

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*

Serie VIII, vol. XXIX, fasc. 6. - Dicembre 1960

Chimica. — *Complesso cristallino organometallico contenente alluminio e cobalto avente proprietà catalitiche stereospecifiche* (*). Nota di GIULIO NATTA, LIDO PORRI e ANTONIO CARBONARO, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Catalizzatori solubili a base di cobalto sono stati già da tempo proposti per la polimerizzazione stereospecifica del butadiene a polimeri 1,4 *cis* (1). Tali catalizzatori sono preparati per reazione tra un alluminio alchile, di solito alluminio dietilmonocloruro, ed un composto di cobalto solubile in idrocarburi, come cobalto diacetilacetato, cobalto 2-etilesanoato, ecc. Poco si conosce finora sulla struttura di questi catalizzatori; allo scopo di chiarirne la natura ed il meccanismo di funzionamento, abbiamo da tempo intrapreso uno studio sistematico della reazione tra composti di alluminio e composti di cobalto.

Un risultato di tale lavoro è stato l'ottenimento di un complesso metalorganico cristallizzabile, contenente sia alluminio che cobalto, capace di promuovere da solo la polimerizzazione 1,4 *cis* del butadiene. Tale complesso contiene il cobalto nello stato di valenza I e presenta quindi un certo interesse, anche al di fuori del campo della polimerizzazione stereospecifica, come esempio di stabilizzazione di una bassa valenza di un metallo attraverso opportuna coordinazione. In questa Nota introduttiva riferiamo brevemente sulla preparazione di tale complesso, su alcune sue proprietà chimiche e sulla sua attività catalitica.

PREPARAZIONE DEL COMPLESSO $[\text{CoAl}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Il cloruro di cobalto, l'alluminio triclورو e l'alluminio metallico mantenuti sotto agitazione in sospensione benzenica reagiscono già a temperatura ambiente, con formazione di un olio denso rosso bruno, che si stratifica sotto il benzolo in cui è poco solubile. La reazione è piuttosto lenta a temperatura ambiente, ma è pressoché immediata all'ebollizione.

Estraendo con benzolo bollente l'olio così ottenuto precipitano, per raffreddamento delle soluzioni benzeniche, cristalli giallo oro, sotto forma di squamette lucenti, che una volta precipitati, risultano praticamente insolubili in tutti i solventi idrocarburi, anche a caldo. L'analisi indica che tali cristalli contengono Al, Co, Cl, gruppi fenilici; a causa della difficoltà di purificarli per cristallizzazione le determinazioni quantitative su essi effettuate hanno fornito risultati discordanti e non è stato possibile dedurre per essi una formula attendibile. Tali cristalli presentavano tuttavia un certo inte-

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 10 dicembre 1960.

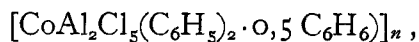
(1) Cfr. per esempio Brev. It. 587976 e 597770.

resse poiché, sospesi in una soluzione benzenica di butadiene, si ricoprivano di polimero che, sebbene notevolmente reticolato, risultava a tenore molto elevato in unità 1,4 *cis* (circa 90%).

Il metodo di preparazione, l'insolubilità dei cristalli ed il fatto che essi presentassero una attività cationica nella reticolazione del polibutadiene fecero supporre che essi contenessero alluminio tricloruro complessato. Si è perciò aggiunto alla sospensione dell'olio ottenuto per reazione in benzolo tra AlCl_3 , CoCl_2 , Al metallico, una quantità di alluminio trifenile sufficiente per trasformare l'alluminio tricloruro eventualmente complessato in $\text{AlCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ oppure $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, allo scopo di ottenere un complesso più solubile di quello isolato e privo di attività cationica. Introducendo nella sospensione benzenica dell'olio una soluzione di alluminio trifenile (circa 1,15 moli per mole di AlCl_3 inizialmente impiegato), tutto l'olio si discioglie nel benzolo con formazione di una soluzione rosso bruna; concentrando questa e lasciando a riposo a temperatura ambiente, si separano lentamente cristalli verdi scuri (I), di lucentezza serica, sensibilissimi all'aria ed all'umidità. Tali cristalli sono poco solubili in tutti i solventi organici, ma possono essere ricristallizzati da benzolo all'ebollizione.

Una determinazione crioscopica del peso molecolare di (I) non è stata possibile a causa della bassa solubilità del composto; è stato possibile tuttavia dedurre il valore del peso molecolare dalla densità ($\sim 1,58$) e dal volume della cella elementare (determinato roentgenograficamente su spettri di cristalli singoli). Tale valore è risultato 480-485 od il doppio.

