

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

“Federico II”



FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

XIX CICLO

**POLIMERIZZAZIONE STEREOSELETTIVA DI
OLEFINE PROMOSSA DA COMPLESSI DI
METALLI DEL GRUPPO 4**

Relatore: Ch.mo Prof. Francesco Ruffo

Tutore: Ch.mo Prof. Vincenzo Busico

Coordinatrice: Ch.ma Prof.ssa Rosa Lanzetta

Candidata: Dott.ssa Roberta Pellecchia

INDICE

Abstract of thesis work	pag iv
Compendio del lavoro di tesi	pag xv
Capitolo 1 - Introduzione ai catalizzatori Ziegler-Natta per la polimerizzazione stereoselettiva di 1-alcheni	
1.1 – Introduzione	pag 1
Capitolo 2 - Stereoselettività e meccanismi di stereocontrollo nella polimerizzazione Ziegler-Natta di 1-alcheni	
2.1 – Premessa	pag 11
2.2 – Considerazioni meccanicistiche generali	
2.2.1 – Propagazione di catena	pag 12
2.2.2 – Trasferimento di catena	pag 18
2.3 – Catalisi Ziegler-Natta eterogenea “classica”	
2.3.1 – I sistemi catalitici	pag 20
2.3.2 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione Meccanicistica	pag 23
2.4 – Catalisi Ziegler-Natta metallocenica	
2.4.1 – I catalizzatori	pag 36
2.4.2 – Attivazione di precursori metallocenici	pag 39
2.4.3 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione meccanicistica	pag 42
Capitolo 3 – Metodi ^{13}C NMR per l’analisi microstrutturale del polipropilene	
3.1 – Caratterizzazione spettroscopica ^{13}C NMR “di routine”	pag 55
3.2 – Caratterizzazione spettroscopica ^{13}C NMR “ad alto campo”	pag 65

Capitolo 4 - Studio di *ansa*-metalloceni ad con un legante ciclopentadienilico (Cp) ed uno fluorenilico (Flu)

4.1 – Introduzione	pag 78
4.2 – Risultati e discussione	
4.2.1 – Polimerizzazione del propene con $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{MCl}_2$ [M = Zr (1), Hf (2)]	pag 81
4.2.2 – Polimerizzazione del propene con $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-R-Cp})(9\text{-Flu})\text{MCl}_2$ [M = Zr, R = Me (3) o ^t Bu(4); M = Hf, R = Me (5) o ^t Bu(6)]	pag 86
4.2.3 – Analisi ¹ H NMR di campioni di polipropilene ottenuti con $\text{Me}_2\text{-C}(3\text{-R-Cp})\text{Flu})\text{MCl}_2$	pag 91
4.3 – Parte sperimentale	
4.3.1 – Reagenti	pag 97
4.3.2 – Reazioni di polimerizzazione del propene “a bassa pressione” (P = 1 bar)	pag 97
4.3.3 – Reazioni di polimerizzazione del propene “ad alta pressione” (P = 8 o 4 bar)	pag 99
4.3.4 – Caratterizzazione dei polimeri	pag 100

Capitolo 5 – Studio di emi-metalloceni con un legante pentametilciclopentadienilico (Cp*) ed uno ammidinato

5.1 – Introduzione	pag 103
5.2 – Risultati e discussione	
5.2.1 – Indagine sperimentale	pag 106
5.2.2 – Indagine computazionale	pag 111
5.3 – Conclusioni	pag 113
5.4 – Parte sperimentale	
5.4.1 – Reagenti	pag 115
5.4.2 – Reazioni di polimerizzazione	pag 115
5.4.3 – Caratterizzazione NMR dei polimeri	pag 116
5.4.4 – Calcoli quantomeccanici	pag 117

**Capitolo 6 – Studio di catalizzatori stereorigidi con un legante ancillare
tetradentato bis(fenossi-amminico)**

6.1 – Introduzione	pag 121
6.2 – Risultati e discussione	pag 124
6.5 – Parte sperimentale	
6.5.1 – Reagenti	pag 133
6.5.2 – Reazioni di polimerizzazione del propene	pag 135
6.5.3 – Caratterizzazione dei polimeri	pag 134
Cenni conclusivi	pag 137

Abstract of the Thesis

The research work carried out in the framework of the present Ph.D. thesis aimed, in general, at a deeper mechanistic understanding of 1-alkene polymerizations mediated by column 4 metal catalysts in homogeneous phase, with emphasis on propene as being the monomer of highest industrial significance. In particular, we selected for our study the following classes of catalyst precursors:

- 1) *ansa*-Metallocenes bearing a suitably substituted cyclopentadienyl (Cp) and a 9-fluorenyl (Flu) ligand;
- 2) Half-metallocenes bearing a pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) and an amidinate ligand;
- 3) Octahedral complexes with a tetradentate bis(phenoxy-amine) ligand framework.

The unifying goal was the identification, on the one hand, of the non-bonded interactions presiding over the stereoselectivity, and on the other hand of the steric and electronic effects which determine the ratio between the (average) rates of chain propagation and termination (and therefore polymer average molar mass). In this abstract, we report on the main results achieved.

In the first year, in collaboration with Atofina, we investigated the behavior in propene polymerization of *ansa*-metallocene with general formula $Y_2C(3-R-Cp)(Flu)MCl_2$, where R = H, Me or *t*Bu, Y = Me or phenyl (Ph), and M = Zr or Hf (Figure 1).¹⁻³

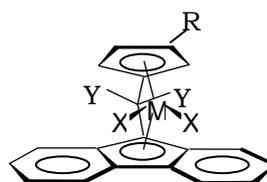


Figure 1

For R = H the two active sites of the C_s -symmetric cationic catalytic species formed by reacting the precursors with a suitable activator – typically,

methylalumoxane (MAO) – are highly enantioselective and, of course, enantiotopic. Therefore, in case 1-alkene insertion occurs with regular chain migration, the polymerization is (predominantly) syndiotactic.¹⁻³

For R = Me or ^tBu, in turn, the active cations are C₁-symmetric. This makes it much more complicated to trace the stereoselectivity, which depends on the (different) enantioselectivities and monomer insertion probabilities of the two diastereotopic sites. It is well-known that, under typical use conditions, hemi-isotactic and (predominantly) isotactic polypropylenes are obtained in the two cases.²

The nature of the transition metal also affects catalyst performance. In particular, relative to the better known zirconocenes, hafnocenes are interesting in that they tend to produce polymers of substantially higher molar mass, which makes them more suited for use at high temperature; on the other hand, their productivity is generally lower, which has long been attributed to a lower value of the specific rate of monomer insertion into the Hf-C bond.⁴

Recently, however, this assumption has been questioned by Rieger and coworkers, who showed that with certain C₂- and C₁-symmetric hafnocenes the low productivity is not an inherent feature, but is rather consequent to the activation mode; in fact, a much better performance was observed upon activation with proper borate salts rather than with MAO.⁵ Reasonably, the said authors concluded that “*the low activity with MAO is not an intrinsic property of Hf(IV)-based catalysts, but results most probably from a slow and inefficient activation*”.⁵

A second aspect of differentiation between zirconocenes and hafnocenes is the stereoselectivity, usually lower for the latter. There seems to be sound evidence that, at least in some cases, this follows directly from a lower *enantioselectivity* of the active sites,⁴ which is somewhat unexpected in view of the fact that the ionic radii of the two metals are almost identical.

In our study, the precursor complexes (provided by Atofina) were activated with a commercial MAO solution, used as received or modified by the addition of a sterically hindered phenol, namely 2,6-di-^tBu-phenol (TBP), in order to trap “free” AlMe₃ (TMA) (*vide infra*), or by reaction with [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄] / Al(^tBu)₃ (TIBAL) mixtures.⁶ To probe possible ion

couple effects, catalyst behavior in toluene was compared with that in a more polar solvent (namely, 1,2-difluorobenzene; $\epsilon = 14.3$ instead of 2.4).

Notable results were obtained with the two C_s -symmetric metallocenes $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**1**), Hf (**2**)). With MAO as the cocatalyst, we found out that the productivity in propene polymerization depends crucially on the possible presence of TBP, with a strong maximum at around a mole ratio between TBP and total Al of ca 0.6 (corresponding to a TBP/TMA mole ratio of ca 3). This effect is truly dramatic when $\text{M} = \text{Hf}$ (at the maximum, the productivity of **2**/MAO/TBP is 20-fold higher than for **2**/MAO !). In our opinion, this finding can be explained by taking into account the ability of TMA to form polymerization-inactive alkyl-bridged dinuclear adducts with metallocene cations, and also the known fact that such adducts are stronger when $\text{M} = \text{Hf}$ rather than Zr .⁷ Partly at odds with Rieger's statement, we conclude that the main problem in the activation of hafnocene precursors with MAO is the inhibiting effect of "free" TMA in equilibrium with the oligomeric alumoxane part.

It is also interesting to note that using $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$ instead of MAO/TBP ended up with a slightly higher productivity, for **1** as well as **2**, when the polymerizations were carried out in toluene, whereas in 1,2-difluorobenzene the advantage was lost. In our opinion, this can be traced to a tighter association of the active cations with the MAO anion in a non-polar medium.

This part of the thesis, of clear interest from an application standpoint, was the object of an international patent application.⁸

As far as polymer microstructure is concerned, the results of ^{13}C NMR characterization of polypropylene samples produced with **1** and **2** revealed that the nature of solvent and counterion have no influence on site enantioselectivity, whereas the relative rates of monomer insertion and site epimerization (chain back-skip) are profoundly affected by the said variables. In particular, when working in toluene, the fraction of "skipped insertions" is cocatalyst-independent in the case of **1**; in the case of **2**, on the other hand, it is appreciably higher with $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$ than with MAO(/TBP); this agrees with the proposed scale of relative coordinating ability for the two counter-anions. No counterion effects were observed in 1,2-

difluorobenzene, which further indicates that in this solvent the cation-anion association is not relevant anymore.

In agreement with previous findings by Razavi,⁴ our ¹³C NMR microstructural analyses clearly proved that site enantioselectivity for **2** is lower than for **1** (at 50°C, 94% instead of 98%).

At odds with the case just discussed, the C₁-symmetric catalysts deriving from Me₂C(3-R-Cp)(Flu)ZrCl₂ precursors (R = Me (**3**) or ^tBu (**4**)) turned out to be *invariably much* more active than their Hf homologues (R = Me (**5**) or ^tBu (**6**)) when used under the same conditions. More than on the productivity, we discovered remarkable cocatalyst effect on the nature of the polymer end-groups. In particular, isotactic polypropylene samples obtained in toluene with **4**/MAO/TBP and – even more so – with **4**/[HMe₂N(C₆H₅)]/[B(C₆F₅)₄]/TIBAL turned out to contain surprisingly high levels of inner-chain vinylidene saturations, which can be traced to a process of intramolecular β-H elimination followed by allylic chain activation; this (previously unreported) microstructural feature is of possible use for application, because the said saturations can be functionalized. The homologous hafnocene **6**, in turn, revealed a propensity to β-Me elimination, leading to allyl chain ends. The implication of the counter-anion in the mechanisms of all such processes is clearly demonstrated by the fact that only (low amounts of) terminal vinylidenes were detected by NMR in polypropylene samples synthesized in 1,2-difluorobenzene.

The subject of the second year was the investigation of cationic *d*⁰ Zr-alkyls bearing an η⁵-C₅Me₅ (Cp*) and an amidinate {N(R¹)C(Me)N(R²)} ligand (Figure 2), described by Sita and coworkers as competent catalysts (initiators) for the “living” polymerization of 1-hexene and other higher 1-alkenes.¹⁰ C₁-symmetric complexes with a different steric demand of R¹ and R², like e.g. Et and ^tBu, can be highly isotactic-selective. Quite surprisingly, when we launched our project, nothing was known on the polymerization of lower 1-alkenes, and in particular of propene, apart from a generic statement that the results are “disappointing”.^{10a}

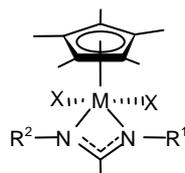


Figure 2

In view of this, we decided to investigate the catalytic behavior of MAO/TBP-activated $(\text{Cp}^*)\{\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{ZrMe}_2$ comparatively in the polymerization of propene, 1-butene, 1-hexene and also of ethene as a reference for the productivity. Fairly high for the unsubstituted monomer, the latter dropped by over three orders of magnitude with the three 1-alkenes, which in this respect are similar. On the other hand, the NMR microstructural analysis of the polymers revealed a progressive fading of catalyst regio- and stereoselectivity with decreasing size of the monomer, from very high (as reported previously¹⁰) for 1-hexene, to only moderate for propene.

The ^{13}C NMR spectra clearly indicated that, in *all* cases, the stereodefects occur as randomly distributed *rr* triads (...*mmmrmmmm*...), which is the signature of a stereocontrol exerted by an intrinsically chiral and configurationally stable catalytic species. We found no evidence of isolated *r* diads (...*mmmrmmmm*...); this rules out the hypothesis of amidinate rotation as a possible (additional) source of stereoirregularities. Importantly, no effect of monomer concentration on the stereoselectivity was observed (which is not obvious for a C_1 -symmetric catalytic species²).

For all polymers, the results of NMR chain-end analysis are consistent with a predominantly 1,2 monomer insertion mode. In the poly(1-hexene) and poly(1-butene) samples, the few 2,1 regiodefects are strictly confined to the terminal chain ends. In the polypropylene samples, on the other hand, they are relatively abundant (ca 1.0 mol%), and mostly occur in the form of head-to-head/tail-to-tail enchainments with the unusual stereostructure shown in Figure 3; the latter indicates that an occasional 2,1 insertion, *and* the 1,2 insertion which immediately follows, both occur with opposite enantioface wrt that preferred in “normal” 1,2 insertion (as far as we know, an unprecedented enantioface selection rule).¹¹

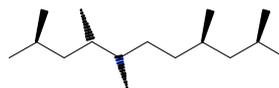


Figure 3

Let us come now to chain transfer. In our conditions, already at 25°C, β -H elimination turned out to be appreciable for all three investigated 1-alkenes, although at a rate decreasing with increasing monomer bulkiness. The ^1H NMR analysis of polymers prepared at variable monomer concentration ($[\text{M}]$) revealed that the mole fraction of terminal vinylidenes formed by β -H elimination from a last-inserted 1,2 unit decreases with increasing $[\text{M}]$; this suggests that the process is mainly intramolecular, i.e. that the β -H is transferred to the metal rather than to the monomer.^{2,11} One could argue that this is the logical consequence of the high steric crowding at the active species of $(\text{Cp}^*)\{\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{ZrMe}_2$ conflicting with the high steric demand of the 6-center transition state of β -H transfer to the monomer.¹² However, this is seemingly in conflict with the finding that in the samples of poly(1-butene) and poly(1-hexene) the fraction of terminal unsaturations formed by β -H elimination from a last-inserted 2,1 unit does *not* depend on $[\text{M}]$, pointing to a monomer-assisted process. An alternative interpretation is that, as proposed for metallocene catalysts by Landis et al.,¹³ the process is actually intramolecular, but its rate coincides with that of 2,1 monomer mis-insertion, because once a secondary chain is generated this is too sterically hindered to propagate and can only undergo β -H transfer to the metal.

Very recently Sita and coworkers highlighted applications of this very same catalyst to the synthesis of stereoblock polypropylenes under conditions of “degenerative chain transfer”.¹⁴ Our results, which are about to be published¹⁵, are useful to define the heavy limitations of this – elegant – approach, wrt the reaction temperature (necessarily very low in order to minimize the impact of β -H transfer, which is not truly negligible) and the (modest) stereoselectivity.

In the third and last year we have undertaken a systematic study of Zr(IV) catalysts bearing a stereorigid tetradentate bis(phenoxy-amine) ancillary ligand (Figure 4; Bn = benzyl), originally introduced by Kol and coworkers¹⁶. We had been attracted by this ligand framework because it closely mimics the coordination environment of the surface Ti atoms in the classical heterogeneous

Ziegler-Natta systems for the industrial production of isotactic polypropylene¹⁷. The most important result of our work, recently published,¹⁸ is that a simple modulation in the steric demand of one key substituent (R^1 in Figure 4) without altering the C_2 symmetry of the complex makes it possible to play with the mechanisms of stereoregulation almost at will, and to achieve polypropylenes with dramatically different – and in some cases unprecedented – microstructures. We have also highlighted a concurrent effect of this fine tuning on the propensity to chain transfer, which opened the door to the first highly isotactic propene block copolymerizations.²⁰

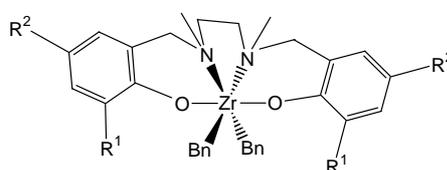


Figure 4

The complexes screened and the main polymerization results obtained are summarized in Table 1. It should be noted that the choice of R^2 has no significant effect on catalyst behaviour, and was mainly dictated by synthetic reasons. In all cases, the dibenzyl precursors were activated by reaction with MAO/TBP.⁶

When we started our work, two (ONNO)ZrBn₂ complexes (**C1** and **C3** of Table 1) had already been reported in the literature¹⁶; upon activation with B(C₆F₅)₃, both are active catalysts for 1-hexene polymerization, although the former is non-stereoselective, the latter instead is highly isotactic-selective and “living”. In propene polymerization, we found out – not unexpectedly – that the chiral pocket of **C1** is too open to recognize the two enantiofaces of the monomer, and a syndiotactically enriched polypropylene was obtained due to a weak chain-end control. With $R^1 = t$ butyl, on the other hand, the chiral pocket is tighter; in fact, **C3**/MAO/TBP yielded an isotactic polypropylene, albeit with 4.5 mol% of randomly distributed stereoirregular units (...*mmrrmmm*...), which results into a fairly modest melting temperature (120°C).

Table 1. Results of propene polymerization (at 25°C in toluene) with catalysts derived from complexes **C1-C7**.

Precatalyst	R ¹	R ²	[<i>mm</i>], %	[<i>rr</i>], %	[2,1-units], %	T _m , °C	P _n ×10 ⁻²	R _p
C1	Methyl	Methyl	12	30	0.2	Am.	1.0	6.4
C2	Cyclohexyl	Methyl	18	41	0.3	Am.	1.5	3.4
C3	^t Butyl	^t Butyl	87	4.3	0.3	120	1.4	2.5
C4	1-Adamantyl	Methyl	98.8	0.4	0.4	152	18	4.8
C5	Cumyl	Methyl	97.6	0.8	0.8	140	50	73
C6	Diphenylmethyl	^t Butyl	86	4.0	1.0	114	9.1	7.4
C7	Trityl	^t Butyl	24	37	10	Am.	20	1.8

Legenda. [*mm*] and [*rr*] = ¹³C NMR fractions of *mm* and *rr* triads in the polymer. [2,1 units] = ¹³C NMR fraction of regioirregular (2,1) monomeric units in the polymer. T_m = DSC melting temperature of the polymer. P_n = ¹H NMR number average degree of polymerization. R_p = rate of polymerization, in kg(polymer) mol(Zr)⁻¹ [C₃H₆]⁻¹ h⁻¹. Am = amorphous.

The number average polymerization degree (P_n) of the polypropylenes made with **C1**/MAO and **C3**/MAO is rather low. The ¹H NMR detection of terminal vinylidenes is indicative of a 1,2 insertion regiochemistry, and of chain transfer via β-H elimination; moreover, the fact that P_n is independent of propene concentration suggests that the said process is assisted by the monomer.^{2,11}

Moving from these facts, we undertook a program of catalyst fine-tuning aimed primarily at the following achievements:

- i) Synthesis of one or more catalysts for propene polymerization to *highly* isotactic, high-molar-mass polypropylene, if possible with living/controlled kinetics;
- ii) Synthesis of one or more catalysts for which chain-end *and* site control are *both* non-negligible;
- iii) Verification of the QM-predicted existence of an optimum value in the steric bulk of R¹, above which catalyst regio- and enantioselectivity would fade out.

Not surprisingly, we discovered that the range in which chain-end *and* site control are concurrent corresponds to R¹ of a size intermediate between methyl and ^tbutyl; this is the case, e.g., of R¹ = cyclohexyl (**C2**). The chiral active pocket of the active species is tight enough to moderately favour propene

insertion with one enantioface, but this conflicts with the preference of the growing chain for an alternation. As a result, the two controls can be either “in phase” or “out of phase”, depending on the configuration of the last-inserted monomeric unit. This chain propagation under “hybrid” stereocontrol was still unprecedented in Ziegler-Natta propene polymerizations^{2,11}. The corresponding polypropylene configuration is really intriguing, with the co-presence of relatively long isotactic and syndiotactic strands.¹⁸

Highly isotactic-selective catalysts, in turn, were obtained from precursors **C4**, **C5** and **C6**. The case of **C4**, with $R^1 = 1\text{-adamantyl}$, is truly remarkable; this complex has an exceedingly high enantioselectivity (99.6% at 25°C), and yields a polypropylene with melting temperature and enthalpy of 152°C and 130 J g⁻¹, respectively (amongst the highest values ever reported for propene polymerization in homogeneous phase^{2,11,18}).

In nice agreement with the QM indication, on the other hand, when R^1 becomes too big the stereoselectivity and – somehow less intuitively – the regioselectivity drop. An extreme case is that of catalyst **C7**, with $R^1 = \text{triphenylmethyl (trityl)}$. At the ¹³C NMR characterization, the polypropylene prepared with this catalyst turned out to be practically atactic, and also poorly regioregular, with ca 10 mol% of randomly distributed head-to-head/tail-to-tail enchainments. The QM explanation is that R^1 interferes with the growing polymer chain and/or with the methyl of propene inserting with 1,2 regiochemistry, which makes 2,1 insertion more competitive.¹⁸

High-molar-mass polypropylenes were obtained with all catalysts derived from sterically crowded complexes (**C4-C7**). This is relatively easy to rationalize, because bulky R^1 substituents destabilize the space-demanding 6-centre transition state of β-H transfer to the monomer. Quite unexpectedly, though, the *absolute* rates of chain propagation (last column of Table 1) and transfer for the whole catalyst family turned out to result into unusually long (for Ziegler-Natta catalysis) average chain growth times, spanning a range from a few minutes (for catalysts **C1-C3**) up to several hours (for catalysts **C4**, **C6**, **C7**). This feature is highly beneficial for application in block copolymerizations,^{18,20} and was in fact exploited to prepare the first well-defined samples of (isotactic polypropylene)-block-polyolefin.²⁰

References

- 1) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Muelhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- 2) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- 3) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Vacatello, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 349.
- 4) Razavi, A.; Atwood, J.L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 117.
- 5) Rieger, B.; Troll, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742.
- 6) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402.
- 7) King, W.A.; Di Bella, S.; Gulino, A.; Lanza, G.; Fragala, I.L.; Stern, C.L.; Marks, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**, *121*(2), 355.
- 8) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Razavi, A. *Eur. Pat. Appl.* EP1650236 A1, **2006**.
- 9) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4258.
- 10) (a) Jayaratne, K.C.; Sita, L.R. WO 01/30858 A1. (b) Jayaratne, K.C.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 958-959. (c) Keaton, R.J.; Jayaratne, K.C.; Henningsen, D.A.; Koterwas, L.A.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197-6198. (d) Zhang, Y.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9062-9069.
- 11) Busico, V.; Cipullo, R. *Progr. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 12) Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154-162.
- 13) Liu, Z.; Somsook, E.; White, C.; B.; Rosaaen, K., A., Landis, C.; R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11193-11207.
- 14) (a) Harney, M.B.; Zhang, Y.; Sita, L.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2400-2404. (b) Harney, M.B.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4536-4537.
- 15) Busico, V.; Carbonniere, P.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Severn, J.R.; Talarico, G. da inviare a *Macromol. Rapid Commun.*
- 16) Tshuva, E.T., Goldberg, I., Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706-10707.

- 17) Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Budzelaar, P.H.M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1405-1410.
- 18) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellecchia, R.; Ronca, S.; Roviello, G.; Talarico, G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15321-15326.
- 19) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- 20) Busico, V., Cipullo, R., Friederichs, N., Ronca, S., Talarico, G., Togrou, M., Wang, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8201-8203.

Compendio del lavoro di tesi

La presente tesi di dottorato di ricerca si è proposta, in generale, di approfondire aspetti meccanicistici della polimerizzazione di 1-alcheni (e principalmente del propene) catalizzata in fase omogenea da complessi di metalli di transizione del gruppo 4. In particolare, sono state selezionate per questo studio le seguenti classi di precursori:

- 1) Metalloceni ad *ansa* con un legante ciclopentadienilico (Cp) eventualmente sostituito ed uno 9-fluorenilico (Flu);
- 2) Emi-metalloceni con un legante pentametilciclopentadienilico (Cp*) ed uno ammidinato;
- 3) Complessi ottaedrici con un legante tetradentato bis(fenossi-amminico).

Tema unificante è stato l'identificazione, da un lato, delle interazioni tra atomi non legati all'origine della stereoselettività; dall'altro, degli effetti sterici ed elettronici che determinano la regioselettività, ed il rapporto fra le velocità (medie) di propagazione e terminazione di catena (ovvero la massa molecolare media del polimero prodotto). In questo compendio abbiamo ritenuto utile presentare in forma compatta ma per quanto possibile esauriente i principali risultati conseguiti.

Nel corso del primo anno, nell'ambito di una collaborazione scientifica con Atofina, abbiamo investigato *ansa*-metalloceni di formula generale $Y_2C(3-R-Cp)(Flu)MX_2$, dove $M = Zr$ o Hf , $R = H, Me$ o tBu , $X = Cl$, $Y = Me$ o fenile (Ph) (Figura 1).¹⁻³

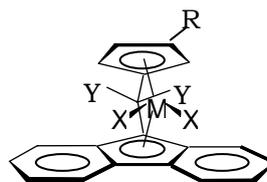


Figura 1

Nel caso in cui è $R = H$ i due siti attivi delle specie catalitiche cationiche C_s simmetriche generate dai precursori per opportuna attivazione – tipicamente con metilallumossano (MAO) – sono altamente enantioselettivi e, naturalmente, enantiotopici. Ne consegue che, laddove l’inserzione del monomero 1-alchenico decorra con migrazione di catena, la polimerizzazione è (prevalentemente) sindiotattica.¹⁻³

Quando invece è $R = Me$ o tBu , i cationi attivi hanno simmetria C_1 . Ciò rende la stereoselettività molto più complessa da decifrare, in quanto funzione delle diverse enantioselettività e probabilità d’inserzione dei due siti diastereotopici. E’ noto che, in condizioni di reazione usuali, i polimeri del propene sono emi-isotattici per $R = Me$, (tendenzialmente) isotattici per $R = tBu$.²

Anche la natura del metallo di transizione influenza la prestazione catalitica. In particolare, rispetto ai più conosciuti zirconoceni, gli afnoceni tendono a produrre polimeri di massa molecolare sostanzialmente più alta, caratteristica molto attraente ai fini di un potenziale utilizzo alle alte temperature.² D’altro canto, la loro produttività è generalmente inferiore, il che è stato a lungo attribuito ad un valore più basso della velocità specifica di inserzione del monomero nel legame Hf-C.⁴ Rieger e collaboratori hanno tuttavia dimostrato che, almeno per taluni *ansa*-afnoceni a simmetria C_2 e C_1 , la bassa produttività non è una caratteristica intrinseca, ma è legata piuttosto alle modalità di attivazione; infatti, attività catalitiche interessanti sono state ottenute utilizzando come cocatalizzatore, anziché il MAO, un borato poco coordinante.⁵ Ragionevolmente, questi autori hanno concluso che *“la bassa attività con MAO non è una caratteristica intrinseca delle specie catalitiche afnoceniche, ma è causata più probabilmente da una loro attivazione lenta e inefficiente”*.⁵

Un secondo punto di differenziazione fra zirconoceni ed afnoceni è la stereoselettività, usualmente inferiore per questi ultimi. Almeno in alcuni casi, è stato ragionevolmente acclarato che ciò consegue direttamente ad una minore enantioselettività dei siti attivi,⁴ il che è piuttosto inatteso considerando che i raggi ionici dei due metalli sono pressoché identici.

Nell'ambito del nostro studio, i complessi precursori (forniti da Atofina) sono stati attivati con una soluzione commerciale di MAO, con o senza l'aggiunta di 2,6-di-^tBu-fenolo (notazione abbreviata TBP, un fenolo stericamente ingombrato che reagisce selettivamente con il trimetilalluminio (TMA) "libero" in equilibrio con il MAO⁶ - *vide infra*), oppure con [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄] in miscela con Al(^tBu)₃ (TIBAL) in qualità di "scavenger" e di agente alchilante. Per evidenziare eventuali effetti di coppia ionica, il comportamento dei sistemi catalitici in toluene ($\epsilon = 2.4$) è stato paragonato con quello in un solvente significativamente più polare (l'1,2-difluorobenzene, $\epsilon = 14.3$).

Risultati particolarmente notevoli sono stati ottenuti per i due metalloceni C_s-simmetrici Ph₂C(Cp)(Flu)MCl₂ (M = Zr (**1**), Hf(**2**)). Usando MAO come cocatalizzatore, abbiamo infatti trovato che la produttività nella polimerizzazione del propene dipende fortemente dall'eventuale presenza di TBP, con un massimo molto pronunciato intorno ad un valore del rapporto molare TBP/Al_{totale} di circa 0.6 (corrispondente ad un rapporto molare TBP/TMA "libero" di circa 3). L'effetto è particolarmente drammatico quando M = Hf (in corrispondenza del massimo, la produttività di **2**/MAO/TBP è circa 20 volte più alta che per **2**/MAO!). Questi risultati possono essere spiegati, a nostro avviso, ricordando la tendenza del TMA a formare con cationi metallocenici specie dinucleari con alchili a ponte, inattive in polimerizzazione, ed il fatto – noto anch'esso – che tali specie sono più fortemente legate quando M = Hf che quando M = Zr.⁷ Ci sembra quindi di poter concludere che, contrariamente a quanto affermato da Rieger, il problema principale nell'attivazione di afnoceni precursori con MAO è la presenza di TMA "libero" in equilibrio con la parte oligomerica.

E' altresì interessante osservare che l'uso di [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄] / TIBAL anziché di MAO/TBP comporta una produttività leggermente superiore, sia per **1** che per **2**, nel caso di polimerizzazioni in toluene, mentre in 1,2-difluorobenzene il vantaggio si perde. A nostro avviso, il motivo è la minore associazione, in solvente poco polare, del catione attivo con l'anione [B(C₆F₅)₄].

Questa parte del lavoro, di evidente interesse applicativo, è stata oggetto di brevetto.⁸

Dal punto di vista microstrutturale, i risultati della caratterizzazione ¹³C NMR dei campioni di polipropilene prodotti con **1** e **2** indicano che la natura del solvente e del controione non influenzano l'enantioselettività del sito attivo, ma hanno una profonda influenza sulle velocità relative di inserzione del monomero e di inversione di configurazione al metallo per effetto di uno scambio fra i siti di coordinazione di catena e monomero. In particolare, per polimerizzazioni in toluene la frazione di inserzioni consecutive ad uno stesso sito (“*skipped insertions*”) è indipendente dal cocatalizzatore nel caso di **1**⁹; in quello di **2**, invece, essa è risultata sensibilmente più alta con [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL che con MAO/(TBP), in linea con la minore capacità coordinante prima ipotizzata per [B(C₆F₅)₄]⁻. Viceversa, non c'è effetto di controione quando le polimerizzazioni sono condotte in 1,2-difluorobenzene, il che fornisce un'ulteriore riprova che in tale solvente l'associazione catione-anione non è più influente.

In accordo con quanto già osservato da Razavi^{4a}, i nostri risultati di analisi microstrutturale ¹³C NMR ad alta risoluzione dimostrano chiaramente che l'enantioselettività dei siti attivi enantiotopici di **2** è inferiore a quella di **1** (a 50°C, 94% invece di 98%).

Contrariamente al caso appena descritto, i catalizzatori C₁-simmetrici derivati da precursori Me₂C(3-R-Cp)(Flu)ZrCl₂ (R = Me (**3**), o ^tBu (**4**)) sono risultati *sempre* molto più attivi degli omologhi con M = Hf (R = Me (**5**), o ^tBu (**6**)) utilizzati nelle stesse condizioni. Più che sulla produttività, abbiamo documentato effetti molto interessanti del cocatalizzatore sulla natura dei gruppi terminali dei polimeri. In particolare, i campioni di polipropilene isotattico ottenuti in toluene con **4**/MAO/TBP e – soprattutto – con **4**/[HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL sono risultati sorprendentemente ricchi di insaturazioni vinilideniche interne alle catene, riconducibili ad un processo di β-eliminazione di H seguito da attivazione allilica (una caratteristica microstrutturale potenzialmente utile a fini applicativi, e in quanto tale protetta brevettualmente, dal momento che tali insaturazioni sono suscettibili di funzionalizzazione). L'omologo afnocene **6**, invece, ha mostrato una tendenza a dare β-eliminazione di Me, con conseguente formazione di insaturazioni

terminali alliliche. Che il contro-anione sia implicato nel meccanismo di formazione di tali inusuali insaturazioni è chiaramente dimostrato dal fatto che i campioni di polipropilene sintetizzati in 1,2-difluorobenzene hanno rivelato, alla caratterizzazione NMR, soltanto gruppi vinilidenici terminali.

Oggetto del secondo anno è stato lo studio di Zr-alchili cationici in configurazione d^0 con un legante $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*) ed uno ammidinato $\{\text{N}(\text{R}^1)\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{R}^2)\}$ (Figura 2), descritti da Sita e collaboratori come efficienti catalizzatori (iniziatori) per la polimerizzazione “vivente” di 1-esene e altri 1-alcheni superiori.¹⁰ Complessi C_1 -simmetrici con R^1 e R^2 di differente ingombro sterico, come ad esempio Et e ^tBu , possono essere altresì altamente isotattico-selettivi.

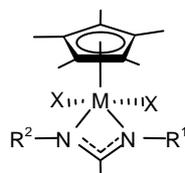


Figura 2

Sorprendentemente, all’epoca in cui abbiamo intrapreso la nostra indagine, un’accurata ricerca bibliografica sui sistemi in oggetto non ha prodotto dati sulla polimerizzazione degli 1-alcheni inferiori, ed in particolare del propene, fatta eccezione per la generica affermazione che “i risultati sono deludenti”.^{10a}

In considerazione di quanto sopra, abbiamo deciso di investigare il comportamento catalitico di $(\text{Cp}^*)\{\text{N}(^t\text{Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{ZrMe}_2$, previamente attivato con MAO modificato con l’aggiunta di 2,6-di- ^tBu -fenolo (TBP), nella polimerizzazione di propene, 1-butene, 1-esene, ed anche in quella dell’etene come riferimento per la produttività. Quest’ultima, ragionevolmente alta per il monomero non sostituito, crolla di tre ordini di grandezza con i tre 1-alcheni, che da questo punto di vista si comportano in modo simile. D’altra parte, l’analisi microstrutturale dei polimeri ha documentato una progressiva perdita di regio- e stereoselettività del catalizzatore al diminuire delle dimensioni del

monomero, da molto alte (in accordo con la letteratura¹⁰) per l'1-esene, a sole moderate per il propene.

Gli spettri ¹³C NMR indicano chiaramente che, in tutti i casi, gli stereodifetti sono in forma di triadi *rr* a distribuzione casuale (...*mmmrmmm*...); ciò è indice di uno stereocontrollo esercitato da una specie catalitica intrinsecamente chirale e stabile dal punto di vista configurazionale. Non abbiamo invece rilevato la presenza di diadi *r* isolate (...*mmmrmmm*...), il che porta ad escludere l'ipotesi di una inversione di configurazione al metallo mediante rotazione del legante ammidinato come possibile (ulteriore) fonte di stereoirregolarità. È importante notare che la concentrazione di monomero non sembra aver effetti sulla stereoselettività (cosa non ovvia per una specie catalitica C₁-simmetrica a siti attivi diastereotopici²).

Per tutti i polimeri, l'analisi NMR dei gruppi terminali è consistente con una regiochimica d'inserzione prevalentemente 1,2. Nei campioni di poli(1-esene) e poli(1-butene), i pochi regiodifetti 2,1 sono risultati rigorosamente confinati ai terminali di catena. In quelli di polipropilene, invece, i regiodifetti sono relativamente abbondanti (ca 1%), e si presentano in massima parte nella forma di concatenamenti testa-testa/coda-coda con l'insolita stereostruttura mostrata in Figura 3; essa indica che un'occasionale inserzione 2,1 e l'inserzione 1,2 che la segue immediatamente avvengono entrambe con l'enantiofaccia opposta a quella preferita nell'inserzione 1,2 "normale" (per quanto ci è noto, una regola di selezione senza precedenti¹¹).

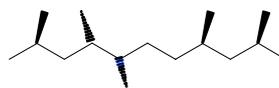


Figura 3

Per quanto attiene il trasferimento di catena, piuttosto sorprendentemente gli spettri ¹H NMR dei polimeri hanno dimostrato che, almeno nelle condizioni sperimentali da noi utilizzate, già a 25°C la β-eliminazione di H è non trascurabile per tutti gli 1-alcheni investigati, sebbene la sua incidenza diminuisca all'aumentare dell'ingombro del monomero. L'analisi di campioni preparati a concentrazione di monomero variabile ha

rivelato che la frazione di vinilidene terminali, formati per β -eliminazione di H da un'ultima unità inserita con regiochimica 1,2, diminuisce all'aumentare della concentrazione di monomero, il che suggerisce che il processo è prevalentemente intramolecolare, cioè che l'idruro è trasferito al metallo piuttosto che al monomero.^{2,11} Ciò non appare irragionevole, in considerazione dell'elevato ingombro sterico sia del catione attivo $[(Cp^*)\{N(tBu)C(Me)N(Et)\}ZrP]^+$ che dello stato di transizione a 6 centri del β -trasferimento di H al monomero.¹² Quest'argomentazione, tuttavia, sembra in contrasto con il fatto sperimentale che nei polimeri dell'1-butene e dell'1-esene la frazione di insaturazioni olefiniche terminali derivanti da β -eliminazione di H da un'ultima unità inserita in modo 2,1 è invece indipendente dalla concentrazione di monomero. Piuttosto che indicare un'assistenza del monomero, è verosimile che questa osservazione vada spiegata assumendo che, dopo un'inserzione regioirregolare, l'ingombro sterico è troppo elevato per una successiva inserzione, e che l'unico evento possibile sia pertanto il β -trasferimento di H al metallo; ciò porta ad un'apparente cinetica del primo ordine rispetto al monomero per la formazione delle corrispondenti insaturazioni olefiniche terminali, come recentemente notato da Landis nel caso di taluni catalizzatori *ansa*-zirconocenici.¹³

Il complesso dei dati sperimentali acquisiti ci ha consentito di comprendere a fondo il funzionamento di questo particolare catalizzatore emi-metalloccenico, chiarendo tutti gli aspetti relativi alla regio- e stereoselettività dell'inserzione di 1-alcheni, oltre che di descrivere in modo completo ed accurato i processi di trasferimento di catena. Solo assai recentemente nuovi lavori di Sita e collaboratori¹⁴ hanno documentato l'applicazione del catalizzatore in oggetto alla sintesi di polipropilene a stereoblocchi in regime di "*degenerative chain transfer*". I nostri risultati, attualmente in fase di pubblicazione¹⁵, consentono di definire i limiti di tale approccio, peraltro molto elegante, sia dal punto di vista della temperatura di esercizio (necessariamente molto bassa per limitare l'incidenza della β -eliminazione di H, che come abbiamo visto non è realmente trascurabile), che della (modesta) stereoselettività.

Nel terzo ed ultimo anno abbiamo intrapreso uno studio sistematico di catalizzatori stereorigidi con un legante ancillare tetradentato bis(fenossi-

amminico) (Figura 4; Bn = benzile), originariamente introdotto da Kol e collaboratori.¹⁶ Siamo stati attratti da questo particolare legante perché esso mimica l'intorno di coordinazione degli atomi di Ti sulla superficie dei classici catalizzatori eterogenei Ziegler-Natta attualmente utilizzati per la produzione industriale di polipropilene isotattico,¹⁷ ed anche perché, nel citato lavoro di Kol,¹⁶ si fa riferimento ad un particolare complesso (con $R^1 = R^2 = 'Bu$) che, attivato con $B(C_6F_5)_3$, catalizza la polimerizzazione dell'1-esene in modo isotattico-selettivo e vivente.

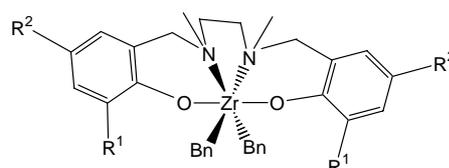


Figura 4

I complessi preparati per questa indagine, ed i principali risultati di polimerizzazione del propene, sono riepilogati in Tabella 1. In tutti i casi, l'attivazione dei precursori dibenzilici è stata effettuata con metilalumossano (MAO), pre-trattato opportunamente con 2,6-di-*t*Bu-fenolo (TBP).⁶

Tabella 1 – Risultati della polimerizzazione del propene (a 25°C in toluene) con catalizzatori derivati dai complessi **C1-C7**.

Pre-Catalizzatore	R ¹	R ²	[<i>mm</i>], %	[<i>rr</i>], %	[unità 2,1], %	T _f , °C	P _n × 10 ⁻²	R _p
C1	metile	Metile	12	30	0.2	am.	1.0	6.4
C2	cicloesile	Metile	18	41	0.3	am.	1.5	3.4
C3	<i>t</i> butile	<i>t</i> butile	87	4.3	0.3	120	1.4	2.5
C4	1-adamantile	Metile	98.8	0.4	0.4	152	18	4.8
C5	cumile	Metile	97.6	0.8	0.8	140	50	73
C6	difenilmetile	<i>t</i> butile	86	4.0	1.0	114	9.1	7.4
C7	tritile	<i>t</i> butile	24	37	10	am.	20	1.8

Legenda. [*mm*] e [*rr*] = frazioni ¹³C NMR di triadi *mm* e *rr* nel polimero. [unità 2,1] = frazione ¹³C NMR di unità monomeriche regioirregolari (2,1) nel polimero. T_f = temperatura di fusione del polimero, misurata mediante DSC. P_n = grado di polimerizzazione medio numerico, misurato mediante ¹H NMR e/o GPC. R_p = velocità di polimerizzazione, in kg(polipropilene) mol(Zr)⁻¹ [C₃H₆]⁻¹ h⁻¹. am = amorfo.

Un primo importante risultato, recentemente pubblicato,¹⁸ è che la modulazione dell'ingombro sterico di un unico sostituente (R^1 in Figura 4), senza alterare la natura e la simmetria C_2 del complesso catalitico, rende possibile modificare i meccanismi di regio- e stereoregolazione nell'inserzione del propene praticamente *ad libitum*, ed ottenere corrispondentemente polipropileni con drammatiche differenze costituzionali e configurazionali, ed in taluni casi con microstrutture originali. La scelta del sostituente R^2 non ha invece alcun effetto di rilievo sul comportamento catalitico, ed è stata dettata unicamente da ragioni di opportunità sintetica.

Abbiamo avviato lo studio con i due complessi **C1** e **C3** già descritti da Kol.¹⁶ La “tasca” chirale creata dal legante ancillare con $R^1 = \text{Me}$ è risultata troppo aperta per riconoscere le due enantiofacce del monomero prochirale; con il sistema catalitico **C1/MAO/TBP** abbiamo infatti ottenuto un polipropilene leggermente arricchito in diadi sindiotattiche, per effetto di un debole stereocontrollo della catena crescente (induzione asimmetrica 1,3-*unlike*). Quando $R^1 = \text{tBu}$, invece, l'intorno chirale del centro metallico è più “chiuso”, ed il controllo diretto del centro catalitico chirale diventa largamente prevalente. Il polipropilene ottenuto con **C3/MAO/TBP** è infatti isotattico; a 25°C in toluene, indipendentemente dalla concentrazione di monomero, abbiamo misurato una frazione di unità stereoirregolari pari a 4.5%, il che spiega la temperatura di fusione piuttosto modesta (120°C).

