



STEREOSELETTIVITÀ NELLA CATALISI ZIEGLER-NATTA*

PAOLO CORRADINI, LUIGI CAVALLO, GAETANO GUERRA
 P. CORRADINI, (UNIV. NAPOLI)
 L. CAVALLO (UNIV. NAPOLI)
 G. GUERRA (UNIV. SALERNO)

La polimerizzazione stereoselettiva degli 1-alcheni è stata scoperta da Giulio Natta circa cinquant'anni fa. Nondimeno, è tuttora uno dei settori a più alta attività scientifica. Tappe fondamentali lungo questa strada sono state la scoperta dei catalizzatori eterogenei Ziegler-Natta, utilizzati industrialmente, dei catalizzatori metallocenici a geometria pseudotetraedrica e, più recentemente, di nuovi catalizzatori omogenei ottaedrici. In questo contributo saranno confrontati i meccanismi di stereoselettività operativi nei nuovi catalizzatori ottaedrici, nei metalloceni e nei classici sistemi Ziegler-Natta.



Gli allievi di Natta durante una gita. Il secondo in piedi da sinistra è Paolo Corradini

“**L**a Natura sintetizza molti polimeri stereoregolari, quali per esempio la cellulosa e la gomma. Finora, quest'abilità è stata ritenuta un monopolio della Natura, attraverso biocatalizzatori noti come enzimi. Il Prof. Natta ha posto fine a questo monopolio” [1]. Con queste parole era conferito il premio Nobel 1963 per la Chimica a Karl Ziegler e Giulio Natta. Molti materiali polimerici termoplastici di rilevanza industriale (polietilene, polipropilene isotattico) e gomme sintetiche (polibutadiene 1,4-cis e copolimeri etene-propene) sono prodotti oggi in grandissima quantità

con i sistemi catalitici Ziegler-Natta. Questi sistemi vennero scoperti per l'etilene da Ziegler nel 1953 [2], mentre Natta, utilizzando pure sistemi metallorganici, inventò la sintesi dei polimeri stereoregolari nel 1954 [3]. I poli-1-alcheni isotattici sono prodotti quasi esclusivamente con sistemi catalitici eterogenei a base di $TiCl_3$ (solido) o $TiCl_4$ supportato su $MgCl_2$ attivati con alluminio-alchili [4]. Per quanto riguarda i poli-1-alcheni sindiotattici, questi furono sintetizzati solo in piccole quantità con sistemi catalitici eterogenei, oppure con sistemi catalitici omogenei a base di vanadio (per esempio, VCl_4 o β -dichetonati di VIII) sempre attivati con alluminio-alchili. Gli avanzamenti maggiori nella polimerizzazione degli 1-alcheni si sono avuti quando le specie di cloruro di titanio furono adsorbite su di una matrice cristallina che funge da supporto inerte, e il $MgCl_2$ si è presto rivelato come il supporto d'eccellenza. I sistemi catalitici supportati sono caratterizzati da un'estrema attività, e si può arrivare a rese dell'ordine di 106 grammi di polimero per grammo di titanio [4]. Adatti agenti condizionanti la superficie di $MgCl_2$ devono essere usati per ottimizzare la stereoselettività. All'inizio degli anni Ottanta, l'imprevista e sorprendente scoperta che piccole quantità d'acqua aggiunte nell'ambiente di reazione avevano la capacità di rendere molto attivi sistemi omogenei basati su $Cp_2MgX_2/AlMe_3$ [5], ha portato alla sintesi controllata del metilallumossano, MAO, che è un

*Questo articolo è stato pubblicato integralmente su *La Chimica e l'Industria*, 2003, **85**(3), 41, numero dedicato a Natta per commemorare i cent'anni dalla sua nascita. Qui ne riportiamo solo l'introduzione. Paolo Corradini è stato uno dei più validi collaboratori di Natta.



