

**Università degli Studi di Salerno**

*Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”*



Tesi di dottorato in Chimica- XXX Ciclo

**ABSTRACT**

**New metal catalysts for the synthesis  
of polyolefins and bioderived polymers**

Tutor: Dr Stefano Milione

Candidato

Rosita Lapenta

Co-Tutor: Prof. Alfonso Grassi

Coordinatore: Prof. Gaetano Guerra

*A.A 2016-2017*

## ABSTRACT

Lo scopo del progetto di dottorato è stato la sintesi di nuovi complessi metallici del IV gruppo attivi nella polimerizzazione di monomeri polari e  $\alpha$ -olefine.

Nell'ultimo decennio, i complessi dei metalli di transizione con leganti tetradentati di tipo bis(fenolato) sono stati largamente studiati in catalisi per l'elevato controllo del processo di polimerizzazione e per le buone attività catalitiche.<sup>1</sup> Un legante bis(fenolato) è costituito, generalmente, da due gruppi fenossidi legati tra loro mediante un ponte contenente due eteroatomi donatori; quando i donatori sono due atomi di zolfo, il legante è detto di tipo OSSO (vedi Figura 1).

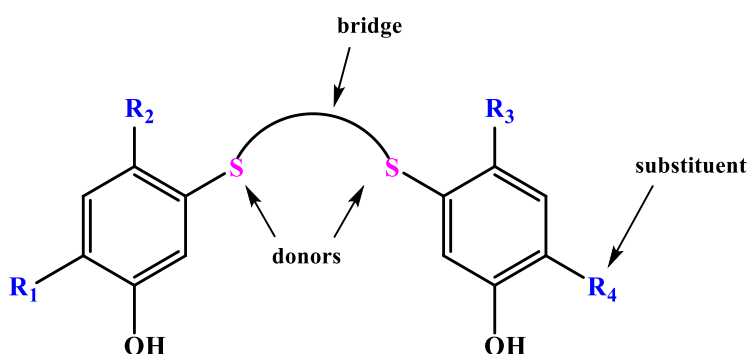


Figura 1. Rappresentazione generica di un legante di tipo OSSO bis(fenolato)

Questa classe di leganti è facile da preparare e mostra una buona capacità di coordinazione con i metalli del Gruppo IV (titanio, zirconio ed afnio). Pertanto, abbiamo preparato una nuova serie di complessi del Gruppo IV con legante di tipo OSSO di formula  $(OSSO_x)M(OR)_2$  (**1-5**) attraverso la reazione di protonolisi di un alcossido metallico con un appropriato legante, Figura 2. I complessi **1-5** sono attivi nella polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) del *rac*-lattide nelle tipiche condizioni di reazione (toluene, 90°C), mostrando prestazioni paragonabili ai più attivi complessi riportati in letteratura.<sup>2</sup> In presenza di un alcol esterno, la polimerizzazione procede mediante un meccanismo di “attivazione del monomero” alternativo al più comune processo di coordinazione-inserzione.

<sup>1</sup> a) Meppelder, G.-J. M.; Halbach, T. S.; Spaniol, T. P.; Mülhaupt, R.; Okuda, J. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, *694*, 1235–1237. b) Si, G.; Zhang, L.; Han, B.; Duan, Z.; Li, B.; Dong, J.; Li, X.; Liu, B. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6372–6377.

<sup>2</sup> Sauer, A.; Kapelski, A.; Fliedel, C.; Dagorne, S.; Kol, M.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9007–9023.

