

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

ABSTRACT

In questo lavoro di dottorato, otto nuovi complessi basati sui metalli del gruppo 4 (**1** = (t-BuOS)₂TiCl₂; **2** = (CumOS)₂TiCl₂; **3** = (t-BuOS)₂Zr(CH₂Ph)₂; **4** = (CumOS)₂Zr(CH₂Ph)₂; **5** = (t-BuOS)₂Ti(OiPr)₂; **6** = (t-BuOS)₂Zr(OtBu)₂; **7** = (t-BuOS)₂Hf(OtBu)₂; **8** = (CumOS)₂Zr(OtBu)₂), supportati da due leganti fenolati bidentati (t-BuOS-H = 4,6-di-tertbutyl- 2-phenylsulfanylphenol and CumOS-H = 4,6-dicumyl-2- phenylsulfanylphenol) sono stati sintetizzati facendo reagire i precursori metallici appropriati con due equivalenti di legante. Questi complessi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ¹H- e ¹³C-NMR e solo il complesso **6** è stato analizzato mediante diffrazione ai raggi X. Per quest'ultimo la struttura ai raggi X ha evidenziato che i due leganti sono κ²-chelati al centro metallico con i due gruppi fenossi in posizione trans e i due gruppi tioeteri in posizione cis.

Da analisi ¹H-NMR a temperatura variabile e da calcoli di teoria di densità flessionale (DFT), tutti i complessi hanno mostrato un comportamento flessionale in soluzione.

Inoltre, tutti i complessi sono attivi come catalizzatori nella polimerizzazione dell'etilene producendo polietilene lineare. In particolare, il complesso **3** di zirconio, in appropriate condizioni sperimentali, ha mostrato alta attività catalitica (1422 kgPE molcat⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹) che può essere confrontata con i più attivi catalizzatori post-metallocenici. La polimerizzazione del propilene catalizzata dal complesso **1** di titanio ha prodotto polipropilene atattico mentre i complessi **3** e **4** di zirconio producono una miscela di oligomeri del propilene con distribuzione Schultz-Flory.

L'analisi NMR delle catene terminali non sature hanno evidenziato una reazione di propagazione regioselettiva preferibilmente con inserzione 1,2 del monomero. Tutti i complessi sintetizzati sono stati testati nella polimerizzazione ad aperture dell'anello (ROP) del lattide e del ε-caprolattone.

Le polimerizzazioni mostrano un buon controllo delle masse molecolari e strette distribuzioni dei pesi molecolari. Nella ROP del *rac*-lattide è ottenuto PLA atattico. In presenza di isopropanolo, il PLA ottenuto è proporzionale agli equivalenti di isopropanolo e il sistema mostra un migliore controllo delle masse molecolari e PDI più stretti, suggerendo una polimerizzazioni di tipo “immortale”.

Questi catalizzatori sono inoltre in grado di promuovere copolimerizzazione del L-lattide e del ϵ - caprolattone. La microstruttura ricavata dall’analisi ^{13}C -NMR e il loro comportamento termico ottenuto da misure DSC ha evidenziato una distribuzione random dei due monomeri lungo la catena polimerica. Copolimeri con alto contenuto di ϵ - caprolattone hanno mostrato la formazione di sferuliti cristallini mentre copolimeri ricchi di L-lattide evidenziano la presenza di piccoli domini rigidi di segmenti di L-lattide di circa 15 nm inglobati nella matrice *soft* dell’altro monomero. Copolimeri con frazioni molari confrontabili dei due monomeri sono completamente amorfi.

Il complesso **6** di zirconio è risultato efficace nella copolimerizzazione del *rac*-butirilolattone con *rac*-lattide. L’analisi ^{13}C -NMR rivela che i copolimeri ottenuti hanno una microstruttura di-blocco consistente da un blocco iniziale di sequenze di lattide e un blocco terminale composto da sequenze di butirilolattone.