

Università degli Studi di Salerno

Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”



Tesi di Dottorato di Ricerca in Chimica
XIII Ciclo - Nuova serie

Sviluppo di nuovi sistemi catalitici dei metalli
del gruppo 4 per la polimerizzazione di
monomeri olefinici e polari

TUTORE

Prof. Carmine Capacchione

Co-TUTORE

Dr. Stefano Milione

CANDIDATO

Ermanno Luciano

COORDINATORE

Prof. Gaetano Guerra

Anno Accademico 2014-2015

Sommario

INTRODUZIONE	5
I.1 Sistemi catalitici dei metalli del gruppo 4 per la polimerizzazione delle α -olefine e degli esteri ciclici	5
I.2 Obiettivo della tesi	11
I.3 Bibliografia	13
CAPITOLO 1: Complessi dei metalli del gruppo 4 con leganti <i>o</i>-sulfenilfenolo: Sintesi, Caratterizzazione e Attività	15
1.1 Introduzione	15
1.2 Risultati e discussione	21
1.2.1 Sintesi dei leganti 2-fenilsulfenilfenolo	21
1.2.2 Sintesi e Caratterizzazione dei Complessi	22
1.2.3 Polimerizzazione dell'etilene	28
1.2.4 Polimerizzazione ed oligomerizzazione del propilene	30
1.2.5 Polimerizzazione dei dieni coniugati	34
1.3 Conclusioni	36
1.4 Bibliografia	38
CAPITOLO 2: Sintesi di poliesteri alifatici promossa da complessi del gruppo 4 con leganti <i>o</i>-sulfenilfenolo	40
2.1 Introduzione	40
2.2 Risultati e discussione	47
2.2.1 Sintesi e Caratterizzazione dei Complessi alcolossido derivati	47
2.2.2 ROP del ϵ -caprolattone	52
2.2.3 ROP dei Lattidi	56
2.2.4 ROP del <i>rac</i> - β -butirrolattone (<i>rac</i> -BBL)	65
2.2.5 Sintesi dei copolimeri L-LA e ϵ -CL	71
2.2.6 Sintesi dei copolimeri <i>rac</i> - β -butirrolattone (<i>rac</i> -BBL) e <i>rac</i> -lattide (<i>rac</i> -LA)	78
2.3 Conclusioni	81
2.4 Bibliografia	83
3. CONCLUSIONI FINALI	86
4. PARTE SPERIMENTALE	89
4.1 Materiali e metodi	89

4.2 Strumentazione utilizzata per la caratterizzazione.....	89
4.3 Sintesi dei leganti e dei complessi	91
4.3.1 Sintesi del cloruro di fenilsulfenile ³	91
4.3.2 Sintesi del 2-Bromo-4,6-di- <i>ter</i> -butilfenolo	92
4.3.3 Sintesi del 2-Bromo-4,6-bis(1-fenil-1-metiletil)-fenolo.....	92
4.3.4 Sintesi del legante 4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsulfenilfenolo (^t BuOS-H) ..	93
4.3.5 Sintesi del legante 4,6-di-(1-fenil-1-metiletil)-2-fenilsulfenil-fenolo (^{Cum} OS-H).....	94
4.3.6 Sintesi del complesso bis(4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsulfenilfenos-si) Titanio dicloruro (1) (^t BuOS) ₂ TiCl ₂	95
4.3.7 Sintesi del complesso bis[(1-fenil-1-metiletil)-2-fenilsulfenil-fenossi] Titanio dicloruro (2) (^{Cum} OS) ₂ TiCl ₂	95
4.3.8 Sintesi dello Zirconio tetrabenzile ⁴	96
4.3.9 Sintesi del complesso bis(4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsulfenilfenos-si) Zirconio dibenzile (3) (^t BuOS) ₂ Zr(CH ₂ Ph) ₂	96
4.3.10 Sintesi del complesso bis[4,6-bis-(1-fenil-1-metiletil)-2-fenil- sulfenilfenossi] Zirconio dibenzile (4) (^{Cum} OS) ₂ Zr(CH ₂ Ph) ₂	97
4.3.11 Sintesi del complesso bis(4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsulfenilfe-nossi) Titanio diisopropossido (5) (^t BuOS) ₂ Ti(O ⁱ Pr) ₂	98
4.3.12 Sintesi del complesso bis(4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsulfenil-fenossi) Zirconio di- <i>ter</i> -butossido (6) (^t BuOS) ₂ Zr(O ^t Bu) ₂	98
4.3.13 Sintesi del complesso bis(4,6-di- <i>ter</i> -butil-2-fenilsul-fenilfe-nossi) Afnio di- <i>ter</i> -butossido (7) (^t BuOS) ₂ Hf(O ^t Bu) ₂	99
4.3.14 Sintesi del complesso bis[4,6-di(1-fenil-1-metiletil)-2-fenil- sulfenilfenossi] Zirconio di- <i>ter</i> -butossido (8) (^{Cum} OS) ₂ Zr(O ^t Bu) ₂	99
4.4 Procedure di polimerizzazioni.....	101
4.4.1 Polimerizzazione dell'etilene	101
4.4.2 Polimerizzazione del propilene	101
4.4.3 Polimerizzazione del propilene alla temperatura di -60°C	101
4.4.4 Polimerizzazione dei dieni coniugati	102
4.4.5 Polimerizzazione del ε-caprolattone	102
4.4.6 Polimerizzazione del L-lattide e del <i>rac</i> -lattide.....	103
4.4.7 Polimerizzazione del <i>rac</i> -β-butilrolattone.....	103
4.4.8 Polimerizzazione del L-lattide in presenza di isopropanolo	104

4.4.9 Polimerizzazione rac- β -butirrolattone in presenza di isopropanolo	104
4.4.10 Sintesi dei copolimeri ϵ -caprolattone e L-lattide	105
4.4.11 Sintesi dei copolimeri rac- β -butirrolattone e rac-lattide	106
4.5 Bibliografia	106
Abbreviazioni e Sigle	107
Appendice 1	108
Appendice 2	109
Appendice 3	110
Appendice 4	111
Appendice 5	112
Appendice 6	113
Appendice 7	114
Appendice 8	115

INTRODUZIONE

I.1 Sistemi catalitici dei metalli del gruppo 4 per la polimerizzazione delle α -olefine e degli esteri ciclici

Negli ultimi anni, la produzione mondiale di materie plastiche ha raggiunto le 299 milioni di tonnellate di cui oltre il 47% è costituito da poliolefine quali polietilene (PE), polipropilene (PP) e copolimeri etilene/ α -olefine.¹

Le poliolefine sono materiali termoplastici, sintetizzabili per polimerizzazione di materie prime a basso costo, derivanti dal petrolio o dal gas naturale, facilmente lavorabili e manipolabili, e trovano impiego in numerosi campi di applicazione. Una caratteristica fondamentale delle poliolefine è la leggerezza rispetto ad altri materiali, conseguenza diretta della loro bassa densità (0,8-0,98 g/cm³). Questi polimeri mostrano interessanti proprietà come ottima resistenza meccanica, isolamento termico ed elettrico, buona flessibilità e processabilità, inerzia chimica e resistenza alla corrosione, ed inoltre sono riciclabili ma non biodegradabili. Queste proprietà, unite alla loro versatilità, rendono le poliolefine i materiali plastici attualmente più utilizzati, trovando applicazioni in numerosi campi: dal packaging al campo dell'edilizia, dalle guaine per cavi elettrici ai contenitori per alimenti, dai giocattoli ai mobili da giardino, dalle cassette per l'agricoltura ad applicazioni mediche o elettroniche.²

Data l'universalità dei materiali plastici, essi rivestono un ruolo sempre più importante nella vita quotidiana tanto è vero che spesso si considera il periodo dalla metà del XX secolo ai giorni nostri come "*l'età della plastica*". Fin dalla scoperta della catalisi Ziegler-Natta^{3,4} nella polimerizzazione delle olefine, molta ricerca è stata fatta sia in ambito accademico che industriale per lo sviluppo di nuovi catalizzatori sempre più performanti e in grado di generare nuovi polimeri, con proprietà uniche. La reazione di polimerizzazione per inserzione catalitica di α -olefine è diventata pertanto uno dei processi catalitici più diffusi e studiati al mondo.⁵ Sebbene la maggior parte delle poliolefine disponibili commercialmente sono prodotte ancora con catalizzatori eterogenei "*multi-site*" di tipo Ziegler-Natta, basati prevalentemente su alogenuri di titanio(IV), nel 2009 circa il 25%

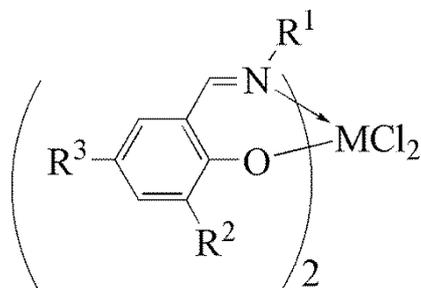
della produzione mondiale del polietilene lineare a bassa densità e il 9-10% del polipropilene ad alta densità sono stati prodotti da catalizzatori “*single-site*” omogenei.⁶ Questi catalizzatori spesso recano leganti di tipo metallocenico, ma negli ultimi anni è in aumento la produzione di poliolefine ottenute con l’impiego di catalizzatori di tipo non-metallocenico o post-metallocenico.^{7,8} Tali catalizzatori, in molti casi, mostrano maggiore attività, stereoselettività e controllo delle masse molecolari rispetto ai metalloceni del gruppo 4 permettendo la sintesi di polimeri con nuove microstrutture e quindi nuove proprietà chimico-fisiche non ottenibili con i tradizionali catalizzatori Ziegler-Natta o metallocenici.⁹

In generale, le proprietà di un sistema catalitico dipendono principalmente dalla struttura del complesso impiegato e pertanto la progettazione di leganti multidentati in grado di circondare il centro metallico in modo da ottenere complessi dalla geometria desiderata e opportuna simmetria è considerato un argomento di grande interesse sia nel modo accademico che industriale.

La famiglia dei catalizzatori post-metallocenici basata su leganti bis-(fenossidici), in cui sono presenti ulteriori eteroatomi coordinanti neutri, è tra i sistemi catalitici più interessanti nella polimerizzazione delle α -olefine. In questi catalizzatori, la presenza di un atomo donatore neutro nella struttura del legante ancillare che interagisce con l’atomo centrale influenza l’attività catalitica¹⁰ mentre la diversità di atomi disponibili come donatori consente la sintesi di un elevato numero di classi di leganti e quindi di complessi. La possibilità di variare facilmente la natura elettronica e l’ingombro sterico del centro metallico modificando la natura dell’eteroatomo o i sostituenti sull’anello fenolico consentono lo sviluppo di una vasta gamma di catalizzatori con caratteristiche differenti e peculiari.¹¹

Tra i catalizzatori post-metallocenici di maggiore successo nella polimerizzazione delle olefine, interessanti sono i complessi ottaedrici del gruppo 4 con due leganti monoanionici bidentati di tipo Fenossi-Imminici (**Figura I.1**) sviluppati contemporaneamente da Fujita e da Coates^{9,12,13} in cui il legante fenossidico reca un atomo donatore addizionale neutro *hard* come l’azoto. Questi catalizzatori conosciuti anche come “catalizzatori **FI**” mostrano proprietà quali elevata attività

nella polimerizzazione dell'etilene a temperatura ambiente¹⁴ e sono in grado di produrre polipropilene sindiotattico in condizioni di *polimerizzazione vivente*. Inoltre, essi sono attivi anche nella polimerizzazione delle α -olefine superiori e nella copolimerizzazione etilene-propilene¹².



M = Ti, Zr, Hf

R¹ = C₆H₅, C₆F₅, *n*-esile, cicloesile

R² = ^tBu, adamantile, cumile

R³ = H, -CH₃, -OCH₃

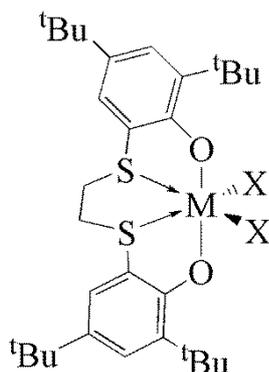
Figura I.1. Struttura generale di complessi Fenossi-Imminici.

L'intento di ottenere complessi ottaedrici del gruppo 4 facilmente sintetizzabili e dalla geometria desiderata ha portato allo sviluppo di un'ampia classe di leganti ancillari tetradentati di tipo ammino-fenolati in cui l'atomo di azoto è legato in posizione *orto* all'anello fenolico mediante un ponte metilenico. Complessi basati su leganti di tipo diammino-bisfenolati, diimmino-bisfenolati e amminoimmino-bisfenolati sono riportati in letteratura come complessi con leganti di tipo [ONNO]. Nel 2000, Kol *et al*^{15,16} hanno focalizzato la loro ricerca su questa classe di complessi in cui il legante ancillare reca eteroatomi donatori addizionali neutri *hard* come l'azoto amminico. In particolare hanno riportato un complesso ottaedrico di zirconio attivo nella polimerizzazione isospecifica dell'1-esene a temperatura ambiente. In questo caso è stato evidenziato come la reazione assume le caratteristiche di una "*polimerizzazione vivente*" quando i sostituenti nelle posizioni *orto* rispetto agli ossigeni fenossidici sono particolarmente ingombranti.

I complessi del gruppo 4 con leganti di tipo [ONNO] mostrano, nella polimerizzazione delle α -olefine, da un lato un buon grado di stereocontrollo dovuto alla rigidità del legante, dall'altro una scarsa attività dovuta alla forte coordinazione

degli atomi di azoto al centro metallico, che riduce la capacità di attivazione dell'olefina.^{16,17}

Per questo motivo, nel 2003, Okuda *et al*, seguito da altri gruppi di ricerca,¹⁸ hanno riportato complessi ottaedrici del gruppo 4 con leganti tetradentanti dianionici di tipo-[OSSO] (**Figura I.2**), in cui l'eteroatomo è un donatore *soft* come l'atomo di zolfo.



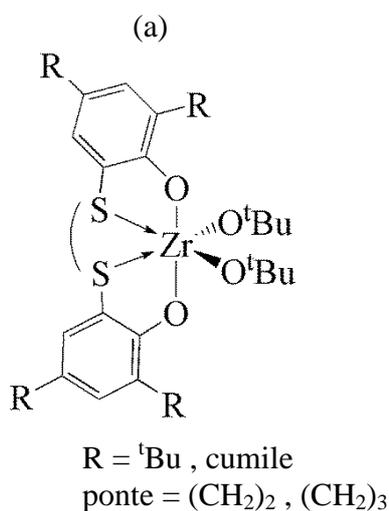
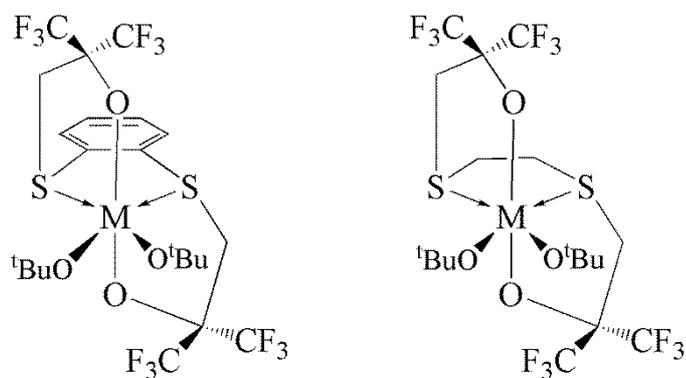
$\text{MX}_2 = \text{TiCl}_2$ (a), $\text{Ti}(\text{OiPr})_2$ (b), $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (c), $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (d).

Figura I.2. Complessi del gruppo 4 con legante di tipo-[OSSO] riportati da Okuda.

Questa classe di complessi ha mostrato proprietà interessanti nella polimerizzazione delle olefine e dei dieni coniugati. Anche per questo sistema catalitico, variando l'ingombro sterico dei gruppi sostituenti nella posizione in *orto* all'ossigeno fenossidico, è possibile ottenere *polimerizzazione vivente* dei monomeri stirenici, del butadiene e del 4-metil-1,3-pentadiene.¹⁹

Dopo essere stati ampiamente studiati nella catalisi di poliinserzione delle olefine, negli ultimi anni i complessi dei metalli del gruppo 4 hanno attirato sempre più attenzione anche come iniziatori nella polimerizzazione per apertura di anello (ROP) di esteri ciclici (lattide, ϵ -caprolattone, butirrolattone, etc.) grazie alla ricca chimica di coordinazione, la facilità di sintesi, la tolleranza alle impurezze e la scarsa tossicità. Proprio quest'ultima caratteristica li rende potenzialmente interessanti nella sintesi di polimeri per applicazioni in campo biomedico o come imballaggi per alimenti, mentre la facilità di sintesi e il loro basso costo li rendono attraenti a livello industriale. Tra i complessi del gruppo 4 più attivi nella ROP degli esteri ciclici si collocano i complessi contenenti leganti tetradentati di tipo ditiodiolato riportati da Kol²⁰ (**Figura I.3.a**), capaci di

promuovere la polimerizzazione stereoselettiva dei lattidi. Okuda²¹ (**Figura I.3.b**) ha invece esplorato complessi con leganti tetradentati di tipo [OSSO] anch'essi in grado di polimerizzare in maniera controllata *rac*-lattide e L-lattide.



(b)

Figura I.3. Complessi del gruppo 4 con leganti di tipo-[OSSO] attivi nella ROP studiati da Kol (a) e Okuda (b).

Ulteriori studi effettuati sull'attività catalitica di questi complessi, hanno mostrato che la polimerizzazione del *meso* lattide è fortemente influenzata dalla natura del ponte tra gli atomi di zolfo. Infatti, si è osservato che all'aumentare della lunghezza del ponte tra gli atomi di zolfo aumenta la flussionalità in soluzione e l'attività catalitica del complesso. Inoltre, a parità di condizioni sperimentali, i complessi in cui esiste un legame diretto zolfo-arile sono risultati essere più attivi degli analoghi in cui è presente un ponte metilenico tra l'atomo

di zolfo e l'anello fenolico. I complessi più flessibili che presentano un ponte propilenico tra i due atomi di zolfo sono risultati più attivi degli analoghi più rigidi in cui il ponte è costituito da un gruppo etile o da un cicloesile.²²

Più recentemente sono stati anche studiati complessi del gruppo 4 recanti leganti tetradentati di tipo immino tioetere bis(fenolati) [ONSO].²³ Anche questi complessi mostrano un comportamento, nella polimerizzazione del lattide, che è fortemente influenzato dalla flussionalità dei complessi. In particolare, variando l'ingombro sterico dei leganti, si passa da complessi rigidi a flussionali mentre la microstruttura dei polimeri passa da prevalentemente isotattica ($P_r=0,33$) a prevalentemente eterotattica ($P_r=0,72$) (Figura I.4).

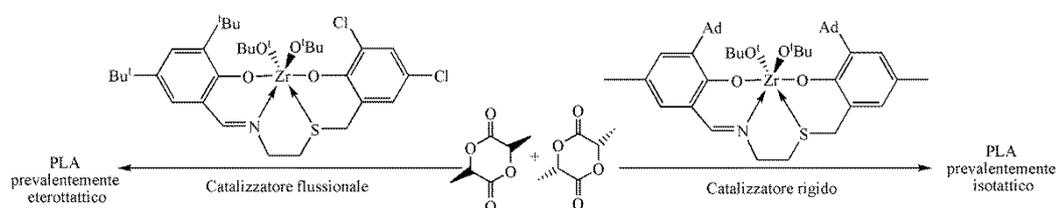


Figura I.4. Complessi con leganti di tipo immino –tioetere-bis(fenolati) (ONSO).

I risultati riportati in letteratura hanno mostrato che l'attività catalitica dei complessi con leganti di tipo [OSSO] è fortemente dipendente dalla struttura del legante; in particolare, nella polimerizzazione dei lattidi, all'aumentare della lunghezza del ponte tra gli atomi di zolfo si ha un aumento della flussionalità del complesso e un aumento dell'attività catalitica. Inoltre nei complessi in cui esiste un legame diretto zolfo-fenolo l'attività catalitica è un ordine di grandezza superiore a complessi analoghi in cui è presente un ponte metilenico tra l'atomo di zolfo e l'anello fenolico. In questo scenario, la completa rimozione del ponte tra gli atomi di zolfo e l'introduzione di un gruppo fenile, porterebbe a sviluppare complessi ancora più flussionali con leganti bidentati monoanionici di tipo *orto*-sulfenilfenolo di tipo [OS] in cui l'atomo di zolfo è legato direttamente all'anello fenolico, lasciando inalterate le caratteristiche, dal punto di vista elettronico, del centro metallico. Nella polimerizzazione delle α -olefine, invece, i complessi flussionali fanno parte di una classe interessante di catalizzatori, che variando la conformazione del centro catalitico durante la crescita del polimero

porta alla formazione di polimeri con microstrutture a stereoblocchi dipendenti dalla simmetria del complesso durante la crescita del polimero.

Complessi del gruppo 4 basati su questi leganti di tipo [OS] e il loro comportamento come catalizzatori nella polimerizzazione delle olefine e degli esteri ciclici sono stati l'oggetto di studio di questo lavoro di tesi.

I.2 Obiettivo della tesi

In questo lavoro di tesi, sono stati sintetizzati otto nuovi complessi del gruppo 4 con leganti bidentati monoanionici di tipo *orto*-sulfenilfenolo [OS] al fine di valutarne l'attività catalitica nella polimerizzazione delle α -olefine e nella ROP del ϵ -caprolattone, dei lattidi (rac-lattide e L-lattide), del rac- β -butirolattone e dei loro copolimeri.

I leganti studiati sono il 4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenolo (^tBuOS-H) e il 4,6-di-(1-fenil-1-metiletil)-2-fenilsulfenilfenolo (^{Cum}OS-H) (**Figura I.5**), utilizzati nella sintesi dei complessi del gruppo 4 mostrati in **Figura I.6**.

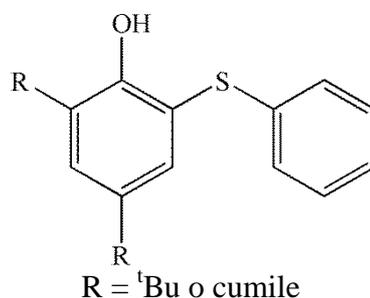


Figura I.5. Leganti bidentati *orto*-sulfenilfenolo di tipo [OS].

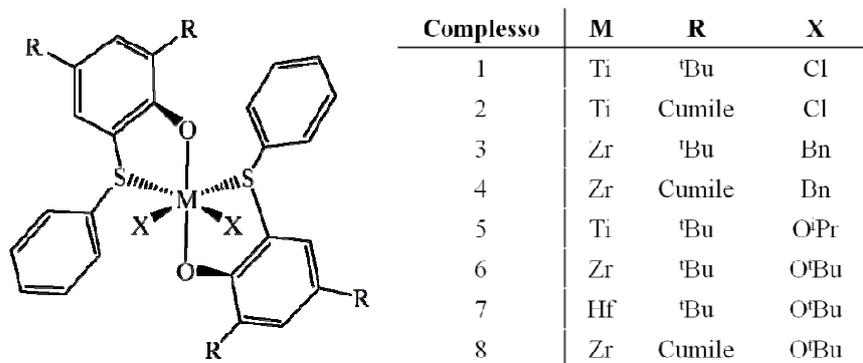


Figura I.6. Complessi del gruppo 4 con leganti tipo [OS].

La scelta di studiare complessi del gruppo 4 deriva dal fatto che essi risultano i più esplorati nella polimerizzazione delle α -olefine per la loro ricca chimica di coordinazione, facilità di sintesi e scarsa tossicità.

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di avere complessi con maggiore flussionalità rispetto ai complessi tetradentati [OSSO] nell'intento di migliorare l'attività catalitica nella ROP degli esteri ciclici. Per questo motivo sono stati sintetizzati leganti bidentati di tipo [OS] (*Figura 1.5*) in cui è stato rimosso il ponte tra gli atomi di zolfo e l'atomo di zolfo è legato direttamente all'anello aromatico. L'effetto della rimozione del ponte tra gli atomi di zolfo è stato studiato anche nella polimerizzazione delle α olefine e dei dieni coniugati.

I.3 Bibliografia

- 1) Plastic Europe (2015), *Plastics- The facts 2014/2015*; <http://www.plasticseurope.org>
- 2) (a) Peacock A.J., Ed. *Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications*. Marcel Dekker, New York, **2000**; (b) Vasile, C., Ed. *Handbook of Polyolefins*, 2nd ed.; Marcel Dekker-New York, **2000**.
- 3) (a) K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zoel, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 424; (b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- 4) (a) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143; (b) G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- 5) (a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. M_lhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143; (b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson and D. F.Wass, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 428; (c) V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283; (d) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169; (e) D.Takeuchi, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 311; (f) H. G.Alt, A. ; Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205; (g) Q. Jinliang, G. Meifang, W.Liangshi, L. Dongbing, Z.Xiaofan, Y. Lunqiang, S. Wenbo, L. Yiqun, *Polym. Chem*, **2011**, 2, 1611.
- 6) A. H. Tullo, *Chem. Eng. News* **2010**, 88 (42), 10.
- 7) M.C. Baier, M.A Zuideveld and Mecking S.,*Angew. Chem. Int. Ed* **2014** ,53 9722.
- 8) H.Makio and T. Fujita, *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts*, **2008**, 157.
- 9) T. Matsugi and T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1264.
- 10) T. Miyatake, K. Mizunuma, and M. Kakugo, *Makromol.Chem. Rapid. Commun.*, **1989**, 10, 203.
- 11) V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.
- 12) H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2363.
- 13) (a) J. Tian and G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3626; (b) J. Tian, P. D. Hustad and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5134; (c) P. D. Hustad, J. Tian and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3614.

- 14) H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 477.
- 15) E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10706;
- 16) (a) S. Segal, I. Goldberg, M. Kol, *Organometallics*, **2005**, 24, 200; (b) A. Cohen, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *Organometallics*, **2009**, 28, 1391.
- 17) (a) A. Yeori, I. Goldberg, M. Shuter, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13062; (b) S. Gendler, A. L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2144; A. Cohen, A. Yeori, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *Chem Comm*, **2008**, 2149;
- 18) (a) C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T. P. Spaniol and J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4964; (b) Cohen, A. Yeori, I. Goldberg and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8114; (c) Ishii, T. Toda, N. Nakata and T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 13566.
- 19) A. Proto, A. Avagliano, D. Saviello, R. Ricciardi, C. Capacchione, *Macromolecules*, 2010, 43, 5919.
- 20) E. Sergeeva, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3799
- 21) J-C Buffet, A.N. Martin, M. Kol, J. Okuda, *Polymer Chemistry*, **2011**, 2, 2378
- 22) J.C. Buffet, J. Okuda, *Chem Comm.*, **2011**, 47, 4796.
- 23) A. Stopper, J. Okuda, M. Kol, *Macromolecules*, **2012**, 45, 698.

CAPITOLO 1

Complessi dei metalli del gruppo 4 con leganti *o*-sulfenilfenolo: Sintesi, Caratterizzazione e Attività

1.1 Introduzione

La maggior parte delle poliolefine disponibili commercialmente sono prodotte con catalizzatori eterogenei di tipo Ziegler-Natta o con catalizzatori di tipo metallocenico.¹ Negli ultimi anni, lo sviluppo di catalizzatori di polimerizzazione altamente stereoselettivi e che consentano un buon controllo delle masse molecolari è un tema di grande interesse sia in ambito accademico che industriale. In particolare, c'è stato un crescente interesse nei confronti di catalizzatori "single-site" basati sui metalli del gruppo 4 recanti leganti di tipo non-metallocenico, i cosiddetti catalizzatori "post-metallocenici". In molti casi, questi catalizzatori dimostrano di essere superiori per stereoselettività e controllo dei pesi molecolari ai sistemi metallocenici del gruppo 4 permettendo la sintesi di polimeri con nuove microstrutture e quindi nuove proprietà fisiche.^{2,3}

Un'importante famiglia di catalizzatori post-metallocenici si basa su leganti bis(fenossidici) in cui sono presenti ulteriori eteroatomi coordinanti neutri in grado di stabilizzare il centro metallico.

Tra i post-metalloceni di maggiore successo, sono particolarmente interessanti i complessi ottaedrici del gruppo 4 recanti due leganti monoanionici bidentati del tipo Fenossi-Immino sviluppati contemporaneamente da Fujita e da Coates^{4,5} in cui il legante fenossidico reca un atomo donatore addizionale neutro *hard* come l'azoto.

Questi catalizzatori, conosciuti anche come "catalizzatori **FI**" dalla pronuncia giapponese del legante "Fenokishi-**I**min Haiishi", sono stati ampiamente studiati da Fujita sia nella polimerizzazione dell'etilene e del propilene, sia nella copolimerizzazione etilene-propilene.⁶

Per questa classe di catalizzatori, l'attività catalitica e il controllo delle masse molecolari dei polimeri sono fortemente influenzate dalla natura dei sostituenti presenti sull'anello fenossidico e sul gruppo immino.

Il complesso di zirconio, riportato in **Figura 1.1**, in presenza di metilalluminossano (MAO), è uno dei catalizzatori più attivi nella polimerizzazione dell'etilene a temperatura ambiente ($4,3 \cdot 10^9$ g di polimero·mol (Zr)⁻¹·h⁻¹). La sostituzione del metile in *para* all'anello fenossidico con un gruppo metossilico aumenta la stabilità termica raddoppiandone quasi l'attività catalitica alla temperatura di 75°C ($7,2 \cdot 10^9$ g di polimero·mol (Zr)⁻¹·h⁻¹).⁷

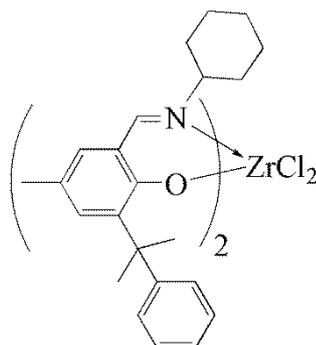


Figura 1.1. Complesso FI attivo nella polimerizzazione dell'etilene a temperatura ambiente.

Catalizzatori **FI** con caratteristiche di “*polimerizzazione vivente*” o “*living*” sono stati sviluppati indipendentemente da Fujita⁸ e da Coates⁵ introducendo sostituenti fluoruro in posizione *orto* sull’N-arile del gruppo immino. (**Figura 1.2**) Questi complessi mostrano proprietà peculiari, non riscontrate precedentemente, come ad esempio sono in grado di produrre polietilene ad alte masse molecolari e polipropilene sindiotattico sotto condizioni di *polimerizzazione vivente* a temperatura ambiente. Inoltre, tali catalizzatori sono attivi anche nella polimerizzazione delle α -olefine superiori e nella copolimerizzazione etilene-propilene⁶.

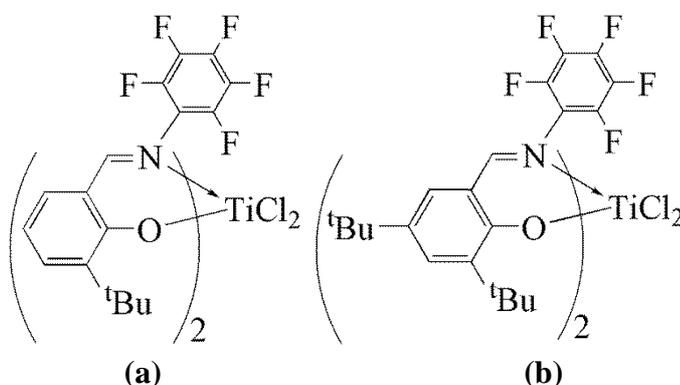


Figura 1.2 Complessi FI N-fluoroaril derivati studiati da (a) Fujita e (b) da Coates.

Una caratteristica interessante della maggior parte dei complessi **FI** è che, pur avendo una geometria a simmetria C_2 con i sostituenti *cis-X/cis-N/trans-O*, producono polipropilene sindiotattico mediante un meccanismo di polimerizzazione con controllo di tipo Chain-End e con una regiochimica di inserzione 2,1.

Un'altra classe di catalizzatori ampiamente studiati, che mostra un buon grado di stereocontrollo nella polimerizzazione delle α -olefine, è stata riportata nel 2000 da Kol *et al*⁹ e si basa su complessi del gruppo 4 con leganti tetradentati diammino-bisfenolati, riportati in letteratura come leganti di tipo-[ONNO].

I complessi del gruppo 4 con leganti di tipo [ONNO] mostrano una geometria ottaedrica a simmetria C_2 con i sostituenti *cis-X/cis-N/trans-O* e una struttura stereochimica rigida a causa della presenza del legante tetradentato. Tali complessi in presenza di gruppi sostituenti ingombrati, quali *ter*-butilici, nelle posizioni *orto* dell'anello fenossidico, producono polimeri altamente isotattici in condizioni di *polimerizzazione vivente*. Analoghi complessi con gruppi funzionali meno ingombrati stericamente non mostrano nè stereoselettività nè caratteristiche di “*polimerizzazione vivente*”.^{9a}

Generalmente i complessi del gruppo 4 con leganti di tipo [ONNO] mostrano un buon grado di stereocontrollo nella polimerizzazione delle α -olefine, ma una scarsa attività catalitica a causa della forte coordinazione tra gli atomi donatori neutri di tipo *hard* come l'azoto e il centro metallico.

In questa classe di complessi, il complesso ottaedrico di zirconio, riportato in **Figura 1.3.a**, risulta essere attivo, a temperatura ambiente, nella “*polimerizzazione vivente*” e isospecifica dell'1-esene anche se con una bassa attività, mentre il complesso di titanio (**Figura 1.3.b**) riportato da Kol¹⁰ nel 2010 possiede alta attività nella polimerizzazione del propilene e dell'1-esene e produce polimeri isotattici ad alto peso molecolare in condizioni di “*polimerizzazione vivente*”.

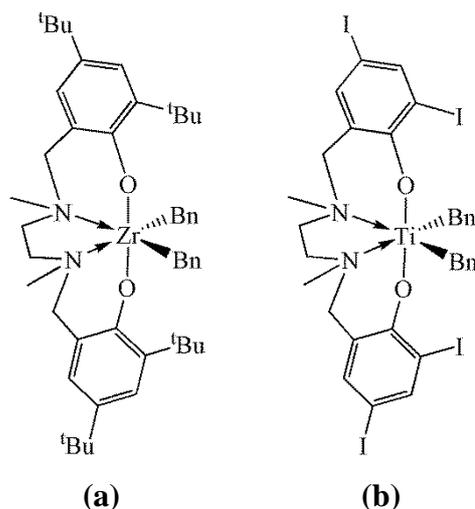


Figura 1.3 Complessi con leganti tipo [ONNO] di zirconio (a) e titanio (b).

