

246

G. NATTA - P. PINO - G. MAZZANTI - U. GIANNINI
E. MANTICA - M. PERALDO

**Impiego di derivati
diciclopentadienilici del titanio
per lo studio dei catalizzatori
di polimerizzazione dell'etilene
a bassa pressione**

=

**Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria",
Anno XXXIX - Gennaio 1957 - pag. 19**

**M I L A N O
VIA S. TOMASO, 3**

G. NATTA - P. PINO - G. MAZZANTI - U. GIANNINI
E. MANTICA - M. PERALDO

**Impiego di derivati
diciclopentadienilici del titanio
per lo studio dei catalizzatori
di polimerizzazione dell'etilene
a bassa pressione**

**Estratto dalla Rivista
"La Chimica e l'Industria,,**

Anno XXXIX - Gennaio 1957 - pag. 19

**M I L A N O
VIA S. TOMASO, 3**

LETTERE ALLA DIREZIONE

Impiego di derivati dicitlopentadienilici del titanio per lo studio dei catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione.

Sono stati recentemente descritti (1a, 1b, 1c) numerosi catalizzatori che consentono di polimerizzare l'etilene a bassa pressione. Notevole interesse presentano, anche dal punto di vista pratico, quelli descritti da ZIEGLER (1a) ed ottenuti per lo più per azione di composti metallo-organici su composti di metalli di transizione.

Un catalizzatore particolarmente attivo si può preparare, ad esempio, per azione dell' $Al(C_2H_5)_3$ sul $TiCl_4$. Sebbene sia noto che in reazioni di questo tipo, a temperatura ambiente, si ha un'alchilazione del titanio, seguita dalla sua riduzione (2), la vera natura dell'agente catalitico non è stata fino ad ora completamente chiarita. Recentemente NENITZESCU e coll. (3), in base ad alcune esperienze di polimerizzazione dell'etilene con $TiCl_4$ e sodio-alchili, zinco-alchili ed alluminio-alchili, hanno ritenuto di poter concludere che il catalizzatore di polimerizzazione sia un composto titanio-organico (in particolare un composto titanio-alchilico). ZIEGLER (4) invece ritiene che il problema della costituzione dei nuovi catalizzatori sia molto più complesso.

Tenuto conto delle ricerche precedentemente compiute da ZIEGLER (5) e da noi stessi (6) sull'addizione dell'etilene ai composti metallo-organici e sul meccanismo della polimerizzazione dell'etilene (7) e delle alfa-olefine (8), si possono prendere in considerazione le seguenti ipotesi sul modo in cui si esplica l'azione di questi catalizzatori:

I IPOTESI: La polimerizzazione è dovuta all'addizione dell'etilene ad un legame alluminio-alchilico, catalizzata da un prodotto di riduzione del $TiCl_4$. Poichè i composti alluminio-trialchilici da soli, operando in fase omogenea, addizionano etilene a temperature superiori a 80° con formazione di bassi polimeri, un'azione cata-

litica dei composti di titanio che elevasse la velocità di addizione dell'etilene ai composti alluminio-alchilici senza aumentare nello stesso modo la velocità delle reazioni di rottura di catena, consentirebbe di condurre la polimerizzazione a temperatura più bassa e di ottenere polimeri a peso molecolare più elevato. In particolare i catalizzatori, insolubili nel mezzo di reazione, potrebbero agire secondo gli schemi tipici della catalisi eterogenea adsorbendo le sostanze reagenti, ovvero il composto alluminio-alchilico e l'olefina.

II IPOTESI: La polimerizzazione avviene per addizione dell'etilene ad un legame titanio-alchilico. Si potrebbe infatti ammettere che il legame $Ti-C$ possedga una reattività maggiore dei legami $Al-C$ o $Li-C$.

III IPOTESI: Il catalizzatore è un complesso (eventualmente esistente solo come composto di superficie) contenente titanio e alluminio. In tal caso si potrebbe ritenere che la catena in accrescimento sia legata all'atomo di titanio, oppure a quello di alluminio.

