

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI

“Federico II”



FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

XX CICLO

APPROFONDIMENTI SULLA CATALISI

DI POLIMERIZZAZIONE

“POST-METALLOCENICA”

Relatore: Ch.mo Prof. Augusto De Renzi

Tutore: Ch.mo Prof. Vincenzo Busico

Coordinatore: Ch.mo Prof. Aldo Vitagliano

Candidata: Dott.ssa Francesca Alfano

Indice

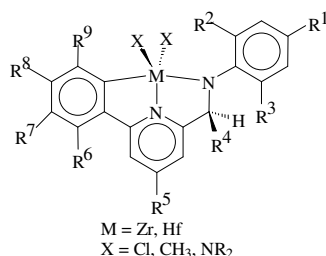
Compendio del lavoro di tesi	
Abstract	
Capitolo 1 - Introduzione al lavoro di tesi	pag. 1
Capitolo 2 – Cenni di catalisi Ziegler-Natta	
2.1 – Premessa	pag 10
2.2 – Considerazioni meccanicistiche generali	
2.2.1 – Propagazione di catena	pag 11
2.2.2 – Trasferimento di catena	pag 16
2.3 – Catalisi Ziegler-Natta eterogenea “classica”	
2.3.1 – I sistemi catalitici	pag 19
2.3.2 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione Meccanicistica	pag 21
2.4 – Catalisi Ziegler-Natta metallocenica	
2.4.1 – I catalizzatori	pag 33
2.4.2 – Attivazione di precursori metallocenici	pag 36
2.4.3 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione meccanicistica	pag 38
2.5 – Catalisi Ziegler-Natta omogenea non-metallocenica (“post-metallocenica”)	pag 41
Capitolo 3 – Identificazione delle specie attive dei catalizzatori piridil-ammidici	
3.1 – Introduzione	pag 53
3.2 – Studi NMR di coppie ioniche in soluzione con tecniche NOE e PGSE	pag 54
3.3 – Esperimenti di polimerizzazione del propene con attivatori protici e non-protici	pag 62
3.4 – Reattività stechiometrica e catalitica di cationi $[\{N^+,N,C^-\}HfR]^+$	pag 64

3.5 – Modellazione computazionale preliminare di cationi attivi 4-O	pag 72
3.6 – Effetti del contro-ione sulla stereoselettività di catalizzatori piridil-ammidici	pag 74
3.7– Parte sperimentale	pag 80
3.7.1 – Reagenti	pag 80
3.7.2 – Reazioni di polimerizzazione del propene	pag 81
3.7.3 – Reazioni di polimerizzazione del propene condotte sulla piattaforma Symyx PPR24®	pag 84
3.7.4 – Caratterizzazione ¹³ C NMR dei polimeri	pag 85
3.7.5 – Caratterizzazione GPC dei polimeri	pag 85
3.7.6 – Caratterizzazione termica dei polimeri	pag 85
3.7.7 – Dettagli computazionali	pag 86
Appendice al capitolo 3	pag 89
Capitolo 4 – Polimerizzazione di olefine con catalizzatori piridil-ammidici in regime di “<i>chain shuttling</i>”	
4.1 – Introduzione	pag 93
4.2 – Polimerizzazione del propene in regime di <i>chain shuttling</i>	pag 96
4.3 – Copolimerizzazione a blocchi in condizioni di <i>chain shuttling</i>	pag 102
4.4 – Parte sperimentale	pag 105
4.4.1 – Reagenti	pag 105
4.4.2 – Reazioni di polimerizzazione del propene	pag 105
4.4.3 – Caratterizzazione ¹³ C NMR dei polimeri	pag 107
4.4.4 – Caratterizzazione GPC dei polimeri	pag 107
Capitolo 5 – Considerazioni conclusive	

Compendio del lavoro di tesi

L'approccio alla ricerca di nuovi catalizzatori e processi di polimerizzazione di olefine sta subendo una profonda innovazione a seguito dell'implementazione di metodi di sintesi parallela ed “*High-Throughput Screening*” (HTS).^{1,2} L'utilizzo di tali metodi è subordinato alla possibilità di mettere a punto strategie sintetiche di carattere generale; ciò è uno dei motivi del progressivo abbandono dei catalizzatori metallocenici, che non soddisfano tale condizione, e dell'aumento rapidissimo di strutture non-metalloceniche con leganti ancillari più facilmente modulabili.

