

Stereoselettività nella catalisi Ziegler-Natta

di Paolo Corradini, Luigi Cavallo e Gaetano Guerra

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.

“La 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 V^{III}) 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 10^6 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 $\text{Cp}_2\text{MtX}_2/\text{AlMe}_3$ [5], ha portato alla sintesi controllata del metilalumossano, MAO, che è un potente cocataliz-

P. Corradini, Dipartimento di Chimica, Università di Napoli; L. Cavallo, G. Guerra, Dipartimento di Chimica, Università di Salerno. corradini@chemistry.unina.it

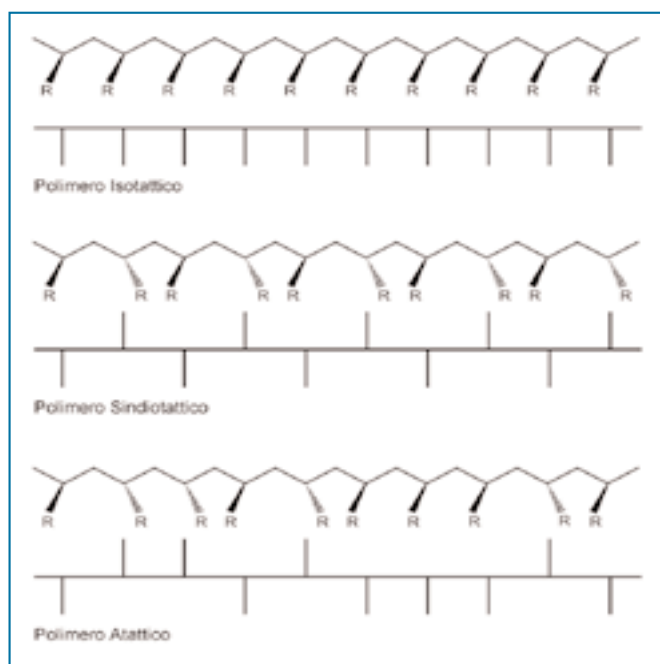
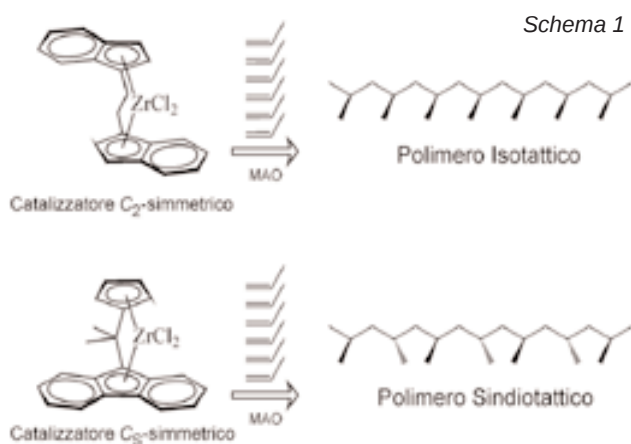


Figura 1 - Tipiche rappresentazioni dei differenti casi di stereoisomeria presenti in polimeri da 1-alcheni:

1) sequenza isotattica di configurazioni; 2) sequenza sindiotattica di configurazioni; 3) nessun ordine, e quindi sequenza atattica di configurazioni

zatore capace di attivare i metalloceni del gruppo 4 per la polimerizzazione dell'etene e, virtualmente, di qualsiasi 1-alchene [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 (vedi Schema 1). 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 (vedi Schema 2) [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-immina) [18-25].

Modelli per catalizzatori isospecifici

La prima analisi energetica di possibili modelli di sistemi catalitici è stata effettuata alla fine degli anni Settanta per spiegare l'origine della stereoselettività nell'inserzione primaria (ossia un'inserzione in cui il gruppo CH_2 del propene si lega al metallo) e isospecifica del propene con i classici catalizzatori eterogenei basati su $MgCl_2/TiCl_4$ e $TiCl_3$. A causa della scarsa conoscenza delle specie attive nei classici sistemi Ziegler-Natta, dovuta all'estrema complessità dei sistemi catalitici in questione, tali modelli erano soltanto ipotetici. Lo stato di transizione a più bassa energia per l'inserzione del propene in uno di questi modelli è riportato in Figura 2A.