Lo spettro IR di (I) (effettuato in Nujol) presenta bande a $12,85 \mu$ e $14,60 \mu$, verosimilmente attribuibili a presenza di gruppi fenilici, ed una banda a $14,85 \mu$, che è una delle bande caratteristiche del benzolo. La presenza di questa banda fece supporre che nei cristalli del complesso (I) fosse contenuto benzolo clatrato. In effetti, riscaldando i cristalli sotto N_2 , a 115° circa essi cominciano a decomporsi, liberando benzolo, che è stato possibile dosare quantitativamente e che è risultato circa l'8% in peso di (I). Dalla determinazione del cobalto, dell'alluminio, del cloro e tenuto conto del peso molecolare è da ritenere come assai probabile per il complesso (I) la formula bruta:



dove n è eguale ad 1 oppure 2.

PROPRIETÀ CHIMICHE DEL COMPLESSO (I).

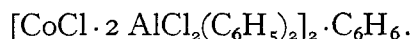
Reazione con tetraidrofurano e con etere. - I cristalli di (I) reagiscono immediatamente con tetraidrofurano, impiegato in eccesso, con formazione di un precipitato nero ferromagnetico, mentre contemporaneamente la fase liquida si colora in blu intenso. Il precipitato nero è risultato all'analisi chimica cobalto metallico, mentre dalla soluzione tetraidrofurana blu sono stati isolati per concentrazione cristalli corrispondenti alla formula

bruta $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Il rapporto tra il cobalto precipitato sotto forma di cobalto metallico e quello passato in soluzione sotto forma di cobalto dicloruro tetraidrofuranato è risultato eguale ad 1.

Per reazione tra i cristalli di (I) ed etere, impiegato in eccesso, si ha formazione di un precipitato scuro, mentre l'etere rimane incolore. Il precipitato scuro, dopo decantazione dell'etere, e lavaggi ripetuti con etere fresco anidro, è stato fatto reagire con tetraidrofurano. Si ha intensa colorazione blu della fase liquida, dovuta a CoCl_2 passato in soluzione, mentre rimane un precipitato nero costituito da cobalto metallico. Sia l'etere che il tetraidrofurano si comportano quindi alla stessa maniera, l'unica differenza consistendo nel fatto che mentre il CoCl_2 è solubile in tetraidrofurano, esso è insolubile in etere e quindi precipita in questo solvente insieme con il cobalto metallico. Ciò offre una comoda via per individuare sotto quale forma si trova l'alluminio nel complesso (I); evaporando la soluzione eterea ottenuta dall'attacco dei cristalli di (I) si è infatti ottenuto un olio denso che all'analisi chimica e nell'infrarosso è risultato $\text{AlCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ eterato.

I risultati della reazione con etere e con tetraidrofurano sono interpretabili ammettendo che nel complesso (I) il cobalto si trovi allo stato di valenza 1, stabilizzato dalla coordinazione con $\text{AlCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$. L'aggiunta di etere o tetraidrofurano, che rompono tale coordinazione, provoca la dismutazione del cobalto monovalente in cobalto metallico più cobalto bivalente.

In base a tale risultato, si può ritenere assai probabile, per il complesso (I) la formula:



Reazione con alcoli. - Per reazione tra cristalli di (I) ed alcool etilico anidro disaerato (od altro alcool) si ha inizialmente formazione di un precipitato bruno che lentamente si ridiscioglie impartendo all'alcool una colorazione blu, mentre contemporaneamente si sviluppa H_2 . Non si è ancora indagato sulla natura del composto bruno che si forma inizialmente. Riteniamo che la reazione complessiva che avviene in alcool possa essere così espressa:



La quantità di H_2 prevedibile secondo la (1) è in buon accordo con i dati sperimentali. Anche i risultati della reazione con alcool sembrano quindi confermare l'esistenza di cobalto monovalente nel complesso.

È attualmente in corso lo studio delle reazioni tra (I) e piridina, trifenilfosfina, dipiridile, dalle quali ci attendiamo una ulteriore conferma dello stato di valenza del cobalto.

PROPRIETÀ CATALITICHE DEL COMPLESSO (I).

