) J. BOOR JR., E. A. YOUNGMAN, *J. Polymer Sci.*, A1, 4, 1861 (1966).
- (6) C. BEERMAN, H. BESTIAN, *Angew. Chem.* 71, 618 (1959).
- (7) A. S. MATLACK, D. S. BRESLOW, *J. Polymer Sci. B1*, 389 (1963).
- (8) A. ZAMBELLI, I. PASQUON, A. MARINANGELI, G. LANZI, E. R. MOGNASCHI, *Chimica e Industria* 46, 1464 (1964).
- (9) E. J. ARLMAN, P. COSSEE, *J. Catalysis* 3, 99 (1964).
- (10) G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON, G. M. GIONGO, *Chimica e Industria* 48, 1298 (1966).
- (11) K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, *Angew. Chem.* 67, 541 (1955).
- (12) H. M. VAN LOOY, L. A. M. RODRIGUEZ, J. A. GABANT, *J. Polymer Sci. A1*, 4, 1927 (1966).
- (13) G. NATTA, I. PASQUON, E. GIACCHETTI, *Chimica e Industria* 33, 993 (1957).
- (14) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, *Gazz. Chim. It.* 87, 570 (1957).
- (15) « Handbook of Chemistry and Physics ». 41^a Ed.; Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1959-60, p. 1736.
- (16) « Inorganic Syntheses ». Vol. II. Mc Graw-Hill, New York 1946, p. 193.
- (17) F. BÖCK, L. MOSER, *Monatshefte für Chemie* 32, 1825 (1913).
- (18) G. NATTA, A. ZAMBELLI, I. PASQUON, G. GATTI, D. DE LUCA, *Makromol. Chem.* 70, 206 (1964).
- (19) M. FARINA, M. DONATI, R. RAGAZZINI, *Ann. Chim.* 48, 501 (1958).
- (20) G. E. COATES: « Organometallic Compounds ». 2^a Ed. Methuen & Co., Londra 1960.
- (21) G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 41, 879 (1959).
- (22) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, *Rend. Accad. Naz. Lincei, Mem.* [8] 22, 11 (1957).
- (23) G. NATTA, E. LOMBARDI, A. L. SEGRE, A. ZAMBELLI, A. MARINANGELI, *Chimica e Industria* 47, 378 (1965).
- (24) E. LOMBARDI, A. L. SEGRE, A. ZAMBELLI, A. MARINANGELI, G. NATTA. Comunicazione al Simposio di Chimica macromolecolare IUPAC, Praga, sett. 1965 (in corso di stampa su *J. Polymer Sci.*).

Ricevuto il 14 ottobre 1966.

Mechanism of the Stereospecific Polymerization of α -Olefins to Isotactic Polymers, by Bimetallic Catalyst Systems

Note II - Stereospecificity of some Heterogeneous Catalyst Systems

Si è effettuato uno studio comparativo della stereospecificità di alcuni sistemi catalitici eterogenei ZIEGLER-NATTA nella polimerizzazione del propilene.

I dati ottenuti indicano che in ciascuno dei sistemi catalitici eterogenei esaminati coesistono complessi catalitici di differenti stereospecificità.

La dipendenza della stereospecificità globale di ciascun sistema catalitico dalla natura dei suoi componenti (alogeno di metallo di transizione e composto organometallico non di transizione), appare spiegabile ammettendo che almeno una parte dei complessi catalitici stereospecifici contenga entrambi i metalli. Si ammette però che le molecole in accrescimento siano legate ad atomi di metallo di transizione.

Si propone anche un meccanismo per la formazione di macromolecole a stereoblocchi, e viene discusso da un nuovo punto di vista il comportamento del $TiCl_3$ e del $TiCl_2$ in rapporto a quello del $TiCl_4$, violetto.

