



Carlo Carlini
Dipartimento di Chimica
e Chimica Industriale
Università di Pisa
carlini@dccci.unipi.it

PROCESSI CATALITICI IN CHIMICA MACROMOLECOLARE

In occasione del XIV Convegno Nazionale di Catalisi viene fatta una recensione sui contributi scientifici presentati nella tematica "Processi catalitici in chimica macromolecolare", mettendo in risalto lo stato dell'arte in questo settore e le prospettive future per la ricerca accademica e le applicazioni industriali.

I XIV Congresso Nazionale di Catalisi ha avuto il merito di riunire in un unico convegno le due anime della Chimica industriale, quali i polimeri e la catalisi. In effetti in questa occasione c'è stata un'integrazione molto stretta tra le due tematiche, come dimostrato anche dalla attribuzione nel Convegno stesso da parte della Divisione della Chimica industriale della Società Chimica Italiana delle medaglie Pino e Levi, ai Proff. Mulhaupt e Zambelli, il primo per i notevoli risultati ottenuti in molteplici settori dei materiali polimerici ed il secondo per il grande contributo scientifico dato alla catalisi stereospecifica di polimerizzazione.

A conferma dell'interesse suscitato nei chimici macromolecolari, hanno contribuito a questa tematica 1 conferenza plenaria e 12 comunicazioni di cui 7 orali e 5 poster, tutte di notevole livello scientifico ed applicativo.

Particolarmente applaudito è stato il Prof. Busico (Università Federico II di Napoli) che nella sua conferenza ha messo in luce gli ultimi sviluppi sui catalizzatori di polimerizzazione delle olefine nell'era post-metallocecnica, evidenziando che essi, in particolare quelli capaci di dare polimerizzazioni viventi, potranno avere in futuro una loro applicazione industriale, aprendo nuovi scenari nella sintesi di architetture poliolefiniche innovative nel settore dei nuovi materiali. Per quanto attiene le comunicazioni orali molto interessante è stato il contributo di C. Zuccaccia *et al.* dell'Università di Perugia in collaborazione con

T.J. Mark della Northwestern University - Evanstone (USA). Esso riporta lo studio in soluzione, attraverso tecniche NOE e PGSE NMR, del grado di aggregazione di coppie ioniche nei sistemi metallocenici, in quanto per la prima volta si è cercato di chiarire come questo possa influenzare l'attività catalitica nella polimerizzazione delle olefine. Di sicuro interesse è stato anche lo studio di catalizzatori "tandem" frutto della collaborazione di C. Bianchini dell'ICCOM-CNR, Firenze, di M. Frediani dell'Università di Firenze e di W. Kaminsky dell'Università di Amburgo (Germania). Questi ricercatori, combinando sistemi al cobalto che oligomerizzano l'etilene ad α -olefine superiori con altri al titanio copolimerizzanti, hanno ottenuto "in situ" poli(etilene) (PE) a bassa densità con ramificazioni controllate. C. Carlini *et al.* dell'Università di Pisa hanno presentato catalizzatori a base di nichel



eterogeneizzati su silice pretrattata con MAO che per la prima volta permettono di polimerizzare l'etilene a polimero altamente lineare con attività superiore a quella dei corrispondenti sistemi omogenei, aprendo così la strada al loro impiego in processi in sospensione o addirittura gas-

solido, utilizzando l'attuale tecnologia industriale. È stato anche presentato uno studio, frutto della collaborazione di G. Mestroni *et al.* dell'Università di Trieste, di C. Carfagna dell'Università di Urbino e di R. Seraglia del CNR di Padova, sul ruolo del solvente in catalizzatori a base di palladio per la copolimerizzazione CO/monomeri vinilaromatici al fine di sintetizzare polichetoni con una microstruttura isotattica. In particolare, l'uso di solventi fluorurati, quali ad esempio trifluoroetanolo, stabilizzando le specie catalitiche, ha permesso di incrementare di un ordine di grandezza l'attività catalitica degli stessi sistemi quando operanti in solventi apolari.



Un'interessante comunicazione, dovuta alla collaborazione del gruppo di ricerca di F. Ciardelli (Università di Pisa), R. Sulcis e S. Coiai (SNS - Pisa), D. Tirelli (Pirelli Labs.) e C. Hirel (Waste Recycling SpA), ha avuto come argomento la preparazione di compositi ibridi mediante polimerizzazione *in situ* di etilene, stirene o copolimerizzazione CO/etilene in presenza di particelle di gomma vulcanizzata recuperata da pneumatici, utilizzando vari sistemi catalitici, al fine di ottenere materiali di migliorate proprietà meccaniche rispetto agli stessi ottenuti per miscelazione a caldo dei singoli componenti.