Questa struttura minimizza le interazioni steriche tra atomi del sito catalitico, catena in crescita, e unità monomerica che sta per inserirsi nel legame Ti-(catena in crescita). Infatti, in questa struttura la catena crescente si sviluppa il più lontano possibile dagli atomi di Cl del modello (ossia assume un'orientazione definibile (-), secondo le regole IUPAC), e l'enantiofaccia del propene (ricordiamo che la coordinazione del propene ad un atomo di metallo è chirale, e le due chiralità sono definibili come *re* e *si*) che pone il gruppo metilico del propene stesso in *trans* rispetto alla catena crescente è favorita in quanto vengono minimizzate le interazioni steriche tra catena crescente e gruppo metilico del propene. Questo meccanismo è stato definito come il *meccanismo dell'orientazione chirale della catena crescente*. Infatti, la catena di Figura 2A assume un'orientazione chirale (-), dettata dalla chiralità del sito catalitico, ed è quest'orientazione chirale della catena a selezionare tra le due enantiofacce del propene, come illustrato in Figura 2A. Alla fine degli anni Ottanta, il meccanismo dell'orientazione chirale della catena crescente ha trovato forte supporto dall'applicazione di modelli simili ai catalizzatori metallocenici.

La struttura dello stato di transizione a più bassa energia nel caso dell'inserzione del propene in un classico metallocene contenente il ligando dimetilsilil(1-indenile)₂, ottenuta con metodi quantomeccanici, è mostrata in Figura 2B. Nonostante le notevoli differenze tra il sistema di Figura 2A e quello di Figura 2B, basti pensare alla differente geometria di coordinazione all'atomo di metallo, ottaedrica in un caso e pseudotetraedrica nell'altro, le disposizioni relative della catena in crescita e del propene sono estremamente simili.

Anche in questo caso, la coordinazione chirale dei ligandi all'atomo di metallo inducono un'orientazione chirale della catena crescente, e ancora una volta è favorita l'inserzione dell'enantiofaccia del propene che pone in gruppo metilico del propene in *trans* rispetto alla catena in crescita. Come già anticipato, i sistemi metallocenici hanno fornito un supporto modellistico alla razionalizzazione delle specie attive nel caso dei classici catalizzatori eterogenei Ziegler-Natta solo in modo indiretto, vista la differente geometria di coordinazione all'atomo di metallo. Supporto ancora maggiore è stato possibile con lo studio modellistico dei nuovi sistemi catalitici omogenei e con geometria di coordinazione all'atomo di metallo di tipo ottaedrico. Proprio in quest'ultimo periodo, lo studio dei nuovi catalizzatori

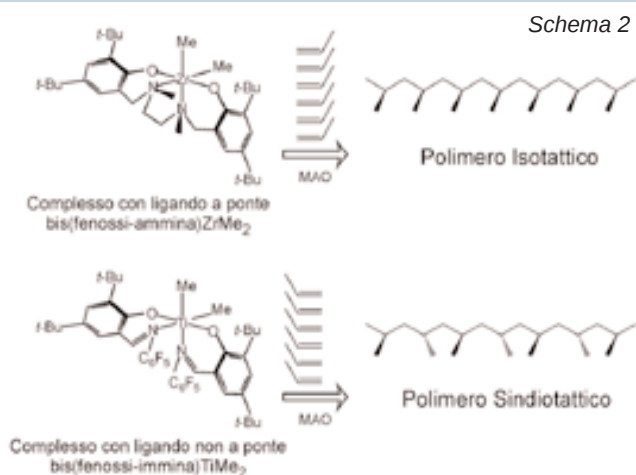


Figura 2 - Stati di transizione a bassa energia, da noi calcolati recentemente con metodi quantomeccanici, per l'inserzione del propene nel legame Mt-(catena primaria) di possibili specie attive rappresentative