Complessi ottaedrici dei metalli del gruppo 4 con leganti tetradentanti dianionici di tipo-[OSSO], sono stati riportati nel 2003 da Okuda¹¹ Tali complessi presentano atomi *soft* come lo zolfo quali donatori neutri. La presenza di un atomo *soft* che interagisce debolmente con il centro metallico consente di modulare opportunamente l'acidità di Lewis portando ad un incremento dell'attività catalitica.

In **Figura 1.4**, è riportato il complesso di titanio (IV) con legante tipo-[OSSO] che nella coordinazione al metallo forma 2 anelli metallaciclici a 5 termini.

Tale complesso presenta una geometria *cis-X/cis-S/trans-O* a simmetria C_2 con l'atomo di titanio coordinato ottaedricamente e una stabilità conformazionale dovuta all'ingombro sterico in posizione *orto* all'anello fenossidico.

A causa di queste caratteristiche, il complesso, attivato con MAO, mostra peculiari proprietà catalitiche; infatti, risulta molto attivo nella polimerizzazione isospecifica dello stirene con una distribuzione delle masse molecolari molto strette.¹¹ Inoltre è in grado di produrre polietilene ramificato con vari gradi di ramificazione.^{12a} Inoltre, variando l'ingombro sterico dei gruppi in *orto* all'ossigeno fenossidico, è possibile ottenere la *polimerizzazione vivente* dei monomeri stirenici, del butadiene e del 4-metil-1,3-pentadiene.¹³

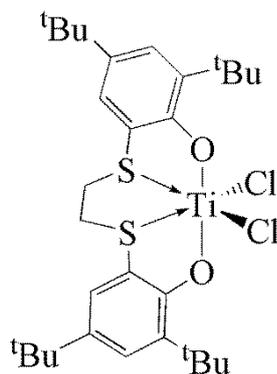


Figura 1.4. Complesso di titanio (IV) con legante tipo-[OSSO].

Più recentemente, la famiglia dei complessi con leganti [OSSO] è stata ampliata da Kol ed Ishii¹⁴, i quali hanno riportato complessi con leganti tipo [OSSO] in cui è presente un gruppo metilenico tra lo zolfo e l'anello fenossidico formando quindi un metallaciclo a 6 termini (**Figura 1.5**).

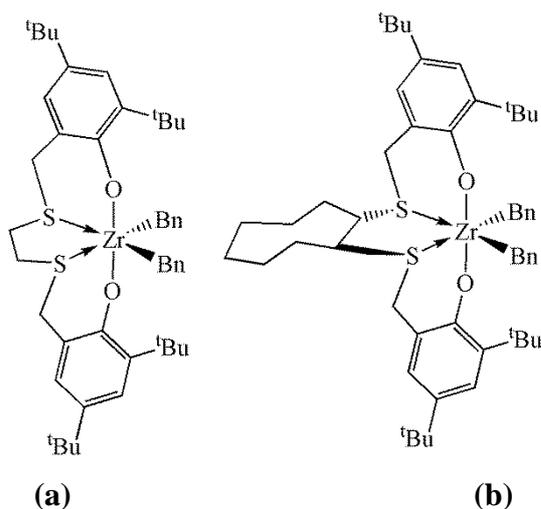


Figura 1.5. Complessi con leganti [OSSO] studiati da Kol (a) e da Ishii (b).

Il complesso di Kol, con un ponte etilenico tra gli atomi di zolfo, riportato in **Figura 1.5.a**, opportunamente attivato, nella polimerizzazione del 1-esene produce un polimero atattico a causa della sua elevata flussionalità. Nelle stesse condizioni di polimerizzazione, il complesso riportato da Ishii, che presenta un ponte rigido tra gli anelli fenossidici quale trans-1,2-ditiocicloottano, porta invece alla formazione di un polimero altamente isotattico. Entrambi i complessi sono attivi nella *polimerizzazione vivente* delle α -olefine.

Nonostante i buoni risultati ottenuti con i complessi con leganti di tipo [OSSO], gli analoghi dei catalizzatori **FI** con leganti di tipo [OS] sono stati poco studiati. In letteratura sono riportati solo pochi complessi del gruppo 4 recanti due leganti bidentati monoanionici di tipo [OS] (**Figura 1.6**) in cui è presente un gruppo metilene tra lo zolfo e l'anello aromatico.¹⁵

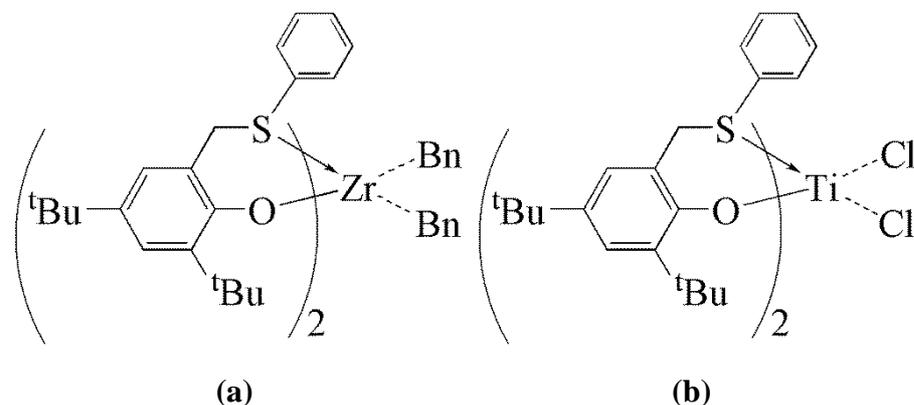


Figura 1.6. Complessi con leganti [OS] riportati da Okuda (a) e da Lamberti (b)

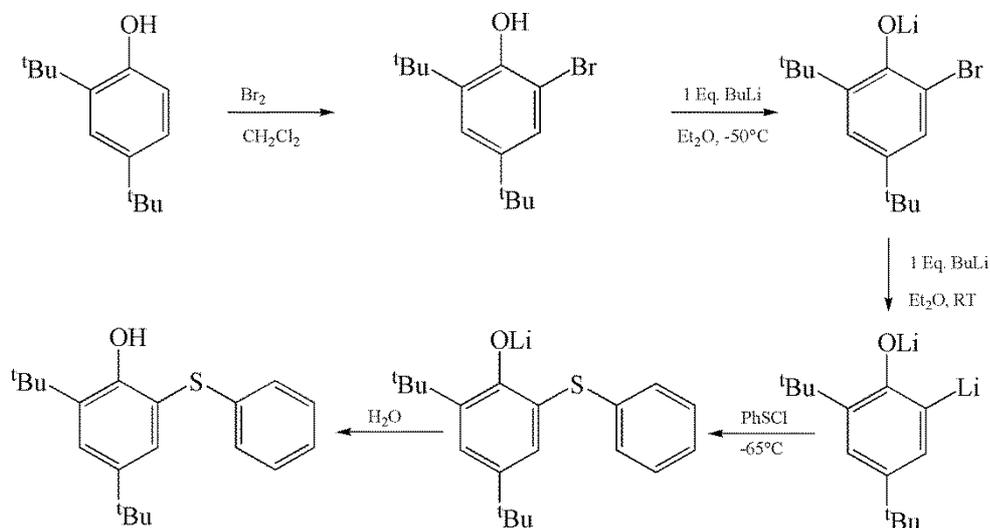
I complessi di Okuda (**Figura 1.6.a**) sono stati utilizzati nella polimerizzazione del 1-esene e il solo complesso di zirconio è attivo con formazione di prodotti oligomerici. Il complesso riportato da Lamberti (**Figura 1.6.b**) è termicamente stabile, flussionale e polimerizza sia l'etilene che il propilene con moderata attività ed alte masse molecolari. Nella polimerizzazione del propilene, il prodotto di reazione è una miscela di polimeri. Per estrazione con esano del polipropilene prodotto da tali complessi si separano due frazioni. La frazione solubile risulta essere arricchita sindiotatticamente e regio-irregolare (12%) mentre l'altra insolubile è prevalentemente isotattica con una piccola frazione di regio-inversioni. La presenza di macromolecole con differente microstruttura fa ipotizzare la formazione in situ di differenti specie catalitiche.

In questa parte del dottorato ci proponiamo di studiare una nuova famiglia di complessi del gruppo 4 con leganti bidentati di tipo [OS] in cui l'atomo di zolfo è legato direttamente all'anello fenossidico. In particolare, tali complessi sono stati sintetizzati e caratterizzati e successivamente studiati nella polimerizzazione delle α -olefine.

1.2 Risultati e discussione

1.2.1 Sintesi dei leganti 2-fenilsulfenilfenolo

Il legante 4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenolo (${}^t\text{BuOS-H}$) è stato sintetizzato seguendo la procedura riportata in letteratura.¹⁶ Il fenilsulfenile cloruro, alla temperatura di $-65\text{ }^\circ\text{C}$ in solvente etereo, reagisce con il derivato di litio dell'appropriato fenolo. In particolare, il 2-bromo-4,6-di-*ter*butilfenolo viene fatto reagire con due equivalenti di butil-litio per ottenere la formazione dell'aril-litio, mediante reazione di scambio litio-alogeno. Successivamente si ottiene un sale di litio del composto desiderato mediante una reazione di *accoppiamento* tra l'aril-litio e il fenil-sulfenil cloruro, alla temperatura di -65°C per 18 ore. Dopo idrolisi ed estrazione con diclorometano, il prodotto desiderato viene purificato mediante colonna cromatografica o ricristallizzazione da esano ed è isolato con buone rese (50-80%). Nello **schema 1.2.1**, è riportata la via sintetica seguita per ottenere il legante ${}^t\text{BuOS-H}$.



Schema 1.2.1: Schema sintetico legante 4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenolo.

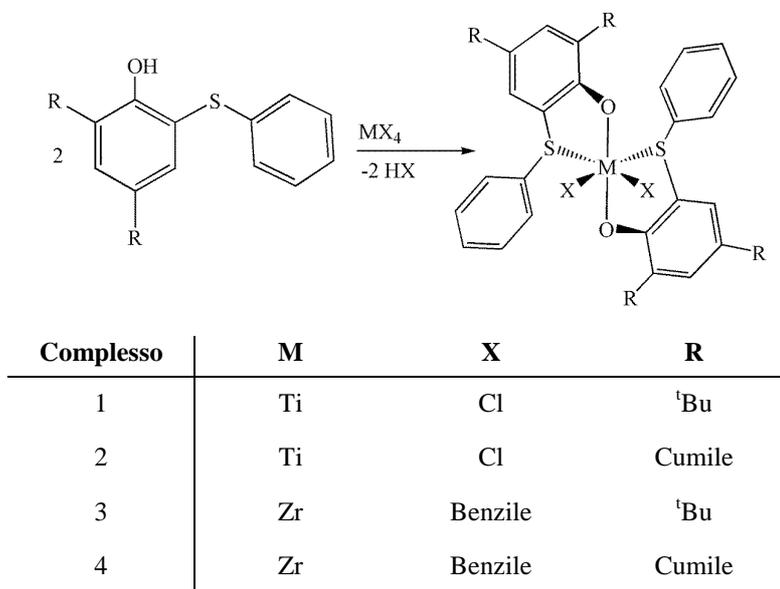
Il legante 4,6-bis(1-fenil-1-metiletil)-2-fenilsulfenilfenolo (${}^{\text{Cum}}\text{OS-H}$) è stato, invece, sintetizzato apportando delle modifiche alla procedura sopra riportata. In particolare, il solvente di reazione è stato sostituito con il più coordinante THF

poiché il sale di litio del 2-bromo-4,6-bis(1-fenil-1-metiletil)-fenolo risulta essere insolubile in etere etilico impedendo la formazione del corrispettivo litio-arile e la successiva reazione di *accoppiamento*.

1.2.2 Sintesi e Caratterizzazione dei Complessi

Due equivalenti del legante ^t-BuOS-H o del legante CumOS-H vengono fatti reagire con TiCl₄ o con Zr(CH₂Ph)₄, portando alla formazione dei complessi **1-4** con buone rese (74-82%) (**Schema 1.2.2**). La reazione avviene in toluene, sotto agitazione magnetica, per 3 ore alla temperatura di -78 °C. Dopo altre 3 ore di reazione a temperatura ambiente si effettua la rimozione del solvente per evaporazione a pressione ridotta e successivamente la ricristallizzazione dei complessi a -20 °C.

I complessi **1** e **2** di titanio sono stati ottenuti come solidi rossi per ricristallizzazione a -20 °C dalla miscela di solventi toluene-pentano, mentre i complessi **3** e **4** di zirconio sono stati isolati come solidi gialli per ricristallizzazione dal solo pentano a -20 °C. Inoltre, i complessi **3** e **4** risultano essere fotosensibili.



Schema 1.2.2. Schema sintetico dei complessi **1-4**.

Tutti i complessi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (¹H e ¹³C NMR).

L'analisi dello spettro ^1H NMR del complesso **1** (**Figura 1.2.1**) mostra un unico set di segnali riconducibili ai leganti coordinati al centro metallico. In particolare sono presenti: due singoletti a $\delta = 1,26$ ppm e a $1,33$ ppm attribuibili rispettivamente ai protoni dei gruppi *ter*-butilici in *para* ed in *orto* all'anello fenossidico, due doppietti a $\delta = 7,22$ ppm ed a $7,43$ ppm attribuibili ai protoni in posizione *meta* dell'anello fenolico, mentre il segnale a $\delta = 6,98$ ppm che integra per 2 protoni e il segnale a $\delta = 7,27$ ppm che integra per 3 protoni sono da attribuire ai protoni dell'anello sulfenilico. ($-\text{SC}_6\text{H}_5$).

L'individuazione nello spettro di un unico set di segnali suggerisce la presenza di un complesso con alta simmetria, mentre lo *shift* a campi più bassi dei protoni dell'anello sulfenilico rispetto al legante libero indica una probabile coordinazione dell'atomo di zolfo al centro metallico.

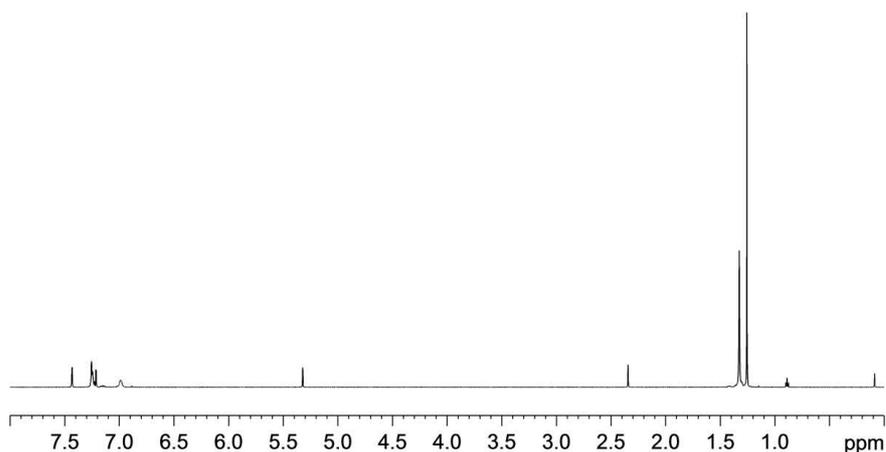


Figura 1.2.1. ^1H -NMR del complesso **1** ($^{t\text{-Bu}}\text{OS}$) $_2\text{TiCl}_2$ in CD_2Cl_2 al 600 MHz.

Analoghe considerazioni possono essere fatte sul complesso **2** dove la presenza di un ulteriore anello aromatico nei sostituenti *cumili* in *orto* e in *para* al fenolo rendono la zona dei protoni aromatici tra $\delta = 7,0 - 7,3$ ppm molto complessa.

Anche l'analisi dello spettro ^1H -NMR del complesso **3** (**Figura 1.2.2**) mostra la presenza di un unico set di segnali riconducibili per i due leganti coordinati al centro metallico: due singoletti a $\delta = 1,23$ ppm e a $1,44$ ppm attribuibili ai protoni del gruppo *ter*-butile in *para* e in *orto* all'anello fenossidico, un singoletto a $\delta = 1,76$ ppm attribuibile ai protoni metilenici del gruppo benzilico legato al centro metallico, un doppietto a $\delta = 6,62$ ppm attribuibile ai protoni in *orto* sull'anello sulfenilico, due doppietti a $\delta = 6,86$ ppm e $7,34$ ppm attribuibili ai

protoni in *meta* sull'anello fenossidico e multipletti a $\delta = 6,80$ ppm, 6,93 ppm e a 7,06 ppm attribuibili ai restanti protoni aromatici.

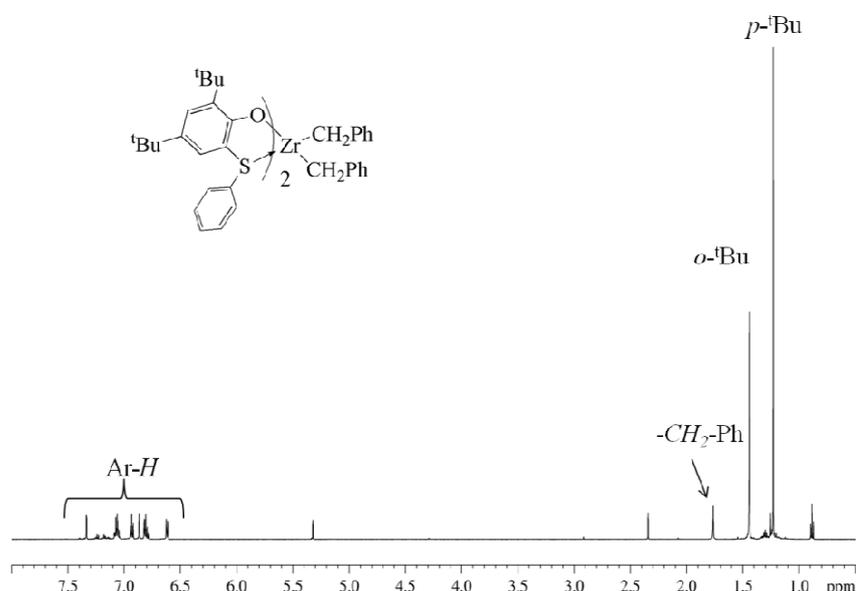
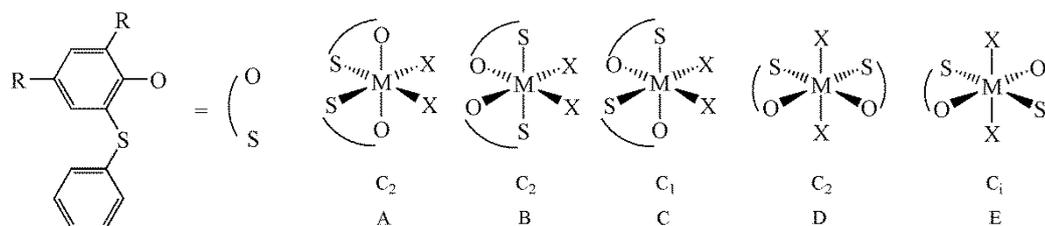


Figura 1.2.2. $^1\text{H-NMR}$ del complesso **3** (${}^{t\text{-Bu}}\text{OS}$) $_2\text{ZrBn}_2$ in CD_2Cl_2 al 600 MHz.

Tali complessi sono stati analizzati anche mediante risonanza magnetica bidimensionale $^1\text{H-}^1\text{H}$ NOESY, grazie alla quale è possibile ricavare le interazioni spaziali presenti tra gli atomi del composto. Dall'analisi dell'esperimento $^1\text{H-}^1\text{H}$ NOESY (**Appendice 1 e 2**) effettuato sul complesso **3** si evincono picchi di correlazione tra i protoni metilenici del gruppo benzilico sia con i protoni in *orto* all'anello sulfenilico che con i protoni del *ter*-butile in *orto* all'anello fenossidico. Ciò conferma una vicinanza spaziale dell'atomo di zolfo al centro metallico e quindi la sua coordinazione allo zirconio.

In generale, per complessi ottaedrici con formula generale $(\text{OS})_2\text{MX}_2$ con due leganti monoanionici bidentati asimmetrici e due leganti monodentati anionici simmetrici, sono possibili cinque differenti stereoisomeri **A-E** a diversa simmetria, come da **schema 1.2.3**, dove per "OS" si intende il legante bidentato 2-fenilsulfenil-fenossidico *orto*-sostituito [${}^{t\text{-Bu}}\text{OS}$] $^-$ o [${}^{\text{Cum}}\text{OS}$] $^-$, M è il centro metallico (Ti o Zr) e X è il rispettivo legante monodentato.



Schema 1.2.3. Possibili stereoisomeri di complessi ottaedrici di formula generale $(OS)_2MX_2$.

Gli stereoisomeri **A-C** sono chirali e prevedono i leganti monodentati X in una relazione *cis* mentre gli stereoisomeri **D** e **E** prevedono una relazione *trans*.

La spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ a temperatura variabile è uno strumento utile per stabilire il numero e la geometria degli stereoisomeri presenti in soluzione.

Per i complessi di titanio **1** e **2** le uniche informazioni utili possono essere ricavate dai segnali dei sostituenti sull'anello fenossidico ovvero dal gruppo *ter*-butile o dai metili del gruppo cumile.

Dal confronto degli spettri $^1\text{H-NMR}$ del complesso **1** (**figura 1.2.4**), alla temperatura di 30 e $-80\text{ }^\circ\text{C}$, si osserva che i segnali attribuibili ai protoni del gruppo *ter*-butile passano da due a quattro in rapporto molare 1:1, suggerendo la presenza in soluzione di un solo isomero asimmetrico stabile o l'interconversione di due isomeri.

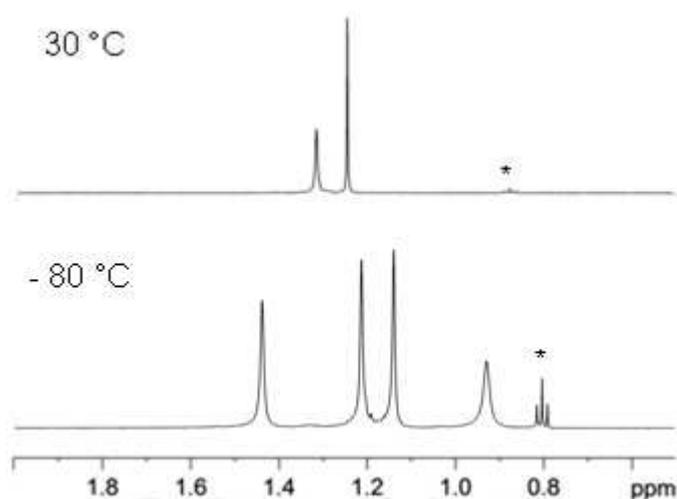


Figura 1.2.4: Spettro $^1\text{H-NMR}$ nella regione alifatica del complesso **1** alla temperatura di $30\text{ }^\circ\text{C}$ e $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Maggiori informazioni sui possibili stereoisomeri presenti in soluzione possono essere ricavate dall'analisi spettroscopica a bassa temperatura del complesso **3**

poiché la presenza dei protoni metilenici del gruppo benzili legati direttamente al centro metallico possono essere utili a discriminare tra i possibili stereoisomeri con diversa simmetria.

Dalla analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **3** alla temperatura di $-80\text{ }^\circ\text{C}$ e $20\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 1.2.5**), si osserva che i segnali attribuibili ai protoni del gruppo *ter*-butile passano da due a quattro ma in un rapporto molare 1:3 indicando la presenza di due isomeri distinti.

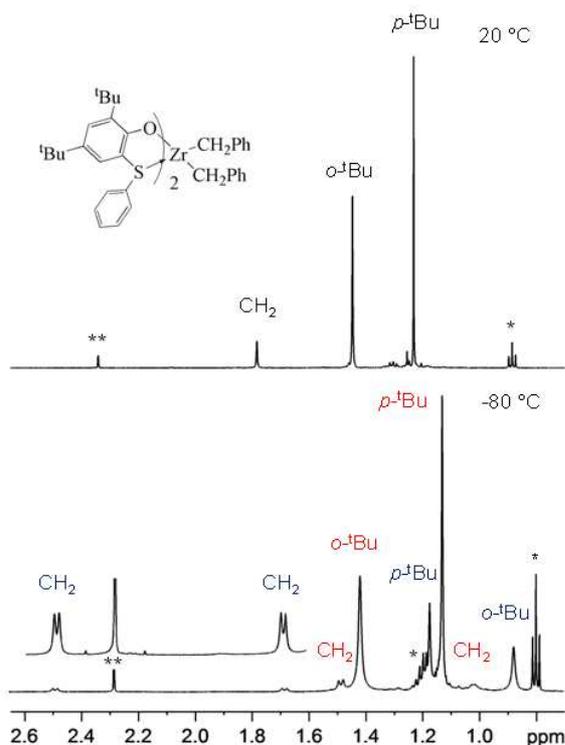


Figura 1.2.5. Spettro $^1\text{H-NMR}$ della regione alifatica del complesso **3** alla temperatura di $20\text{ }^\circ\text{C}$ (in alto) e $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (in basso).

L'isomero presente in minor quantità mostra per i protoni metilenici del gruppo benzilico un caratteristico set di segnali **AB** a $\delta = 1,69$ e $2,49$ ppm attribuibile ad una struttura con simmetria C_2 (possibili isomeri **A** o **B**) mentre l'altro isomero mostra un set di segnali per i protoni metilenici del gruppo benzilico più complesso che indica la presenza della formazione di un isomero a simmetria C_1 (possibile isomero **C**) l'assegnazione di tali segnali è stato determinato anche con aiuto di un esperimento $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY a bassa temperatura (**Appendice 3**).

In **Figura 1.2.6**, è mostrato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ EXSY del complesso **3** dove è possibile rilevare la presenza di segnali di correlazione tra il segnale del *ter*-

butile in *orto* all'anello fenossidico e i segnali del gruppo metilenico del benzile di entrambi le specie. Tali segnali indicano la presenza di processi di interconversione tra le specie presenti in soluzione. La presenza di strutture stereochimiche non-rigide e flussionali è riportato in letteratura per molti complessi del gruppo 4 con leganti che presentano un atomo addizionale neutro *soft* come lo zolfo nella sfera di coordinazione del metallo.^{14,15,17,18}

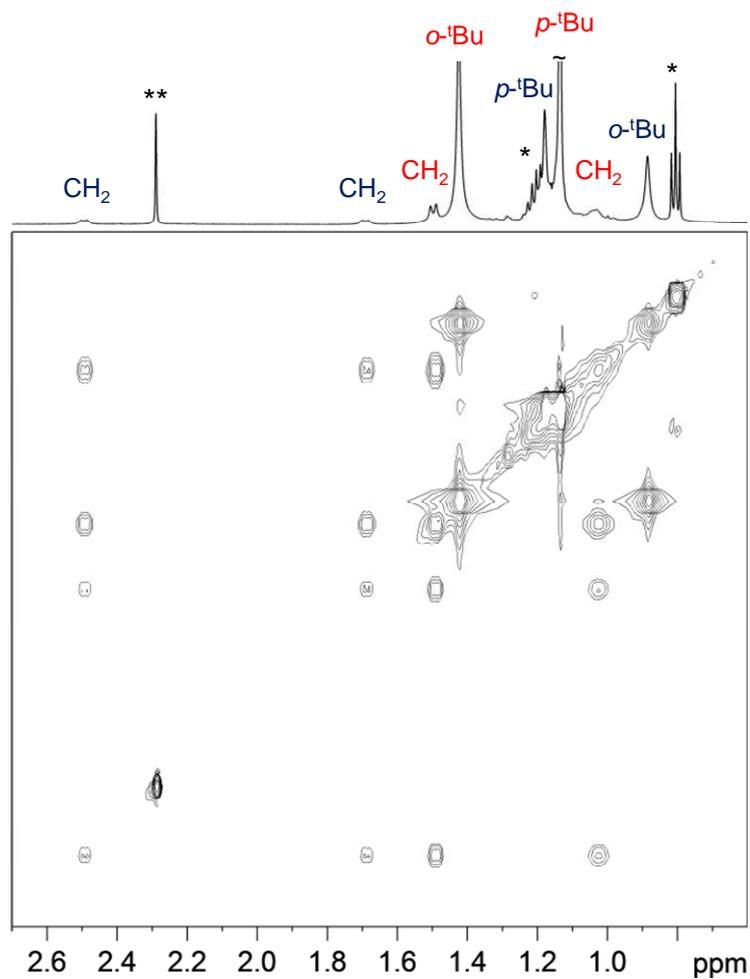


Figura 1.2.6. Spettro $^1\text{H-NMR}$ EXSY nella regione alifatica del complesso **3**.

1.2.3 Polimerizzazione dell'etilene

I complessi **1-4** in soluzione toluenica sono stati studiati come pre-catalizzatori nella polimerizzazione dell'etilene in presenza di MAO. Le prove di polimerizzazione sono state condotte in autoclave con alimentazione continua del monomero alla pressione di 5,5 bar a diverse temperature. I complessi risultano tutti attivi nella polimerizzazione come riportato in **tabella 1.2.1**.

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati con ^1H e ^{13}C NMR, mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) e con l'analisi cromatografica a permeazione di gel (GPC).

Tabella 1.2.1 Polimerizzazione dell'etilene promossa dai complessi **1-4** in presenza di MAO.

Prova ^a	Complesso	T (°C)	resa (g)	Attività ^b (Kg _{PE} mol _{cat} ⁻¹ bar ⁻¹ h ⁻¹)	T _f ^c (°C)	M _w ^d (kDa)	M _w /M _n ^d
1	1	30	29,0	527	138	759	3,8
2	1	50	10,5	190	133	940	4,1
3	1	80	2,9	53	134	622	3,1
4 ^e	1	30	8,3	500	n.d.	n.d.	n.d.
5 ^f	1	30	10,5	190	132	994	3,2
6	2	30	9,4	170	133	967	2,5
7 ^e	3	30	23,7	1422	132	50	1,6
8	4	30	17,0	309	132	76	1,8

^a Condizioni di reazione: 10 μmol catalizzatore, Al/M = 500, P_{etilene} = 5,5 bar, 150 mL toluene, 1 h. ^b Attività = Kg di polimero · catalizzatore mol⁻¹ · h⁻¹ · pressione di etilene in bar⁻¹; ^c Temperatura di fusione determinata mediante DSC; ^d I valori di M_n e M_w/M_n sono determinati mediante analisi GPC utilizzando standards di polistirene; ^e Tempo di reazione = 20 min; ^f 10 μmol catalizzatore, Al/M = 1000, P_{etilene} = 5,5 bar, 150 mL toluene, 1 h; n.d. = non determinato.

L'analisi dell'attività catalitica del complesso **1**, esplorata nell'intervallo di temperatura 30-80 °C, mostra una diminuzione dell'attività catalitica con l'aumentare della temperatura. Ciò indica una parziale disattivazione del catalizzatore alle temperature più elevate. Inoltre, l'attività catalitica diminuisce anche all'aumentare del rapporto catalizzatore/MAO.

Dall'analisi dei risultati riportati in **tabella 1.2.1**, si osserva che il complesso **1**, alla temperatura di 30 °C, mostra alta attività catalitica pari a 527 Kg_{PE} mol_{cat}⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹ paragonabile ad altri catalizzatori post-

metalloceni a base di titanio e un'attività di un ordine di grandezza più elevato dell'analogo complesso di titanio riportato in letteratura con due leganti (tioeterefenolati) [OS] in cui è presente un ponte metilenico tra l'anello fenossidico e l'atomo di zolfo.¹⁵

Alla stessa temperatura, il complesso **3** di zirconio dimostra di essere il catalizzatore più attivo tra quelli esplorati, con un'attività molto alta pari a $1422 \text{ Kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{cat}}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Tali risultati confermano che la presenza di atomi addizionali neutri nell'intorno di coordinazione del centro metallico di tipo *soft*, come lo zolfo, in grado di stabilizzare efficacemente il centro metallico modulandone opportunamente l'acidità di Lewis, porta un incremento dell'attività catalitica.

I complessi **2** e **4** risultano meno attivi dei corrispettivi complessi **1** e **3**, probabilmente a causa del maggior ingombro sterico in posizione *orto* all'anello fenossidico, rendendo il centro metallico meno accessibile al monomero e riducendone così l'attività catalitica.

Tutti i complessi studiati producono polietilene lineare. Infatti, dall'analisi dei dati DSC si ricava che i punti di fusione dei polimeri ottenuti rientrano nell'intervallo tra i 132-138 °C, intervallo caratteristico dei polietileni lineari ad alto peso molecolare. Un'ulteriore conferma della presenza di polietilene lineare viene ricavata dall'analisi degli spettri ¹³C-NMR dove si rivela la presenza di un unico segnale a $\delta = 30$ ppm, tipico dei polietileni lineari, e l'assenza di segnali attribuibili a possibili ramificazioni.

Dall'analisi GPC effettuata sui polimeri risulta che la distribuzione delle masse molecolari è monomodale ma ampia, probabilmente a causa del comportamento altamente flussionale dei catalizzatori in soluzione. I complessi di titanio formano polimeri con alte masse molecolari con valori compresi tra i 622-994 kDa, mentre i complessi di zirconio mostrano valori delle masse molecolari di un ordine di grandezza inferiore compresi tra i 50-76 kDa.

Un comportamento analogo è riscontrato in letteratura per i complessi contenenti leganti tetradentati di tipo [OSSO] per i quali mantenendo lo

stesso legante ancillare, ma passando dall'atomo di titanio a quello di zirconio, si passa dalla formazione del polimero alla formazione di oligomeri.¹²

1.2.4 Polimerizzazione ed oligomerizzazione del propilene

In **tabella 1.2.2** sono riportati i risultati delle prove di polimerizzazione del propilene in presenza dei complessi **1-4**, in soluzione toluenica attivati con MAO. Tali prove sono state condotte in autoclave con alimentazione continua del monomero alla pressione di 5,0 bar alla temperatura di 30 °C.

Le prove di polimerizzazione alla temperatura di -60 °C sono state condotte in tubo Schlenk dopo aver condensato 20 ml di monomero in 20 mL di toluene.

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati con ¹H e ¹³C NMR, con analisi DSC e GPC.

Tabella 1.2.2 Polimerizzazione/oligomerizzazione del propilene promossa dai complessi **1-4** in presenza di MAO.