Soluzioni benzeniche di (I) promuovono, senza aggiunta di alluminio alchile, la polimerizzazione del butadiene ed i polimeri che si ottengono

hanno un titolo in unità 1,4 *cis* del 97 % circa. La polimerizzazione può essere effettuata anche in fase eterogenea, sospendendo cristalli di (I) in eptano contenente butadiene; in tal caso però i cristalli del complesso si ricoprono di polimero e la polimerizzazione si arresta molto presto.

È da notare che, a causa della estrema sensibilità del complesso all'umidità, all'ossigeno, a composti donatori di elettroni, solo impiegando solventi e monomero molto puri è possibile effettuare la polimerizzazione; anche in tal caso tuttavia è difficile evitare che una parte del complesso venga alterata cosicché rimane sempre incertezza sull'effettiva quantità di complesso attivo nella polimerizzazione.

Per una interpretazione del meccanismo di polimerizzazione occorre tenere conto del fatto, da noi accertato nello studio della polimerizzazione coi normali catalizzatori ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e cobalto diacetilacetato, che impiegando $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ contenente C^{14} non è stata trovata radioattività nel polimero. Tale fatto può essere spiegato ammettendo che la catena polimerica cresce sul cobalto.

D'altra parte uno studio effettuato nel nostro Istituto ⁽²⁾ ha mostrato che i noti catalizzatori ottenuti da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e composti solubili di cobalto sono sostanzialmente analoghi come composizione al complesso cristallino da noi isolato. È perciò da ritenere che anche nel caso di quest'ultimo la catena polimerica possa crescere sul cobalto. Tale conclusione porta ad ammettere che nel caso del complesso da noi isolato l'iniziazione corrisponda ad una ossidazione del cobalto da mono a bivalente, con formazione di un legame cobalto-carbonio; tale iniziazione risulterebbe analoga a quella che si verifica nella polimerizzazione del butadiene con Na o Li metallici. La stereospecificità del processo di polimerizzazione sarebbe da attribuire al fatto che, nello stadio intermedio, l'unità monomerica si coordina al complesso catalitico in modo tale da assumere la configurazione *cis*.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del complesso (I). - In un pallone da 250 cm³, munito di agitatore e refrigerante a ricadere e collegato ad una sorgente di N₂ secco vengono posti, dopo aver evacuato l'aria, cm³ 50 di benzolo anidro, g 3 di CoCl₂ anidro, g 2,2 di AlCl₃ sublimato, g 0,6 di Al in polvere. Bollendo a ricadere per 1 ora circa, si ha formazione di un olio rosso scuro, e scomparsa del CoCl₂ e dell'AlCl₃; l'olio, poco solubile, si stratifica sotto il benzolo al quale impartisce una colorazione gialla. Si introducono quindi g 4,5 di Al(C₆H₅)₃, e si bolle a ricadere per alcuni minuti; la soluzione rosso mattone così ottenuta viene separata per filtrazione dal poco Al metallico rimasto. La soluzione viene concentrata a circa metà volume e lasciata a riposo; si formano lentamente aggregati cristallini di color verde scuro che vengono separati per filtrazione, lavati con poco benzolo e quindi ricristallizzati da

(2) Lavoro non ancora pubblicato.

100–150 cm³ di benzolo all'ebollizione. Ogni operazione viene effettuata in assenza di aria e di umidità.

All'analisi:

trov. %: Co 12,15 ; Al 11,22 ; Cl 36,60 ; C₆H₆ 7,60
per Co₂Al₄Cl₁₀(C₆H₅)₄·C₆H₆

calc. %: Co 12,20 ; Al 11,17 ; Cl 36,75 ; C₆H₆ 8,06.

Il benzolo clatrato è stato determinato per decomposizione del complesso a 140–150°, mediante riscaldamento in tubo verticale chiuso ad una estremità, lavaggio con eptano per asportare il benzolo liberato e determinazione del benzolo nella soluzione eptanica all'IR, previa taratura con soluzioni di benzolo in eptano a titolo noto.

Da un esame ai raggi X, con i consueti metodi Weissenberg, di cristalli singoli di (I) sono state ottenute le seguenti costanti reticolari ⁽³⁾:

$\bar{a} = (26,22 \pm 0,20) \text{ \AA}$; $b = (9,35 \pm 0,09) \text{ \AA}$; $\bar{c} = (16,82 \pm 0,12) \text{ \AA}$; $\beta = 101,2^\circ$;

gruppo spaziale C₂/c oppure Cc. Da queste si calcola un volume di 4045 Å³ per la cella elementare. La densità dei cristalli è stata determinata col metodo dei liquidi pesanti (miscela esaclorobutadiene–eptano) ed è risultata circa 1,58 g/cm³. Il peso molecolare è stato calcolato con la formula $P. M. = \frac{d \cdot V \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{N}$, dove d è la densità, V il volume della cella elementare in cm³, N = 4 oppure 8, dato che entrambi i gruppi spaziali possibili contengono due elementi di ripetizione con traslazione.