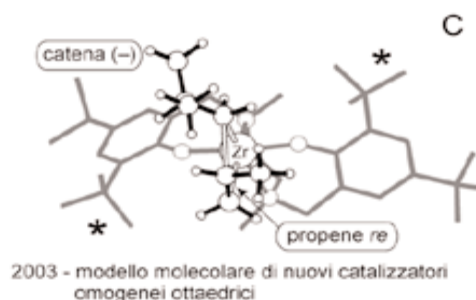
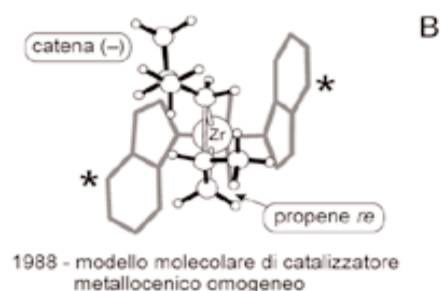
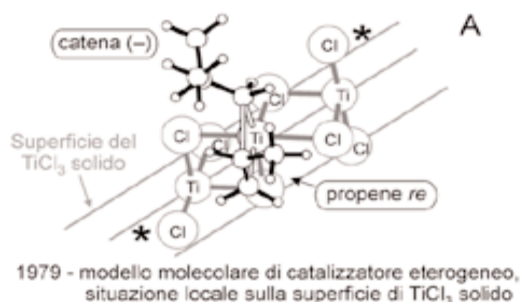
ottaedrici si è concretizzato nello stato di transizione a più bassa energia, riportato in Figura 2C. Ancora una volta, nonostante le notevoli differenze tra il sistema di Figura 2C e quelli di Figure 2A e 2B, le disposizioni relative della catena in crescita e del propene sono estremamente simili. Anche in questo caso, la coordinazione chirale dei ligandi all'atomo di metallo inducono un'orientazione chirale della catena, e ancora una volta è favorita l'inserzione dell'enantiofaccia del propene che pone in gruppo metilico del propene in *trans* rispetto alla catena in crescita. In conclusione, la similarità delle strutture riportate in Figura 2 supporta una visione unificata dei meccanismi di stereoselettività con catalizzatori basati su metalli del gruppo 4 e con geometria pseudotetraedrica o ottaedrica all'atomo di metallo.

Modelli per catalizzatori sindiospecifici

Modelli simili sono stati sviluppati agli inizi degli anni Novanta per razionalizzare l'origine della sindiospecificità con catalizzatori metallocenici. In Figura 3 è riportato lo stato di transizione a più bassa energia per l'inserzione del propene in un classico metallocene contenente il ligando isopropil(ciclopentadienil-9-fluorenil). Come nel caso dei sistemi di Figura 2, lo scheletro del ligando induce un'orientazione chirale della catena crescente, e quest'orientazione della catena seleziona l'enantiofaccia del propene che pone il gruppo metilico del propene il più lontano possibile dalla catena stessa.

La sindiospecificità del modello di Figura 3, e l'isospecificità dei modelli di Figura 2 derivano dalla simmetria del sistema catalitico, che è C_2 in Figura 2, e C_s nel modello di Figura 3. Infatti, nell'ambito del meccanismo di inserzione con migrazione della catena, che prevede che ad ogni stadio di inserzione le posizioni di coordinazione occupate da catena in crescita e monomero siano invertite, la simmetria C_2 dei sistemi di Figura 2 fa sì che in stadi successivi di inserzione sia inserita la stessa enantiofaccia del propene, generando quindi un polimero isotattico, vedi Schema 3, mentre nel caso del sistema di Figura

Modelli per Sistemi Isospecifici

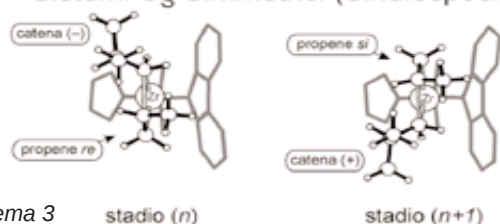


A) classico catalizzatore eterogeneo Ziegler-Natta. Situazione locale sulla superficie di $TiCl_3$ solido; B) classico metallocene con geometria di coordinazione pseudotetraedrica; C) nuovi catalizzatori omogenei con geometria di coordinazione all'atomo di metallo ottaedrica. In ogni struttura, i gruppi/atomati indicati con degli asterischi sono all'origine dell'orientazione chirale della catena in crescita

Sistemi C_2 Simmetrici (Isospecifici)

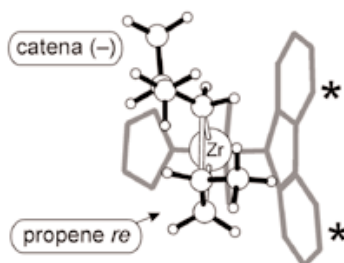


Sistemi C_s Simmetrici (Sindiospecifici)