Prova ^a	Complesso	T (°C)	resa (g)	M _n ^c (kDa)	M _w /M _n ^c	T _g ^d (°C)
1	1	30	5,2	29	2,3	-7,8
2	2	30	0,02	n.d	n.d	n.d
3	3	30	77,6 ^e	0,5 ^f	-	-
4	4	30	6,3 ^e	0,4	-	-
5 ^b	1	-60	9,2	34	2,2	-7,7
6 ^b	3	-60	0,4 ^e	0,6 ^f	-	-

^a Condizioni di reazione: 10 μmol catalizzatore, Al/M = 500, P_{propilene} = 5,0 bar, 150 mL toluene, 1 h. ^b 10 μmol pre-catalizzatore · Al/M = 500, 20 mL di propilene, 25 mL toluene, 18 h. ^c I valori di M_n e M_w/M_n sono determinati mediante analisi GPC utilizzando standards di polistirene. ^d La temperatura di transizione vetrosa è determinata mediante DSC; ^e Miscela di oligomeri, ^f Determinato mediante spettroscopia ¹H-NMR. N.d. = non determinato.

L'analisi dell'attività catalitica dei complessi **1-4** mostra che l'unico pre-catalizzatore in grado di produrre polipropilene con buona attività è il complesso **1**.

I complessi **3** e **4** portano alla formazione di una miscela di oligomeri del propilene, mentre il complesso **2** produce polimero solo in tracce risultando praticamente inattivo.

E' ipotizzabile che il complesso **2** sia inattivo a causa del maggior ingombro sterico in posizione *orto* all'anello fenossidico e alle minori dimensioni dell'atomo di titanio rispetto a quelle dell'atomo di zirconio rendendo così il centro metallico poco accessibile al monomero.

Gli spettri ^{13}C -NMR (**figura 1.2.7**) dei campioni di polipropilene ottenuti alle temperature di 30 °C (*prova 1*) e alla temperatura di -60 °C (*prova 5*) mostrano, con leggere differenze, la produzione di polipropilene atattico regioirregolare.

In entrambi gli spettri sono presenti un set di segnali dei carboni tra $\delta = 14,7-17,2$ ppm, a $\delta = 31,1$ ppm, tra $\delta = 34,1-35,6$ ppm e tra $\delta = 42,9-44,2$ ppm attribuibili a isolate sequenze regioirregolari testa-testa (H-H) e coda-coda (T-T),¹⁹ ma differiscono per l'ammontare delle regioirregolarità pari al 9% per il campione della *prova 1* e il 6% per il campione della *prova 5*.

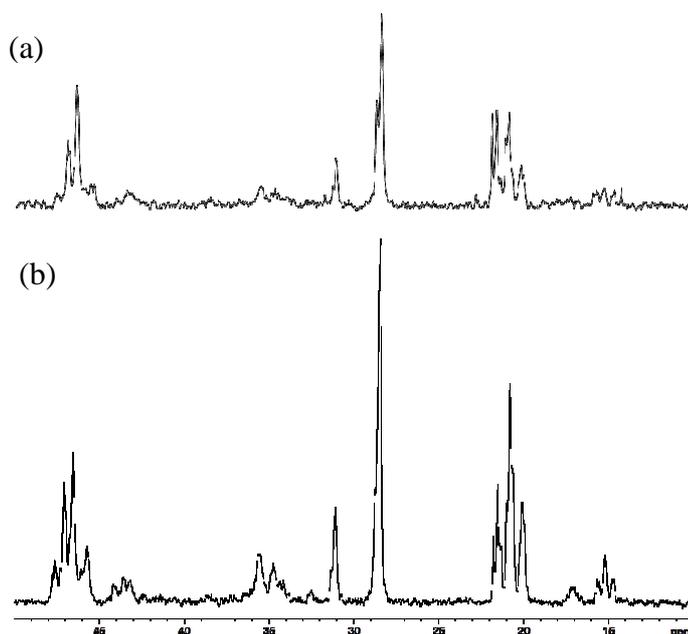


Figura 1.2.7. Spettri ^{13}C -NMR della regione alifatica dei campioni di polipropilene ottenuti alle temperature di -60 °C (a) e alla temperatura di 30 °C (b).

Un'altra differenza è riscontrata nel rapporto delle intensità relative dei segnali dei carboni metilici nella regione delle triadi. Per il campione della

prova 1 risulta che il rapporto dei segnali [mm]:[mr]:[rr] ~ 1:2:1, tipico di un polipropilene atattico, mentre risulta essere approssimativamente pari a 2:2:1 nel campione ottenuto dalla *prova* 5.

I complessi di zirconio **3** e **4**, in soluzione toluenica attivati con MAO, producono con buona attività una miscela di oligomeri atattici del propilene.

Dall'analisi effettuata mediante gas-cromatografia sui campioni ottenuti nelle *prove* 3 e 4 si osserva che la composizione degli oligomeri presenti nei campioni segue, con buon accordo, la distribuzione secondo Schulz-Flory²⁰, con un valore di probabilità di propagazione della catene α pari a 0,76, per il catalizzatore **3** e 0,77 per il catalizzatore **4**. La probabilità di propagazione della catene α è definita come rapporto tra la velocità di propagazione (k_p) della catena e la somma della velocità di propagazione e di terminazione (k_t). (**Appendice 5 e 6**).

Maggiori informazioni microstrutturali sulla natura degli oligomeri sono state ricavate dall'analisi ¹H e ¹³C-NMR.

Dallo spettro ¹H-NMR (**Appendice 7 Figura A9**) del campione ottenuto dal catalizzatore **3** (*prova* 3) si osserva la presenza dei seguenti segnali: due singoletti larghi a $\delta = 4,65$ e a $4,73$ ppm e un singoletto a $\delta = 1,69$ ppm attribuibili al gruppo terminale insaturo vinilidenico, confermato anche dall'analisi dello spettro del ¹³C-NMR per la presenza del set di segnali presenti a $\delta = 145,0$ ppm, $111,4$ ppm e $22,4$ ppm (**Figura 1.2.8.a**). Inoltre, sono presenti segnali per il gruppo terminale saturo compatibili esclusivamente con il gruppo *n*-propile. Tali informazioni portano ad ipotizzare un comportamento altamente regioselettivo per il catalizzatore **3**.

La presenza del gruppo insaturo vinilidenico indica che la terminazione della catena avviene per β -eliminazione di idrogeno dall'ultima unità monomerica dopo un'inserzione primaria (inserzione 1,2) mentre la presenza esclusiva del gruppo terminale saturo *n*-propile indica che anche l'inserzione della prima unità monomerica avviene con la stessa regiochimica di inserzione (1,2). Pertanto, il catalizzatore **3** risulta essere altamente regioselettivo sia nello step di inserzione che in quello di terminazione.

Dal rapporto dell'intensità dei segnali dei carboni della catena polimerica principale e dei gruppi terminali è stata determinata la massa molecolare

numerale media (M_n) pari a 546 Da che corrisponde alla presenza di molecole con 13 unità monomeriche in media. Gli oligomeri prodotti alla temperatura -60 °C dal catalizzatore **3** mostrano invece un massa molecolare numerale media pari a 588 Da e un analogo microstruttura ma con un minor ammontare di regioirregolarità (1,2%).

Analizzando lo spettro $^1\text{H-NMR}$ (**Appendice 7 Figura A10**) del campione ottenuto dal catalizzatore **4** (*prova 4*), si osserva oltre alla presenza dei segnali attribuibili al gruppo terminale vinilidenico, come specie prevalente (74,5%), anche la presenza di altri gruppi terminali insaturi. In particolare, i segnali presenti come multipletti complessi a $\delta=5,8$ ppm, e a 5,0 ppm sono diagnostici della presenza del gruppo terminale allilico mentre il multipletto presente a 5,4 ppm è diagnostico del terminale *cis*-2-butenile (11,4%).

In **Figura 1.2.8.b** è riportato la regione olefinica dello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ del campione relativo alla *prova 4* con i terminali insaturi individuati.

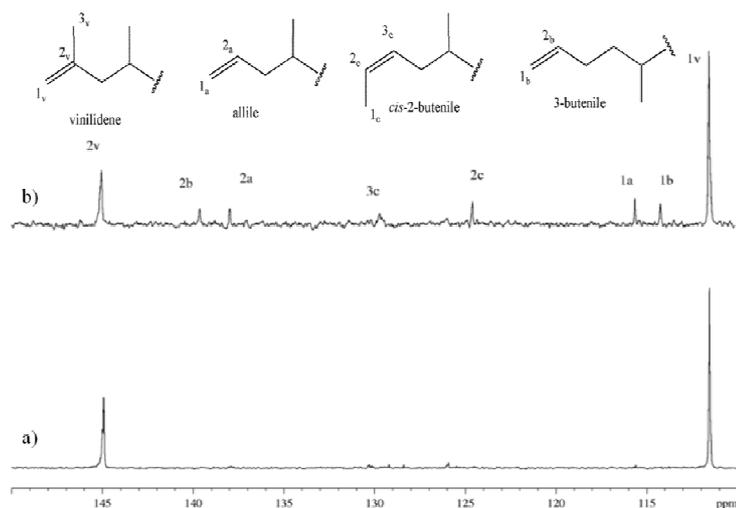


Figura 1.2.8. Regione olefinica dello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ dei campioni relativi delle prove **3** (a) e **4** (b) **tabella 1.2.2.**

L'analisi dello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ mostra la presenza del set di segnali a $\delta = 145,0$ ppm, 111,4 ppm e 22,4 ppm a conferma del gruppo vinilidenico, mentre la presenza del gruppo terminale *cis*-2-butenile è confermata dal set di segnali $\delta = 129,9$ ppm, 124,5 ppm e 13,07 ppm. Set di segnali a $\delta = 114,1$ ppm e a 139,6 ppm e un altro set di segnali a $\delta = 115,5$ ppm e a 37,9 ppm indicano rispettivamente la presenza di altri due gruppi terminali insaturi quali l'allile e il

3-butenile, mentre sono presenti anche in questo caso segnali attribuibili al gruppo terminale saturo *n*-propile.

La formazione dei gruppi insaturi vinilidenico ed allile è compatibile con un meccanismo di terminazione della catena polimerica che prevede rispettivamente la β -eliminazione di idrogeno e β -eliminazione del metile dalla catena polimerica dopo un'inserzione primaria (1,2) dell'ultima unità monomerica, mentre la formazione dei gruppi insaturi 3-butenile e cis-2-butenile è compatibile con un meccanismo di terminazione che prevede la β -eliminazione di idrogeno dalla catena polimerica dopo un'inserzione secondaria (2,1) dell'ultima unità monomerica. Dai risultati ottenuti si può concludere che la regiochimica dei processi di β -eliminazione durante la reazione è fortemente influenzata dall'ingombro sterico, in particolare il complesso **3** con i sostituenti ter-butilici produce oligomeri del propilene che presentano quasi esclusivamente terminali di tipo vinilidenico.

1.2.5 Polimerizzazione dei dieni coniugati

Il complesso **1** è stato testato anche nella polimerizzazione dei dieni coniugati risultando attivo nella polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene. In **tabella 1.2.3** sono riportati i risultati delle prove di polimerizzazione del complesso attivato in presenza di MAO. I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati con ^1H e ^{13}C NMR e analisi GPC.

Tabella 1.2.3 Polimerizzazioni del butadiene e dell'isoprene promosse dal complesso **1**/MAO.

Prova ^a	Monomero	Temp (°C)	Resa (g)	Conv (%)	M_n kDa	M_w kDa	PDI ^c	Microstruttura ^b			
								Cis-1,4 %	Trans-1,4 %	1,2 %	3,4 %
1	Butadiene	30	0,38	14	n.d	n.d	n.d	91	5	4	-
2	Butadiene	50	0,60	22	490	1000	2,1	91	5	4	-
3	Isoprene	50	0,60	18	300	600	2,0	79	n.d.	1	20

^a Condizioni di reazione: 10 μmol catalizzatore **1**, Al/Ti = 500, Monomero = 50 mmol, 30 mL toluene, 6 h. ^b Determinato mediante spettroscopia ^1H -NMR. ^c I valori M_w/M_n sono determinati mediante analisi GPC utilizzando standards di polistirene. N.d. = non determinato.

L'attività catalitica del complesso **1** nella polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene, alla temperatura di 50 °C, risulta essere paragonabile e poco influenzata dalla natura dei due monomeri, mentre la distribuzione dei pesi molecolari prossima a 2 indica la natura single-site del sito catalitico.

Informazioni sulla microstruttura dei polimeri è ricavata mediante analisi spettroscopia ^1H e ^{13}C NMR e riassunte in **tabella 1.2.3**.

L'analisi degli spettri ^{13}C NMR ottenuti sui campioni di polibutadiene a diversa temperatura (*prova 1 e 2*) rileva polimeri con una microstruttura prevalentemente 1,4-*cis* (91%), identificati dal set di segnali a $\delta = 129,9$ e $27,7$ ppm e con la presenza di unità isolate 1,4-*trans*, identificate dal set di segnali a $\delta = 130,3$ e $129,6$ ppm (5%), diagnostici rispettivamente giunzioni di unità butadieniche *cis-trans* e *trans-cis*. Inoltre è presente il set di segnali a $\delta = 142,9$ e $114,8$ ppm e a $\delta = 44,0$ e $34,6$ ppm diagnostici della presenza di unità butadieniche inserite in modo 1,2 in un ammontare pari al 4%.

Dall'analisi degli spettri ^1H e ^{13}C NMR sul campione di poliisoprene (*prova 3*) si evince che il polimero ottenuto ha una microstruttura prevalentemente 1,4-*cis* (79%), identificata dal set di segnali diagnostici a $\delta = 135,4$, $125,3$ e $23,8$ ppm, e un alto contenuto di unità isopreniche inserite 3,4 (20%), identificate dai segnali diagnostici a $\delta = 147,7$, $111,6$ e $18,7$ ppm, invece non si riscontrano set di segnali attribuibili a unità inserite 1,4-*trans* e quantità trascurabili (<1%) di unità viniliche. A conferma della presenza di unità isopreniche inserite in modo 3,4 è presente nello spettro ^1H -NMR il doppietto diagnostico a $4,7$ ppm.

A differenza di quanto osservato nel caso della polimerizzazione di etilene e propilene, il comportamento catalitico dei complessi con leganti [OS] nella polimerizzazione dei dieni coniugati non differisce in maniera marcata da quello dei complessi di tipo [OSSO].²¹ Inoltre l'attività registrata nella polimerizzazione dell'isoprene risulta paragonabile a quella riportata con altri sistemi basati su leganti bidentati come ad esempio i catalizzatori **FI**.²²

1.3 Conclusioni

In questo capitolo è stata riportata la sintesi di quattro nuovi complessi del gruppo 4 aventi due leganti monoanionici bidentati [OS]. Lo studio delle strutture in soluzione mediante ^1H NMR a diverse temperature dei complessi **1-4** hanno rilevato un comportamento flussionale. I complessi **1-4** sono risultati attivi nella polimerizzazione dell'etilene producendo polietilene lineare. In particolare, il catalizzatore **3** mostra un'attività catalitica molto alta paragonabile a quella dei più comuni catalizzatori post-metallocenici. Dai risultati ottenuti si evince che il complesso **1** è capace di polimerizzare il propilene con buona attività dando polimero atattico mentre i complessi **3** e **4** a base di zirconio producono selettivamente oligomeri del propilene con distribuzione Schulz-Flory. L'analisi NMR di questi oligomeri dà informazioni utili sul processo di oligomerizzazione, in particolare sul meccanismo di regiochimica di inserzione del monomero e sui processi di terminazione, risultati altamente stereoselettivi per il complesso **3**.

Il complesso **1** è risultato attivo anche nella polimerizzazione dei dieni coniugati quali il butadiene e l'isoprene, mostrando nelle stesse condizioni operative un'attività catalitica paragonabile all'attività di altri complessi bidentati di tipo **FI**.²² Il polibutadiene ottenuto mostra una microstruttura prevalentemente 1,4-cis (91%), mentre il poliisoprene mostra una microstruttura prevalentemente 1,4-cis (79%) con un alto contenuto di unità isopreniche inserite in modo 3,4 (20%).

Il complesso **1** risulta essere più attivo nella polimerizzazione delle α -olefine di un ordine di grandezza rispetto al complesso [OS] con il gruppo metilenico tra l'atomo di zolfo e l'anello fenossidico.^{15a} Ciò è probabilmente dovuto alla presenza dell'atomo di zolfo che è legato direttamente all'anello aromatico modulandone con maggiore efficacia l'acidità di Lewis del centro metallico.

L'attività catalitica del complesso **1** è paragonabile all'attività del complesso con legante tetradentato [OSSO] con ponte etilenico tra gli atomi di zolfo e di un ordine di grandezza superiore rispetto al complesso con legante tetradentato [OSSO] con ponte propilenico.^{12a}

Il polietilene sintetizzato dal complesso **1** è lineare ed ad alto peso molecolare a differenza di quello sintetizzato dal complesso con legante tetradentato [OSSO] con ponte etilenico che risulta essere un polietilene ramificato.^{12a}

Il complesso **1** produce polietilene lineare con una stretta distribuzione delle masse molecolari ($M_w/M_n \sim 1.8$) a differenza del complesso con legante tetradentato [OSSO] con ponte propilenico che mostra una distribuzione delle masse molecolare molto ampia ($M_w/M_n \sim 50$).

Il complesso **1** nella polimerizzazione del butadiene mostra una scarsa attività paragonata al complesso con legante tetradentato [OSSO] con ponte etilenico ma risulta essere più attivo nella polimerizzazione dell'isoprene alla stessa temperatura.²¹

1.4 Bibliografia

- 1) M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 9722.
- 2) V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.
- 3) T. Matsugi and T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1264.
- 4) Matsui, S.; Fujita, T. *Catal. Today*, **2001**, 66, 63.
- 5) (a) J. Tian and G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3626; (b) J. Tian, P. D. Hustad and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5134; (c) P. D. Hustad, J. Tian and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3614.
- 6) H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2363.
- 7) H. Makio, N.Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 477.
- 8) (a) J. Saito, M. Mitani, J.-i. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S.-I. Ishii, S.- I. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2918; (b) M. Mitani, J.-i. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S.-i. Kojoh, T. Matsugi, N.Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3327.
- 9) (a) E. Y. Tshuva, I. Goldberg and M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10706; (b) S. Segal, I. Goldberg and M. Kol, *Organometallics*, **2005**, 24, 200; (c) A. Cohen, J. Kopilov, I. Goldberg and M. Kol, *Organometallics*, **2009**, 28, 1391.
- 10) A. Cohen, J. Kopilov, M. Lamberti, V. Venditto, M. Kol, *Macromolecules*, **2010**, 43, 1689.
- 11) C. Capacchione, A. Proto, H. Ebeling, R. Mülhaupt, K. Möller, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4964.
- 12) (a) C. Capacchione, A. Proto and J. Okuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 2815; (b) M. Mella, L. Izzo and C. Capacchione, *ACS Catal.*, **2011**, 1, 1460.
- 13) A. Proto, A. Avagliano, D. Saviello, R. Ricciardi, C. Capacchione, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5919.
- 14) (a) Cohen, A. Yeori, I. Goldberg and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8114; (b) Ishii, T. Toda, N. Nakata and T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 13566.

- 15) (a) M. Lamberti, M. Mazzeo, C. Pellecchia, *Dalton Trans.*, **2009**, 8831; (b) B.Lian, K.Beckerle, T.P.Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2009**, 311.
- 16) T. Kruse, T. Weyhermuller and K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 331, 81.
- 17) (a) C. Capacchione, R. Manivannan, M. Barone, K. Beckerle, R. Centore, L. Oliva, A. Proto, A. Tuzi, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Organometallics*, **2005**, 24, 2971; (.
- 18) B. Lian, K. Beckerle, T. P. Spaniol ,J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 311.
- 19) T. Asakura, N. Nakayama, M. Demura, A. Asano, *Macromolecules* **1992**, 25, 4876.
- 20) G.V. Schulz, Z., *Phys. Chem.*, **1936**, 32,27; (b) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1877.
- 21) S. Milione, C. Cuomo, C. Capacchione, C. Zannoni, A. Grassi, A. Proto, *Macromolecules*, **2007**, 40, 5638.
- 22) J.A. Lopez-Sanchez, M. Lamberti, D. Pappalardo, C. Pellecchia, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9260.

CAPITOLO 2

Sintesi di poliesteri alifatici promossa da complessi del gruppo 4 con leganti *o*-sulfenilfenolo

2.1 Introduzione

Negli ultimi anni la produzione mondiale di materie plastiche ha raggiunto le 299 milioni di tonnellate che derivano quasi esclusivamente dal petrolio e/o dai suoi derivati.¹ Circa il 4-5% delle riserve mondiali di petrolio è direttamente utilizzato nella sintesi dei polimeri.

Negli ultimi decenni, però, lo sviluppo di nuove politiche in tema di protezione e sostenibilità ambientale, unite alle attuali pressioni economiche per preservare il futuro delle materie prime petrolchimiche, hanno spinto la ricerca scientifica e industriale verso lo sviluppo di nuovi catalizzatori per la sintesi di polimeri biodegradabili e/o biocompatibili ricavati da fonti rinnovabili.²⁻⁷

Tra i polimeri biodegradabili di maggiore interesse in grado di sostituire i polimeri tradizionali di origine petrolchimica ci sono i poliesteri alifatici lineari di alcuni α -, β -, ω - idrossiacidi quale i polilattidi (PLAs), gli idrossialcanoati (PHAs) e il poli ϵ -caprolattone (PCL).

La sintesi industriale di polimeri biodegradabili prodotti da fonti rinnovabili risale al 1995 e ha raggiunto la quota di 486 mila tonnellate nel 2011, raddoppiando la produzione negli ultimi anni. Tra i polimeri biodegradabili prodotti da fonti rinnovabili che meritano particolare attenzione si trovano il PLA, l'amido termoplastico (TPS) (miscele di amido con poliesteri e copoliesteri alifatici) e poliesteri di origine microbiologica come i PHA, mentre tra i polimeri biodegradabili prodotti da fonti fossili troviamo i poliesteri alifatici sintetici come il PCL, il polibutilene succinato (PBS) e il polivinil-alcool (PV-OH).

In particolare, il PCL e il PLA sono polimeri termoplastici che presentano le proprietà barriera tipiche dei poliesteri combinate con le proprietà meccaniche delle poliolefine. Grazie a queste caratteristiche, tali polimeri trovano applicazioni in diversi campi; sono impiegati come polimeri "monouso" (negli imballaggi, come fibre, ecc)⁷ come materiali in campo biomedico (suture

chirurgiche riassorbibili)⁴ e in campo farmaceutico⁵ (involucri per rilascio controllato di farmaci) e in agricoltura.

In generale, la via sintetica più utilizzata e conveniente per preparare poliesteri alifatici lineari, tra cui il PLA e il PCL, in modo controllato, è la polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) di opportuni esteri ciclici promossa da complessi metallorganici.⁸

La ROP degli esteri ciclici può seguire vari meccanismi a secondo dell'iniziatore. Si può avere una ROP anionica, cationica, mediata da composti organici o promossa da complessi metallici. Quest'ultima è la più studiata e utilizzata poiché attraverso la scelta di un opportuno iniziatore è possibile ottenere un buon controllo dei pesi molecolari dei polimeri e della loro distribuzione, della natura dei gruppi terminali e della microstruttura con conseguenze sulle proprietà chimico-fisiche.⁹ Inoltre è possibile promuovere reazioni di copolimerizzazione con diverse microstrutture impiegando vari monomeri in diverse condizioni.¹⁰

Un gran numero di complessi di metalli dei gruppi principali (Al, Mg, Zn, Sn), dei metalli di transizione (Ni, Pd, Ti, Zr, Hf, Nb In), dei metalli alcalini e delle terre rare, supportati da una vasta varietà di leganti ancillari, sono stati investigati come iniziatori per la ROP di esteri ciclici¹¹ per produrre polimeri con alto peso molecolare, buon indice di polidispersità e in alcuni casi con un buon livello di stereocontrollo.

Nella ROP degli esteri ciclici, i sistemi catalitici basati sui metalli del gruppo 4 risultano poco investigati perché generalmente sono meno attivi di altri sistemi catalitici. Tuttavia negli ultimi anni complessi metallici del gruppo 4 con leganti ancillari polidentati hanno suscitato un nuovo interesse per l'ampia chimica di coordinazione e la loro bassa tossicità e robustezza come iniziatori per la ROP di esteri ciclici e di lattidi per la sintesi di polimeri biocompatibili e/o biodegradabili.

Tali complessi presentano diversi vantaggi; in particolare sono facili da preparare, sono resistenti all'impurezze, hanno una vasta chimica di coordinazione e possiedono una tossicità. E' proprio la loro scarsa tossicità che li rende potenzialmente interessanti nella sintesi di polimeri per applicazioni in

campo biomedico o come imballaggi per alimenti, mentre la facilità di sintesi e il loro basso costo li rendono interessanti a livello industriale.

Diversi leganti sono stati utilizzati per sintetizzare una grande varietà di complessi del gruppo 4 impiegati come iniziatori nella ROP degli esteri ciclici.

I primi studi, riportati nel 2003 da Verkade¹² mostrano come semplici composti omolettici, quali $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ e $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ sono in grado di convertire 400 equivalenti di lattide in assenza di solvente a 100 °C in 48 ore. Per evitare fenomeni di aggregazione e di crescita di catene polimeriche multiple sul centro metallico, generalmente osservati per i complessi di titanio con i leganti monodentati di tipo alcossido, sono stati sviluppati complessi recanti leganti ancillari multidentati.

Infatti si è osservato che, con l'introduzione di un legante ancillare nell'intorno coordinativo del centro metallico, è possibile incrementare l'attività catalitica, avere un migliore controllo dei pesi molecolari e, in alcuni casi, ottenere sistemi stereoselettivi.

Davidson¹³ ed Eisen¹⁴ hanno invece studiato una serie di complessi ottaedrici di titanio e zirconio con leganti bidentati che mostrano una buona attività nella polimerizzazione del rac-LA e del ϵ -CL ma con uno scarso controllo sulle masse molecolari. Altri gruppi di ricerca hanno riportato complessi con leganti tridentati che mostrano una moderata attività nella ROP degli esteri ciclici e in alcuni casi un buon livello di stereocontrollo.¹⁵

Una classe di complessi interessanti e ampiamente studiata si basa su leganti tetradentati di tipo amminofenolati e imminofenolati.

I complessi alcossidici del gruppo 4 con legati diamminofenolati tipo-[ONNO] (**Figura 2.1**) presentano generalmente una struttura ottaedrica a simmetria C_2 con i due gruppi alcossidici coordinati in posizione *cis*.

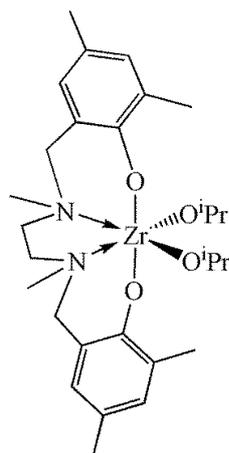


Figura 2.1. Complesso con legante di tipo salan di Davidson

Tale classe di complessi risulta essere interessante poiché è in grado di esercitare stereocontrollo nella polimerizzazione del *rac*-LA producendo un polimero isotatticamente arricchito. L'attività catalitica risulta però essere solo moderata e dipendente dalla natura del centro metallico e dall'ingombro sterico dei sostituenti sull'anello fenolico.¹⁶ In particolare nella polimerizzazione del *rac*-LA, i complessi di zirconio e afnio producono un polimero isotatticamente arricchito mentre i complessi di titanio producono un polimero atattico.

Anche complessi monomerici basati su leganti tetradentati di tipo imminofenolati (leganti salen) variamente sostituiti sono poco attivi nella ROP del *rac*-LA¹⁷ fatta eccezione per i complessi di titanio riportati in **Figura 2.2** che presentano una struttura ottaedrica con geometria *trans*-planare.

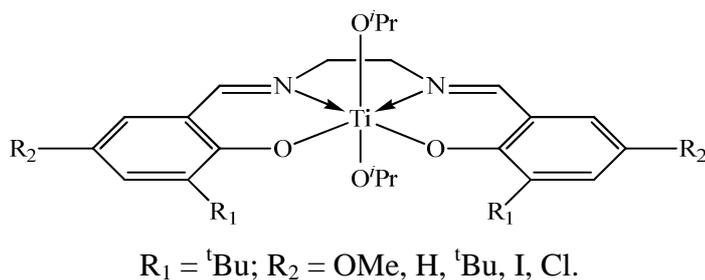


Figura 2.2. Complessi con leganti di tipo salen di Gibson.

Chakraborty¹⁸ ha invece sintetizzato complessi dinucleari con leganti di tipo salen (**Figura 2.3**) con una buona attività nella ROP del L-LA e *rac*-LA in fuso,

un buon controllo delle masse molecolari ($PDI < 1,10$) ma totale assenza di stereoselettività.

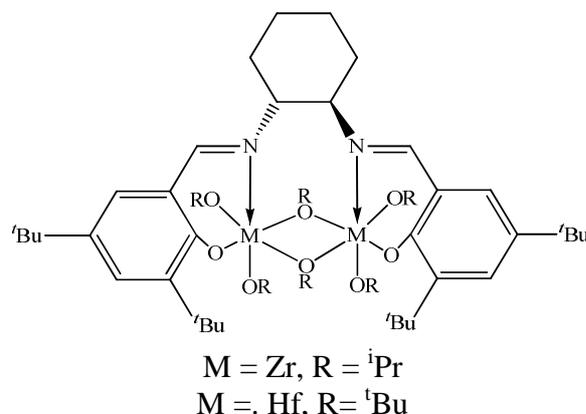


Figura 2.3. Complesso dinucleare con legante di tipo salen di Chakaborty.

Complessi del gruppo 4 con leganti di tipo salalen sono stati studiati da Jones¹⁹ che evidenzia come per questa classe di complessi variando il centro metallico si ha una differente selettività durante la ROP del *rac*-LA. In particolare i complessi di titanio producono polimeri atattici, i complessi di zirconio polimero eterotattici e i complessi di afnio polimeri tendenzialmente isotattici.

Tra i complessi del gruppo 4 più attivi nella polimerizzazione del *rac*-LA con leganti tetradentati di tipo [ONNO] troviamo il complesso di titanio contenente un legante di tipo fenilendiammino-bis(fenolato) (**Figura 2.4 (a)**) capace di convertire 300 equivalenti di monomero in fuso in 2 minuti. Tale complesso è anche l'unico caso in cui il complesso di titanio risulta essere più attivo del complesso di zirconio.²⁰

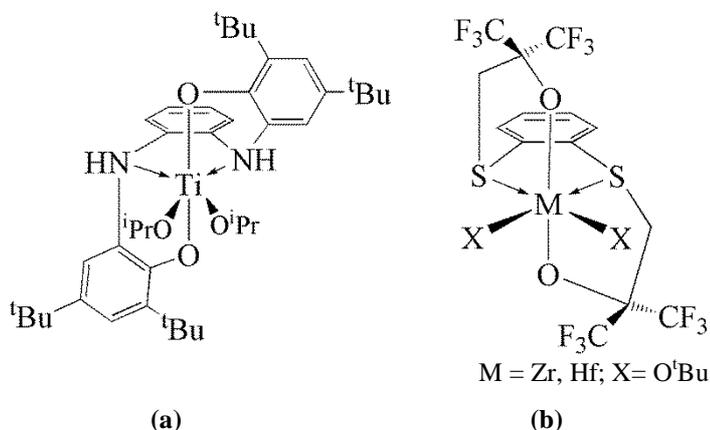


Figura 2.4. Complessi del gruppo 4 con leganti di tipo [ONNO] (a) e di tipo [OSSO] (b) più attivi nella polimerizzazione del *rac*-lattide.

Analoga attività catalitica è stata riscontrata per i complessi contenenti leganti tetradentati ditioliolati (**Figura 2.4 (b)**) studiati da Kol.²¹

Uno studio più ampio sui complessi contenenti leganti bis(fenolati) tetradentati di tipo [OSSO] nella polimerizzazione dei lattidi è stato condotto da Okuda^{22,23}. Una caratteristica di tale classe di complessi è la presenza di un'interazione *hard-hard* tra il centro metallico e il gruppo fenolato e un interazione *hard-soft* tra il centro metallico e l'atomo di zolfo presente nel legante ancillare. Tali complessi inoltre mostrano un comportamento fusione che dipende dal tipo di legante ancillare e dall'ingombro sterico dei sostituenti sull'anello fenossidico. (**Figura 2.5**)

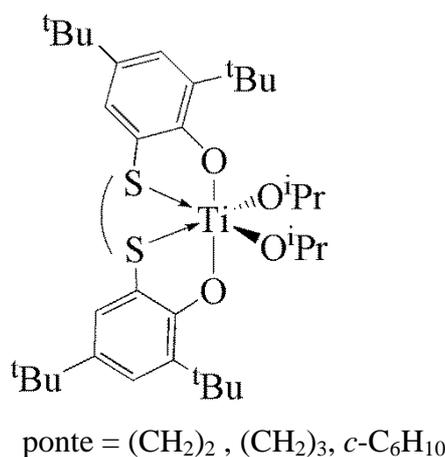


Figura 2.5. Complessi di titanio con leganti di tipo [OSSO] studiati da Okuda.

Nella polimerizzazione dei lattidi, tali complessi mostrano una moderata attività catalitica ma un buon controllo delle masse molecolari. Da uno studio sistematico sulla variazione della lunghezza del ponte tra gli atomi di zolfo a ponte tra gli anelli fenossidici, nella polimerizzazione del *meso*-lattide, si è osservato che a parità di altre condizioni, all'aumentare della struttura flessibile del legante aumenta l'attività catalitica, mentre la presenza di un gruppo metilene tra l'atomo di zolfo e l'anello fenossidico ne diminuisce l'attività. Inoltre è stata anche riscontrata un'influenza del sostituito in *orto* all'anello fenossidico sulla stereoselettività e un aumento di stereoselettività all'aumentare della flessibilità.²³

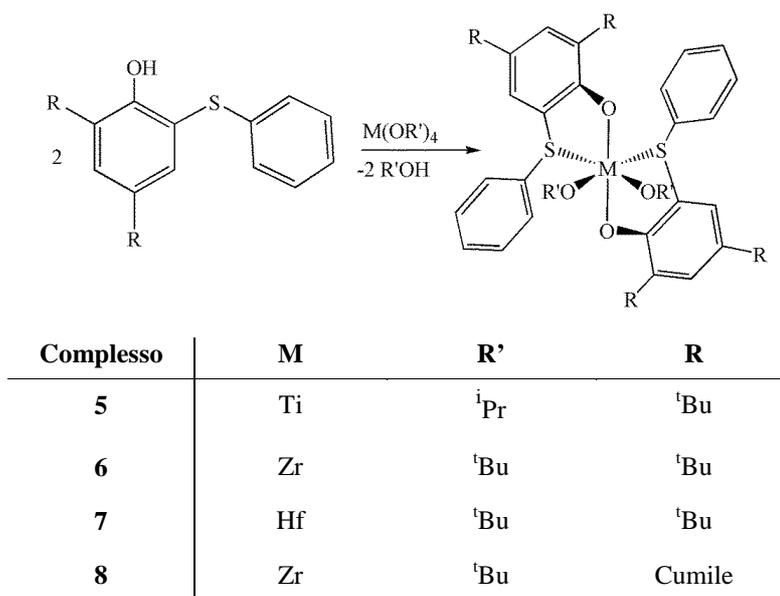
Nel 2012, una nuova famiglia di leganti tetradentati di tipo immino tioetere bis(fenolati) [ONSO]²⁴ sono stati investigati nella polimerizzazione del lattide dove la microstruttura del polimero ottenuto è influenzata dalla natura flussionale dei complessi. In particolare, variando l'ingombro sterico dei leganti si passa da complessi rigidi a flussionali mentre la microstruttura dei polimeri passa da prevalentemente isotattici a prevalentemente eterotattici.