Reazione di (I) con tetraidrofurano. – In un pallone da 100 cm³ munito di agitatore, e contenente, in atmosfera di N₂ secco, 50 cm³ di tetraidrofurano distillato di fresco su LiAlH₄, vengono introdotti g 2 circa di cristalli. Si lascia in agitazione per alcuni minuti a temperatura ambiente, perché la reazione si completi; alla fine si ha una soluzione azzurra ed un precipitato nero che decanta facilmente. Si sifona via la soluzione, si lava a fondo il precipitato con tetraidrofurano per decantazione fino a che il tetraidrofurano non risulta incolore. Si secca infine il precipitato sotto vuoto, operando sempre al di fuori del contatto dell'aria.

All'analisi:

trov. % Co 93 ; Al tracce.

La soluzione azzurra sifonata viene concentrata fino a 20 cm³; dopo lungo riposo si separano dei cristalli azzurri che dopo lavaggio con poco tetraidrofurano freddo vengono seccati sotto vuoto e analizzati.

trov. % Co 28,75 ; Cl 34,60
per CoCl₂·C₄H₈O calc. Co 29,20 ; Cl 35,15.

(3) Le determinazioni roentgenografiche sono state effettuate da P. Corradini e P. Gannis, che vivamente ringraziamo.

Un attacco analogo viene ripetuto su g 0,5 di cristalli in 50 cm³ di tetraidrofurano. Si separa per sifonamento la soluzione azzurra, si lava a fondo il precipitato nero con tetraidrofurano riunendo il tetraidrofurano di lavaggio con la soluzione iniziale. La determinazione del Co nella soluzione e nel precipitato ha dato i seguenti valori:

nella soluzione trovati g 0,029 di Co;

nel precipitato trovati g 0,031 di Co.

Reazione di (I) con etere etilico. - Circa 1 g di cristalli di (I) sono stati fatti reagire con etere anidro, nella maniera sopra esposta per il tetraidrofurano. Il solido nero formatosi, separato per decantazione dalla soluzione quasi incolore e lavato a fondo con altro etere, è stato successivamente trattato con 20 cm³ di tetraidrofurano.

La soluzione tetraidrofuranica, coloratasi in blu, viene separata dal residuo nero rimasto; per aggiunta di 30 cm³ di etere, cristallizza un prodotto che ha dato la seguente analisi:

	trov. %	Co 28,79	;	Cl 34,75
per CoCl ₂ ·C ₄ H ₈ O	calc.	Co 29,20	;	Cl 35,15.

Il nero insolubile in tetraidrofurano è stato riconosciuto per Co esagonale all'esame con i raggi X.

Dalla soluzione eterea iniziale è stato eliminato completamente il solvente per distillazione. Su una parte del liquido oleoso rimasto come residuo è stato determinato il rapporto Cl/Al che è risultato uguale a 2.

L'altra porzione è stata spettrata all'IR e lo spettro confrontato con quello di un campione di eterato di AlCl₂(C₆H₅); i due spettri sono risultati uguali.

Reazione di (I) con alcool. - g 0,4045 del complesso cristallino (I) sono stati fatti reagire con 10 cm³ di alcool 2-etilesilico in apposito recipiente collegato con una buretta graduata. Si è formato inizialmente un precipitato nero che nel corso di una giornata si è ridisciolto, favorito dall'agitazione, impartendo al solvente una intensa colorazione blu, mentre contemporaneamente si sono sviluppati N cm³ 8,8 di gas che è stato riconosciuto per H₂, all'analisi cromatografica (teorico secondo la (I) N cm³ 9,36).

Polimerizzazione. - In un provettone di vetro da 50 cm³ vengono posti, in ambiente di N₂ secco, cm³ 25 di una soluzione benzenica contenente g 0,025 del complesso (I). Si introducono g 3 di butadiene e si mantiene a 5-10° C; dopo 4 ore si arresta la polimerizzazione con metanolo e si coagula. Si ottengono g 1 di polimero, a titolo 97% in unità 1,4 *cis*, peso molecolare circa 100.000.