Interessante è stato lo studio, dovuto a L. Angiolini *et al.* dell'Università di Bologna, sull'uso di resine funzionalizzate con gruppi carbossilato-triorganostannici da utilizzare come catalizzatori eterogeneizzati in reazioni di trans-esterificazione, sfruttando l'acidità di Lewis dell'atomo di stagno in tali sistemi. Tali catalizzatori sono risultati molto promettenti dal punto di vista applicativo in quanto altamente attivi nelle reazioni suddette, di facile separazione dai prodotti di reazione e termicamente stabili per il loro riciclo.

È stato presentato anche un interessante studio, frutto della collaborazione tra S. Bronco *et al.* (INFN - Pisa) e F. Ciardelli (Università di Pisa), sul ruolo delle N-aciluree nella sintesi di poliuretani da ϵ -caprolattame. In particolare, è stata identificata, mediante studi cinetici e calcoli quanto-meccanici, la specie attiva responsabile della formazione del legame uretanico nella reazione modello fra alcool isopropilico e toluen-diisocianato, quando attivata da ϵ -caprolattame.

Per quanto riguarda le comunicazioni poster, sono stati presentati, da parte di C. Carlini *et al.* dell'Università di Pisa, nuovi sistemi catalitici ottenuti mediante addizione ossidativa a complessi di nichel(0) da parte di leganti 8-idrossichinolinici nitro-sostituiti. Risultati preliminari indicano che essi dopo attivazione con MAO polimerizzano l'etilene a polimero altamente lineare, anche se occorre aumentare sia il peso molecolare del PE che l'attività catalitica.

Sono stati presentati anche complessi cationici tetradentati di cobal-

to (III) cis-diorganometallici, caratterizzati da leganti N,N, capaci di polimerizzare in massa od in sospensione acquosa senza alcun attivatore il metilmetacrilato con elevatissime attività catalitiche (G. Mestroni *et al.*, Università di Trieste e C. Carfagna, Università di Urbino). È stata riportata inoltre un'interessante reazione modello su composti a basso peso molecolare che simula quella di aggraffaggio del poli(etilene tereftalato) (PET) su un poli(etilene) lineare a bassissima densità (VLDPE) funzionalizzato con gruppi esterei

mediante reazione di trans-esterificazione promossa da $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (M. Aglietto *et al.*, Università di Pisa). Questo studio ha permesso di chiarire che nella reazione con i componenti polimerici il $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ non solo si comporta come agente di trans-esterificazione ma anche come catalizzatore dei processi di degradazione del PET.

Un'altra interessante comunicazione (C. Bianchini *et al.*, ICCOM-CNR, Firenze e E. Passaglia, INFN-Pisa) riguarda l'uso di nuovi complessi prochirali di $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ con leganti tridentati azotati che, in presenza di MAO, sono capaci, in funzione del tipo di metallo e dei sostituenti alchilici sui gruppi imminici, di dare nell'attivazione dell'etilene miscele di PE lineare a diverso peso molecolare, miscele di PE ed α -olefine oppure solo miscele di α -olefine nello stesso reattore. Infine, è stata studiata la copolimerizzazione CO/p-metilstirene in presenza di complessi diimminici di $\text{Pd}(\text{II})$ in funzione della struttura del legante azotato (G. Bellachioma *et al.*, Università di Perugia, e C. Carfagna, Università di Urbino). È stato trovato che questa influenza sia l'attività catalitica che la stereochimica del prodotto polimerico.

In conclusione ritengo che, vista la nutrita partecipazione dei chimici macromolecolari in tutte le sessioni, questo esperimento sia stato molto positivo ed abbia permesso di riacciare interazioni e collaborazioni che erano andate perdute da tempo. Pertanto auspico che questo sia stato solo l'inizio di una rinnovata coesione tra i ricercatori in chimica macromolecolare ed in catalisi nell'ambito dei Convegni della Chimica industriale. Mi auguro che le prospettive di ricerca e di sviluppo applicativo nel settore, che si colloca all'interfaccia tra la catalisi (omogenea ed eterogenea), la chimica metallorganica e dei complessi dei metalli di tarda transizione ed i processi di polimerizzazione, aprano una nuova era nella catalisi Ziegler-Natta per l'ottenimento di poliolefine funzionalizzate. Tali polimeri ottenuti direttamente per sintesi permetteranno non solo la realizzazione di nuovi materiali con migliorate proprietà superficiali in termini di compatibilità con pigmenti, fillers, agenti stabilizzanti, additivi antiossidanti ecc., ma anche nuove leghe polimeriche con proprietà mirate.

Catalytic Processes in Macromolecular Chemistry

On the occasion of the XIV National Congress on Catalysis a report is performed concerning the scientific contributions presented in the topic "Catalytic Processes in Macromolecular Chemistry", underlining the state of the art in this research field and the future perspectives for the academic research and the industrial applications.

ABSTRACT 