Alla luce di quanto esposto, in questo capitolo è stata descritta la sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi alcossidici del gruppo 4 con leganti bidentati di tipo [OS] più flessibili dei sistemi tetradentati di tipo [OSSO]. Successivamente è stata testata la loro attività come iniziatori nella ROP degli esteri ciclici quali ϵ -CL, *rac*-LA, L-LA e *rac*-BBL e come iniziatori nella sintesi dei loro copolimeri.

2.2 Risultati e discussione

2.2.1 Sintesi e Caratterizzazione dei Complessi alcolossido derivati

I derivati alcolossidici dei complessi del gruppo 4 sono stati preparati per reazione diretta di due equivalenti di legante con i derivati omolettici degli alcolati di titanio e zirconio ottenendo i complessi **5-8** con buone rese (40-90%), come da **schema 2.2.1**.



Schema 2.2.1. Schema sintetico dei complessi **5-8**.

Un primo esperimento seguito mediante spettroscopia ¹H-NMR, in cui sono stati fatti reagire il legante ^tBuOS-H e lo Zr(O^tBu)₄ in vari rapporti, ha mostrato che la reazione è rapida, quantitativa e porta alla formazione del complesso ottaedrico con due leganti come specie favorita. In dettaglio, facendo reagire 2 equivalenti di legante ^tBuOS-H con lo Zr(O^tBu)₄ si ha la formazione di un unico complesso ottaedrico disostituito di formula (^tBuOS)₂Zr(O^tBu)₂, mentre la reazione tra un equivalente di legante con un equivalente di Zr(O^tBu)₄ porta alla formazione di una miscela di prodotti tra il monosostituito e il disostituito in rapporto 1:2. Il solo complesso disostituito e legante in eccesso si ha facendo reagire lo Zr(O^tBu)₄ con 3 equivalenti di legante.

Un esperimento EXSY ¹H-¹H sulla miscela di reazione rivela un regime di scambio tra l'alcol *ter*-butanolo e il complesso (^tBuOS)₂Zr(O^tBu)₂. Come

mostrato in **Figura 2.2.1**, nello spettro è evidente un picco di correlazione tra l'alcol *ter*-butanolo e il *ter*-butossido legato al centro metallico del complesso. Dall'intensità di tale picco è stata calcolata la costante di velocità per la reazione di scambio che risulta essere pari $0,33 \text{ s}^{-1}$. Non si evidenziano picchi di correlazione tra il legante libero e il complesso.

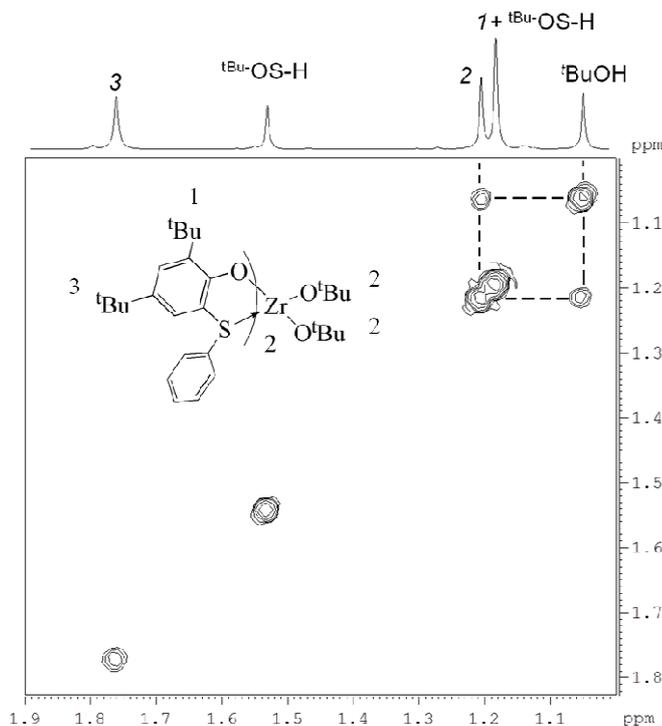


Figura 2.2.1. Spettro EXSY ^1H - ^1H del complesso $(t\text{-BuOS})_2\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2$, del legante $t\text{-BuOS-H}$ e dell'alcol *ter*-butanolo (1:1:2, C_6D_6 , 20°C , 400MHz).

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ e $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ sono stati scelti come reagenti di partenza per i complessi di zirconio ed afnio poiché tali reagenti commerciali presentano una stechiometria ben definita a differenza dei derivati $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ e $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ che presentano alcol libero non stechiometrico.

I complessi **5-8** sono stati isolati come solidi bianchi e purificati mediante lavaggio con pentano. Successivamente il solvente e l'alcol liberatosi dalla reazione sono stati allontanati mediante evaporazione a pressione ridotta.

Da una soluzione satura di pentano a -20°C sono stati isolati cristalli singoli del complesso **6**, adatti per la diffrazione ai Raggi X. La struttura molecolare di tale complesso è riportata in **Figura 2.2.2**. Il complesso cristallizza in un sistema monoclinico (gruppo spaziale $\text{C}2/c$). Nella cella elementare è presente mezza

molecola del complesso di zirconio e mezza molecola del solvente pentano. L'intorno di coordinazione dello zirconio si presenta come un ottaedro fortemente distorto dovuto all'ingombro sterico del legante bidentato [OS]. Inoltre, il complesso mostra una configurazione a simmetria C_2 con i gruppi O^tBu in posizione *cis* tra di loro e gli angoli O4-Zr1-O4 di 105,85°. Le distanze Zr-S, entrambe pari a 2,965Å, sono leggermente più lunghe di quelle osservate nei corrispondenti complessi in cui i due atomi di zolfo sono legati da un ponte etile.²⁴

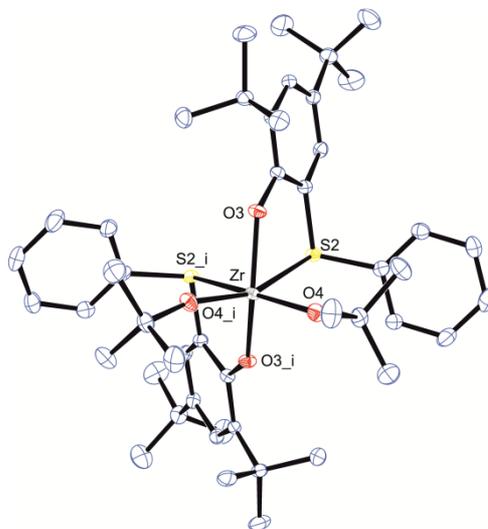


Figura 2.2.2. Rappresentazione ORTEP del complesso **6**, ellissoidi 50% di probabilità. Atomi di idrogeno omessi per chiarezza.

Come già riportato nel capitolo 1 nello **schema 1.2.3**, i complessi ottaedrici con due leganti monoanionici bidentati e due leganti anionici monodentati possono dare cinque differenti isomeri configurazionali che differiscono per la disposizione geometrica dei leganti. In due di questi isomeri, i due leganti monodentati si trovano in posizione *trans* uno rispetto all'altro mentre negli altri tre casi i leganti monodentati sono in posizione *cis* e i complessi risultano chirali. Frequentemente questi complessi hanno un intorno stereochimico di coordinazione al centro metallico non rigido e in soluzione essi possono presentare diversi isomeri o mostrare processi flessionali.²⁵

Per questi motivi, i complessi sintetizzati sono stati investigati mediante spettroscopia ¹H-NMR in soluzione a diverse temperature. Negli spettri ¹H-NMR dei complessi **5-7**, il segnale attribuibile ai protoni in *orto* del gruppo S-C₆H₅

risuonano a campi più bassi rispetto al legante libero e ciò indica la coordinazione dello zolfo del legante chelante al centro metallico. Nello spettro del complesso **5**, i gruppi isopropossidi producono un segnale diagnostico a $\delta = 4,58$ ppm come multipletto e un doppietto a $\delta = 1,17$ ppm mentre il segnale del gruppo *ter*-butossido nei complessi **6** (Figura 2.2.3) e **7** si presenta come singoletto a $\delta=1,22$ ppm.

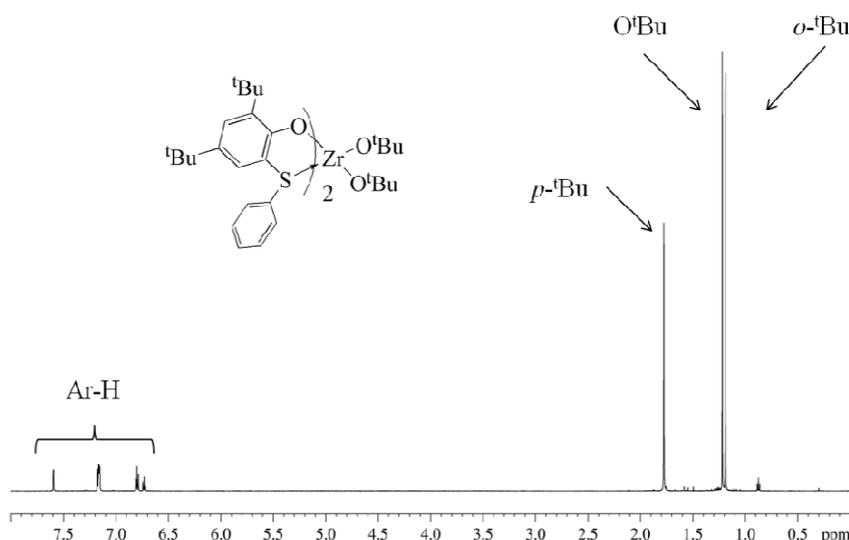


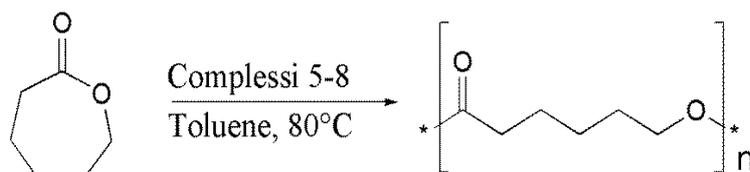
Figura 2.2.3. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **6** (C_6D_6 , 20°C)

Negli spettri a bassa temperatura (-80°C) dei complessi **5-7** non sono rilevati ulteriori segnali e ciò indica la presenza di un unico isomero stabile, confermato anche da un unico set di segnali negli spettri $^{13}\text{C-NMR}$. Dall'analisi dello spettro del complesso **5** a varie temperature, si osserva che i segnali protonici dei metili del gruppo isopropossido sono ampi a temperatura ambiente e si risolvono in un doppietto a temperatura inferiore alla temperatura di coalescenza (-70°C). Questo indica che il complesso **5** adotta la stessa geometria di coordinazione (*trans*-O,O, *cis*-S,S, *cis*-O^{iPr},O^{iPr}) osservata per il complesso **6** allo stato solido e, a temperatura ambiente, è operativa una rapida inversione di configurazione al centro metallico che passa per uno stato di transizione tetraedrico, come già riportato in letteratura per i complessi di titanio tetradentati di tipo [OSSO] che, in presenza di sostituenti in posizione *orto* sull'anello aromatico più piccoli del gruppo *ter*-butile, risultano essere flussionali a temperatura ambiente.²⁶

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **8**, invece, si osserva un segnale relativo ai metili del gruppo cumile a $\delta = 1,88$ ppm ampio a temperatura ambiente dovuto probabilmente alla presenza di processi di interconversione tra diverse specie presenti in soluzione. Sulla base dei risultati ottenuti è ragionevole pensare quindi che tutti i complessi siano flussionali in soluzione.

2.2.2 ROP del ϵ -caprolattone

I complessi **5-8** sono stati testati come iniziatori nella polimerizzazione per apertura di anello (ROP) del ϵ -caprolattone (ϵ -CL) in soluzione toluenica alla temperatura di 80 °C, con rapporto monomero:iniziatore pari a 100:1 (**schema 2.2.2**).



Schema 2.2.2. Polimerizzazione per apertura di anello (ROP) dell' ϵ -caprolattone.

In queste condizioni sperimentali, tutti i complessi sono attivi nella polimerizzazione, come riportato in **Tabella 2.2.1**. Durante le prove di polimerizzazione sono stati effettuati dei prelievi per monitorare la conversione del monomero e i campioni di polimero ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e analisi GPC.

Tabella 2.2.1 Polimerizzazione del ϵ -caprolattone promossa dai complessi **5-8**.

Prova ^a	Complesso	Tempo (min)	Conv ^b (%)	$M_{n(\text{th})}$ ^c (kDa)	$M_{n,\text{GPC}}$ ^d (kDa)	PDI ^d	f ^f
1	5	75	96	6,9 ^e	6,0	1,25	1,15
2	6	75	94	13,5	29,9	1,40	0,45
3	7	90	93	13,5	34,1	1,29	0,40
4	8	120	73	10,5	13,9	1,27	0,75

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[\text{I}]_0 = 5,2 \text{ mM}$, $[\text{CL}] = 0,52 \text{ M}$, $[\text{CL}]/[\text{I}]_0 = 100$, solvente = 2,4 mL toluene, temperatura di 80°C. ^b Determinato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. ^c $M_{n,\text{th}}$ (kDa) = $144,14 \times ([\text{CL}]_0/[\text{I}]_0) \times \text{conv. CL}$. ^d I valori di M_n e PDI sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione di 0,56. ^e $M_{n,\text{th}}$ (kDa) = $144,14 \times ([\text{CL}]/[2 \times \text{I}]_0) \times \text{conv. CL}$. ^f Efficienza apparente dell'iniziatore $f = M_{n(\text{th})}/M_{n,\text{GPC}}$.

I complessi **5-7** mostrano una buona attività raggiungendo alte conversioni in 75 minuti. Il complesso **8**, più ingombrato stericamente per la presenza del gruppo

cumile in posizione *orto* all'anello fenossidico, risulta essere il meno attivo e raggiunge buone conversioni in 120 minuti.

In **tabella 2.2.2** sono riportate in dettaglio set di prove di polimerizzazione dei complessi **5-8**, con i pesi molecolari medi numerali teorici ($M_{n(th)}$) calcolati secondo la formula: $M_{n(th)} = 144,14 \times ([\varepsilon\text{-CL}]_0/[I]_0) \times (\text{conversione } \varepsilon\text{-CL})$

Dove 144,14 è il peso molecolare del monomero ε -caprolattone, $[\varepsilon\text{-CL}]_0$ e $[I]_0$ sono rispettivamente le concentrazioni iniziali del monomero e dell'iniziatore.

Tabella 2.2.2: Polimerizzazione del ε -caprolattone promossa dai complessi **5-8** in tempi differenti.

Prova ^a	Complesso	Tempo (min)	Conv ^b (%)	$M_{n(th)}$ ^c (kDa)	$M_{n,GPC}$ ^d (kDa)	PDI ^d	f ^f
5	5	15	26	1,9 ^e	2,4	1,19	0,79
6	5	30	67	4,8 ^e	4,2	1,20	1,14
7	5	45	86	6,2 ^e	5,6	1,17	1,11
8	5	60	92	6,6 ^e	5,9	1,21	1,12
9	5	75	96	6,9 ^e	6,0	1,25	1,15
10	6	15	20	2,9	11,2	1,28	0,26
11	6	30	54	7,8	21,1	1,27	0,37
12	6	45	78	11,2	28,3	1,28	0,40
13	6	60	88	12,7	31,6	1,28	0,40
14	6	75	94	13,5	29,9	1,40	0,45
15	7	15	19	2,7	8,8	1,31	3,21
16	7	30	52	7,4	17,9	1,28	2,40
17	7	45	72	10,3	27,3	1,22	2,65
18	7	60	85	12,2	23,9	1,44	1,95
19	7	75	91	13,1	25,1	1,48	1,92
20	7	90	93	13,5	34,1	1,29	2,53
21	8	20	11	1,3	3,9	1,24	0,33
22	8	40	24	2,7	7,3	1,17	0,37
23	8	60	36	4,1	9,1	1,22	0,45
24	8	80	52	6,0	11,2	1,22	0,54
25	8	100	64	7,3	13,3	1,22	0,55
26	8	120	73	8,3	13,9	1,27	0,60

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[I]_0 = 5,2$ mM, $[CL] = 0,52$, $[CL]/[I]_0 = 100$, solvente = 2,4 mL toluene, temperatura di 80°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ¹H-NMR. ^c $M_{n,th}$ (kDa) = $144,14 \times ([CL]_0/[I]_0) \times \text{conv. CL}$. ^d I valori di M_n e PDI sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,56. ^e $M_{n,th}$ (kDa) = $144,14 \times ([CL]/[2 \times I]_0) \times \text{conv. CL}$. ^f Efficienza apparente dell'iniziatore $f = M_{n(th)}/M_{n,GPC}$.

Il grafico del $\ln([\epsilon\text{-CL}]_0/[\epsilon\text{-CL}]_t)$ rispetto al tempo t è lineare per tutti i complessi. I valori delle costanti di velocità apparenti di pseudo-primo-ordine (k_{app}) sono pari rispettivamente a $k_{\text{app}}(\mathbf{5}) = 0,042 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{app}}(\mathbf{6}) = 0,035 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{app}}(\mathbf{7}) = 0,030 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$ e $k_{\text{app}}(\mathbf{8}) = 0,0099 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$ (**Figura 2.2.6**)

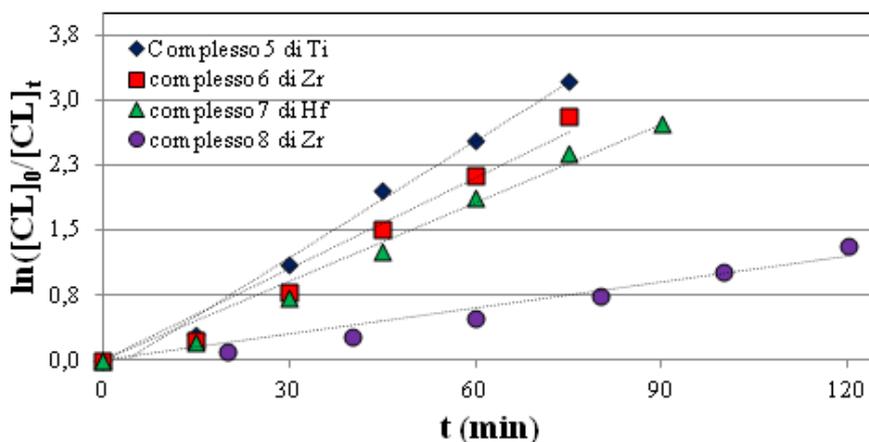


Figura 2.2.6: Grafico delle cinetiche della ROP del CL per i complessi 5-8.

L'andamento lineare osservato indica che la polimerizzazione del $\epsilon\text{-CL}$ segue una legge cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione del monomero, come previsto nel caso di un meccanismo di coordinazione-inserzione.

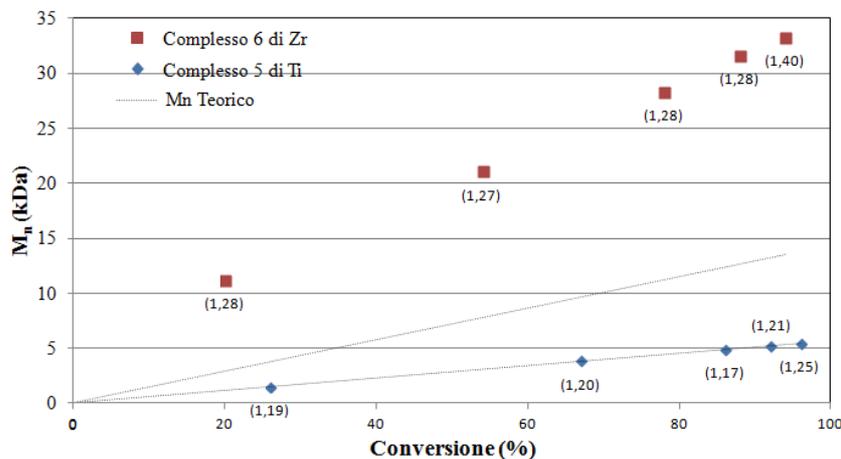


Figura 2.2.5: Andamento dei pesi molecolari medi numerali (M_n) e indici di polidispersità (PDI) rispetto alla conversione del $\epsilon\text{-CL}$ per i complessi 5-6.

Dai risultati ricavati mediante l'analisi GPC, effettuata su tutti i campioni, si osserva che le curve di distribuzione delle masse molecolari dei campioni sono monomodali e presentano uno stretto indice di polidispersità ($\text{PDI} = 1,17-1,40$)

mentre i pesi molecolari medi numerali crescono linearmente con l'aumentare della conversione del monomero.

In particolare si osserva che le masse molecolari dei polimeri ottenuti dal complesso **5** di titanio sono in buon accordo con le masse teoriche considerando, però, per ogni centro metallico la crescita di due catene polimeriche. Per i complessi **6-8** le masse sperimentali risultano sempre più alte di quelle teoriche anche considerando la crescita di una sola catena per centro metallico e ciò può essere spiegato ipotizzando che nella polimerizzazione solo una frazione dei centri metalli sono effettivamente siti catalitici attivi.

Per dare una stima della frazione dei siti attivi è possibile valutare l'efficienza apparente dell'iniziatore f come il rapporto tra i pesi molecolari teorici ($M_{n(th)}$) e quelli sperimentali ($M_{n,GPC}$):

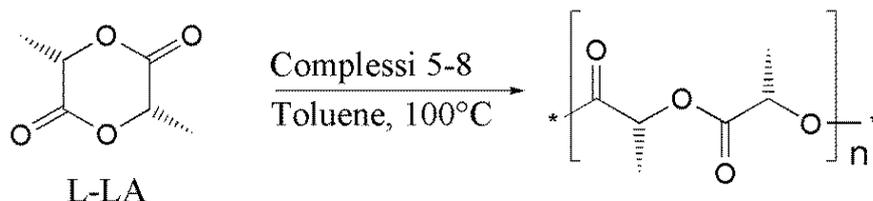
$$f = M_{n(th)} / M_{n,GPC}$$

Per il complesso **5** l'efficienza dell'iniziatore f risulta essere 1,15 vicino al valore ideale, mentre per i catalizzatori **6-8** il valore di f compreso tra 0,40 e 0,75 fa ipotizzare un processo di polimerizzazione con uno stadio di iniziazione poco efficiente ma con una rapida crescita della catena polimerica.

Dall'analisi $^1\text{H-NMR}$ del polimero ottenuto dal complesso **5**, si osservano segnali a $\delta = 1,24$ e $5,03$ ppm attribuibili al gruppo terminale isopropossile ($\text{COOCH}-(\text{CH}_3)_2$) e il segnale a $\delta = 3,61$ ppm attribuibile al terminale metilene legato ad un gruppo idrossilico ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$). La presenza di tali segnali suggerisce che la polimerizzazione proceda con un meccanismo di tipo coordinazione-inserzione.

2.2.3 ROP dei Lattidi

I complessi **5-8** sono stati testati come iniziatori nella ROP del L-Lattide (L-LA) in soluzione toluenica a diverse temperature, con rapporto monomero:iniziatore pari a 100:1 (**schema 2.2.3**).



Schema 2.2.3. ROP del L-Lattide

In queste condizioni sperimentali, tutti i complessi sono attivi nella polimerizzazione come riportato in **tabella 2.2.3**. Durante le prove di polimerizzazione sono stati effettuati dei prelievi per monitorare la conversione del monomero e i campioni di polimero ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e analisi GPC.

Tabella 2.2.3 ROP del L-Lattide promossa dai complessi 5-8.

Prova ^a	Complesso	Temp (°C)	Tempo (min)	Conv ^b (%)	$M_{n(th)}$ ^c (kDa)	$M_{n,GPC}$ ^d (kDa)	PDI ^d	f ^f
27	5	100	480	84	6,1e	6,0	1,18	1,01
28	6	100	75	90	13,0	8,9	1,10	1,46
29	6	80	180	89	12,8	15,3	1,44	0,84
30	6	25	7200	73	10,5	10,2	1,43	1,03
31	7	100	90	82	11,7	8,1	1,24	1,44
32	8	100	30	86	12,4	10,8	1,18	1,15

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[\text{I}]_0 = 5,2 \text{ mM}$, $[\text{LA}] = 0,52$, $[\text{LA}]/[\text{I}]_0 = 100$, solvente = 2,4 mL toluene. ^b Determinato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. ^c $M_{n,th} \text{ (kDa)} = 144,13 \times ([\text{LA}]_0/[\text{I}]_0) \times \text{conv. LA}$. ^d I valori di M_n e PDI sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,58. ^e $M_{n,th} \text{ (kDa)} = 144,13 \times ([\text{LA}]_0/[2 \times \text{I}]_0) \times \text{conversione. LA}$. ^f Efficienza apparente dell'iniziatore $f = M_{n(th)}/M_{n,GPC}$.

Alla temperatura di 100 °C il complesso meno attivo risulta essere il complesso **5** di titanio che raggiunge elevate conversioni di monomero in 8 h mentre i complessi **6-8** mostrano una buona attività raggiungendo elevate conversioni in 1,5 h. In **Figura 2.2.7** sono riportati in grafico i pesi molecolari medi numerali

(M_n) con gli indice di polidispersità (PDI) rispetto alla conversione del monomero.

Tabella 2.2.4. Polimerizzazione del L-LA promossa dai complessi 5-8 alla temperatura di 100 °C

Prova ^a	Complesso	Tempo (min)	Conv ^b (%)	$M_{n(th)}$ ^c (kDa)	$M_{n,GPC}$ ^d (kDa)	PDI ^d	f^f
33	5	120	36	2,6	2,7	1,15	0,97
34	5	210	54	3,9	4,0	1,12	0,99
35	5	300	69	5,0	5,0	1,13	1,00
36	5	390	79	5,7	5,4	1,17	1,06
37	5	480	84	6,1	6,0	1,18	1,02
38	6	15	28	4,0	4,4	1,10	1,08
39	6	30	61	8,8	6,8	1,11	0,77
40	6	45	78	11,2	7,9	1,10	0,70
41	6	60	85	12,2	7,7	1,16	0,63
42	6	75	90	13,0	8,9	1,10	0,69
43	6	90	91	13,1	7,7	1,21	0,59
44	6	105	94	13,5	9,0	1,13	0,66
45	7	15	13	1,9	2,4	1,22	1,26
46	7	30	33	4,8	4,8	1,17	1,00
47	7	45	51	7,4	6,1	1,20	0,82
48	7	60	65	9,4	7,4	1,19	0,79
49	7	75	74	10,6	7,9	1,21	0,74
50	7	90	81	11,7	8,1	1,24	0,69
51	8	5	10	1,4	3,1	1,22	0,45
52	8	10	34	4,9	6,5	1,15	0,75
53	8	15	55	8,0	8,5	1,15	0,93
54	8	20	71	10,2	9,7	1,15	1,05
55	8	25	80	11,5	10,6	1,16	1,08
56	8	30	86	12,3	10,8	1,18	1,15

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[I]_0 = 5,2$ mM, $[LA] = 0,52$ M, $[LA]/[I]_0 = 100$, solvente = 2,4 mL toluene, temperatura di 100°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ¹H-NMR. ^c $M_{n,th}$ (kDa) = $144,13 \times ([LA]_0/[I]_0) \times \text{conv. LA}$. ^d I valori di M_n e PDI sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,58. ^e $M_{n,th}$ (kDa) = $144,13 \times ([LA]_0/[2 \times I]_0) \times \text{conversione. LA}$. ^f Efficienza apparente dell'iniziatore $f = M_{n(th)}/M_{n,GPC}$

Il grafico del $\ln([L-LA]_0/[L-LA]_t)$ rispetto al tempo t è lineare per tutti i complessi e mostra una cinetica di pseudo-primo-ordine rispetto al monomero. I valori delle costanti di velocità apparenti (k_{app}) sono pari rispettivamente a

$k_{app}(5) = 0,00396 \pm 0,00005 \text{ min}^{-1}$, $k_{app}(6) = 0,032 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$, $k_{app}(7) = 0,0177 \pm 0,0006 \text{ min}^{-1}$ e $k_{app}(8) = 0,061 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ (**Figura 2.2.7**).

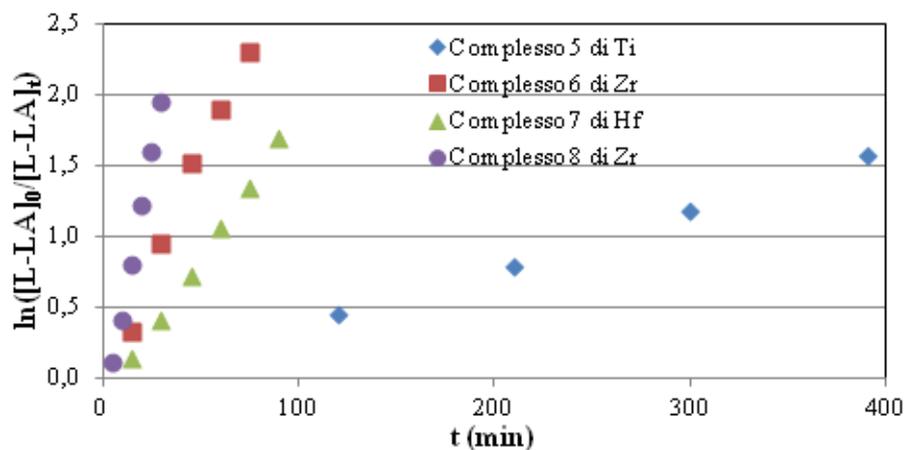


Figura 2.2.7. Andamento dei pesi molecolari medi numerali (M_n) e degli indici di polidispersità in funzione della conversione del L-LA.

L'andamento lineare osservato indica che anche la polimerizzazione del L-LA segue una legge cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione del monomero. I risultati ricavati mediante l'analisi GPC, effettuata sui campioni ottenuti a 100 °C, mostrano che le curve di distribuzione delle masse molecolari dei campioni sono monomodali e presentano uno stretto indice di polidispersità (PDI = 1,10-1,24) e che i pesi molecolari medi numerali crescono linearmente con l'aumentare della conversione del monomero (**Figura 2.2.8**).

Per i complessi **6-8** le masse sperimentali ad alte conversioni risultano leggermente più basse di quelle attese, suggerendo una parziale attivazione del secondo sito catalitico sul centro metallico. In particolare, si osserva che le masse molecolari dei polimeri ottenuti dal complesso **5** di titanio sono in buon accordo con le masse teoriche, considerando la crescita di due catene polimeriche per centro metallico, come precedentemente osservato anche per la polimerizzazione dell' ϵ -CL. Il buon controllo delle masse molecolari e il basso indice di polidispersità indicano che la polimerizzazione avviene con un buon controllo ad opera del catalizzatore.

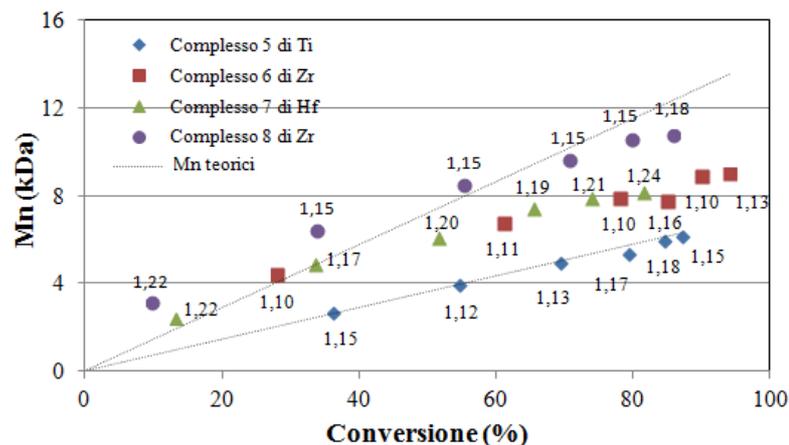


Figura 2.2.8. Pesi molecolari medi numerali (M_n) e indici di polidispersità (PDI) rispetto alla conversione del L-LA per i complessi 5-8 a 100 °C.

Analizzando lo spettro $^1\text{H-NMR}$ dei polimeri ottenuti dal complesso **5** si hanno segnali a $\delta = 5,08$ ppm e a 1,24 ppm attribuibili al gruppo terminale dell'estere isopropile a conferma che la polimerizzazione procede con un meccanismo di tipo coordinazione-inserzione.

L'attività catalitica del complesso **6** di zirconio è stata esplorata anche alla temperatura di 80 °C e i risultati sono riportati in **tabella 2.2.5**.

Tabella 2.2.5. Polimerizzazione del L-LA promossa dal complesso **6** in tempi differenti alla temperatura di 80 °C.

Prova ^a	Compleso	Tempo (min)	Conv ^b (%)	$M_{n(\text{th})}$ ^c (kDa)	$M_{n,\text{GPC}}^d$ (kDa)	PDI^d	f^f
56	6	30	16	2,3	5,1	1,14	2,21
57	6	60	35	5,0	9,2	1,11	1,82
58	6	90	54	7,8	11,5	1,11	1,47
59	6	120	70	10,1	14,3	1,10	1,42
60	6	150	81	11,7	14,5	1,13	1,24
61	6	180	89	12,8	15,3	1,14	1,20

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[\text{I}]_0 = 5,2$ mM, $[\text{LA}] = 0,52$, $[\text{LA}]/[\text{I}]_0 = 100$, solvente = 2,4 mL toluene, temperatura di 80°C. ^b Determinato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. ^c $M_{n,\text{th}}$ (kDa) = $144,13 \times ([\text{LA}]_0/[\text{I}]_0) \times \text{conv. LA}$. ^d I valori di M_n e PDI sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,58. ^e $M_{n,\text{th}}$ (kDa) = $144,13 \times ([\text{LA}]_0/[2 \times \text{I}]_0) \times \text{conversione. LA}$. ^f Efficienza apparente dell'iniziatore $f = M_{n(\text{th})}/M_{n,\text{GPC}}$

La costante della velocità di propagazione della reazione vale $k_{\text{app}}(\mathbf{6}) = 0,012 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$ e la reazione presenta un periodo di induzione di circa 20 minuti. (**Figura 2.2.9**).