Il primo risultato di assoluto rilievo industriale è stato la scoperta, ad opera di Dow Chemical e Symyx Technologies, di una classe di catalizzatori C_1 -simmetrici a base di metalli di transizione della colonna 4, derivati da complessi precursori la cui struttura generale è riportata nello Schema 1.^{3,4} E' sullo studio di tali sistemi che si è incentrata la presente tesi di dottorato, nell'ambito di una collaborazione scientifica fra Dow Chemical e il gruppo di ricerca del Prof. V. Busico (presso il quale la tesi è stata condotta).



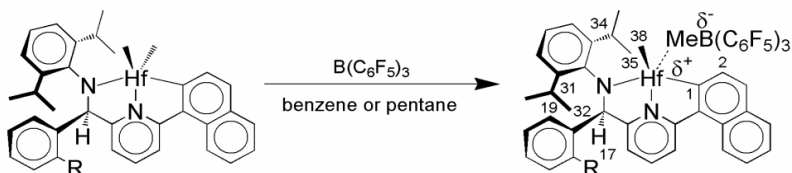
Schema 1

I precatalizzatori neutri di Schema 1, opportunamente sostituiti, possono evolvere a catalizzatori cationici **altamente isotattico-selettivi** nella polimerizzazione di 1-alceni prochirali (primo fra tutti il propene). Questa caratteristica, insieme col fatto che per M = Hf i polimeri prodotti hanno masse molecolari medie estremamente elevate anche quando si opera a temperature di reazione comprese fra 100 e 150°C, rende i nuovi catalizzatori ideali per la produzione di elastomeri termoplastici a base polipropilenica con tecnologie in soluzione.

Dal punto di vista meccanicistico, queste eccezionali prestazioni sono di non semplice spiegazione. Osservando la struttura dei precursori (Schema 1) si notano alcune caratteristiche

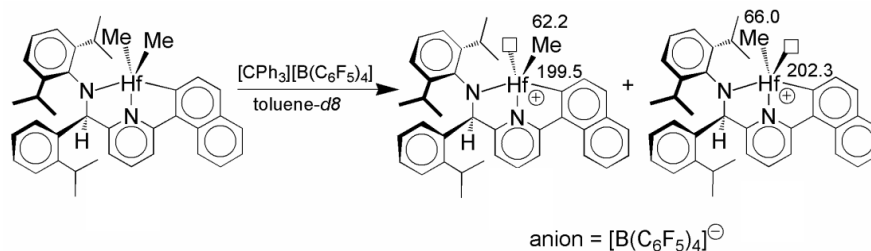
singolari. In primo luogo, la *orto*-metallazione del frammento aromatico legato all'anello piridinico prefigura una chimica di attivazione peculiare, ed introduce un elemento di ambiguità nell'individuazione dei siti attivi; su entrambi gli aspetti torneremo più avanti. Un'altra caratteristica poco comune è la presenza di un C stereogenico nel legante ancillare. Sebbene piuttosto lontano dai siti attivi, esso è influente sull'enantioselettività nell'inserzione di 1-alcheni, perché il suo sostituito R^4 interagisce stericamente con l'anello aromatico sostituito con R^1 , R^2 , R^3 , e ne limita la libertà conformazionale; R^2 e R^3 , a loro volta, modulano l'accessibilità del monomero ai siti attivi, ai quali sono molto vicini (la scelta di R^2 e R^3 è infatti cruciale ai fini del conseguimento di una elevata induzione asimmetrica). Inusuale è pure la simmetria C_1 del complesso, "poco ortodossa" per una stereoselettività in senso isotattico; la maggior parte dei catalizzatori di polimerizzazione di 1-alcheni isotattico-selettivi sono infatti C_2 -simmetrici. E' probabile che ciò sia all'origine della microstruttura affatto singolare dei polimeri prodotti, che presentano in particolare regiodifetti peculiari.⁵

Allo scopo di comprendere la chimica di attivazione dei complessi piridil-ammidici precursori abbiamo condotto, in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Alceo Macchioni presso l'Università di Perugia, studi NMR in soluzione con tecniche NOE (*Nuclear Overhauser Effect*) e PGSE (*Pulsed Gradient Spin Echo*). I risultati NMR dell'attivazione in situ del complesso **1** con quantità stechiometriche di $B(C_6F_5)_3$ (Schema 2) e $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ (Schema 3) non presentano particolari rilevanti. In entrambi i casi, l'acido di Lewis estrae uno dei due gruppi metilici legati all'afnio, e si forma un catione $[{N',N,C'}HfMe]^+$. Non inaspettatamente, l'anione $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ (fortemente coordinante) forma una coppia ionica "a sfera interna" (ISIP); delle due possibili ISIP diastereoisomeriche, quella con l'anione in anti al sostituito arilico sul C chirale è dominante. L'anione $[B(C_6F_5)_4]^-$ (debolmente coordinante), a sua volta, dà origine ad una coppia ionica "a sfera esterna" (OSIP) senza alcuna diastereoselettività. Tutto ciò è in eccellente accordo con i calcoli DFT.