Una caratteristica comune dei campioni di polipropilene ottenuti con **C1/MAO/TBP** e **C3/MAO/TBP** è la massa molecolare media piuttosto bassa. L'osservazione ^1H NMR di terminali di catena insaturi di tipo vinilidenico è fortemente indicativa di una regiochimica d'inserzione prevalentemente 1,2 e di un trasferimento di catena mediante β -eliminazione di H; il fatto che la concentrazione di monomero non abbia praticamente effetto sul valore della massa molecolare media, a sua volta, suggerisce che tale processo sia assistito dal monomero.^{2,11}

Studi teorici con metodi quantomeccanici (QM) hanno evidenziato che l'ingombro sterico del sostituente “frontale” R^1 ha un'influenza cruciale non soltanto sull'enantioselettività d'inserzione del propene, ma anche sulla tendenza alla β -eliminazione di H; in particolare, la previsione QM è che gruppi

R^1 di ingombro sterico intermedio fra *t*-butile e trifenilmetile (tritele) siano ottimali per il conseguimento di una propagazione di catena altamente isotattica (con il ben noto meccanismo di “orientazione chirale della catena crescente”), ed anche per una sostanziale soppressione del trasferimento di catena al monomero.

Sulla base di queste premesse sperimentali e teoriche, abbiamo intrapreso un programma di “*fine-tuning*” dei catalizzatori, finalizzato ai seguenti obiettivi:

i) sintetizzare uno o più catalizzatori per la polimerizzazione del propene a polipropilene altamente isotattico di alta massa molecolare, possibilmente in regime cinetico controllato/vivente;

ii) sintetizzare uno o più catalizzatori per i quali il controllo del sito e quello di catena sono entrambi non trascurabili;

iii) verificare fino a che punto un aumento d’ingombro sterico di R^1 è benefica ai fini della stereoselettività.

Senza particolare sorpresa, abbiamo verificato che l’obiettivo ii) è conseguibile con catalizzatori in cui R^1 ha ingombro intermedio tra metile e *t*-butile. E’ questo il caso – ad esempio – di **C2**, con R^1 = cicloesile (e R^2 = metile). La “tasca” chirale della specie attiva è chiusa abbastanza da favorire moderatamente l’inserzione del propene con una delle due enantiofacce, ma ciò entra in conflitto con la preferenza della catena crescente per un’alternanza; il risultato è che i due controlli possono essere sia “in fase” che “fuori fase”, in funzione della configurazione dell’ultima unità monomerica inserita. Questa propagazione di catena sotto stereocontrollo “ibrido” non ha precedenti nelle polimerizzazioni Ziegler-Natta del propene,^{2,11} e porta ad un polipropilene molto particolare, con la co-presenza in catena di blocchi isotattici e sindiotattici.¹⁸

In ottimo accordo con le indicazioni QM, catalizzatori altamente isotattico-selettivi sono stati ottenuti dai precursori **C4**, **C5** e **C6** (Tabella 1). Il caso di **C4**, con R^1 = 1-adamantile, è particolarmente notevole; il catalizzatore derivato da questo complesso ha un’enantioselettività estremamente alta (99.6% a 25°C), e fornisce un polipropilene con una temperatura ed un’entalpia di

fusione pari a 152°C e 130 J g⁻¹, rispettivamente (valori tra i più alti mai riportati per la polimerizzazione del propene in fase omogenea^{2,11,19}).

Laddove R¹ diventi troppo grande, d'altro canto, la stereoselettività e anche – abbastanza sorprendentemente – la regioselettività calano. Un caso estremo è quello del complesso **C7**, con R¹ = trifenilmetile (tritile); la caratterizzazione ¹³C NMR indica che il polipropilene preparato con questo catalizzatore è praticamente atattico e scarsamente regioregolare, con ca 10 mol% di concatenamenti testa-testa/coda-coda distribuiti in modo casuale. La spiegazione fornita dalla modellazione QM è che R¹ interferisce direttamente con il metile del propene entrante in regiochimica 1,2, e rende quindi più competitiva l'inserzione con regiochimica 2,1.¹⁸

Dai dati riportati nella penultima colonna di Tabella 1, è immediatamente evidente che i campioni di polipropilene prodotti con i catalizzatori **C4-C7** hanno masse molecolari medie elevate; anche questo è in pieno accordo con la previsione QM. Per ragioni non ancora del tutto chiarite, la frequenza d'inserzione del monomero per tali catalizzatori è piuttosto bassa, il che si traduce in una attività catalitica relativamente modesta (ultima colonna di Tabella 1), ma anche in un tempo medio di crescita di catena inusualmente elevato (svariati minuti o – addirittura – alcune ore). Quest'ultima caratteristica si traduce, come si era sperato, in un regime cinetico controllato, ed è particolarmente importante al fine di applicazioni in copolimerizzazioni a blocchi.^{18,20}

Una esposizione più dettagliata del lavoro svolto e dei risultati conseguiti nei tre ambiti di cui si è detto è ai Capitoli 4, 5 e 6 della tesi. Preliminarmente, abbiamo ritenuto utile introdurre in tre distinti capitoli le principali generazioni di catalizzatori Ziegler-Natta stereoselettivi (Capitolo 1), alcune importanti considerazioni meccanicistiche generali (Capitolo 2), ed i metodi spettroscopici ¹³C NMR per la caratterizzazione microstrutturale di poli(1-alcheni) (Capitolo 3).

Riferimenti Bibliografici

- 1) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- 2) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- 3) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Vacatello, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 349-354.
- 4) Razavi, A.; Atwood, J.L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 117-123. 4b) Razavi, A.; Ferrara, J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 299-310.
- 5) Rieger, B.; Troll, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742-5743.
- 6) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402-12403.
- 7) King, W.A.; Di Bella, S.; Gulino, A.; Lanza, G.; Fragala, I.L.; Stern, C.L.; Marks, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**, *121*(2), 355-366.
- 8) (a) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Razavi, A. *Eur. Pat. Appl.* EP1650236 A1, **2006**.
- 9) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4258.
- 10) (a) Jayaratne, K.C.; Sita, L.R. WO 01/30858 A1. (b) Jayaratne, K.C.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 958-959. (c) Keaton, R.J.; Jayaratne, K.C.; Henningsen, D.A.; Koterwas, L.A.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197-6198. (d) Zhang, Y.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9062-9069.
- 11) Busico, V.; Cipullo, R. *Progr. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 12) Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154-162.
- 13) Liu, Z.; Somsook, E.; White, C.; B.; Rosaaen, K., A., Landis, C.; R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11193-11207.
- 14) (a) Harney, M.B.; Zhang, Y.; Sita, L.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2400-2404. (b) Harney, M.B.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4536-4537.
- 15) Busico, V.; Carbonniere, P.; Cipullo, R.; Pellicchia, R.; Severn, J.R.; Talarico, G. inviato per la pubblicazione a *Macromol. Rapid Commun.*

- 16) Tshuva, E.T.; Goldberg, I.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706-10707.
- 17) Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Budzelaar, P.H.M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1405-1410.
- 18) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellecchia, R.; Ronca, S.; Roviello, G.; Talarico, G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15321-15326.
- 19) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- 20) Busico, V., Cipullo, R., Friederichs, N., Ronca, S., Talarico, G., Togrou, M., Wang, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8201-8203.

Capitolo 1

Introduzione ai catalizzatori Ziegler-Natta per la polimerizzazione stereoselettiva di 1-alcheni

1.1 – Introduzione

La produzione industriale di polipropilene isotattico, che ammonta attualmente a circa 25 milioni di tonnellate/anno, è per la quasi totalità basata su catalizzatori del tipo Ziegler-Natta (ZN) che sono una stretta derivazione di quelli a base di $TiCl_3$ scoperti nei primi anni '50 da Karl Ziegler e Giulio Natta¹.

Nella loro versione più avanzata, le specie attive di tali catalizzatori sono ottenute per chemisorbimento di $TiCl_4$ su una matrice di $MgCl_2$ ². Si ritiene che, avendo quest'ultima una struttura a strati molto simile a quella delle modificazioni "violette" di $TiCl_3$, gli addotti superficiali di $TiCl_4$ siano epitattici e con un intorno di coordinazione del metallo simile a quello degli atomi di Ti esposti su tagli laterali di cristalli di $TiCl_3$ "violetto"³.

Sebbene manchino evidenze dirette, un gran numero di indicazioni indirette, derivanti sia dalla caratterizzazione microstrutturale dei polimeri⁴ che da studi teorici (principalmente fondati su applicazioni di meccanica molecolare)³, suggeriscono fortemente che le specie catalitiche altamente isotattico-selettive abbiano la configurazione mostrata in Figura 1.1-a.

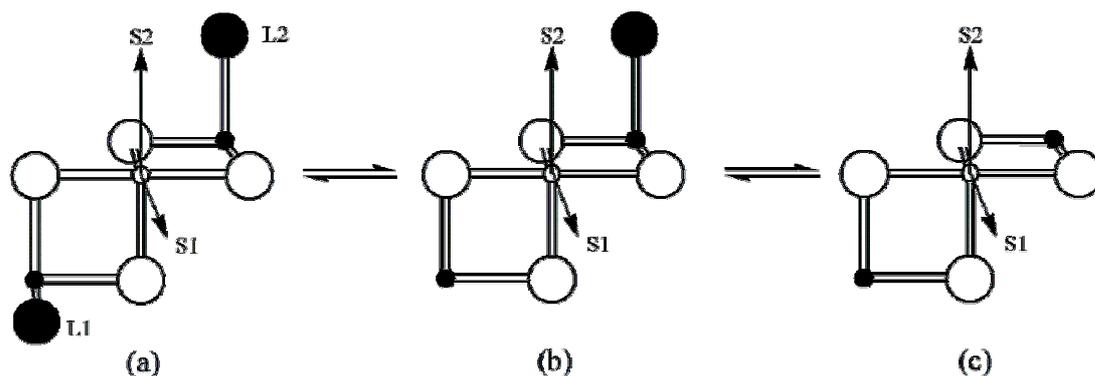


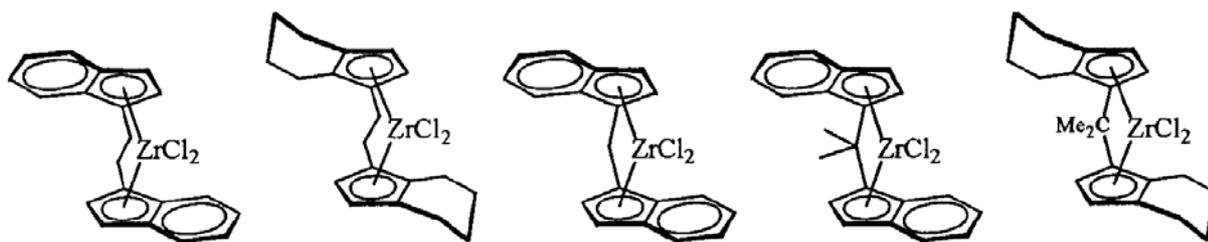
Figura 1.1 - Modelli schematici di specie attive per la propagazione altamente isotattica (a), isotattoide (b) e sindiotattica (c) nei catalizzatori ZN eterogenei. (○) = Ti; (●) = Ti o Mg; (○) = Cl; (●) = Cl o donore.

Come si vede, il Ti attivo è legato a due atomi di metallo (Ti o Mg) contigui da due doppi ponti Cl in *cis*, il che risulta in un intorno ottaedrico chirale ed in una simmetria locale C_2 . E' stato dimostrato³ che una catena polimerica in crescita, coordinata ad uno dei due siti disponibili per il processo catalitico, è costretta ad orientarsi in modo asimmetrico, a causa della repulsione sterica con il più vicino dei due leganti indicati in figura con il simbolo (●) (che possono essere atomi di Cl, o molecole di basi di Lewis aggiunte *ad hoc*); ciò costringe a sua volta il monomero prochirale, coordinato all'altro sito, ad inserirsi preferenzialmente con l'enantiofaccia che porta il sostituito metilico in *anti* rispetto al primo legame C-C della catena in accrescimento.

Purtroppo, però, anche nei catalizzatori migliori, la coordinazione di detti leganti, cruciali per l'induzione asimmetrica, è labile, e può accadere che uno o entrambi si dissocino temporaneamente (come mostrato in Figura 1.1-b e 1.1-c)⁴. Il risultato è, ovviamente, una perdita di enantioselettività della specie catalitica, e la conseguente formazione di catene (o blocchi) stereoirregolari. Non è al momento chiaro come impedire che ciò accada; infatti, il ricorso a basi di Lewis troppo "aggressive" porta ad un "avvelenamento" del Ti superficiale, con conseguente inaccettabile perdita di produttività.

Una soluzione drastica al problema è la messa a punto di catalizzatori affatto diversi. Effettivamente, a metà degli anni '80, è stato trovato che complessi metallocenici della colonna 4, formalmente derivati da specie bis-

ciclopentadieniliche per opportuna sostituzione dei leganti aromatici, possono dar luogo a catalizzatori omogenei stereoselettivi per la polimerizzazione di olefine^{5,6}. In particolare, zirconoceni ad *ansa* con leganti bis(1-Indenilici) variamente sostituiti (Schema 1.1), in combinazione con un co-catalizzatore opportuno (che di solito è il metilallumossano, MAO), sono in grado di promuovere la polimerizzazione altamente isotattica del propene (e di altri 1-alcheni)^{5,6}.



Schema 1.1

Nonostante l'intorno di coordinazione dello Zr sia (pseudo)tetraedrico anziché ottaedrico, la simmetria locale (C_2) e il meccanismo attraverso il quale la chiralità del centro metallico si trasmette all'inserzione del monomero attraverso l'orientamento asimmetrico della catena polimerica crescente sono strettamente analoghi al caso dei "classici" catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei³. E' agevole rendersene conto dalla Figura 1.2, che mette a confronto modelli di specie attive per i due casi (nel complesso metallocenico, di natura cationica, il primo legame C-C della catena interagisce stericamente con uno dei due leganti indenilici, anziché con un atomo di Cl superficiale).

Le prime generazioni di catalizzatori ansa-zirconocenici C_2 -simmetrici erano caratterizzate da una stereoselettività relativamente modesta, e da un'elevata tendenza a subire β -eliminazione da idruro. Sostanziali miglioramenti su entrambi gli aspetti sono stati conseguiti con il posizionamento di opportuni sostituenti sugli anelli aromatici. Limitatamente al secondo, è stato anche trovato che gli omologhi afnoceni danno in genere polimeri di massa molecolare sostanzialmente più alta, sebbene di solito con minore produttività.

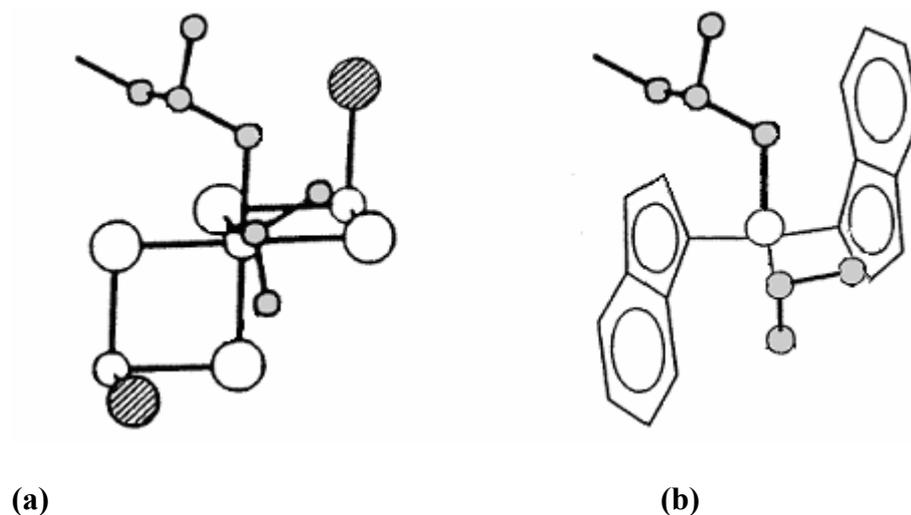


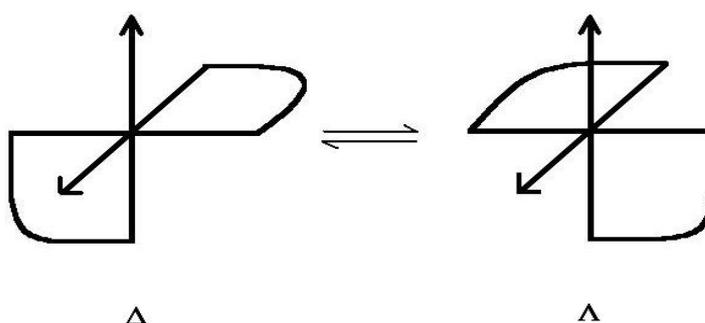
Figura 1.2 - Modello di siti attivi proposti per i catalizzatori isospecifici eterogenei (a) ed omogenei (b), che implicano lo stesso meccanismo di enantioselettività (orientazione della catena crescente). Per maggior chiarezza, gli atomi di idrogeno sono omessi e gli atomi del monomero coordinato e della catena crescente sono in grigio.

La sintesi di metalloceni, non si è certamente limitata ai catalizzatori a simmetria C_2 dello Schema 1.1. Sono stati infatti implementati zirconoceni ed afnoceni a simmetrie diverse (C_1 e C_s), che consentono di ottenere polipropilene con un ampio ventaglio di stereostrutture (isotattici, emiisotattici e sindiotattici). Approfondiremo questi aspetti in dettaglio nel Capitolo 4.

Purtroppo, le strategie preparative dei precursori sono in genere molto complesse e si prestano poco ad un approccio di tipo combinatoriale (due limitazioni molto pesanti dal punto di vista applicativo). Inoltre, il numero di coordinazione relativamente basso del metallo di transizione è probabilmente una delle cause all'origine della regioselettività significativamente inferiore a quella di $TiCl_3$ o $MgCl_2/TiCl_4$ (mediamente, campioni di polipropilene isotattico da catalisi metallocenica contengono fino all'1% in moli di concatenamenti irregolari di tipo 2,1).

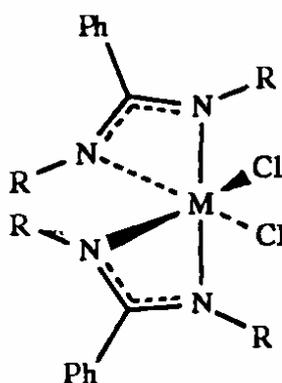
Per questi motivi, esiste una letteratura imponente che documenta tentativi di preparare repliche omogenee di specie attive Ziegler-Natta eterogenee più fedeli al modello di Figura 1.1-a, vale a dire con il metallo di transizione in configurazione ottaedrica e simmetria locale C_2 . Molti dicloro- o

dialchil-complessi di metalli della colonna 4 con due leganti organici bidentati monoanionici in posizionamento *cis* (es., β -dichetonati, cheto-ammidinati) sono stati trovati moderatamente attivi nella polimerizzazione del propene, ma i polimeri risultanti hanno sempre rivelato una struttura atattica, verosimilmente a causa di una insufficiente stereorigidità delle specie attive, capaci di interconvertire tra le forme enantiomorfe Δ e Λ (Schema 1.2) con una frequenza (molto) più alta di quella d'inserzione del monomero.⁷



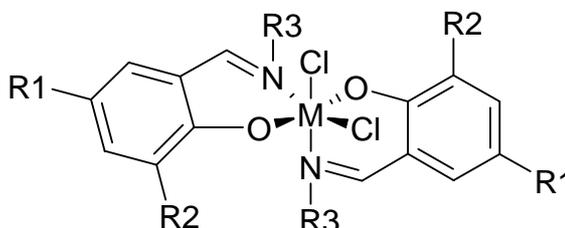
Schema 1.2

In questo quadro generale non particolarmente brillante, si staccano tre eccezioni. La prima riguarda alcuni bis(benzammidinati) di Ti(IV) (Schema 1.3), descritti⁸ da Eisen e coll. come isotattico-selettivi, ma con una produttività così bassa che – a nostro avviso – non si può escludere che il vero catalizzatore sia piuttosto un prodotto di decomposizione (al limite, TiCl_3).



Schema 1.3

Molto più rilevante, ma con risultati al limite del paradosso, è la prestazione di una nuova classe di catalizzatori, principalmente a base di Ti(IV) e Zr (IV), con leganti fenossi-imminici (Schema 1.4), messi a punto da ricercatori della Mitsui⁹.



Schema 1.4

Le prestazioni dipendono drammaticamente dalla natura del metallo e dei sostituenti R1, R2 ed R3. Molti dei complessi con lo Zr sono stati trovati estremamente attivi nella omopolimerizzazione dell'etene, ma con il propene promuovono, al più, una oligomerizzazione con bassa produttività ed a prodotti completamente atattici.

I complessi di Ti, d'altro canto, sono in generale molto meno attivi, ma alcuni di essi sono altamente stereoselettivi nella polimerizzazione del propene. La vera sorpresa è che i polimeri sono *sindiotattici*, con una microstruttura che appare compatibile con l'ipotesi di un meccanismo di induzione asimmetrica ad opera dell'ultima unità monomerica inserita in catena. Come se non bastasse, l'analisi NMR dei gruppi terminali indica che la regiochimica prevalente d'inserzione del monomero è di tipo 2,1.

Recenti studi di modellazione quantomeccanica delle specie attive, in parte condotti dal gruppo di ricerca presso cui questa tesi di dottorato è stata svolta, hanno fornito una possibile razionalizzazione a queste osservazioni fattuali totalmente inattese^{10,11}. In particolare, la propagazione di catena sindiotattica è stata attribuita ad una combinazione solo apparentemente improbabile di concause:

i) L'inserzione 2,1 del propene è enantioselettiva, ancora una volta per effetto del meccanismo di orientamento della catena crescente, e specie attive enantiomeriche (Δ e Λ) favoriscono enantiofacce opposte del monomero.

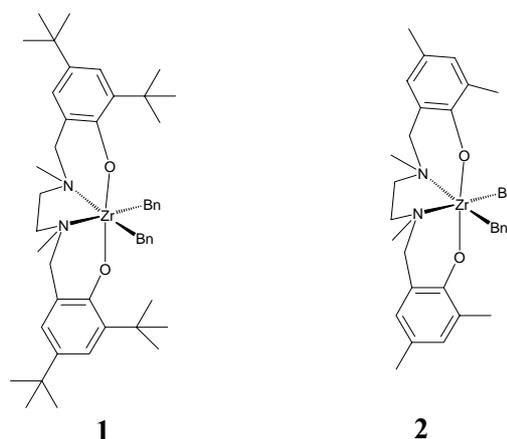
ii) Le due specie diastereoisomeriche con una data configurazione (Δ o Λ) del centro metallico e configurazioni opposte del C asimmetrico nell'ultima unità monomerica inserita in catena hanno stabilità relative molto diverse; in particolare, il diastereoisomero favorito cineticamente è quello sfavorito termodinamicamente.

iii) La specie attiva è flussionale, e l'interconversione fra le configurazioni Δ e Λ del Ti (Schema 1.2) è molto più veloce dell'inserzione del monomero. Ne consegue che, ad ogni singolo evento di inserzione, il metallo attivo tende ad invertire la propria configurazione, e quindi la propria enantioselettività.

Un ulteriore motivo di interesse dei catalizzatori a base di Ti è che, con opportuni co-catalizzatori, essi hanno un comportamento "vivente" (i.e., non subiscono processi di trasferimento di catena). Questa caratteristica, molto rara in catalisi Ziegler-Natta, apre la strada alla preparazione di poliolefine con struttura copolimerica a blocchi. Questi materiali hanno un grande potenziale applicativo, in particolare per l'impiego come compatibilizzanti in miscele fisiche scarsamente miscibili dei corrispondenti omopolimeri. Naturalmente, l'applicazione elettiva in questo senso riguarda miscele contenenti una componente polipropilenica *isotattica*, piuttosto che *sindiotattica*.

In linea di principio, trasformare un catalizzatore bis(fenossi-imminico) da sindiotattico- a isotattico-selettivo dovrebbe richiedere "semplicemente" un intervento sui leganti ancillari che riduca drasticamente la flussionalità del complesso attivo, rendendo l'interconversione $\Delta \leftrightarrow \Lambda$ molto più lenta dell'inserzione del monomero. La modifica più ovvia è quella di introdurre un ponte fra i due leganti bidentati, trasformandoli in un legante tetradentato, verosimilmente molto più stereorigido. Non ci risulta che alcun brevetto della Mitsui documenti, almeno con esempi, questa strategia.

D'altro canto, è proprio uno sviluppo di questa strategia a costituire la terza eccezione positiva della quale ancora non abbiamo dato conto. In un lavoro recentissimo, infatti, Kol e collaboratori hanno descritto la sintesi dei due complessi di Zr(IV) mostrati nello Schema 1.5, in cui un legante tetradentato bis(fenossi-amminico) determina un intorno legante stereorigido e C_2 -simmetrico del metallo di transizione¹².

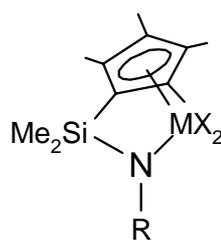


Schema 1.5

Dai precursori dibenzilici neutri, specie cationiche sono state ottenute per reazione con $B(C_6F_5)_3$ e testate nella polimerizzazione dell'1-esene (un monomero più "comodo" da utilizzare del propene, in quanto liquido a temperatura ambiente). Entrambi i sistemi sono stati trovati attivi, ed in particolare il poli(1-esene) prodotto con il catalizzatore ad ingombro sterico maggiore (1.5-1) è risultato altamente *isotattico* e monodisperso¹².

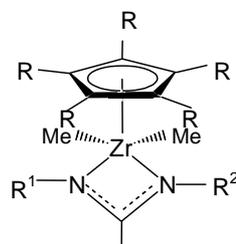
Nel Capitolo 6, illustreremo gli interventi da noi eseguiti su questo intorno legante, ed i risultati conseguiti nella polimerizzazione stereoselettiva del propene.

Fra i catalizzatori metallocenici e non-metallocenici (i "post-metallocenici") si colloca un'ampia gamma di "emi-metalloceni", i.e. di complessi in cui il sistema legante ancillare include un legante aromatico (di solito ciclopentadienilico) ed una o più funzionalità basiche di Lewis. Dal punto di vista applicativo, l'esempio di gran lunga più importante è costituito dai cosiddetti "Constrained Geometry Catalysts" (Schema 1.6), la cui caratteristica saliente è la capacità di copolimerizzare in modo molto efficiente l'etene e gli 1-alcheni superiori (es. 1-esene, 1-ottene). Grazie a questa abilità, essi hanno trovato un largo impiego nella produzione industriale di polietileni lineari a bassa densità. Nella omopolimerizzazione degli 1-alcheni, tuttavia, la prestazione è scadente, sia dal punto di vista della produttività che della stereoselettività (debolmente sindiotattica in alcuni casi).



Schema 1.6

Nell'ottica di questa tesi, più interessanti sono invece Zr-alchili cationici in configurazione d^0 con un legante $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*) ed uno ammidinato $\{\text{N}(\text{R}^1)\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{R}^2)\}$ (Schema 1.7), descritti da Sita e collaboratori come efficienti catalizzatori (iniziatori) per la polimerizzazione “vivente” di 1-alcheni.¹³ Complessi C_1 -simmetrici con R^1 e R^2 di differente ingombro sterico, come ad esempio Et e ^tBu , possono essere altamente isotattico-selettivi. Uno studio approfondito della stereoselettività di tali sistemi è l'oggetto del Capitolo 5.



Schema 1.7

Riferimenti bibliografici

- 1) Ziegler, K. Belg. Pat. 533 362 (Germania 16 Nov. 1953); Natta, G; Pino, P.; Mazzanti, G. Ital. Pat. 526 101 (9 Dic. 1954) Montedison Spa.
- 2) a) Kashiwa, N. *Polym. J.*, **1980**, *12*, 603. b) Corradini, P.; Guerra, G.; Fusco, R.; Barone, V. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 835. c) Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *J. Catal.* **1982**, *77*, 32. d) Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 601. e) Corradini, P.; Guerra, G.; Barone, V. *Eur. Polym. J.* **1984**, *20*, 1177.
- 3) Corradini, P; Busico, V.; Guerra, G.; Monoalkene polymerization: stereospecificity. In *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, pp. 29-50. Pergamon Press, Oxford (1989)
- 4) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Chadwick, J.C.; Segre, A.L.; Sudmeijer, O. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4173.
- 5) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- 6) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- 7) Comunicazioni personali dei Proff. Jordan e Zambelli al Prof. Busico.
- 8) Volkis, V.; Shmulinson, M.; Averbuj, C.; Lisovskii, A.; Edelman, F. T.; Eisen, M. S. *Organometallics* **1998**, *17*, 3155.
- 9) Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Tanaka, H.; Fujita, T. *Chem. Lett.* **1999**, 1263.
- 10) Talarico, G.; Busico, V.; Cavallo, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7172.
- 11) Milano, G.; Cavallo, L.; Guerra, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13368.
- 12) Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706.
- 13) a) Jayaratne, K. C.; Sita, L. R. WO 01/30858 A1. b) Jayaratne, K. C.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 958. c) Keaton, R.J.; Jayaratne, K. C.; Henningsen, D.A.; Koterwas, L.A.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197. d) Zhang, Y.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9062. e) Harney, M.B.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4536. f) Harney, M.B.; Zhang, Y.; Sita, L.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2400.

Capitolo 2

Stereoselettività e meccanismi di stereocontrollo nella polimerizzazione Ziegler-Natta di 1-alcheni

2.1 – Premessa

In questo capitolo, intendiamo fornire un'introduzione alla catalisi Ziegler-Natta “classica” e metallocenica nelle sue applicazioni alla polimerizzazione stereoselettiva di monomeri 1-alchenici, ed in particolare alla sintesi di polipropileni stereoregolari, che costituisce il settore in cui il presente lavoro ha inteso portare un contributo.

Il numero di pubblicazioni scientifiche e di brevetti industriali relativi alla catalisi di polimerizzazione coordinata di olefine è sterminato. Una bibliografia che si limitasse a citare soltanto i documenti di sostanziale rilevanza per il settore citato apparsi nell'intervallo di cinquant'anni dalle scoperte iniziali di Ziegler e Natta ad oggi comprenderebbe certamente alcune migliaia di riferimenti. Fortunatamente, molti eccellenti libri e *review* fanno periodicamente il punto della situazione fotografando lo “stato dell'arte”. Nei paragrafi che seguono, per motivi di praticità, abbiamo ritenuto conveniente rimandare ad essi il più possibile, limitando allo stretto indispensabile i riferimenti a singoli lavori originali.

2.2 – Considerazioni meccanicistiche generali

2.2.1 – Propagazione di catena

La specie attiva di un catalizzatore Ziegler-Natta è un centro metallico di transizione contenente un legame σ M-C. Questo è in genere ottenuto dalla reazione di un composto precursore (tipicamente, un alogenuro) con un metallo-alchile, che nella stragrande maggioranza dei casi è un Al-trialchile o dialchil-alogenuro. Una variabilità molto maggiore si riscontra invece nella scelta del metallo di transizione: sono noti infatti catalizzatori a base di Ti, Zr, Hf, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pd.

E' prassi piuttosto comune articolare il cammino di reazione in due stadi: coordinazione π dell'olefina al metallo di transizione, e successiva inserzione nel legame σ M-C mediante apertura in *cis* del doppio legame. Per lungo tempo si è discettato su quale tra i due sia cineticamente limitante; secondo studi quantomeccanici recenti, nella maggior parte dei casi il punto più alto del cammino di reazione corrisponde all'inserzione. Va aggiunto, peraltro, che per molti sistemi a base di metalli di transizione delle colonne 4 e 5 è stato trovato che la coordinazione del monomero non corrisponde ad un minimo locale, e dunque non possa essere descritta come un intermedio.

La stereochimica di inserzione è stata provata sperimentalmente mediante sintesi di polimeri diisotattici ottenuti da propeni deuterati^{2,3} e loro successiva caratterizzazione mediante IR⁴ e NMR⁵. In particolare, l'osservazione che dal *cis*-propene-1-*d* (Figura 2.1, destra) si ottiene poli(propilene-1-*d*) *eritro*-diisotattico mentre dal *trans*-propene-1-*d* (Figura 2.1, sinistra) si ottiene poli(propilene-1-*d*) *treo*-diisotattico, comporta necessariamente che l'inserzione avviene attraverso una *cis*-addizione del doppio legame al legame Mt-C. Un'ulteriore conferma a tale conclusione è venuta dallo studio microstrutturale di copolimeri alternati *cis*-2-butene/etene.^{6,7}

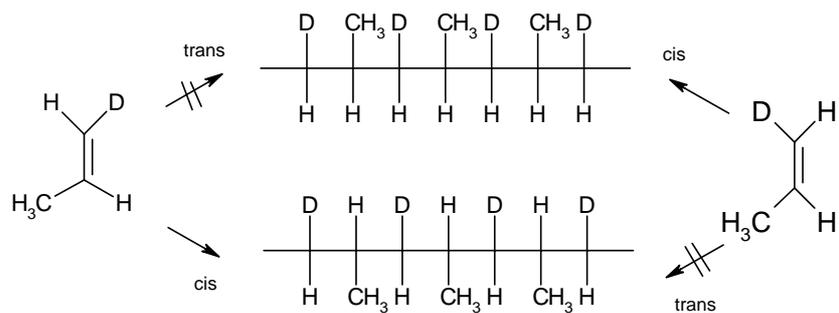
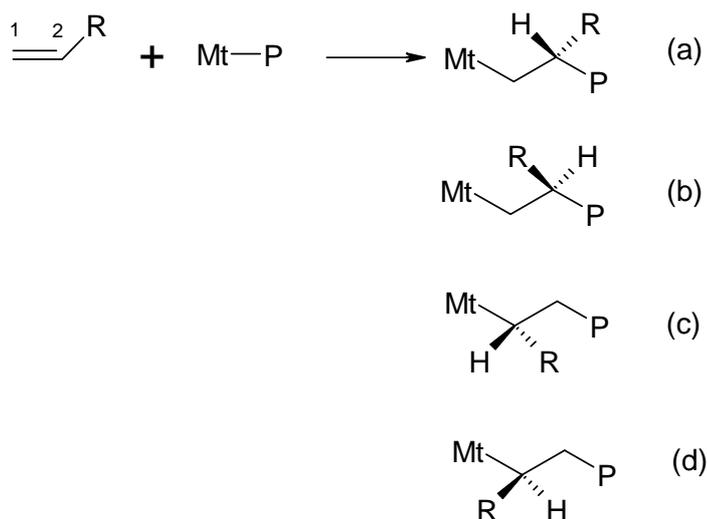


Figura 2.1 - Stereochimica di addizione al doppio legame di *cis*- e *trans*-propene-1-*d*.

Com'è ben noto, fissata la stereochimica di apertura del doppio legame, l'inserzione di una molecola prochirale di 1-alcene in un legame Mt-C può avvenire in quattro modi diversi (Schema 2.1).



Schema 2.1

Nei casi a) e b) l'inserzione è detta 1,2 (o primaria; l'olefina si lega con il C-1 al metallo e con il C-2 alla catena crescente). Nei casi c) e d), invece, l'inserzione è detta 2,1 (o secondaria; l'olefina si lega con il C-2 al metallo e con il C-1 alla catena crescente).

Macromolecole formatesi da inserzioni (idealmente) tutte di tipo 1,2 oppure tutte di tipo 2,1 vengono dette *regioregolari*.

Il tipo di inserzione può essere dettato da fattori elettronici (polarizzazione del doppio legame e del legame Mt-C) e/o da fattori sterici.

Nell'ambito di ciascun tipo di inserzione, i concatenamenti a) e b), da un lato, c) e d) dall'altro, danno luogo ad unità monomeriche con uguale costituzione ma opposta configurazione dell'atomo di carbonio terziario. Ove sia individuabile una regolarità nella successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari, le macromolecole vengono dette *stereoregolari*. In particolare, Natta e collaboratori furono i primi ad introdurre i termini "isotattico"⁸ e "sindiotattico"⁹ per indicare catene poli(1-alcheniche) in cui i sostituenti laterali sono, rispettivamente, tutti dalla stessa parte o alternatamente da parti opposte rispetto al piano che contiene lo scheletro di catena nella conformazione zig-zag planare.

Con lo sviluppo della spettroscopia ¹³C NMR quale tecnica elettiva d'indagine stereochimica sui polimeri vinilici, è stato necessario introdurre altre definizioni, legate alla struttura locale (o microstruttura) delle macromolecole.

L'elemento descrittivo di base è stato individuato nella coppia di unità monomeriche contigue (diade). Una diade in cui i due atomi di C stereogenici¹⁰ hanno configurazione relativa uguale o opposta è denominata rispettivamente *meso* (abbreviazione "m"; Figura 2.2-a) o *racema*¹¹ (abbreviazione "r"; Figura 2.2-b). Nell'ordine, esse sono l'elemento costitutivo fondamentale di una catena polimerica *isotattica* (Figura 2.2-c) e *sindiotattica* (Figura 2.2-d).

Infatti, estendendo questa nomenclatura a sequenze steriche più lunghe, avremo le triadi (due diadi adiacenti, es. *mm*, *mr*, *rr*), le tetradi (tre diadi adiacenti), le pentadi (quattro diadi adiacenti) e così via. Si comprende allora che una catena isotattica è una successione idealmente infinita di diadi *m* (...*mmmmmm*...). Una catena sindiotattica è, invece, una successione idealmente infinita di diadi *r* (...*rrrrrr*...). Infine, nel caso in cui non sussista alcuna regolarità nella successione delle diadi steriche, si parla in genere di catena "atattica" (Figura 2.2-e), descrivibile come una successione casuale di diadi *m* ed *r* (es. ...*mrrrmr*...).

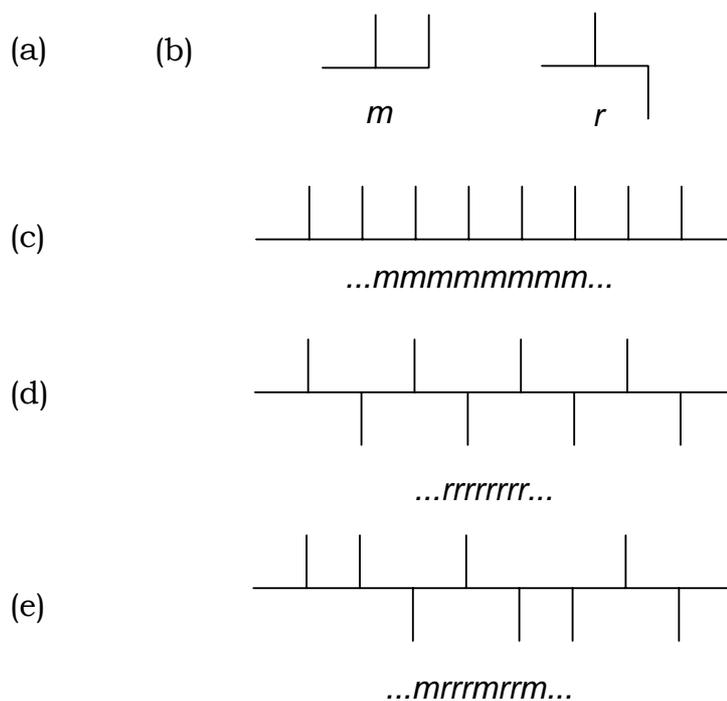


Figura 2.2 - Proiezione zig-zag planare dello scheletro degli atomi di carbonio di un segmento di catena poli(1-alchenica): diade *meso* (a) e *racema* (b), sequenza isotattica (c), sindiotattica (d) e atattica (e) in proiezione di Fischer.

Condizione necessaria perchè una qualsivoglia reazione chimica sia enantioselettiva è l'incrocio di (almeno) due elementi di chiralità, che dia luogo a situazioni di diastereoisomeria.

Nel caso specifico della reazione di polimerizzazione di 1-alcheni promossa da catalizzatori Ziegler-Natta, gli elementi di chiralità individuabili (o almeno ipotizzabili) sono:

1) la coordinazione al metallo di un'olefina prochirale, che origina due strutture non sovrapponibili denominate *re* e *si* (Figura 2.3).^{12,13}

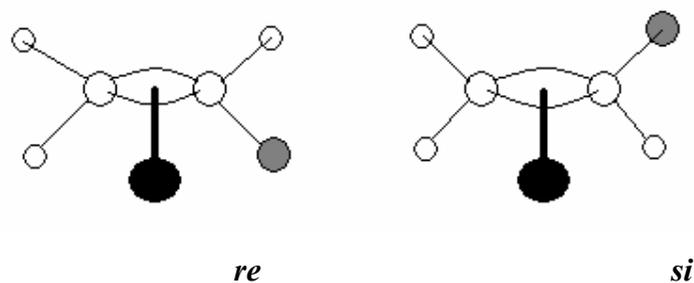


Figura 2.3 - Possibili modi di coordinazione (*re* e *si*) di una molecola di propene (in grigio il gruppo metilico) ad un atomo di metallo (in nero).

2) gli atomi di C terziari stereogenici nella catena crescente, ed in special modo il C terziario dell'ultima unità monomerica inserita;

3) la chiralità intrinseca del centro metallico attivo.

Nei casi più comunemente osservati, l'elemento 1) si può incrociare con il 2), consentendo il cosiddetto controllo sterico del terminale di catena ("chain-end control"), o con il 3), nel qual caso si parla di controllo sterico del sito ("site control"). In quest'ultima circostanza, se il catalizzatore è - come spesso accade - un insieme racemo di siti enantiomorfi, si usa la definizione di "controllo sterico dei siti enantiomorfi" ("enantiomorphic-site control").

Nei sistemi catalitici eterogenei, sono di regola presenti specie attive a diversa stereoselettività e diverso tipo di stereocontrollo.

Meno frequente è invece la circostanza in cui i due tipi di stereocontrollo limite siano operanti contemporaneamente per una singola specie attiva.

I modi di individuazione del tipo di stereocontrollo all'origine della stereoselettività di un dato catalizzatore sono stati oggetto di numerosissimi studi di letteratura. La conclusione raggiunta è che la fonte di informazione più importante¹⁴ è la distribuzione dei difetti sterici lungo le macromolecole del polimero prodotto.

Ad esempio, in una propagazione isotattica, un occasionale errore di stereocontrollo tende ad essere perpetuato nel caso di "chain-end control", poiché comporta l'inversione di configurazione dell'ultima unità monomerica inserita in catena; al contrario, nel caso di "enantiomorphic-site control" esso tende a rimanere isolato, poiché non ha alcun effetto sulla chiralità del sito

catalitico (Figura 2.4).

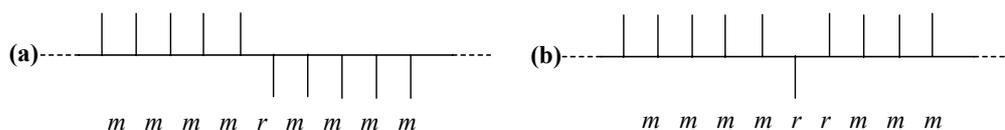


Figura 2.4 - Possibili errori sterici in una catena poli(1-alchenica) isotattica (in proiezione di Fischer).

Le due diverse situazioni sono chiaramente distinguibili dal punto di vista microstrutturale già a livello di triadi. Infatti, nel caso di “chain-end control” l’errore tipico comporterà la formazione (in aggiunta alla triade prevalente mm) della sola triade mr (rm); nel caso invece di “enantiomorphic-site control”, esso darà luogo alle triadi mr (rm) e rr , in rapporto di frequenza 2:1.