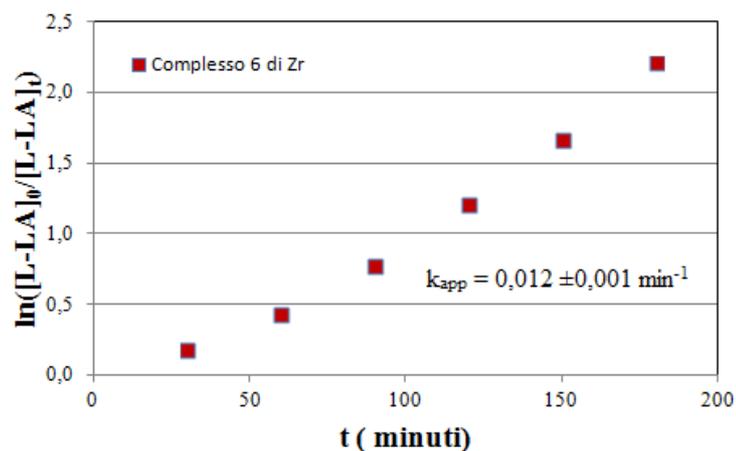


Figura 2.2.9: Grafico della cinetica di primo ordine del $\ln([L-LA]_0/[L-LA]_t)$ vs tempo per la polimerizzazione del L-LA promossa dal complesso **6** alla temperatura di 80 °C.

Dall'analisi delle masse molecolari a questa temperatura si osserva che le masse molecolari sperimentali crescono linearmente con la conversione ma risultano sempre maggiori di quelle teoriche (**Figura 2.2.10**).

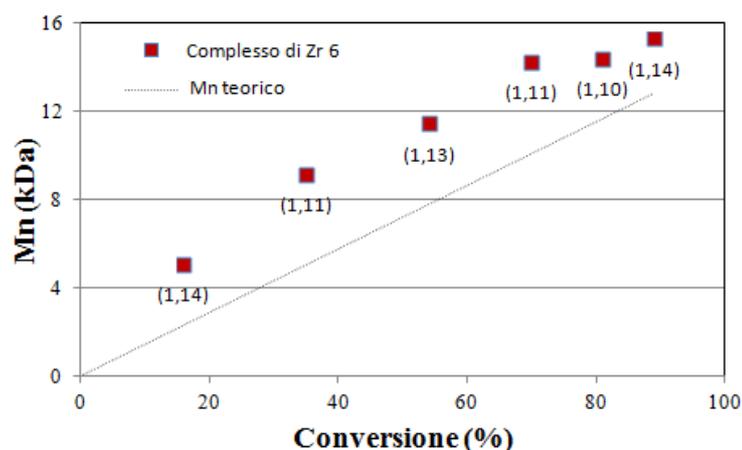


Figura 2.2.10. Pesi molecolari medi numerali (M_n) e indici di polidispersità (PDI) rispetto alla conversione del L-LA per il complesso **6** a 80 °C.

Questi dati e la presenza di un tempo di induzione nello studio cinetico suggeriscono una diminuzione dell'efficienza del processo di iniziazione della reazione. Il catalizzatore **6** risulta attivo anche alla temperatura di 25 °C mostrando una buona conversione del monomero (73%) in 5 giorni e un buon accordo tra le masse molecolari sperimentali e quelle teoriche.

La natura dei gruppi terminali è stata investigata mediante spettroscopia di massa ESI degli oligomeri ottenuti dal complesso **6** alla temperatura di 100 °C con un rapporto $[L-LA]_0/[I]_0$ pari a 10.

L'analisi dello spettro di massa ESI degli oligomeri ottenuti dal complesso **6** nell'intervallo 500-1500 Da mostra un plot di dati coerenti con catene polimeriche lineari con gruppi terminali quali l'estere *ter*-butossile e il gruppo idrossile con formula generale degli oligomeri del tipo $H-[OCH(CH_3)C(=O)]_n-O^tBu$ (**Figura 2.2.11**). La distribuzione dei picchi è monomodale ma asimmetrica con un incremento $\Delta m/z$ pari a 72 Da, pari a metà unità monomerica del LA. La presenza del gruppo iniziatore quale l'estere *ter*-butossile e la presenza dei picchi con n sia pari che dispari suggerisce che il processo di polimerizzazione inizia con un trasferimento del gruppo alcossidico al monomero in seguito ad un meccanismo di tipo coordinazione-inserzione e che durante la reazione sono attivi processi di transesterificazione sia inter che intramolecolari.

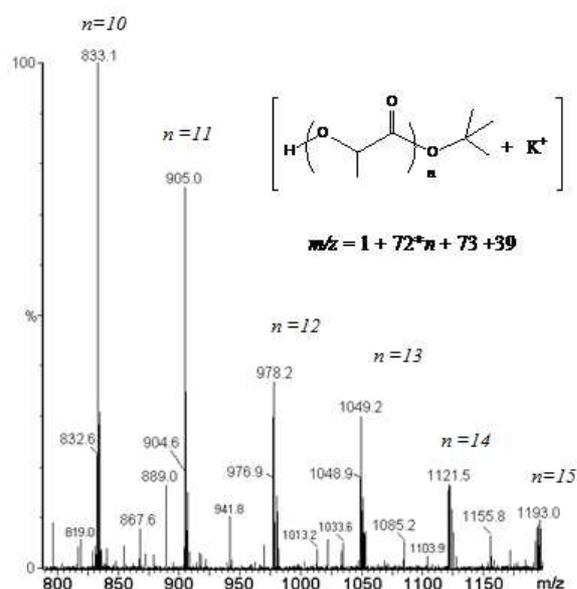


Figura 2.2.11 Spettro di massa ESI degli oligomeri ottenuti dal complesso **6**.

Per investigare ulteriormente le prestazioni catalitiche del complesso **6**, è stata esplorata l'influenza del rapporto monomero/iniziatore sulla polimerizzazione.

Le masse molecolari sperimentali aumentano linearmente con il rapporto monomero/iniziatore nell'intervallo da 100 a 750 mentre la distribuzione dei pesi molecolari non cambia sensibilmente (**Figura 2.2.12**). A rapporti più alti

monomero/iniziatore i pesi molecolari sperimentali sono inferiori a quelli teorici suggerendo l'attivazione di un secondo sito sul centro metallico e la parziale perdita del controllo della polimerizzazione.

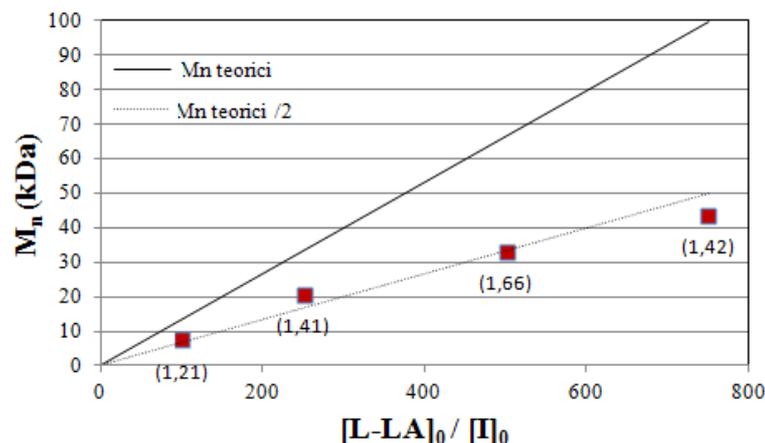


Figura 2.2.12: Le masse molecolari sperimentali vs rapporto lattide/iniziatore.

Considerando il complesso **7** di afnio, esso risulta leggermente meno attivo dell'analogo complesso di zirconio convertendo in 1,5 h solo 82% del monomero alla temperatura di 100 °C. Anche per questo complesso tutti i dati sperimentali mostrano un buon controllo del processo di polimerizzazione del L-LA (**Figura 2.2.8**). Il valore della costante cinetica risulta pari a $k_{app}(\mathbf{7}) = 0,012 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$, la distribuzione dei pesi molecolari risulta essere monomodale e con un basso indice di polidispersità ($PDI = 1,17-1,24$) con un incremento delle masse molecolari all'aumentare della conversione. Come già visto per gli altri complessi, ad alte conversioni le masse molecolari sperimentali risultano inferiori a quelle teoriche, suggerendo una parziale attivazione di un secondo sito catalitico sul centro metallico.

Nell'intento di valutare l'influenza dell'ingombro sterico del sostituente in posizione *orto* all'anello fenossidico, è stato testato il complesso **8** nelle stesse condizioni sperimentali.

Dai risultati mostrati in **Figura 2.2.8** si evince che la sostituzione del gruppo ^tBu con il gruppo cumile più ingombrato stericamente ha portato inaspettatamente ad un aumento della attività catalitica; infatti, il complesso **8** polimerizza L-LA più velocemente dei complessi **6** e **7** con un valore della costante cinetica di pseudo-primo ordine di $0,0061 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ a 100 °C.

Le masse molecolari sperimentali dei polimeri ottenuti dal complesso **8** mostrano un accordo migliore con i dati teorici rispetto a quelli del complesso **6** (*Figura 2.2.8*).

E' ragionevole ipotizzare che l'introduzione di un sostituente più ingombrante stericamente in posione *orto* all'anello fenossidico inibisca la reazione di transterificazione inter/intramolecolare favorendo l'inserzione/coordinazione del monomero.²⁷

Dunque, una correlazione lineare tra i pesi molecolari sperimentali e la conversione del monomero, bassi indici di polidispersità e una cinetica di pseudo primo ordine rispetto al monomero indicano che la polimerizzazione avviene con un buon controllo ad opera del catalizzatore.

Per esplorare la capacità dei complessi di esercitare uno stereocontrollo sui polimeri è stata studiata la polimerizzazione del *rac*-lattide (*rac*-LA). Come per il L-LA, i complessi **5-8** catalizzano la ROP del *rac*-LA in maniera controllata operando con cinetica di pseudo primo ordine rispetto al monomero, con un aumento lineare delle masse molecolari sperimentali rispetto alla conversione e con bassi PDI nell'intervallo 1,1-1,2. I polimeri ottenuti dai complessi **5-7** sono atattici ($P_r \approx 0,50-0,55$). Invece, il complesso **8** stericamente più ingombrato produce polimero eterotattico con $P_r = 0,62$.

La variazione dell'ingombro sterico in posizione *orto* all'anello fenossidico sembra quindi influenzare maggiormente l'attività catalitica rispetto alla stereoselettività.

Polimerizzazione del L-LA in presenza di isopropanolo

Le polimerizzazioni mediante apertura di anello degli esteri ciclici promosse da complessi organometallici spesso procedono in modo controllato sotto condizioni di *polimerizzazione vivente*. In tali polimerizzazioni sotto condizioni ideali si ha la crescita di una catena polimerica per ogni sito attivo disponibile sul centro metallico. Nonostante i notevoli vantaggi che offre questo tipo di polimerizzazione esistono dei limiti quali la bassa produttività catalitica e la possibile contaminazione del polimero con residui del catalizzatore in grandi

quantità. Un'alternativa molto attraente per migliorare tale processo e renderlo veramente catalitico (non solo verso il monomero ma anche verso il catalizzatore) consiste nel far ricorso ad un sistema bi-componente costituito dal catalizzatore e un nucleofilo esterno che agisce contemporaneamente sia come iniziatore che da agente di trasferimento di catena. In questo modo le catene polimeriche in crescita supera il numero di molecole di catalizzatore portando anche ad un miglioramento del controllo della distribuzione dei pesi molecolari. Nel caso del L-LA, la velocità di polimerizzazione è influenzata dall'aggiunta di isopropanolo alla reazione. La **Figura 2.1.13** riporta le cinetiche del primo ordine ricavate dalla polimerizzazione del L-LA in presenza di differenti equivalenti di isopropanolo a 80 °C.

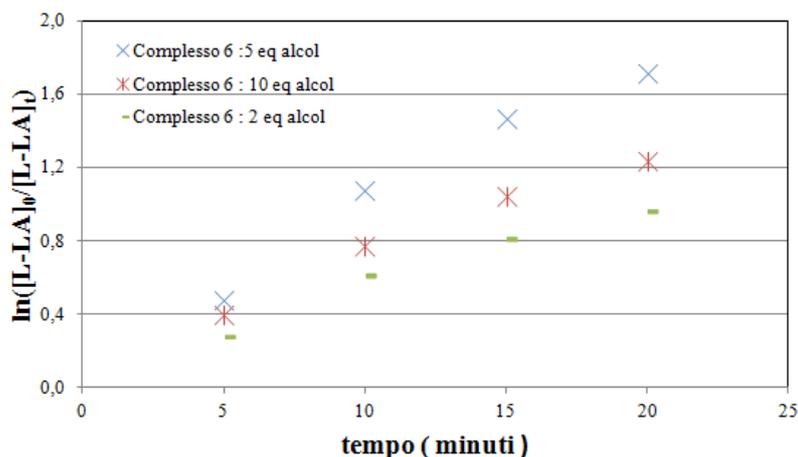


Figura 2.1.13 Cinetiche del primo ordine ricavate dalla polimerizzazione del L-LA in presenza di differenti equivalenti di isopropanolo a 80 °C.

In dettaglio, con 5 equivalenti di isopropanolo rispetto al catalizzatore la velocità della reazione è tre volte maggiore di quella osservata in assenza di alcol. All'aumentare degli equivalenti di isopropanolo, l'attività di reazione diminuisce; ciò è dovuto probabilmente ad un eccesso di alcol coordinato reversibilmente alla specie attiva che porta ad un'inibizione del sito catalitico. Un simile effetto è già stato osservato nella ROP degli esteri ciclici promossa dai catalizzatori a base di alluminio.²⁸

Le M_n sperimentali dei PLA sintetizzati aumentano linearmente con la conversione con valori proporzionali agli equivalenti di isopropanolo aggiunto e, in queste condizioni, si creano catene polimeriche aggiuntive pari agli

equivalenti di alcol addizionato. E' stato anche osservato un ottimo accordo tra i valori sperimentali e teorici di M_n (**Figura 2.1.14**).

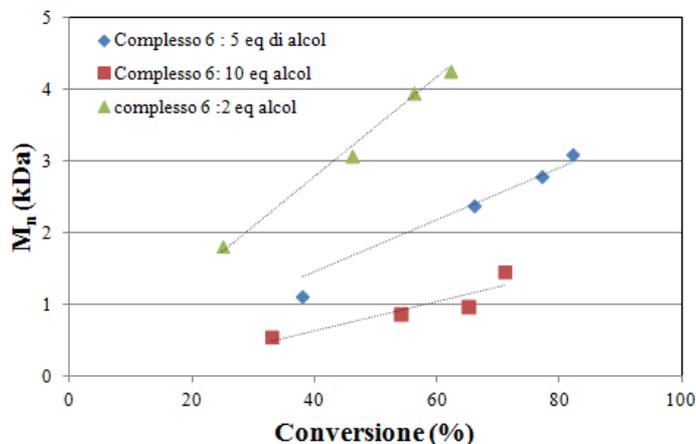


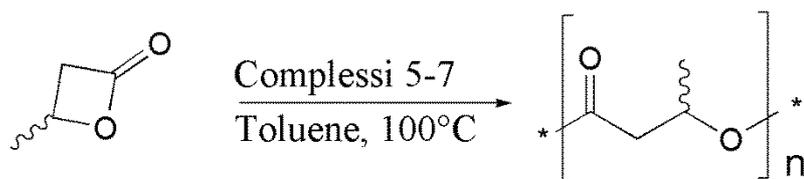
Figura 2.2.14 Masse molecolari sperimentali in funzione della conversione promossa dal complesso 6 in presenza di isopropanolo per la polimerizzazione del L-LA.

Inoltre, gli indici PDI, con valori compresi tra 1,09-1,13, sono più stretti di quelli ottenuti in assenza di alcol conseguenza dell'assenza di reazioni di transesterificazione.

Lo studio dei gruppi terminali dei PLA eseguito mediante spettroscopia ^1H NMR mostra catene polimeriche terminate con gruppo estere isopropilico e un gruppo idrossile. I dati sperimentali suggeriscono che in queste condizioni sperimentali la polimerizzazione è di tipo "immortal ROP".

2.2.4 ROP del *rac*- β -butirrolattone (*rac*-BBL)

I complessi 5-7 sono stati testati anche come iniziatori nella ROP del *rac*- β -butirrolattone (*rac*-BBL). Le prove sono state condotte in soluzione toluenica alla temperatura di 100 °C, con rapporto monomero iniziatore 200:1 (**schema 2.2.4**). I risultati delle polimerizzazioni condotte sono riportate in **tabella 2.2.6** e **tabella 2.2.7**. A temperature ambiente e a 80 °C i complessi sintetizzati risultano inattivi.



Schema 2.2.4: ROP del *rac*- β -butirrolattone.

Durante le prove di polimerizzazione sono state prelevate delle aliquote per monitorare la conversione del monomero e i campioni di polimero ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ^1H e ^{13}C -NMR e analisi GPC.

Tabella 2.2.6 Polimerizzazione *rac*- β -butirrolattone promossa dai complessi 5-7.

Prova ^a	Complesso	iPrOH	Tempo (h)	Conv ^b (%)	$M_{n(\text{teo})}$ ^c (kDa)	$M_{n,\text{GPC}}$ ^d (kDa)	PDI ^d
62	5	-	45	82	7,1 ^e	8,1	1,12
63	6	-	21	99	17,0	11,6	1,26
64	7	-	21	98	16,9	12,0	1,45
65	5	5	10	85	2,9 ^f	2,1	1,09
66	6	5	4	91	3,1 ^f	3,6	1,09
67	7	5	4	95	3,2 ^f	3,2	1,09

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[\text{I}]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{BBL}] = 2 \text{ M}$, $[\text{BBL}]/[\text{I}]_0 = 200$, solvente = 1,0 mL toluene, temperatura di 100°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ^1H -NMR. ^c $M_{n,\text{teo}}$ (Kg mol^{-1}) = $86,09 \times ([\text{BBL}]/[\text{I}]_0) \times \text{conv. BBL}$. ^d I valori di M_n e M_w/M_n sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,54. ^e $M_{n,\text{teo}}$ (Kg mol^{-1}) = $86,09 \times ([\text{BBL}]/[2 \times \text{I}]_0) \times \text{conv. BBL}$. ^f $M_{n,\text{teo}}$ (Kg mol^{-1}) = $86,09 \times ([\text{BBL}]/[5 \times \text{I}]_0) \times \text{conv. BBL}$.

I polimeri prodotti sono tutti atattici come rivelato nell'analisi degli spettri ^{13}C -NMR valutando il rapporto dell'intensità dei segnali carbonili delle diadi racemo e meso.

Nonostante il BBL presenti un anello più tensionato del ϵ -CL e del LA, in genere le polimerizzazioni di tale monomero risultano essere più lente a causa della sua stabilità che rende difficile l'apertura dell'anello.

Per il complesso **5** sono state raggiunte alte conversioni di monomero solo in 45 h mentre i complessi **6** e **7** raggiungono completa conversione in tempi più brevi (21 h). Inoltre, l'attività di tali catalizzatori risulta essere di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella riportata nella ROP dei lattidi.

Tabella 2.2.7 Polimerizzazione *rac*- β -butirrolattone promossa dai complessi 5-7.

Prova ^a	Complesso	Tempo (h)	Conv ^b (%)	M _{n(teo)} ^c (kDa)	M _{n,GPC} ^d (kDa)	PDI ^d
68	5	3,5	10	0,9 ^e	2,1	1,07
69	5	6	22	1,9 ^e	3,1	1,06
70	5	12	38	3,3 ^e	n.d	n.d
71	5	21	57	4,9 ^e	8,1	1,07
72	5	24	62	5,3 ^e	8,7	1,08
73	5	27	66	5,7 ^e	n.d	n.d
74	5	30	71	6,1 ^e	10,2	1,08
75	5	45	82	7,1 ^e	15,0	1,12
76	6	1	4.5	0,8	2,5	1,1
77	6	3	28	4,8	5,6	1,1
78	6	6	63	10,8	9,2	1,11
79	6	9	88	15,1	10,9	1,16
80	6	21	>99	17,2	11,6	1,26
81	7	1	4,1	0,7	2.337	1,06
82	7	3	24	4,2	5.687	1,10
83	7	6	60	10,3	9.313	1,16
84	7	9	84	14,5	10.899	1,24
85	7	21	98	16,9	12.035	1,45

^a Condizioni di reazione: iniziatore [I]₀= 10 mM, [BBL]= 2 M, [BBL]/[I]₀=200, solvente =1,0 mL toluene, temperatura di 100°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ¹H-NMR. ^c M_{n,teo} (Kg mol⁻¹) =86,09x([BBL]/[I]₀)x conv. BBL. ^d I valori di M_n e M_w/M_n sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,54. ^e M_{n,teo} (Kg mol⁻¹) =86,09x([BBL]/[2xI]₀)x conv. BBL. ^f n.d.= non determinato

Tutte le polimerizzazioni effettuate portano a polimeri con una distribuzione delle masse molecolari monomodale e strette, con un aumento lineare delle masse molecolari medie sperimentali con l'aumento della conversione del monomero (**Figura 2.2.15**). Le masse molecolari dei polimeri ottenuti dal complesso 5 risultano in buon accordo con la crescita di due catene polimeriche per centro metallico, come riscontrato per la polimerizzazione del ϵ -CL e dei LA. Le masse molecolari dei polimeri PHB ottenuti dai complessi 6 e 7 sono in buon accordo con i dati teorici assumendo la crescita di una sola catena polimerica per centro metallico. Ad alte conversioni di monomero, i pesi molecolari sperimentali risultano leggermente inferiori a quelli teorici suggerendo una parziale attivazione di un secondo sito catalitico sul centro metallico.

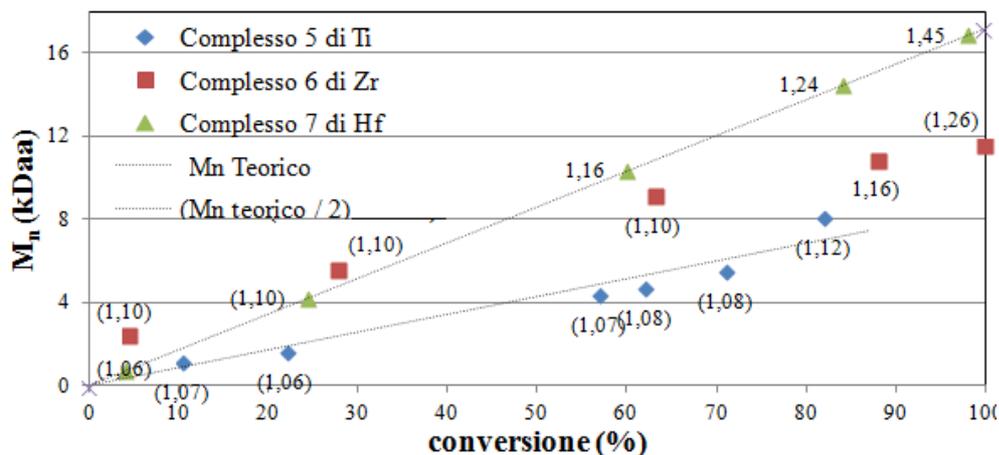


Figura 2.2.15 Pesì molecolari medi numerali (M_n) e l'indice di polispersità (PDI) rispetto alla conversione.

Il grafico della cinetica di reazione, in cui è stata riportata la funzione $\ln([BBL]_0/[BBL]_t)$ rispetto al tempo t (Figura 2.2.16), mostra un andamento lineare; ciò indica che la polimerizzazione del *rac*- β -BBL segue una legge cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione del monomero, compatibile con un meccanismo di reazione tipo coordinazione-inserzione.

I valori delle costanti cinetiche k_{app} sono rispettivamente $k_{app}(5) = 0,039 \pm 0,001 \text{ h}^{-1}$, $k_{app}(6) = 0,275 \pm 0,022 \text{ h}^{-1}$, $k_{app}(7) = 0,189 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$.

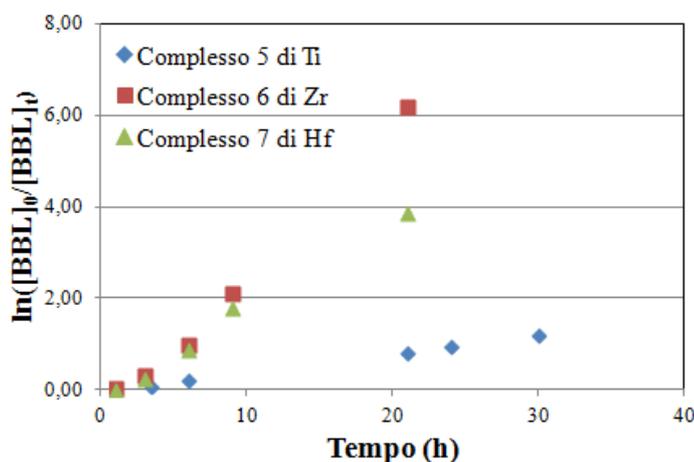


Figura 2.2.16: Grafico della cinetica di reazione dei complessi 5-7 nella ROP del *rac*-BBL

Polimerizzazione del rac-BBL in presenza di isopropanolo

I complessi **5-7** sono stati testati nella polimerizzazione del *rac*- β -butirrolattone in presenza di 5 equivalenti di isopropanolo come agente di trasferimento di catena. I risultati ottenuti sono riportati in **tabella 2.2.8**.

Tabella 2.2.8. Polimerizzazione *rac*- β -butirrolattone promossa dai complessi **5-7** in presenza di isopropanolo.

Prova ^a	Complesso	Tempo (h)	Conv ^b (%)	$M_{n(\text{teo})}$ ^c (kDa)	$M_{n,\text{GPC}}$ ^d (kDa)	PDI ^d
86	5	1	17	0,6	-	-
87	5	2	33	1,1	-	-
88	5	4	63	2,2	-	-
89	5	6	74	2,5	-	-
90	5	8	80	2,8	-	-
91	5	10	85	2,9	-	-
92	6	0,5	33	1,1	1,2	1,05
93	6	1	48	1,7	1,8	1,05
94	6	1,5	62	2,1	2,5	1,05
95	6	2	71	2,4	2,8	1,06
96	6	3	83	2,9	3,4	1,07
97	6	4	91	3,1	3,7	1,09
98	7	0,5	30	1,0	1,2	1,05
99	7	1	50	1,7	1,9	1,05
100	7	1,5	65	2,2	2,4	1,05
101	7	2	74	2,5	2,6	1,06
102	7	2,5	79	2,7	2,8	1,06
103	7	3	88	3,0	2,9	1,07
104	7	4	95	3,3	3,2	1,08

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[I]_0 = 10$ mM, $[BBL] = 2$ M, $[BBL]/[I]_0 = 200$, solvente = 1,0 mL toluene, temperatura di 100°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ¹H-NMR. ^c $M_{n,\text{teo}}$ (Kg mol^{-1}) = $86,09 \times ([BBL]/[I]_0) \times \text{conv. BBL}$. ^d I valori di M_n e M_w/M_n sono determinati mediante analisi GPC in THF utilizzando standards di polistirene e usando il fattore di correzione 0,54.

L'aggiunta di isopropanolo come agente di trasferimento di catena ha portato ad un significativo incremento dell'attività catalitica; infatti, per i complessi **6** e **7** la completa conversione del monomero avviene in circa 4 ore a differenza delle 21 h necessarie in assenza di alcol.

In **tabella 2.2.8** sono riportati in dettaglio i risultati delle prove dei complessi **5-7** in presenza di isopropanolo a tempi diversi, mentre in **Figura 2.2.17** sono stati

riportati in grafico i pesi molecolari medi numerali (M_n) e l'indice di polispersità (PDI) rispetto alla conversione per i complessi **6-7**. Anche in questo caso i pesi molecolari sperimentali dei PHB ottenuti aumenta linearmente all'aumentare della conversione. L'ottimo accordo tra i valori delle masse molecolari sperimentali e quelle teoriche, considerando la crescita di 5 catene polimeriche per centro metallico, e i bassi indici di polidispersità ($PDI = 1,10$) dei pesi molecolari suggeriscono che in queste condizioni la polimerizzazione assume caratteristiche di tipo “*immortal ROP*”.

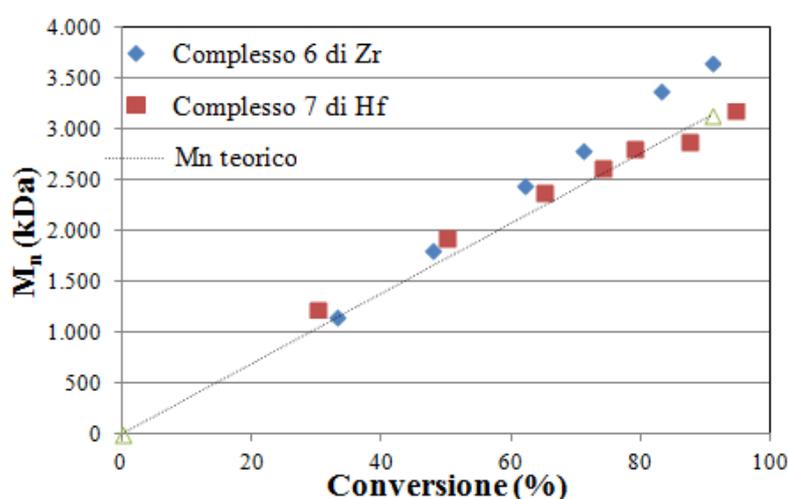


Figura 2.2.17. Andamento dei pesi molecolari medi numerali (M_n) e indici di polidispersità (PDI) rispetto alla conversione del *rac*-BBL per i complessi **6** e **7**.

I polimeri prodotti sono tutti atattici come rivelato nell'analisi degli spettri ^{13}C -NMR considerando il rapporto dell'intensità dei segnali carbonili delle diadi *re* e *me*. Dagli spettri ^1H -NMR dei campioni ottenuti è possibile riscontrare la presenza di segnali a bassa intensità attribuibili ai gruppi terminali; in particolare un multipletto a $\delta = 5,05$ ppm e un doppietto a $\delta = 1,2$ ppm sono diagnostici del gruppo terminale estere isopropile mentre il multipletto a $\delta = 4,2$ ppm è attribuibile al gruppo terminale $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ in accordo con la letteratura.²⁹

Ulteriori informazioni sulla struttura dei polimeri sintetizzati sono ricavate dall'analisi dello spettro di massa ESI-MS degli oligomeri ottenuti dai complessi **5-7** a bassa conversione in presenza di isopropanolo (**Figura 2.2.18**).

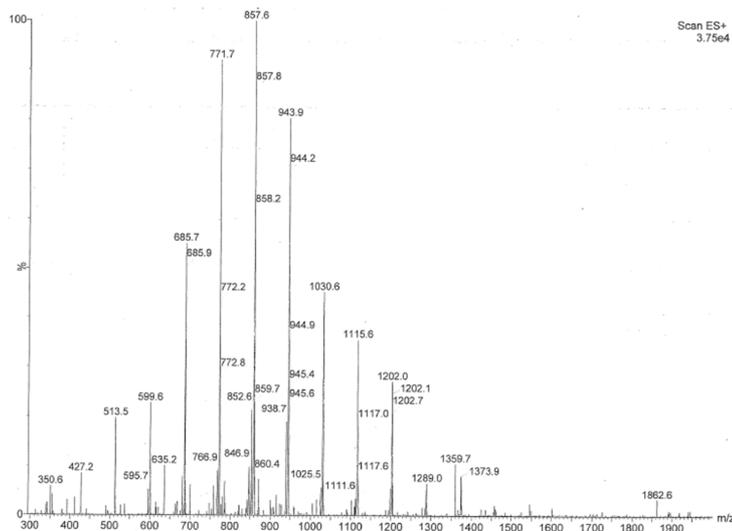


Figura 2.2.18. Spettro di massa ESI del PHB ottenuto dal complesso **6** in presenza di isopropanolo.

L'analisi dello spettro di massa nell'intervallo 500-1500 Da del PHB ottenuto dal complesso **6** mostra un plot di dati corrispondenti a catene polimeriche lineari con gruppi terminali quali l'estere isopropilico e α -metilen-idrossile – $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ con un incremento regolare dei picchi $\Delta m/z$ di 86 Da pari all'unità del BBL. Il picco più abbondante risulta a 857,6 m/z corrispondente a nove unità monomeriche di β -butirrolattone in presenza dello ione Na^+ . Analogo andamento è presente nello spettro del campione di PHB ottenuto con il complesso **7**. Lo spettro del campione ottenuto dal complesso **5**, invece, risulta essere di maggiore complessità, per la presenza di due serie di picchi a diversa intensità. La prima serie di segnali con maggiore intensità sono da attribuire alla formazione di catene polimeriche lineari con i gruppi terminali di tipo estere isopropile e α -metilen-idrossile – $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ in presenza dello ione Na^+ , mentre la seconda serie è da attribuire alla formazione di macrocicli dovuti a fenomeni di trans esterificazione intramolecolare.

2.2.5 Sintesi dei copolimeri L-LA e ϵ -CL

Gli iniziatori studiati nella copolimerizzazione dei monomeri L-LA e ϵ -CL sono i complessi **5**, **6** e il più ingombrato stericamente ma meno attivo complesso **8**.

Le reazioni di copolimerizzazione sono state condotte in soluzione toluenica a 100 °C a vari rapporti molari di L-LA e ϵ -CL. I complessi **5** e **6** risultano essere eccellenti catalizzatori per la sintesi di questi copolimeri e danno polimeri con distribuzione dei pesi molecolari monomodale e bassi indici di polidispersità (PDI (**5**) = 1,41; PDI (**6**) = 1,48). Con tali complessi si hanno alte conversioni (80-99%) per il lattide mentre per il ϵ -CL si ha una conversione tra 31-94% (**tabella 2.2.9**). Nel polimero la frazione molare del CL è più bassa rispetto alla composizione nell'alimentazione a differenza di quanto si possa attendere dalle velocità di omopolimerizzazione del LA e CL.