potente cocatalizzatore capace di attivare i metalloceni del gruppo 4 per la polimerizzazione dell'etene e, virtualmente, di qualsiasi 1-alcene [6]. Negli stessi anni, un altro filone di ricerca, nella sintesi organometallica, metteva a disposizione della comunità scientifica metalloceni del gruppo 4 stereorigidi. Utilizzando metalloceni del gruppo 4 con struttura più complessa del semplice Cp_2MtX_2 è stato possibile sintetizzare polimeri stereoregolari anche con catalizzatori omogenei ben definiti [7, 8]. Cambiando la simmetria del metallocene, è stato possibile ottenere comportamenti stereospecifici completamente differenti. Quella che è stata definita come la "rivoluzione metallocenica" ha spianato la strada ad un'impressionante comprensione dei dettagli meccanicistici che controllano le reazioni di polimerizzazione. Una conoscenza a livello atomico di parecchi dettagli, ha permesso l'ottimizzazione di un gran numero di catalizzatori per l'ottenimento di materiali polimerici con determinate proprietà macroscopiche. In questo senso i catalizzatori omogenei si sono dimostrati più flessibili dei classici catalizzatori eterogenei, e la struttura dei nuovi catalizzatori è stata ottimizzata per: i) l'ottenimento di nuovi polimeri stereoregolari, e in particolare di una famiglia di nuovi polimeri sindiotattici cristallini; ii) un migliore controllo della distribuzione delle masse molecolari; iii) la sintesi di copolimeri con un migliore controllo della composizione e della distribuzione dei comonomeri; iv) la sintesi di polietileni a bassa densità con ramificazioni lunghe [9-15]. Tuttavia, la profonda comprensione dei catalizzatori metallocenici ha fornito solo in modo indiretto indicazioni sul funzionamento meccanicistico dei classici sistemi catalitici eterogenei. Infatti, la geometria di coordinazione attorno all'atomo metallico nei metalloceni è di tipo pseudotetraedrico, mentre nei modelli proposti per i classici sistemi catalitici Ziegler-Natta (sia per i sistemi eterogenei isospecifici basati su Ti, sia per i sistemi omogenei basati su V) è usualmente di tipo ottaedrico. Questa situazione è cambiata di recente con la scoperta di catalizzatori omogenei ben definiti, e con una geometria ottaedrica attorno all'atomo di metallo [16-20]. I polimeri isotattici sono ottenuti con catalizzatori a base di Zr, contenenti ligandi a ponte del tipo bis(fenossi-ammina) [16], mentre i polimeri sindiotattici sono ottenuti con catalizzatori a base di Ti, contenenti ligandi non a ponte del tipo bis(fenossi-immiina) [18-25].

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.nobel.se>
 [2] K. Ziegler, in Nobel Lectures in Chemistry, 1963-1970, 1972.
 [3] G. Natta, in Nobel Lectures in Chemistry, 1963-1970, 1972.



Giulio Natta al Politecnico di Milano acclamato da E. Beati, collaboratori e studenti (1963)

- [4] E.P.J. Moore, *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Applications*, Hanser Publishers, 1996.
 [5] W.P. Long, D.S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.*, 1975, 463.
 [6] A. Andresen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 630.
 [7] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6355.
 [8] J.A. Ewen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6255.
 [9] B. Rieger *et al.*, *Organometallics*, 1994, **13**, 647.
 [10] H.H. Brintzinger *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1143.
 [11] L. Resconi *et al.*, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1253.
 [12] G.W. Coates, *ibid.*, 1223.
 [13] H.G. Alt, A. Köppl, *ibid.*, 1205.
 [14] K. Angermund *et al.*, *ibid.*, 1457.
 [15] L. Corradini *et al.*, in *Review Kaminsky* Wiley, J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), New York, 2000.
 [16] E.Y. Tshuva *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10706.
 [17] V. Busico *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1405.
 [18] J. Tian *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5134.
 [19] M. Lamberti *et al.*, *Macromolecules*, 2002, **35**, 658.
 [20] M. Mitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7888.
 [21] J. Tian, G.W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3626.
 [22] S. Matsui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 6847.
 [23] J. Saito *et al.*, *Chem. Lett.*, 2001, 576.
 [24] J. Saito *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1072.
 [25] P.H. Hustad *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3614.
 [26] G. Guerra *et al.*, *Top. Stereochem.*, 2002, in stampa.