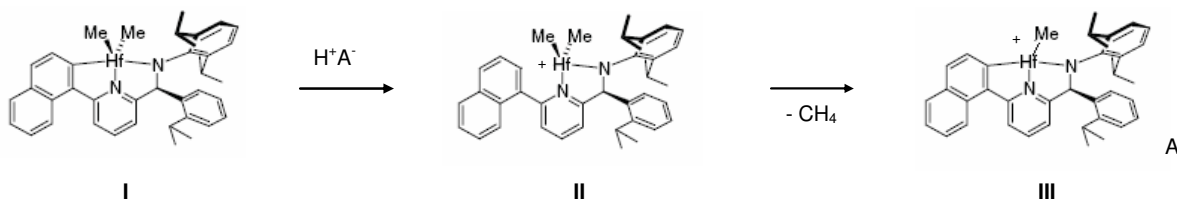
R = Me, **1**

Schema 2



Schema 3

L'attivazione dei precursori neutri con acidi di Brønsted (ad es., $[\text{HR}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) è invece particolarmente complessa (Schema 4). La protonazione decorre infatti inizialmente sul legame σ Hf-arile, e porta alla formazione del dimetil-catione **II**. Il prodotto cinetico si trasforma poi lentamente in quello termodinamico costituito dal monometil-catione **III**, mediante ri-metallazione del sostituente arilico e concomitante eliminazione di metano.



Schema 4

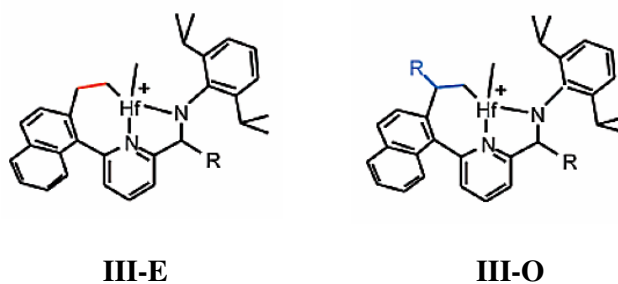
La lunga induzione osservata per le reazioni di polimerizzazione laddove si segua questa procedura di attivazione fa supporre che il dimetil-catione **II** sia inattivo, e che la specie catalitica sia invece il monometil-catione **III**. Coerentemente con questa ipotesi, l'attivazione con acidi di Lewis, che porta direttamente alla formazione di **III**, non comporta fenomeni di induzione.

L'assunzione che **III** sia il catione attivo non rimuove peraltro l'incertezza sulla natura dei siti attivi, alla quale si è più sopra fatto cenno. Infatti, esso contiene *due* legami σ Hf-C

verosimilmente suscettibili di subire inserzione da parte di un 1-alcene, i.e. il legame Hf-Me e quello Hf-Ar.

Nell'ipotesi conservativa che il sito attivo sia il primo, i calcoli quantomeccanici dimostrano che la stereoselettività osservata può essere spiegata assumendo che il monomero si inserisca preferenzialmente ad uno dei due siti attivi. I pochi stereodifetti presenti nel polimero possono essere ricondotti ad errori di enantioselezione allo stesso sito e/o ad occasionali inserzioni all'altro sito.⁵ Questa interpretazione non è incompatibile con i dati sperimentali attualmente disponibili

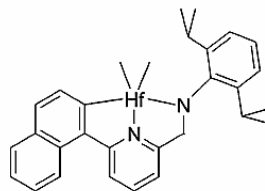
D'altro canto, studi quantomeccanici suggeriscono che l'inserzione dell'etene nel legame Hf-Ar sia largamente favorita.⁶ E' rilevante in proposito notare che nelle reazioni di copolimerizzazione etene/1-alcene (ad es., etene/1-ottene) i copolimeri possono avere distribuzioni delle masse molecolari piuttosto larghe ($M_w/M_n > 2.0$); ciò punta effettivamente alla co-presenza di specie attive diverse. Questa caratteristica è indipendente dalla chimica di attivazione (protica o non-protica), ed è stata tentativamente ascritta ad una modifica in situ del legante ancillare, il quale subirebbe una prima inserzione nel legame Hf-arile, e propagherebbe poi mediante poli-inserzione nel legame Hf-R diastereotopico.⁶ Le diverse specie catalitiche potrebbero quindi essere **III-E** e/o i vari possibili prodotti di mono-inserzione dei co-monomeri nel legame iniziale Hf-Ar (**III-E** e **III-O**, Schema 5).