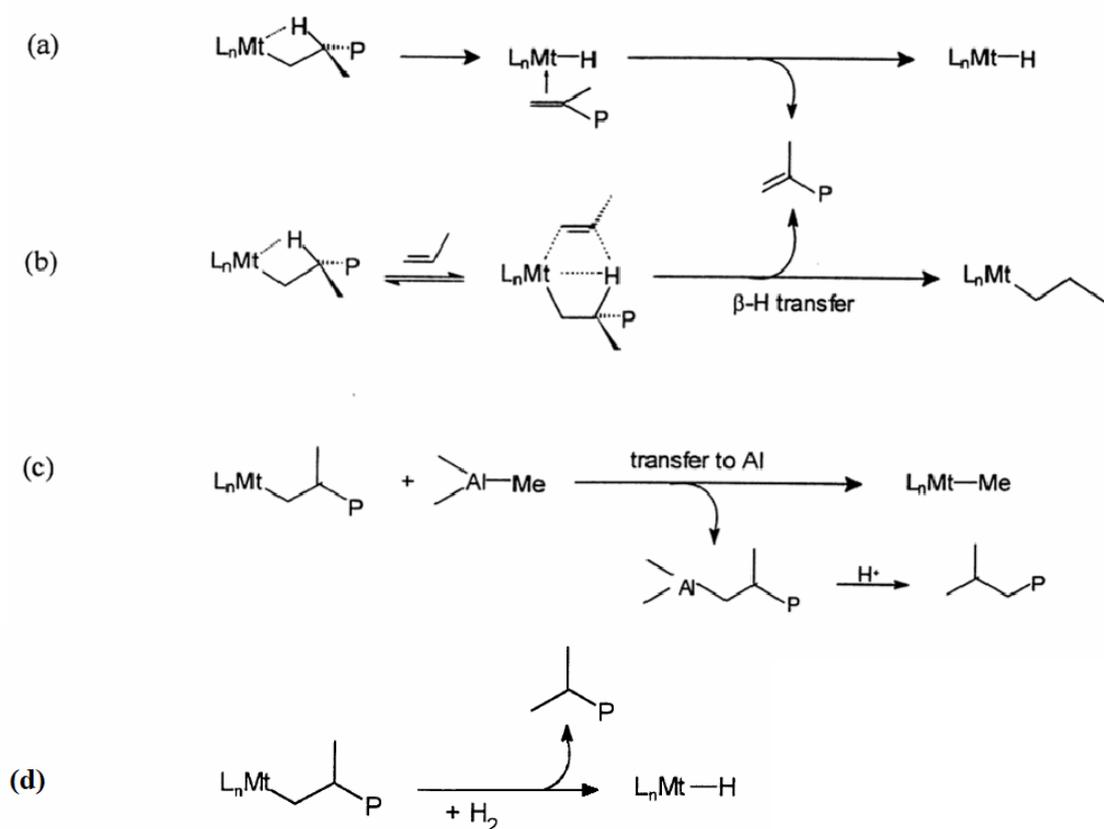
La caratterizzazione microstrutturale di poli(1-alcheni) mediante spettroscopia ^{13}C NMR è ampiamente in grado di distinguere le due situazioni. In particolare, nel caso del polipropilene, l’analisi della regione di risonanza del metile dà accesso, anche in spettri a bassa risoluzione, alla distribuzione delle pentadi steriche. In un polimero (prevalentemente) isotattico a controllo di catena, si osserveranno allora (oltre alla pentade $mmmm$) le pentadi $mmmr$ e $mmrm$ in rapporto di frequenza 1:1; in uno a controllo del sito, le pentadi $mmmr$, $mmrr$ e $mrrm$, in rapporti di frequenza 2:2:1.

L’analisi ^{13}C NMR dei polimeri isotattici di 1-alcheni prodotti con catalizzatori ZN eterogenei ha mostrato che gli errori sterici largamente prevalenti sono costituiti da triadi rr (Fig. 2.4-b); questo indica chiaramente che lo stereocontrollo è originato dalla chiralità intrinseca dei centri metallici attivi.

Naturalmente, è possibile trattare queste osservazioni in modo rigoroso e quantitativo come sarà più ampiamente descritto nel capitolo successivo. Infatti, ai due tipi di stereocontrollo sono associabili due differenti modelli statistici di propagazione di catena: una statistica configurazionale di tipo Markoviano (processo simmetrico) nel caso del controllo sterico dettato dal terminale di catena, ed una statistica Bernoulliana (processo asimmetrico) nello stereocontrollo da parte del sito catalitico.

2.2.2 – Trasferimento di catena

In linea generale, la polimerizzazione Ziegler-Natta di 1-alcheni non ha caratteristiche “viventi”. Sebbene, almeno nel caso di catalizzatori industriali, i polimeri prodotti abbiano masse molecolari medie molto alte (tipicamente, $M_n > 1 \times 10^5$ Da), sono stati documentati svariati processi di trasferimento di catena (Schema 2.2)



Schema 2.2

Di solito, quelli prevalenti sono riconducibili alla reazione di β -eliminazione di H¹⁵. Questa può essere intramolecolare (Schema 2.2-a) oppure assistita dal monomero (Schema 2.2-b).¹⁶ A meno della presenza di leganti ancillari molto ingombranti (che può essere deliberata), il processo bimolecolare è più veloce, tanto che il contributo del processo intramolecolare si avverte solo a bassa concentrazione di monomero.

Un terzo processo consiste nel trasferimento di catena al co-

catalizzatore Al-alchilico (quando presente) mediante trans-alchilazione (Schema 2.2-c).¹⁷ Poco rilevante rispetto al trasferimento al monomero in catalisi Ziegler-Natta eterogenea, questo processo può assumere invece un'importanza cruciale nel caso di catalizzatori omogenei, soprattutto quando caratterizzati da una bassa velocità specifica di propagazione di catena. Come vedremo nei capitoli successivi, l'individuazione di metodi atti ad inibire l'azione di trasferimento di catena da parte di specie Al-alchiliche ha rappresentato un aspetto cruciale nel presente lavoro di tesi.

In conclusione di questo breve paragrafo, ricordiamo che nella maggior parte dei processi di polimerizzazione industriali, che fanno uso di catalizzatori estremamente efficienti nella propagazione di catena, è necessario aggiungere un agente trasferitore di catena *ad hoc*, con la funzione di abbassare la massa molecolare media dei polimeri prodotti, che altrimenti sarebbe troppo alta soprattutto ai fini della successiva trasformazione. Il trasferitore elettivo per efficienza, economicità e facile dosabilità è l'idrogeno molecolare (Schema 2.2-d).¹⁸

2.3 - Catalisi Ziegler-Natta eterogenea “classica”

2.3.1 – I sistemi catalitici^{1,19}

Nel 1953, Karl Ziegler ed il suo gruppo del Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung di Muelheim (Germania) scoprirono casualmente che la reazione di oligomerizzazione dell'etene promossa da AlEt_3 è influenzata da metalli di transizione, ed in particolare che la combinazione di TiCl_4 e AlEt_3 porta all'ottenimento di polietilene lineare con alta massa molecolare media in condizioni di reazione blande.²⁰

Nel marzo 1954, Natta e collaboratori al Politecnico di Milano dimostrarono che lo stesso sistema catalizza la poliinserzione del propene a dare un polimero parzialmente isotattico.²¹

Fu grande merito della scuola di Natta l'intuizione che il reale catalizzatore è il tricloruro di titanio superficialmente alchilato che precipita quando TiCl_4 e AlEt_3 vengono fatti reagire in mezzo idrocarburico, e la conseguente messa a punto di metodi alternativi per la sintesi di TiCl_3 cristallino “pre-formato”. In particolare, essi trovarono che la sintesi di Ziegler porta principalmente ad una modificazione di TiCl_3 con struttura polimerica (β - TiCl_3 o TiCl_3 “marrone”), mentre la riduzione di TiCl_4 con H_2 o con Al produce modificazioni di TiCl_3 “violette” con struttura a strati (α , γ , δ), le quali sono molto più stereoselettive di quella “marrone”.

Come abbiamo già avuto modo di accennare, la molteplicità di specie attive presenti in tali catalizzatori si riflette nel fatto che il polipropilene prodotto è una complicata miscela di macromolecole fortemente differenziate sia dal punto di vista configurazionale (altamente isotattiche, debolmente isotattiche (*isotattoidi*) e - perfino - sindiotattiche)^{19c} che della massa molecolare. Un metodo grossolano, ma pratico, per determinare l'ammontare relativo di un dato campione di polimero con una microstruttura sufficientemente vicina a quella isotattica ideale da giustificare convenzionalmente l'uso di tale definizione consiste nel determinarne la frazione in peso che, in quanto cristallina, è insolubile in un certo solvente sotto determinate condizioni. In particolare, due metodiche molto popolari e sostanzialmente equivalenti consistono in una estrazione esaustiva con eptano

bollente, o in una cristallizzazione frazionata da una soluzione xilenica, lasciata raffreddare a temperatura ambiente; la frazione di campione insolubile viene detta *indice isotattico* (I.I.), o – in alternativa nel secondo caso – *indice xilenico* (XI).^{1,19a-b}

Sebbene sia noto che la solubilità di un polimero è funzione non soltanto della microstruttura ma anche della massa molecolare, viene comunemente assunto che nell'intervallo di masse molecolari tipiche del polipropilene commerciale questa dipendenza è solo marginale, e che il frazionamento dipende essenzialmente dalla tassaia.^{1,19a-b}

In effetti, l'analisi ¹³C NMR conferma la fondatezza di tale assunzione, dal momento che le frazioni insolubili in eptano bollente e/o in xilene mostrano di solito un contenuto di pentade isotattica (*mmmm*) superiore al 90%²². Va detto peraltro che la frazione di polimero solubile, convenzionalmente denominata “atattica”, non è affatto tale, ma contiene piuttosto sequenze debolmente isotattiche (isotattoidi) e sindiotattiche in miscela fisica o in forma di stereoblocchi^{19c,23}. Su questo punto ritorneremo in maggior dettaglio più avanti.

Lo sviluppo dei catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei per la produzione industriale di polipropilene isotattico non ha conosciuto soste nell'ultimo mezzo secolo. La prima generazione, basata sulla combinazione di una modificazione “violetta” di TiCl₃ e di AlEt₃, forniva polimeri con valori di I.I. di circa il 90% con un'attività dell'ordine di 1 kg di polimero per g di Ti. Sebbene tale prestazione fosse assolutamente rispettabile, tanto da portare alla messa in marcia dei primi impianti in Italia e negli USA già nel 1956, il polipropilene ottenuto doveva essere trattato in modo da rimuovere la frazione “atattica” ed i residui catalitici (di natura acida), con un forte aggravio del costo di produzione (per non parlare dei problemi connessi con la compatibilità ambientale).

Un drammatico miglioramento di stereoselettività fu ottenuto verso la fine degli anni '50, sostituendo AlEt₃ con AlEt₂Cl; questo portò ad un innalzamento dell'I.I. dal 90% ad oltre il 95%, sebbene con un certo abbassamento di produttività. Alla metà degli anni '60, d'altro canto, vennero messi a punto metodi di preparazione di TiCl₃ “violetto” ad alta area superficiale (100-150 m²/g), con attività catalitica fino a 10-20 kg di polipropilene per g di Ti²⁴. Per molte applicazioni, tuttavia, ciò non è ancora

sufficiente per lasciare nel polimero i residui catalitici.

Cominciò allora la ricerca di una matrice inerte per supportare le specie attive di Ti. I primi tentativi con matrici “convenzionali” come silice o allumina diedero risultati molto deludenti. La svolta si ebbe nei primi anni '70, con l'identificazione di MgCl_2 come supporto per TiCl_4 . Addotti binari $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ottenuti per co-macinazione dei componenti, in combinazione con AlEt_3 , si rivelarono infatti capaci di promuovere la polimerizzazione del propene con un'attività di oltre 150 kg di polimero per g di Ti, sebbene con una stereoselettività insoddisfacente (I.I. = 30-50%)²⁵. In un tempo sorprendentemente breve, se si tiene conto del fatto che la ricerca fu condotta su basi del tutto empiriche, vennero identificate basi di Lewis in grado di fungere da modificatori selettivi²⁶; in presenza di tali basi, l'I.I. raggiunge e supera il 95%.

Non è esagerato affermare che lo sviluppo dei catalizzatori supportati su MgCl_2 è praticamente coincidente con quello delle classi di basi di Lewis utilizzate per la loro modificazione. Le prime generazioni di tali catalizzatori richiedevano il condizionamento con *due* basi diverse: una utilizzata come terzo componente del catalizzatore solido (pertanto definita “Donor Interno”, DI); l'altra aggiunta invece alla soluzione di co-catalizzatore Al-alchilico (“Donor Esterno”, DE). Le prime basi di Lewis utilizzate industrialmente furono mono-esteri aromatici, ed in particolare il benzoato di etile come DI e il *p*-metilbenzoato di metile come DE.²⁷ Prestazioni superiori, sia dal punto di vista della produttività che della stereoselettività, furono ottenute con una combinazione di un di-estere aromatico (tipicamente, l'*orto*-ftalato di butile) come DI e di un alcossi-silano (es., il fenil-trietossisilano) come DE. Questi sistemi hanno dominato la scena industriale degli anni '80, e sono ancora largamente in uso; con prestazioni tipiche dell'ordine di 1000 kg di polipropilene per g di Ti e con I.I. ≥ 98%, infatti, essi furono i primi a non richiedere post-trattamenti di purificazione dei prodotti di polimerizzazione.²⁸

Infine, nella seconda metà degli anni '80 si arrivò alla scoperta di una nuova classe di DI, costituita da 1,3-dieteri (e più specificamente da 1,3-dimetossipropani variamente sostituiti sul C-2), che è la prima a non richiedere necessariamente l'impiego di un DE²⁹, anche se l'aggiunta di un alcossi-silano porta ad un I.I. più elevato. Sistemi catalitici $\text{MgCl}_2/1,3\text{-dietero}/\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$

hanno produttività fino a 5000 kg di polipropilene per g di Ti con I.I.≥98%, e sono impiegati negli impianti industriali di ultima generazione.

2.3.2 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione meccanicistica^{19c, 30}

Sebbene l'empirismo e l'approccio *trial-and-error* siano stati indubbiamente dominanti tanto nella scoperta che nello sviluppo della catalisi Ziegler-Natta eterogenea, il livello di comprensione, anche a livello molecolare, di questa catalisi è oggi estremamente sofisticato, e probabilmente più profondo che per qualunque altro processo catalitico industriale.

Già la scuola di Natta aveva individuato la chiave per comprendere l'origine dell'eccezionale stereoselettività della reazione di polimerizzazione nella relazione fra il reticolo cristallino del catalizzatore e la struttura dei siti attivi. Pertanto, i cristallografi del Politecnico di Milano dedicarono un grande sforzo alla determinazione della struttura delle varie modificazioni polimorfe di $TiCl_3$. In particolare, essi dimostrarono che tutte le modificazioni “violette” sono costituite dall'impilamento lungo un asse di identici strati strutturali, costituiti da doppi piani di atomi di Cl in impacchettamento compatto, che racchiudono un piano di atomi di Ti posizionati nelle cavità interstiziali ottaedriche. Il rapporto stechiometrico 1:3 fra Ti e Cl richiede ovviamente che solo 1/3 delle cavità ottaedriche complessive del reticolo siano occupate; questa condizione è ottenuta riempiendo per 2/3 le cavità ottaedriche all'interno di ciascuno strato strutturale, lasciando completamente vuote quelle fra strati strutturali adiacenti. Da questa disposizione consegue la caratteristica sfaldabilità dei cristalli di $TiCl_3$ “violetto” parallelamente agli strati strutturali, legati solo da deboli interazioni di Van der Waals; essi si presentano quindi come sottili piattine esagonali. L'origine del polimorfismo è da ricercare nel modo in cui i piani di Cl a massimo impacchettamento si susseguono in direzione perpendicolare agli strati strutturali: in particolare, nelle modificazioni ordinate denominate α e γ la successione è rispettivamente di tipo esagonale (...ABABAB...) o cubico (...ABCABC...), mentre successioni disordinate (miste) vengono comprensivamente descritte come “modificazione δ ”.

La descrizione in chiave cristallochimica dei siti attivi ed il conseguente meccanismo di polimerizzazione si devono invece a Cossee, che li presentò in lavori seminali sul finire degli anni '60. L'ipotesi di partenza, che ha ricevuto successivamente una conferma sperimentale³¹, è che i siti attivi siano posizionati sui sottili tagli laterali, coordinativamente insaturi, degli strati strutturali, piuttosto che sugli ampi, ma coordinativamente saturi, piani basali.³² Per sommi capi, le argomentazioni di Cossee, largamente accettate ancor oggi, sono le seguenti:^{19c, 33}

(i) Gli atomi di Ti negli strati strutturali di TiCl_3 “violetto” sono chirali; infatti, ciascuno di essi è legato a tre atomi di Ti adiacenti mediante coppie di atomi di Cl a ponte, come mostrato in Figura 2.5 in alto. Ovviamente, il risultato è una miscela racema di centri enantiomorfi (in configurazione Δ e Λ).

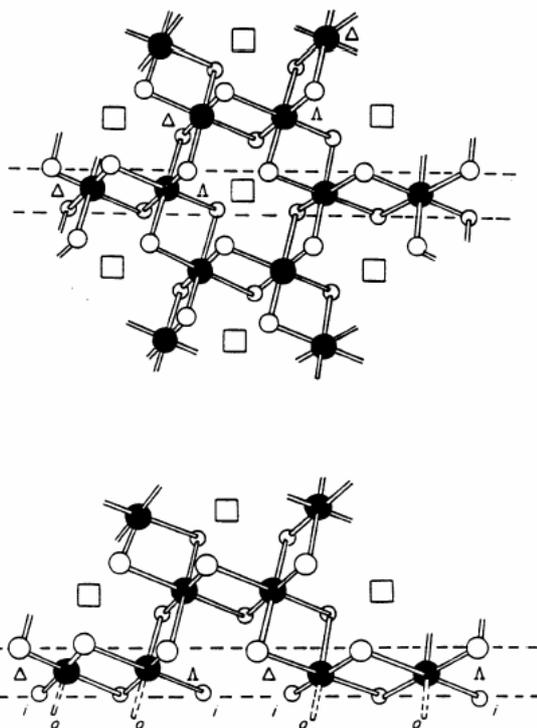


Figura 2.5 - Rappresentazione schematica di uno strato strutturale di TiCl_3 ‘violetto’, prima (in alto) e dopo (in basso) il taglio lungo la direzione cristallografica (110). Sono indicati la chiralità degli atomi di Ti e l’orientazione verso l’interno (i) o verso l’esterno (o) dei due siti di coordinazione non coinvolti nei ponti Cl con l’interno del cristallo.

(ii) Terminazioni laterali plausibili degli strati strutturali sono quelle ottenute tagliando omoliticamente uno dei tre doppi ponti, ad esempio

parallelamente alla direzione cristallografica (110) (Figura 2.5 in basso). Questo espone filari di atomi di Ti enantiomorfi, ciascuno dei quali presenta due doppi ponti Cl residui in posizionamento *cis* diretti verso l'interno del cristallo, un atomo di Cl terminale (necessario per il mantenimento dell'elettroneutralità) ed una lacuna di coordinazione.

(iii) Le specie catalitiche sono generate dalla sostituzione del Cl terminale con un gruppo alchilico (R) ad opera del co-catalizzatore Al-alchilico. Il monomero può coordinarsi al sito di coordinazione vacante, ed inserirsi nel legame Ti-R (Figura 2.6).

(iv) L'inserzione di molecole 1-alcheniche prochirali avviene in modo preferenziale con una delle due enantiofacce, e siti attivi di opposta chiralità selezionano enantiofacce opposte del monomero.

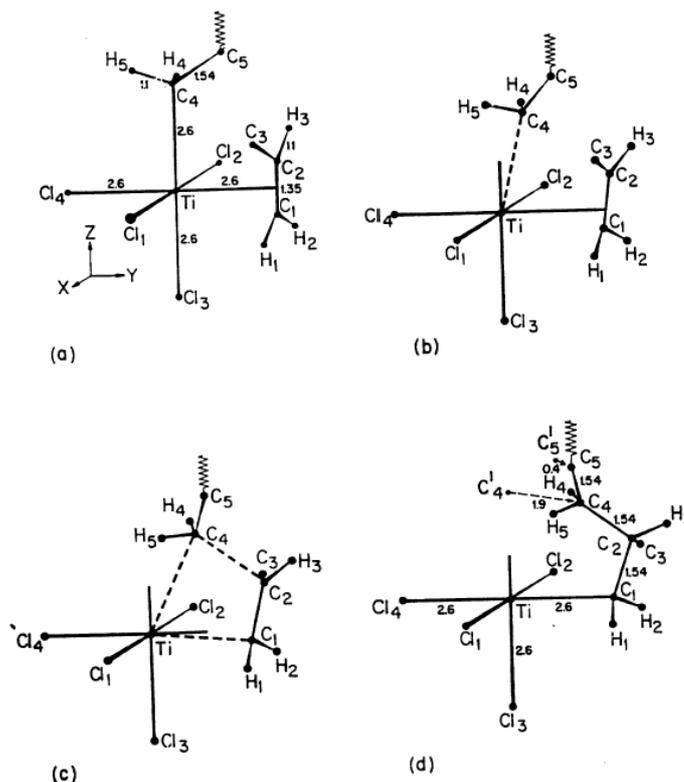


Figura 2.6 - Possibile percorso di inserzione del propene ipotizzato da Cossee per i catalizzatori ZN con Ti.

Quest'ultimo punto, inizialmente piuttosto debole dal momento che non erano state identificate le interazioni steriche alla base dell'enantioselettività, è stato successivamente chiarito da studi pionieristici di meccanica molecolare su

modelli di specie catalitiche condotti da Corradini e collaboratori, i quali hanno dimostrato il ruolo chiave della catena polimerica crescente nell'induzione asimmetrica^{19c,33}.

Due di tali modelli, che si riferiscono a tagli laterali (100) e (110) di uno strato strutturale di TiCl_3 "violetto", sono mostrati in Figura 2.7. Nel primo caso (Fig. 2.7-A) un asse locale C_2 correla i due siti di coordinazione del Ti coinvolti nel processo catalitico, che sono quindi equivalenti ("omotopici"). Una catena polimerica crescente posizionata nell'uno o nell'altro risente di una interazione repulsiva con uno degli atomi di Cl della superficie tratteggiati in figura, che ne limita fortemente la libertà conformazionale; in particolare, il primo legame C-C è forzato a puntare lontano dall'atomo di Cl in questione, e ad assumere di conseguenza un'orientazione chirale. A sua volta, una molecola di propene coordinata all'altro sito preferirà inserirsi in modo 1,2 con l'enantiofaccia che orienta il sostituente metilico in *anti* rispetto al suddetto legame C-C. In altre parole, la chiralità del metallo attivo viene trasmessa a quella di inserzione del monomero prochirale attraverso l'orientamento chirale della catena crescente. Questo meccanismo di stereocontrollo è stato dimostrato sperimentalmente da Zambelli e collaboratori³⁴, i quali hanno trovato che l'inserzione del propene in un legame iniziale Ti-R è enantioselettiva solo quando il gruppo R contiene almeno un legame C-C ($R \neq \text{Me}$).

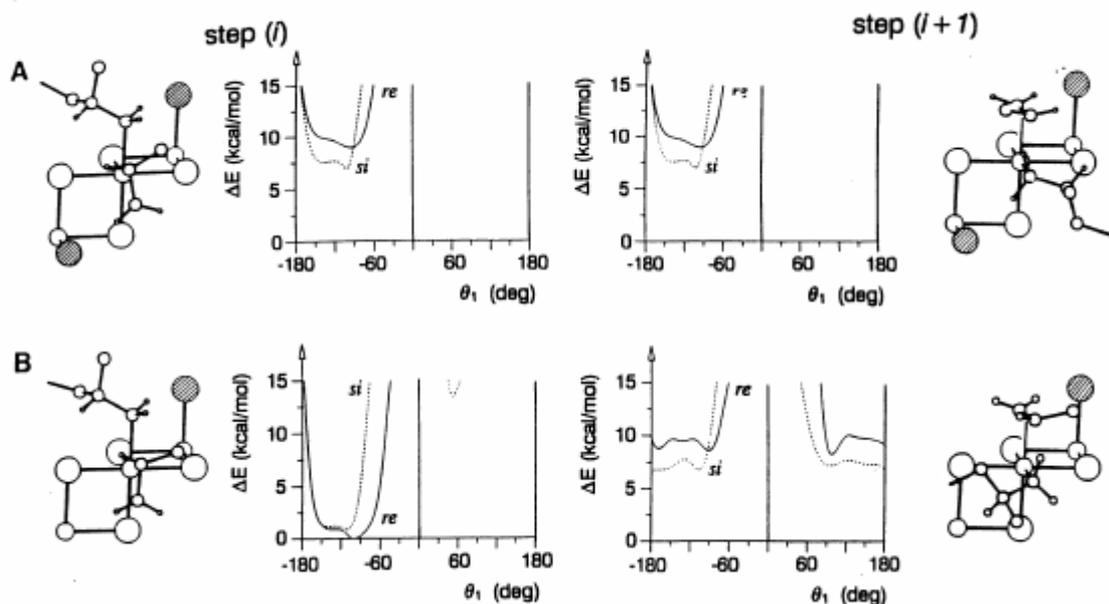


Figura 2.7 - Possibili modelli di specie catalitiche su un taglio (110) (A) o (100) (B) di uno strato strutturale di TiCl_3 “violetto”. Le situazioni indicate come (i) e $(i + 1)$ corrispondono a due intermedi consecutivi di pre-inserzione 1,2 del propene, nell’ipotesi di un meccanismo di propagazione per migrazione di catena. In entrambi i casi, la configurazione dei centri attivi di Ti è Δ ; la simmetria locale è C_2 per le specie A, C_1 per le specie B. Dai calcoli di meccanica molecolare (vedere le mappe di energia interna mostrate), ai due siti attivi omotopici delle specie A la coordinazione del propene (e la successiva inserzione 1,2) è enantioselettiva, a causa delle interazioni di non-legame tra uno dei due Cl (a righe) e la catena polimerica crescente, che deve piegarsi di lato. Ciò favorisce, a sua volta, la coordinazione del propene con l’enantiofaccia *si* (mostrata), che orienta il gruppo metilico *anti* rispetto al primo legame C-C della catena; pertanto, la propagazione di catena risulta *isotattica*. D’altra parte, l’assenza di uno di questi due Cl cruciali, nel caso della specie B, da origine ad una perdita di stereoselettività nello step $(i + 1)$; ciò comporterebbe una propagazione *emi-isotattica* nel caso di un meccanismo di propagazione a migrazione di catena.^{33b}

Se adesso esaminiamo il modello di specie catalitica su un taglio (110) (Fig. 2.7-B), che è quello proposto da Cossee, ci rendiamo conto che uno dei due atomi di Cl superficiali, cruciali ai fini dell'induzione asimmetrica, è assente.^{33b}

Questo fa sì che i due siti di coordinazione disponibili per la catalisi non siano equivalenti, ma piuttosto diastereotopici, e che solo uno di essi possa inserire il propene in modo enantioselettivo. Ne consegue che la propagazione di catena può essere isotattica soltanto a condizione che il monomero si inserisca unicamente (o almeno in larga prevalenza) al sito enantioselettivo. Torneremo sulle implicazioni di questa osservazione più avanti.

Le argomentazioni di Cossee, naturalmente, si riferivano ai catalizzatori a base di TiCl_3 . Tuttavia, esse possono essere facilmente estese ai più moderni sistemi a base di TiCl_4 supportato su MgCl_2 . Infatti, la struttura cristallina di questa matrice è estremamente simile a quella di TiCl_3 “violetto”, essendo anch'essa generata dall'impilamento di strati strutturali costituiti da doppi piani di atomi di Cl in impacchettamento compatto, che racchiudono gli atomi di Mg nelle cavità interstiziali ottaedriche; l'unica importante differenza è il fatto che queste ultime sono tutte occupate (anziché soltanto per i 2/3), in quanto il rapporto stechiometrico Mg:Cl è 1:2 anziché 1:3.

Corradini e collaboratori sono stati i primi a suggerire che il chemisorbimento di TiCl_4 abbia luogo sui tagli laterali coordinativamente insaturi degli strati strutturali di MgCl_2 , e che – data la simile dimensione degli ioni Mg^{2+} e Ti^{3+} – tale chemisorbimento avvenga in modo epitattico.^{19c, 35}

Considerazioni analoghe a quelle riportate in precedenza per TiCl_3 portano a concludere che terminazioni laterali plausibili per strati strutturali di MgCl_2 sono quelle parallele alle direzioni cristallografiche (100) e (110) (Figura 2.8); osservazioni di monocristalli di MgCl_2 al microscopio ottico ed elettronico sono compatibili con questa conclusione.

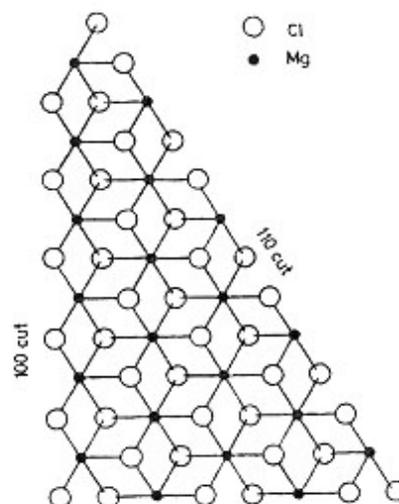


Figura 2.8 - Modello di uno strato di MgCl₂ con i tagli (100) e (110) in evidenza.

Gli stessi Corradini e collaboratori, e – più recentemente – Barino e Scordamaglia,³⁶ hanno mostrato come la coordinazione epitattica di TiCl₄ sui tagli (100) e (110) di strati strutturali di MgCl₂ possa dar luogo ad una varietà di specie superficiali, alcune delle quali hanno strutture virtualmente identiche a quelle precedentemente proposte per TiCl₃ “violetto”. In particolare, addotti binucleari Ti₂Cl₈ posizionati su tagli (100) di MgCl₂ possono evolvere, dopo riduzione ed alchilazione ad opera del co-catalizzatore Al-alchilico, a specie attive con siti diastereotopici del tutto simili a quelle ipotizzate su tagli (110) di TiCl₃ “violetto” (Figura 2.9).

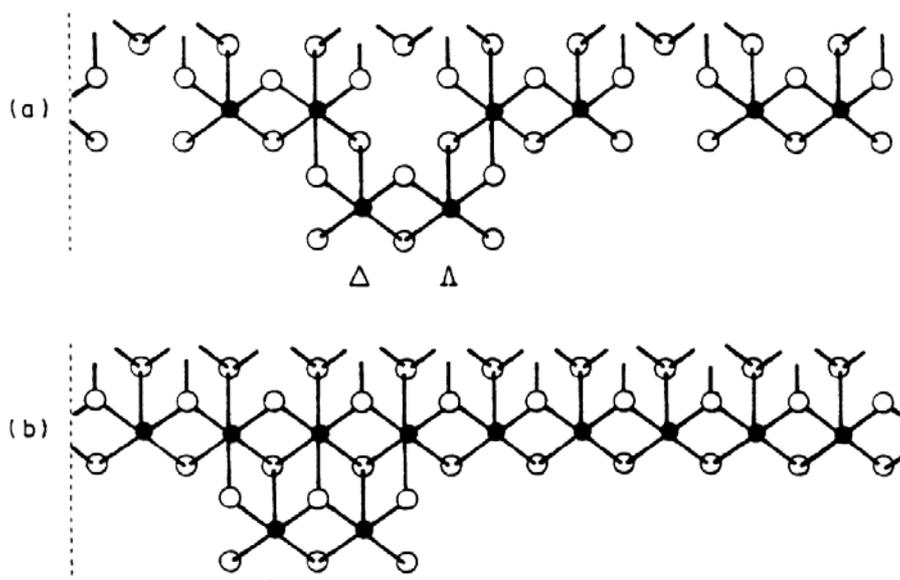


Figura 2.9 - Modelli di (a) Ti_2Cl_6 sul taglio (110) di uno strato strutturale di TiCl_3 'violetto' e (b) di Ti_2Cl_6 chemisorbito epitatticamente sul taglio (100) di uno strato strutturale di MgCl_2 . Studi di meccanica molecolare hanno indicato che le due specie (la cui somiglianza è immediatamente evidente) possono dare origine a specie catalitiche isotattico-selettive.

Quale sia, in questo contesto, il meccanismo di azione delle basi di Lewis è stato un argomento al centro di un dibattito prolungato e controverso. Secondo una scuola di pensiero riconducibile a Corradini, le molecole di donore non fanno parte della sfera di coordinazione del Ti attivo, ma sono piuttosto legate agli atomi di Mg superficiali. Il loro ruolo sarebbe quello di competere per il chemisorbimento sulla matrice con TiCl_4 , inibendo a quest'ultimo l'accesso a tagli laterali sui quali si formerebbero preferenzialmente specie attive non stereoselettive. La base del ragionamento può essere presentata per sommi capi nel modo seguente:

i) L'insaturazione coordinativa degli atomi di Mg esposti sui tagli (110) di MgCl_2 è maggiore che per quelli sui tagli (100); come si vede dalla Figura 2.7, infatti, il numero di coordinazione è 4 nel primo caso, 5 nel secondo. Ciò si traduce in una maggiore acidità (in senso di Lewis) dei tagli (110) rispetto a quelli (100), e quindi in una più elevata capacità dei primi di chemisorbire basi di Lewis. Si può quindi pensare che, in presenza di donore, l'accesso di TiCl_4 ai tagli (110) sia almeno parzialmente impedito (Figura 2.10).

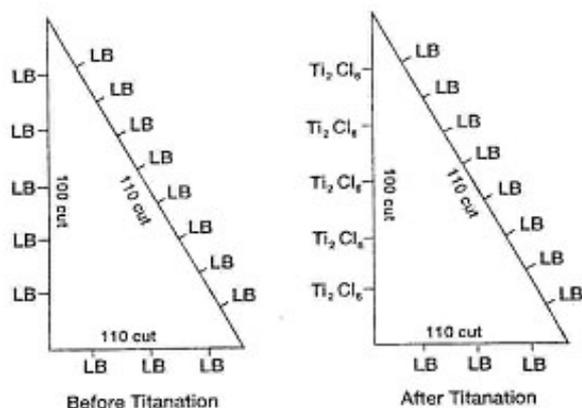


Figura 2.10 - Rappresentazione schematica della distribuzione della base di Lewis e dell'alogenuro di Ti sui tagli (110) e (100) di MgCl_2 : a sinistra, prima dell'aggiunta di Ti, a destra dopo l'aggiunta di Ti.

ii) Il chemisorbimento epitattico di TiCl_4 in forma di specie dinucleari Ti_2Cl_8 è possibile solo su tagli (100) di MgCl_2 . Se si assume che tali specie siano quelle che evolvono a siti attivi altamente stereoselettivi, data la evidente rassomiglianza con i modelli di specie attive sui tagli (110) di TiCl_3 violetto (Fig. 2.9), è plausibile proporre che il ruolo del DI sia quello di indirizzare selettivamente la coordinazione del TiCl_4 su tali tagli.

iii) Se si ammette inoltre che le suddette specie dinucleari siano in equilibrio con specie monucleari ($2 \text{TiCl}_4 = \text{Ti}_2\text{Cl}_8 + 1$ lacuna di coordinazione), in cui il Ti non è chirale, la funzione del DE potrebbe essere quella di spostare l'equilibrio verso destra, sottraendo lacune di coordinazione.

In linea di principio, il ragionamento appena esposto suggerisce che, pur esistendo due azioni concettualmente distinte nella funzione di condizionamento superficiale da parte di molecole di donore, un'unica base di Lewis potrebbe essere in grado di svolgerle entrambe. La condizione è che detta base permanga sulla superficie della matrice durante il processo di polimerizzazione. In realtà, tale condizione non è affatto banale, dal momento che gli Al-alchili impiegati come co-catalizzatori sono forti acidi di Lewis, ed anche energici riducenti. Di fatto, è stato trovato che tanto i mono-esteri che i di-esteri aromatici usati come DI nelle prime generazioni di catalizzatori supportati reagiscono rapidamente ed irreversibilmente con gli Al-trialchili;

questo spiegherebbe la necessità di aggiungere al sistema catalitico un DE meno reattivo (tipicamente, un alcossi-silano), capace di sostituire il DI sulla superficie della matrice una volta che quest'ultimo sia stato rimosso dal co-catalizzatore.

Queste argomentazioni sembrano consistenti con il fatto che DI di più recente scoperta, appartenenti alla classe degli 1,3-dimetossipropani, non richiedono necessariamente il concorso di un DE; tali molecole, infatti, oltre ad essere particolarmente adatte a chelare gli atomi di Mg sui tagli (110) di $MgCl_2$, sono anche cineticamente poco reattive con gli Al-alchili quando presentano sostituenti stericamente ingombranti sul C-2.

Il quadro interpretativo appena descritto è stato largamente accettato dalla comunità scientifica per quasi due decenni. Si sarà notato, peraltro, che esso si regge su una catena di proposizioni ipotetiche, che partono dall'assunzione che esistano tagli laterali "buoni" e "cattivi" di $MgCl_2$, e che i primi siano quelli dove il chemisorbimento di $TiCl_4$ può avvenire in forma di addotti binucleari Ti_2Cl_8 . Inoltre, non è previsto un effetto diretto delle basi di Lewis sulla stereoselettività delle singole specie attive, dal momento che i modelli proposti non ammettono molecole di donore a contatto sterico con il monomero e/o con la catena polimerica crescente.

Recentemente, nuove evidenze sperimentali e teoriche hanno messo in dubbio la reale fondatezza di questo impianto. In particolare:

i) Caratterizzazioni ^{13}C NMR ad alto campo di campioni di polipropilene prodotti con sistemi catalitici modificati con varie basi di Lewis mostrano incontrovertibilmente che tali basi hanno un effetto diretto sulla stereoselettività.³⁷ Le macromolecole hanno rivelato una natura a stereoblocchi, con sequenze più o meno lunghe a struttura isotattica quasi ideale alternate a sequenze isotattoidi e/o sindiotattiche; se ne deve concludere che le specie attive hanno la capacità di subire cambiamenti reversibili di struttura che comportano variazioni sostanziali di stereoselettività in tempi inferiori a quelli medi di crescita di singole macromolecole. Il punto cruciale è che tale comportamento flussionale dipende in modo critico dalla presenza di basi di Lewis nel sistema e dalla loro specifica natura: in particolare, l'uso di donore fortemente coordinanti (es., alcossi-silani, 1,3-dieteri) porta a polimeri con una larga predominanza di sequenze isotattiche, mentre quello di donore labili (es.,

ammine stericamente impedito) massimizza la formazione di stereoblocchi isotattoidi e – soprattutto – sindiotattici.

ii) Calcoli quantomeccanici di chemisorbimento di TiCl_4 su MgCl_2 ³⁸ hanno portato a concludere, piuttosto sorprendentemente, che le specie attive dinucleari Ti_2Cl_6 derivate dalla riduzione di unità Ti_2Cl_8 su tagli (100), come proposto da Corradini, sono instabili e disproporzionano a $\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$.

iii) Viceversa, unità mononucleari TiCl_4 in posizionamento epitattico su tagli (110) di MgCl_2 sono stabili e possono dar luogo, **in condizioni di elevato ricoprimento superficiale**, a specie attive a siti omotopici fortemente rassomiglianti a quelle ipotizzabili su tagli (100) di TiCl_3 violetto (Figura 2.11).

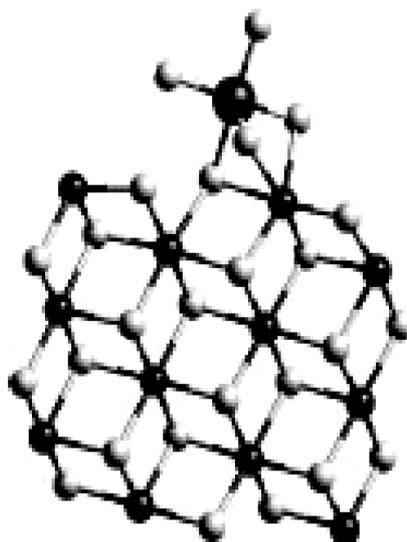


Figura 2.11 - Ti pentacoordinato ottenuto simulando la deposizione di TiCl_4 sul taglio (110) di MgCl_2 .

Un nuovo modello generale di specie catalitiche in grado di dar conto anche dei risultati appena descritti è stato elaborato dal gruppo di ricerca presso il quale la presente tesi di dottorato è stata svolta³⁷ (Figura 2.12).

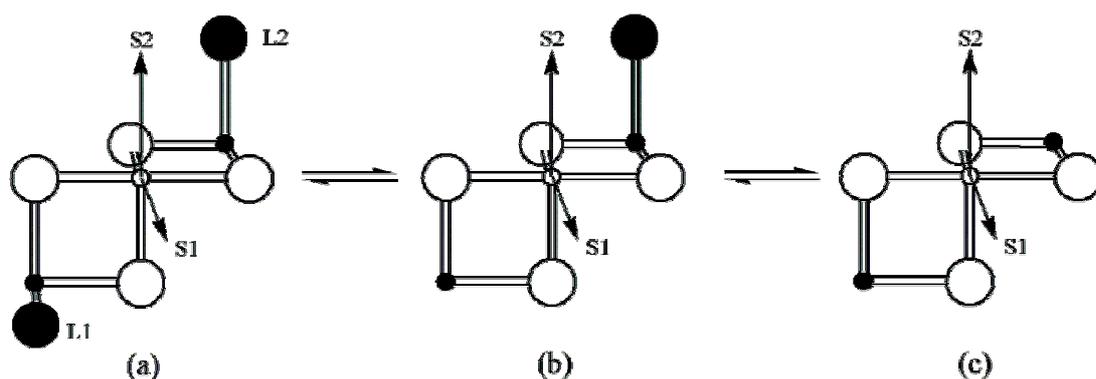


Figura 2.12 - Modelli schematici di specie attive per la propagazione altamente isotattica (a), isotattoide (b) e sindiotattica (c) nei catalizzatori ZN eterogenei. (○) = Ti; (●) = Ti o Mg; (○) = Cl; (●) = Cl o donor.

La struttura di base è ancora quella ottaedrica chirale suggerita da Cosse³²; a differenza di quanto proposto da Corradini, però, i due leganti indicati genericamente in figura come L1 e L2, che sono quelli stericamente interagenti con la catena polimerica crescente (vedi Fig. 2.7), possono essere, oltre che atomi di Cl, anche molecole di basi di Lewis o di Al-alchile. Quando entrambi i leganti sono presenti (Fig. 2.12-a), la propagazione di catena è altamente isotattica. Se entrambi sono assenti (Fig. 2.12-c), l'inserzione del propene non può essere enantioselettiva, a meno che non intervenga un meccanismo di stereocontrollo dettato dalla configurazione dell'ultima unità monomerica inserita ("controllo di catena"); effettivamente, l'analisi ¹³C NMR dei polimeri suggerisce che le sequenze sindiotattiche provengano appunto da questo tipo di stereocontrollo. Infine, il caso in cui uno solo dei due leganti è presente (Fig. 2.12-b) è più controverso, e può – in linea di principio – portare a tutte le propagazioni di catena comprese fra i due estremi di isotattica e atattica, includendo la propagazione emi-isotattica. Anche questa previsione trova un riscontro nell'analisi microstrutturale ¹³C NMR ad alto campo dei polimeri, dal momento che la statistica configurazionale delle sequenze "isotattoidi" presenta chiare analogie con quella del polipropilene emi-isotattico.

L'adsorbimento e desorbimento reversibile dei leganti L1 ed L2 spiega in modo semplice e naturale l'osservata interconvertibilità dei tre tipi di propagazione (ovvero di specie attive in Fig. 2.12). Ovviamente, in presenza di basi di Lewis fortemente coordinanti l'equilibrio sarà spostato verso sinistra, cioè verso specie attive altamente isotattico-selettive; va detto, però, che al

momento non sono state identificate basi di Lewis in grado di sopprimere del tutto la formazione di sequenze isotattoidi e/o sindiotattiche. Inoltre, anche nel caso di specie attive del tipo di Fig. 2.12-a, è possibile immaginare la possibilità di diverse combinazioni di leganti L1 ed L2; ciò è probabilmente alla base del fatto che, anche nel caso dei sistemi catalitici più performanti, il polimero prodotto non è mai uniforme dal punto di vista della stereoregolarità, della massa molecolare e – nel caso di copolimeri – della distribuzione dei comonomeri.