Schema 3

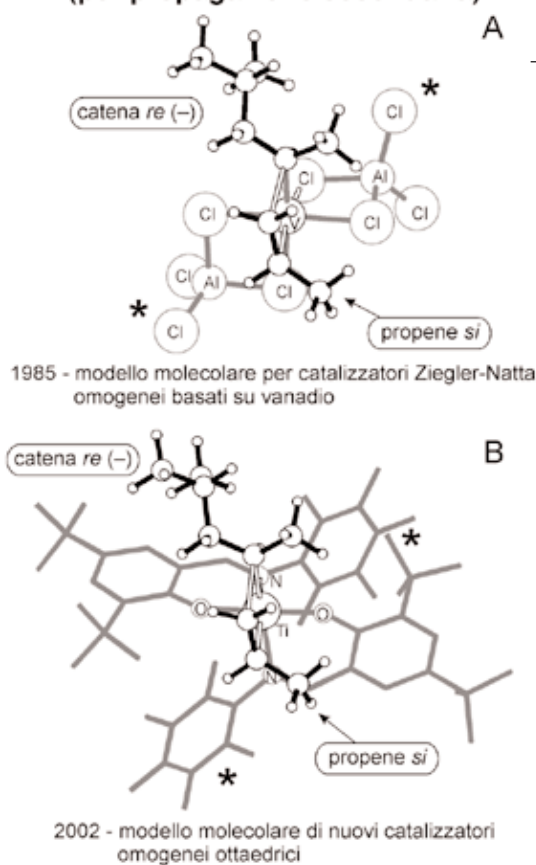
Modelli per Sistemi Sindiospecifici



1991 - modello molecolare di catalizzatore metallocenico omogeneo

Figura 3 - Stato di transizione a bassa energia, da noi calcolato recentemente con metodi quantomeccanici, per l'inserzione del propene nel legame Mt-(catena primaria) di una possibile specie attiva rappresentativa di un classico metallocene con geometria di coordinazione pseudotetraedrica

Modelli per Sistemi Sindiospecifici (per propagazione secondaria)



A) classico catalizzatore Ziegler-Natta;
B) nuovi catalizzatori omogenei con geometria di coordinazione all'atomo di metallo ottaedrica. In ogni struttura, i gruppi/atomii indicati con degli asterischi sono all'origine dell'orientazione chirale della catena in crescita

3, la simmetria C_s fa sì che in stadi successivi di inserzione siano inserite enantiofacce opposte del propene, generando quindi un polimero sindiotattico, vedi sempre Schema 3. In quest'ultima sezione, saranno brevemente illustrati i modelli sviluppati per spiegare l'origine della stereoselettività nell'inserzione secondaria (ossia un'inserzione in cui il gruppo CH del propene si lega al metallo) e sindiospecifica dei classici sistemi Ziegler-Natta basati su vanadio, e dei nuovi sistemi basati su ligandi fenossi-imminici non pontati.

Le strutture degli stati di transizione a più bassa energia per l'inserzione secondaria del propene nel legame Mt-(catena secondaria) per questi due sistemi sono riportate in Figura 4. Ancora una volta, la catena in crescita assume un'orientazione chirale. In particolare, la catena in cui l'ultima molecola di propene è stata inserita con l'enantiofaccia *re* (catena *re*) assume un'orientazione (-).

Tenendo presente che i sistemi di Figura 4 sono non stereorigidi (o stereoflessibili), ossia che non c'è un ponte a unire i due ligandi, a differenza dei sistemi di Figure 2 e 3, che sono invece stereorigidi, il sito attivo assume una configurazione che minimizza le interazioni steriche tra la catena e la parte restante del sito. In questo caso, è selezionata l'en-

Figura 4 - Stati di transizione a bassa energia, da noi calcolati recentemente con metodi quantomeccanici, per l'inserzione secondaria del propene nel legame Mt-(catena secondaria) di possibili specie attive rappresentative

tiofaccia del propene che minimizza le interazioni tra sito catalitico e gruppo metilico del propene. In entrambi i sistemi di Figura 4 questa è l'enantiofaccia *si* del propene, il che implica un concatenamento di tipo sindiospecifico. Ovviamente, nello stadio successivo verrebbe ad essere presente una catena *si* e, tenendo conto della stereoflessibilità del sistema catalitico, per motivi di simmetria sarebbe adottata una configurazione del sito catalitico che selezionerebbe l'enantiofaccia *re* del propene (in sostanza, gli stati di transizione in due stadi successivi sarebbero uno l'immagine speculare dell'altro). In questo modo, è garantita la sindiospecificità nella polimerizzazione del propene.

La catalisi di polimerizzazione stereoselettiva degli 1-alcheni, a cinquant'anni dalla loro scoperta, si rivela un settore dove sembra difficile scrivere la parola fine. Nuovi catalizzatori, e quindi nuovi materiali polimerici, sono scoperti di continuo. La comprensione che si ha di tali sistemi è talmente profonda che uno dei sogni del chimico, ossia la progettazione mirata e razionale di un catalizzatore che risulti nello specifico prodotto desiderato, sembra oramai quasi avverato. Gli argomenti di questo articolo sono trattati in maniera più ampia nei riferimenti [11, 15, 26].

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.
- [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 and 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.