Tali ipotesi possono essere estese al caso di catalizzatori che agiscono anche in fase omogenea (almeno apparentemente), il cui studio risulta più semplice di quello dei catalizzatori eterogenei.

Abbiamo perciò ritenuto interessante effettuare alcune esperienze impiegando, come catalizzatori, composti contenenti legami titanio-organici, solubili negli idrocarburi aromatici.

Mentre in generale i composti titanio-alchilici e titanio-arilici sono molto instabili a temperatura ambiente, il difenilderivato del titanio diciticlopentadienile (I^o) (9), ha invece una stabilità maggiore e si decompone rapidamente soltanto al di sopra di 135 °C.



Riferiamo ora i risultati di alcune esperienze di polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori preparati a partire da composti titanio-diciticlopentadienilici.

TABELLA 1

	Catalizzatore		Condizioni di polimerizzazione				Polimero ottenuto in CCl_4 %	Polimero estrabile %	Osservazioni sul polimero ottenuto			
	Composto di titanio		Composto metallo-organico		Solvente	Intervallo di tempe- ratura °C*				Intervallo di pres- sione at	Dura- ta ore	
		moli		moli								tipo
I	$Ti(C_3H_7)_2Cl_2$	0,025	$Al(C_2H_5)_3$	0,05	eptano	200	80-90	35-45	16	23	n.d.	
II	$Ti(C_3H_7)_2Cl_2$	0,025	$(C_2H_5)_2O \rightarrow Al(C_6H_5)_3$	0,05	benzolo	100	100-110	25-35	40	8	55	Presenza di gruppi feni- lici (*)
III	$Ti(C_3H_7)_2(C_6H_5)_2$	0,009	—	—	benzolo	130	sino a 150	50-60	24	—	—	Nessuna for- mazione di polimero
IV	$Ti(C_3H_7)_2(C_6H_5)_2$	0,006	$Al(C_2H_5)_3$	0,05	benzolo	120	70-80	20-25	4	10	21	Assenza di gruppi feni- lici (*)
V	$TiCl_4$	0,025	$(C_2H_5)_2O \rightarrow Al(C_6H_5)_3$	0,025	benzolo	250	60-70	20-30	2	30	16	Presenza di gruppi feni- lici (*)
VI	—	—	$(C_2H_5)_2O \rightarrow Al(C_6H_5)_3$	0,067	benzolo	75	sino a 150	180-200	20	—	—	Nessuna for- mazione di polimero
VII	$Ti(C_3H_7)_2(C_6H_5)_2$	0,009	$(C_2H_5)_2O \rightarrow Al(C_6H_5)_3$	0,02	benzolo	120	70-80	20-21	5	15	7	Presenza di gruppi feni- lici (*)

(*) La presenza di gruppi fenilici è stata determinata in base alla comparsa di una banda di assorbimento a $14,36 \mu$ (vedi fig. 1). La contemporanea comparsa di un assorbimento a circa $13,45 \mu$ fa ritenere che essi siano presenti come gruppi benzilici.

1) Il titanio-diciclopentadienildicloruro (10) (II°) fornisce, dopo reazione con composti alluminio-trialchilici o triarilici in soluzione eptanica, dei catalizzatori solubili a caldo nel solvente. Tali catalizzatori polimerizzano l'eti-