2.4 – Catalisi Ziegler-Natta metallocenica

2.4.1 – I catalizzatori

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente, nonostante il continuo perfezionamento, una caratteristica intrinseca - e per molti aspetti indesiderata - dei sistemi catalitici Ziegler-Natta eterogenei è la presenza di svariati tipi di specie attive, che portano alla formazione di frazioni polimeriche di diversa stereoregolarità e/o massa molecolare media.^{19c,39}

Per questo motivo, si è sempre mantenuta viva la ricerca di catalizzatori ZN stereoselettivi omogenei, contenenti un solo tipo di specie attive, che consentissero di ottenere prodotti di polimerizzazione più uniformi.

Derivati titanocenici in combinazione con Al-alcili sono stati studiati fin dagli albori della catalisi Ziegler-Natta come alternative a TiCl_3 chimicamente meglio definite ed operanti in fase omogenea. I primi catalizzatori metallocenici, tuttavia, del tipo $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, hanno un'attività modesta nella omopolimerizzazione dell'etene, e con il propene si limitano a dare oligomeri atattici in tracce⁴⁰. Risultati similmente deludenti furono ottenuti da Breslow con gli omologhi complessi di Zr.⁴¹ Nel 1973, tuttavia, Reichert e Meyer⁴² scoprirono casualmente che piccoli ammontari di acqua aggiunti al sistema $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ comportano un forte aumento di produttività nella polimerizzazione dell'etene. Un analogo effetto venne documentato due anni dopo da Breslow per $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2/\text{AlR}_3$.⁴³ La reale svolta si ebbe sul finire degli anni '70, quando Sinn e Kaminsky⁴⁴ dimostrarono che l'aggiunta controllata in quantità stechiometrica di H_2O ad AlMe_3 porta alla formazione di un allumossano oligomero di formula indicativa $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n-$, che è un co-catalizzatore estremamente efficace per Cp_2ZrCl_2 . Come vedremo meglio in un paragrafo successivo, la reale struttura del metilallumossano (MAO) è estremamente complessa, e tuttora oggetto di dibattito; quello che è certo, peraltro, è che combinazioni di Cp_2ZrCl_2 e MAO in forte eccesso ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] > 10^3$) danno luogo a catalizzatori eccezionalmente attivi nell'omopolimerizzazione dell'etene. La produttività è invece di gran lunga inferiore verso il propene e le altre 1-olefine, i cui polimeri sono pure di bassa massa molecolare media e sostanzialmente atattici.

Sebbene molto interessanti, questi risultati *per se* non sono tali da prefigurare immediate applicazioni. Tuttavia, la possibilità di variare in modo controllato l'intorno di coordinazione del centro metallico di transizione attraverso modifiche dei leganti ancillari rende possibile lo sviluppo di nuovi catalizzatori con prestazioni diverse.

La struttura generale di un metallocene della Colonna 4 (che spiega immediatamente l'uso della definizione "*bent metallocene*") è mostrata in Figura 2.13;

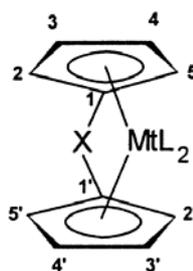


Figura 2.13 - Rappresentazione schematica di un precursore bis(ciclopentadienilico): sono numerate le posizioni suscettibili di sostituzione.

con i due ciclopentadienili in interazione h^5 e due ulteriori leganti anionici h^1 , la specie è neutra a 16 e^- , con il centro metallico in coordinazione (pseudo-)tetraedrica. I due anelli possono essere sostituiti, ad esempio con gruppi alchilici o arilici in una o più posizioni, o con uno o più cicli fusi (es., indenile, tetraidroindenile, fluorenile); almeno in linea di principio, le possibili diverse combinazioni sono praticamente innumerevoli. E' importante osservare che, in assenza di un legame covalente tra i due ciclopentadienili queste molecole sono flussionali, e che gli anelli aromatici ruotano intorno al legame di coordinazione anche quando sono sostituiti; la presenza di sostituenti particolarmente ingombranti, al più, rallenta la rotazione, ma non la sopprime completamente. Ciò implica che, laddove si voglia rendere chirale il centro metallico di transizione, a fini di un'eventuale induzione asimmetrica in reazioni con molecole prochirali, è necessario inibire la flussionalità, ad esempio introducendo un legame covalente fra i due leganti aromatici (indicato in Figura 2.13 con X).

I primi esempi di complessi metallocenici stereorigidi "pontati" (*ansa-*

metalloeni) si devono a Brintzinger e collaboratori⁴⁵, i quali legarono due gruppi indenili o tetraidroindenilici sul C-1 con un ponte etilenico $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o dimetilsililico $-\text{SiMe}_2-$. A partire dai primi anni '80, la sintesi di *ansa*-metalloeni per applicazioni catalitiche è cresciuta e si è diversificata in modo esponenziale. E' utile classificare le strutture ottenibili in base alla loro simmetria, come mostrato in Figura 2.14.⁴⁶

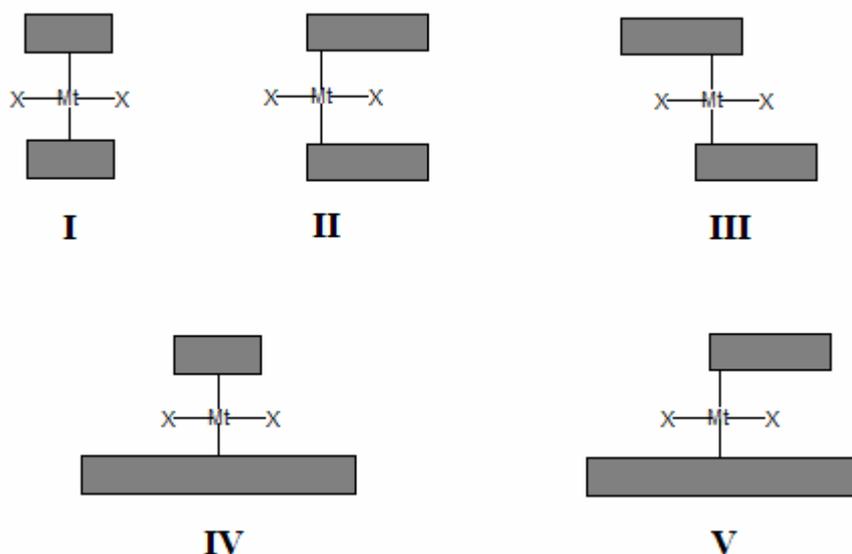


Figura 2.14 Rappresentazione schematica delle cinque classi di simmetria dei catalizzatori metallocenici secondo Farina

Nei metalloceni di classe I e II, i due leganti h^5 (rappresentati con rettangoli ombreggiati) sono uguali e correlati da un piano di simmetria orizzontale, il che rende non-chirotopici i due siti di coordinazione che nel precursore ospitano i leganti h^1 ; nel primo caso, questi sono identici (simmetria C_{2v}), nel secondo sono differenti (simmetria *meso*- C_s). Nelle rimanenti tre classi, i due siti in questione sono chirotopici: nel caso della classe III, in cui pure i due leganti h^5 sono uguali, essi sono correlati da un asse di rotazione binario (simmetria C_2), e sono quindi omotopici; nel caso della classe IV, la relazione è a mezzo di un piano di riflessione verticale (simmetria C_s), il che li rende enantiotopici. La classe V, infine, non presenta elementi di simmetria (C_1), ed i due siti sono diastereotopici.

Ciascuna classe ha una casistica imponente. A titolo di esempio,

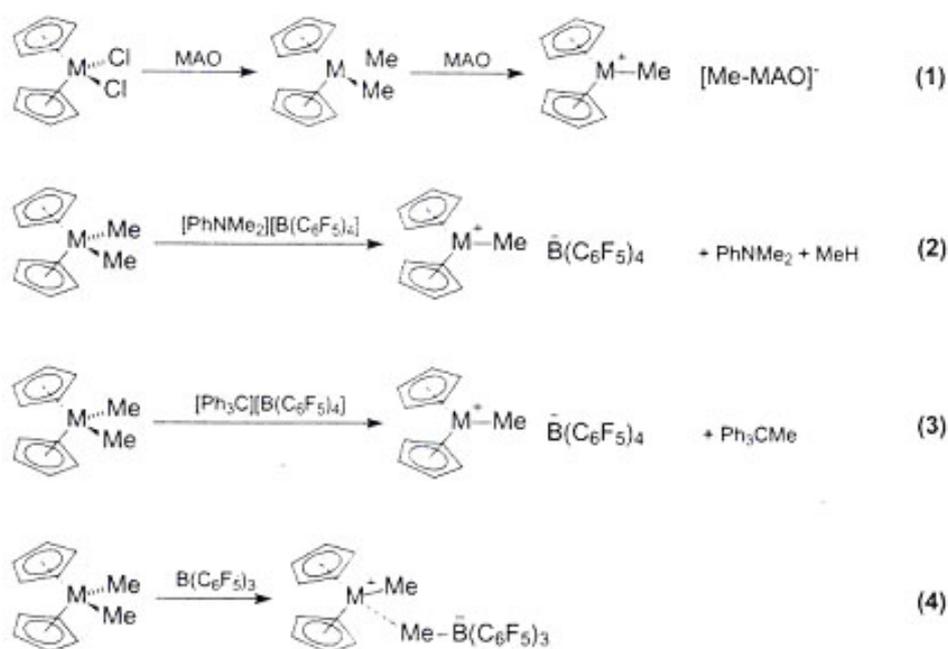
complessi C_2 -simmetrici di classe III possono avere due leganti h^5 -ciclopentadienilici, o indenilici, oppure tetraidroindenilici, variamente sostituiti in una o più posizioni, e con ponti diversi per natura e/o posizione di innesto. L'utilità della classificazione, però, deriva dal fatto che, quando si considerano le prestazioni di questi complessi nell'applicazione alla catalisi di polimerizzazione di 1-alcheni, è possibile enunciare alcune correlazioni generali fra classe di simmetria e stereoselettività. In particolare, catalizzatori metallocenici derivati da precursori di classe I o II danno polimeri atattici (a meno di un controllo sterico dovuto alla chiralità della catena polimerica crescente); catalizzatori di classe III possono dare polimeri isotattici; catalizzatori di classe IV, polimeri sindiotattici. Meno prevedibile a priori, infine, è il comportamento di catalizzatori derivati da precursori di classe V: sono riportati infatti casi di propagazione di catena (prevalentemente) isotattica, emi-isotattica o sostanzialmente atattica.

2.4.2 – Attivazione di precursori metallocenici⁴⁷

E' ben dimostrato che le specie attive metalloceniche della Colonna 4 sono complessi cationici a 14 e^- di formula $[Cp_2MP]^+$ (P = catena polimerica crescente). La reazione di attivazione di un precursore di formula Cp_2MX_2 (dove X di solito è un alogenuro, ma può anche essere un gruppo alchilico o arilico) richiede quindi la rimozione di uno dei due leganti X, per creare la lacuna di coordinazione necessaria per l'interazione π con il monomero, oltre che la sostituzione dell'altro legante monodentato con un gruppo alchilico o arilico (laddove questo non sia già tale).

Come abbiamo già avuto modo di osservare, sebbene le funzioni appena descritte possano essere svolte, almeno limitatamente alla polimerizzazione dell'etene, anche dai classici co-catalizzatori Al-alchilici impiegati in catalisi Ziegler-Natta eterogenea, in quella metallocenica l'attività catalitica raggiunge livelli realmente interessanti soltanto laddove si usino co-catalizzatori specifici, il primo dei quali storicamente è stato il metilalumossano (MAO). La struttura del MAO consiste di oligomeri di composizione approssimata $[Al(Me)O]$, i cui dettagli sono ancora lunghi

dall'essere stati compresi. Da dati di indagini crioscopiche, GPC e NMR sappiamo che il MAO è in realtà una miscela di composti diversi, che includono specie oligomeriche in equilibrio dinamico con AlMe_3 (TMA) residuo; sembra accertata la predominanza di strutture “a gabbia”, con parte degli atomi di Al in esa-coordinazione, rispetto a strutture lineari o cicliche. La chiave per comprendere l'origine della prestazione superiore del MAO rispetto a specie Al-alchiliche mononucleari è che l'anione che si forma all'atto dell'attivazione del metallocene precursore ha una carica negativa fortemente delocalizzata; questo fa sì che la coppia ionica fra detto anione ed il catione metallocenico (Schema 2.3) sia meno “stretta” di quella fra lo stesso catione ed un anione mononucleare del tipo $[\text{AlR}_2\text{X}_2]^-$. Tenendo conto che il mezzo in cui si opera la polimerizzazione è un solvente idrocarburico aromatico o alifatico a bassissima costante dielettrica, questa differenza ha un'importanza cruciale; una coppia ionica “stretta”, infatti, rende molto difficile l'accesso del monomero al centro metallico, che diventa l'evento cineticamente limitante.



Schema 2.3

Una volta compreso quanto sopra, è stato possibile mettere a punto attivatori di precursori metallocenici diversi dal MAO. Particolarmente efficaci

si sono rivelati sali contenenti l'anione "poco coordinante" $[B(C_6F_5)_4]^-$, quali $[HMe_2N][B(C_6F_5)_4]$ e $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (Schema 2.3-2 e 2.3-3). Risultati discreti sono ottenibili anche con il borano $B(C_6F_5)_3$, che tuttavia forma un anione più interagente in quanto in grado di dar luogo a specie dinucleari a ponte M-(μ -Me)-B (Schema 2.3-4).⁴⁸

Sia il MAO che i composti di B presentano vantaggi e svantaggi dal punto di vista applicativo.

Borani e borati sono economicamente molto vantaggiosi, potendo essere impiegati in quantità stechiometriche (o di poco superiori) rispetto al precursore metallocenico, ma richiedono che quest'ultimo contenga già un legame σ M-C pre-formato, ed inoltre non proteggono il sistema dalle impurezze. Per ovviare a questi inconvenienti, si può aggiungere come "terzo componente" un Al-alchile stericamente ingombrato, di solito $Al(iso-Bu)_3$; oltre che agire da "scavenger", questo Al-alchile in molti casi può anche alchilare metalloceni-dicloruri.^{48f,49} Va detto però che, nonostante l'ingombro sterico, $Al(iso-Bu)_3$ è un forte acido di Lewis ed un agente riducente, e talvolta la sua reattività è incompatibile con l'integrità della specie attiva.

Il MAO ha il grande vantaggio di essere un agente alchilante, e dunque di poter essere impiegato per attivare metallocenici-dicloruri (che sono precursori molto convenienti per la loro stabilità), oltre che dialchili o diarili. Inoltre, il MAO – come tutti gli Al-alchili – svolge anche una essenziale funzione di "scavenger" del sistema.

D'altro canto il MAO ha due punti deboli: i) per ottenere ottime prestazioni, è necessario che sia usato in largo eccesso rispetto al metallo di transizione (non esiste ancora una spiegazione convincente di ciò); ii) le soluzioni di MAO contengono sempre TMA "libero" in equilibrio con la parte oligomerica. Il TMA è un agente riducente; con i complessi dei metalli di transizione, forma facilmente specie dinucleari con un metile a ponte che sono ritenute cataliticamente inattive e promuove il trasferimento della catena al punto che con alcuni catalizzatori si ottengono oligomeri piuttosto che polimeri.

La strategia più usata per rimuovere il TMA "libero" dalle soluzioni di MAO è portarle a secco fino a "MAO solido". Questa procedura è tediosa e pericolosa, poiché in alcuni casi il distillato è una soluzione idrocarburica di

TMA. Inoltre il “MAO solido” è poco solubile nei normali mezzi di polimerizzazione e una volta in soluzione può rigenerare TMA.

Più recentemente, è stato trovato che sintetizzare MAO da mezzi non idrolitici può portare a soluzioni di MAO che contengono meno TMA “libero”.

In questa tesi di dottorato, è stato utilizzato un terzo metodo, semplice ed efficace, messo a punto nello stesso laboratorio in cui la tesi è stata svolta. Esso consiste nell’aggiunta al MAO di uno specifico ammontare di un fenolo stericamente ingombrato come il 2,6-di-^tbutilfenolo. Tale fenolo reagisce selettivamente con il TMA “libero” formando Al-metossi-fenossidi a loro volta troppo ingombrati per interagire con le specie metalloceniche.⁵⁰

2.4.3 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione meccanicistica

Se si eccettuano casi sporadici di debole induzione asimmetrica ad opera della catena polimerica crescente, documentati peraltro soltanto a temperature di gran lunga inferiori a quella ambiente, i metalloceni (sia pontati che non) di classe I e II a siti attivi non chirotopici promuovono la polimerizzazione di 1-alcheni a polimeri atattici. Poli(1-alcheni) stereoregolari semicristallini sono appannaggio di catalizzatori metallocenici delle classi III-V a siti attivi chirotopici.

L’origine dello stereocontrollo per tali catalizzatori è oggi ben compresa, e sorprendentemente simile a quella per i catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei, come è stato conclusivamente dimostrato in lavori seminali da Corradini e collaboratori.⁵¹

La Figura 2.15-b mostra un modello di specie attiva per un complesso di tipo bis-indenilico in configurazione (R,R); com’è ben noto, questi complessi sono generalmente ottenuti dalla sintesi ed utilizzati come miscele raceme (*rac*) di specie enantiomorfe (RR) e (SS). Laddove fra i prodotti sia presente la configurazione *meso* (R,S), di classe II, simmetria C_s e con siti attivi non chirotopici, anche in tracce, questa deve essere separata e rimossa in quanto non enantioselettiva.

Come la figura indica chiaramente, una catena polimerica crescente in uno dei due siti di coordinazione equivalenti è costretta da interazioni steriche

fra atomi non legati ad orientare il suo primo legame C-C in modo tale da allontanarsi dal ciclo a 6 del più vicino legante indenilico (che, in quest'ottica, svolge una funzione strettamente analoga a quella di un atomo di Cl superficiale nel caso di una specie attiva Ziegler-Natta eterogenea; Figura 2.15-a).

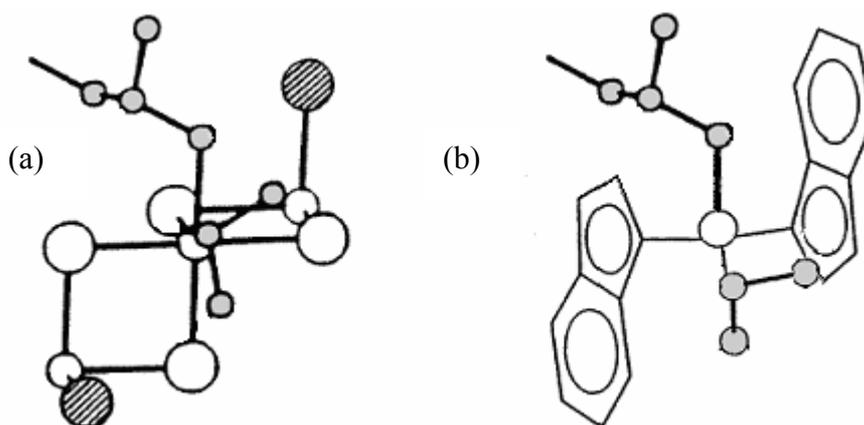


Figura 2.15 - Modello dei siti attivi proposti per i catalizzatori isospecifici eterogenei (a) ed omogenei (b), che implicano lo stesso meccanismo di enantioselettività (orientazione della catena crescente). Per maggior chiarezza, gli atomi di idrogeno degli indenili sono omessi e gli atomi del monomero coordinato e della catena crescente sono in grigio.

Di conseguenza, nell'inserzione 1,2 di un 1-alcene prochirale (es., propene) è favorita l'enantiofaccia che porta il sostituito metilico in *anti* rispetto al suddetto legame C-C (per la configurazione del metallocene prescelta, questa è l'enantiofaccia *re*). Al termine del processo, il principio del minimo spostamento dei nuclei suggerisce che la catena si ritrovi al sito di coordinazione precedentemente occupato dal monomero (meccanismo di inserzione migratoria); la simmetria C_2 assicura peraltro che, a qualunque sito abbia luogo, l'inserzione avviene con la medesima scelta preferenziale di enantiofaccia, e che di conseguenza la propagazione di catena è di tipo isotattico.

Sebbene l'entità dell'induzione asimmetrica sia criticamente dipendente dallo specifico intorno di coordinazione del centro metallico, e quindi dalla natura del legante ancillare utilizzato, il meccanismo di stereocontrollo appena descritto è del tutto generale per gli *ansa*-metalloceni di classe III.

Il primo esempio di catalizzatore di classe IV in grado di promuovere la polimerizzazione altamente sindiotattica del propene, derivato da un precursore di formula $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ($\text{Flu} = h^5\text{-(9-fluorenil)}$) per attivazione con MAO, è stato riportato da Ewen, Razavi e coll. nel 1988-9. Successivamente, è stato implementato l'omologo con ponte $\text{Ph}_2\text{C-}$ ($\text{Ph} = \text{Fenil}$), più stabile ed in grado di dare un polimero di massa molecolare media più elevata.⁵²

Qualitativamente, il meccanismo di orientamento della catena crescente ed il principio del minimo spostamento dei nuclei spiegano in modo immediato la stereoselettività in senso sindiotattico dei metalloceni di classe IV a simmetria C_s e siti attivi enantiotopici. In particolare, osservando la Figura 2.16, è facile convincersi che a ciascuno dei due siti attivi di un *ansa*-zirconocene con un legante ciclopentadienilico ed uno fluorenilico, le interazioni fra l'intorno legante ancillare e la catena crescente, e fra quest'ultima ed il monomero entrante, sono praticamente identiche a quelle prima descritte per complessi bis-indenilici.

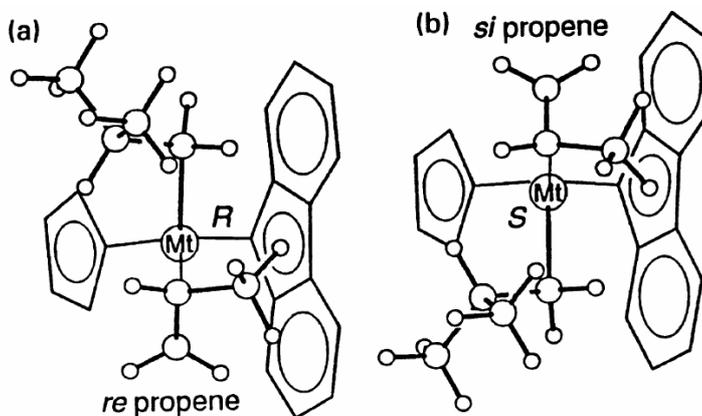


Figura 2.16 Modelli di $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{Mt}(\textit{iso}\text{-butil})^+$ con una molecola di propene coordinata h^2 . L'arrangiamento del primo legame C-C del gruppo *iso*-butile (che simula una catena polimerica crescente) e del monomero sono tali da minimizzare le interazioni di non-legame allo step di inserzione primaria. Secondo il meccanismo di polimerizzazione per migrazione di catena, le situazioni (a) e (b) si alternano regolarmente durante la propagazione di catena, il che spiega la sindiotassia del polimero ottenuto.

Una caratteristica ben nota di questi catalizzatori è la forte dipendenza della stereoselettività, oltre che dalla temperatura, anche dalla concentrazione di monomero.^{29,46,49,52-54}

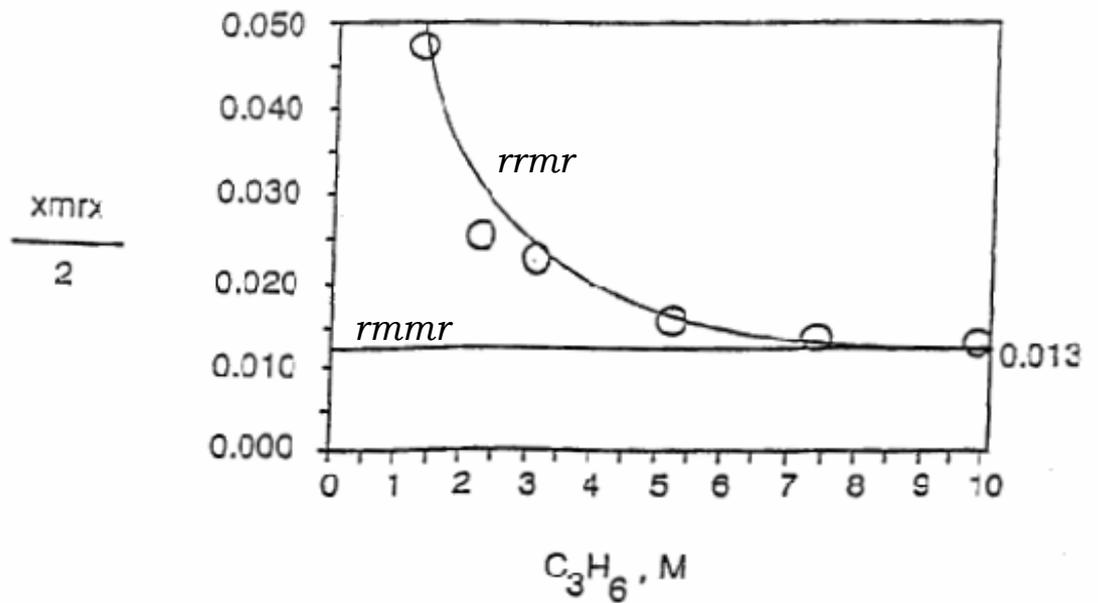
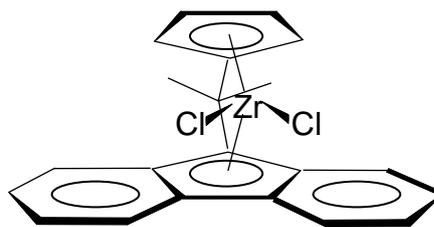
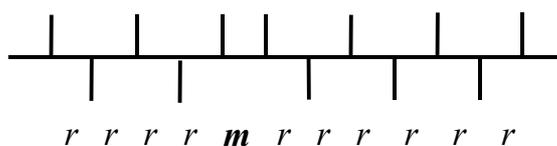


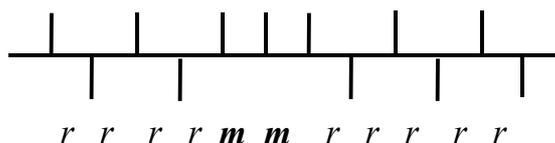
Figura 2.17 – Frazione ^{13}C NMR di pentadi *rrmr* ed *rmmr* in campioni di polipropilene sindiotattico ottenuti in presenza del sistema catalitico $(Me)_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ in n-pentano a $65^\circ C$.⁵⁴



Schema 2.4



(a)

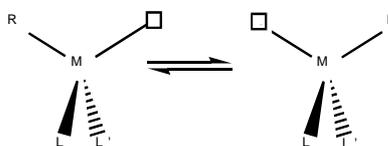


(b)

Schema 2.4 – Principali tipi di stereoerrori riscontrabili in un campione di polipropilene sindiotattico da metallocene C_s -simmetrico.

A titolo di esempio, la Figura 2.17 mostra dati sperimentali (dal rif.54) per il sistema $(Me)_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ (Schema 2.4), che mostrano come la stereoregolarità del polipropilene prodotto ad una data temperatura diminuisca al diminuire di $[C_3H_6]$. La caratterizzazione microstrutturale ^{13}C NMR dei polimeri ha consentito di stabilire che ciò è il risultato di un aumento della frazione di errori sterici di tipo ...*rrrmrrr*... (Schema 2.4 - a), mentre quella di errori di tipo ...*rrrmmrrr*... (Schema 2.4 - b) rimane pressoché invariata. Anche questa osservazione trova una spiegazione plausibile nel meccanismo d'inserzione "con migrazione di catena" precedentemente descritto.^{29,46,49,52-54} Infatti, è del tutto ragionevole supporre che gli stereodifetti (b) vadano ascritti ad errori di enantioselettività (inserzioni del monomero con l'enantiofaccia meno reattiva, la cui abbondanza relativa è ovviamente indipendente dalla concentrazione di monomero), e che quelli di tipo (a), invece, si formino a seguito di un occasionale ritorno della catena polimerica crescente al sito di coordinazione di provenienza prima che possa avvenire l'inserzione successiva (Schema 2.5). Tale riarrangiamento intramolecolare, la cui probabilità condizionale aumenta al diminuire di quella d'inserzione (dunque al decrescere della concentrazione di monomero), è stato descritto in letteratura

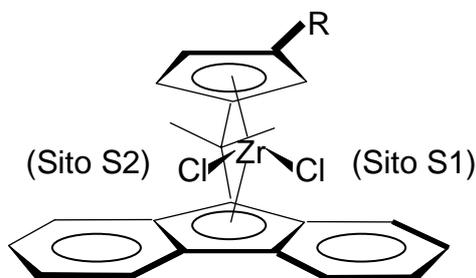
come “epimerizzazione del sito” oppure come “*back-skip*” della catena.^{29,46,49,51-53}



Schema 2.5 – Processo di epimerizzazione del sito.

La stereoregolarità dei polimeri del propene ottenuti con catalizzatori *ansa*-metallocenici di classe V (a simmetria C_1) dipende ancor più che per quelli di classe III e IV dalla specifica natura del legante ancillare, oltre che, spesso, dalla concentrazione di monomero.^{29,46,49,55,56}

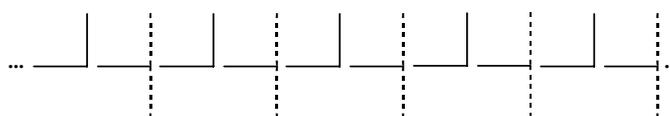
I casi meglio documentati riguardano complessi del tipo $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-R-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (Schema 2.6), la cui stereoselettività è drammaticamente influenzata dalla natura e dalle dimensioni del sostituente R.^{29,46,49,55}



Schema 2.6 – Catalizzatore metallocenico C_1 -simmetrico del tipo $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-R-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$.

Quando R è piccolo (es., Metil (Me) o *iso*-Propil (*i*Pr)), uno dei due siti attivi diastereotopici è poco o punto enantioselettivo. Ciò è provato dal fatto che, in condizioni nelle quali il meccanismo di inserzione “con migrazione di catena” si realizza in modo quasi perfetto (i.e., a bassa temperatura ed alta

concentrazione di monomero), il polimero ottenuto è (tendenzialmente) emiisotattico, ovvero con unità monomeriche “dispari” (“pari”) nella stessa configurazione relativa, e con quelle “pari” (“dispari”) in configurazione casuale (Schema 2.7). Studi di meccanica molecolare⁵⁷ hanno confermato che una catena polimerica crescente coordinata al sito S1 (Schema 2.6) non è orientata chiralmente, in quanto l’ingombro sterico del legante fluorenilico nel quadrante inferiore e del sostituente Me o ⁱPr in quello superiore è molto simile; ne consegue che una molecola di propene che si inserisce al sito S2 non subisce induzione asimmetrica.



Schema 2.7 – Rappresentazione schematica, in proiezione di Fischer, di un segmento di catena polipropilenica emiisotattica.

Al crescere della temperatura ed al diminuire della concentrazione di monomero, però, la statistica configurazionale del polimero prodotto devia da quella emiisotattica in senso isotattico. Questa tendenza emerge chiaramente da dati sperimentali di letteratura⁵⁷ e del nostro stesso laboratorio (Figura 2.18).

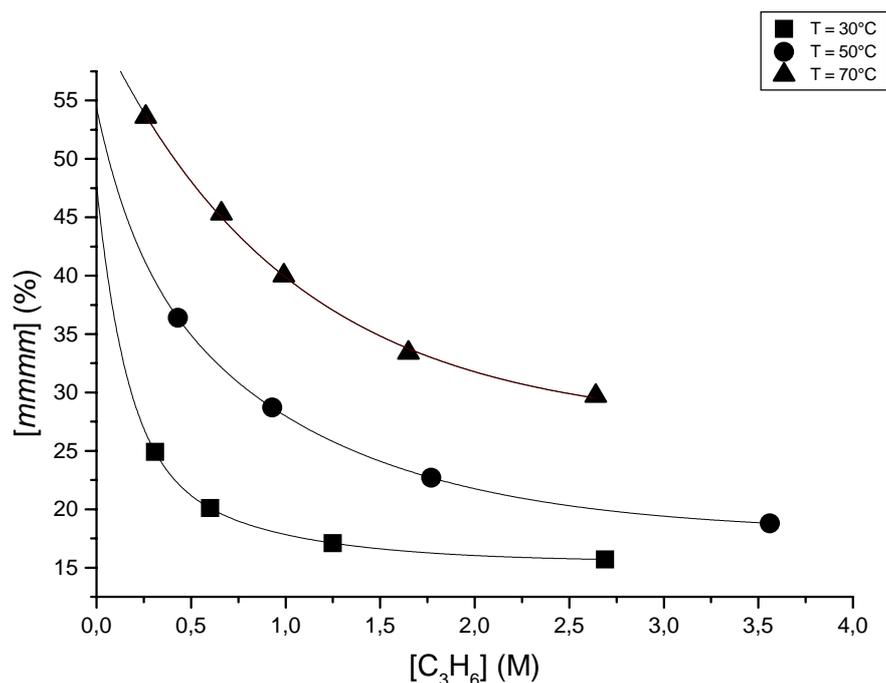


Figura 2.18 – Frazione ^{13}C NMR di pentade *mmmm* in campioni di polipropilene ottenuti in presenza del sistema catalitico $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-}^i\text{Pr-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ a tre diverse temperature.

L'effetto della concentrazione di monomero è indubitabilmente riconducibile al processo collaterale di “*back-skip*” della catena polimerica crescente, anch'esso perturbato (rispetto al caso con $\text{R} = \text{H}$) dalla presenza di un sostituito sul ciclopentadienile. In particolare, calcoli di meccanica molecolare⁵⁷ hanno mostrato che, già quando $\text{R} = \text{Me}$, l'energia interna della specie catalitica con la catena coordinata al sito stericamente più aperto S2 (Schema 2.6) è leggermente inferiore a quella della stessa specie con la catena nel sito più ingombrato S1. Questo si traduce in una certa preferenza della catena a dare “*back-skip*” dal sito S1 al sito S2, piuttosto che nella direzione opposta, e quindi in una probabilità di inserzione del monomero al sito S1, altamente enantioselettivo,⁵⁷ corrispondentemente maggiore del 50%.

L'interpretazione meccanicistica dell'effetto della temperatura, invece, è più controversa. Appare probabile che, in analogia con quanto osservato per l'analogo catalizzatore di classe IV con $\text{R} = \text{H}$, la probabilità condizionale di

“*back-skip*” aumenti al crescere di T . Secondo Fink et al.,⁵⁸ tuttavia, ciò non sarebbe sufficiente a giustificare l’aumento di stereoselettività corrispondentemente osservato, almeno nel caso di metalloceni con sostituenti R conformazionalmente flessibili (es., R = ^tPr). Questi autori hanno quindi proposto che un aumento di temperatura comporti principalmente un maggior ingombro sterico al sito S1, da ricondurre all’aumentata libertà conformazionale di R, il che si tradurrebbe quindi in una (debole) orientazione chirale della catena polimerica crescente quando posizionata in tale sito, e in una conseguente (parziale) enantioselettività del sito S2 a favore della stessa enantiofaccia del propene preferita in S1.

Catalizzatori con sostituenti molto ingombranti (come, per esempio, R = *tert*-Butile (^tBu)), in cui la differenza di energia fra le due possibili situazioni di coordinazione della catena polimerica crescente prima descritte è ancora più rilevante, sono altamente isotattico-selettivi.^{29,46,49} Studi effettuati su questi catalizzatori nello stesso laboratorio in cui questa tesi è stata svolta, hanno permesso di concludere che lo stereocontrollo è primariamente dovuto alla preferenza della catena polimerica crescente a risiedere al sito attivo diastereotopico meno stericamente ingombrato, ed alla conseguente tendenza del monomero ad inserirsi all’altro sito, altamente enantioselettivo.

Riferimenti Bibliografici

- 1) Boor J. Ziegler-Natta catalyst and polymerizations. New York: Academic Press, 1979.
- 2) Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M. *Chim. Ind. (Milan)* **1960**, *44*, 173
- 3) Campioni di polipropilene diisotattici differiscono da quelli isotattici per la presenza di due atomi di C asimmetrici nell'unità monomerica. Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M. *Atti Accad. Lincei Rend. 25 (Ser. 8)* **1958**, 424.
- 4) Zambelli, A.; Giongo, M. G.; Natta, G. *Makromol. Chem.* **1968**, *112*, 183.
- 5) Miyazawa, T.; Ideguchi, J. *Polym. Sci., Part B*, **1963**, *1*, 389.
- 6) Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Pasquon, A.; Valvassori, A.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3343.
- 7) Natta, G.; Corradini, P.; Ganis, P.; Bassi, J. W.; Allegra, G. *Chim. Ind. (Milan)* **1962**, *44*, 532.
- 8) a) Natta, G. *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Sez. 2a* **1955**, *4*, 61. b) Natta, G.; Corradini, P. *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Sez. 2a* **1955**, *4*, 73.
- 9) a) Natta, G.; Corradini, P. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **1955**, *19*, 229. b) Natta, G.; Corradini, P. *J. Polym. Sci.*, **1955**, *20*, 251.
- 10) Mislow, K.; Siegel, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3319. b) Farina, M. *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 1.
- 11) Bovey, F. A. *High Resolution NMR of Macromolecules*; Academic Press: New York, 1972.
- 12) Corradini, P.; Paiaro, G.; Panunzi, A. *J. Polym. Sci., Part C*, **1967**, *16*, 2905.
- 13) Hanson, K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 2731.
- 14) Wolfsgruber, C.; Zannoni, G.; Rigamonti, E.; Zambelli, A.; *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 2765.
- 15) Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154 e riferimenti ivi citati.
- 16) a) Tsutsui, T.; Mizuno, A.; Kashiwa, N. *Polymer* **1989**, *30*, 428. b) Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 97.

- 17) a) Chien, J.C.W.; Razavi, A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 2369.
b) Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489. c) Naga, N.; Mizunuma, K. *Polymer* **1998**, *39*, 5059.
- 18) a) Tsutsui, T.; Kashiwa, N.; Mizuno, A. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 565. b) Kashiwa, N.; Kioka, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, *64*, 43.
c) Busico, V.; Cipullo, R.; Chadwick, J.C.; Modder, J.F.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7538.
- 19) a) Kissin, Y.V. Isospecific polymerization of olefins. New York: Springer, 1985. b) Moore, E.P. Polypropylene Handbook. Munich: Hanser, 1996. c) Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. Comprehensive Polymer Science, vol. 4. Oxford: Pergamon Press, 1988. d) Galli, P. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 959.
- 20) Ziegler, K. Belg. Pat. 533 362 (1953).
- 21) Italian Patent 535 712 (1954) Montecatini; Italian Patent 537 425 (1954) Montecatini.
- 22) Martuscelli, E.; Avella, M.; Segre, A.L.; Rossi, E.; Di Crusco, G.; Gali, P.; Simonazzi, T. *Polymer* **1985**, *26*, 259
- 23) a) Doi, Y. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 635. b) Busico V., Corradini P., De Martino L., Graziano F., Iadicco A. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 49.
- 24) a) Germ. Pat. 2 213 086 (1972) Solvay & CIE; b) US Pat. 3 769 233 (1973) Solvay & CIE.
- 25) a) Longi, P.; Giannini, U.; Cassata, A. Belg. Pat. 774 600 (1971) Montedison. b) Busico, V.; Corradini, P.; De Martino, L.; Proto, A.; Savino, V.; Albizzati, E. *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 1279. c) Busico, V.; Corradini, P.; De Martino, L.; Proto, A.; Albizzati, E. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 1115.
- 26) a) Belg. Pat. 785 332 (1972) Montedison. b) Belg. Pat. 785 334 (1972) Montedison.
- 27) Germ. Pat. 2 643 143 (1977) Montedison and Mitsui P.C.
- 28) Eur. Pat. 45 977 (1982) Montedison.
- 29) US Pat. 4 971 937 (1990) HIMONT Incorporated.
- 30) Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.
- 32) Rodriguez Van Loy

- 32) Cossee, P. The mechanism of Ziegler-Natta polymerization. II. Quantum chemical and crystal-chemical aspects. In: Ketley AD, editor. The stereochemistry of macromolecules, vol.1. New York: Marcel Dekker, 1967.
- 33) a) Corradini, P.; Guerra, G. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 239. b) Corradini, P.; Busico, V.; Cavallo, P.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Venditto, V. *J. Mol. Catal* **1992**, 74, 433 (e riferimenti ivi citati).
- 34) Longo, P.; Grassi, A.; Pellicchia, L.; Zambelli, A. *Macromolecules* **1987**, 20, 1015.
- 35) Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, 113, 601.
- 36) Barino, L.; Scordamaglia, R. *Macromol. Theory Simul.* **1998**, 7, 407.
- 37) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Chadwick, J.C.; Segre, A.L.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1999**, 32, 4173.
- 38) Boero, M.; Parrinello, M.; Terakura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2746.
- 39) Barbé, P. C.; Cecchin, G.; Noristi, L. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 81, 1.
- 40) a) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M. *Chim. Ind. (Paris)* **1957**, 39, 19. b) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975.
- 41) Breslow, D.S. US Pat. Appl. 537 039 (1955); b) Breslow, D.S.; Newburg, N.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.
- 42) Reichert, K.H.; Meyer, K.R. *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 163.
- 43) Long, W.P.; Breslow, D.S. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- 44) a) Andersen, A.; Cordes, H.G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.J. *Angew. Chem.* **1976**, 88, 689 e *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 630. b) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396 e *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 396.
- 45) Wild, F.R.W.P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H.H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- 46) Farina, M. *Makromol. Chem., Macromol Symp.* **1995**, 89, 489.
- 47) a) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143. b) Chen, E.Y.Y.; Marks, T.J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.

- 48) a) Yang, X.; Stern, C.L.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623. b) Yang, X.; Stern, C.L.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015. c) Bochmann, M.; Lancaster, S.J. *Organometallics* **1993**, *12*, 633. d) Chien, J.C.W.; Tsai, W.; Rausch, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570. e) Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 91. f) Eur. Pat. Appl. 513 380 1992, Idemitsu
- 49) Tsai, W.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 71.
- 50) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- 51) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402.
- 52) a) Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *J. Catal.* **1982**, *77*, 32. b) Corradini, P.; Barone, V.; Guerra, G. *Macromolecules* **1982**, *15*, 1242.
- 53) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; Atwood, J. L. In Soga, K.; Terano, M. Eds. *Catalyst design for taylor-made polyolefins*. Tokyo: Kodansha. 1994 (supplemento).
- 54) Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, A.; Ferrara, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6225.
- 55) Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Curtis, S.; Cheng, H.N. In *Catalytic Olefin Polymerization*; Keii, T., Soga K. Eds.; Kodansha: Tokyo, 1990; pp. 439-482.
- 56) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; Vereecke, D.; Den Dauw, K.; Atwood, J.L.; Thewald, U. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 345-367.
- 57) Rieger, B.; Jany, G.; Fawzi, R.; Steimann, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 647.
- 58) Guerra, G.; Cavallo, L.; Moscardi, G.; Vacatello, M.; Corradini, P.; *Macromolecules*, **1996**, *29*, 4834.
- 59) Kleinschmidt, R.; Reffke, M.; Fink, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 284.

Capitolo 3

Metodi ^{13}C NMR per l'analisi configurazionale di poli(1-alcheni)

3.1 - Caratterizzazione spettroscopica ^{13}C NMR “di routine”¹⁻⁴

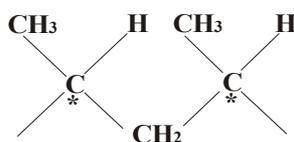
Com'è ben noto, un generico spettro ^{13}C NMR monodimensionale e totalmente disaccoppiato fornisce due informazioni fondamentali: spostamento chimico (chemical shift) e intensità delle risonanze.

Con riferimento specifico a spettri ^{13}C NMR di campioni di poli(1-alcheni), è importante osservare che il chemical shift a cui risuona un determinato nucleo di ^{13}C dipende non soltanto – com'è ovvio – dal tipo di nucleo considerato (carbonio primario/metilico, secondario/metilenico, o terziario/metinico), ma anche dalla costituzione e dalla conformazione locale della catena. A sua volta, quest'ultima è influenzata dalla configurazione relativa degli atomi di C stereogenici. Ne consegue che dal chemical shift di una risonanza è possibile, almeno in linea di principio, trarre informazioni sulla regio- e stereochimica di un segmento più o meno lungo (*vide infra*) di catena centrato sul nucleo che la produce. L'insieme di queste relazioni strutturali locali costituisce la cosiddetta “microstruttura” del campione esaminato.