Tabella 2.2.9. Copolimerizzazione del L-LA e ϵ -CL.

prova ^a	I	Time (h)	[LA]/[CL] in alimentazione	% _{LA} ^b	% _{CL} ^b	[LA]/[CL] nel polimero	L_{LA}^c	L_{CL}^c	$T_{m(CL)}^d$ (°C)	$T_{m(LA)}^d$ (°C)	T_g^d (°C)	T_g^e (°C)
105	5	8	20/180	99	94	8/92	1,0	30,2	49	-	-51	-52
106	5	8	60/140	99	90	29/71	1,7	4,3	-	-	-38	-31
107	5	8	100/100	99	64	58/42	2,9	1,7	-	-	-2	2
108	5	8	140/60	96	62	79/21	6,1	1,6	-	-	31	28
109	5	8	180/20	89	66	96/4	21,1	1,0	-	157	54	51
110	6	2	20/180	99	89	8/92	1,5	14,5	52	-	-49	-52
111	6	2	60/140	99	65	32/68	2,1	5,0	-39	116	-45	-27
112	6	2	100/100	99	64	52/48	2,8	2,2	-	127	7	-5
113	6	2	140/60	99	37	82/18	7,0	1,6	-	152	37	32
114	6	2	180/20	80	31	96/4	19,2	1,0	-	163	54	54
115	8	2	20/180	99	91	7/93	1,2	11,0	52	-	-53	-53
116	8	2	60/140	99	63	33/67	2,3	4,2	-	-	-38	-26
117	8	2	100/100	99	70	59/41	3,6	2,2	-	135	4	3
118	8	2	140/60	99	43	84/16	8,4	1,3	-	153	38	35
119	8	2	180/20	99	41	95/5	12,1	1,0	-	163	52	50

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[I]_0 = 5,2$ mM, $[LA] + [CL] = 1,04$ M, solvente = 2,4 mL toluene, temperatura di 100°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ¹H-NMR. ^c Determinato mediante spettroscopia ¹³C-NMR. ^d La temperatura di fusione (T_f) e la temperatura di transizione vetrosa dei copolimeri sono ricavati dal secondo run di riscaldamento a 10°Cmin⁻¹. ^e Valori teorici calcolati dall'equazione di Fox usando come valori della T_g dei copolimeri i seguenti valori di letteratura PLC: = -60 °C e PLLA: = 57 °C.

La caratterizzazione microstrutturale dei copolimeri è stata effettuata con spettroscopia ^1H e ^{13}C NMR. In particolare, negli spettri protonici, gli integrali relativi ai segnali attribuiti ai legami di giunzione tra unità di L-LA e ϵ -CL aumentano all'aumentare della percentuale del L-LA nell'alimentazione.

L'analisi della regione dei carbonili degli spettri ^{13}C NMR dei copolimeri permette di effettuare lo studio della microstruttura a livello di triadi.³⁰

Come atteso, il rapporto relativo tra le possibili triadi rispecchia il rapporto molare LA/CL nell'alimentazione. In particolare diminuendo il rapporto molare LA/CL nell'alimentazione aumenta la quantità delle omosequenze CL-CL e delle eterosequenze CL/LA. Le lunghezze medie dei blocchi di L-Lattide (L_{LA}) e di ϵ -caprolattone (L_{CL}) sono state calcolate secondo le seguenti equazioni:³⁰

$$L_{CL} = \left(\frac{I_{CCC} + I_{LLCC}}{I_{CCLL} + I_{LLCLL}} \right) + 1$$

$$L_{LA} = \frac{\left(I_{LLLLL} + \left(\frac{I_{LLLLC} + I_{CLLLL}}{2} \right) \right)}{\left(\left(\frac{I_{LLLLC} + I_{CLLLL}}{2} \right) + I_{CLC} \right) + 1} * \frac{1}{2}$$

Dove I indica l'integrale dei segnali attribuiti alle sequenza delle triadi nella regione dei carbonili nello spettro ^{13}C -NMR. Il pedice C è riferito all'unità capriole mentre il pedice L è riferito all'unità lattidile.

In particolare, per i copolimeri ottenuti dal complesso **5** a base di titanio, L_{LA} variano da 1 a 21 unità monomeriche e L_{CL} da 1 a 30 unità monomeriche (*prove* 105-109 **tabella 2.2.9**). Nei copolimeri sintetizzati utilizzando il complesso **6**, la lunghezza media del blocco di lattide varia da 1 a 19 unità monomeriche mentre la lunghezza media del blocco di caprolattone varia da 1 a 14 unità monomeriche (*prove* 110-114 **tabella 2.2.9**). Nel copolimero sintetizzato dal complesso **5**, *prova* 107 della **tabella 2.2.9**, con un rapporto molare di alimentazione LA/CL pari a 50/50, i valori di L_{LA} e L_{CL} risultano essere rispettivamente di 2,9 e 1,7 unità monomeriche e per il copolimero ottenuto dal complesso **6**, *prova* 112 della **tabella 2.2.9**, i valori calcolati sono 2,8 e 2,2 vicini al valore teorico 2,0 previsto per un copolimero *random* ideale.

Sulla base di questi dati e considerando che la conversione di LA è più alta di quella del CL è possibile ipotizzare la formazione di un copolimero a gradiente contenente sequenze arricchite in LA passando a sequenze arricchite in CL.

Le copolimerizzazioni tra LA e CL sono state investigate anche usando il complesso **8** più ingombrato stericamente e meno attivo per vedere se il maggior ingombro sterico del gruppo cumile e la minor attività del complesso attenui la differenza di velocità di reazione tra i due monomeri .

Nei copolimeri ottenuti si è osservato che le lunghezze dei blocchi di lattide risultano leggermente più corte di quelle presenti nei copolimeri ottenuti con il complesso **6**, per esempio nei copolimeri ottenuti con un rapporto di alimentazione LA/CL in rapporto 90/10 (*prova* 114, 119 **tabella 2.2.9**) il valore ricavato di L_{LA} è pari a 19 unità monomeriche per il complesso **6** e solo 12 unità per il complesso **8**.

La reazione secondaria di transesterificazione può influenzare la lunghezza media dei blocchi di lattide portando ad un copolimero con una struttura “*random*”

La presenza di questa reazione è facilmente individuabile mediante l’analisi spettroscopica al ^{13}C -NMR. La presenza di un segnale a $\delta = 171,0$ ppm, attribuibile ad una singola unità di estere lattico tra due unità di caprolattone è diagnostica di tale reazione, infatti tale sequenza non è ottenibile nel normale processo di coordinazione-inserzione.

In **Figura 2.2.19** sono mostrati gli spettri ^{13}C -NMR, nella regione dei carbonile, dei copolimeri ottenuti dai complessi **5**, **6** e **8** (*prove* 107,112,117 **tabella 2.2.9**).

L’analisi di tali spettri rivela che processi di transesterificazione sono presenti nei copolimeri ottenuti con il complesso **8** a base di zirconio mentre è assente per i complesso **5** e **6**.

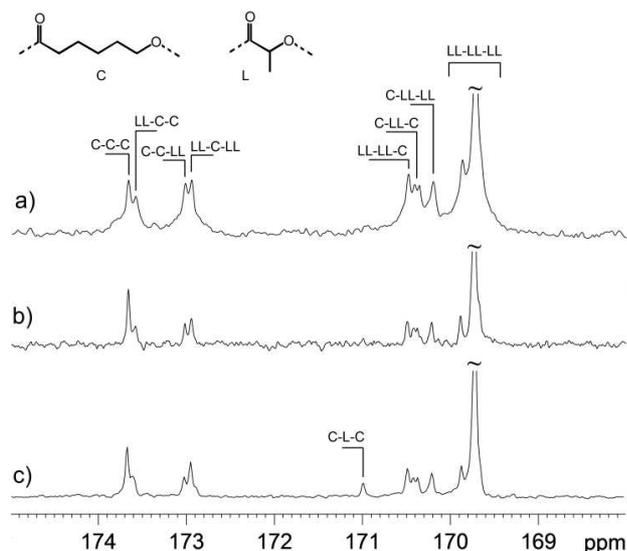


Figura 2.2.19. Regione dei carbonile degli spettri ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25°C) dei copolimeri delle prove 107(a), 112(b) e 117(c) tabella 2.2.9.

Le proprietà termiche dei copolimeri sono stati analizzati mediante analisi differenziale a scansione (DSC) da cui sono state ricavate le temperature di transizione vetrosa e di fusione dei copolimeri sintetizzati (**tabella 2.2.9**). In **Figura 2.2.20** sono mostrati i termogrammi dei copolimeri a varia composizione ottenuti dal complesso **5**.

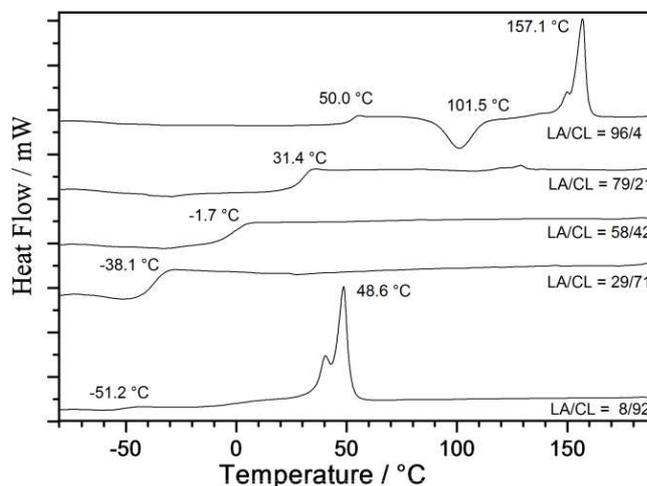


Figura 2.2.20. Termogrammi DSC dei copolimeri LA/CL ottenuti dal complesso **5** (secondo run di riscaldamento a 10°Cmin^{-1}).

E' noto che le proprietà termiche di un polimero sono strettamente dipendenti dalla microstruttura delle catene polimeriche. In questo studio, i copolimeri per i quali l'analisi NMR rivela lunghi blocchi di omosequenze mostrano

un'endoterma di fusione legata alla presenza di microdomini cristallini mentre i copolimeri con frazioni molari confrontabili risultano amorfi. In tutti casi, i copolimeri hanno un'unica temperatura di transizione vetrosa con valori intermedi tra quelli dei corrispondenti omopolimeri (T_g (PCL) = -60 °C, T_g (PLA) = 57 °C) ed essa aumenta man mano che diminuisce la composizione percentuale di CL nel copolimero. I valori sperimentali di T_g sono in buon accordo con quelli calcolati dall'equazione di Fox (**Appendice 8**).

La morfologia su scala nanometrica dei film sottili dei copolimeri CL/LA è stata analizzata mediante microscopia a forza atomica (AFM). In particolare, questa tecnica, quando si opera in modalità “*tapping mode*” (TM-AFM), permette di studiare la morfologia topografica delle superfici così come la distribuzione di forze nel campione mediante la rilevazione di diverse proprietà meccaniche tra cui la rigidità, l'elasticità e l'adesione di diverse fasi.³¹

Le immagini topografiche TM-AFM di un sottile film del copolimero (run105 di **tabella 2.2.9**) sintetizzato dall'iniziatore **5**, con alto contenuto di CL (92 mol%), hanno mostrato la formazione su larga scala di sferuliti polimerici cristallini dovuti ai segmenti di PCL (**Figura 2.2.21 a**). La corrispondente immagine della fase di contrasto rileva una maggiore rigidità dei nuclei dello sferulite e questa è un'ulteriore prova della natura cristallina di tali regioni (**Figura 2.2.21 a**). La formazione di tali sferuliti di PCL si ritrova anche nei copolimeri della *prova* 110 e 115 della **tabella 2.2.9**, sintetizzati rispettivamente dagli iniziatori **6** e **7**.

Il trattamento di questi film a 50°C per 15 minuti permette la formazione di sferuliti completamente cristallini, come evidenziato dalle immagini di contrasto di fase. Per i film sottili dei copolimeri con composizione intermedia (*prova* 112 e 116 della **tabella 2.2.9**) è stato osservato un processo di “*dewetting*” cioè il polimero durante il casting non riesce a coprire completamente il vetrino e per questo motivo sul film sono presenti grandi spazi vuoti. Tuttavia, non è stata osservata nessuna segregazione di fase nel polimero, come evidenziato dalle micrografie di contrasto di fase (**Figura 2.2.21 b**).

Sebbene dai termogrammi DSC dei campioni ricchi in LA si evidenziava che erano inclini a cristallizzare³², per questi campioni non sono stati osservati sferuliti cristallini ben definiti ma una segregazione di fase a livello nanometrico.

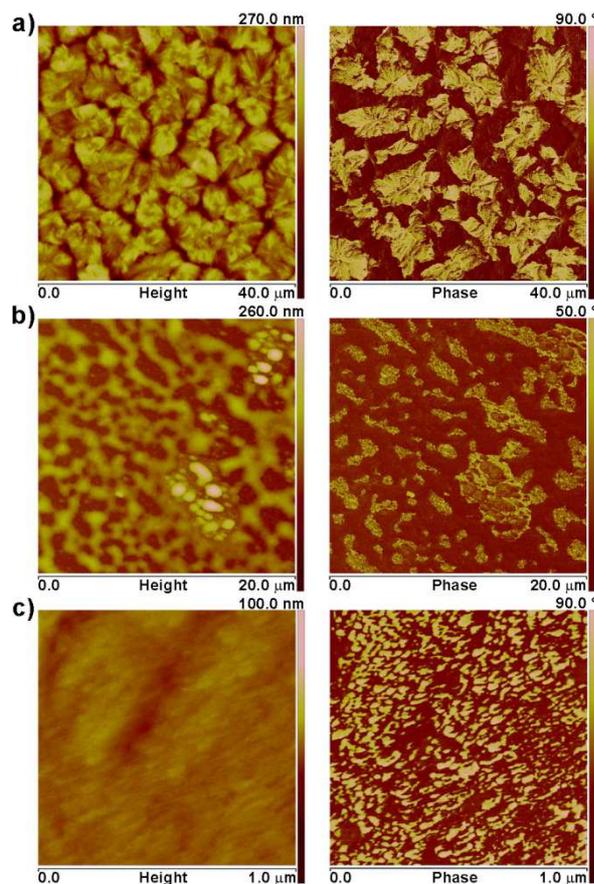


Figura 2.2.21. Micrografie TM-AFM dei copolimeri LA/CL in altezza (sinistra) e contrasto di fase (destra) delle prove 115 (a), 116 (b) e 119(c) in **tabella 2.2.9**.

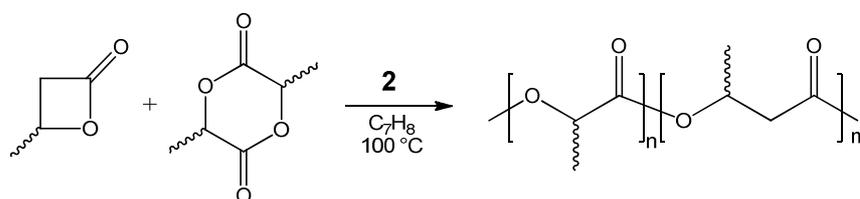
Film sottili della *prova* 109 di **tabella 2.2.9** hanno mostrato la formazione di piccoli domini rigidi, con dimensione media di circa 15 nm (**Figura 2.2.21 c a destra**). Sulla base delle osservazioni fatte, si può sostenere che i domini rigidi consistono di segmenti di PLA e la matrice *soft* consiste della controparte random del copolimero dello scheletro polimerico.

La ricottura del campione a 100°C, eseguita per favorire l'eventuale cristallizzazione dei segmenti di PLA, non ha variato molto la morfologia del film. La formazione delle fasi segreganti osservate, rispettivamente per il copolimero ricco di CL o LA, potrebbe essere il risultato della formazione di lunghe omosequenze nella catena polimerica.

2.2.6 Sintesi dei copolimeri *rac*- β -butirrolattone (*rac*-BBL) e *rac*-lattide (*rac*-LA)

Il modo più semplice per incrementare le proprietà meccaniche dei polimeri PHB atattici e allo stesso momento ottenere nuovi materiali con proprietà uniche è quello di copolimerizzare il *rac*-butirrolattone con altri monomeri opportunamente scelti.

La sintesi di copolimeri *rac*-BBL con il *rac*-LA è relativamente poco esplorata^{33,34} e sono pochi i complessi del gruppo 4 in grado di promuoverla^{35,36}



Schema 2.2.5: Copolimerizzazione del *rac*- β -butirrolattone e del *rac*-Lattide promossa dal complesso 6.

In questo contesto si è deciso di testare il complesso **6** nella copolimerizzazione del *rac*-butirrolattone e *rac*-lattide (schema 2.2.5). Le prove sono state condotte in soluzione toluenica alla temperatura di 100°C con aggiunta simultanea dei due monomeri in diversa composizione e interrotte dopo 18 h. I risultati delle prove sono riportati in **tabella 2.2.7**.

Tabella 2.2.10. Copolimerizzazioni *rac*-BBL e *rac*-LA promossa dai complessi 6.

Prova	Alimentazione		Conversione		Polimero		M_n^c	M_w/M_n^c	T_g^d (°C)
	LA	BBL	% _{LA} ^b	% _{BBL} ^b	[LA] ^b	[BBL] ^b			
120	20	180	99	58	18	82	14.3	1.29	13
121	60	140	99	46	61	39	11.8	1.55	36
122	100	100	99	36	71	29	24.1	1.27	41
123	140	60	99	54	96	4	29.5	1.44	51
124	180	20	99	5	99	1	39.8	1.36	52

^a Condizioni di reazione: iniziatore $[I]_0 = 6$ mM, $[LA] + [BBL] = 1,2$ M, solvente = 2,0 mL toluene, temperatura di 100°C. ^b Determinato mediante spettroscopia ¹³C-NMR. ^c Determinato mediante spettroscopia GPC. ^d La temperatura di transizione vetrosa dei copolimeri sono ricavati dal secondo run di riscaldamento a 10°Cmin⁻¹.

Il complesso **6** risulta attivo nella sintesi dei copolimeri *rac*-BBL e *rac*-LA producendo polimeri con una distribuzione dei pesi molecolari monomodale e un basso indice di polispersità (PDI= 1,27-1,55). In tutte le prove effettuate si osserva che il monomero *rac*-La è convertito quasi completamente mentre il *rac*-BBL mostra conversioni più basse raggiungendo al massimo il 58%.

Usando un rapporto iniziale di alimentazione *rac*-LA:*rac*-BBL 100:100 (prova 122) il copolimero sintetizzato mostra una composizione 79:29 di PLA:PHB. L'incremento della percentuale di BBL nell'alimentazione iniziale porta ad un aumento della percentuale di BBL incorporato nel copolimero raggiungendo una composizione 18:82 PLA:PHB con un rapporto di alimentazione *rac*-LA:*rac*-BBL pari a 20:180.

La microstruttura dei polimeri è stata effettuata mediante spettroscopia ^{13}C -NMR. La **Figura 2.2.22** riporta gli spettri dei copolimeri a diversa composizione e gli omopolimeri ottenuti nelle stesse condizioni.

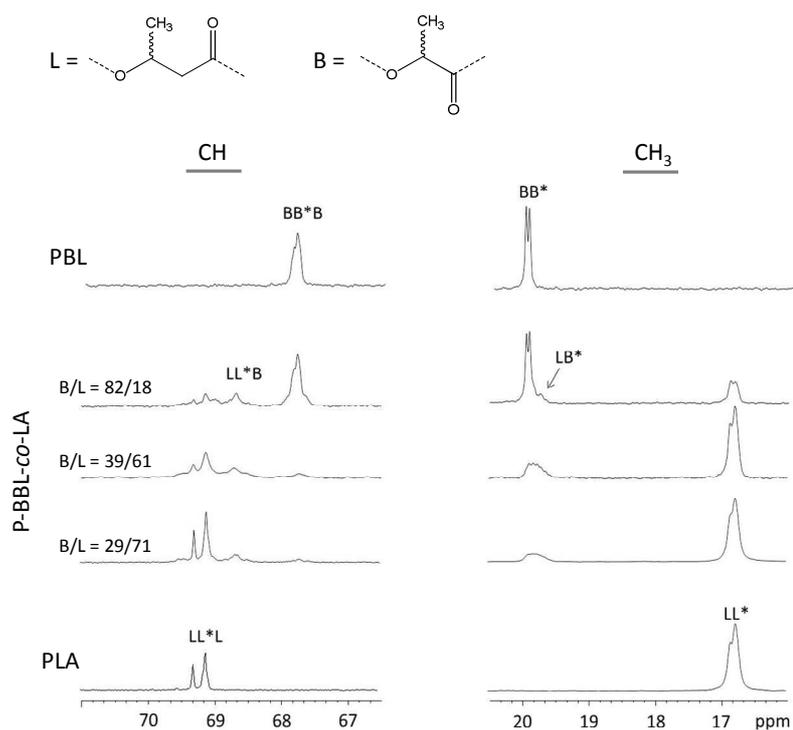


Figure 2.2.22. Regione dei Metili e dei Metini dello spettro ^{13}C NMR del poli-*rac*-β-butyrolattone co-*rac*-Lattide (prova 120, 121 e 122 **table 2.2.10**)(CDCl_3 , 25 °C).

Gli spettri dei copolimeri con una composizione ricca di LA mostrano esclusivamente segnali attribuibili alle diadi lattide-lattide (LL) indicando la

presenza di lunghe sequenze di lattide nel copolimero. All'aumentare del rapporto BBL/LA nella miscela di alimentazione aumentano i segnali attribuibili alla sequenza butirolattone-butirrolattone (BBB) e alla sequenza lattide-lattide-butirrolattone (LLB). Nello spettro del copolimero con il più alto contenuto di BBL sono predominanti i segnali della omosequenza BBB indicando la presenza di lunghe omosequenze di butirrolattone nel copolimero. Tale analisi suggerisce per i copolimeri ottenuti una microstruttura di tipo di-blocco. E' ragionevole assumere che, indipendentemente dal rapporto iniziale dei monomeri, la reazione inizi con una rapida inserzione del *rac*-lattide che porta alla formazione di un copolimero con lunghe sequenze iniziali di lattide, mentre l'inserzione del butirrolattone è più lenta e avviene quando si consuma il lattide. Tale processo porta alla formazione di un copolimero con un blocco iniziale che presenta sequenze di lattide e un secondo blocco terminale con sequenze di butirrolattone. Le proprietà termiche dei copolimeri sono stati analizzati mediante DSC.

Tutti i copolimeri ottenuti mostrano picco di un endoterma di fusione relativo alla presenza di micro domini cristallini fatto eccezione per il copolimero della *prova* 123 della **tabella 2.2.10**) che risulta essere amorfo. Tutti i copolimeri mostrano una singola temperatura di transizione vetrosa con valori intermedi tra i due omopolimeri ($T_g(\text{PHB}) = 4^\circ\text{C}$ e $T_g(\text{PLA}) = 52^\circ\text{C}$) che diminuisce all'aumentare della percentuale di BBL presente nel copolimero.

Il sistema catalitico è stato testato in presenza di isopropanolo come agente di trasferimento di catena, ma in queste condizioni il sistema risulta incapace di produrre copolimero portando alla formazione di solo poli-*rac*-lattide.

2.3 Conclusioni

In questo capitolo, è stata riportata la sintesi e la caratterizzazione di quattro nuovi complessi del gruppo 4 con leganti bidentati o-sulfenilfenolo di tipo [OS] con sostituenti alcossidici. La sintesi di tali complessi avviene per reazione di alcolisi in presenza di 2 equivalenti di legante in soluzione toluenica a temperatura ambiente. Tutti i complessi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ ed per il complesso **6** di zirconio ($^t\text{BuOS})_2\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2$, è stato isolato un cristallo che è stato analizzato ai RX. Dai risultati ottenuti è emerso che i complessi sintetizzati mostrano geometria ottaedrica in cui due leganti di tipo [OS] sono κ^2 -coordinati al centro metallico in una configurazione α -*cis*. Inoltre, sono conformazionalmente flessibili e, con misure NMR in soluzione, si evidenzia un rapido processo flussionale che coinvolge un'inversione della configurazione al centro metallico.

Tutti i complessi sono attivi nell'omopolimerizzazione del ϵ -caprolattone (ϵ -CL), L- e *rac*-Lattide (L-LA, *rac*-LA) e *rac*- β -butirrolattone (*rac*-BBL). I polimeri ottenuti hanno pesi molecolari controllati e strette distribuzioni dei pesi molecolari. Nella polimerizzazione dei lattidi, la presenza di un sostituito ingombrante come il gruppo cumile in posizione *orto* sull'anello aromatico aumenta l'attività catalitica. Infatti, il complesso **8**, in cui è presente come sostituito il gruppo cumile, è risultato essere il più attivo tra i quattro complessi nella polimerizzazione dei lattidi e la sua attività è paragonabile ai complessi del gruppo 4 più attivi riportati in letteratura.

Le reazioni di polimerizzazione dei lattidi e del *rac*-BBL sono state condotte anche in presenza di isopropanolo dando vita a un sistema catalitico bicomponente efficiente e con caratteristiche di "*immortal ROP*". Ad alte conversioni di monomero per i complessi di zirconio ed afnio, le masse molecolari sperimentali risultano inferiori a quelle teoriche mostrando una parziale perdita di controllo della reazione dovute probabilmente all'attivazione del secondo sito catalitico.

I complessi di titanio e zirconio possono effettuare anche copolimerizzazione del ϵ -CL con il L-LA. Sebbene le velocità di omopolimerizzazione del lattide e del

caprolattone siano sostanzialmente differenti, è possibile sintetizzare copolimeri random di L-LA e ϵ -CL miscelando i due monomeri in opportune proporzioni. Dall'analisi ^{13}C -NMR è emerso che per i complessi di zirconio sono attive reazioni secondarie di transesterificazione che aumentano il carattere random del copolimero; tale reazione è assente nella polimerizzazione promossa dal complesso di titanio.

I copolimeri ottenuti sono stati studiati anche mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) e microscopia a forza atomica in "tapping mode" (TM-AFM). Per quanto riguarda le proprietà termiche, per tutti i copolimeri è stata osservata un'unica temperatura di transizione vetrosa intermedia tra quelle dei corrispondenti omopolimeri. Essa diminuisce all'aumentare della composizione percentuale di CL nel copolimero.

La morfologia dei film sottili di questi copolimeri risulta fortemente dipendente dalla composizione. Copolimeri con un alto contenuto di LA o CL presentano segregazioni di fase dovute ai domini delle omosequenze di PLA o PCL. Invece, i copolimeri con frazioni molari dei due monomeri paragonabili risultano amorfi. Inoltre, il complesso **6** di zirconio è risultato attivo nella copolimerizzazione del *rac*-BBL con il *rac*-LA in un ampio intervallo di composizione. L'analisi microstruttura mediante ^{13}C -NMR di tali copolimeri ha evidenziato la formazione di copolimeri a blocchi, dovuto probabilmente alle differenti velocità di propagazione dei due monomeri.

2.4 Bibliografia

- 1) Plastic Europe (2015), Plastics- *The facts 2014/2015*; <http://www.plasticseurope.org>
- 2) (a) S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 1078; (b) A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Jr Frederick, J. P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, **2006**, 311, 484; (c) M. J.-L. Tschan, E. Brulé, P. Haquette, C. M. Thomas, *Polym. Chem.* **2012**, 3, 836; (d) C. Robert, F. de Montigny, C. M. Thomas, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 586.
- 3) (a) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 157, 1. (b) (R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835.
- 4) A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466.
- 5) C. S. Ha, J. A. Gardella, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4205.
- 6) G.-Q. Chen, M. K. Patel, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2082.
- 7) R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835.
- 8) (a) P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009; (b) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147.
- 9) (a) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 15, 2215; (b) M.J. Stanford, A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 486; (c) C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 165.
- 10) (a) H. Abe, Y. Doi, Y. Hori, T. Hagiwara, *Polymer* **1998**, 39, 59; (b) D. Dakshinamoorthy, F. Peruch, *Polymer Chemistry*, **2012**, 50, 2161.
- 11) F. Bonnet, A. R. Cowley, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9046; (b) C.-X. Cai, A. Amgoune, W. Lehmann Christian, J.-F. Carpentier, *Chem Commun.* **2004**, 3, 330.
- 12) Y. Kim, G.K. Jnaneshwara, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1437.
- 13) A. J. Chmura, D. M. Cousins, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn and M. F. Mahon, *Dalton Trans.*, **2008**, 1437.
- 14) F. Gornshtein, M. Kapon, M. Botoshansky and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2007**, 26, 497.

- 15) (a) C. Romain, B. Heinrich, S. B. Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 2213; (b) L. C. Liang, Y. L. Hsu, S. T. Lin, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3363; (c) B. J. Jeffery, E. L. Whitelaw, D. Garcia-Vivo, J. A. Stewart, M. F. Mahon, M. G. Davidson and M. D. Jones, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12328.
- 16) S. Gendler, S. Segal, I. Goldberg, Z. Goldschmidt and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4783.
- 17) C. K. A. Gregson, I. J. Blackmore, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2006**, 3134.
- 18) T. K. Saha, V. Ramkumar, D. Chakraborty, *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**, 2720.
- 19) (a) E. L. Whitelaw, M. D. Jones and M. F. Mahon, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3977; (b) E. L. Whitelaw, M. G. Davidson and M. D. Jones, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10004.
- 20) A.L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, G.W. Coates, M. Kol, *Chem. Commun.*, **2009**, 6804.
- 21) E. Sergeeva, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3977.
- 22) (a). A. Sauer, J.-C. Buffet, T. P. Spaniol, H. Nagae, K. Mashima, J. Okuda, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5764; (b) J.C. Buffet, A. N. Martin, M. Kol, J. Okuda, *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 2378.
- 23) J.C. Buffet, J. Okuda, *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 4796.
- 24) A. Stopper, J. Okuda, M. Kol, *Macromolecules*, **2012**, 45, 698.
- 25) (a) Capacchione, C.; Proto, A.; Ebeling, H.; Mülhaupt, R.; Spaniol, T. P.; Möller, V.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4964; (b) Capacchione, C.; D'Acunzi, M.; Motta, O.; Oliva, L.; Proto, A.; Okuda, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 370. (c) Capacchione, C.; Proto, A.; Ebeling, H.; Mülhaupt, R.; Manivannan, R.; Möller, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 137. (d) Beckerle, K.; Capacchione, C.; Ebeling, H.; Manivannan, R.; Mülhaupt, R.; Proto, A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4636. (e) De Carlo, F.; Capacchione, C.; Schiavo, V.; Proto, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1486–1491.
- 26) Capacchione, C.; Manivannan, R.; Barone, M.; Beckerle, K.; Centore, R.; Oliva, L.; Proto, A.; Tuzi, A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2005**,

- 24, 2971–2982.(b) Cohen, A.; Yeori, A.; Goldberg, I.; Kol, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8114.
- 27) D. J.Darensbourg, O. Karroonnirun, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2360.
- 28) (a) N.Ikpo, S. M. Barbon, M. W. Drover, L. N. Dawe, F. M. Kerton, *Organometallics* **2012**, 31, 8145; (b) A. Duda, *Macromolecules* **1994**, 27, 576; (c) A. Duda, *Macromolecules* **1996**, 29, 1399; (d) Y. Ning, Y. Zhang, A. Rodriguez-Delgado, E. Y.-X Chen, *Organometallics* **2008**, 27, 5632.
- 29) P. Kurcok and P. J. R. Dubois, *Polym. Int.* **1996**, 41, 479.
- 30) P.Vanhoorne, P.Dubois, R. Jeromeand, P.Teyssie, *Macromolecules*, **2012**, 25, 37.
- 31) (a) Galdi, N.; Buonerba, A.; Oliva, P.; Oliva, L. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3045; (b) Buonerba, A.; Speranza, V. Grassi, A. *Macromolecules* **2013**, 46, 778; (c) Capacchione, C.; De Roma, A.; Buonerba, A.; Speranza, V.; Milione, S.; Grassi, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1990–; (d) Buonerba, A.; Cuomo, C.; Speranza, V.; Grassi, A. *Macromolecules*, **2010**, 43, 367; (e) Mc Conney, M. E.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V. V. *Polym. Rev*, **2010**, 50, 235; (f) McLean, R. S.; Sauer, B. B. *Macromolecules* **1997**, 30, (26), 8314; (g) Magonov, S. N.; Elings, V.; Whangbo, M. H. *Surf. Sci.* **1997**, 375, (2–3), L385.
- 32) C. Fraschini, R. Plesu, J.-R. Sarasua and R. E. Prud'homme, *J.Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2005**, 43, 3308.
- 33) E. D. Cross, L. E. N. Allan, A. Decken and M. P. Shaver *J. Polym. Sci.Part A* **2013**, 51, 1137.
- 34) (a) H. Abe, Y. Doi, Y. Hori and T. Hagiwara, *Polymer*, **1998**, 39, 59; (b) L. Liu, Z. Y. Wei and M. Qi, *Chin. Chem. Lett.* **2007**, 18, 744; (c) S. Hiki, M. Miyamoto and Y. Kimura, *Polymer*, **2000**, 41, 7369.
- 35) B. J. Jeffery, E. L. Whitelaw, D. Garcia-Vivo, J. A. Stewart, M. F. Mahon, M. G. Davidson and M. D. Jones, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12328.
- 36) (a) R. L. Webster, N. Noroozi, S. G. Hatzikiriakos, J. A. Thomson and L. L. Schafer, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 57; (b) F. Della Monica, E. Luciano, A. Buonerba, A. Grassi, S. Milione and C. Capacchione, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 51262.

3. CONCLUSIONI FINALI

Nella prima parte di questo lavoro di ricerca sono stati sintetizzati e caratterizzati quattro nuovi complessi del gruppo 4 con due leganti monoanionici bidentati *o*-sulfenilfenolo di tipo [OS] (complessi **1-4**) per la polimerizzazione delle α -olefine e dei dieni coniugati. Per quanto riguarda la loro attività catalitica, tutti e quattro i complessi sono risultati attivi nella polimerizzazione dell'etilene producendo polietilene lineare ad alto peso molecolare. Polipropilene con buona attività è stato ottenuto, invece, solo con il complesso **1** a base di titanio che ha prodotto polimero atattico mentre i complessi **3** e **4** a base di zirconio hanno prodotto selettivamente oligomeri del propilene con distribuzione Schulz-Flory. Lo studio NMR di questi oligomeri ha messo in evidenza il meccanismo di regiochimica di inserzione del monomero e i processi di terminazione, che sono risultati altamente stereoselettivi per il complesso **3**.

Il complesso **1** è risultato attivo anche nella polimerizzazione dei dieni coniugati quali il butadiene e l'isoprene, mostrando nelle stesse condizioni operative una conversione di monomero paragonabile. In particolare, il polibutadiene sintetizzato ha rilevato una microstruttura prevalentemente 1,4-*cis* (91%), mentre il poliisoprene ha mostrato una microstruttura prevalentemente 1,4-*cis* (79%) con un alto contenuto di unità isopreniche inserite in modo 3,4 (20%).