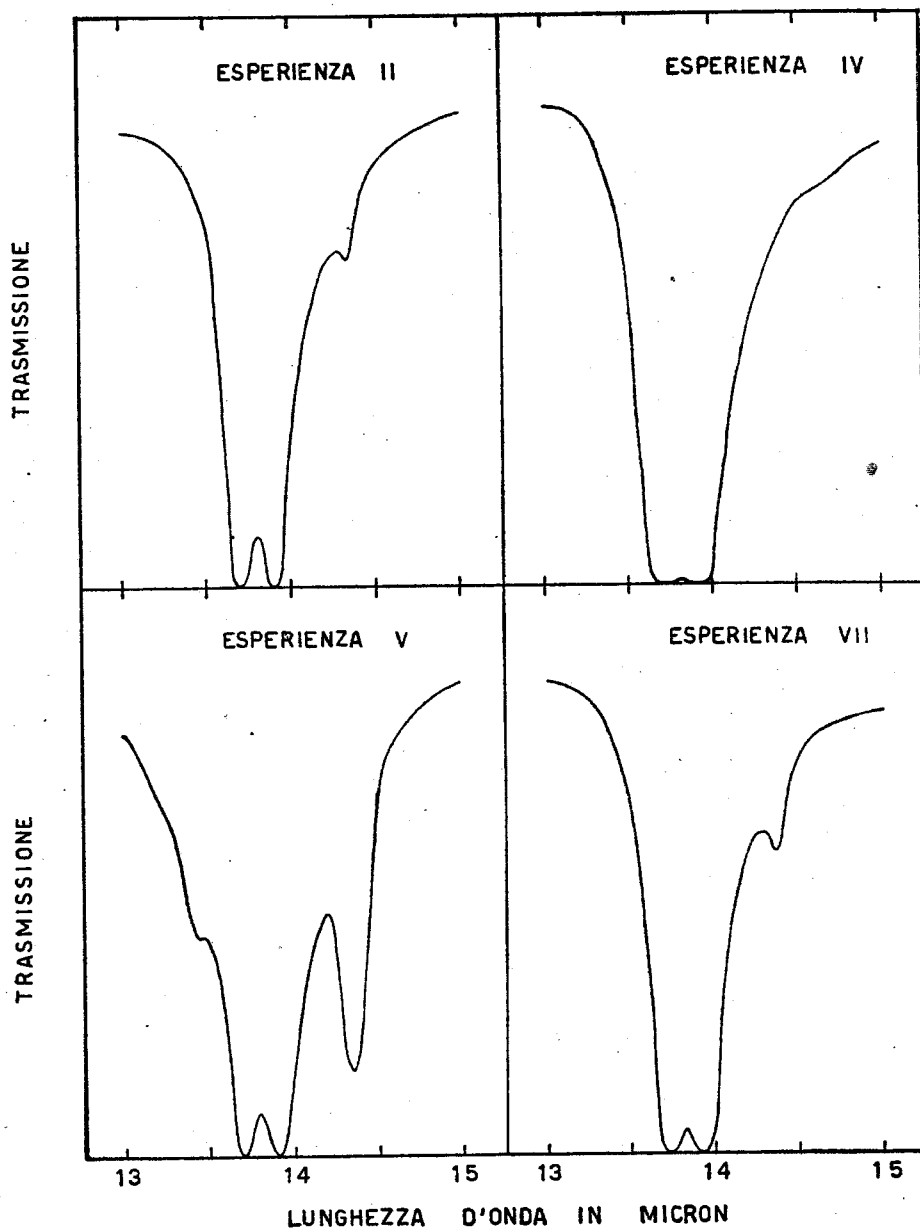


Fig. 1 - Spettri infrarossi tra 13 e 15 μ delle frazioni estraibili in tetracloruro di carbonio dei polietilene ottenuti nelle varie esperienze con catalizzatori diversi.

lene in modo analogo, sebbene con minore velocità dei catalizzatori insolubili in eptano, ottenuti a partire dal $TiCl_4$ (1a) (Esp. I).



2) Il gruppo $Ti(C_5H_5)_2$ rimane, almeno per la massima parte, indecomposto nella reazione fra $Al(C_2H_5)_3$ e $Ti(C_5H_5)_2Cl_2$; infatti quest'ultimo composto può essere rigenerato con buone rese (>80%) trattando il prodotto della precedente reazione con HCl acquoso.

3) Sostituendo all' $Al(C_2H_5)_3$ l'eterato dell'alluminio-trifenile, $(C_2H_5)_2O \rightarrow Al(C_6H_5)_3$, nella preparazione del catalizzatore da dicitoclopentadienil-titanio-dicloruro, si ottiene (Esp. II), nella polimerizzazione dell'etilene, un polimero contenente gruppi terminali $-C_6H_5$ (vedi fig. 1), analogamente a quanto si osserva operando con catalizzatori preparati da $TiCl_4$ e $(C_2H_5)_2O \rightarrow Al(C_6H_5)_3$ (Esp. V).