I poli(1-alcheni) ottenuti con la maggior parte dei catalizzatori ZN, sia eterogenei che omogenei, sono molto regioregolari, anche quando non

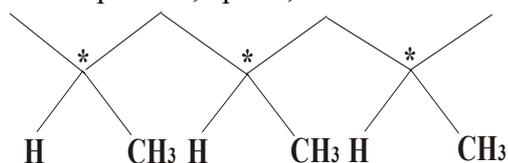
altamente stereoregolari. Per questi polimeri, quindi, è lecito identificare, almeno in prima approssimazione, il concetto di microstruttura con quello di “microtassia”, nel senso che la microstruttura è funzione unicamente delle relazioni configurazionali fra atomi di carbonio terziario contigui all’interno di segmenti di catena regioregolari. Queste considerazioni hanno carattere generale. Va detto, peraltro, che la stragrande maggioranza degli studi microstrutturali si riferiscono ai polimeri del propene, sia a motivo della grandissima rilevanza industriale, che per la fortunata circostanza che la risoluzione dello spettro ^{13}C NMR del polipropilene è di gran lunga superiore a quella di tutti gli altri poli(1-alcheni). Da qui in avanti, pertanto, ci riferiremo specificatamente al caso del polipropilene.

In un segmento di catena popipropilenica regioregolare, i carboni metilenici sono direttamente legati a due centri stereogenici (Schema 3.1), cosicché la sensibilità minima del chemical shift si riferisce ad una diade (coppia di unità monomeriche consecutive), per poi proseguire, in linea di principio, alla tetraide, esade, ecc...



Schema 3.1

Per i carboni metinico e metilico, invece, il livello più semplice di sensibilità si riferisce ad una triade, poiché in questo caso i centri stereogenici più prossimi al C considerato appartengono entrambi ad unità monomeriche diverse (prime-vicine) (Schema 3.2). Livelli di sensibilità (risoluzione) successivi vanno riferiti a pentadi, eptadi, e così via.



Schema 3.2

Il numero di stereosequenze possibili per un segmento di catena contenente n unità monomeriche è pari a 2^{n-1} .

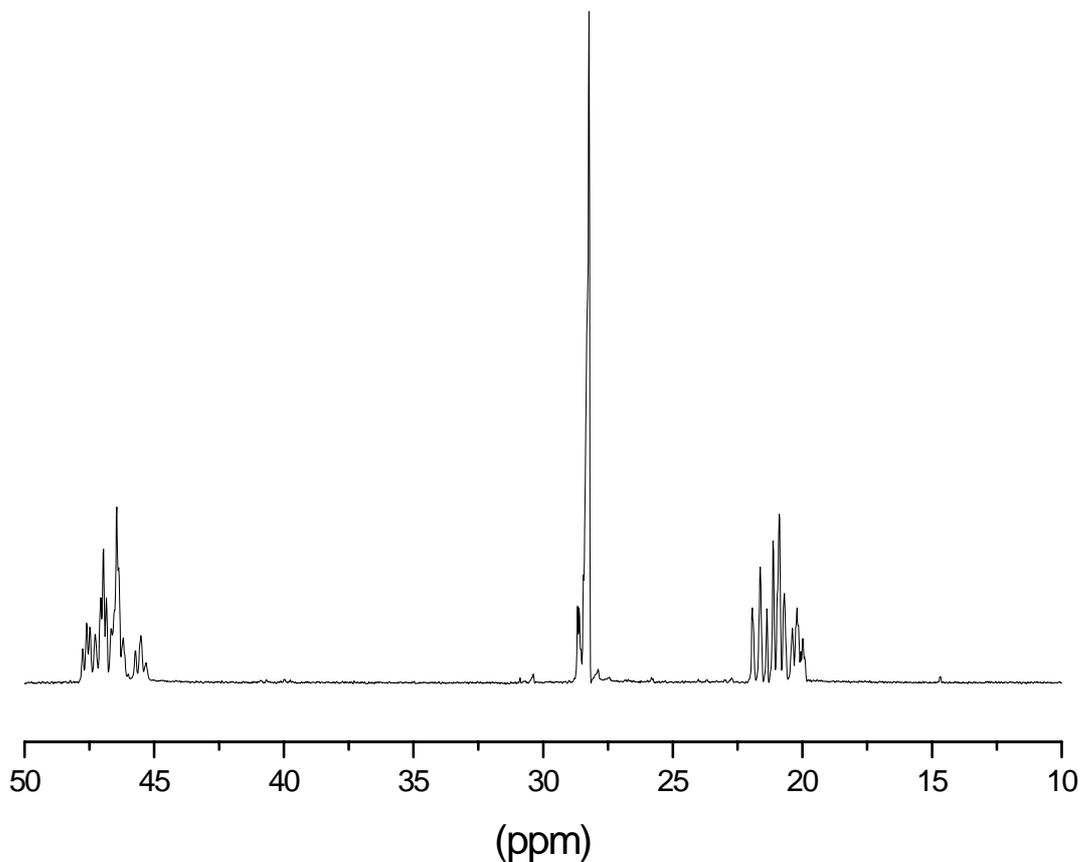


Figura 3.2 - Spettro ^{13}C NMR (a 50 MHz) di un campione di PP “quasi-atattico”.

In Figura 3.2 è riportato lo spettro ^{13}C NMR a 50 MHz di un campione di polipropilene altamente regioregolare, ma quasi del tutto privo di stereoregolarità (“quasi-atattico”); in esso si riconoscono tre risonanze complesse, corrispondenti (da basso ad alto campo) agli atomi di C metilenici, metinici e metilici.

In particolare, la risonanza del metile (vedi dettaglio in Figura 3.3) mostra nove componenti principali ben distinte, anche se parzialmente sovrapposte. Da un esame delle progressioni in Figura 3.1, è facile concludere che in questa regione la sensibilità del chemical shift è al livello delle pentadi steriche (10 magneticamente non equivalenti, due delle quali danno luogo a segnali sovrapposti).

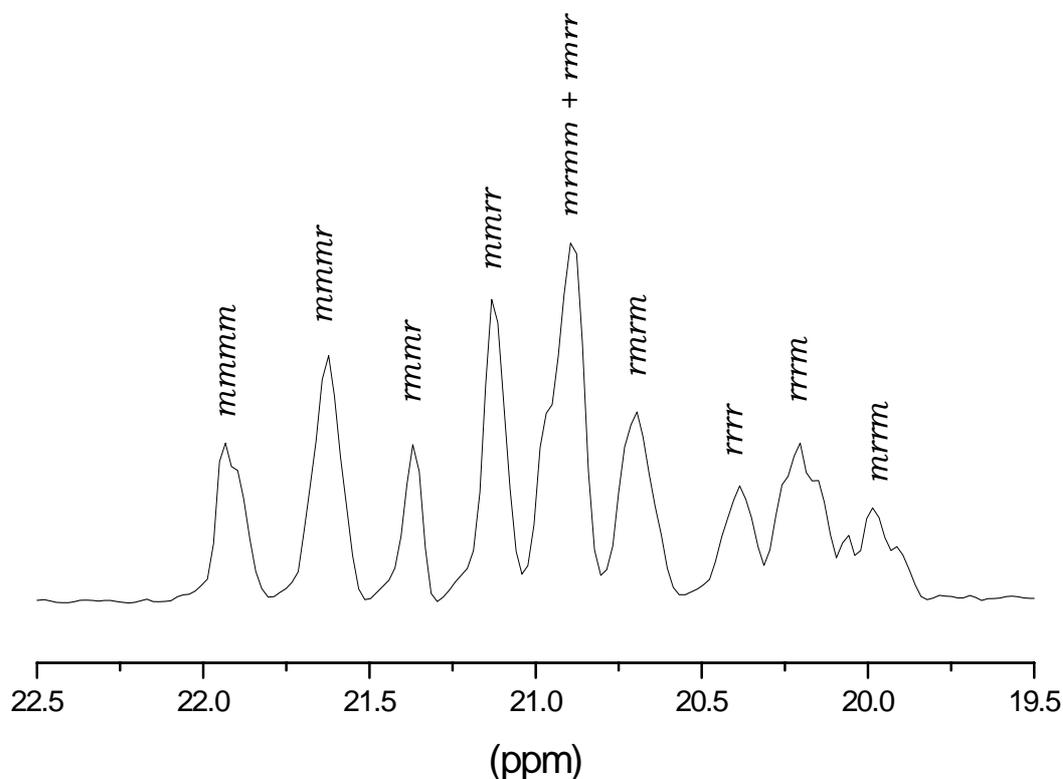


Figura 3.3 - Spettro ^{13}C NMR (a 50 MHz) espanso nella regione di risonanza del metile di un campione di PP “quasi-atattico”.

L’attribuzione delle risonanze alle singole pentadi, riportata nella stessa figura, è stata operata mediante caratterizzazione di composti modello di bassa massa molecolare e calcoli semiempirici di differenze di chemical shift basati su modelli ed assunzioni conformazionali (“effetto γ -gauche”).

Da analoghe considerazioni, si può dedurre che le risonanze dei metini e quelle dei metileni sono (parzialmente) risolte a livello di triadi e di tetradi/esadi, rispettivamente.

Lo spettro di un campione di polipropilene quasi perfettamente isotattico (Figura. 3.4) mostra invece, comprensibilmente, tre risonanze singole, attribuibili alla tetrate *mmm* per il carbonio metilenico, alla triade *mm* per il carbonio metinico, alla pentade *mmmm* per il carbonio metilico.

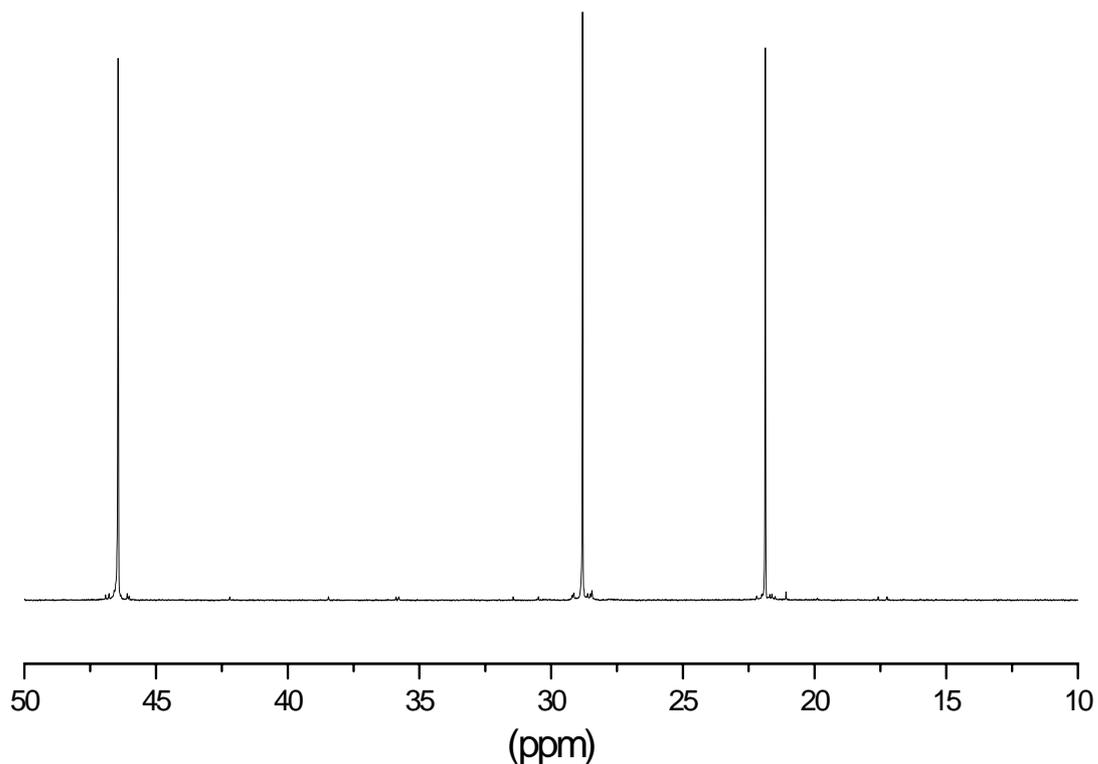


Figura 3.4 - Spettro ^{13}C NMR (a 50 MHz) di un campione di PP “isotattico”.

Un’osservazione importante è che gli spettri di Figg. 3.2-3.4 sono quantitativi, pur essendo stati raccolti senza soppressione dell’effetto nucleare Overhauser (NOE); l’entità di tale effetto, infatti, è pressoché uguale per tutti i nuclei di ^{13}C in catena.

Ad esempio, i tre singoletti nello spettro di Figura 3.4 sono in rapporto di integrali 1:1:1 (entro l’errore sperimentale). Pertanto, dall’integrazione delle risonanze è possibile risalire alla distribuzione normalizzata delle stereosequenze (naturalmente a condizione che l’intervallo fra due successivi impulsi di radiofrequenze sia sufficientemente più lungo dei tempi di rilassamento longitudinale, peraltro piuttosto brevi: < 1 s per C lontani dai gruppi terminali in presenza di O_2 atmosferico). In particolare, come si è visto, la risonanza del metile dà accesso alla distribuzione delle pentadi steriche.

L’aspetto più importante della caratterizzazione ^{13}C NMR di campioni di PP ai fini di questo lavoro di tesi è che essa consente di risalire ai meccanismi di controllo sterico della reazione di polimerizzazione. Dalla

distribuzione delle stereosequenze è infatti possibile, mediante l'impiego di opportuni metodi di analisi statistica, determinare l'origine dello stereocontrollo.

In pratica, la distribuzione sperimentale delle pentadi steriche ricavata dallo spettro ^{13}C NMR viene confrontata con quella calcolata sulla base di diversi possibili modelli statistici di propagazione di catena, identificando quello in miglior accordo.

Il ventaglio di modelli da sottoporre a valutazione dipende, com'è comprensibile, dal catalizzatore utilizzato. Nel caso di catalizzatori omogenei, si parte dall'ipotesi che sia presente un'unica specie attiva, il che limita le opzioni ai cosiddetti modelli "a sito singolo" ("*single-site*"). Questa definizione, per la verità, è tanto comune quanto infelice quando è applicata ad un processo di polimerizzazione del tipo ZN, perché ogni singolo centro metallico ha necessariamente *due* siti di coordinazione (uno per il monomero, un altro per la catena crescente), non necessariamente equivalenti ma ciascuno dei quali può fungere da sito attivo; sarebbe pertanto molto più corretto usare la definizione di modelli "a centro singolo" ("*single-center*"). Tuttavia, dal punto di vista puramente matematico, può essere lecito parlare di modello "a sito singolo" in due casi limite semplici ma estremamente rilevanti, che sono quelli di una propagazione sotto stereocontrollo del terminale di catena (modello "Chain-End" - CE),⁵ o sotto stereocontrollo diretto del centro metallico laddove questo abbia siti di coordinazione omotopici; nel secondo caso, con una certa forzatura si può estendere la definizione anche a sistemi catalitici costituiti da miscele raceme di centri enantiomorfi (modello "Enantiomorphic-Site(s)" - ES),⁶ a condizione che questi non siano in interconversione.

Qualitativamente, è facile comprendere la differenza fra i due modelli in termini microstrutturali nel caso di una propagazione (tendenzialmente) isotattica. Se lo stereocontrollo è esercitato dal terminale di catena ("induzione 1,3-*like*"), un occasionale errore nella scelta della configurazione dell'ultima unità monomerica inserita tende ovviamente ad essere perpetuato, e lo stereodifetto prevalente sarà quindi costituito una diade *r* isolata (...*mmmrmmm*...; Schema 3.3-a); se invece il controllo sterico è dovuto alla chiralità intrinseca del centro metallico, lo stesso errore tende a restare isolato,

$$P(m) = \sigma^2 + (1-\sigma)^2$$

$$P(r) = 2 \sigma(1-\sigma)$$

In modo agevole, possono essere calcolate le probabilità associate a stereosequenze più lunghe; quelle per le pentadi steriche spettroscopicamente distinguibili sono date in Tabella 3.1.

Si noti che la propagazione è perfettamente isotattica ($P(m)_n = 1$) per $\sigma = 1$ o $\sigma = 0$, mentre per piccoli spostamenti da $\sigma = 1$ o $\sigma = 0$ essa produce solo stereodifetti rr isolati, e nella distribuzione calcolata delle pentadi steriche saranno presenti, in aggiunta alla pentade $mmmm$ largamente predominante, le pentadi $mmmr$, $mmrr$ e $mrrm$, con intensità relative 2 : 2 : 1. La microtassia sperimentale di campioni di PP isotattico prodotti con catalizzatori *ansa*-metallocenici C_2 -simmetrici di Classe 3 è ben riprodotta da questo modello.^{4,7}

Tabella 3.1 – Probabilità stocastiche delle pentadi steriche in base al modello ES (v. testo).

$$\begin{aligned} (mmmm) &= \sigma^5 + (1-\sigma)^5 \\ (mmmr) &= 2 [\sigma^4 (1-\sigma) + (1-\sigma)^4] \\ (rmmr) &= \sigma^3 (1-\sigma)^2 + \sigma^2 (1-\sigma)^3 \\ (mmrr) &= \sigma^4 (1-\sigma) + (1-\sigma)^4 \\ (mrmm) &= 2 [\sigma^3 (1-\sigma)^2 + \sigma^2 (1-\sigma)^3] \\ (rmrr) &= 2 [\sigma^3 (1-\sigma)^2 + \sigma^2 (1-\sigma)^3] \\ (mrrm) &= 2 [\sigma^3 (1-\sigma)^2 + \sigma^2 (1-\sigma)^3] \\ (rrrr) &= \sigma^3 (1-\sigma)^2 + \sigma^2 (1-\sigma)^3 \\ (rrrm) &= 2 [\sigma^3 (1-\sigma)^2 + \sigma^2 (1-\sigma)^3] \\ (mrrm) &= \sigma^4 (1-\sigma) + \sigma(1-\sigma)^4 \end{aligned}$$

Nel caso in cui lo stereocontrollo sia invece ascrivibile al terminale di catena, il modello statistico più semplice è il citato “*Chain-End Model*” (CE),⁵ in base al quale la probabilità di formazione di una unità monomerica avente una certa configurazione è determinata unicamente dalla configurazione dell’unità precedentemente entrata in catena. Se indichiamo con $P(i|j)$ la probabilità che una unità di configurazione j succeda a una unità di configurazione i , avremo che, in questo caso, $P(R|S) = P(S|R) = P_r$ (probabilità di occorrenza di una diade r) e $P(R|R) = P(S|S) = P_m = (1-P_r)$ (probabilità di

occorrenza di una diade m). Si noti come, secondo tale modello, per $P_r \neq 0.5$ la distribuzione delle configurazioni segua una statistica Markoviana del primo ordine; quella delle diadi, invece, una statistica Bernoulliana.

Le equazioni che danno le probabilità delle pentadi steriche spettroscopicamente distinguibili in base a questo modello sono riportate in Tabella 3.2. Il modello è (tendenzialmente) sindiotattico-selettivo per $P_r > 0.5$; (tendenzialmente) isotattico-selettivo per $P_r < 0.5$. Sempre con riferimento alla catalisi metallocenica, esso descrive bene la microtassia di campioni di PP tendenzialmente isotattici ottenuti con taluni metalloceni di Classe I (a simmetria C_{2v}) a bassa temperatura.^{4,7}

Tabella 3.2 – Probabilità stocastiche delle pentadi steriche in base al modello CE (v. testo).

$$\begin{aligned}
 (mmmm) &= (1 - P_r)^4 \\
 (mmmr) &= 2 P_r (1 - P_r)^3 \\
 (rmmr) &= P_r^2 (1 - P_r)^2 \\
 (mmrr) &= 2 P_r^2 (1 - P_r)^2 \\
 (mrmm) &= 2 P_r (1 - P_r)^3 \\
 (rmrr) &= 2 P_r^3 (1 - P_r) \\
 (mrrm) &= 2 P_r^2 (1 - P_r)^2 \\
 (rrrr) &= P_r^4 \\
 (rrrm) &= 2 P_r^3 (1 - P_r) \\
 (mrrm) &= P_r^2 (1 - P_r)^2
 \end{aligned}$$

3.2 - Caratterizzazione spettroscopica ^{13}C NMR “ad alto campo”⁴

L'analisi configurazionale del PP a livello di pentadi, eseguita sulla base di spettri ^{13}C NMR “di routine”, ha dei limiti ben precisi. Essa è spesso sufficiente a riconoscere l'origine dello stereocontrollo in campioni di polipropilene ottenuti in presenza di catalizzatori con un singolo tipo di specie attiva. I risultati possono però essere ambigui quando tale specie è di bassa simmetria e/o di bassa stereoselettività, e sono addirittura del tutto inadeguati quando si affrontano sistemi catalitici a più specie attive, specie se alcune di esse sono in interconversione.

Recentemente è stato dimostrato, con un contributo importante del gruppo di ricerca presso il quale questa tesi di dottorato è stata svolta, che il ricorso a moderni spettrometri NMR ad alto campo (operanti a 150 o più MHz per il ^{13}C) permette di spostare molto in avanti questi limiti.^{4,8}

Nella Figura 3.5 sono messe a confronto le regioni di risonanza del metile di due spettri ^{13}C NMR di uno stesso campione di PP poco stereoregolare ottenuto con un sistema catalitico ZN eterogeneo: uno “di routine” (67,9 MHz; caso A), l'altro a 150 MHz (caso B). Dalla figura si evince facilmente che la risoluzione passa dal livello di pentadi nel caso A a quello di eptadi/nonadi nel caso B. Aumenti di risoluzione analoghi si conseguono anche nella regione di risonanza dei carboni metilenici (da tetradi/esadi a ottadi/decadi) e – in parte – metinici (eptadi nella regione della triade *mm*). Ciò consente di utilizzare in modo statisticamente significativo modelli di propagazione anche molto complessi a più parametri, necessari per riprodurre la distribuzione delle configurazioni in campioni di PP quali quelli prodotti con catalizzatori metallocenici C_1 -simmetrici di Classe 5, e in generale con sistemi ZN eterogenei.

Naturalmente, a monte di ciò è stato necessario procedere all'assegnazione completa degli spettri ^{13}C NMR a 150 MHz di polimeri del propene regioregolari di diversa tassia. A tal fine, si è fatto uso di quattro campioni di PP “modello” preparati con catalizzatori metallocenici appartenenti a quattro differenti classi di simmetria:

1. Campione PP-A: preparato con un metallocene di Classe I; prevalentemente isotattico per effetto di uno stereocontrollo del terminale di catena;

2. Campione PP-B: preparato con un *ansa*-metallocene di Classe III; prevalentemente isotattico per effetto di uno stereocontrollo diretto del centro metallico;

3. Campione PP-C: preparato con *ansa*-metallocene di Classe IV; prevalentemente sindiotattico;

4. Campione PP-D: preparato con un *ansa*-metallocene di Classe V - a struttura emiisotattica.

La regione di risonanza del metile degli spettri ^{13}C NMR a 150 MHz dei campioni, registrati a 70°C in soluzioni diluite di 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 , è mostrata in Figura 3.6. I valori di chemical shift e le attribuzioni delle circa 50 risonanze osservate sono elencati nelle Tabelle 3.3-3.6 (una tabella per ogni polimero modello per una più facile consultazione).

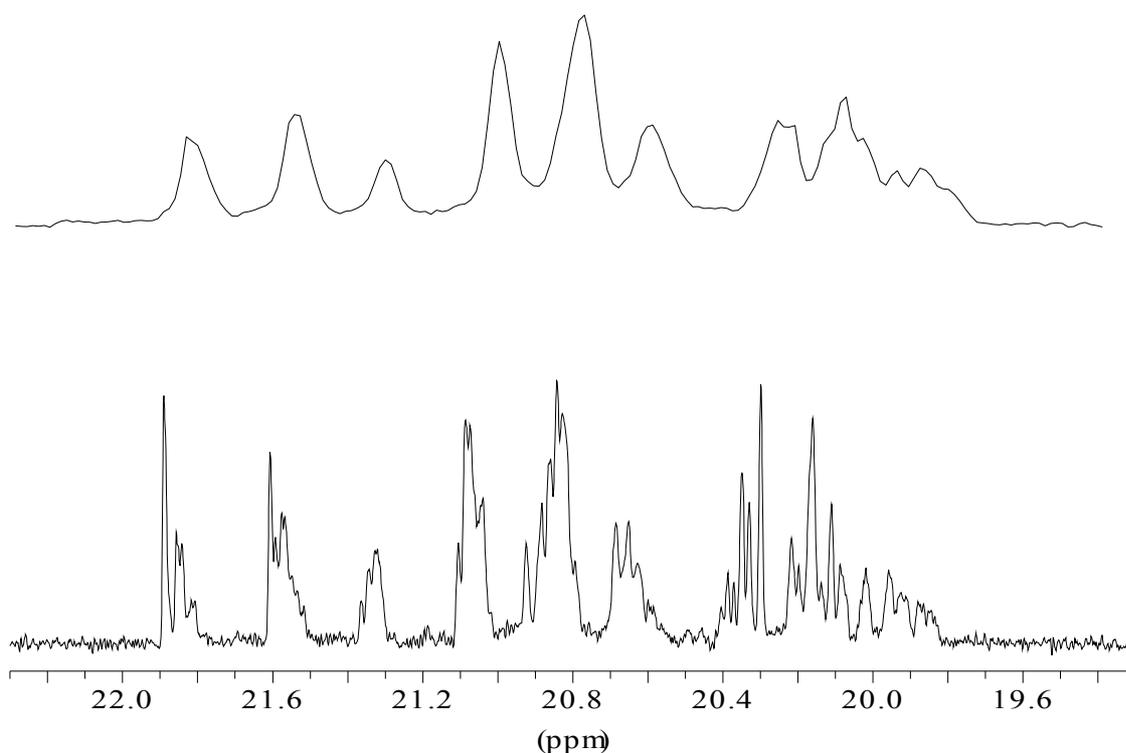


Figura 3.5 - Spettri ^{13}C NMR a 50 MHz (sopra) e 150 MHz (sotto), espansi nella regione di risonanza dei metili, di un campione di PP poco stereoregolare.

I picchi sono stati numerati progressivamente da basso ad alto campo, considerando l'insieme dei quattro spettri; come riferimento per la scala del chemical shift è stato utilizzato il solvente, calibrando la linea centrale del caratteristico tripletto del 1,2-tetracloroetano- d_2 a $\delta = 74.3$ ppm rispetto al tetrametilsilano (TMS). Per analoghe attribuzioni nelle regioni del metilene e del metino si rimanda al rif. 8c,d.

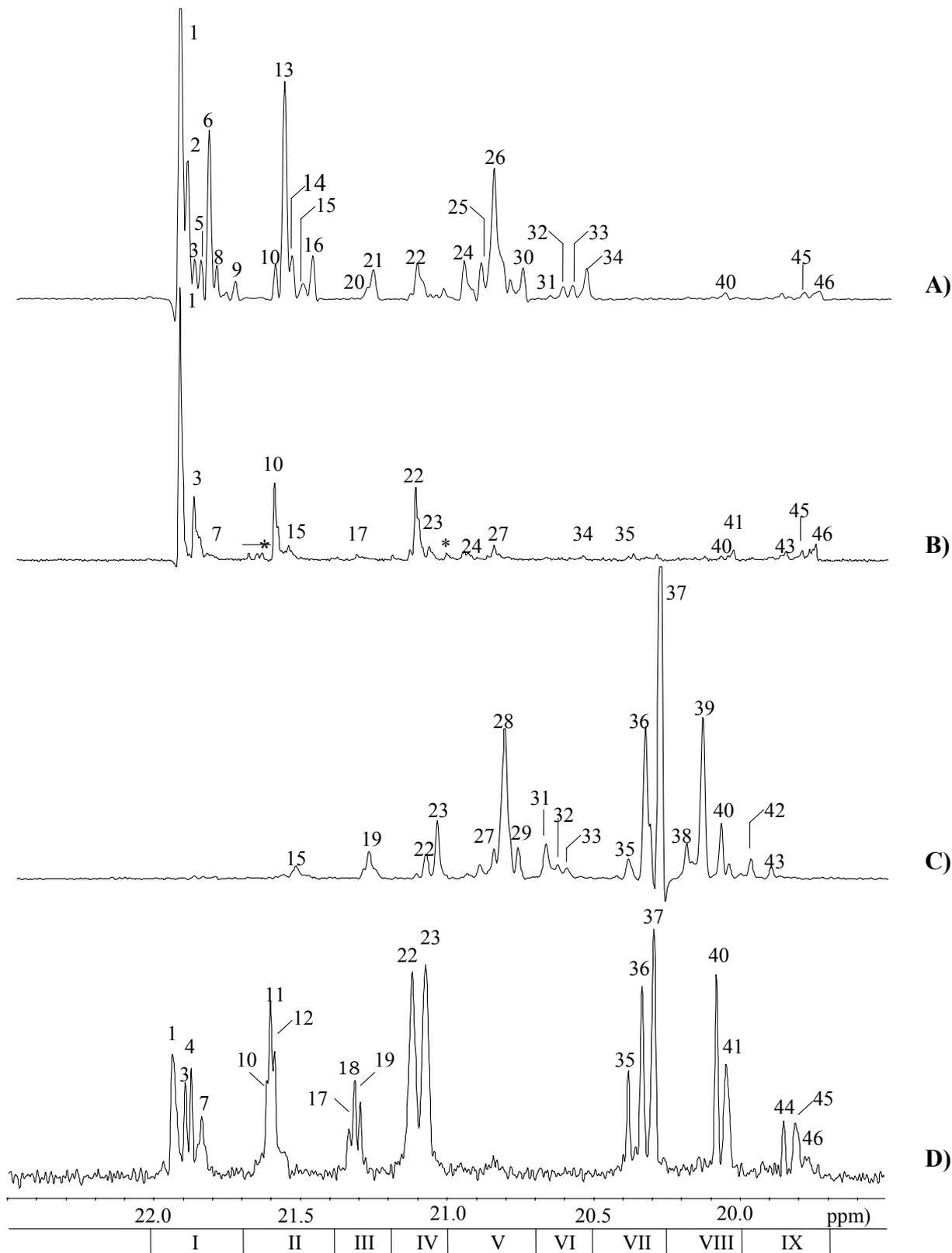


Figura 3.6 - Spettri ^{13}C NMR a 150 MHz, espansi nella regione di risonanza dei metili, dei quattro campioni “modello” PP-A, PP-B, PP-C, PP-D (v. testo). Per l’assegnazione delle risonanze, si vedano le Tabelle 2.3-2.6. Nello spettro del campione PP-B le risonanze derivanti da gruppi terminali e/o da concatenamenti regioirregolari sono marcate con asterischi (*).

Tabella 3.3 – Assegnazione delle risonanze metiliche per lo spettro ^{13}C NMR a 150 MHz del campione PP-A, e confronto fra la distribuzione di stereosequenze sperimentale e quella calcolata sulla base del modello statistico CE (v. testo).

<i>Intervallo / Picco n.</i>	δ , <i>ppm</i>	<i>Assegnazione</i>	<i>Frazione (sper.), %</i>	<i>Frazione (calc.), %</i>
I	22.0-21.7	<i>Mmmm</i>	40.0	40.8
1	21.94	<i>mmmmmmmm</i>		16.6
2	21.92	<i>Mmmmmmmrm</i>		5.3
3	21.89	<i>Mmmmmmr</i>		2.1
5	21.87	<i>Mmmmmmr</i>		1.3
6	21.84	<i>mmmmmmrmm + rmmmmmrmm</i>		5.3 1.3
8	21.82	<i>Rmmmmrm</i>		2.1
9	21.75	<i>Mrmmmr</i>	1.0	1.0
II	21.7-21.4	<i>Mmmr</i>	20.9	20.5
10	21.61	<i>Mmmmr</i>	1.8	2.1
13	21.58	<i>mmmmmr + mmmmmr</i>		2.1 8.4
14	21.56	<i>Rmmmr</i>		2.1
15	21.52	<i>rmmr + rrmmr + mrmmr</i>	1.8	0.8 0.5 0.5
16	21.49	<i>Mrmmr</i>	2.4	2.1
III	21.4-21.2	<i>Rmmr</i>	2.5	2.6
20	21.30	<i>Mrmmr</i>		0.8
21	21.28	<i>Mrmmr</i>		1.7
IV	21.2-21.0	<i>Mmr</i>	4.7	5.2
22	21.13	<i>Mmmr</i>	3.3	3.3
V	21.0-20.7	<i>mrm + rmr</i>	22.8	21.8
24	20.97	<i>Mmmr</i>	3.2	3.3
25	20.91	<i>Mmmr</i>	2.0	2.1
26	20.86	<i>mmmmr + rmmr</i>		8.4 2.1
30	20.77	<i>Mrmmr</i>	2.1	2.1
VI	20.7-20.5	<i>Rrm</i>	4.8	5.2
31	20.67	<i>Rrmr</i>	0.3	0.2
32	20.63	<i>Rrmr</i>	1.0	0.8
33	20.60	<i>Mrmr</i>	1.0	0.8
34	20.55	<i>Mrmr</i>	2.5	3.3
VII+VIII	20.5-20.0	<i>rrrr + rrrr</i>	1.7	1.5
40	20.07	<i>mrrr</i>	0.6	0.8
IX	20.0-19.7	<i>Mrr</i>	2.5	2.6
45	19.80	<i>Mmrr</i>	0.5	0.5
46	19.75	<i>Mmrr</i>	1.1	1.0

$$P(m)=1-P(r) \\ = 0.79_9$$

Tabella 3.4 – Assegnazione delle risonanze metiliche per lo spettro ^{13}C NMR a 150 MHz del campione PP-B, e confronto fra la distribuzione di stereosequenze sperimentale e quella calcolata sulla base del modello statistico ES (v. testo).

<i>Intervallo / Picco n.</i>	δ <i>ppm</i>	<i>Assegnazione</i>	<i>Frazione (sper.), %</i>	<i>Frazione (calc.), %</i>
I	22.0-21.7	<i>mmmm</i>	34.8	34.9
1	21.94	<i>mmmmmm</i>	23.3	22.9
3	21.89	<i>mmmmmr</i>		10.8
7	21.83	<i>rmmmmr</i>		1.3
II	21.7-21.4	<i>mmmr</i>	16.3	16.6
10	21.61	<i>mmmmrr</i>	11.2	10.7
15	21.56	<i>rmmmr</i>		2.5
III	21.4-21.2	<i>rmmr</i>	2.6	2.4
17	21.32	<i>mrrmmrrm</i>		0.8
IV	21.2-21.0	<i>mmrr</i>	16.3	16.6
22	21.13	<i>mmmrmm+</i> <i>mmmr*</i>	13.1	10.7 2.5
23	21.08	<i>rmmrrm*+</i> <i>rmmrrr</i>	3.2	2.5 0.7
V	21.0-20.7	<i>mmrm + rmr</i>	9.3	9.5
24	20.97	<i>mmmr</i>		2.5
27	20.83	<i>rrmrm</i>		2.5
VI	20.7-20.5	<i>Rrm</i>	3.5	4.7
34	20.55	<i>mrmm</i>		2.5
VII	20.5-20.25	<i>Rrr</i>	2.7	2.4
35	20.38	<i>mrrrm</i>	1.1	1.3
VIII	20.25-20.0	<i>Rrm</i>	5.2	4.7
40	20.08	<i>mrrrmmr</i>	0.4	0.4
41	20.04	<i>rrrrmmm +</i> <i>mrrrmmm</i>	2.1	0.4 1.6
IX	20.0-19.7	<i>Mrm</i>	9.3	8.3
43	19.84	<i>mmrrm</i>	3.1	2.5
45	19.79	<i>mmmrmmr</i>		1.6
46	19.76-19.75	<i>mmmrmm</i>	6.2	3.5

$\sigma = 0.81$

Tabella 3.5 – Assegnazione delle risonanze metiliche per lo spettro ^{13}C NMR a 150 MHz del campione PP-C, e confronto fra la distribuzione di stereosequenze sperimentale e quella calcolata sulla base del modello statistico CM- C_s (v. testo).

<i>Intervallo/ Picco n.</i>	δ <i>ppm</i>	Assegnazione	<i>Frazione (sper.), %</i>	<i>Frazione (calc.), %</i>
I	22.0-21.7	<i>Mmmm</i>	n.d. ^(c)	0.3
II	21.7-21.4	<i>Mmmr</i>	1.9	2.0
15	21.54	<i>rmmrr</i>		1.2
III	21.4-21.2	<i>Rmmr</i>	2.9	3.1
19	21.29	<i>rrmmrr</i>		2.0
IV	21.2-21.0	<i>Mmrr</i>	5.9	6.5
23	21.06	<i>rmmrrr</i>	4.1	3.9
V	21.0-20.7	<i>mrrm + rrrr</i>	20.2	20.5
27	20.86	<i>rrrrrrr</i>	1.9	1.8
28	20.83	<i>Rrrrrr</i>		12.0
29	20.78	<i>rmmrrrr</i>	2.0	1.8
VI	20.7-20.5	<i>Rrrm</i>	5.5	4.8
31	20.68	<i>rrrrrrr</i>	3.3	2.8
32	20.64	<i>rrrrrrm</i>		1.0
33	20.61	<i>mrrrrrr</i>		0.7
VII	20.5-20.25	<i>Rrrr</i>	40.3	40.1
35	20.40	<i>Mrrrrr</i>	1.4	1.6
36	20.34	<i>Mrrrrr</i>	12.0	12.9
37	20.29	<i>Rrrrrr</i>	26.9	25.6
VIII	20.25-20.0	<i>Rrrm</i>	20.0	20.2
38	20.20	<i>mrrrrr</i>	3.0	3.0
39	20.14	<i>Rrrrrr</i>	12.5	12.0
40	20.08	<i>mrrrrrr + rrrrrrrr + mrrrrrrr</i>	4.5	1.1 2.5 0.6
IX	20.0-19.7	<i>Mrrm</i>	3.2	2.6
42	19.98	<i>rmmrrr</i>	2.0	1.4
43	19.91	<i>mrrrrr</i>	1.0	1.0

$\sigma = 0.97_6$
 $P_{sk} = 0.18_3$

Tabella 3.6 – Assegnazione delle risonanze metiliche per lo spettro ^{13}C NMR a 150 MHz del campione PP-D, e confronto fra la distribuzione di stereosequenze sperimentale e quella calcolata sulla base del modello statistico CM- C_1 (v. testo).

<i>Intervallo / Picco n.</i>	δ <i>ppm</i>	<i>Assegnazione</i>	<i>Frazione (sper.), %</i>	<i>Frazione (calc.), %</i>
I	22.0-21.7	<i>Mmmm</i>	16.0	16.3
1	21.94	<i>mmmmmmmm + mmmmmmmmrr + rrmmmmmmrr</i>	6.8	3.6 2.6 1.4
3	21.89	<i>mmmmmmmmrrmm + mmmmmmmmrrrr*</i>	4.9	1.2 1.3
4	21.88	<i>rrmmmmmmrrmm* + rrmmmmmmrrrr</i>	4.3	1.3 1.4
7	21.84	<i>rrmmmmrr</i>	4.3	3.0
II	21.7-21.4	<i>Mmmr</i>	12.5	11.9
10	21.61	<i>mmmmmmrrmm</i>		2.6
11	21.60	<i>mmmmmmrrrr + rrmmmmrrmm</i>		2.8 2.8
12	21.59	<i>rrmmmmrrrr</i>		3.1
III	21.4-21.2	<i>Rmmr</i>	6.4	6.5
17	21.34	<i>mmrrmmrrmm</i>		1.4
18	21.31	<i>mmrrmmrrrr</i>		3.1
19	21.30	<i>rrrrmmrrrr</i>		1.7
IV	21.2-21.0	<i>Mmrr</i>	25.6	24.5
22	21.12	<i>mmmmrrmm + mmmmrrrr*</i>	12.3	5.4 5.9
23	21.07	<i>rrmmrrmm* + rrmmrrrr</i>	13.3	5.9 6.5
V	21.0-20.7	<i>mmrm + rmrr</i>	1.2	0.9
VI	20.7-20.5	<i>Rmrm</i>	0.6	0.5
VII	20.5-20.25	<i>Rrrr</i>	19.7	20.3
35	20.38	<i>mmrrrrmm</i>		3.8
36	20.33	<i>mmrrrrrr</i>		6.5
37	20.29	<i>Rrrrrr</i>		9.4
VIII	20.25-20.0	<i>Rrrm</i>	11.3	13.1
40	20.08	<i>rrrrrrmmrr + mmrrrrmmrr*</i>	5.8	3.4 3.1
41	20.04	<i>rrrrrrmmmm* + mmrrrrmmmm</i>	5.5	3.1 2.8
IX	20.0-19.7	<i>Mrrm</i>	6.7	5.9
44	19.85	<i>rrmmrrmmrr</i>		2.0
45	19.81	<i>mmmmrrmmrr</i>		2.8
46	19.76-19.75	<i>mmmmrrmmmm</i>	4.7	1.3

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 0.99 \\ \sigma_2 &= 0.47_7 \\ P_{12} &= 1.00 \\ P_{21} &= 1.00 \end{aligned}$$

Per poter sfruttare a pieno le potenzialità dei dati microstrutturali “ad alto campo”, è stato necessario adeguare gli algoritmi di calcolo per l’analisi statistica. L’approccio analitico convenzionale, basato sulla risoluzione (nel senso dei minimi quadrati) del sistema sovradimensionato di equazioni che esprimono le probabilità di occorrenza di ogni singola pentade secondo il modello considerato, è infatti improponibile per stereosequenze più lunghe, data la macchinosità delle equazioni corrispondenti. Inoltre, tale approccio non consente di prendere in esame l’ipotesi di interconversione fra statistiche di propagazione differenti.

Il nostro gruppo di ricerca ha così messo a punto un approccio alternativo, molto generale, basato su tecniche di moltiplicazione matriciale, e tradotto in un software applicativo (suite CONFSTAT).^{4,8} Dal momento che di esso si farà largo uso in questa tesi, ne indichiamo brevemente i principi generali.

Consideriamo una sequenza idealmente infinita di eventi di inserzione di un molecola di propene in una catena polipropilenica crescente. Assumendo per semplicità che l’inserzione sia perfettamente regioselettiva, ciascun evento di inserzione potrà avvenire in due modi, corrispondenti alle due possibili scelte di enantiofaccia del monomero prochirale, e di conseguenza alla generazione delle due possibili configurazioni (*S* o *R*) del C asimmetrico nell’unità monomerica che viene così generata. Se si ammette che la statistica di propagazione sia Markoviana di ordine 0 o 1, allora la matrice stocastica delle probabilità di inserzione sarà una semplice matrice 2×2:

$$\mathbf{A} = \begin{array}{c|cc} & R & S \\ \hline R & P_{RR} & P_{RS} = 1 - P_{RR} \\ S & P_{SR} & P_{SS} = 1 - P_{SR} \end{array}$$

in cui le righe sono indicizzate rispetto alla configurazione dell’ultima unità monomerica inserita in catena, le colonne rispetto a quella dell’unità monomerica in formazione.

Al fine di valutare la probabilità di occorrenza delle varie stereosequenze in una catena polipropilenica generata da un processo di propagazione siffatto, si definiscano le matrici \mathbf{A}_m e \mathbf{A}_r come le matrici $[P_{ij}] =$

\mathbf{A} in cui tutti gli elementi P_{ij} con $(i+j)$ dispari o con $(i+j)$ pari, rispettivamente, sono posti uguali a zero.

L'abbondanza relativa della generica stereosequenza $d_1d_2\dots d_n$, con $d_i = m$ per le diadi *meso* e $d_i = r$ per le diadi *racemo*, è data da:

$$\mathbf{f}(d_1d_2\dots d_n) = \mathbf{f}_0^T \mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2 \dots \mathbf{A}_n \mathbf{J}$$

dove $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_m$ quando $d_i = m$ e $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_r$ quando $d_i = r$; $\mathbf{J} = |1 \ 1 \ 1 \ \dots|^T$. \mathbf{f}_0^T è il vettore della probabilità stazionaria degli stati accessibili, valutata risolvendo numericamente il sistema di equazioni:

$$\mathbf{f}_0^T \mathbf{A} = \mathbf{f}_0^T$$

Per essere applicato a casi specifici, questo formalismo assolutamente generale richiede soltanto di definire la struttura della matrice stocastica \mathbf{A} . Ad esempio, per i due modelli "a sito singolo" ES e CE questa sarà, rispettivamente:

$$\mathbf{A}_{ES} = \begin{array}{c|cc} & R & S \\ \hline R & \sigma & 1-\sigma \\ S & \sigma & 1-\sigma \end{array}$$

$$\mathbf{A}_{CE} = \begin{array}{c|cc} & R & S \\ \hline R & P_m & 1-P_m \\ S & 1-P_m & P_m \end{array}$$

Per una generica specie catalitica ZN, che – come si è detto in precedenza – ha due siti attivi, \mathbf{A} dev'essere invece una matrice 4×4:

$$\mathbf{A}_{ZN} = \begin{array}{c|cccc} & R_1 & S_1 & R_2 & S_2 \\ \hline R_1 & P_{1RR}(1-P_{12}) & P_{1RS}(1-P_{12}) & P_{2RR}P_{12} & P_{2RS}P_{12} \\ S_1 & P_{1SR}(1-P_{12}) & P_{1SS}(1-P_{12}) & P_{2SR}P_{12} & P_{2SS}P_{12} \\ R_2 & P_{1RR}P_{21} & P_{1RS}P_{21} & P_{2RR}(1-P_{21}) & P_{2RS}(1-P_{21}) \\ S_2 & P_{1SR}P_{21} & P_{1SS}P_{21} & P_{2SR}(1-P_{21}) & P_{2SS}(1-P_{21}) \end{array}$$

in cui P_{12} e P_{21} sono le probabilità di inserzione del monomero al sito 2 dopo un'inserzione al sito 1 e viceversa. In caso di propagazione con migrazione di catena ideale, sarà $P_{12} = P_{21} = 1$.

Se i due siti sono chirotopici, ed a ciascuno di essi l'inserzione è sotto controllo del sito, allora la matrice \mathbf{A}_{ZN} assume la forma:

$$\mathbf{A}_{ZN-C_1} = \begin{array}{c|cccc} & R_1 & S_1 & R_2 & S_2 \\ \hline R_1 & \sigma_1(1-P_{12}) & (1-\sigma_1)(1-P_{12}) & \sigma_2 P_{12} & (1-\sigma_2)P_{12} \\ S_1 & \sigma_1(1-P_{12}) & (1-\sigma_1)(1-P_{12}) & \sigma_2 P_{12} & (1-\sigma_2)P_{12} \\ R_2 & \sigma_1 P_{21} & (1-\sigma_1)P_{21} & \sigma_2(1-P_{21}) & (1-\sigma_2)(1-P_{21}) \\ S_2 & \sigma_1 P_{21} & (1-\sigma_1)P_{21} & \sigma_2(1-P_{21}) & (1-\sigma_2)(1-P_{21}) \end{array}$$

in cui σ_1 e σ_2 sono le probabilità di inserzione del monomero con una data enantiofaccia al sito 1 e al sito 2, rispettivamente. Nel caso generale, $\sigma_1 \neq \sigma_2$ (i due siti sono diastereotopici), e la matrice può essere utilizzata per modellare la propagazione di catena ad una specie attiva metallocenica C_1 -simmetrica di Classe 5.

Casi limite di interesse speciale sono:

- i) Propagazione emi-isotattica: $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = 0.5$, $P_{12} = P_{21} = 1$ (modello CM- C_1)^{4,8};
- ii) Propagazione isotattica a stereoblocchi: $\sigma_2 = 1-\sigma_1$, $P_{12} = P_{21} (\ll 0.5)$;⁹
- iii) Propagazione sindiotattica: $\sigma_2 = 1-\sigma_1$, $P_{12} = P_{21} (\gg 0.5)$.

In quest'ultimo caso, che corrisponde ad una specie catalitica a siti attivi enantiotopici (es., *ansa*-metallocenica C_s -simmetrica di Classe 4), può essere più conveniente riscrivere la matrice nel modo seguente:

$$\mathbf{A}_{CM-C_s} = \begin{array}{c|cccc} & R & S & R & S \\ \hline R & \sigma P_{sk} & (1-\sigma)P_{sk} & (1-\sigma)(1-P_{sk}) & \sigma(1-P_{sk}) \\ S & \sigma P_{sk} & (1-\sigma)P_{sk} & (1-\sigma)(1-P_{sk}) & \sigma(1-P_{sk}) \\ R & \sigma(1-P_{sk}) & (1-\sigma)(1-P_{sk}) & (1-\sigma)P_{sk} & \sigma P_{sk} \\ S & \sigma(1-P_{sk}) & (1-\sigma)(1-P_{sk}) & (1-\sigma)P_{sk} & \sigma P_{sk} \end{array}$$

dove P_{sk} è la probabilità condizionale di un evento di *back-skip* (Paragrafo 1.2; $P_{sk}=0$ corrisponde ad un perfetto meccanismo a migrazione di catena).

In linea di principio, sottoponendo ad una procedura di best-fit la distribuzione ^{13}C NMR di stereosequenze di un dato campione di polipropilene, è possibile risalire ai valori in miglior accordo dei parametri aggiustabili nella opportuna matrice \mathbf{A} , e così definire in modo univoco le proprietà di stereocontrollo della specie catalitica. Tuttavia, può accadere che due o più di tali parametri siano fortemente covarianti.

Tale è purtroppo il caso di polimeri tendenzialmente isotattici generati da un processo di propagazione di catena rappresentabile mediante la matrice $\mathbf{A}_{\text{CM-C1}}$ con $\sigma_1 \approx 1$, $P_{12} \approx 0$, $P_{21} \approx 1$. Gli stereodifetti saranno del tipo *...mmmmrrmmmm...* (come per il modello ES), *ma tendenzialmente isolati piuttosto che distribuiti casualmente*; in particolare, saranno assenti o molto deboli le stereosequenze con diadi racemo isolate (es. *...mrmr...*, *...rmmr...*). La frazione di unità monomeriche stereoirregolari, in prima approssimazione, è pari al prodotto $(1-\sigma_2)P_{12}$; non è difficile quindi comprendere come esistano praticamente infinite combinazioni di σ_2 e P_{12} che giustificano una data stereoregolarità media. Molte di esse, sfortunatamente, risultano anche in distribuzioni assai simili di stereosequenze.

Riferimenti Bibliografici

- 1) Randall, J. C, “*Polymer sequence determination*”; Academic Press: New York, 1977.
- 2) Bovey, F. A. “*Chain Structure and Conformation of Macromolecules*”. Academic Press: New York, 1982.
- 3) Tonelli, A. E. “*NMR Spettroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*”; VCH, Deerfield Beech, FL 1989.
- 4) Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 5) Bovey, F. A.; Tiers, G.V.D. *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 173.
- 6) Shelden, R. A.; Fueno, T.; Tsunetsugu, T.; Furukawa J., *J. Polym. Science*, Part B, **1965**, *3*, 23.
- 7) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.
- 8) a) Busico, V.; Corradini, P.; De Biasio, R.; Landriani, L.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4521. b) Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P.; Landriani, L.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1887. c) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6251. d) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Bella, J.; Segre, A. L. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8713.
- 9) a) Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1065. b) Busico, V.; Van Axel Castelli, V.; Aprea, P.; Cipullo, R.; Segre, A.L.; Talarico, G.; Vacatello, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5451-5460. c) Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Van Axel Castelli, V. *Israel J. Chem.* **2002**, *42*, 295-299.

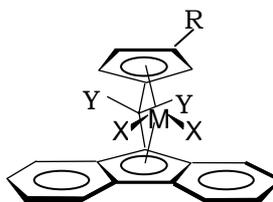
Capitolo 4

Studio di *ansa*-metalloceni con un legante ciclopentadienilico ed uno fluorenilico

4.1 – Introduzione

I catalizzatori Ziegler-Natta (ZN) omogenei di tipo metallocenico utilizzati per promuovere la reazione di polimerizzazione del propene sono in generale molto regioselettivi (a favore dell'inserzione 1,2),^{1,2} ma possono avere invece una stereoselettività largamente variabile, sia in tipo che in entità. Di fatto, come abbiamo avuto modo di discutere estesamente nei Capitoli 1-3, uno dei punti di forza di tali catalizzatori è che, diversamente dal caso dei predecessori eterogenei, è possibile realizzare specie attive con proprietà di stereocontrollo mirate, attraverso un'opportuna progettazione dell'intorno legante.

Nell'ambito di questa tesi di dottorato, ci siamo proposti di investigare catalizzatori derivati da precursori di formula generale $Y_2C(3-R-Cp)(Flu)MCl_2$, dove Cp = h^5 -ciclopentadienile, Flu = h^5 -(9-fluorenilo), R = H, Me o t Bu, Y = Me o fenile (Ph), e M = Zr o Hf (Schema 4.1)¹⁻⁴.



Schema 4.1

Detti precursori ci sono stati forniti da Atofina (Centro Ricerche di Feluy, Belgio), con cui abbiamo stabilito una proficua collaborazione.

Nel caso in cui $R = H$, la simmetria del complesso è C_s , e i due siti attivi delle specie catalitiche cationiche generate dai precursori per opportuna attivazione sono quindi enantiotopici. Ne consegue che, laddove l'inserzione del monomero 1-alchenico decorra in modo enantioselettivo e con regolare migrazione di catena, la polimerizzazione è sindiotattica. Di fatto, polipropileni regioregolari altamente sindiotattici sono stati ottenuti per la prima volta proprio con questi complessi.³

Negli altri due casi ($R = Me$ o tBu), invece, le specie catalitiche sono C_1 -simmetriche, e i siti attivi sono di conseguenza diastereotopici. Nel Capitolo 2, abbiamo illustrato i motivi per cui i complessi con $R = Me$ forniscono un polipropilene emi-isotattico, mentre quelli con $R = tBu$ danno un polipropilene (prevalentemente) isotattico.⁴ Quest'ultimo dato è molto interessante, almeno in linea di principio, dal punto di vista applicativo, perché la sintesi di *ansa*-metalloceni C_1 -simmetrici è concettualmente e operativamente più semplice di quella di complessi *rac*-bis(ciclopentadienilici) o *rac*-bis(indenilici) a simmetria C_2 , dal momento che questi ultimi sono di solito contaminati (in misura più o meno significativa a seconda dello specifico legante) dai diastereoisomeri *meso* a simmetria C_s , non stereoselettivi in quanto con siti attivi non chirotopici.¹

Anche la natura del metallo di transizione influenza la prestazione dei catalizzatori. In particolare, rispetto ai più conosciuti zirconoceni, gli afnoceni sono interessanti poiché tendono a produrre polimeri di massa molecolare media sostanzialmente più alta,¹ caratteristica molto attraente ai fini dell'utilizzo alle alte temperature (che sono quelle più desiderabili tecnologicamente); d'altro canto, la loro produttività è generalmente inferiore, il

che è stato a lungo attribuito ad un valore più basso della velocità specifica di inserzione (k_p) del monomero nel legame Hf-C.⁴

Recentemente, tuttavia, Rieger e collaboratori hanno dimostrato che per taluni *ansa*-afnoceni a simmetria C_2 e C_1 la bassa produttività non è una caratteristica intrinseca, ma è legata piuttosto alle modalità della loro attivazione.⁵ In particolare, essi hanno riscontrato che sistemi catalitici perfino più attivi di quelli a base di Zr possono essere ottenuti laddove si usino dimetil-precursori e li si attivino, anziché con il MAO, con un borato “poco coordinante” (es., $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$). Considerando che il legame Hf-Me è molto più forte del legame Zr-Me, essi ne hanno concluso che “*la bassa attività con MAO non è una proprietà intrinseca dei catalizzatori a base di Hf(IV), ma è causata più probabilmente da un’attivazione lenta e inefficiente*”⁵. In altre parole, il basso valore con MAO del prodotto $k_p C^* [\text{Hf}]$ (dove C^* è la frazione di metallo attivo) sarebbe dovuto al fatto che è C^* (piuttosto che k_p) ad essere bassa. Il sospetto che queste osservazioni siano più generali è legittimo.

Un secondo aspetto interessante è la differente stereoselettività dei catalizzatori a base di Hf (rispetto a quelli di Zr). Per specie attive con simmetria C_s e C_1 , ciò può essere dovuto ad un diverso bilancio tra inserzione del monomero ed epimerizzazione del sito (i.e., scambio dei siti di coordinazione fra monomero e catena); sembra però che, almeno in alcuni casi, anche l’enantioselettività dei siti attivi sia diversa (più bassa) per $M = \text{Hf}$, il che è piuttosto inatteso considerando che i raggi ionici dei due metalli sono quasi identici.^{4b}

In considerazione di tutto ciò, abbiamo eseguito uno studio comparato della polimerizzazione del propene promossa dagli zirconoceni ed afnoceni omologhi di Schema 4.1. L’indagine è partita dalle specie C_s -simmetriche $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$, ed è stata successivamente estesa a quelle C_1 -simmetriche. I complessi precursori sono stati attivati con una soluzione commerciale di MAO, oppure con la stessa soluzione modificata per aggiunta di un fenolo stericamente ingombrato (che reagisce selettivamente con il trimetilalluminio (TMA) “libero” in equilibrio con il MAO⁶ - *vide infra*), oppure ancora con miscele $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(\text{tBu})_3$ (TIBAL). Per investigare eventuali effetti di coppia ionica, il comportamento dei sistemi catalitici in toluene ($\epsilon =$

2.4) è stato confrontato con quello in un solvente significativamente più polare (l'1,2-difluorobenzene, $\epsilon = 14.3$).

4.2 – Risultati e discussione

4.2.1 – Polimerizzazione del propene con $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$ [M = Zr (1), Hf (2)]

Nonostante siano oggi disponibili valide alternative (v. Capitolo 2), il MAO resta l'attivatore di più largo impiego in catalisi metallocenica. In soluzione idrocarburica, è noto peraltro che la frazione oligomerica del MAO è sempre in equilibrio con TMA "libero", il quale è un potenziale inibitore di specie catalitiche metalloceniche, dal momento che con esse è in grado di formare addotti dinucleari piuttosto stabili con alchili a ponte. E' stato recentemente dimostrato presso il nostro stesso laboratorio che l'aggiunta a sistemi catalitici metallocene/MAO(/TMA) di un fenolo stericamente ingombrato (es., 2,6-di-^tBu-fenolo; notazione abbreviata, TBP) in quantità opportuna ha un effetto benefico sulla produttività catalitica, dal momento che tale fenolo reagisce selettivamente con il TMA a dare Al-metil-fenossidi a loro volta troppo ingombrati stericamente per poter interagire con specie metalloceniche⁶.

In considerazione di ciò e delle osservazioni di Rieger et al.⁵ di cui si è detto nel § 4.1, il nostro primo obiettivo è stato lo studio di sistemi $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2/\text{MAO}/\text{TBP}$. La prestazione degli stessi catalizzatori attivati con $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$ è stata usata come termine di paragone.

Un parametro molto importante è il rapporto molare tra TBP ed alluminio totale ($R = [\text{TBP}]/[\text{Al}]$). La Figura 4.1 mostra come la produttività catalitica (R_p) del sistema **2**/MAO/TBP dipende da detto rapporto nella polimerizzazione del propene a 50°C e $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.4 \text{ M}$ in toluene.

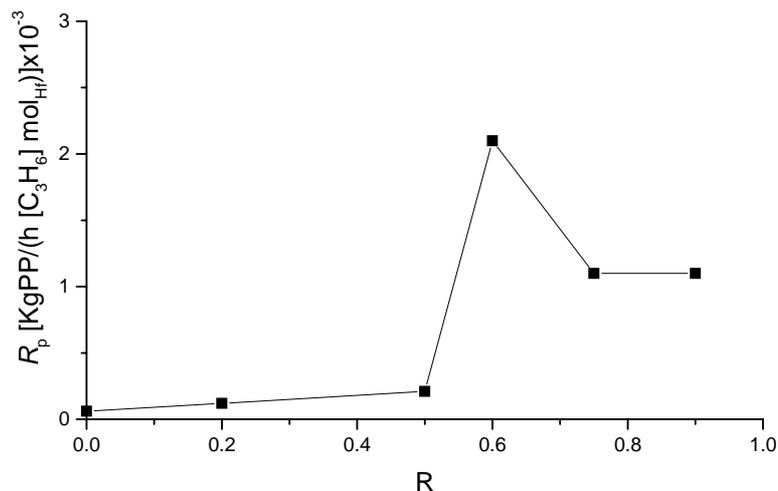


Figura 4.1 – Produttività nella polimerizzazione del propene (a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M in toluene) di 2/MAO/TBP in funzione del rapporto molare (R) tra TBP e Al totale.

Il grafico documenta una dipendenza drammatica di R_p da R, con un massimo molto pronunciato intorno a $R = 0.6$ (corrispondente ad un rapporto molare TBP/TMA “libero” di circa 3). In tale condizione, R_p vale 2.1×10^3 kg_{PP}/ {[C₃H₆] × mol_{Hf} × h}, i.e. circa 20 volte più che per $R = 0$ (60 kg_{PP}/ {[C₃H₆] × mol_{Hf} × h}). Abbiamo naturalmente adottato il valore di $R = 0.6$ come quello ottimale; ritorneremo sulle implicazioni meccanicistiche di tale osservazione più avanti.

Un quadro più completo dei risultati di produttività per tutti i sistemi catalitici, sempre riferito alla polimerizzazione del propene a 50°C e [C₃H₆] = 0.4 M, è riportato in Tabella 4.1. La riproducibilità sui valori di R_p , valutata su esperimenti identici effettuati in triplicato, è dell’ordine di $\pm 20\%$. La tabella mostra che l’aggiunta di TBP al MAO è vantaggiosa sia per **1** che per **2**, e che facendo uso di MAO esente da TMA i due metalloceni hanno valori di produttività simili fra loro e a quelli conseguenti all’attivazione con [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄] / TIBAL. E’ peraltro ben evidente che l’aumento di produttività associato alla reazione di TMA “libero” con TBP è molto più importante quando M = Hf; ciò è in linea con il fatto – noto⁷ – che gli addotti dinucleari fra cationi afnocenici e TMA sono più stabili che per gli omologhi zirconoceni.

Tabella 4.1 – Risultati comparati di polimerizzazione del propene (a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M) promossa da **1** e **2** in combinazione con MAO, MAO/TBP (R = 0.6), e [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL in toluene (T) e 1,2-difluorobenzene (DFB).

<i>Esperimento</i>	<i>M</i>	<i>Cocatalizzatore</i>	<i>Solvente</i>	<i>Produttività</i> $R_p \times 10^{-3}$ ^(a)
RPZrCsPP76	Zr	MAO	T	1.1
RPZrCsPP54		MAO/TBP	T	2.4
RPZrCsPP103			DFB	7.4
RPZrCsPP70		Borato/TIBAL	T	4.4
RPZrCsPP82			DFB	6.1
RPHfCsPP85	Hf	MAO	T	0.06
RPHfCsPP32		MAO/TBP	T	2.1
RPHfCsPP68			DFB	4.0
RPHfCsPP28		Borato/TIBAL	T	5.7
RPHfCsPP83			DFB	4.3

^(a) In kg_{PP}/ {[C₃H₆] × mol_M × h}

A nostro avviso, i risultati dimostrano con chiarezza che, contrariamente a quanto affermato da Rieger,⁵ il problema di gran lunga più importante nell'attivazione con MAO di afnoceni precursori è l'effetto inibitore del TMA libero in equilibrio con la parte oligomerica dello stesso MAO.

In assenza di TMA “libero” ed in un solvente praticamente apolare come il toluene, si osserva un certo effetto del cocatalizzatore sulla produttività (più bassa con MAO/TBP che con [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL); la nostra interpretazione è che l'anione del MAO (di struttura ancora non ben compresa) è leggermente più coordinante di [B(C₆F₅)₄]⁻⁸, e limita in qualche misura l'accessibilità al monomero del centro metallico. Plausibilmente, tale effetto si perde in 1,2-difluorobenzene, probabilmente perché in tale solvente la coppia ionica è completamente “aperta”.

In Tabella 4.2 riepiloghiamo i principali risultati di caratterizzazione dei campioni di polipropilene sindiotattico prodotti negli esperimenti di Tabella 4.1. Dal punto di vista microstrutturale, l'analisi configurazionale mediante ^{13}C NMR (v. ad es. Figura 4.2 e Tabella 4.3) ha indicato che, per ciascun metallocene, l'*enantioselettività* nell'inserzione del propene ai due siti enantiotopici è indipendente, entro l'errore sperimentale, dalla natura del controione e del solvente, mentre la *stereoselettività* (che è frutto del bilancio fra le velocità relative di inserzione del monomero e di epimerizzazione del sito) può essere influenzata da tali variabili. In particolare, in solvente non polare (toluene) la frazione di inserzioni consecutive ad uno stesso sito ("*skipped insertions*") per $2/[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$ è risultata sensibilmente più alta con che per $2/\text{MAO}(/\text{TBP})$, il che è compatibile con la suggerita scala di capacità coordinante degli anioni generati dal processo di attivazione nei due casi. Coerentemente, non abbiamo osservato alcun effetto di controione sulla stereoselettività quando le polimerizzazioni sono state condotte in 1,2-difluorobenzene.

Tornando all'*enantioselettività* dei siti attivi, in accordo con quanto già osservato da Razavi³, i nostri risultati di analisi microstrutturale ^{13}C NMR ad alta risoluzione (Tabella 4.2) indicano chiaramente che per la specie catalitica afnocenica essa è inferiore a quella dell'omologa zirconocenica (a 50°C, 94% invece di 98%). La nostra interpretazione *tentativa* è che la sia pur piccola diminuzione del raggio ionico da Zr(IV) ad Hf(IV) conseguente alla contrazione lantanoidica comporta un aumento dell'interazione sterica (documentata da calcoli QM/MM su modelli di specie attive¹) tra uno dei due anelli C_6 del legante fluorenilico ed il metile di una molecola di propene che si inserisce correttamente con l'enantiofaccia che orienta detto metile in *anti* rispetto al primo legame C-C della catena polimerica crescente.

Nell'ultima colonna di Tabella 4.2 riportiamo le masse molecolari medie viscosimetriche dei polimeri. Plausibilmente, nel caso di attivazione del precatalizzatore con MAO, l'aggiunta di TBP produce un notevole aumento di M_v , spiegabile con l'inibizione del processo di trasferimento di catena mediante trans-alchilazione ad opera di TMA "libero". Com'era da attendersi, *coeteris paribus* le masse molecolari medie dei polimeri ottenuti con il catalizzatore a base di Hf sono maggiori rispetto all'omologo a base di Zr.

Tabella 4.2 – Risultati della caratterizzazione ^{13}C NMR e viscosimetrica dei campioni di polipropilene prodotti negli esperimenti di Tabella 4.1.

<i>Campione</i>	<i>Cocatalizzatore</i>	<i>Solvente</i>	$\sigma^{(a)}$	$P_{sk}^{(b)}$	$M_v, \text{kDa}^{(c)}$
RPZrCsPP76	MAO	T	0.978	0.072	81
RPZrCsPP54	MAO/	T	0.983	0.054	410
RPZrCsPP103	TBP	DFB	0.982	0.162	
RPZrCsPP70	Borato/	T	0.973	0.087	120
RPZrCsPP82	TIBAL	DFB	0.981	0.184	58
RPHfCs57BPP85	MAO	T	0.948	0.119	16
RPHfCs57BPP32	MAO/	T	0.941	0.082	610
RPHfCs57BPP68	TBP	DFB	0.942	0.235	1080
RPHfCs57BPP28	Borato/	T	0.935	0.201	490
RPHfCs57BPP83	TIBAL	DFB	0.941	0.263	220

Legenda. ^(a) Enantioselettività dei siti attivi, i.e. probabilità di inserire il monomero con l'enantiofaccia preferita. ^(b) Frazione di inserzioni consecutive al medesimo sito attivo (“skipped insertions”). ^(c) Determinato dal valore della viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135°C.

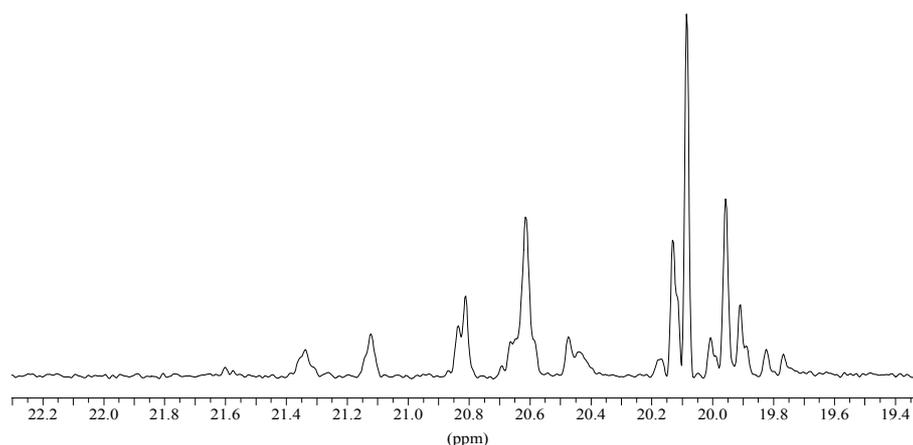


Figura 4.2 – Spettro ^{13}C NMR a 150 MHz (a 120°C in tetracloroetano-1,2- d_2 ; regione di risonanza del metile) del campione di polipropilene RPHfCs57BPP28 (Tabella 4.1).

Tabella 4.3 – Distribuzione sperimentale di stereosequenze, e distribuzione calcolata in miglior accordo (suite CONFSTAT), per il campione di polipropilene RPHfCs57BPP28 (Figura 4.2)

```

-----
                          Confstat (Ver. 3.1.1)
-----
Title: RPHfCs57BPP28
-----
          DATE= 5/ 5/2004          TIME: 9:39: 7
-----
No.      Sequence      Mult.   Exptl. Error   Calc.
-----
  1  mmmm              1     .0073 .0030   .0091
  2  mmmmmr           2     .0056 .0030   .0039
  3  mmmr             2     .0408 .0030   .0389
  4  rmmr             1     .0439 .0030   .0439
  5  mmrr            2     .0889 .0033   .0944
  6  mrrm            2     .2059 .0030   .2096
  7  rrrr            -2     .0744 .0094   .1773
  8  rrrm            2     .0208 .0076   .0300
  9  rrrm            2     .2993 .0042   .3050
 10  rrrr            1     .1760 .0040   .1715
 11  rrrr            1     .2043 .0030   .2036
 12  rrrm            2     .0350 .0030   .0341
 13  rrrm            1     .0181 .0030   .0145
 14  rrrm            1
-----
MODEL= CM-Cs: Chain Migratory, Cs symmetry
Optimized= Yes          C2r= 1.22
-----
Parameter   Value      Link
-----
s           .9345
Psk        .2015
-----

```

L'insieme dei risultati descritti porta ad identificare come procedura “ottimale” di attivazione del precursore afnocenico **2** quella con MAO/TBP. Questa conclusione è stata protetta mediante richiesta di brevetto internazionale, in collaborazione con Atofina.⁹

4.2.2 – Polimerizzazione del propene con Me₂C(3-R-Cp)(Flu)MCl₂ [M = Zr, R = Me (3) o ^tBu(4); M = Hf, R = Me (5) o ^tBu(6)]

Prove di polimerizzazione del propene in presenza di catalizzatori risultanti dall'attivazione di **3-6** con MAO, MAO/TBP (R = 0.6), e [HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL sono state eseguite in modo analogo a quanto descritto nel § 4.2.1, negli stessi due solventi a diversa polarità (toluene

e 1,2-difluorobenzene), ed a due temperature differenti (25 e 50°C). Contrariamente a quanto trovato per i catalizzatori C_s -simmetrici, quelli C_1 -simmetrici sono sostanzialmente meno attivi quando $M = Hf$, almeno per i due casi investigati, per qualunque protocollo di attivazione impiegato.

A titolo di esempio, i dati ottenuti per **5** a 50°C sono riportati in Tabella 4.4. In toluene la produttività è molto bassa con MAO, ed aumenta di un fattore 4-5 con MAO/TBP e $[HMe_2N(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]/TIBAL$. Con questi due cocatalizzatori, un ulteriore forte aumento di R_p si osserva passando al solvente più polare (1,2-difluorobenzene), ma il massimo valore conseguito (ca 400 $kg_{PP}/\{[C_3H_6] \times mol_{Hf} \times h\}$) è comunque di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello di letteratura per l'omologo zirconocene **3**.^{4b}

Tabella 4.4 – Risultati di polimerizzazione del propene (a 50°C, $[C_3H_6] = 0.4$ M in toluene (T) e 1,2-difluorobenzene (DFB)) con **5**/MAO, **5**/MAO/TBP, e **5**/[HMe₂N(C₆H₅)]/[B(C₆F₅)₄]/TIBAL.

<i>Esperimento</i>	<i>Cocatalizzatore</i>	<i>Solvente</i>	<i>Produttività, R_p^(a)</i>
RPHfC1MePP14	MAO	T	14
RPHfC1MePP42	MAO/	T	90
RPHfC1MePP61	TBP	DFB	410
RPHfC1MePP40	Borato/	T	110
RPHfC1MePP51	TIBAL	DFB	430

^(a) In $kg_{PP}/\{[C_3H_6] \times mol_{Hf} \times h\}$.

Un quadro sostanzialmente simile si osserva per i complessi più stericamente ingombrati **4** e **6**, che sono ancor meno attivi (v. ad esempio Tabella 4.5). E' interessante notare che, per tutti i metalloceni 3-sostituiti da noi investigati, l'effetto benefica del aumento di polarità del solvente sulla produttività è molto più marcato che per quelli non sostituiti, probabilmente perché entrambi i siti del catione attivo sono stericamente ingombrati (uno dal sostituente, l'altro dal controione).

Tabella 4.5 – Risultati di polimerizzazione del propene (a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M in toluene (T) e 1,2-difluorobenzene (DFB)) con **6**/MAO/TBP e **6**/[HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL.

<i>Esperimento</i>	<i>Cocatalizzatore</i>	<i>Solvente</i>	<i>Produttività, R_p^(a)</i>
RPHfC1tBuPP50	MAO/	T	33
RPHfC1tBuPP64	TBP	DFB	300
RPHfC1tBuPP46	Borato/	T	21
RPHfC1tBuPP92	TIBAL	DFB	130

^(a) In kg_{PP}/ {[C₃H₆] × mol_{Hf} × h}

Il confronto dei risultati di analisi microstrutturale ¹³C NMR di campioni di polipropilene ottenuti con **3** e **5**, variamente attivati, a due temperature diverse (25 e 50°C) ed a pressione parziale (concentrazione) di propene variabile in toluene (Tabella 4.6), documenta un effetto significativo del metallo di transizione. A 25°C, i polimeri sono sempre emi-isotattici, sebbene l'analisi statistica della distribuzione di stereosequenze, eseguita con il programma CONFSTAT così come descritto estesamente nel Capitolo 3, segnali una debole tendenza della catena crescente a dare “back-skip” al sito di coordinazione meno ingombro in condizioni di alta diluizione del monomero ($P_{12} < 1.00$). L'enantioselettività del sito di coordinazione più aperto, che è l'unico la cui chirotopicità è apprezzabile, è più bassa per l'afnocene **5** (~95%) che per lo zirconocene **3** (~98%), e non è sensibile alla concentrazione di monomero. Non ne siamo particolarmente sorpresi, dal momento che l'ingombro **locale** di questo sito per **3** e **5** è molto simile a quello dei siti enantiotopici di **1** e **2**, rispettivamente (dal momento che il sostituente metilico è da banda opposta). A 50°C, invece, l'enantioselettività del sito in questione appare decrescere al decrescere di [C₃H₆], il che rappresenta quasi certamente un'evidenza indiretta di epimerizzazione della catena crescente¹⁰ (mai documentata fino ad ora per cationi di questa classe). I campioni di polipropilene ottenuti a questa temperatura deviano inoltre apprezzabilmente dalla microstruttura emi-isotattica ideale in senso isotattico (v. anche Figura

4.3), a causa di un'aumentata frequenza del fenomeno di “back-skip” della catena crescente (soprattutto a bassa concentrazione di monomero; $P_{12} \ll 1.00$).

Tabella 4.6 – Risultati comparati di analisi microstrutturale ^{13}C NMR per campioni di polipropilene ottenuti a differenti temperature (25 e 50°C) e differenti pressioni parziali di monomero con **3** e **5** attivati con MAO/TBP^(b) in toluene.

<i>Campione</i>	<i>M</i>	<i>T_p</i> (°C)	<i>p</i> (C ₃ H ₆) (bar)	σ_1	P_{12}	Σ_2	P_{21}
RPZrC1MePP72	Zr	25	1	0.98	0.90	0.44	1.00
RPZrC1MePP75			8	0.99	0.97	0.44	1.00
RPHfC1MePP73	Hf		1	0.95	0.82	0.50	1.00
RPHfC1MePP74			8	0.95	0.98	0.52	1.00
RPZrC1MePP86	Zr	50	1	0.97	0.66	0.43	1.00
RPZrC1MePP62			8	0.98	0.90	0.45	1.00
RPHfC1MePP15	Hf		1	0.91	0.66	0.56	1.00
RPHfC1MePP18			4	0.956	0.82	0.51	1.00

Legenda. σ_i = enantioselettività del sito *i* (*i* = 1 o 2); P_{ij} = probabilità condizionale di inserzione al sito *j* dopo una precedente inserzione al sito *i* (*i* = 1 o 2, *j* = 2 o 1). ^(b) [TBP]/[Al] = 0.6

Aumentando la polarità del solvente a parità di altre condizioni, tale frequenza aumenta ulteriormente (Tabella 4.7). Ciò è coerente con la conclusione di letteratura¹¹ che la prossimità del controione, anche quando è considerato “poco coordinante” come $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, è necessaria per rallentare l’epimerizzazione del sito. Curiosamente, la natura del metallo non sembra influire su questo specifico aspetto della prestazione catalitica.

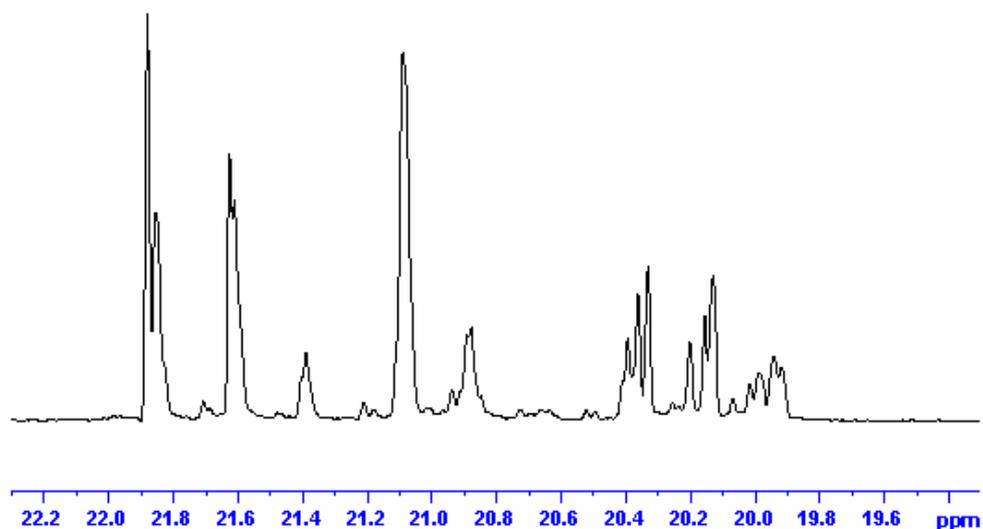


Figura 4.3 – Spettro ^{13}C NMR a 150 MHz (a 120°C in tetracloroetano-1,2- d_2 ; regione di risonanza del metile) del campione di polipropilene RPHfC1MePP15 (Tabella 4.6).

Tabella 4.7 – Risultati comparativi dell'analisi microstrutturale ^{13}C NMR^(a) di campioni di polipropilene ottenuti a 50°C , $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.4 \text{ M}$ con **3** e **5** attivati con MAO/TBP^(b) o $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$ ^(c) in toluene (T) o 1,2-difluorobenzene (DFB).

Campione	M	Cocatalizzatore	Solvente	σ_1	P_{12}	σ_2	P_{21}
RPZrPP57	Zr	MAO/TBP	T	0.97	0.69	0.44	1.00
RPZrPP60			DFB	0.97	0.23	0.44	1.00
RPZrPP59		Borato/TIBAL	T	0.96	0.43	0.40	1.00
RPZrPP56			DFB	Non ben definito			
RPHfPP42	Hf	MAO/TBP	T	0.90	0.67	0.56	1.00
RPHfPP61			DFB	0.88	0.18	0.56	1.00
RPHfPP40		Borato/TIBAL	T	0.87	0.49	0.56	1.00
RPHfPP51			DFB	0.88	0.18	0.56	1.00

Legenda. ^(a) σ_i = enantioselettività del sito i ($i = 1$ o 2); P_{ij} = probabilità condizionale dell'inserzione di monomero al sito j dopo una precedente inserzione al sito i ($i = 1$ o 2 , $j = 2$ o 1).

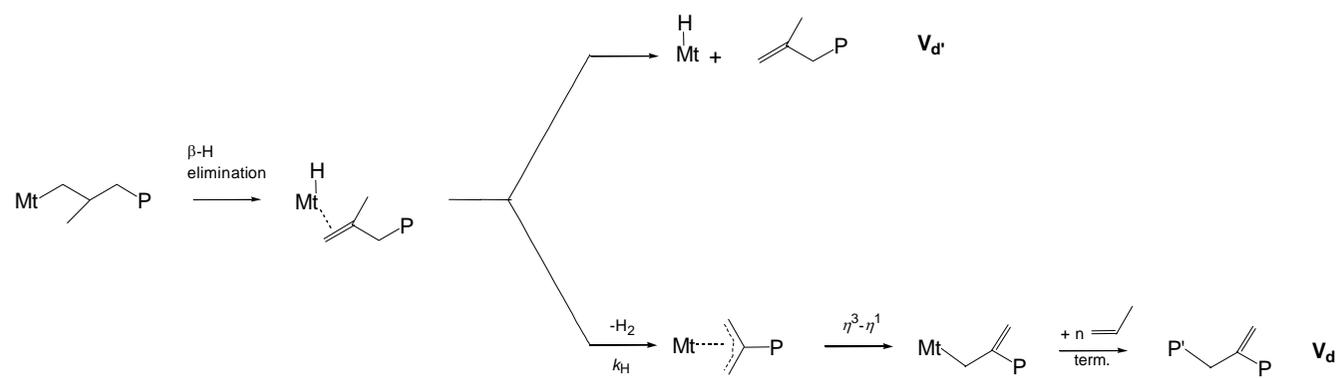
4.2.3 – Analisi ^1H NMR di campioni di polipropilene ottenuti con $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-R-Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$.

In catalisi di polimerizzazione metallocenica, il processo di β -eliminazione di H dalla catena polipropilenica in crescita ha un impatto quasi sempre non trascurabile (molto più che nella “classica” catalisi ZN eterogenea), verosimilmente a causa della elevata elettrofilicità del metallo di transizione nella specie attiva cationica. Come abbiamo avuto modo di discutere nel Capitolo 2, **di solito il processo è assistito dal monomero** e porta ad un terminale, che nel caso del polipropilene è di tipo vinilidenico, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{P}$.

Un ulteriore risultato dell’indagine di cui stiamo riferendo in questo capitolo è stato l’aver verificato, anche con MAO/TBP, una tendenza, già precedentemente riscontrata in questo stesso laboratorio, con MAO e $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$,¹² di sistemi catalitici derivati dal precursore $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-}^i\text{Bu-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**4**) a generare campioni di polipropilene con un’elevata frazione di insaturazioni vinilideniche **interne** alla catena, $\text{P-C}(=\text{CH}_2)\text{-P}'$, riconducibili a nostro avviso ad una β -eliminazione di H **al metallo** seguita da “attivazione allilica” (Schema 4.2). Almeno in linea di principio, le suddette insaturazioni sono funzionalizzabili, e possono condurre alla sintesi di materiali utili. Nei paragrafi che seguono, presentiamo e discutiamo specificamente questo aspetto, e documentiamo anche quanto una diversa natura del metallo di transizione, del cocatalizzatore e/o del solvente possa condurre a notevoli differenze nei processi di trasferimento/isomerizzazione di catena riconducibili alla β -eliminazione.

Nella Figura 4.4 compariamo la regione di risonanza delle olefine negli spettri ^1H NMR di campioni di polipropilene ottenuti in condizioni simili (50°C , $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.4 \text{ M}$ in toluene) con **4**/MAO, **4**/MAO/TBP e **4**/ $[\text{HMe}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{TIBAL}$. Le “normali” terminazioni vinilideniche di catene polipropileniche sono caratterizzate da un (pseudo-)doppietto 1:1 a $\delta = 4.74$ e 4.81 ppm , dovuto ai due protoni sul doppio legame che sentono la diversa natura degli altri due sostituenti (un metile ed un polimerile; Schema 4.2, **Vd'**). Negli spettri di Figura 4.4, invece, il doppietto è largamente “squilibrato”, nel senso che la componente a $\delta = 4.81 \text{ ppm}$ è nettamente più intensa di quella a $\delta = 4.74$; ciò è spiegabile con il fatto che la maggior parte dei

vinilidene in questi campioni di polipropilene *non* sono terminali ma interni alla catena, il che comporta una sostanziale equivalenza dei due sostituenti alchilici sul doppio legame e dunque anche dei due protoni olefinici (Schema 4.2, **Vd**). Notevole è pure l'assenza di altri tipi di insaturazioni olefiniche, sia terminali che interne.



Schema 4.2 - β -eliminazione di H al metallo, eventualmente seguita da attivazione allilica della catena.¹

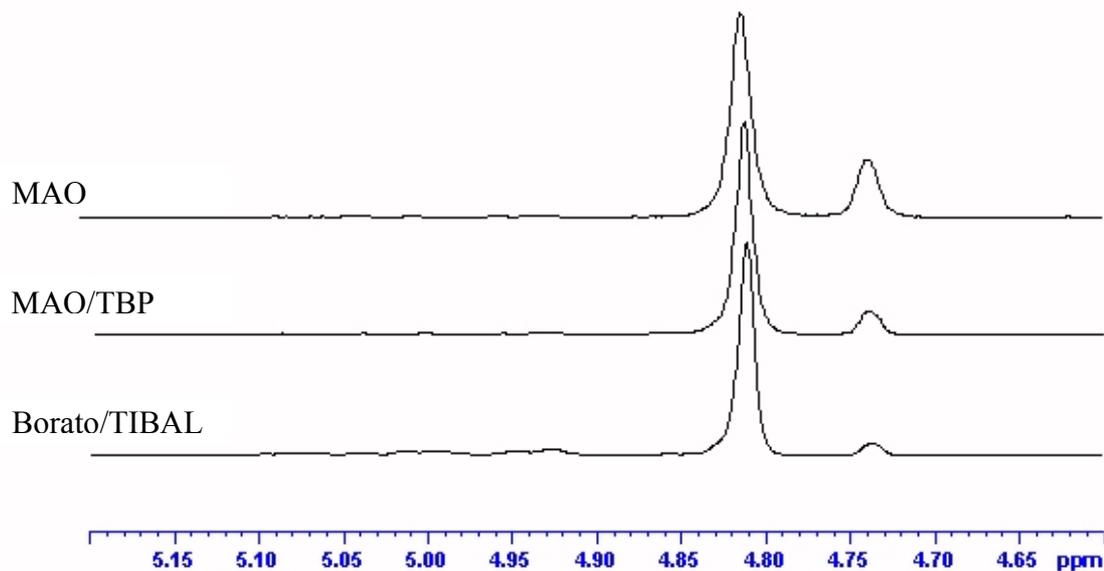


Figura 4.4 – Regione di risonanza delle olefine in spettri ^1H NMR a 400 MHz (a 120°C in tetracloroetano-1,2- d_2) di campioni di polipropilene preparati a 50°C , $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.4$ M in toluene con **4**/MAO, **4**/MAO/TBP, e **4**/[HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL.

Per ciascun dato campione di polipropilene, dal rapporto fra gli integrali dei due segnali protonici vinilidenici è possibile determinare quello fra la frazione di vinilidene interni e terminali. Tale rapporto è chiaramente funzione del cocatalizzatore, essendo – nelle condizioni sperimentali impiegate – pari a 0.6 per **4**/MAO, 3.7 per **4**/MAO/TBP, e 9.8 per **4**/[HMe₂N(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/TIBAL. La nostra interpretazione di questo effetto è che la competizione fra β -eliminazione/trasferimento di H (al metallo o al monomero) ed attivazione allilica è funzione dell'ingombro sterico al centro catalitico derivante dalla contiguità con il controione. In particolare, laddove questo ingombro sia minore, il β -trasferimento di H al monomero, che è il processo a minore energia di attivazione ma passa per uno stato di transizione a 6 centri molto espanso, è favorito.

In linea con questa interpretazione, abbiamo trovato che per il sistema **4**/MAO/TBP il cambio di solvente da toluene a 1,2-difluorobenzene, che verosimilmente si traduce in una “apertura” della coppia ionica del catalizzatore,

comporta la pressoché totale soppressione delle insaturazioni vinilidene interne alle catene polipropileniche (Figura 4.5, **A** e **B**).

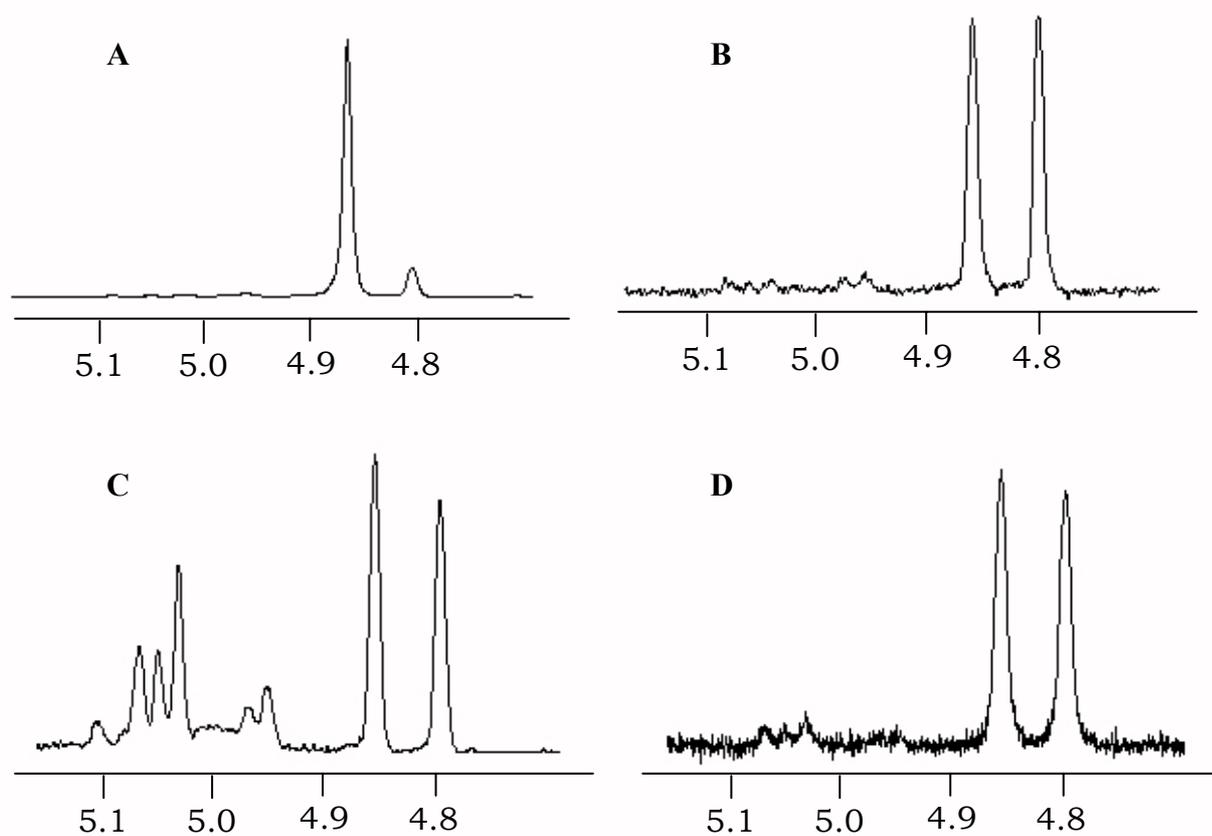


Figura 4.5 – Regione di risonanza delle olefine in spettri ¹H NMR a 400 MHz (a 120°C in tetracloroetano-1,2-*d*₂) di campioni di polipropilene preparati a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M con **4**/MAO/TBP in toluene (**A**) e in 1,2-difluorobenzene (**B**), e con **6**/MAO/TBP in toluene (**C**) e in 1,2-difluorobenzene (**D**).

I due spettri di Figura 4.5, **C** e **D** documentano invece l'effetto della sostituzione del metallo di transizione (da Zr a Hf). In campioni di polipropilene preparati con **6**/MAO/TBP in toluene, i due picchi dei vinilidene terminali sono ben visibili, insieme ad un complesso pattern a 5.0-5.1 ppm che può essere attribuito¹ a vinili terminali, CH₂=CH-CH₂-CH(CH₃)(P). Quest'ultima insaturazione è di solito il risultato di un **β-eliminazione di Me al metallo**,¹ senza precedenti – almeno a quanto ci risulta – per catalizzatori *ansa*-

metallocenici di questa classe, ma notoriamente tipica di metalloceni ad elevato ingombro sterico (come ad es. $(\text{Cp}^*)_2\text{ZrCl}_2$).¹ Di fatto, per campioni di polipropilene prodotti con lo stesso sistema **6**/MAO/TBP in 1,2-difluorobenzene, la regione olefinica dello spettro ^1H NMR è più semplice, e mostra solo un modesto ammontare di vinilidene terminali riconducibili al β -trasferimento di H al monomero.

4.3 – Parte sperimentale

Le operazioni di manipolazione e uso dei catalizzatori sono state effettuate in atmosfera inerte di azoto o argon, utilizzando tecniche di Schlenk o una *glove box* MBraun 130 in grado di assicurare un'atmosfera di argon con concentrazioni in volume di H₂O e O₂ non superiori a 1 ppm.

4.3.1 – Reagenti

Precursori dei catalizzatori **1-6** (Schema 4.1) forniti da Atofina; MAO (Crompton, soluzione al 10% in peso in toluene); 2,6-di-*t*Bu-fenolo (Aldrich); [HMe₂NC₆H₅][B(C₆F₅)₄] (Boulder Scientific Co.); TIBAL (Crompton GmbH); toluene anidro (Aldrich); 1,2-difluorobenzene (Apollo Scientific), distillato su P₂O₅ prima dell'uso; propene (SON, *polymerization grade*), utilizzato senza ulteriore purificazione.

4.3.2 – Reazioni di polimerizzazione del propene “a bassa pressione” (*P* = 1 bar)

Le reazioni sono state condotte in un reattore di vetro Pyrex da 300 mL, agitato magneticamente e provvisto di due colli a giunto filettato di tipo SVL (diametro 15 mm) uno dei quali chiuso con un setto perforabile in gomma siliconica. Secondo la procedura tipo, dopo 3 cicli vuoto-azoto, il reattore è caricato sotto azoto con 150 mL di toluene anidro contenente il co-catalizzatore prescelto. Il sistema è quindi termostato alla temperatura desiderata, ed il solvente saturato con propene all'opportuna concentrazione (pressione parziale). Si dà inizio alla reazione mediante iniezione, attraverso il setto siliconico, di una soluzione del catalizzatore in 5 mL di toluene anidro. La polimerizzazione viene lasciata procedere a pressione costante e dopo un tempo opportuno arrestata iniettando metanolo acidulato (metanolo/HCl 95/5 v/v). Il quadro completo degli esperimenti effettuati è riportato nelle Tabelle 4.8-4.10.

Tabella 4.8 – Esperimenti di polimerizzazione del propene (a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M) con **1** e **2** attivati con MAO, MAO/TBP e [HMe₂N(C₆H₅)][B(C₆F₅)₄]/TIBAL in toluene (T) e 1,2-difluorobenzene (DFB).

<i>Esperimento</i>	M	<i>n</i> (M) (μmol)	Cocatalizzatore	Solvente	[Al]/ [M]	<i>t</i> (h)	Resa (g)
RPZrCsPP76	Zr	4.5	MAO	T	1000	1.0	2.2
RPZrCsPP54		1.4	MAO/	T	1000	1.0	1.5
RPZrCsPP103		1.3	TBP	DFB	1088	1.0	4.8
RPZrCsPP70		1.6	Borato/	T	1250	1.0	3.0
RPZrCsPP82		1.8	TIBAl	DFB	1114	1.0	5.5
RPHfCs57BPP85	Hf	13	MAO	T	540	2.0	0.05
RPHfCs57BPP32		5.7	MAO/	T	1509	0.5	2.4
RPHfCs57BPP68		1.5	TBP	DFB	1727	0.5	1.5
RPHfCs57BPP28		6.7	Borato/	T	179	0.3	5.4
RPHfCs57BPP83		6.8	TIBAl	DFB	176	0.3	4.8

Solvente, 150 ml; [TBP]/[Al] = 0.6; [B]/[M] = 4.

Tabella 4.9 – Esperimenti di polimerizzazione del propene (a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M) con **5**/MAO, **5**/MAO/TBP, e **5**/[HMe₂N(C₆H₅)][B(C₆F₅)₄]/TIBAL in toluene (T) e 1,2-difluorobenzene (DFB).

<i>Esperimento</i>	<i>n</i> (Hf) (μmol)	Cocatalizzatore	Solvente	[Al]/ [Hf]	<i>t</i> (h)	Resa (g)
RPHfC156BPP14	13	MAO	T	661	2.0	0.1
RPHfC ₁ 56BPP42	15	MAO/	T	573	2.0	1.2
RPHfC ₁ 56BPP61	14	TBP	DFB	614	2.0	4.9
RPHfC ₁ 56BPP40	14	Borato/	T	86	2.0	1.2
RPHfC ₁ 56BPP51	15	TIBAl	DFB	80	2.0	5.8

Solvente, 150ml; [TBP]/[Al] = 0.6; [B]/[Hf] = 3 – 4.

Tabella 4.10 – Esperimenti di polimerizzazione del propene (a 50°C, [C₃H₆] = 0.4 M) con **6**/MAO/TBP e **6**/[HMe₂N(C₆H₅)][B(C₆F₅)₄]/TIBAL in toluene (T) e 1,2-difluorobenzene (DFB).

<i>Esperimento</i>	<i>n</i> (Hf) (μmol)	Cocatalizzatore	Solvente	[Al]/ [Hf]	<i>t</i> (h)	Resa (g)
RPHfC1 <i>t</i> BuPP50	14	MAO/	T	640	2.0	0.4
RPHfC1 <i>t</i> BuPP64	14	TBP	DFB	640	2.0	4.1
RPHfC1 <i>t</i> BuPP46	15	Borato/	T	80	2.0	0.3
RPHfC1 <i>t</i> BuPP92	15	TIBAL	DFB	82	2.0	1.9

Solvente, 150ml; [TBP]/[Al] = 0.6; [B]/[Hf] = 2.

4.3.3 – Reazioni di polimerizzazioni del propene “ad alta pressione” (*P* = 4 o 8 bar)

Le reazioni sono state eseguite in un'autoclave in acciaio inossidabile da 2 L (Brignole AU-2), munita di agitazione a giunto magnetico (1000 rpm), dispositivo rompi-fialetta, e controllo remoto computerizzato. Quella che segue è la descrizione di un tipico esperimento. Si introduce nel reattore il solvente di reazione contenente l'appropriata quantità di cocatalizzatore. Il sistema è quindi termostato alla temperatura desiderata, ed il solvente è saturato con propene all'opportuna concentrazione (pressione parziale). Si dà inizio alla reazione rompendo dall'esterno una fialetta in vetro contenente l'appropriato quantitativo di catalizzatore, previamente preparata in glove box. La concentrazione (pressione parziale) di propene è mantenuta costante alimentando il monomero attraverso una linea controllata da un regolatore di pressione elettronico (Brooks mod. 5866-E) montato in ingresso. Trascorso il tempo opportuno, si procede ad un rapido degassamento della soluzione. Il polimero prodotto è coagulato con metanolo acidulato, lavato con ulteriore metanolo, filtrato ed essiccato sotto vuoto. Il quadro completo degli esperimenti effettuati è riportato in Tabella 4.12.

Tabella 4.11 – Esperimenti comparati di polimerizzazione del propene a differenti temperature e pressioni parziali di monomero con **3** e **5** attivati con MAO/TBP in toluene.

<i>Esperimento</i>	M	T_p (°C)	$p(C_3H_6)$ (bar)	$n(M)$ (μmol)	[Al]/ [M]	t (h)	Resa (g)	
RPZrC1MePP72	Zr	25	1	14	614	2.0	15.5	
RPZrC1MePP75			8	8	1096	1.5	84.3	
RPHfC1MePP73	Hf		1	15	573	2.0	0.3	
RPHfC1MePP74			8	15	573	2.0	0.3	
RPZrC1MePP86	Zr		50	1	16	534	2.0	2.5
RPZrC1MePP62				8	14	590	2.0	58.9
RPHfC1MePP15	Hf			1	14	661	2.0	0.8
RPHfC1MePP18				4	20	425	2.0	5.2

Solvente, 150 ml; [TBP]/[Al] = 0.6.

4.3.4 – Caratterizzazione dei polimeri

La caratterizzazione ^1H e ^{13}C NMR di tutti i campioni di polipropilene è stata effettuata presso il Centro Interdipartimentale di Metodologie Chimico-Fisiche dell'Università di Napoli "Federico II", utilizzando uno spettrometro Bruker DRX 400 Avance operante a 400 MHz per ^1H , 100 MHz per ^{13}C , con un probe BBO da 5 mm, su soluzioni in tetracloroetano-1,2- d_2 (50 mg/mL) a 120°C. Al fine di ottenere spettri quantitativi, sono state adottate le seguenti condizioni di acquisizione:

- [^1H NMR]: finestra spettrale, 15 ppm; angolo di impulso, 80°; tempo di acquisizione, 3.5 s; ritardo di impulso, 5.0 s; numero di transienti, 32.
- [^{13}C NMR]: finestra spettrale, 150 ppm; angolo di impulso, 80°; tempo di acquisizione, 1.6 s; ritardo di impulso, 3.5 s; numero di transienti, >10K.

Negli spettri ^{13}C NMR, il disaccoppiamento a banda larga dei protoni è stato effettuato con una sequenza WALTZ16 modificata dalla Bruker specificamente per l'analisi di polimeri (BI_WALTZ16_32).

Su campioni di polipropilene selezionati, spettri ^{13}C NMR a più alta risoluzione sono stati acquisiti presso il laboratorio della Prof.ssa Annalaura Segre (CNR, Montelibretti), utilizzando uno spettrometro Bruker Avance 600 operante a 150 MHz.

In tutti i casi, l'analisi statistica della distribuzione delle stereosequenze è stata eseguita con il pacchetto software CONFSTAT (ver. 3.1 per WindowsTM; autore, Prof. M. Vacatello).

Le masse molecolari medie dei campioni di polipropilene sono state determinate mediante viscosimetria. Le viscosità intrinseche sono state misurate su soluzioni di polimero ($2\div 3$ g/L) in 1,2,3,4-tetraidronaftalene a 135°C , con un viscosimetro di tipo Ubbelohde, utilizzando una tecnica “*single point*”.¹³ Per calcolare il valore di M_v , si è fatto uso della ben nota relazione $[\eta] = KM_v^\alpha$, con $K = 1.93 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.74$

Riferimenti bibliografici

- 1) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1346.
- 2) Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 3) Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, A. Ferrara, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255-6256.
- 4) 4a) Ewen, J.A.; Elder, M.J.; Jones, R.L.; Haspeshash, L.; Atwood, J.L.; Bott, S.G.; Robinson, K. *Macromol Symp* **1991**, *48*, 253-295. 4b) Razavi, A.; Ferrara, J.; *J. Organomet.Chem.* **1992**, *435*, 299-310. 4c) Razavi, A.; Atwood, J.L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 105-111. 4d) Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L. *J Org Molecular .Catalysis* **1997**, *115*, 129-154.
- 5) Rieger, B.; Troll, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742-5743.
- 6) Busico, V.; Cipullo, R.; Cuttillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402-12403.
- 7) King, W.A.; Di Bella, S.; Gulino, A.; Lanza, G.; Fragala, I.L.; Stern, C.L.; Marks, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**, *121*(2), 355-366.
- 8) Chen, E.Y-X.; Marks, T.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- 9) Busico, V.; Cipullo, R.; Pellecchia, R.; Razavi, A. *Eur. Pat. Appl.* EP1650236 A1, **2006**.
- 10) a) Busico, V.; Cipullo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9329-9330. b) Busico, V.; Caporaso, L.; Cipullo, R.; Landriani, L.; Angelini, G.; Margonelli, A.; Segre, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2105-2106. c) Busico, V.; Brita, D.; Caporaso, L.; Cipullo, R.; Vacatello, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3971-3977. d) Busico, V.; Cipullo, R.; Caporaso, L.; Angelini, G.; Segre, A. L. *J. Mol. Catal., Part A (Chem.)* **1998**, *128*, 53-64.
- 11) Busico, V.; Cipullo, R.; Cuttillo, F.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4258-4261.
- 12) Busico, V.; Cipullo, R.; Cuttillo, F.; Razavi, A. *Eur. Pat. Appl.* EP1496070 A1, **2005**.
- 13) Ram Mohan Rao, M. V.; Yaseen, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 2501-2508.

Capitolo 5

Studio di emi-zirconoceni con un legante pentametilciclopentadienilico ed uno ammidinato

5.1 – Introduzione

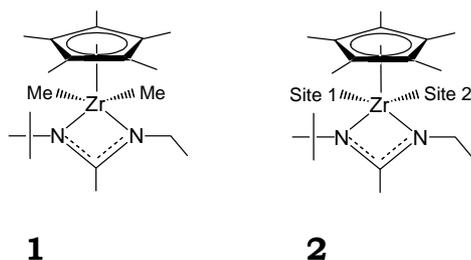
Nelle polimerizzazioni Ziegler-Natta industriali, i valori delle masse molecolari medie dei prodotti sono definiti dal bilancio fra processi di propagazione e trasferimento di catena che hanno cinetiche estremamente veloci (tipicamente il tempo di crescita medio di una macromolecola è di 3-4 ordini di grandezza inferiore a quello di residenza del catalizzatore nel reattore).

Negli ultimi anni, tuttavia, sono stati descritti nuovi catalizzatori, per la maggior parte non metallocenici, con caratteristiche “viventi”¹. A rigore questo termine va riferito ad una reazione di polimerizzazione in cui i processi di trasferimento e terminazione di catena sono *assenti*, il che comporta che il polimero è monodisperso, e la sua massa molecolare cresce linearmente con il tempo di reazione (a concentrazione di monomero costante). In realtà, i suddetti catalizzatori Ziegler-Natta “viventi” andrebbero più propriamente definiti come “controllati”, dal momento che la frequenza degli eventi di trasferimento e/o terminazione di catena non è rigorosamente nulla, ma piuttosto *trascurabile* nella scala dei tempi dell’esperimento. Al di là della questione terminologica, l’interesse principale di questi catalizzatori risiede nella possibilità di utilizzarli

per copolimerizzazioni a blocchi, cambiando sequenzialmente l'alimentazione del (dei) monomero(i) durante la crescita di singole macromolecole.

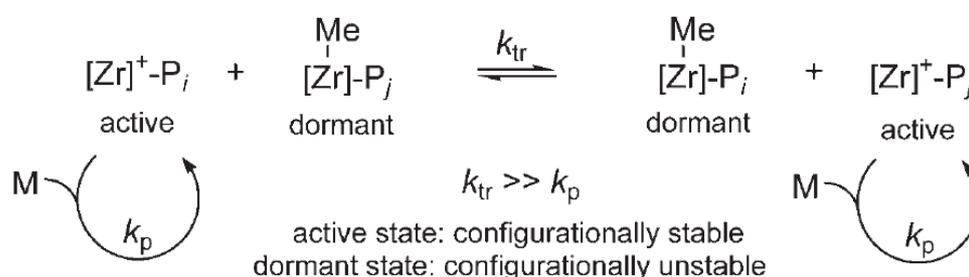
Una delle applicazioni di potenziale maggiore interesse dei materiali risultanti è l'uso come compatibilizzanti di fase in leghe poliolefiniche scarsamente miscibili. In particolare, il polipropilene isotattico viene largamente utilizzato in miscela con copolimeri propene/etene, e – sia pure in minor misura – con polietilene, ma le due fasi non sono compatibili e tendono a segregare, il che è pregiudizievole per le proprietà finali. E' plausibile prevedere che tale tendenza possa essere contrastata aggiungendo copolimeri a blocchi di struttura opportuna, in modo da stabilizzare le interfaci.

Curiosamente, la maggior parte dei catalizzatori Ziegler-Natta controllati fin qui riportati in letteratura, laddove stereoselettivi nell'inserzione del propene (e/o di 1-alcheni superiori), lo sono in senso sindiotattico, il che ne limita fortemente l'interesse applicativo. L'unica eccezione al momento in cui questo lavoro di tesi ha avuto inizio era costituita da emi-metalloceni con un legante h^5 -pentametilciclopentadienilico (Cp^*) ed uno ammidinato. Era ben noto dalla letteratura, in particolare, che il complesso $(Cp^*)\{N(tBu)C(Me)N(Et)\}ZrMe_2$ (**1** di Schema 5.1) può essere convertito per estrazione di un metile (e.g., con $[HMe_2N(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$) in un catalizzatore (iniziatore) per la polimerizzazione Ziegler-Natta altamente isotattica dell'1-esene e di altri 1-alcheni superiori, e che a bassa temperatura ($-10^\circ C$) la propagazione di catena è "vivente".² Sebbene la microstruttura dei polimeri non fosse stata chiarita approfonditamente, la stereoselettività era stata ascritta in modo convincente alla chiralità intrinseca del centro metallico nel catione attivo $[(Cp^*)\{N(tBu)C(Me)N(Et)\}Zr(P)]^+$ ($P =$ Polimerile), stabile dal punto di vista configurazionale.^{2e} I dialchili neutri, invece, subiscono racemizzazione a causa della rapida rotazione del legante ammidinato.^{2e}



Schema 5.1

La facile interconvertibilità tra $(\text{Cp}^*)\{\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{Zr}(\text{Me})(\text{R})$ e $(\text{Cp}^*)\{\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{Zr}(\text{R})\text{J}^+$ attraverso lo scambio di un metile può portare ad una condizione di “*degenerative chain transfer*”⁴ (Schema 5.2). In tale condizione, accessibile mediante attivazione sub-stechiometrica di **1**, la propagazione di catena è non-stereoselettiva laddove l’inserzione del monomero sia (molto) più lenta dello scambio di metile.^{2e} In ciascun dato momento, l’aggiunta di ulteriore attivatore fino a conseguire la completa cationizzazione di **1** ripristina la propagazione isotattico-selettiva, e rende così possibile la sintesi di poli(1-alcheni) di-stereoblocco (atattico/isotattico).^{2e}



Schema 5.2

I dati sulla polimerizzazione di 1-alcheni a catena corta, e in particolare del propene, sono stati – eufemisticamente – carenti⁴ finchè recentemente Sita e collaboratori hanno descritto applicazioni di **1** per la sintesi di polipropileni a stereoblocchi isotattici/atattici,⁵ ed anche “a stereogradiente”⁵, elaborando ulteriormente sul concetto di “*degenerative chain transfer*”. Con manipolazioni eleganti ed ingegnose del sistema, questi autori hanno mostrato come sia possibile far oscillare la propagazione di catena ripetutamente tra non-stereoselettiva e isotattico-selettiva, o anche farla variare con continuità da un limite all’altro.

La sintesi di polipropileni a stereoblocchi isotattici/atattici è considerata un *target* importante anche a fini di potenziale applicazione. Infatti, questi materiali si comportano da elastomeri termoplastici, naturalmente a condizione che i blocchi atattico si trovino allo stato gommoso ($T > T_g$).^{5,6,7} I blocchi isotattici, a loro volta, devono essere altamente stereoregolari, in modo da sviluppare cristallinità ad alto punto di fusione (preferibilmente $T_f > 140^\circ\text{C}$, e più preferibilmente $T_f > 150^\circ\text{C}$). La temperatura di fusione di campioni/blocchi polipropilenici isotattico preparati con **1** non è stata riportata, ma dai dati di

stereoregolarità⁵ può essere estrapolato un limite superiore di $T_f \sim 120^\circ\text{C}$,^{8,9} che certamente è assai poco soddisfacente.

Alla luce di tutto quanto fin qui discusso, e nell'ambito di uno studio più generale sulle polimerizzazioni Ziegler-Natta viventi/controllate^{10,11} da tempo in corso presso il laboratorio in cui questa tesi è stata svolta, abbiamo deciso di investigare a fondo il comportamento catalitico di **1** in modo comparato nella polimerizzazione di propene, 1-butene ed 1-esene, con lo scopo di elucidare in modo completo la microstruttura dei polimeri, e attraverso di essa la cinetica molecolare del processo di poli-inserzione. L'acquisizione di tali conoscenze, ed in particolare l'individuazione dei fattori che controllano stereo- e regioselettività, è un pre-requisito per un *design* razionale di catalizzatori migliori.

In questo capitolo riportiamo i risultati della nostra indagine, condotta ad una temperatura (25°C) sufficientemente alta da rivelare i processi che conducono alla generazione dei regio- e stereodifetti, nonché quelli di trasferimento di catena.

5.2 - Risultati e discussione

5.2.1 – Indagine sperimentale

I principali risultati di polimerizzazione e di caratterizzazione NMR dei polimeri sono riportati in Tabella 5.1. Per ciascun monomero 1-alchenico (propene, 1-butene, 1-esene) abbiamo investigato due differenti concentrazioni, in modo da mettere in luce possibili effetti sulla microstruttura dei polimeri.^{8,9,18} La tabella include anche un esperimento di polimerizzazione dell'etene, come termine di riferimento per la produttività.

Tabella 5.1 - Principali risultati della polimerizzazione di olefine in presenza di 1/MAO/TBP in toluene a 25°C.

Esp./ Campione	1-Alchene	[C _n H _{2n}], M	R _p ^(a)	σ ^(b)	[unità 2-1], mol%		[CH ₂ =CRP], mol% ^(e)
					Interne (c)	Terminali (d)	
1	Etene	0.1	2.6×10 ³	-	-	-	-
2	Propene	1.1	0.4	0.89	1.2	0.08	0.20
3	Propene	3.5	0.5	0.89	1.2	0.02	0.05
4	1-Butene	1.1	1.0	0.984	n.o.	0.20	0.17
5	1-Butene	3.4	1.7	0.984	n.o.	0.20	0.07
6	1-Esene	0.8	0.6	0.990	n.o.	0.23	0.05
7	1-Esene	2.7	1.3	0.990	n.o.	0.20	0.02

Legenda. ^(a)Velocità di polimerizzazione, in kg(polimero) mol(Zr)⁻¹ [C_nH_{2n}]⁻¹ h⁻¹. ^(b)Probabilità di selezionare l'enantiofaccia favorita del monomero nell'inserzione 1,2, in accordo con il modello statistico dei siti enantiomorfi (da dati ¹³C NMR). ^(c)Frazione ¹³C NMR di concatenamenti testa-testa/coda-coda. ^(d)Frazione ¹H NMR di terminali vinilici. ^(e)Frazione ¹H NMR di terminali vinilidenici. n.d. = non osservate mediante ¹³C NMR (<0.1 mol%).

La velocità di polimerizzazione, piuttosto elevata con l'etene, crolla di più di tre ordini di grandezza con le tre olefine sostituite, che da questo punto di vista si comportano in modo simile (Tabella 5.1, colonna 4). Gli spettri ¹³C NMR (Figura 5.1 per il polipropilene) indicano, in tutti i casi, una microstruttura prevalentemente isotattica con occasionali unità monomeriche stereoinvertite (...mmrrmmm...) distribuite in modo casuale; ciò è tipico di uno stereocontrollo esercitato da specie catalitiche intrinsecamente chirali e stabili dal punto di vista configurazionale.⁸ In accordo con questa conclusione, la distribuzione ¹³C NMR delle stereosequenze è ben riprodotta in termini del modello di propagazione di catena dei siti enantiomorfi (Capitolo 3).⁹ Dai valori di enantioselettività in miglior accordo, riportati nella colonna 5 di Tabella 5.1, si evince una chiara tendenza della stereoregolarità a diminuire di concerto con l'ingombro sterico del monomero; a 25°C, abbiamo misurato una frazione di stereodifetti pari a 1.0% nel poli(1-esene), 1.6% nel poli(1-butene), e 11% nel polipropilene. Non abbiamo

riscontrato alcun effetto della concentrazione di monomero sulla stereoselettività, il che non è ovvio, in particolare per una specie catalitica C_1 -simmetrica con siti diastereotopici largamente diversi per ingombro sterico,^{8,9,18} com'è quella di **1** (**2** di Schema 5.1); torneremo su questo punto più avanti. Può essere il caso di aggiungere che gli spettri non hanno dato alcuna evidenza di diadi *r* isolate (...*mmmrmmm*...), il che porta ad escludere l'ipotesi di inversione di configurazione al metallo mediante rotazione del legante ammidinato come possibile (ulteriore) fonte di stereoirregolarità (in accordo con il rif. 2e).

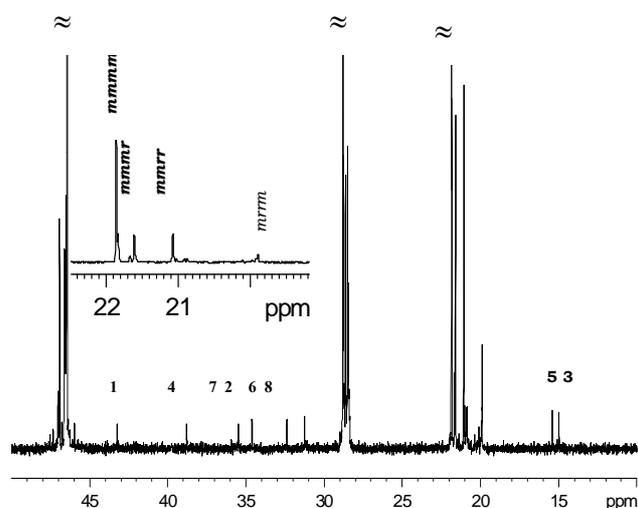
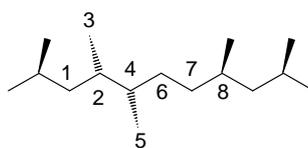


Figura 5.1 – Spettro ^{13}C NMR a 100 MHz (in tetracloroetano-1,2- d_2 a 120°C) del campione di polipropilene 2 di Tabella 5.1. Le attribuzioni delle risonanze dovute ai regiodifetti fanno riferimento allo Schema 5.3.

Oltre alle stereoirregolarità, la caratterizzazione NMR ha portato alla luce altre caratteristiche microstrutturali rilevanti. Secondo la letteratura pregressa,^{1,3-5} a -10°C la propagazione di catena con il catalizzatore investigato è “vivente” (come abbiamo già avuto modo di dire nell’Introduzione), e la regiochimica di inserzione è strettamente 1,2 per tutti gli 1-alcheni. Bassi ammontari di regiodifetti 2,1 (<0.5%) erano stati evidenziati soltanto in campioni di polipropilene,⁴ senza alcun cenno sulla loro stereostruttura.

Gli spettri ^1H NMR di tutti i polimeri da noi sintetizzati a 25°C rivelano la presenza di insaturazioni olefiniche terminali sia di tipo vinilidenico, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})(\text{P})$, che vinilico, $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}$ (colonne 7 e 8 di Tabella 5.1),

ascrivibili a β -eliminazione di H da un'ultima unità monomerica inserita in modo 1,2 o 2,1, rispettivamente.^{8,19} Nei campioni di poli(1-butene) e poli(1-esene), le unità 2,1 sono rigorosamente confinate ai terminali di catena, mentre in quelli di polipropilene gli spettri ^{13}C NMR (Figura 5.1) rivelano un ammontare significativo di concatenamenti interni testa-testa/coda-coda con l'insolita stereostuttura di Schema 5.3; essa indica che un'occasionale inserzione 2,1 e l'inserzione 1,2 che ad essa immediatamente segue avvengono *entrambe* con l'enantiofaccia opposta rispetto a quella preferita nell'inserzione 1,2 “normale” (per quanto ci è noto, una regola di selezione senza precedenti).^{8,9,20}



Schema 5.3

Tenendo in conto tutte le unità 2,1 (colonne 6 e 7 di Tabella 5.1), si può concludere che anche la regioregolarità dei polimeri, così come la stereoregolarità, decresce al decrescere dell'ingombro sterico del monomero, da 99.8% per il poli(1-esene) a “solo” 98.7% per il polipropilene.

Un altro aspetto importante è il trasferimento di catena. Trascurabile a -10°C ,^{1,4,5} esso è risultato invece significativo a 25°C , e i dati ^1H NMR di Tabella 5.1 sono informativi anche sul suo meccanismo. In tutti i casi esaminati, la frazione di vinilideni terminali formati per β -eliminazione di H da un'ultima unità monomerica inserita in modo 1,2 decresce all'aumentare di $[\text{C}_n\text{H}_{2n}]$; ciò suggerisce che il processo è prevalentemente intramolecolare, cioè che l'idruro è trasferito al metallo piuttosto che ad una molecola di monomero entrante⁸ – fatto non insolito per specie catalitiche stericamente ingombrate,^{8,9} e spiegabile con la notevole esigenza di spazio dello stato di transizione a 6-centri comunemente accettato per il β -trasferimento di H al monomero (Schema 5.4-A).^{8,9,21,22} Va detto però che recenti studi QM hanno condotto all'identificazione di uno stato di transizione alternativo, molto più compatto, in cui il trasferimento non è assistito dal metallo (Schema 5.3-B).²³ In particolare, proprio per il catione attivo di **1** – certamente fra i più ingombrati – i calcoli indicano che questo meccanismo è largamente favorito rispetto a quello “classico”;²³ i nostri dati sperimentali,

peraltro, indicano che esso non lo è abbastanza per competere con il processo intramolecolare, almeno fintanto che l'inserzione del monomero avviene con la corretta regiochimica 1,2.



Schema 5.4

Il quadro meccanicistico risulta più complesso ed ambiguo per la β -eliminazione di H da un'ultima unità monomerica inserita in modo 2,1. Nel caso del polipropilene, la frazione di insaturazioni terminali viniliche decresce all'aumentare della concentrazione di monomero, il che depone – ragionevolmente – per un processo intramolecolare. Sorprendentemente, invece, nei polimeri dell'1-butene e dell'1-esene l'ammontare di vinili terminali è indipendente dalla concentrazione di monomero; questo potrebbe far pensare ad un meccanismo intramolecolare, magari con lo stato di transizione di Schema 5.4-B. Un'interpretazione alternativa è che, come proposto per taluni catalizzatori metallocenici da Landis et al.,²⁴ il processo è in realtà intramolecolare, ma la sua velocità coincide con quella di inserzione 2,1 del monomero, poichè una catena secondaria è troppo ingombra stericamente per dare propagazione, e può evolvere solo mediante β -trasferimento di H al metallo. A sostegno di questa seconda interpretazione, va ricordato che in effetti nei campioni di poli(1-butene) e poli(1-esene) le unità 2,1 interne alle catene sono al di sotto della soglia di rilevabilità ^{13}C NMR (Tabella 5.1).

Indipendentemente dalla questione meccanicistica, peraltro, ciò che è certo è che per il catalizzatore investigato le inserzioni regioirregolari 2,1 costituiscono una grave limitazione alla crescita di catena nelle polimerizzazioni di 1-alceni più ingombri del propene.

Un'ultima notazione riguarda la mancata osservazione, negli spettri ^1H NMR di tutti i polimeri esaminati, anche quando preparati a concentrazioni di monomero relativamente basse, di insaturazioni olefiniche interne derivanti da

quello che Sita et al. hanno definito “*chain-end-confined chain walking*”.⁴ Evidentemente, un tale processo richiede condizioni di gravissima carenza di monomero, come quelle descritte nel rif 4. Ciò è in linea col fatto che, nell’intervallo da noi esplorato, la stereoregolarità dei polimeri è risultata indipendente dalla concentrazione di monomero (Tabella 5.1), il che esclude anche il verificarsi in misura significativa del processo (meccanicisticamente correlato) di epimerizzazione della catena crescente.²⁵

5.2.2 - Indagine computazionale

Per comprendere a fondo il meccanismo di stereocontrollo del catalizzatore in studio, abbiamo effettuato (in collaborazione con il Prof. G. Talarico) uno studio teorico con metodi quantomeccanici dell’inserzione del propene ai due siti attivi diastereotopici (1 e 2 così come definiti in 2 di Schema 5.1) di cationi isolati modello $[(Cp^*)\{N(tBu)C(Me)N(Et)\}Zr-R]^+$, con $R = tBu$ o sBu a simulare una catena polipropilenica crescente con ultima unità inserita in modo 1,2 o 2,1, rispettivamente. Per ogni data catena (primaria o secondaria), abbiamo esaminato i 16 possibili stati di transizione (i.e. catena al sito 1 o al sito 2, propene in attacco *re* o *si*, regiochimica 1,2 o 2,1, primo legame C-C della catena in orientazione *sin* o *anti* rispetto al metile del propene). I corrispondenti 16 valori *relativi* di energia interna (i.e., delle differenze di energia tra ogni dato stato di transizione e quello ad energia più bassa) sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 – Valori relativi di energia interna (in kcal/mol) di tutti i possibili stati di transizione per l’inserzione del propene a cationi modello $[(Cp^*)\{N(^iBu)C(Me)N(Et)\}Zr-R]^+$ con $R = ^iBu$ o sBu .

Catena	Sito	1,2- <i>re</i>		1,2- <i>si</i>		2,1- <i>re</i>		2,1- <i>si</i>	
		<i>anti</i>	<i>Sin</i>	<i>anti</i>	<i>Sin</i>	<i>anti</i>	<i>sin</i>	<i>anti</i>	<i>sin</i>
ⁱ Bu	1	1.8	2.9	2.6	2.4	7.3	8.7	5.1	6.9
	2	1.9	0.4	0.0	1.1	1.0	3.7	7.0	6.0
^s Bu	1	0.0	1.0	3.5	1.9	6.3	6.3	3.6	4.9
	2	3.8	2.0	1.0	2.6	0.5	2.2	6.9	5.0

Secondo i calcoli l’inserzione del propene, in una catena primaria come in una catena secondaria, è prevalentemente 1,2 (il che è in accordo con i dati sperimentali^{4,5}), e moderatamente enantioselettiva ad entrambi i siti per effetto del ben noto “meccanismo di orientazione della catena crescente”^{8,9,26} (primo legame C-C della catena che punta lontano dal sostituito Et o ⁱBu sull’N più prossimo, e propene che si inserisce di preferenza con il gruppo metilico in *anti* rispetto al suddetto legame C-C). Ciò fa sì che i due siti favoriscano enantiofacce opposte del monomero, il che implica che in regime migratorio la propagazione di catena dovrebbe essere prevalentemente *sindiotattica*. Il fatto sperimentale che il polimero invece è prevalentemente *isotattico*, e che il suo grado di stereoregolarità è indipendente dalla concentrazione di monomero (Tabella 5.1), indica piuttosto un regime di propagazione di tipo Curtin-Hammett,¹⁸ in cui le probabilità degli stati accessibili sono esclusivamente dettate dall’energia relativa dei loro stati di transizione secondo la funzione di Boltzmann. Se ciò vale anche per l’inserzione in una catena secondaria, il quadro generale che emerge dai dati di Tabella 5.2 è in sintesi il seguente:

- i) L’inserzione 1,2 del propene in una catena primaria avviene in preferenza al sito 2 (i.e., con la catena al sito 1);
- ii) I frequenti stereodifetti nella propagazione 1,2 sono dovuti a errori di enantioselezione al sito 2, e solo occasionalmente ad inserzioni al sito 1;
- iii) Le occasionali inserzioni 2,1 in una catena primaria avvengono anch’esse in preferenza al sito 2, ma con enantiofaccia opposta rispetto all’inserzione 1,2;

iv) Dopo un regio-errore, il ripristino dell'inserzione 1,2 è favorito rispetto al mantenimento della propagazione 2,1 (cosa assolutamente non scontata per un catalizzatore stericamente ingombrato²⁷), e avviene di preferenza al sito 1 con la stessa enantiofaccia dell'inserzione 2,1 precedente.

Ci sembra veramente notevole che i calcoli appena descritti, benchè eseguiti su cationi isolati e quindi senza prendere in considerazione effetti di controione e solvente, siano in grado di dare conto di tutti i dettagli microstrutturali sperimentalmente acclarati, inclusa la particolarissima stereostruttura dei regiodifetti di Schema 5.3. Una possibile spiegazione è che il catione attivo di **1** è troppo ingombrato stericamente per interagire in modo apprezzabile con anioni debolmente coordinanti;¹² la struttura molecolare di $(\text{Cp}^*)\{\text{N}(t\text{Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{Zr}(t\text{Bu})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ allo stato solido,²⁸ con l'anione ben lontano dal catione, è consistente con questa interpretazione. I risultati computazionali sono pure in linea con l'osservazione NMR di un solo diastereoisomero per il catione $[(\text{Cp}^*)\{\text{N}(t\text{Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{Zr}(t\text{Bu})]^+$ in soluzione di clorobenzene a -10°C , con il legame $\text{Zr}-t\text{Bu}$ *sin* rispetto al sostituente $t\text{Bu}$ del legante ammidinato,^{1e,28} e – indirettamente – con la stereochimica di inserzione del ciclopentene nel legame $\text{Zr}-\text{Me}$ di un catione $[(\text{Cp}^*)\{\text{N}(t\text{Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}\text{Zr}(\text{Me})]^+$.²⁹

5.3 - Conclusioni

La microstruttura dei polimeri del propene, 1-butene ed 1-esene preparati con il sistema catalitico **1**/MAO/TBP a 25°C è stata completamente elucidata. Al diminuire dell'ingombro sterico del monomero, il catalizzatore ha evidenziato una chiara diminuzione di regio- e stereoselettività, ed un aumento della propensione al trasferimento di catena mediante β -eliminazione di H intramolecolare; ciò, sfortunatamente, costituisce una grave limitazione per eventuali applicazioni pratiche nelle copolimerizzazioni a stereoblocchi del monomero di maggiore interesse industriale, i.e. il propene. La maggiore stereoselettività con gli 1-alcheni superiori può essere considerata incoraggiante nell'ottica di tentativi di miglioramento delle prestazioni catalitiche attraverso una modulazione dell'ingombro sterico dei sostituenti sugli atomi di N del legante

ammidinato. Ci sembra tuttavia che i margini d'intervento siano molto ristretti, perché alla luce di quanto abbiamo visto appare assai probabile che una maggiore congestione sterica al centro metallico possa sortire effetti deleteri sulla massa molecolare del polimero, a causa dell'azione limitante di occasionali regiodifetti 2,1.

5.4 - Parte sperimentale

5.4.1 – Reagenti

Precatalizzatore **1** preparato come descritto nel rif. 1b; MAO (Crompton, soluzione in toluene al 10% in peso); 2,6-di-^tBu-fenolo (Aldrich); toluene anidro (Aldrich); propene ed 1-butene (SON, *polymerization grade*) utilizzati senza ulteriore purificazione; 1-esene (Aldrich), anidrificato con Al(ottille)₃ (Crompton) e distillato immediatamente prima dell'uso.