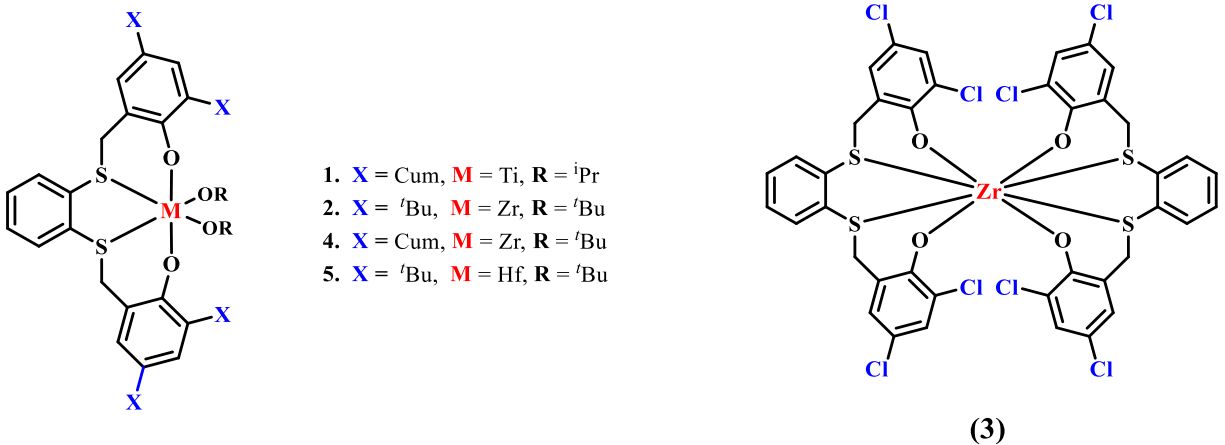


Figura 2. Complessi **1-5** attivi nella ROP del *rac*-lactide

La versatilità dei complessi del Gruppo IV con leganti tetradentati di tipo OSSO è stata ulteriormente investigata usando analoghi cloro-titanio derivati di formula  $(OSSO_x)TiCl_2$  (**6-8**) (Figura 3) nella polimerizzazione dell'etilene e propilene. Il precatalizzatore **7** ha mostrato la più alta attività nella polimerizzazione dell'etilene, in presenza degli attivatori  $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$  and  $Al(*t*Bu)_3$  ( $TOF = 238 \text{ Kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{cat}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ); il PE ottenuto è lineare con una temperatura di fusione di  $122^\circ\text{C}$  e massa molecolare di 107 KDa. Il precatalizzatore **7** è risultato attivo anche nella polimerizzazione del propilene, portando ad oligomeri atattici con terminazioni insature.

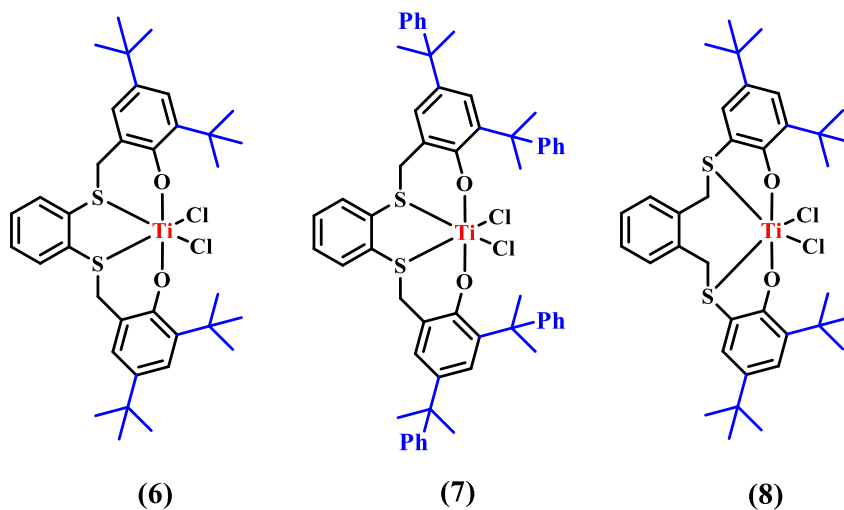


Figura 3. I complessi **6-8** attivi nella polimerizzazione dell'etilene

Sebbene i complessi del Gruppo IV siano molto esplorati nella ROP degli esteri ciclici, pochi sono gli esempi di analoghi complessi dinucleari impiegati in questo tipo di catalisi. Al fine di sviluppare nuovi complessi bimetallici, in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Neri, abbiamo preparato un nuovo complesso dinucleare di zirconio avente un calix[8]arene pontato in posizione 1,5 con un gruppo *m*-xilenico come legante (**9**, Figura 4). Il complesso **9** è risultato attivo nella ROP del *rac*-lactide (LA),  $\epsilon$ -caprolattone ( $\epsilon$ -CL) e  $\beta$ -butirrolattone ( $\beta$ -BL), generando con alta selettività il prodotto ciclico per effetto cooperativo dei due centri prossimali di zirconio.