Schema 5

Un'evidenza indipendente a sostegno di questa interpretazione è il fatto che l'omopolimerizzazione del propene con catalizzatori derivati dal complesso precursore achirale **2** (Schema 6), a simmetria C_s , produce un polipropilene a struttura prevalentemente isotattica e con stereodifetti di tipo *...mmmmrrmmmm...* caratteristici di uno stereocontrollo da parte di una specie catalitica intrinsecamente chirale.⁷ Sebbene tale polipropilene sia nettamente meno stereoregolare degli omologhi ottenuti con catalizzatori contenenti un C

stereogenico pre-formato, esso ha una “*fingerprint*” microstrutturale molto simile, inclusi i peculiari regiodifetti; ciò suggerisce che tutti i polimeri provengano da cationi attivi strutturalmente affini.



2

Schema 6

Nel caso tali cationi siano del tipo mostrato in Schema 5, è importante notare che essi sono chirali indipendentemente dalla presenza o meno di un C asimmetrico pre-formato. Infatti, il metallaciclo prodotto dall’inserzione di un’olefina nell’iniziale legame σ Hf-Ar è fuori del piano contenente l’atomo di Hf ed i due atomi di N, il che risulta nella possibile esistenza di due specie C_1 -simmetriche enantiomorfe anche in assenza di carboni stereogenici (**III-E** di Schema 5 con R = H). Infatti, l’intorno legante è stereorigido, e non sembrano esistere canali a bassa energia di attivazione per l’interconversione dei due enantiomeri con il metallaciclo da bande opposte del piano suddetto. Naturalmente, la chiralità è rafforzata dalla presenza di C stereogenici (addirittura due nel caso della specie **III-O** di Schema 5 con R \neq H).

Una dimostrazione univoca che le specie catalitiche siano prodotti di mono-inserzione richiederebbe evidentemente il loro isolamento e caratterizzazione. Purtroppo, tentativi di sintetizzare complessi del tipo **III-E**, **III-O** sono stati fin qui infruttuosi.

Abbiamo quindi cercato di capire se un catione privo di C stereogenici come **III-E** di Schema 5 con R = H possa essere stereoselettivo nella polimerizzazione del propene. A tal fine, abbiamo eseguito esperimenti di polimerizzazione sequenziale di etene e propene in presenza del sistema catalitico $2/[HNMeR_2][B(C_6F_5)_4]/Al(iBu)_3$, con l’idea di generare il suddetto catione *in situ* nel primo stadio, e valutarne la stereoselettività nel secondo stadio. L’analisi ^{13}C NMR dei prodotti di polimerizzazione sequenziale ha rivelato che la microstruttura della frazione polipropilenica è praticamente identica a quella di campioni di

polipropilene ottenuti dalla sola omopolimerizzazione del propene con lo stesso sistema catalitico. Ciò sembra indicare che il catione **III-E** con R = H è effettivamente una specie catalitica isotattico-selettiva nella polimerizzazione del propene. La stereoselettività è simile a quella di cationi del tipo **III-O** contenenti un C stereogenico nel metallaciclo (ma inferiore a quella di cationi con un centro chirale pre-formato). La caratterizzazione dei gruppi terminali di catena ha inoltre dimostrato che una parte significativa dei campioni di polimero sono, piuttosto che miscele fisiche di polietilene e polipropilene, copolimeri a blocchi polietilene-*block*-polipropilene. Quest'ultimo risultato non è del tutto inatteso, dal momento che, come vedremo successivamente, la classe di catalizzatori in studio è nota per la propensione a processi di trans-alchilazione reversibile con metallo-alchili delle colonne 12^{8,9} e 13,¹⁰ utilizzabili a fini di copolimerizzazione a blocchi.

Va notato a questo punto che, quali che siano le specie attive (i.e., **III** e/o **III-E/III-O**), esse avranno in ogni caso una simmetria C_1 e siti attivi diastereotopici. Per giustificare l'osservata isotattico-selettività delle specie attive, è necessario ammettere l'esistenza di un regime termodinamico di propagazione di catena in cui il monomero si inserisca prevalentemente ad *uno* dei due siti attivi diastereotopici. Alla luce di queste considerazioni, ci è sembrato interessante studiare sperimentalmente l'effetto di diversi contro-ioni sulla stereoselettività dei catalizzatori piridil-ammidici nella polimerizzazione del propene. A tal fine, sono stati presi in considerazione tre diversi co-catalizzatori (attivatori): $B(C_6F_5)_3$, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ e metilalumossano (MAO). Nel caso dei primi due si è fatto uso di $Al(iBu)_3$ come *scavenger*; ciò non è necessario quando si utilizza il MAO, dal momento che quest'ultimo ha sempre un ammontare significativo di $AlMe_3$ "libero" in equilibrio. Per ciascun sistema sono state condotte prove di polimerizzazione del propene in toluene con il precursore $IHfMe_2$ a diverse temperature (tra 10 e 80°C).