L'analisi di R.M.N. di polipropilene-2D, ha consentito di rilevare l'influenza delle triadi eterotattiche sullo spettro dei gruppi metilenici.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo

Mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines à polymères isotactiques, en présence de systèmes catalytiques bimétalliques

II - Stéréospécificité de certains systèmes catalytiques hétérogènes

On a effectué une étude comparative de la stéréospécificité de quelques systèmes catalytiques hétérogènes ZIEGLER-NATTA, dans la polymérisation du propylène.

Les données obtenues montrent que, dans chacun des systèmes catalytiques hétérogènes examinés, coexistent des complexes catalytiques pourvus de stéréospécificité différente.

La dépendance de la stéréospécificité globale de chaque système catalytique de la nature de ses composants (halogénure de métal de transition et composé organométallique non de transition), peut être expliquée en admettant qu'au moins une partie des complexes catalytiques stéréospécifiques contient les deux métaux. On admet toutefois que les macromolécules en croissance sont liées à des atomes de métal de transition.

On propose aussi un mécanisme pour la formation de macromolécules à stéréoblocs, et on examine d'un nouveau point de vue le comportement du $TiCl_3$ et du $TiCl_2$ par rapport à celui du $TiCl_4$, violet.

L'analyse de RMN des poly-2D₁-propylènes a permis de relever l'influence des triades hétérotactiques sur le spectre des groupes méthyléniques.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo

Mechanism of the Stereospecific Polymerization of α -Olefins to Isotactic Polymers, by Bimetallic Catalyst Systems

Note II - Stereospecificity of some Heterogeneous Catalyst Systems

The stereospecificity of some heterogeneous ZIEGLER-NATTA catalyst systems in the polymerization of propylene has been comparatively studied.

The data obtained indicate that in every heterogeneous catalyst system examined, catalytic complexes having different stereospecificities coexist.

The dependence of the overall stereospecificity of each catalyst system on the nature of its components (transition metal halide and non-transition organometallic compound) can be explained by admitting that at least one part of the stereospecific catalytic complexes contains the two metals. However, it is admitted that the growing macromolecules are bound to transition metal atoms.

Moreover, a mechanism is proposed for the formation of stereoblock macromolecules, and the behaviour of β - $TiCl_3$ and of $TiCl_2$ in connection with that of violet $TiCl_4$ is discussed from a new standpoint.

The NMR analysis of poly 2D₁ propylene revealed the influence of heterotactic triads on the spectrum of methylene groups.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo

Mechanismus der stereospezifischen Polymerisierung der α -Olefine zu isotaktischen Polymeren in Gegenwart von bimetallicen katalytischen Systemen

II - Stereospezifität einiger heterogener katalytischer Systeme

Es handelt sich um ein Vergleichsstudium der Stereospezifität einigerheterogener katalytischer Systeme ZIEGLER-NATTA in der Polymerisierung des Propylens.

Die Ergebnisse zeigen, dass in jedem der untersuchten heterogenen katalytischen Systeme katalytische Verbindungen von unterschiedlicher Stereospezifität koexistieren.

Die Abhängigkeit der globalen Stereospezifität von der Natur seiner Verbindungen (Halogenid Übergangsmetall und metallorganische Verbindung des Nicht-Übergangs) scheint erklärbar, wenn man annimmt, dass die wachsenden Makromoleküle, mit den Atomen des Übergangsmetalls verbunden sind, vorausgesetzt, dass wenigstens ein Teil der stereospezifischen katalytischen Verbindungen beide Metalle enthält.

Es wird auch ein Mechanismus für die Bildung von Makromolekülen zu Stereoblocken vorgeschlagen; das Verhalten von β - $TiCl_3$ und $TiCl_2$ wird von einem neuen Gesichtspunkt aus im Verhältnis zum Verhalten des violetten $TiCl_4$ erörtert.

Die R.M.N.-Analyse von poly-2D₁-Propylenen hat den Einfluss der heterotaktischen Triaden auf das Spektrum der Methylengruppen feststellen lassen.

G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo