

Abstract

L'intorno sterico ed elettronico sono parametri fondamentali per definire le proprietà catalitiche di qualsiasi sito attivo. Per i catalizzatori di metalli di transizione degli ultimi gruppi, essi determinano il peso molecolare del polimero e il grado di ramificazione nella polimerizzazione dell'etilene così come nella copolimerizzazione etilene-CO, e di conseguenza le proprietà finali dei materiali ottenuti. Tra i catalizzatori dei metalli di transizione degli ultimi gruppi attivi nella polimerizzazione dell'etilene, un'interessante classe di complessi è rappresentata dai catalizzatori del Ni(II) salicilaldiminato. Inoltre, più recentemente sono risultati molto interessanti anche i complessi del Ni(II) fosfinfenolato sia per le reazioni di polimerizzazione dell'etilene sia per le reazioni di copolimerizzazione di etilene-CO. Per i complessi salicilaldiminato, anche se un quadro piuttosto conclusivo sull'importanza dei sostituenti è già esistente, la progettazione puntuale del sito attivo resta ancora una sfida aperta. A tal fine, un intorno sterico ben delineato del sito attivo e la manipolazione controllata delle proprietà elettroniche per nuovi sistemi catalitici emergenti è essenziale per la completa comprensione del comportamento catalitico di questi ultimi.

Per i complessi salicilaldiminato questi obiettivi sono stati raggiunti:

- mediante l'introduzione di un ulteriore donatore imminico ancillare che funge anche da sito di legame aggiuntivo;
- attraverso l'incorporazione di un protone ponte $N\cdots H^+\cdots O$ tra i due nuovi siti di legame;
- tramite una gabbia attorno al centro metallico.

I catalizzatori ottenuti si sono rivelati dei candidati promettenti per ottenere prodotti la cui microstruttura è strettamente dipendente dalla struttura del catalizzatore, che può variare tra il polietilene ad alto peso molecolare ad oligomeri.

Per i complessi Ni(II) fosfina fenolato, sono stati affrontati gli stessi problemi:

- mediante l'introduzione di un sostituito bis-fenilico sul legante ausiliario che fornisce un contributo sterico ed elettronico adeguato e modulabile;
- attraverso la diversa natura dei sostituenti remoti sulla porzione bis-fenilica.

Questi complessi oltre ad essere candidati promettenti per ottenere prodotti a base di polietilene con microstrutture diverse, hanno dimostrato di dare copolimeri con una struttura peculiare. Infatti favoriscono la formazione di polietilene funzionalizzato in catena con un profilo di proprietà chimico-fisiche desiderabile (cioè basso contenuto di CO) per la particolare reazione di copolimerizzazione etilene-CO.

Gli obiettivi di questa tesi sono stati raggiunti mediante calcoli DFT (Density Teoria Funzionale) e con una stretta collaborazione con il gruppo sperimentale di Prof. Stefan Mecking presso l'Università di Costanza, che ha fornito la sintesi e caratterizzazione di catalizzatori e delle reazioni di polimerizzazione.