La caratterizzazione microstrutturale dei polimeri sintetizzati è stata mirata, in particolare, alla misura della stereoselettività della specie attiva, i.e. della probabilità σ^{11} che il monomero si inserisca ad una specie attiva di data chiralità con l'enantiofaccia preferita. Il grafico $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ in funzione di $1/RT$, per specie catalitiche isotattico-selettive a centro singolo con due siti attivi omotopici (i.e., con simmetria locale C_2), è rappresentato da una retta passante per l'origine ($\Delta S^\ddagger \approx 0$), la cui derivata è la differenza di energia di attivazione (ΔE^\ddagger) tra le due inserzioni diastereomeriche con regiochimica 1,2 del propene. Sebbene il catalizzatore considerato abbia simmetria C_1 , e quindi due siti attivi diastereotopici, se il

monomero si inserisce in preferenza ad *uno* dei due siti attivi, si deve prevedere anche in questo caso un grafico ad andamento lineare.

Il dato sperimentale è in ottimo accordo con le previsioni nel caso dell'attivazione con *tetrakis*-perfluorofenilborato di tritile, per il quale si ricavano i seguenti valori dei parametri di attivazione: $\Delta E^\ddagger = 3.4 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -0.3 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

I sistemi catalitici ottenuti attivando il dimetil-precursore con *tris*-perfluorofenilborano e MAO appaiono, invece, più complessi.

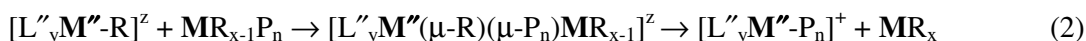
Il grafico che mostra la dipendenza della stereoselettività dalla temperatura nell'intervallo $-30 - 80^\circ\text{C}$ nel caso dell'attivazione con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ presenta una chiara discontinuità intorno a 10°C . Un andamento lineare si osserva, invece, per lo stesso sistema catalitico in un solvente più polare come l'1,2-difluorobenzene, in cui le interazioni di coppia ionica sono molto più deboli. I valori dei parametri di attivazione che si ricavano in questo caso sono molto simili a quelli ottenuti per l'anione $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$: $\Delta E^\ddagger = 3.6 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -0.4 \pm 0.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Il caso del MAO presenta anch'esso delle peculiarità. In particolare, il grafico di $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ in funzione di $1/RT$ in toluene è costituito da una retta di pendenza minore rispetto ai casi precedenti ($\Delta E^\ddagger = 2.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), che non passa per l'origine, il che indica un apprezzabile contributo entropico, fortunatamente favorevole, alla stereoselettività ($\Delta S^\ddagger = 1.6 \pm 0.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Anche in questo caso, l'utilizzo di un solvente polare modifica il quadro: in 1,2-difluorobenzene, infatti, la stereoselettività è interamente dovuta al contributo entalpico ($\Delta E^\ddagger = 3.9 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), mentre quello entropico, nei limiti dell'errore sperimentale, può essere ritenuto trascurabile ($\Delta S^\ddagger = -0.8 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Il complesso dei dati sperimentali sembra quindi compatibile con un comportamento “*Single-Site*” del catalizzatore piridil-ammidico investigato, almeno laddove il catione attivo formi una coppia ionica non troppo stretta (e verosimilmente una OSIP) con il contro-ione.

Una delle caratteristiche che rendono i catalizzatori piridil-ammidici particolarmente interessanti da un punto di vista industriale è rappresentata dal fatto che in condizioni opportune le specie attive mostrano una spiccata propensione alla trans-alchilazione ad opera di composti metallo-alchilici normalmente utilizzati come co-catalizzatori (es., Al-alchili o Zn-alchili) con la funzione di agenti alchilanti e/o di “*scavenger*”.^{8,9} Per la maggior parte dei sistemi catalitici per la polimerizzazione Ziegler-Natta di 1-alcheni, il processo di trasferimento della catena polimerica in crescita dalla specie metallica di transizione $[\text{L}'_y\text{M}'-$

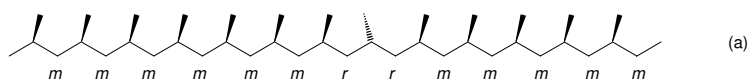
$P_n]^z$ al co-catalizzatore MR_x (Eq 1), è irreversibile e porta ad una diminuzione della massa molecolare media del polimero. In casi particolari, tuttavia, la trans-alcilazione può essere reversibile, ossia comportare lo scambio di gruppi polimerilici tra specie metalliche di transizione diverse $[L'_yM'-P_n]^z$ e $[L''_yM''-R]^z$ con la mediazione del co-catalizzatore (Eqq 1 e 2 in sequenza). In questo processo, al quale è stata data la suggestiva denominazione di “*chain shuttling*”,⁸ i legami $M-P_n$ in cui M non è un metallo di transizione non sono suscettibili di inserzione da parte del monomero, e sono quindi “dormienti”.