Tramite misure ^1H NMR a diverse temperature, un comportamento flussionale è stato rilevato per tutti i complessi.

Nella seconda parte di tale lavoro di ricerca, l'attenzione è stata invece focalizzata sui complessi del gruppo 4 con leganti bidentati *o*-sulfenilfenolo di tipo [OS] con sostituenti alcossidici (complessi **5-8**). Tali complessi sono stati sintetizzati per reazione di alcolisi in presenza di 2 equivalenti di legante in soluzione toluenica a temperatura ambiente. Tutti i complessi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ^1H -NMR e ^{13}C -NMR. Dai risultati NMR, è emerso che i complessi sintetizzati mostrano geometria ottaedrica in cui due leganti di tipo [OS] sono κ^2 -coordinati al centro metallico in una configurazione *α -cis*. Inoltre, anche per questi complessi è stato evidenziato un comportamento flussionale con una rapida inversione della configurazione al centro metallico.

Solo per il complesso di zirconio ($(^t\text{BuOS})_2\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2$) sono stati isolati cristalli singoli studiati ai RX. Dall'analisi RX si evince che il complesso cristallizza in un sistema monoclinico (gruppo spaziale C2/c) con configurazione a simmetria C_2 in cui i gruppi O^tBu sono in posizione *cis* tra di loro e gli angoli O4-Zr1-O4 sono di $105,85^\circ$.

I complessi **5-8** con i sostituenti alcossidici promuovono l'omopolimerizzazione del ϵ -caprolattone(ϵ -CL), dei lattidi (L-LA, *rac*-LA) e del *rac*- β -butirrolattone (*rac*-BBL) mostrando buone attività catalitiche, un buon controllo delle masse molecolari e assenza di stereocontrollo nella polimerizzazione del *rac*-LA e del *rac*-BBL.

In particolare nella polimerizzazione dei lattidi, il complesso **8**, che presenta il maggior ingombro per la presenza del gruppo cumile in posizione *orto* sull'anello aromatico, risulta essere il più attivo tra i quattro complessi studiati e la sua attività paragonabile ai complessi del gruppo 4 più attivi riportati in letteratura. Inoltre, l'introduzione di un agente di trasferimento di catene come isopropanolo, nelle reazioni di polimerizzazione dei lattidi e del *rac*-BBL, porta alla formazione di un sistema catalitico bicomponente più attivo, con un miglior controllo delle masse molecolari e con caratteristiche di "immortal ROP".

Importanti risultati sono stati ottenuti nella copolimerizzazione del ϵ -CL con L-LA con i complessi di titanio e zirconio; tali complessi risultano tra i pochi sistemi catalitici in grado di portare alla formazione di copolimeri *random* miscelando i due monomeri in opportune proporzioni.

Dall'analisi ^{13}C -NMR è emerso che per il complesso **8** di zirconio sono attive reazioni secondarie di transesterificazione che aumentano il carattere *random* del copolimero; tali reazioni sono assenti nella polimerizzazione promossa dai complessi **5** e **6**.

I copolimeri ottenuti sono stati studiati anche mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) e microscopia a forza atomica in "tapping mode" (TM-AFM). Per quanto riguarda le proprietà termiche, per tutti i copolimeri è stata osservata un'unica temperatura di transizione vetrosa intermedia tra quelle dei corrispondenti omopolimeri.

La morfologia dei film sottili di questi copolimeri risulta fortemente dipendente dalla composizione. Copolimeri con un alto contenuto di LA o CL presentano segregazioni di fase dovute ai domini delle omosequenze di PLA o PCL. Invece, i copolimeri con frazioni molari dei due monomeri paragonabili risultano amorfi. Inoltre, il complesso **6** di zirconio è risultato attivo nella copolimerizzazione del *rac*-BBL con il *rac*-LA in un ampio intervallo di composizione con la formazione di copolimeri a blocchi.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 Materiali e metodi

Tutte le operazioni di sintesi e manipolazione di sostanze chimiche sensibili all'aria e/o umidità sono state effettuate in atmosfera inerte mediante tecniche Schlenk o con utilizzo di MBraun Unilab UL-056. La vetreria utilizzata per le sintesi e per le polimerizzazioni sono state anidrificate in stufa a 120°C e successivamente sottoposte a cicli vuoto-azoto.

I solventi utilizzati sono stati purificati per distillazione in atmosfera di azoto su sodio (toluene), sodio/benzofenone (tetraidrofurano), sodio/benzofenone/diglime (esano e pentano), LiAlH_4 (etere etilico), idruro di calcio (diclorometano). I reagenti commercialmente disponibili sono stati utilizzati come ricevuti dai fornitori (Sigma-Aldrich, T.C.I), se non specificato diversamente.

I leganti utilizzati per la sintesi dei complessi sono stati anidrificati in presenza di P_2O_5 . Il MAO, fornito dalla Sigma-Aldrich in soluzione toluenica al 10%, è stato usato come solido bianco, dopo aver rimosso il solvente a pressione ridotta e averlo lavato due volte con n-esano per rimuovere l'alluminio trimetile presente, quindi conservato in glove-box.

L'etilene e il propilene sono stati acquistati dalla ditta Rivoira.

I monomeri L-LA e *rac*-LA sono stati purificati per ricristallizzazione da toluene e conservati su P_2O_5 . I monomeri ϵ -caprolattone e *rac*- β -BL sono stati utilizzati dopo 24 h su idruro di calcio e distillati a pressione ridotta. Il 2-propanolo è stato purificato per distillazione da sodio.

4.2 Strumentazione utilizzata per la caratterizzazione

Gli spettri ^1H e ^{13}C -NMR sono stati acquisiti utilizzando strumenti Bruker Avances 400 (^1H , 400,13 MHz; ^{13}C , 100,55 MHz) e Bruker AM 300 (^1H , 300,13 MHz; ^{13}C , 75,56 MHz). Gli spettri ad alta temperatura (110 °C) dei polimeri polietilene e polipropilene sono stati acquisiti utilizzando gli strumenti Bruker

AM 300 e Bruker AM 250 (^1H , 250 MHz; ^{13}C , 62,8 MHz) e usando come solvente 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 (TCDE).

I solventi deuterati sono stati acquistati dalla ditta Cambridge Isotope Laboratories Inc. e utilizzati dopo essere stati degassati e anidrificati su setacci molecolari da 4 Å attivati. I *Chemical shifts* (δ) sono riportati in parti per milioni (ppm) e le costanti di accoppiamento (J) sono riportati in hertz.

Gli spettri ^1H -NMR sono calibrati sul segnale residuo del solvente deuterato $\delta = 7,16$ per C_6D_6 , $\delta = 7,27$ per CDCl_3 , $\delta = 5,32$ per CD_2Cl_2 , mentre gli spettri ^{13}C -NMR sono calibrati sul segnale residuo del solvente deuterato $\delta = 128,39$ per C_6D_6 , $\delta = 77,23$ per CDCl_3 , $\delta = 53,84$ per CD_2Cl_2 .

La stima della probabilità di una diade r (Pr) per i campioni di PLA ottenuti dalla polimerizzazione del *rac*-LA è stata effettuata dalle intensità relative dei segnali delle tetradi: mrm (5,16 ppm), mmm (5,17 ppm), mmr/rmm (5,18 e 5,22 ppm) ed rmr (5,23 ppm) nello spettro ^1H -NMR omonucleare disaccoppiato (CDCl_3 , 300MHz).¹

Per i campioni di polietilene, le masse molecolari (M_n ed M_w) e la distribuzione delle masse molecolari (M_w/M_n) sono state determinate tramite *gel permeation chromatography* (GPC), usando 1,2,4 triclorobenzene come solvente, a 140°C e flusso di 1 mL/min, rispetto a standard di polistirene. Le misure sono state determinate utilizzando un sistema PL-GPC210 con quattro colonne PL-Gel Mixed A equipaggiato con rilevatore RALLS (*light scattering*), viscosimetro H502 e rilevatore a indice di rifrazione. Per i polimeri a base di poliesteri alifatici le masse molecolari (M_n ed M_w) e la distribuzione delle masse molecolari (M_w/M_n) sono state determinate tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC), usando THF come solvente, a 30°C e flusso di 1mL/min, rispetto a degli standard di polistirene. Le misure sono state effettuate utilizzando un sistema binario Waters 1525 equipaggiato con un rilevatore Waters 2414 RI e quattro colonne Styragel (intervallo 1000 – 1000000 Å). I valori ottenuti sono stati corretti con un fattore pari a 0,56 per il policaprolattone, 0,58 per il polilattide e 0,54 per il poliidrossibutirrato in accordo con la letteratura.²

L'analisi termica dei polimeri è stata eseguita mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC). I valori della temperatura di transizione vetrosa (T_g) e della

temperatura di fusione (T_f) dei polimeri ottenuti sono stati rilevati mediante lo strumento DSC 2920 (*TA Instruments*) in flusso di azoto con velocità di riscaldamento e raffreddamento pari a 10 °C/min nell'intervallo da -100 a 200°C e sono riferiti al secondo ciclo di riscaldamento.

Gli spettri ESI-MS sono stati acquisiti usando uno spettrometro di massa Micromass Quattro micro Api a triplo quadrupolo equipaggiata con una sorgente di ioni elettro-nebulizzati (Waters, Milford, MA). Al campione è aggiunto dell'acetonitrile e la soluzione è continuamente iniettata nella sorgente di ioni elettro-nebulizzati alla velocità di 10 μ L/min con una siringa a pistone collegato ad una pompa automatica. La sorgente di ioni LCQ opera a 4kV e il capillare riscaldato al valore di 100 °C. Nell'analizzatore di massa l'azoto è usato sia come gas nebulizzante che come gas di collisione e di *damping*. In tutte le analisi ESI-MS i valori sono stati rilevati come ioni positivi, ma non sono stati usati agenti cationizzanti poiché addotti con ioni Na^+ , K^+ , H^+ sono stati rilevati con alta intensità. L'origine di tali ioni alcalini è dovuto apparentemente a contaminazioni ambientali.

I valori ricavati mediante gas-cromatografia degli oligomeri del propilene sono stati ottenuti usando una colonna capillare HP-5 (5% Difenile-95% dimetilpolisilossano 50 m, 0,20 mm diametro interno) e un rivelatore a ionizzazione di fiamma. La rampa programmata utilizzata prevede isoterma a 40 °C per 10 minuti, incremento di 10 °C al minuto fino a 280 °C e successiva isoterma finale. Come standard interni sono stati usati eptano o benzene.

4.3 Sintesi dei leganti e dei complessi

4.3.1 Sintesi del cloruro di fenilsulfenile³

La reazione è stata effettuata in ambiente inerte, utilizzando tecniche Schlenk.

In un sistema costituito da un pallone codato ed un imbuto gocciolatore è stato introdotto il tiofenolo (4,2 mL; 40 mmol) in CH_2Cl_2 dry (40 mL). Al sistema sotto agitazione magnetica, è stato aggiunto, gocciolando lentamente a temperatura ambiente in 15 minuti, il cloruro di solforile SO_2Cl_2 (3,4 mL; 40 mmol) in CH_2Cl_2 dry (10 mL). La soluzione assume subito una colorazione

giallo-arancio e mostra una leggera effervescenza dovuto allo svilupparsi dei sottoprodotti gassosi. Trascorsi 60 minuti la soluzione si presenta rosso-rubino e si provvede a rimuovere il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto risultante un liquido rosso ($d \sim 1,17 \text{ g/ml}$) è stato conservato al buio e sotto atmosfera inerte. (5,28 g ; 36 mmol, resa 91%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ 7,41 (3H, m); 7,67 (2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ 131,9; 130,2; 129,5.

4.3.2 Sintesi del 2-Bromo-4,6-di-*ter*-butilfenolo

Il 2,4-di-*ter*-butilfenolo (15,26 g; 74 mmol) in CH_2Cl_2 (200 mL) è stato disciolto in un pallone codato munito di agitatore magnetico e un equivalente di bromo (3,8 mL; 74 mmol) è stato aggiunto con una siringa. La soluzione è lasciata sotto agitazione per 60 minuti. La miscela di reazione è stata estratta con acqua (2 x 100 mL). La fase organica recuperata è anidrificata con Na_2SO_4 , quindi filtrata, e il solvente organico è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta all'evaporatore rotante. Il prodotto desiderato è ottenuto sotto forma di solido bianco (17,91 g; resa = 85%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ 1,28 (9H, s); 1,40 (9H, s); 5,65 (1H, s, -OH); 7,23 (1H, d, Ar-H); 7,31 (1H, d, Ar-H).

4.3.3 Sintesi del 2-Bromo-4,6-bis(1-fenil-1-metiletil)-fenolo

Il 2,4-di-(1-fenil-1-metiletil)fenolo (25,6 g; 73,6 mmol) in CH_2Cl_2 (200 mL) è stato sciolto in un pallone codato munito di agitatore magnetico e un equivalente di bromo (4,0 mL; 77,4 mmol) è stato aggiunto con una siringa. La soluzione è lasciata sotto agitazione per 60 minuti. La miscela di reazione è estratta con acqua (2 x 100mL). La fase organica recuperata è anidrificata con Na_2SO_4 , quindi filtrata e il solvente organico è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta all'evaporatore rotante. Il prodotto desiderato è stato ottenuto

sotto forma di solido giallo. (26,5 g; 64,7 mmol; resa = 88%). $^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ : 1,62 (6H, s); 1,70 (6H, s); 5,17 (1H, s, -OH); 7,10-7,40 (15H, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz; CDCl_3 ; 25°C) δ : 29,53; 31,08; 42,79; 111,84; 125,46; 125,84; 125,93; 126,05; 126,82; 128,23; 128,48; 128,86; 136,26; 143,62; 148,09; 149,51; 150,42.

4.3.4 Sintesi del legante 4,6-di-ter-butil-2-fenilsulfenilfenolo ($^t\text{BuOS-H}$)

Questa procedura di sintesi, riportata da Wiegardt², richiede l'utilizzo del 4,6-di-ter-butil-2-bromofenolo e del cloruro di fenilsulfenile. In un sistema costituito da un pallone codato ed un imbuto gocciolatore è stato aggiunto il 2-bromo-4,6-di-ter-butilfenolo (11,83 g; 41,5 mmol). Dopo aver aggiunto 50 mL di etere etilico anidro, il sistema è stato immerso in un bagno a -50°C . L'imbuto gocciolatore è stato caricato con il butil-litio (32,8 mL; 2,5 M in esano) e metà del volume di soluzione è aggiunto goccia a goccia. Dopo dieci minuti dal termine dell'aggiunta è fatta gocciolare la restante metà. Lentamente il sistema è stato portato a temperatura ambiente ed è lasciato sotto agitazione per 30 minuti. Il sistema è stato raffreddato nuovamente fino a -65°C .

Dall'imbuto gocciolatore è stata fatta gocciolare un soluzione di etere etilico del cloruro di fenilsulfenile (40 mL, 1,06 M). La miscela di reazione è stata agitata per un tempo di 12 ore e la temperatura è stata fatta salire lentamente fino a temperatura ambiente. Successivamente acqua distillata (25 mL) è stata aggiunta al sistema sotto agitazione e la fase acquosa separata da quella organica. Quest'ultima è stata estratta con etere etilico (2 x 25 mL) e con CH_2Cl_2 (50 mL). Le fasi organiche riunite sono anidificate con Na_2SO_4 e quindi filtrate. La fase organica è stata allontanata per evaporazione a pressione ridotta all'evaporatore rotante ottenendo un olio giallo. Il grezzo di reazione è stato purificato su colonna cromatografica (eluente esano:acetato d'etile 9:1) ed il prodotto (6,3 g; $R_f = 0,8$) ottenuto con una resa del 48%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ 1,28 (9H, s); 1,40 (9H, s); 6,83(1H, s); 7,00–7,45 (7H, Ar-H).

^{13}C -NMR (63 MHz; CDCl_3 ; 25°C): 29,41; 31,49; 34,36; 3,27; 115,70; 125,71; 126,30; 126,82; 129,07; 131,03; 135,73; 136,46; 142,77; 153,39.

4.3.5 Sintesi del legante 4,6-di-(1-fenil-1-metiletil)-2-fenilsulfenil-fenolo ($^{\text{Cum}}\text{OS-H}$)

Il 2-Bromo-4,6-bis(1-fenil-1metiletil)-fenolo (8,19 g; 20,0 mmol) in THF dry (50mL) è stato posto in un sistema costituito da un pallone codato ed un imbuto gocciolatore ed il sistema è stato condizionato alla temperatura di -50°C . L'imbuto gocciolatore è stato caricato con il butil-litio (16,0 mL; 2,5M in esano) e metà del volume di soluzione è aggiunto goccia a goccia. Dopo dieci minuti dal termine dell'aggiunta è stata fatta gocciolare la restante metà. Lentamente il sistema è stato portato a temperatura ambiente ed è lasciato sotto agitazione per 30 minuti. Il sistema è stato raffreddato nuovamente fino a -65°C .

Dall'imbuto gocciolatore è stata fatta gocciolare lentamente una soluzione di fenilsulfenile cloruro in THF (50 mL, 0,40 M). La miscela di reazione è stata agitata per un tempo di 12 ore e la temperatura è stata fatta salire lentamente fino a temperatura ambiente. Successivamente al sistema sotto agitazione è stata aggiunta acqua distillata (25 mL). La fase organica viene estratta con THF (2 x 25 mL) e con CH_2Cl_2 (50 mL). Le fasi organiche sono riunite e anidificate con Na_2SO_4 . La fase organica è stata allontanata per evaporazione a pressione ridotta all'evaporatore rotante ottenendo un olio giallo. Il grezzo di reazione è stato purificato su colonna cromatografica (eluente esano:acetato d'etile 98:2) ed il prodotto (5,9 g) ottenuto con una resa del 67%.

^1H -NMR (300,13 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ 1,66 (6H, s); 1,72 (6H, s); 6,35 (1H, s, -OH); 7,10–7,40 (15H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75.5 MHz; CDCl_3 ; 25°C): δ 29,50; 31,08; 42,62; 42,81; 116,44; 125,51; 125,70; 125,83; 126,5; 126,81; 128,04; 128,17; 128,68; 129,13; 132,83; 135,43; 136,27; 142,61; 150,38; 150,72; 153,12.

4.3.6 Sintesi del complesso bis(4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenossi) Titanio dicloruro (1) (^{*t*}-BuOS)₂TiCl₂

Una soluzione di legante ^{*t*}-BuOS-H (0,503 g, 1,6 mmol) in toluene (16 mL) è stata aggiunta goccia a goccia a una soluzione di TiCl₄ in toluene (0.1 M; 8 mL) sotto agitazione magnetica a -78 °C. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 3 h a -78°C e altre 3 h a temperatura ambiente. Il solvente di reazione è stato allontanato, per evaporazione a pressione ridotta, ottenendo un solido rosso che è ricristallizzato dalla miscela di solventi toluene-pentano a -20 °C. Il precipitato è stato lavato con pentano e asciugato ottenendo (^{*t*}-BuOS)₂TiCl₂ come solido rosso (0,46 g, 0,62 mmol, resa = 77%).

¹H-NMR (400,13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 1.26 (9H, s); 1.33 (9H, s); 6.98 (2H, m); 7.22 (1H, d, Ar-H fenolo); 7.27 (3H, m, Ar-H); 7.43 (1H, d, Ar-H fenolo);
¹³C-NMR (100,55 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 29.73; 31.51; 35.16; 35.76; 123.35; 126.96; 128.57; 128.66; 128.74; 129.38; 135.45; 136.74; 147.89; 165.53.

Analisi elementare per C₄₀H₅₀Cl₂O₂S₂Ti: calcolata (%) C 64,42; H 6,76; S 8,60; e sperimentale (%) C 64,46; H 6,82; S 8,73.

4.3.7 Sintesi del complesso bis[(1-fenil-1metiletil)-2-fenilsulfenilfenossi] Titanio dicloruro (2) (^{Cum}OS)₂TiCl₂

Una soluzione di legante ^{Cum}OS-H (0,438 g, 1,0 mmol) in toluene (16 mL) è stata aggiunta goccia a goccia a una soluzione di TiCl₄ in toluene (0.1 M; 5 mL) sotto agitazione magnetica a -78 °C. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 3 h a -78°C e altre 3 h a temperatura ambiente. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendo un solido rosso che è ricristallizzato dalla miscela di solventi toluene-esano a -20 °C. Il precipitato è stato lavato con esano e asciugato ottenendo (^{Cum}OS)₂TiCl₂ come solido rosso (0,41 g, 0,41 mmol, resa = 82%).

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 1.61 (12H, s); 6.83 (2H, d); 6.91 (1H, s, Ar-H); 6.94-6.99 (1 H, m, Ar-H); 7.00-7.29 (13 H, m, Ar-H). ¹³C-NMR

(75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 29.02; 30.91; 42.62; 43.07; 125.51; 125.96; 126.34; 126.69; 127.88; 128.21; 128.38, 128.63; 128.88; 129.19; 129.76; 134.72; 136.42; 146.21; 149.06; 150.22; 164.55.

Analisi elementare per C₆₀H₅₈Cl₂O₂S₂Ti: calcolata (%) C 72,50; H 5,88; S 6,45 e sperimentale (%):C 73,02; H 6,01; S 6,51.

4.3.8 Sintesi dello Zirconio tetrabenzile⁴

La reazione è stata effettuata in ambiente inerte, utilizzando tecniche Schlenk e al riparo dalla luce.

In un pallone codato munito di agitatore magnetico è introdotto il Benzil-Grignard (60 ml; 1,03 M; 61 mmol) termostato a -20 °C e quindi aggiunto lo ZrCl₄ (3,50 g; 15 mmol) in tre aliquote in c.a. 90 minuti. Il sistema è termostato a -15°C e lasciato sotto agitazione per 24 h al riparo dalla luce. La soluzione è filtrata con celite a 0 °C, il residuo lavato con etere etilico dry. Il solvente di reazione viene eliminato per evaporazione a pressione ridotta ed il solido è sciolto nella minima quantità di toluene e cristallizzato a -20°C, ottenendo il prodotto desiderato (1,91 g; 4,2 mmol; resa 28%).

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.53 (2H, s); 6.38 (2H, d); 6.97 (1H, d); 7.06 (2 H, m.).

4.3.9 Sintesi del complesso bis(4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenos-si) Zirconio dibenzile (3) (^t-BuOS)₂Zr(CH₂Ph)₂

Una soluzione di legante ^t-BuOS-H (0,628 g, 2,0 mmol) in toluene (10 mL) è stata aggiunta goccia a goccia a una soluzione di Zr(CH₂Ph)₄ (0,454 g, 1,0 mmol) in toluene (15 mL) sotto agitazione magnetica a -78 °C. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 3 h a -78°C e altre 3 h a temperatura ambiente, al riparo dalla luce. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendo un solido giallo-chiaro che è sciolto e cristallizzato da pentano a -20 °C. Il precipitato è stato asciugato ottenendo (^t

$^{\text{Bu}}\text{OS})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ come un solido giallo-chiaro (0,67 g, 7,4 mmol, resa = 74%).

La reazione è condotta in assenza di luce.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 1.23 (9H, s); 1.44 (9H, s); 1.76 (2H, s) 6.62 (2H, d); 6.78-6.82(3H, m, Ar-H); 6.86 (1H, d, Ar-H phenol); 6.93 (2H, m, Ar-H); 7.06 (3H, m, Ar-H); 7.34 (1H, d, Ar-H phenol); . $^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 29.86; 31.60; 34.69 ; 35.66; 67.06; 119.81; 122. 47; 126.94; 127.19; 128.25; 128.67; 129.13; 129.23; 135.79; 137.50; 143.07; 143.60; 162.74.

Analisi elementare per $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{S}_2\text{Zr}$: calcolata (%) C 72,03; H 7,16; S 7,12. e sperimentale (%):C 72,10; H 7,20; S 7,23.

4.3.10 Sintesi del complesso bis[4,6-bis-(1-fenil-1metiletil)-2-fenil-sulfenilfenossi] Zirconio dibenzile (4) ($^{\text{Cum}}\text{OS})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$

Una soluzione di legante $^{\text{Cum}}\text{OS-H}$ (0,790 g, 1,8 mmol) in toluene (10 mL) è stata aggiunta goccia a goccia a una soluzione di $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (0,410 g, 0,9 mmol) in toluene (15 mL) sotto agitazione magnetica a -78 °C. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 3 h a -78°C e altre 3 h a temperatura ambiente, al riparo dalla luce. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendo un solido giallo-chiaro che è sciolto e cristallizzato da pentano a -20 °C. Il precipitato è stato asciugato ottenendo ($^{\text{Cum}}\text{OS})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ come solido giallo-chiaro (0,85 g, 7,4 mmol, resa = 82%). La reazione è condotta in assenza di luce.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.48 (9H, s); 1.73 (5H, s); 6.38 (2H, d) 6.76 (1H, m); 6.83-6.94(6H, m); 7.00-7.08 (4H, m); 7.12-7.22 (6H, m); 7.28-7.30 (2H, d); 7.41 (1H, d). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 31.00; 31.07; 42.95; 43.07; 65.82; 120.87; 122.62; 125.88; 126.13; 126.87; 127.07; 127.53; 128.06; 128.14; 128.24; 128.41; 128.90; 129.40; 130.73; 136.12; 136.50; 142.10; 142.90; 151.52; 151.34; 162.36.

Analisi elementare per $\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{O}_2\text{S}_2\text{Zr}$: calcolata (%) C 77, 37; H 6,23; S 5,58; e sperimentale (%):C 77,46; H 6,35; S 5,63.

4.3.11 Sintesi del complesso bis(4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenossi) Titanio diisopropossido (5) ($t\text{-BuOS}$)₂Ti(O^{*i*}Pr)₂

Il legante $t\text{-BuOS-H}$ (0,8237 g, 2,61 mmol) ,postoin un pallone codato munito di agitatore magnetico, è stato disciolto in toluene dry (15 mL) in glove-box e ad esso successiva-mente è stato aggiunto goccia a goccia una soluzione toluenica (5 mL) di Ti(O-*i*Pr)₄ (0,3730 g; 1,31 mmol). La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per un'ora. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ed il solido lavato con esano anidro ottenendo ($t\text{-BuOS}$)₂Ti(O-*i*Pr)₂ come solido di colore giallo (0,6858g, 0,87mmol, resa = 66%)
¹H-NMR (300,13 MHz; C₆D₆; 25°C): δ 1,17 (6, d); 1,28 (9H, s); 1,86 (9H, s); 4,58(1H, s); 6,83–7,68 (7H, m). ¹³C-NMR (75,5 MHz; C₆D₆; ppm):δ 25,99; 30,13; 31,73; 34,48; 35,96; 80,55; 119,37; 125,92; 126,64; 129,45; 129,93; 137,03; 138,79; 141,92; 166,03.

Analisi elementare per C₄₆H₆₄O₄S₂Ti: calcolata (%) C 69,67; H 8,13; S 8,09; e sperimentale (%):C 69,75; H 8,24; S 8,01.

4.3.12 Sintesi del complesso bis(4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsulfenilfenossi) Zirconio di-*ter*-butossido (6) ($t\text{-BuOS}$)₂Zr(O^{*t*}Bu)₂

In una glove-box, il legante $t\text{-BuOS-H}$ (0,5004 g, 1,59 mmol) è stato disciolto in toluene dry (15 mL) in un pallone codato munito di agitatore magnetico ed ad esso è stato aggiunto successivamente goccia a goccia una soluzione toluenica (4mL) di Zr(O^{*t*}Bu)₄ (0,3050 g; 0,79 mmol). La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per un'ora. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ed il solido lavato con esano anidro ottenendo ($t\text{-BuOS}$)₂Zr(O^{*t*}Bu)₂ come solido bianco (0,6123 g, 0,708 mmol, resa = 90%)
¹H-NMR (600 MHz; C₆D₆; 25°C):δ 1,18 (9H, s); 1,21 (9H, s); 1,77 (9H, s); 6,72 (1H, m), 6.79 (2H, m), 7,15 (2H,m), 7,17 (1H,d, J=2.4 Hz) 7,59 (1H, d, J=2.4 Hz). ¹³C-NMR (75,5 MHz; C₆D₆; 25°C):δ 29,91; 31,73; 32,57; 34,43; 35,99;

77,76; 118,28; 126,12; 126,39; 127,23; 129,01; 129,58; 137,01; 138,11; 141,21; 164,35.

Analisi elementare per $C_{48}H_{68}O_4S_2Zr \cdot 0.5C_5H_{12}$: calcolata (%) C 67,36; H 8,28; S 7,12; e sperimentale (%): C 67,54; H 8,32; S 7,26.

4.3.13 Sintesi del complesso bis(4,6-di-*ter*-butil-2-fenilsul-fenilfenossi) Afnio di-*ter*-butossido (7) ($t\text{-BuOS}$)₂Hf(O^{*t*}Bu)₂

In glove-box in un pallone codato munito di agitatore magnetico è stato disciolto il legante $t\text{-BuOS-H}$ (0,4994 g, 1,59 mmol) in toluene dry (15 mL) e successivamente è stato aggiunto goccia a goccia una soluzione toluenica (4 mL) di Hf(O^{*t*}Bu)₄ (0,3734 g; 0,79 mmol). La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per un'ora. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ed il solido lavato con esano anidro ottenendo ($t\text{-BuOS}$)₂Hf(O^{*t*}Bu)₂ come un solido giallo-chiaro (0,394 g, 0,414 mmol, resa = 52%)

¹H-NMR (300,13 MHz; C₆D₆; 25°C): δ 1,19 (9H, s); 1,23 (9H, s); 1,78 (9H, s); 6,70-7,60 (7H, m). ¹³C-NMR (75,5 MHz; C₆D₆; 25°C): δ 30,27; 32,07; 33,13; 34,75; 36,29; 77,59; 118,14; 126,54; 126,86; 127,72; 129,32; 129,93; 137,25; 139,33; 141,55; 165,11.

Analisi elementare per $C_{48}H_{68}O_4S_2Hf$: calcolata (%) C 60,58; H 7,20; S 6,74 e sperimentale (%): C 60,67; H 7,36; S 6,87.

4.3.14 Sintesi del complesso bis[4,6-di(1-fenil-1-metiletil)-2-fenilsulfenilfenossi] Zirconio di-*ter*-butossido (8) (CumOS)₂Zr(O^{*t*}Bu)₂

In glove-box il legante CumOS-H (0,7274 g, 1,66 mmol) è stato disciolto in toluene dry (10 mL) dopo essere stato posto in un pallone codato munito di agitatore magnetico ed ad esso è stato aggiunto successivamente goccia a goccia una soluzione toluenica (5 mL) di Zr(O^{*t*}Bu)₄ (0,3180 g; 0,83 mmol). La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per un'ora. Il solvente di reazione è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ed il solido lavato con esano

anidro ottenendo (^{Cum}OS)₂Zr(O^tBu)₂ come solido giallo (0,333 g, 0,274 mmol, resa = 36%)

¹H-NMR (300,13 MHz; C₆D₆; 25°C): δ 1,01 (9H, s); 1,52 (6H, s); 1,88 (6H, s, br); 6,70-7,60 (17H, m). ¹³C-NMR (75,5 MHz; C₆D₆; 25°C): δ 30,99; 31,40; 32,41; 32,54; 42,69; 43,16; 77,78; 118,56; 125,38; 125,86; 126,30; 126,41; 127,01; 127,29; 128,16; 128,28; 128,92; 130,80; 131,50; 136,86; 137,67; 140,47; 151,28; 164,15.

Analisi elementare per C₅₈H₇₂O₄S₂Zr calcolata (%): C 70,47; H 7,34; S 6,49 e sperimentale (%): C 70,56; H 7,48; S 6,62.

4.4 Procedure di polimerizzazioni

4.4.1 Polimerizzazione dell'etilene

Le prove di polimerizzazione sono condotte secondo la seguente procedura standard: un'autoclave Buchi con reattore in vetro da 250 mL termostata ed equipaggiata con agitatore meccanico è condizionata in atmosfera inerte, caricata con la soluzione di MAO in toluene ed equilibrata con il monomero in fase gas alla temperatura desiderata. Ad essa è iniettata successivamente una soluzione di 5 mL di pre-catalizzatore ed il monomero è alimentato in flusso continuo alla pressione desiderata.

Al tempo desiderato, la prova di polimerizzazione è interrotta aggiungendo etanolo acidificato alla soluzione e il polimero viene coagulato con un eccesso di etanolo, quindi filtrato e lavato nuovamente con etanolo. Il polimero recuperato viene asciugato in stufa da vuoto alla temperatura di 60 °C fino a peso costante.

4.4.2 Polimerizzazione del propilene

La polimerizzazione del propilene avviene con la stessa procedura della polimerizzazione dell'etilene, precedentemente descritta.

In assenza di polimero, la formazione di due strati liquidi immiscibili indica la presenza di oligomeri. Gli oligomeri sono recuperati mediante estrazione con CHCl_3 e la fase organica recuperata è anidrificata con MgSO_4 filtrata e il solvente allontanato mediante distillazione.

4.4.3 Polimerizzazione del propilene alla temperatura di -60°C

Le prove di polimerizzazione sono condotte in tubo Schlenk da 100 mL con la seguente procedura.

Alla temperatura di $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mL di propilene liquido sono condensati ad una soluzione di MAO in 20 mL di toluene. Successivamente è iniettata una soluzione di 5 mL di pre-catalizzatore e interrotta al tempo desiderato con l'aggiunta di etanolo acidificato.

Il sistema è progressivamente portato a temperatura ambiente favorendo l'allontanamento del monomero non reagito allo stato gassoso. Dopo si esegue la normale procedura standard per il recupero del polimero.

4.4.4 Polimerizzazione dei dieni coniugati

Le prove di polimerizzazione dei dieni coniugati 1,3-butadiene e dell'isoprene sono eseguite secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 100 ml con agitatore magnetico, viene aggiunto una soluzione di MAO e del monomero (50 mmol) in 25 ml di toluene e dopo aver equilibrato il sistema alla temperatura desiderata è aggiunto il catalizzatore (10 μmol in 5 ml di toluene dry). Dopo 6 ore la reazione viene interrotta per aggiunta di etanolo e un antiossidante. Il polimero viene coagulato con un eccesso di etanolo acidificato con HCl e recuperato per filtrazione, lavato con un eccesso di etanolo e asciugato in stufa da vuoto a temperatura ambiente fino a peso costante.