4) L'eterato dell'alluminio-trifenile, in assenza di composti di titanio, non polimerizza l'etilene alle temperature ed alle pressioni sperimentate (Esp. VI).

5) Il titanio dicitoclopentadienil-difenile (I^o), in assenza di composti alluminio-alchilici, non polimerizza l'etilene, nemmeno a temperature superiori alla sua temperatura di decomposizione (Esp. III).

6) I catalizzatori, preparati per azione dell'alluminio-trietile sul dicitoclopentadienil-titanio-difenile, forniscono polimeri dell'etilene che non contengono gruppi fenilici (Esp. IV) (fig. 1).

7) I catalizzatori, preparati per azione dell'eterato dell'alluminio trifenile sul titanio dicitoclopentadienil-difenile, polimerizzano l'etilene ad alti polimeri che contengono gruppi fenilici terminali (Esp. VII) (fig. 1).

In base a tali risultati si possono trarre, almeno per i catalizzatori preparati da composti contenenti il gruppo titanio-dicitoclopentadienilico, le seguenti deduzioni:

a) I legami titanio-organici del tipo dei legami $Ti-C_6H_5$, contenuti nel $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$, non promuovono da soli, nelle condizioni sperimentate, la polimerizzazione dell'etilene.

b) Tra i gruppi terminali, presenti nelle catene del polimero, si ritrovano i gruppi organici, inizialmente legati all'alluminio nel composto alluminio-organico usato per la preparazione del catalizzatore. Non si ritrovano invece i gruppi legati inizialmente al titanio.

c) I risultati ottenuti possono essere portati a favore dell'ipotesi che, nei casi sopra indicati il catalizzatore sia costituito da un complesso contenente i gruppi $Ti(C_3H_5)_2$ e $Al-R$, dove R è il gruppo organico legato all'alluminio nel composto organico di partenza.

I risultati delle esperienze VII e IV si possono interpretare ammettendo che ogni catena di polimero cresca per introduzione delle molecole di etilene fra un atomo di alluminio e la catena in accrescimento in modo analogo a quanto si ammette che avvenga (5, 6) nella polimerizzazione dell'etilene con i soli composti alluminio-alchilici.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano,
19 dicembre 1956.

G. NATTA - P. PINO - G. MAZZANTI - U. GIANNINI
E. MANTICA - M. PERALDO

BIBLIOGRAFIA

- (1) a - K. ZIEGLER, *Brev. belga* 533.362; K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, *Angew. Chem.* 67, 541 (1955); K. ZIEGLER, H. MARTIN, *Makrom. Chemie* 18-19, 186 (1956).
b - E. FIELD, H. FELLER, *Brev. americano* 2.691.647 - 12.10.54.
c - *Brev. Belga* 530.617, 24 genn. 1955; A. CLARK, J. P. HOGEMM, R. L. BANKS, W. C. LARMING - Memoria presentata alla 129 Riunione della « American Chemical Society », Dallas, Tex., 8-13 aprile 1956.
- (2) D. F. HERMAN, W. K. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2693 (1952); *ibid.* 75, 3877 (1953); *ibid.* 75, 3882 (1953).
- (3) C. D. NENITZESCU, CIRESCAHUCH, A. HUCH, *Angew. Chem.* 68, 438 (1956).
- (4) K. ZIEGLER, *Angew. Chem.* 68, 581 (1956).
- (5) K. ZIEGLER, H. C. GELLERT, *Ann.* 567, 195 (1950); K. ZIEGLER, *Angew. Chem.* 64, 323 (1952); K. ZIEGLER, *Brennstoff Chem.* 33, 193 (1952).
- (6) G. NATTA, P. PINO, M. FARINA, *Supplemento Ric. Scient.* 25, 120 (1955).
- (7) K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN, *Angew. Chem.* 67, 426 (1955).
- (8) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI, M. PERALDO, *Chimica e Industria* 38, 124 (1956).
- (9) L. SUMMERS, H. ULOTH, A. HOLMES, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3604 (1955).
- (10) G. WILKINSON, G. M. BIRMIGAM, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4281 (1954).