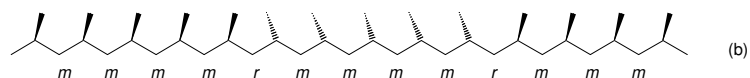
La polimerizzazione catalitica di olefine in condizioni di *chain shuttling* ha interessantissime prospettive applicative. In una recente comunicazione a *Science*,⁸ in particolare, è stato dimostrato che la copolimerizzazione etene/1-ottene in fase omogenea in presenza di *due* catalizzatori (uno piridil-ammidico di Hf(IV), l'altro bis(fenossi-imminico) di Zr(IV)¹²), caratterizzati da capacità di incorporazione dell'1-ottene molto diverse (alta il primo, molto bassa il secondo) ed entrambi suscettibili di veloce *chain shuttling* mediato ZnR_2 , può portare a copolimeri multi-blocco le cui catene sono costituite da un'alternanza di segmenti copolimerici etilene/1-ottene non cristallizzabili (ad alto contenuto di ottene) e cristallizzabili (a basso contenuto di ottene). Questi nuovi materiali sono elastomeri termoplastici che abbinano elevatissime prestazioni a un basso costo di produzione; infatti, diversamente dalle classiche copolimerizzazioni a blocchi con catalizzatori Ziegler-Natta viventi (o controllati),¹²⁻¹⁴ quelle che si basano sul processo di *chain shuttling* presentano il vantaggio di essere catalitiche anziché stechiometriche rispetto alla specie metallica di transizione (generalmente costosa), e di non richiedere ripetuti cambi di alimentazione dei comonomeri (un'operazione tecnicamente complicata).

La dimostrazione microstrutturale diretta mediante ¹³C NMR della natura a blocchi di questi copolimeri non è banale. Nell'ambito di questo lavoro di tesi, abbiamo esteso lo studio alla omopolimerizzazione del propene,¹⁰ nella quale il *chain shuttling* può avere conseguenze microstrutturali più facilmente determinabili e quantificabili. In particolare, abbiamo utilizzato il complesso piridil-ammidico **1**, altamente isotattico-selettivo e disponibile (grazie alla collaborazione con Dow Chemical) sia in forma di miscela racema che

enantiomericamente pura. In condizioni di *chain shuttling*, ci si aspetta che la polimerizzazione del propene con il catalizzatore racemo produca un polipropilene isotattico a stereoblocchi (Schema 7-b),⁸ come risultato dello scambio di catene polimeriche crescenti tra centri attivi di opposta chiralità; questo non può avvenire, invece, con il catalizzatore enantiopuro, che dovrebbe produrre, pertanto, una “normale” microstruttura isotattica (Schema 7-a).



Schema 7



Abbiamo quindi condotto esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza di *rac-1* o *R-1* in due solventi di diversa polarità (i.e., toluene e 1,2-difluorobenzene), e con due diverse combinazioni attivatore/CSA (CSA = agente di chain shuttling), i.e. [HNR₂(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄] / MAO/ZnEt₂ e MAO/AlMe₃. Risultati particolarmente soddisfacenti sono stati ottenuti nel secondo caso. Gli spettri ¹³C NMR dei campioni di polipropilene ottenuti con *rac-1* hanno effettivamente evidenziato l’attesa microstruttura isotattica a stereoblocchi. Dall’analisi statistica della distribuzione di stereosequenze¹¹ ci è stato possibile misurare la probabilità d’inversione configurazionale (Schema 7-b), e da questa risalire alla frequenza di *chain shuttling*; in condizioni di bassa concentrazione di monomero ed alta concentrazione di AlMe₃, particolarmente in solvente polare, abbiamo trovato – non senza sorpresa – che quest’ultima può essere non lontana da quella di inserzione del monomero, al punto che da un catalizzatore altamente isotattico-selettivo si ottiene un polimero praticamente atattico. Viceversa, utilizzando il catalizzatore enantiopuro *R-1*, la microstruttura del polipropilene ottenuto è sempre altamente isotattica anche quando il processo di *chain shuttling* è veloce, come testimoniato dal fatto che il rapporto M_w/M_n è caratteristicamente vicino ad 1.0 (distribuzione di Poisson) anziché a 2.0 (distribuzione Schulz-Flory).^{8,15}

Una esposizione più dettagliata del lavoro svolto e dei risultati conseguiti è ai Capitoli 3 e 4 della tesi. Preliminarmente, abbiamo ritenuto utile premettere alcune importanti considerazioni meccanicistiche generali (Capitolo 2).