5.4.2 – Reazioni di polimerizzazione

Tutti gli esperimenti di polimerizzazione sono stati condotti in un reattore di vetro Pyrex di 50 mL a due colli (uno dei quali chiuso con un setto siliconico, l'altro collegato ad una rampa di Schlenk). Sebbene la presenza di legami σ M-C pre-formati renda possibile l'attivazione di **1** con B(C₆F₅)₃,¹² abbiamo osservato produttività apprezzabili solo in combinazione con sali di tetrakis(pentafluorofenilborato),^{1,4,5,12} o con metilallumossano (MAO) modificato con 2,6-di-^tbutilfenolo (TBP), per i motivi ampiamente discussi nel Capitolo 4.¹³ Nell'ambito del lavoro di tesi abbiamo optato per quest'ultimo sistema, che offre il vantaggio non trascurabile di una buona capacità di *scavenging*.¹³ Secondo la procedura-tipo, una soluzione di MAO/TBP ([Al] ~ 0.1-0.2 M; [TBP]/[Al] ~ 0.9) in toluene è caricata nel reattore sotto azoto, termostata a 25°C, e saturata sotto vigorosa agitazione magnetica con propene o 1-butene alla pressione parziale (concentrazione) desiderata, oppure additivata con un volume opportuno di 1-esene. Si dà inizio alla polimerizzazione iniettando il precatalizzatore (20-50 μ mol), precedentemente sciolto in un'aliquota di fase liquida (1-5 mL), attraverso il setto di silicone. La reazione è lasciata procedere a concentrazioni di monomero costante (operando a pressione parziale costante per i monomeri gassosi, o limitando la conversione sotto il 5% per l'1-esene), e dopo un tempo conveniente è interrotta iniettando 5 mL di metanolo acidulato (CH₃OH/HCl, 95:5 v/v). Il polimero viene coagulato con un eccesso di metanolo acidulato,

filtrato, lavato con metanolo e portato a secco. Il quadro completo degli esperimenti è in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 – Esperimenti di polimerizzazione di olefine in presenza di 1/MAO/TBP in toluene a 25°C.

Monomero	[M] mol/L	<i>n</i> Zr (μmol)	Toluene (mL)	[Al]/ [Zr]	<i>t</i> (h)	Produttività, R _p ^(a)
Etene	0.11	0.11	20	98	0.1	2.6×10 ³
Propene	3.5	16	20	87	4.0	0.5
Propene	1.1	26	20	84	4.0	0.4
1-Butene	1.1	51	20	85	4.0	1.0
1-Butene	3.4	50	20	85	4.0	1.7
1-Esene	0.8	56	12	77	4.0	1.2
1-Esene	2.7	53	18	81	4.0	0.6

^(a) kg(polimero) / [mol(Zr) × h × M]

5.4.3 – Caratterizzazione NMR dei polimeri

Le caratterizzazioni ¹H NMR e ¹³C NMR dei polimeri sono state eseguite presso il Centro Interdipartimentale di Metodologie Chimico-Fisiche dell'Università di Napoli "Federico II", utilizzando uno spettrometro Bruker DRX 400 Avance operante a 100 MHz per ¹H, 400 MHz per ¹³C, con un probe BBO da 5 mm, su soluzioni di campione in tetracloroetano-1,2-*d*₂ (35 mg/mL) a 120°C. Al fine di ottenere spettri quantitativi, sono state adottate le seguenti condizioni di acquisizione:

- [¹H NMR] finestra spettrale, 15 ppm; angolo d'impulso, 90°; tempo di acquisizione, 4.0 s; ritardo di impulso, 2.0 s; 32 transienti.
- [¹³C NMR] finestra spettrale, 150 ppm; angolo d'impulso, 80°; tempo di acquisizione, 1.6 s; ritardo di impulso, 3.0 s; >10K transienti.

Negli spettri ^{13}C NMR, il disaccoppiamento a banda larga dei protoni è stato effettuato con una sequenza WALTZ16 modificata dalla Bruker specificamente per l'analisi di polimeri (BI_WALTZ16_32).

5.4.4 – Calcoli quantomeccanici

I calcoli QM sono stati effettuati con il pacchetto Gaussian 03¹⁴ utilizzando il metodo B3LYP.¹⁵ E' stato usato un set di basi di (pseudo)potenziale ECP LANL2DZ per l'atomo di Zr;¹⁶ per tutti gli altri atomi è stato usato un set di basi di Ahlrichs del tipo “*split-valence + polarization*” (SVP)¹⁷. Le funzioni di polarizzazione sono state incluse per tutti gli atomi del legante.

Riferimenti bibliografici

- 1) Coates, G.W., Hustad, P.D., Reinartz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236.
- 2) 2a) Jayaratne, K.C.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 958-959. 2b) Jayaratne, K.C.; Keaton, R.J.; Henningsen, D.A.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10490-10491. 2c) Keaton, R.J.; Jayaratne, K.C.; Henningsen, D.A.; Koterwas, K.A.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197-6198. 2d) Kissounko, D.A.; Fettinger, J.C.; Sita, L.R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 121-129. 2e) Zhang, Y.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9062-9069.
- 3) Mueller, A.H.E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4326-4333.
- 4) Harney, M.B.; Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4536-4537.
- 5) 5a) Harney, M.B.; Zhang, Y.; Sita, L.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2400-2404. 5b) Harney, M.B.; Zhang, Y.; Sita, L.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6140-6144.
- 6) 6a) Coates, G.W.; Waymouth, R.M. *Science* **1995**, *267*, 217-219. 6b) Lin, S.; Waymouth, R.M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 765-773.
- 7) Cherian, A.E.; Rose, J.M.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13770-13771.
- 8) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- 9) Busico, V.; Cipullo, R. *Progr. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 10) 10a) Busico, V.; Cipullo, R.; Kretschmer, W.P.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 505-508. 10b) Busico, V.; Van Axel Castelli, V.; Aprea, P.; Cipullo, R.; Segre, A.L.; Talarico, G.; Vacatello, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5451-5460.
- 11) 11a) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Togrou, M.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 3806-3808. 11b) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Talarico, G.; Togrou, M.; Wang, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8201-8203. 11c) Busico, V.; Talarico, G.; Cipullo, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *226*, 1-16.

- 12) Chen, E.Y.-X.; Marks, T.J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- 13) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402-12403.
- 14) Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian, Inc, 2004.
- 15) 15a) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. 15b) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- 16) 16a) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. 16b) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284. 16c) Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- 17) Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- 18) See, e.g.: Nele, M.; Mohammed, M.; Xin, S.; Collins, S.; Dias, M.L.; Pinto, J.C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3830-3841.
- 19) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Linssen, H.; Segre, A.L.; Van Axel Castelli, V.; van der Velden, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6988-6996.
- 20) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; LaPointe, A.M.; Leclerc, M.K.; Murphy, V.; Shoemaker, J.A.W.; Turner, H.; Rosen, R.K.; Stevens, J.C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G. *Angew. Chem. Int Ed.* **2006**, *45*, 3278-3283.

- 21) 21a) Deng, L.; Woo, T.K.; Cavallo, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177-6186. [21b] Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154-162.
- 22) Talarico, G.; Busico, V.; Cavallo, L. *Organometallics* **2004**, *23*, 5989-5993.
- 23) Talarico, G.; Budzelaar, P.H.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4524-4525.
- 24) Liu, Z.; Somsook, E.; White, C.B.; Rosaaen, K.A.; Landis, C.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11193-11207.
- 25) 25a) Busico, V.; Cipullo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9329-9330. 25b) Leclerc, M.; Brintzinger, H.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1651-1652. 25c) Busico, V.; Cipullo, R.; Caporaso, L.; Angelini, G.; Segre, A.L. *J. Mol. Catal., Part A (Chem.)* **1998**, *128*, 53-64. 25d) Yoder, J.C.; Bercaw, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2548-2555.
- 26) Corradini, P.; Guerra, G.; Cavallo, L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 231-241.
- 27) Talarico, G.; Busico, V.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7172-7173, and refs. therein.
- 28) Harney, M.B.; Keaton, R.J.; Fettinger, J.C.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3420-3432.
- 29) Keaton, R.J.; Sita, L.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3420-3432.
- 30) van Meurs, M.; Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Cohen, S.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9913-9923.
- 31) Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *Science*, **2006**, *312*, 714-719.

Capitolo 6

Studio di catalizzatori a base di Zr(IV) con un legante ancillare tetradentato bis(fenossi-amminico)

6.1 - Introduzione

Nei capitoli precedenti abbiamo visto come la maggior parte dei catalizzatori Ziegler-Natta (ZN) per la polimerizzazione del propene siano altamente regioselettivi a favore dell'inserzione 1,2. Affinché l'inserzione sia anche enantioselettiva, è necessario che almeno un elemento di chiralità si combini con quello rappresentato dalla coordinazione *re* o *si* del propene, e dia origine ad apprezzabili differenze di energia tra stati di transizione diastereoisomerici. Questo elemento, come abbiamo avuto modo di discutere nei Capitoli 2 e 3, può essere individuato nella configurazione della catena polipropilenica in accrescimento, e/o nella chirotopicità dei siti attivi.^{1,2} I due casi sono comunemente denominati “controllo di catena” e “controllo del sito”, rispettivamente^{1,2}. Nel secondo, l'enantiodiscriminazione è dovuta a contatti sterici del monomero entrante con il sistema legante ancillare, o – molto più frequentemente – con la catena crescente, a sua volta costretta dal legante ancillare ad assumere una conformazione chirale che favorisce l'inserzione del propene con l'enantiofaccia che orienta il sostituente metilico in *anti* rispetto al primo legame C-C di catena^{1,2,3}.

Sebbene in linea di principio tali elementi possano tutti sortire effetti non trascurabili, di solito uno ed uno solo è largamente predominante. Di fatto, la configurazione di tutti i polipropileni stereoregolari fin qui ottenuti con specie catalitiche singole a struttura ben definita è stata ben riprodotta in termini di modelli di propagazione di catena basati sull'approssimazione limite di puro controllo di catena o di puro controllo del sito, questi ultimi in versione più o meno elaborata a seconda del tipo di chirotopicità dei siti attivi.¹ A tale riguardo, va ricordato che l'evoluzione dei catalizzatori metallocenici insegna che specie catalitiche C_2 -simmetriche con siti attivi omotopici tendono ad essere isotattico-selettive, mentre quelle C_s -simmetriche con siti attivi enantiotopici sono spesso sindiotattico-selettive^{1,2,4}. D'altro canto, risultati recenti nel campo dei catalizzatori non-metallocenici⁵ dimostrano che la relazione tra simmetria, chirotopicità e stereoselettività può essere molto meno ovvia.⁶

Nell'approssimazione (usualmente tenibile) di completa regioselettività, e della trascurabilità dei processi di trasferimento/terminazione, un modello stocastico semplice e relativamente generale che permette di descrivere quantitativamente la propagazione di catena tanto nei due suddetti casi limite di stereocontrollo che in eventuali situazioni intermedie è basato sulla matrice 2×2 riportata di seguito:

	R	S
R	α	$1-\alpha$
S	β	$1-\beta$

Le righe della matrice sono indicizzate alla configurazione dell'ultima unità monomerica inserita in catena, le colonne invece alla configurazione dell'unità monomerica che sta per essere generata. α e β sono quindi le probabilità che un'unità monomerica di configurazione R o S, rispettivamente, sia seguita da un'unità monomerica di configurazione R.

Il caso particolare in cui $\alpha = (1-\beta)$ descrive uno stereocontrollo dettato dalla catena crescente, ed in particolare dalla chiralità dell'ultima unità monomerica inserita (induzione asimmetrica 1,3); esso può essere

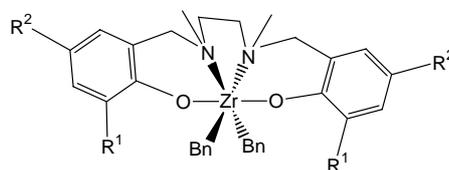
tendenzialmente isotattico ($\alpha > 0.5$; induzione 1,3-*like*), o sindiotattico ($\alpha < 0.5$; induzione 1,3-*unlike*).

Quello in cui è invece $\alpha = \beta$ corrisponde, nell'ipotesi di una specie catalitica intrinsecamente chirale non flussionale e con siti attivi omotopici, ad uno stereocontrollo in senso isotattico riconducibile esclusivamente alla chiralità di detta specie.

Naturalmente, se $\alpha = \beta = 0.5$ la propagazione è non-stereoselettiva (atattica).

Il caso generale in cui $\alpha \neq \beta$ ed $\alpha \neq (1-\beta)$ implica che i due meccanismi limite di stereocontrollo sopra descritti sono entrambi non trascurabili; prima di questa tesi, peraltro, come si è detto esso non aveva trovato riscontro in letteratura¹.

In anni recenti, il laboratorio presso il quale la presente tesi di dottorato è stata condotta ha intrapreso uno studio^{7,8} di catalizzatori stereorigidi di Zr(IV) con un legante ancillare tetradentato bis(fenossi-amminico) (Schema 6.1; Bn = benzile), originariamente introdotto da Kol e collaboratori.⁹



Schema 6.1.

Uno dei motivi di interesse verso questo particolare legante è il fatto che esso mima piuttosto fedelmente l'intorno di coordinazione degli atomi di Ti sulla superficie dei classici catalizzatori ZN eterogenei attualmente utilizzati per la produzione industriale di polipropilene isotattico.^{1,10,11}

Un secondo motivo risiede nell'osservazione di Kol⁹ che il complesso con $R^1 = R^2 = 'Bu$, dopo attivazione con $B(C_6F_5)_3$, è un catalizzatore isotattico-selettivo "vivente" per la polimerizzazione dell'1-esene.

Nel corso del terzo ed ultimo anno di tesi, abbiamo condotto uno studio sistematico degli effetti sulla prestazione catalitica derivanti dalla modulazione dell'ingombro sterico dei sostituenti R^1 e R^2 nella polimerizzazione del propene. Nel seguito di questo capitolo, presentiamo e discutiamo i risultati conseguiti.

6.2 – Risultati e discussione

L'attivazione dei precursori neutri (ONNO)ZrBn₂ di Schema 6.1 a cationi attivi [(ONNO)ZrR]⁺ può essere operata con metilalumossano (MAO), o con sali di borati poco coordinanti, analogamente a quanto viene fatto per i metalloceni¹². Studi NMR in soluzione sulle coppie ioniche risultanti indicano che sia la coordinazione tetradentata del legante ancillare che la configurazione C₂-simmetrica *trans*(O,O), *cis*(N,N) vengono mantenute.

Un ampio studio teorico con metodi DFT (effettuato dal Prof. G. Talarico) su modelli di specie attive ha portato alle seguenti conclusioni relativamente alla reazione di poli-inserzione del propene:

- In generale, l'inserzione con regiochimica 1,2 è largamente dominante;¹³
- Il sostituito R², lontano dalla "tasca" attiva, non ha alcun effetto di rilievo sulle proprietà catalitiche;
- L'ingombro sterico del sostituito frontale R¹, invece, è la chiave di controllo sia dell'enantioselettività nell'inserzione 1,2 che della propensione della catena crescente a subire β-eliminazione di H al monomero, principale meccanismo di trasferimento in assenza di Al-trialchili.^{7,8,14}

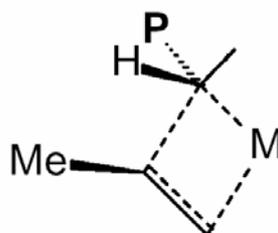
Secondo i risultati dei calcoli DFT (Tabella 6.1), il messaggio chirale dettato dalla chiralità intrinseca del centro metallico si trasmette all'inserzione del monomero prochirale quando R¹ ha almeno la dimensione di un 'butile, ma perché l'enantioselettività raggiunga valori realmente elevati è necessario che R¹ sia ancora più grande (es., 1-adamantile o cumile). Sostituenti siffatti orientano chiralmente il primo legame C-C della catena crescente, il che favorisce l'inserzione 1,2 del propene con l'enantiofaccia che porta il gruppo metilico in *anti* rispetto al suddetto legame C-C, secondo il ben noto meccanismo di stereocontrollo proposto da Corradini e collaboratori³ (Schema 6.2 e Figura 6.1, A). Essi destabilizzano altresì lo stato di transizione a 6 centri della β-eliminazione di H al propene (Figura 6.1-B), che necessita (come abbiamo già visto in capitoli precedenti) di un ampio spazio nella "cintura equatoriale" della specie catalitica^{15,16}. Ciò costituisce un notevole elemento di diversità rispetto al caso di cationi *ansa*-metallocenici C₂-simmetrici, per i quali enantioselettività e tendenza al trasferimento di catena al monomero sono influenzate *indipendentemente* da sostituenti *diversi*².

E' importante peraltro notare che, secondo la modellazione teorica, laddove R^1 sia troppo ingombrante (e.g., $R^1 =$ tritile) interviene una interferenza diretta tra lo stesso R^1 e il metile di una molecola di propene che si inserisce con la corretta regiochimica e con l'enantiofaccia favorita dalla catena; questo ha effetti deleteri sull'enantioselettività, e anche (meno intuitivamente, ma molto plausibilmente come avremo modo di discutere approfonditamente più avanti) sulla regioselettività.

Tabella 6.1 – Principali risultati di calcoli DFT sulla poli-inserzione del propene a cationi attivi modello derivati da precursori (ONNO)ZrBn₂ (Schema 6.1 e Figura 6.1), con un gruppo ^tbutile che simula la catena crescente.

R^1	R^2	$\Delta E^{\#}_{\text{regio}}^{(a)}$	$\Delta E^{\#}_{\text{enantio}}^{(b)}$	$\Delta E^{\#}_{\text{t-p}}^{(c)}$
H	H	3.5	~ 0	0
Metile	Metile	3.6	~ 0	0.2
^t butile	^t butile	3.6	1.7	1.8
1-adamantile	Metile	4.1	4.1	3.5
α,α -dimetilbenzile (cumile)	Metile	3.5	3.7	2.2
trifenilmetile (tritile)	Metile	1.6	~ 0	3.8

Legenda. Differenze di energia interna (in kcal mol⁻¹) tra gli stati di transizione di minima energia per: ^(a) l'inserzione 2,1 e 1,2 del propene. ^(b) l'inserzione 1,2 del propene con le due possibili enantiofacce. ^(c) la β -eliminazione di H al propene e la propagazione di catena via inserzione 1,2 del propene. Quest'ultima differenza è relativa al caso (ipotetico) di $R^1 = R^2 = H$, fissato a $\Delta E^{\#}_{\text{t-p}} = 0$.



Schema 6.2

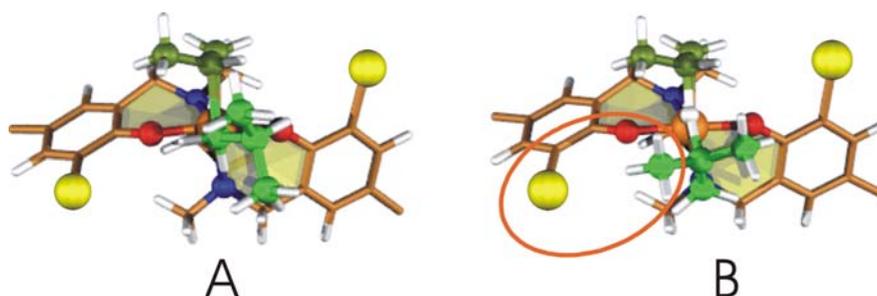


Figura 6.1 – Stati di transizione DFT per l’inserzione del propene con l’enantiofaccia favorita (A), e per la β -eliminazione di H al propene (B), per un catione attivo $[(\text{ONNO})\text{Zr-}^i\text{Bu}]^+$. La catena polipropilenica crescente è simulata con un gruppo i butile (in verde più chiaro), ed i sostituenti R^1 di Schema 6.1 sono genericamente rappresentati con sfere gialle. Le interazioni steriche che destabilizzano lo stato di transizione B sono evidenziate in modo esplicito.

Partendo da queste premesse, abbiamo intrapreso un programma di studio sistematico di questa classe di catalizzatori, finalizzato ai seguenti obiettivi:

- i) sintetizzare uno o più catalizzatori per la polimerizzazione del propene a polipropilene altamente isotattico di alta massa molecolare, possibilmente in regime cinetico controllato/vivente;
- ii) sintetizzare uno o più catalizzatori per i quali il controllo del sito e quello di catena sono entrambi non trascurabili;
- iii) verificare fino a che punto un aumento d’ingombro sterico di R^1 è benefica ai fini della stereoselettività.

I complessi selezionati per questa indagine (preparati dalla Dott.ssa Sara Ronca seguendo lo schema sintetico messo a punto da Kol⁹) sono descritti nelle prime tre colonne di Tabella 6.2. La scelta del sostituente R^2 , come detto praticamente ininfluenza sulla prestazione catalitica, è stata dettata unicamente da ragioni di opportunità sintetica.

In tutti i casi, l’attivazione dei precursori dibenzilici è stata effettuata con MAO, pre-trattato opportunamente con 2,6-di- i Bu-fenolo (TBP).¹⁴ Polimerizzazioni del propene a due diverse concentrazioni di monomero in

toluene sono state eseguite ad una temperatura di 25°C, come descritto nella parte sperimentale (§ 6.3).

Su tutti i campioni di polipropilene è stata eseguita una completa caratterizzazione microstrutturale ^1H e ^{13}C NMR. Da spettri ^{13}C NMR quantitativi, in particolare, sono state valutate la frazione di regiodifetti (unità 2,1; colonna 8 di Tabella 6.2), e la distribuzione delle stereosequenze; quest'ultima è stata sottoposta a procedure di analisi statistica sulla base del modello stocastico di propagazione di catena introdotto nel § 6.1, ricavandone i valori in miglior accordo delle probabilità α e β (colonne 6 e 7 di Tabella 6.2). Distribuzioni delle masse molecolari e temperature di fusione dei polimeri, infine, sono state misurate mediante *Gel Permeation Chromatography* (GPC) ad alta temperatura e calorimetria differenziale a scansione (DSC), rispettivamente (ultime colonne di Tabella 6.2).

Abbiamo avviato lo studio con i due complessi **1** e **3** già descritti da Kol.⁹ La “tasca” chirale creata dal legante ancillare con $\text{R}^1 = \text{Me}$ è risultata troppo aperta per riconoscere le due enantiofacce del monomero prochirale. Con il sistema catalitico **1**/MAO/TBP abbiamo infatti ottenuto polipropilene leggermente arricchiti in diadi sindiotattiche, per effetto di un debole stereocontrollo della catena crescente (induzione asimmetrica 1,3-*unlike*); la distribuzione delle stereosequenze ^{13}C NMR è infatti molto ben riprodotta per $\alpha = 1 - \beta = 0.387$.

Quando $\text{R}^1 = \text{tBu}$, invece, l'intorno chirale del centro metallico è più “chiuso”, ed il controllo diretto del centro catalitico chirale diventa largamente prevalente. Il polipropilene ottenuto con **3**/MAO/TBP è quindi isotattico, con stereodifetti ...*mmrrmmm*... in distribuzione casuale. L'analisi statistica della distribuzione sperimentale fornisce $\alpha = \beta = 0.955$, il che spiega la temperatura di fusione piuttosto modesta (120°C).

Una caratteristica comune dei campioni di polipropilene ottenuti con **1**/MAO/TBP e **3**/MAO/TBP è la massa molecolare media piuttosto bassa. L'osservazione ^1H NMR di terminali di catena insaturi di tipo vinilidenico è fortemente indicativa di una regiochimica d'inserzione prevalentemente 1,2 e di un trasferimento di catena mediante β -eliminazione di H; il fatto che la concentrazione di monomero non abbia praticamente effetto sul valore della massa molecolare media, a sua volta, suggerisce che tale processo sia assistito dal monomero.^{1,2}

Tutto quanto fin qui trovato e discusso è perfettamente in linea con le indicazioni della modellazione DFT.

Tabella 6.2 – Principali risultati di polimerizzazione del propene (a 25°C in toluene) con catalizzatori derivati da dibenzil-complessi precursori (ONNO)ZrBn₂ (Schema 6.1) variamente sostituiti (per le condizioni sperimentali, v. § 6.3).

Pre-catalizzatore	R ¹	R ²	[<i>mm</i>], %	[<i>rr</i>], %	α	β	[unità 2,1], %	T_f , °C	P_n $\times 10^{-2}$	Produttività, R_p
1	Metile	Metile	12	30	0.387	1- α	0.2	am.	1.0	6.4
2	Cicloesile	Metile	18	41	0.517	0.844	0.3	am.	1.5	3.4
3	^t Butile	^t Butile	87	4.3	0.955	α	0.3	120	1.4	2.5
4	1-Adamantile	Metile	98.8	0.4	0.996	α	0.4	152	18	4.8
5	Cumile	Metile	97.6	0.8	0.980	α	0.8	140	50	73
6	Difenilmetile	^t Butile	86	4.0	0.93	α	1.0	114	9.1	7.4
7	Tritile	^t Butile	24	37	$\sim 0.5^{(a)}$	$\sim 0.5^{(a)}$	10	am.	20	1.8

Legenda. [*mm*] e [*rr*] = frazioni ¹³C NMR di triadi *mm* e *rr* nel polimero. α e β = probabilità stocastiche di inserzione del monomero, secondo il modello statistico di propagazione di catena introdotto in § 6.1. [unità 2,1] = frazione ¹³C NMR di unità monomeriche regioirregolari (2,1) nel polimero. T_f = temperatura di fusione del polimero, misurata mediante DSC. P_n = grado di polimerizzazione medio numerico, misurato mediante ¹H NMR e/o GPC. R_p = velocità di polimerizzazione, in kg(polipropilene) mol(Zr)⁻¹ [C₃H₆]⁻¹ h⁻¹. am = amorfo.

^(g) Difficile da quantificare con maggior precisione, a causa di un'estesa sovrapposizione tra le risonanze dovute a regio- e stereodifetti nello spettro ¹³C NMR.

Corroborati da questo accordo, abbiamo quindi proseguito lo studio con sistemi più innovativi. Senza particolare sorpresa, abbiamo verificato che catalizzatori a stereocontrollo “ibrido” (del sito e della catena) hanno sostituenti R^1 ad ingombro intermedio tra metile e *t*-butile. E’ questo il caso – ad esempio – di **2**, con R^1 = cicloesile (e R^2 = metile). La “tasca” chirale della specie attiva è chiusa abbastanza da favorire moderatamente l’inserzione del propene con una delle due enantiofacce, ma ciò entra in conflitto con la preferenza della catena crescente per un’alternanza; il risultato è che i due controlli possono essere sia “in fase” che “fuori fase”, in funzione della configurazione dell’ultima unità monomerica inserita. L’analisi statistica delle stereosequenze mostra chiaramente che $\alpha \neq \beta$, $\alpha \neq (1-\beta)$; indipendentemente dalla concentrazione di monomero, abbiamo misurato infatti $\alpha = 0.517$, $\beta = 0.844$. Questa propagazione di catena non ha precedenti nelle polimerizzazioni Ziegler-Natta del propene,¹ e porta ad un polipropilene molto particolare, con la co-presenza in catena di blocchi isotattici e sindiotattici. ($[mmmm] = 4.6\%$, $[rrrrrr] = 7.0\%$).

Dai dati di Tabella 6.2 emerge altresì con estrema chiarezza l’effetto sul controllo del sito derivante da un aumento di ingombro sterico del sostituito R^1 oltre quello di un *t*-butile. Il caso di **4**, con R^1 = 1-adamantile, è particolarmente notevole; questo catalizzatore ha un’enantioselettività estremamente alta ($\alpha = \beta = 0.996$, corrispondente ad un eccesso enantiomerico e.e = 99.2%), e fornisce un polipropilene con una temperatura ed un’entalpia di fusione pari a 152°C e 130 J g⁻¹, rispettivamente (valori tra i più alti mai riportati per la polimerizzazione del propene in fase omogenea^{1,2,4,5}). D’altro canto, in accordo con l’analisi computazionale, laddove R^1 diventi troppo grande, stereoselettività e regioselettività calano. Un caso esemplare è quello del complesso **7**, con R^1 = trifenilmetile (tritile); alla caratterizzazione ¹³C NMR, il polipropilene preparato con questo catalizzatore risulta praticamente atattico e scarsamente regio regolare, con ca 10 mol% di concatenamenti testa-testa/coda-coda distribuiti in modo casuale.

Come abbiamo già anticipato, la modellazione DFT è in grado di fornire una chiave di lettura per tali risultati. La Figura 6.2 mostra gli stati di transizione dei quattro cammini di inserzione di più bassa energia identificati per un catione modello di **7** (R^2 = Me), con la catena crescente simulata con un gruppo *t*-butile. In **A** e **B**, il primo legame C-C dell’*t*-butile punta lontano dal

sostituente tritile spazialmente più vicino; una molecola di propene che si inserisce con regiochimica 1,2 non può evitare un'interazione repulsiva del metile con il suddetto tritile (**A**), oppure – cambiando enantiofaccia – con l'*i*'butile (**B**). L'inserzione 1,2 alternativa mostrata in **C** è più favorevole dal punto di vista delle interazioni steriche del monomero, ma è l'*i*'butile ora ad interferire col tritile. I tre stati di transizione appena descritti hanno praticamente la stessa energia, il che spiega la scarsa enantioselettività osservata nell'inserzione del propene con la regiochimica dominante. Dal momento che nessuno dei tre è privo di conflitti sterici, non è affatto sorprendente che l'inserzione 2,1 possa diventare competitiva; lo stato di transizione **D**, in particolare, ha un valore calcolato di energia interna di appena 1.6 kcal mol⁻¹ superiore agli altri tre; ciò è in eccellente accordo, anche dal punto di vista quantitativo, con la scarsa regioselettività osservata sperimentalmente.

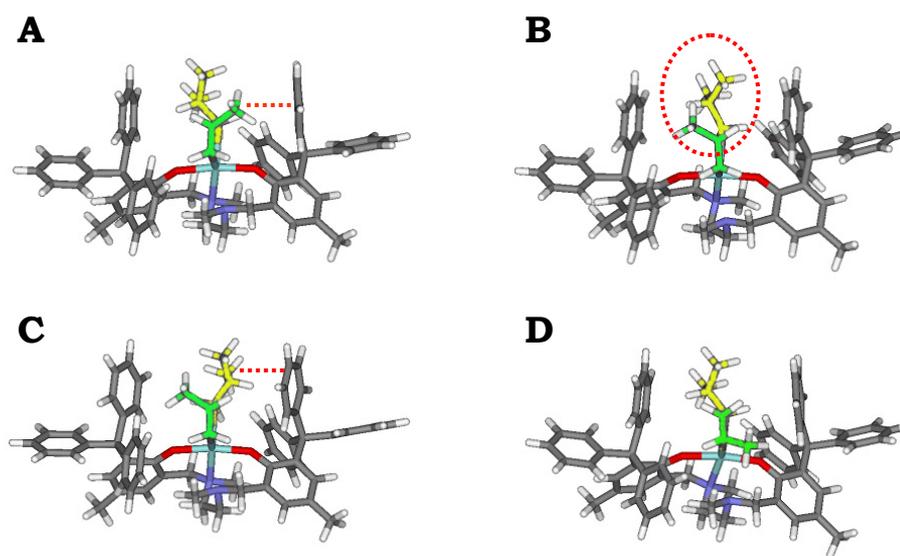


Figura 6.2 – Stati di transizione DFT a più bassa energia per l'inserzione del propene in una catena polipropilenica crescente (simulata con un gruppo *i*'butile) ad un catione attivo modello di **7** in configurazione Λ . **A**: inserzione 1,2/*re/anti*; **B**: inserzione 1,2/*si/sin*; **C**: inserzione 1,2/*si/anti*; **D**: inserzione 2,1/*si*. Le principali interazioni di non-legame rilevanti per l'enantioselettività sono esplicitamente indicate con linee rosse tratteggiate.

Un altro aspetto di grande importanza è l'effetto del sostituente R^1 sulla propensione del catalizzatore alla β -eliminazione di H. Ancora una volta in accordo con le indicazioni computazionali, i campioni di polipropilene prodotti con i complessi **4-7**, tutti caratterizzati da notevole ingombro sterico, hanno masse molecolari medie elevate. Come già osservato per **1** e **3**, queste sono indipendenti dalla concentrazione di propene, il che conferma che anche per questi catalizzatori la β -H eliminazione al propene è il principale meccanismo di trasferimento di catena.

Una caratteristica interessante di tutta la famiglia di catalizzatori in esame è che la frequenza d'inserzione del monomero è piuttosto bassa, il che si traduce in un'attività catalitica relativamente modesta (ultima colonna di Tabella 6.2), ma anche in un tempo medio di crescita di catena inusualmente elevato (svariati minuti o – addirittura – alcune ore). Quest'ultima caratteristica, tipica di un regime cinetico controllato, è particolarmente importante al fine di applicazioni in copolimerizzazioni a blocchi¹⁵; in effetti presso il laboratorio in cui questa tesi di dottorato è stata condotta, anche se nell'ambito di altri progetti, alcuni dei catalizzatori in esame sono stati impiegati con successo per eseguire le prime sintesi di materiali del tipo (polipropilene isotattico)-*block*-(poliolefina).⁸

6.3 - Parte sperimentale

6.3.1 – Reagenti

MAO (Crompton, soluzione toluenica al 10% in peso); 2,6-di-^tBu-fenolo (Aldrich); toluene anidro (Aldrich); propene (SON, *polymerization grade*), utilizzato senza ulteriore purificazione.

6.3.2 – Reazioni di polimerizzazione del propene

Una prima serie di esperimenti di polimerizzazione è stata condotta in un reattore di vetro Pyrex incamiciato del volume di 300 mL, provvisto di due colli (uno dei quali chiuso con un setto siliconico, l'altro collegato ad una rampa per vuoto/azoto). Secondo la procedura-tipo, una soluzione di MAO/TBP in toluene (150 mL; [Al], 0.1-0.2 M; [TBP]/[Al] ~ 0.9) è caricata nel reattore sotto azoto, termostata a 25°C, e saturata con propene alla pressione parziale di 2.0 bar, corrispondente ad una concentrazione 1.4 M in fase liquida. La reazione di polimerizzazione viene avviata iniettando attraverso il setto siliconico il precatalizzatore precedentemente disciolto in un'aliquota della stessa fase liquida (1-5 mL, prelevati prima di immettere il monomero), lasciata procedere a pressione costante per un tempo conveniente, ed interrotta aggiungendo 5 mL di metanolo acidulato (CH₃OH/HCl, 95:5 v/v). Il polimero viene fatto coagulare in un eccesso di metanolo acidulato, filtrato, lavato con metanolo e portato a secco. Il quadro completo degli esperimenti è riportato in Tabella 6.3.

Una seconda serie di esperimenti, a pressione parziale (concentrazione) di monomero più alta ([C₃H₆] = 5.6 M), è stata eseguita in un reattore in acciaio inossidabile da 2 L (Brignole AU-2), munita di agitazione a giunto magnetico (1000 rpm), dispositivo rompi-fialetta, e controllo remoto computerizzato, allo scopo di verificare eventuali differenze (di fatto non osservate) sulla massa molecolare media dei polimeri ottenuti.

Tabella 6.3 – Esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza di 1/MAO/TBP in toluene a 25°C e $[C_3H_6] = 1.4$ M.

Pre-catalizzatore	$n(Zr)$, μmol	t , h	Resa, g	Produttività, $R_p^{(a)}$
1	37	3.5	1.10	6.4
2	19	4.0	0.34	3.4
3	29	5.0	0.04	2.5
4	40	2.0	0.51	4.8
5	18	0.5	0.84	73
6	18	2.0	0.35	7.4
7	11	3.0	0.08	1.8

^(a) $\text{kg}(\text{polipropilene}) \text{mol}(\text{Zr})^{-1} [C_3H_6]^{-1} \text{h}^{-1}$

6.3.3 - Caratterizzazioni dei polimeri

Le caratterizzazioni ^1H NMR e ^{13}C NMR dei polimeri sono state eseguite presso il Centro Interdipartimentale di Metodologie Chimico-Fisiche dell'Università di Napoli "Federico II", utilizzando uno spettrometro Bruker DRX 400 Avance operante a 100 MHz per ^1H , 400 MHz per ^{13}C , con un probe BBO da 5 mm, su soluzioni di campione in tetracloroetano-1,2- d_2 (35 mg/mL) a 120°C. Al fine di ottenere spettri quantitativi, sono state adottate le seguenti condizioni di acquisizione:

- [^1H NMR] finestra spettrale, 15 ppm; angolo di impulso, 80°; tempo di acquisizione, 3.5 s; ritardo di impulso, 5.0 s; numero di transienti, 32.
- [^{13}C NMR] finestra spettrale, 150 ppm; angolo di impulso, 80°; tempo di acquisizione, 1.6 s; ritardo di impulso, 3.5 s; numero di transienti, >10K.

Negli esperimenti ^{13}C NMR, il disaccoppiamento a banda larga dei protoni è stato effettuato con una sequenza WALTZ16 modificata dalla Bruker specificamente per l'analisi di polimeri (BI_WALTZ16_32).

Le distribuzioni delle masse molecolari sono state determinate mediante Gel Permeation Chromatography (GPC) a 135°C, su soluzioni di polimero in 1,2-diclorobenzene. Si è fatto uso di un apparato Waters

mod. GPCV 2000, provvisto di quattro colonne Styragel HT 6E a letto misto, calibrato su campioni di polistirene monodispersi.

Le temperature ed entalpie di fusione sono state misurate con un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer Pyris 1, sulla seconda scansione in riscaldamento alla velocità di 10°C/min.

Riferimenti Bibliografici

- 1) Busico, V., Cipullo, R. *Progr. Polym. Sci.* **200**, *126*, 443-533.
- 2) Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- 3) Corradini, P.; Guerra, G.; Cavallo, L. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 231-241.
- 4) Alt, H.G.; Koppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1222.
- 5) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. *Chem.Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- 6) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T.; *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493.
- 7) Busico, V.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Budzelaar, P.H.M. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1405-1410.
- 8) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Talarico, G.; Togrou, M.; Wang, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8201-8203.
- 9) Tshuva, E.T.; Goldberg, I.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706-10707.
- 10) Moore, E.P. *Polypropylene Handbook*. Munich: Hanser, 1996.
- 11) Boor, J. *Ziegler Natta Catalysts and Polymerization*, 1979.
- 12) Chen, E.Y.-X; Marks, T.J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- 13) Talarico, G.; Busico, V.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7172-7173.
- 14) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402-12403.
- 15) Coates, G.W.; Hustad, P.H.; Reinartz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236-2257.

Cenni conclusivi

E' opinione piuttosto diffusa che la catalisi di polimerizzazione di olefine sia ormai un settore "maturo". In realtà, tale opinione e' condivisibile solo in parte. Infatti, se e' vero che la produzione industriale di polietilene lineare ad alta densità (*High Density Poly(Ethylene)*, *HDPE*) e di polipropilene isotattico si basa su catalizzatori e processi consolidati, quella dei polietileni lineari a bassa densità (*Linear Low Density Poly(Ethylene)s*, *LLDPE*), dei copolimeri di olefine in generale, e di miscele poliolefiniche "nascenti" (*Polyolefin Reactor Blends*) è in continua e rapida evoluzione.

Il *break-through* dei catalizzatori metallocenici è ancora relativamente recente, ed è ben lontano dall'aver espresso il suo pieno potenziale. Ancor più recentemente, la scoperta di catalizzatori non-metallocenici ("post-metallocenici") con caratteristiche del tutto innovative ha consentito l'avvio di processi industriali fino a ieri impensabili, come la produzione di copolimeri isotattici del propene con tecnologie in soluzione,¹ e quella di copolimeri a blocchi di olefine con proprietà di elastomeri termoplastici mediante catalisi "tandem" in condizioni di trans-alchilazione reversibile ("*chain shuttling*").²

La letteratura scientifica e brevettale è corrispondentemente molto viva, al punto che la bibliografia di questa tesi, e perfino la stesura di alcune parti, ha subito forzatamente variazioni sostanziali in corso d'opera.

In questo contesto altamente dinamico, il contributo che abbiamo inteso portare con il presente progetto di dottorato si è orientato lungo alcune delle direttrici che promettono sostanziali innovazioni scientifiche e tecnologiche.

Nel Capitolo 4, in particolare, abbiamo studiato nuove e più efficienti modalità di attivazione di catalizzatori metallocenici. Com'è ben noto, il "boom" della catalisi metallocenica è di per sé il prodotto della scoperta (accidentale) di un buon attivatore dei precursori neutri, i.e. del metilalumossano (MAO), e più in generale della comprensione del ruolo

chiave degli anioni “poco coordinanti”. Tuttavia, questo non garantisce che il MAO sia l’attivatore ideale. Di fatto, abbiamo dimostrato che l’AlMe₃ in equilibrio con la frazione oligomerica del MAO è un potente inibitore di molti importanti metalloceni, soprattutto a base di Hf, e che con un’opportuna modifica dei sistemi in modo da rimuoverne selettivamente l’AlMe₃ la prestazione di tali metalloceni migliora in misura sostanziale, sia dal punto di vista della produttività che della capacità di dare polimeri di massa molecolare media elevata. Ciò è tanto più rilevante in quanto alcuni di tali polimeri hanno caratteristiche microstrutturali nuove ed interessanti, potenzialmente anche a fini applicativi (es., polipropileni con alto tenore di insaturazioni vinilideniche non terminali). Ciò ha portato alla presentazione di un brevetto internazionale, in collaborazione fra il nostro laboratorio ed Atofina.

Un’altra linea particolarmente promettente è quella della catalisi di polimerizzazione Ziegler-Natta “vivente”. Nell’ultimo decennio sono stati scoperti numerosi catalizzatori, soprattutto non metallocenici, caratterizzati dalla sostanziale assenza di processi di trasferimento di catena (una caratteristica estremamente inusuale in questo tipo di catalisi in cui la tendenza delle catene in accrescimento a subire β -eliminazione di H è normalmente molto elevata). L’interesse primario in quest’area risiede nella possibilità di sintetizzare copolimeri a blocchi di olefine (un obiettivo da sempre perseguito per le particolari ed utili proprietà fisico-meccaniche attese per tali materiali, ed anche rivendicato brevettualmente, ma sempre senza reale fondamento). Alcuni dei nuovi catalizzatori “viventi” sono anche stereoselettivi nell’inserzione del propene e di 1-alcheni superiori, sebbene di solito in senso sindiotattico, il che ne limita fortemente l’interesse industriale.

Nel Capitolo 5 ci siamo occupati dell’unica eccezione descritta in letteratura all’epoca del nostro lavoro, i.e. dell’emi-zirconocene noto come “catalizzatore di Sita”, presentato dallo scopritore come in grado di fornire polipropileni isotattici viventi. In realtà, ci siamo presto resi conto delle gravi limitazioni di tale catalizzatore, che – come abbiamo avuto modo di discutere in dettaglio – ne pregiudicano qualunque ipotesi applicativa.

In ragione di ciò, abbiamo deciso di provare a sviluppare autonomamente catalizzatori innovativi in grado di coniugare un regime cinetico “vivente” (o – più propriamente – controllato) con una stereoselettività

in senso isotattico realmente elevata nella polimerizzazione del propene. I lusinghieri risultati ottenuti, che hanno aperto la strada alla produzione dei primi copolimeri a blocchi del polipropilene isotattico, sono documentati nel Capitolo 6.

Nel complesso, riteniamo che la tesi fornisca una chiara dimostrazione di quanto ampi siano ancora i margini di miglioramento in catalisi Ziegler-Natta, sia nell'ambito dei sistemi catalitici che dei materiali polimerici. A nostro avviso, il potenziamento delle metodologie di indagine, con il massiccio ingresso nel settore delle tecniche di *High Throughput Screening* (fin qui prevalentemente applicate alla ricerca chimica farmaceutica), ed il sempre maggior ricorso alla chimica computazionale anche con finalità predittive, alimenteranno il processo di innovazione ancora per lunghi anni a venire.

Riferimenti Bibliografici

- 1) Arriola, D.J.; Camahan, E.M.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *Science* **2006**, *312*, 714-719.
- 2) T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. K. Leclerc, V. Murphy, J.A.W. Shoemaker, H. Turner, R. K. Rosen, J. C. Stevens, F. Alfano, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, *Angew. Chem. Int Ed.*, **2006**, *45*, 3278-3283.