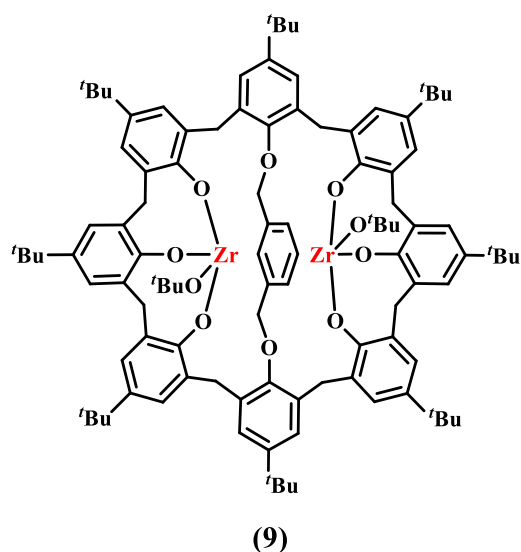


Figura 4. Complesso bimetallico di zirconio (**9**) attivo nella ROP degli esteri ciclici

Un approccio alternativo per la preparazione di poliesteri biocompatibili e biodegradabili è la copolimerizzazione ad apertura di anello (ROCOP) di epossidi con anidridi cicliche. Tra i catalizzatori più efficienti in questa reazione, ritroviamo i complessi bimetallici di zinco per le loro elevate prestazioni e buon controllo del processo di polimerizzazione. Pertanto, abbiamo sintetizzato una serie di robusti complessi a base di zinco con legante di tipo carbene *N*-eterociclico (NHC) variamente sostituiti sugli atomi di azoto (**10-12**).<sup>3</sup> I complessi sono attivi nelle reazioni di copolimerizzazione tra propilene ossido (PO) o cicloesene ossido (CHO) con l'anidride succinica (SA). Il derivato **11** mostra la più alta attività a 110°C ed in assenza di solvente; in presenza di un co-catalizzatore, come il

<sup>3</sup> a) Wu, L.-y.; Fan, D.-d.; Lu, X.-q.; Lu, R. *Chin. J. Polym. Sci.* **2014**, 32, 768–777. b) Saini, P. K.; Romain, C.; Zhu, Y.; Williams, C. K. *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 6068-6075.

TBAC1, si registra un miglioramento delle performances di **11** in termini di attività e controllo del processo.

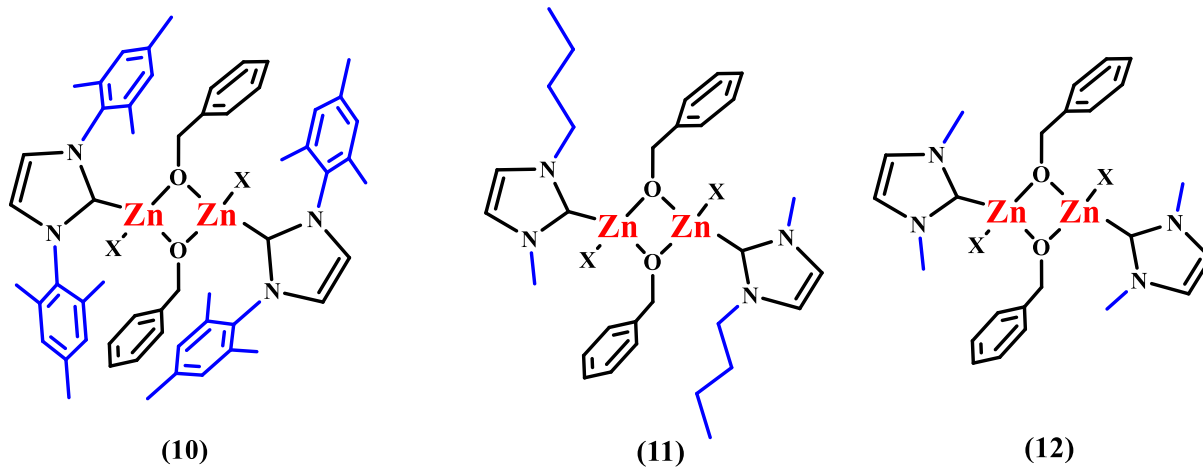


Figura 4. Complessi dinucleari di Zinco con leganti NHC attivi nella ROCOP del CHO or PO con SA