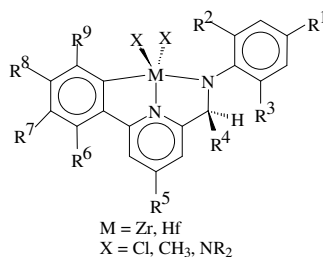
Riferimenti bibliografici

- 1) Murphy, V.; Bei, X.; Boussie, T.R.; Brummer, O.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; Lapointe, A.M.; Leclerc, M.; Longmire, J.M.; Shoemaker, J.A.W.; Turner, H.; Weinberg, W.H. *Chemical Record* **2002**, 2, 278-289.
- 2) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; LaPointe, A.M.; Leclerc, M.; Lund, C.; Murphy, V.; Shoemaker, J.A.W.; Tracht, U.; Turner, H.; Zhang, J.; Uno, T.; Rosen, R.K.; Stevens, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4306-4317.
- 3) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; Lapointe, A.M.; Leclerc, M.K.; Lund, C.; Murphy, V. (Symyx Technologies, Inc., USA) WO 0238628 A2, 2002.
- 4) Stevens, J.C.; Vanderlende D. (Dow Chemical Co., USA) WO 03040201, 2003.
- 5) 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.
- 6) Froese, R.D.J.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7831-7840.
- 7) Domski, G.J.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W. *Macromolecules* **2007**, 40, 3510-3513.
- 8) Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *Science* **2006**, 312, 714-719 (and refs therein).
- 9) Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Wenzel, T.T. *Macromolecules* **2007**, 40, 7061-7064.
- 10) Alfano, F.; Boone, H.W.; Busico, V.; Cipullo, R.; Stevens, J.C. *Macromolecules* **2007**, 40, 7736-7738.
- 11) Review: Busico, V.; Cipullo, R. *Progr. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443-533.
- 12) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 477-493 (and refs therein).
- 13) Review: Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2236-2257.
- 14) Busico, V.; Talarico, G.; Cipullo, R. *Macromol. Symp.* **2005**, 226, 1-16.
- 15) van Meurs, M.; Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Cohen, S.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9913-9923.

Abstract

The approach to the search for new catalysts and processes for olefin polymerization is undergoing a profound innovation due to the implementation of parallel synthesis and “*High Throughput Screening*” techniques.^{1,2} The use of these methods depends on the possibility of finding general and flexible synthetic routes; this is one of the reasons of the gradual neglect of the metallocene catalysts, which do not satisfy this prerequisite, and of the exceptionally rapid rise of non-metallocene structures with more easily tunable ancillary ligands.

The first industrially important result was the discovery, by Dow Chemical and Symyx Technologies, of a new class of C_1 -symmetric column 4 metal catalysts, deriving from precursor complexes whose general structure is shown in Scheme 1.^{3,4} The study of these catalyst systems is the subject of this thesis, which was developed within a collaboration between Dow Chemical and the research group of Prof. V. Busico (where the thesis was carried out).



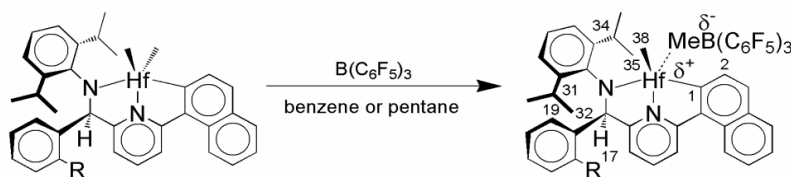
Scheme 1

The neutral precatalysts of Scheme 1, conveniently substituted, can evolve to cationic highly isotactic-selective catalysts in the polymerization of prochiral 1-alkenes (in the first place, propene). This feature, along the fact that when $M = \text{Hf}$ the polymers produced have exceptionally high molecular weights even at reaction temperatures between 100 and 150 °C, makes the new catalysts ideal for the production of polypropylene-based thermoplastic elastomers with solution technologies.