4.4.5 Polimerizzazione del ϵ -caprolattone

Le prove di polimerizzazione del ϵ -caprolattone sono eseguite secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 10 ml viene aggiunto sequenzialmente una soluzione di catalizzatore (12,5 μmol in 2,4 ml di toluene dry) e il monomero (0,14 ml, 1,25 mmol). La miscela è posta immediatamente sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura 80°C . Ad intervalli di tempo prestabiliti, un' aliquota della miscela di reazione viene prelevata con una pipetta asciutta e disciolta in CDCl_3 non dry per determinare la conversione del monomero mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. Al termine della reazione, la miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di *n*-esano.

Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di *n*-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolti in diclorometano e riprecipitato con metanolo, e quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante spettroscopia NMR e analisi GPC.

4.4.6 Polimerizzazione del L-lattide e del *rac*-lattide.

La prova di polimerizzazione dei lattidi è stata condotta secondo la procedura descritta di seguito: in un tubo Schlenk da 10 ml viene aggiunto il monomero (*rac*-Lattide o L-lattide 0,180 g, 1,25 mmol) successivamente una soluzione di catalizzatore (12,5 µmol in 2,4 ml di toluene dry). La miscela è posta immediatamente sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura desiderata. Ad intervalli di tempo prestabiliti, un' aliquota della miscela di reazione è prelevata con una pipetta asciutta e viene disciolta in CDCl₃ non dry per determinare la conversione del monomero mediante spettroscopia ¹H-NMR. Al termine della reazione, la miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di *n*-esano. Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di *n*-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolti in diclorometano e riprecipitato con metanolo, e quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante analisi spettroscopia NMR e GPC.

4.4.7 Polimerizzazione del *rac*-β-butilrolattone

Il *rac*-β-butilrolattone è polimerizzato secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 10 ml viene aggiunto una soluzione di catalizzatore (12,0 µmol in 1,0 ml di toluene dry) e il monomero (0,207 g 2,40 mmol). La miscela è posta sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura desiderata. Ad intervalli di tempo prestabiliti, un' aliquota della miscela di reazione è prelevata con una pipetta asciutta ed è disciolta in CDCl₃ non dry per determinare la conversione del monomero mediante spettroscopia ¹H-NMR. Al termine della reazione, la

miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di n-esano. Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di n-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolti in diclorometano e riprecipitato con n-esano, quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante spettroscopia NMR e analisi GPC.

4.4.8 Polimerizzazione del L-lattide in presenza di isopropanolo

Le prove di polimerizzazione del L-Lattide in presenza di isopropanolo sono state eseguite secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 10 ml viene aggiunto il monomero (L-Lattide 0,180 g, 1,25 mmol), una quantità di catalizzatore (12,5 µmol) sciolta in un appropriato volume di toluene dry (per un volume della soluzione totale pari a 2,4 ml) e aggiunto successivamente un volume desiderato di una soluzione 0,083M di isopropanolo in toluene. La miscela è posta immediatamente sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura desiderata. Ad intervalli di tempo prestabiliti, un' aliquota della miscela di reazione è prelevata con una pipetta asciutta ed è sciolta in CDCl₃ non dry per determinare la conversione del monomero mediante spettroscopia ¹H-NMR. Al termine della reazione, la miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di n-esano. Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di n-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolti in diclorometano e riprecipitato con metanolo, e quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante spettroscopia NMR e analisi GPC

4.4.9 Polimerizzazione rac-β-butilrolattone in presenza di isopropanolo

La polimerizzazione del rac-β-butilrolattone in presenza di isopropanolo è eseguita secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 10 ml viene aggiunto il monomero (0,207 g 2,40 mmol), una soluzione di catalizzatore (12,0 µmol in 0,5 ml di toluene dry) e 0,5 ml di una soluzione 0,12 M di isopropanolo

in toluene, per un volume complessivo di 1,2 ml. La miscela è posta sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura desiderata. Ad intervalli di tempo prestabiliti, un' aliquota della miscela di reazione è prelevata con una pipetta asciutta e poi viene disciolta in CDCl_3 non dry per determinare la conversione del monomero mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. Al termine della reazione la miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di *n*-esano. Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di *n*-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolto in diclorometano e riprecipitato con *n*-esano, quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante spettroscopia NMR e analisi GPC.

4.4.10 Sintesi dei copolimeri ϵ -caprolattone e L-lattide

Prove di copolimerizzazione dei monomeri ϵ -caprolattone e L.Lattide vengono eseguite secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 10 ml vengono aggiunti in sequenza il lattide (L-lattide 0,180 g, 1,25 mmol), l' ϵ -caprolattone (0,14 ml, 1,25 mmol) e la soluzione di catalizzatore (12,5 μmol in 2,4 ml di toluene dry). La miscela è posta immediatamente sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura di 100 °C. Al termine della reazione, un' aliquota della miscela di reazione è prelevata con una pipetta e sciolta in CDCl_3 non dry per la determinazione della conversione dei monomeri mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. La restante miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di *n*-esano. Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di *n*-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolto in diclorometano e riprecipitato con metanolo, e quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante analisi spettroscopia NMR e analisi GPC e DSC.

4.4.11 Sintesi dei copolimeri rac- β -butirrolattone e rac-lattide

Prove di copolimerizzazione dei monomeri rac- β -butirrolattone e rac-Lattide sono eseguite secondo la seguente procedura: in un tubo Schlenk da 10 ml vengono aggiunti in sequenza il rac-lattide (0,180 g, 1,25 mmol), il rac- β -butirrolattone (0,173 g, 1,20 mmol) e la soluzione di catalizzatore (12,0 μ mol in 2,0 ml di toluene dry). La miscela è posta immediatamente sotto agitazione magnetica e termostata alla temperatura di 100°C. Al termine della reazione, un' aliquota della miscela di reazione è prelevata con una pipetta e viene disciolta in CDCl₃ non dry per determinare la conversione dei monomeri mediante spettroscopia ¹³C-NMR. La restante miscela di reazione è interrotta e raffreddata con l'aggiunta di *n*-esano. Successivamente il polimero è precipitato con un eccesso di *n*-esano, recuperato per filtrazione, ridisciolto in diclorometano e riprecipitato con metanolo, quindi asciugato per evaporazione a pressione ridotta alla temperatura di 40 °C, per 16 h. I polimeri ottenuti sono caratterizzati mediante spettroscopia NMR e analisi GPC e DSC.

4.5 Bibliografia

- 1) (a) K.A.M. Thakur, R.T. Kean, M.T. Zell, B.E. Padden, E.J. Munson, *Chem. Commun.*, **1998**, 1913; (b) K.A.M. Thakur, R.T. Kean, E.S. Hall, J.J. Kolstad, T.A. Lindgren, M.A. Doscotch, J.I. Siepmann, E.J. Munson, *Macromolecules*, **1997**,*30*, 2422.
- 2) M. Save, A Schappacher, A Soum, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**,*203*,889.
- 3) T. Kruse, T. Weyhermuller and K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 331, 81.
- 4) U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1971**, 26, 357.

Abbreviazioni e Sigle

AFM	Microscopia a Forza Atomica
DSC	Calorimetria a scansione differenziale
ϵ -CL	<i>e</i> -caprolattone
ESI-MS	Spettroscopia di massa a elettrospray
GPC	<i>gel permeation chromatography</i>
LA	Lattide
M_n GPC	Peso molecolare media numerale sperimentale
M_n teo	Peso molecolare media numerale teorica
M_w	Peso molecolare media ponderale
NMR	Risonanza magnetica nucleare
PE	Polietilene
PP	Polipropilene
ϵ -PCL	Poli(ϵ -caprolattone)
PDI	Indice di polidispersità
PHA	Poliidrossialcanoato
PHB	Poli(3-idrossibutirrato)
rac-BBL	rac- β -butirrolattone
rac-LA	rac-lattide
ROP	Polimerizzazione ad apertura di anello
THF	Tetraidrofurano
δ	chemical shift (NMR)

Appendice 1

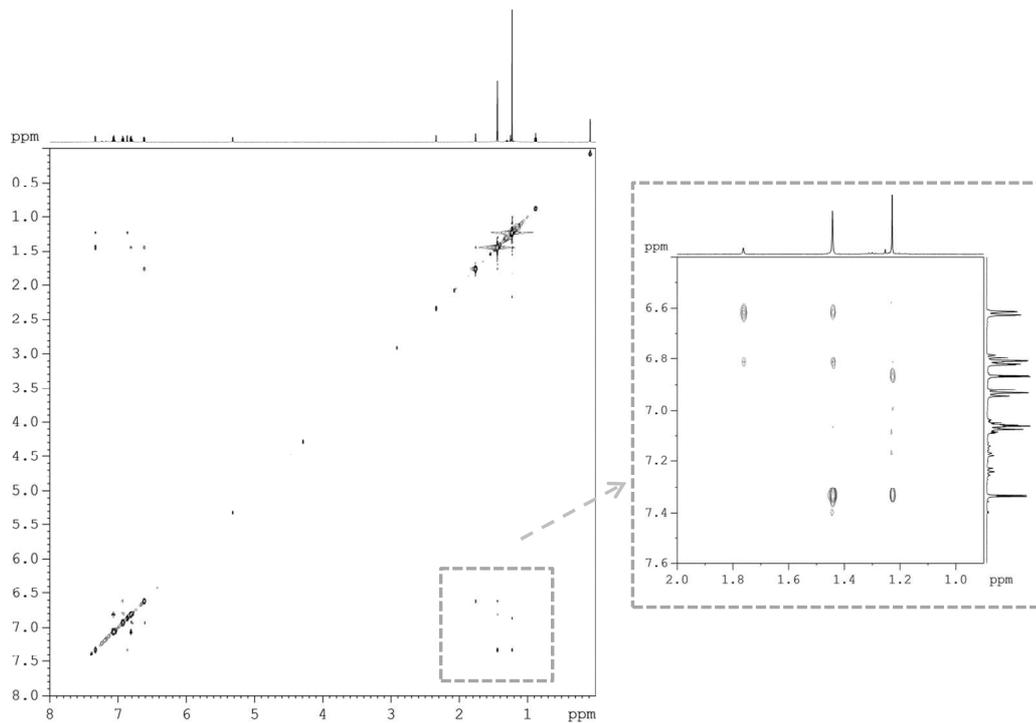


Figure A1. Spettro ^1H - ^1H NOESY ($\tau_m = 0.400$ s, CD_2Cl_2 , 600 MHz) del complesso $(^t\text{-BuOS})_2\text{ZrBn}_2$ (3) a temperatura ambiente.

Appendice 2

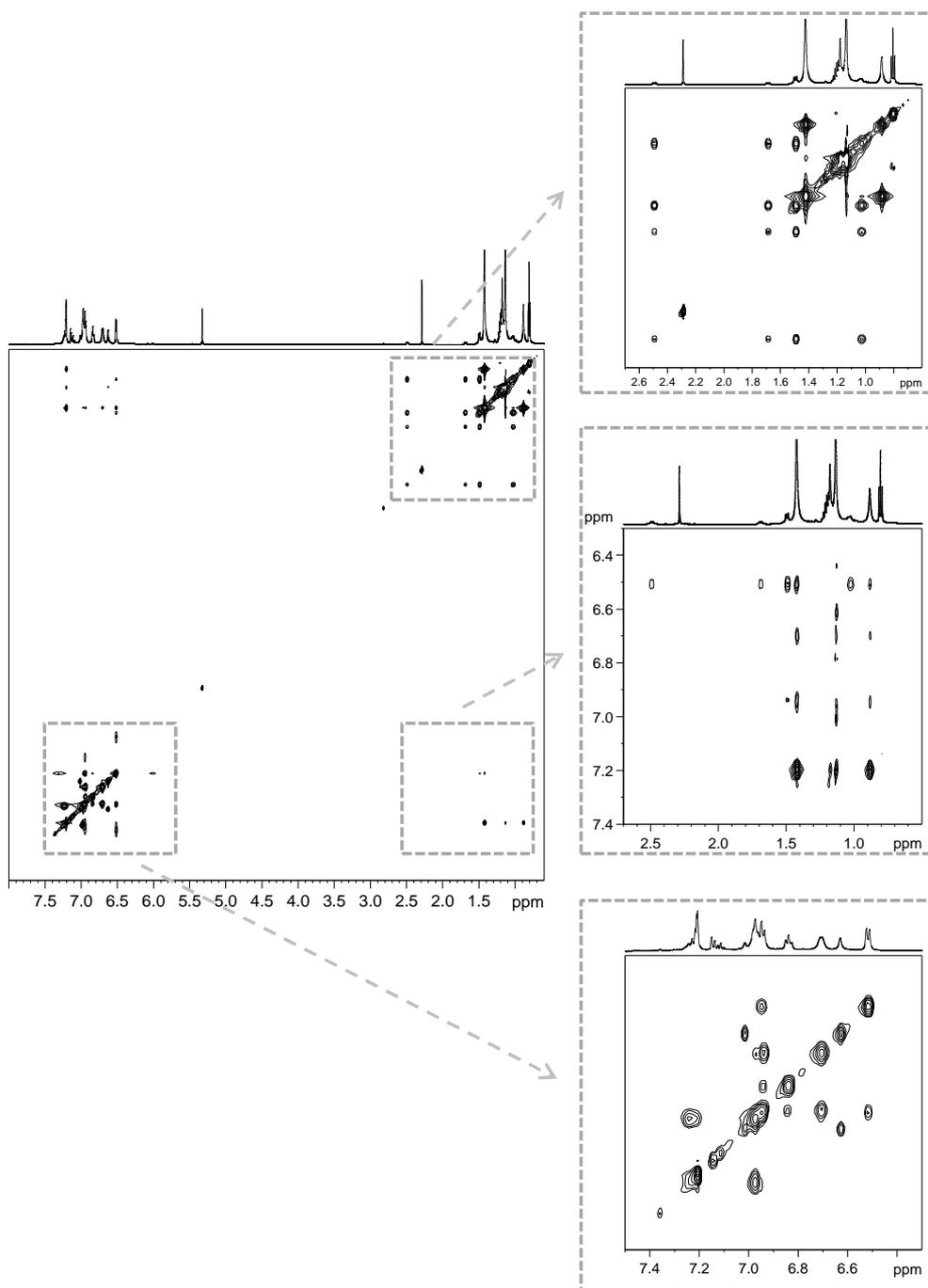


Figure A2. Spettro ^1H - ^1H NOESY ($\tau_m = 0.400$ s, CD_2Cl_2 , 600 MHz) del complesso $(^t\text{-BuOS})_2\text{ZrBn}_2$ (3) a temperatura di $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Appendice 3

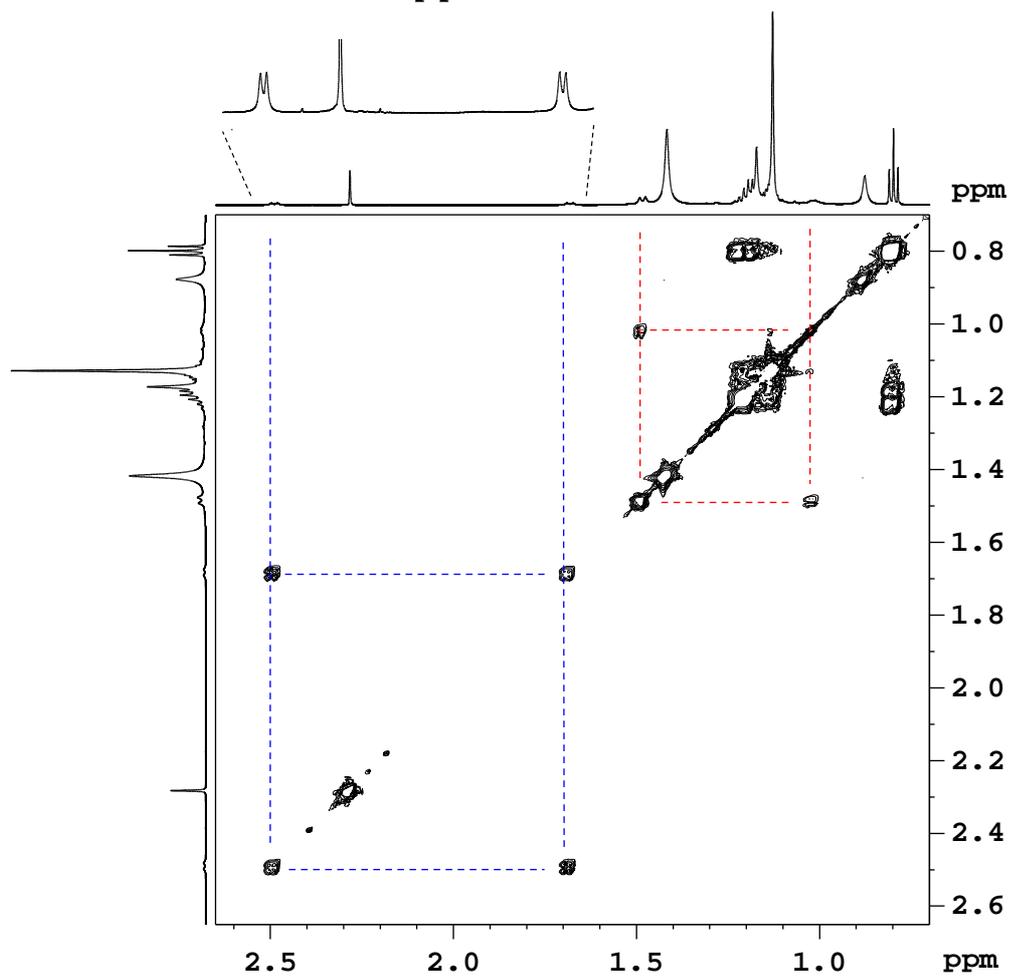


Figure A3. Spettro ^1H - ^1H COSY (CD_2Cl_2 , 600 MHz) del complesso ($t\text{-BuOS}$) $_2\text{ZrBn}_2$ (3) a temperatura di -80°C .

Appendice 4

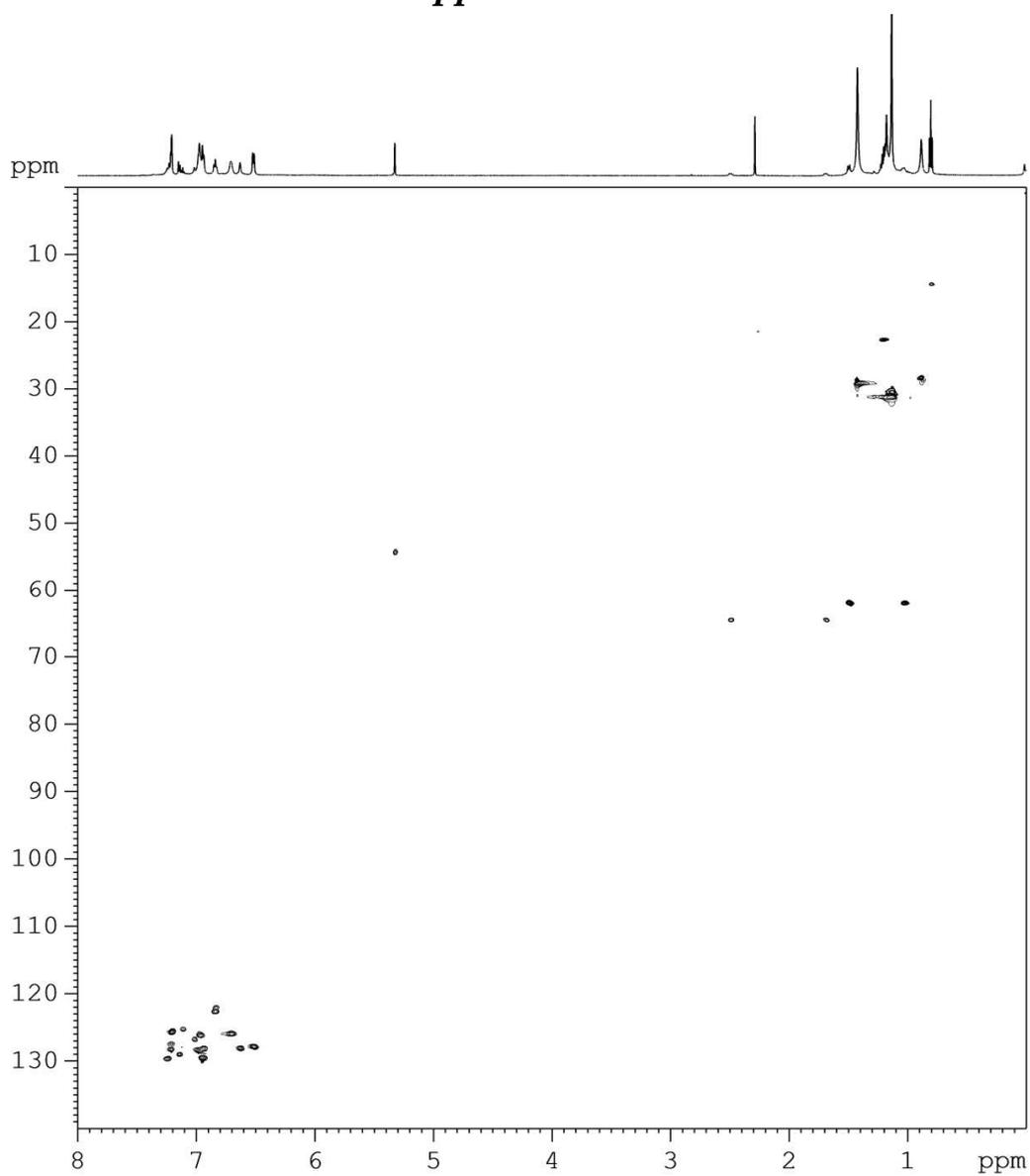


Figure A4. Spettro ^1H - ^{13}C HSQC (CD_2Cl_2 , 600MHz) del complesso ($^t\text{BuOS}$) $_2\text{ZrBn}_2$ (3) alla temperature di $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Appendice 5

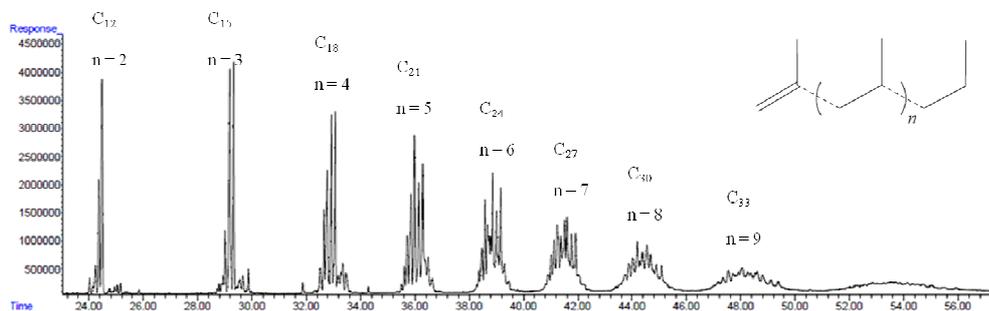


Figure A5. Gas-cromatogramma degli oligomeri del propilene ottenuti dal complesso $(^t\text{-BuOS})_2\text{ZrBn}_2$ (3) prova 3 tabella 1.2.2

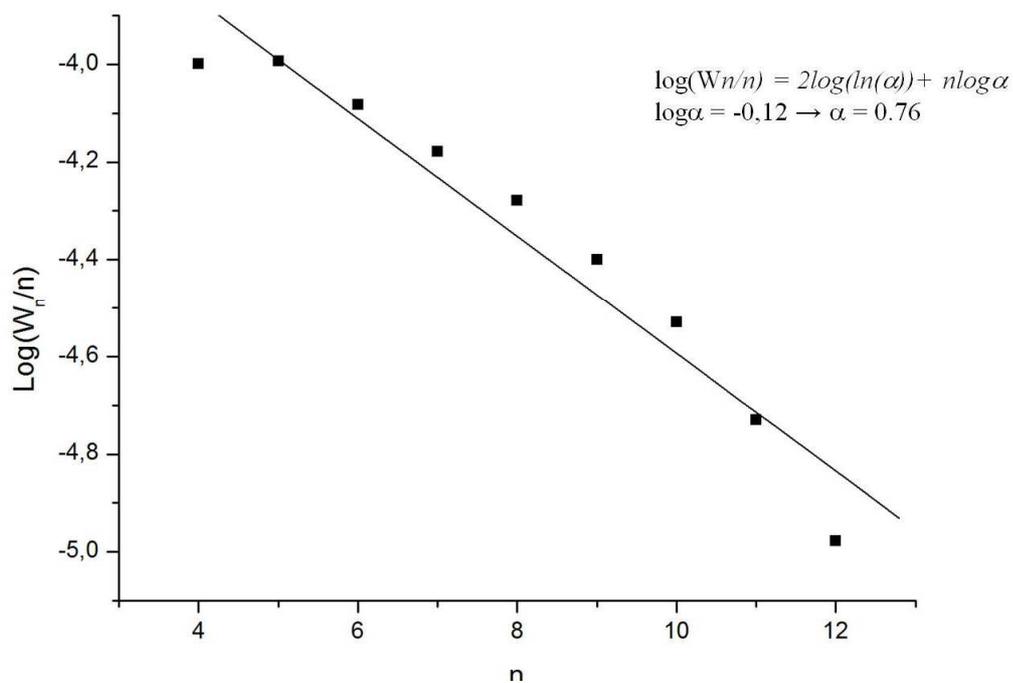


Figure A6. Distribuzione Schulz-Flory degli oligomeri del propilene ottenuti dal complesso $(^t\text{-BuOS})_2\text{ZrBn}_2$ (3) prova 3 tabella 1.2.2 ($R=0,969$).

Appendice 6

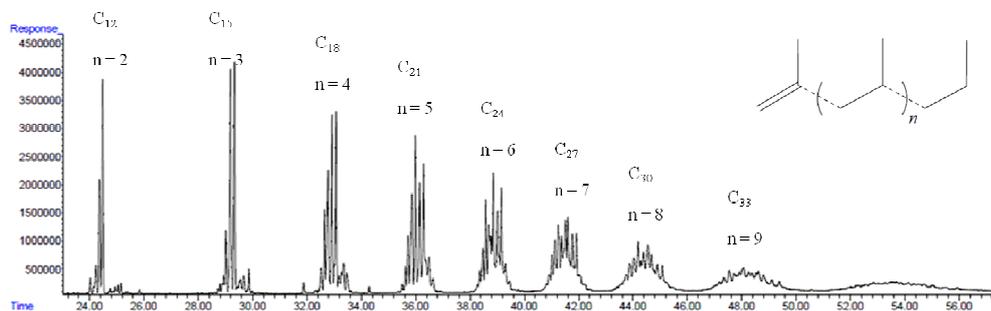


Figure A7. Gas-cromatogramma degli oligomeri del propilene ottenuti dal complesso $(^{Cum}OS)_2ZrBn_2$ (4) prova 4 **tabella 1.2.2**

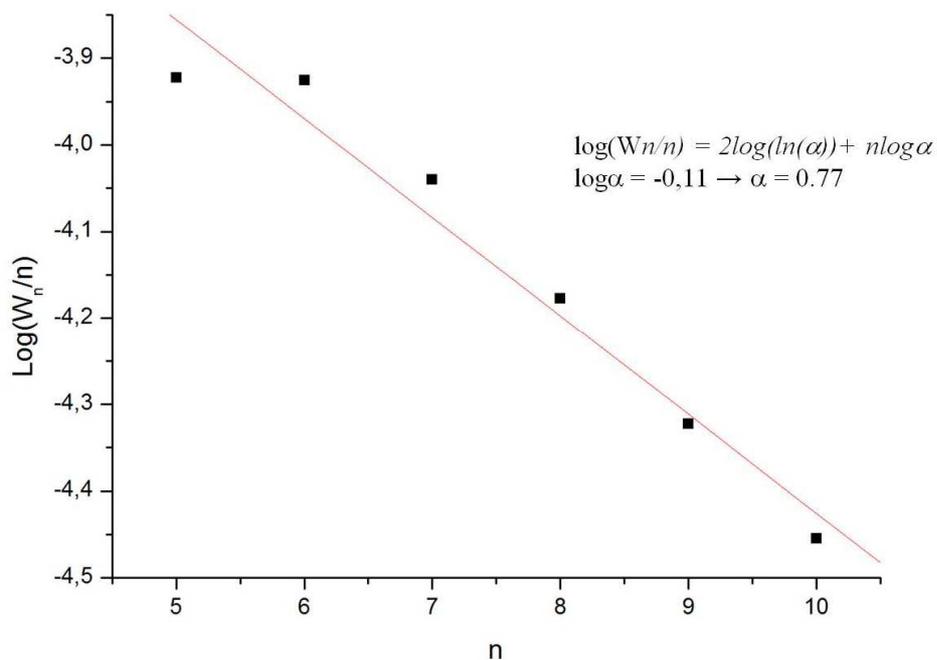


Figure A8. Distribuzione Schulz-Flory degli oligomeri del propilene ottenuti dal complesso $(^{BCum}OS)_2ZrBn_2$ (4) prova 4 **tabella 1.2.2** ($R=0,979$).

Appendice 7

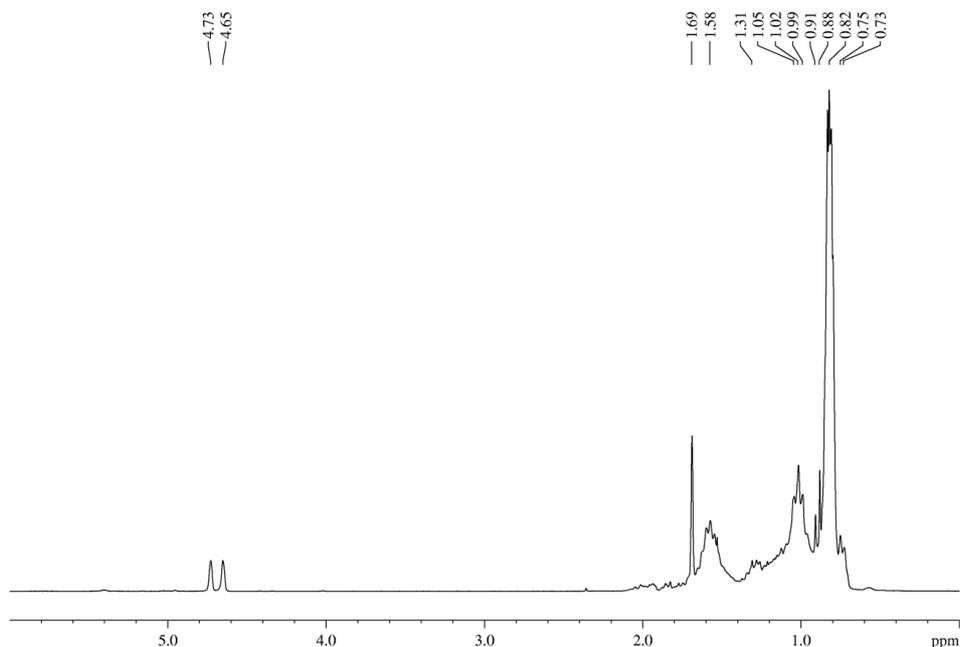


Figure A9. Spettro $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) degli oligomeri del propilene ottenuti dal complesso $(^t\text{-BuOS})_2\text{ZrBn}_2$ (3) prova 3 **tabella 1.2.2.**

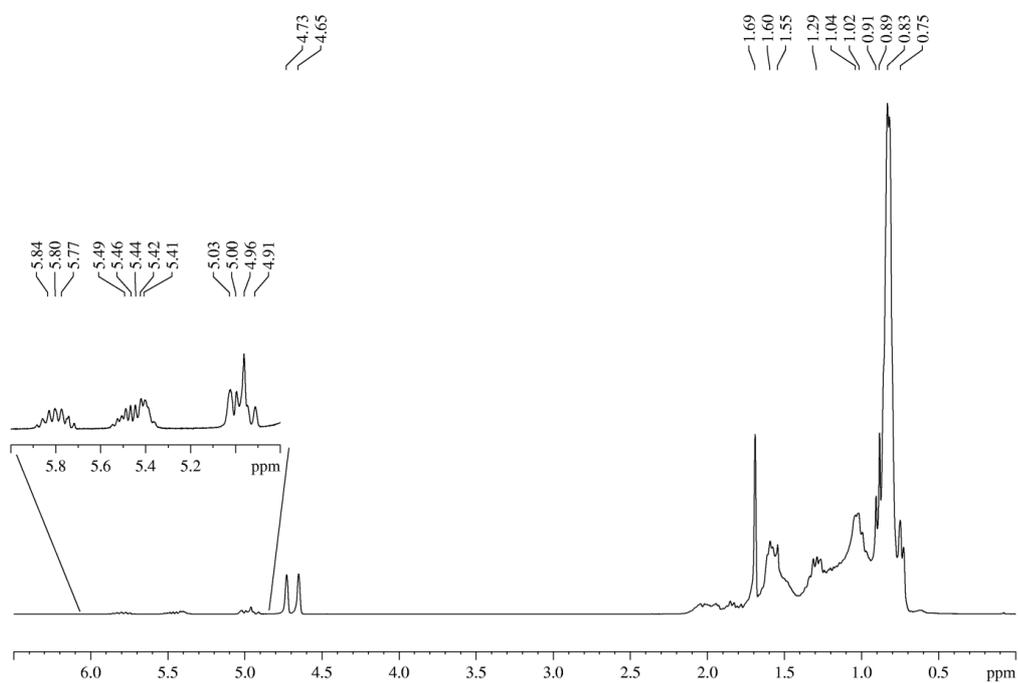


Figure A10. Spettro $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) degli oligomeri del propilene ottenuti dal complesso $(^{\text{Cum}}\text{OS})_2\text{ZrBn}_2$ (4) prova 4 **tabella 1.2.2.**

Appendice 8

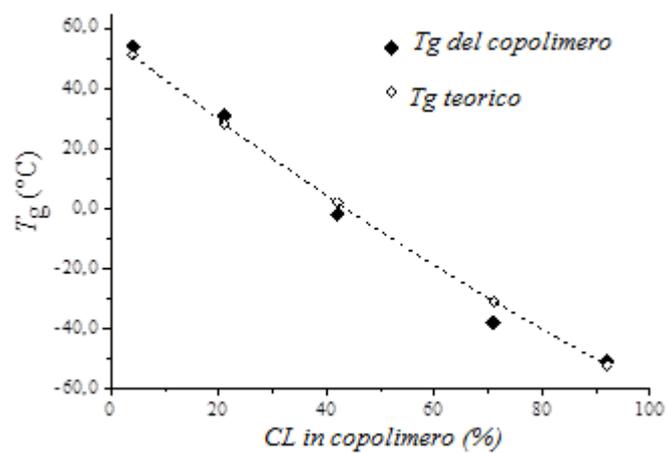


Figure A11. Andamento della T_g del copolimero CL/LA vs % CL nei copolimeri ottenuti dal complesso 5 prove 105-109 **tabella 2.2.9**