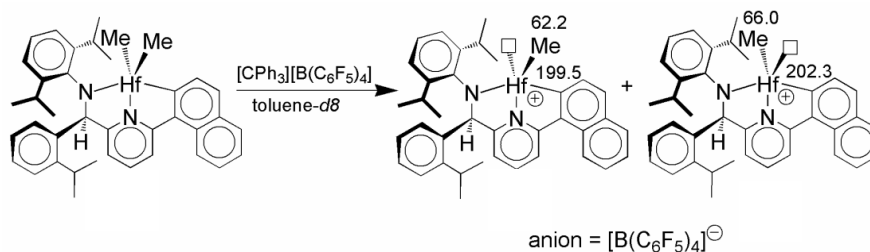
From a mechanistic point of view, these exceptional performances are not easy to explain. Considering the structure of the precursors, some unique features can be noted.

Firstly, the *ortho*-metallation of the aromatic fragment bound to the pyridyl ring portends a peculiar activation chemistry, and introduces a sort of ambiguity in the identification of the active sites; we will revert to both aspects later. Another uncommon feature is the presence of a stereogenic C in the ancillary ligand. Although quite far from the active sites, it does affect the enantioselectivity in the insertion of 1-alkenes, because its substituent R^4 interacts sterically with the aromatic ring substituted with R^1 , R^2 and R^3 , limiting its conformational freedom; R^2 and R^3 , in turn, control the accessibility of the monomer to the active sites, which they are very close to (the choice of R^2 and R^3 is indeed crucial, in order to achieve a high asymmetric induction). The C_1 symmetry of the complex is also unusual, as it is quite non-conventional for a stereoselectivity in isotactic sense; most of the isotactic-selective olefin polymerization catalysts are indeed C_2 -symmetric. This is probably responsible for the unique microstructure of the polymers produced, which have, in particular, peculiar regiodefects.⁵

In order to understand the activation chemistry of the pyridyl-amide precursors, NMR studies with NOE (*Nuclear Overhauser Effect*) and PGSE (*Pulsed Gradient Spin Echo*) techniques were carried out in collaboration with the research group of Prof. Alceo Macchioni at the University of Perugia. The NMR results of *in situ* activation of complex **1** with stoichiometric amounts of $B(C_6F_5)_3$ (Scheme 2) and $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ (Scheme 3) are unexceptional. In both cases, the Lewis acid abstracts one of the two Me groups on Hf, and a $[\{N,N,C\}HfMe]^+$ cation is formed. Not unexpectedly, the “sticky” $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ anion forms an inner sphere ion pair (ISIP); of the two possible diastereomeric ISIPs, the one with the anion *anti* to the aryl substituent on the chiral C is dominant. The poorly coordinating $[B(C_6F_5)_4]^-$ anion, in turn, produces an outer sphere ion pair (OSIP) with no diastereoselectivity. All this is in excellent agreement with DFT calculations.

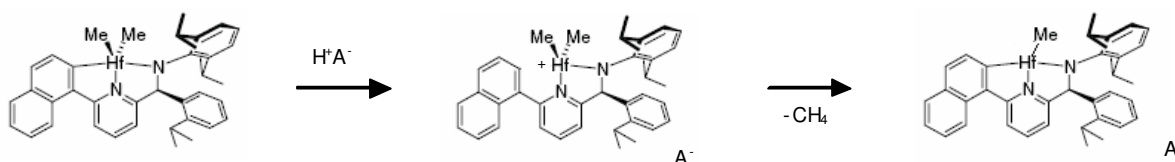


Scheme 2



Scheme 3

On the other hand, the activation of the neutral precursors with Brønsted acids (e.g., $[\text{HR}_2\text{NC}_6\text{H}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), is particularly complex (Scheme 4). In fact, the protonation initially occurs on the σ Hf-aryl bond, leading to the formation of the dimethyl-cation **II**. The kinetic product is then slowly converted into the thermodynamic one, that is the monomethyl-cation **III**, by re-metallation of the aryl substituent and the concomitant elimination of methane.



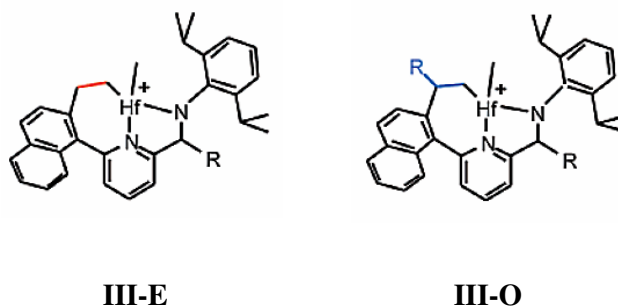
Scheme 4

The long induction observed for the polymerization reactions where this activation procedure is followed leads us to suppose that the dimethyl-cation **II** is inactive, and that the catalytic species is actually the monomethyl-cation **III**. Consistently with this hypothesis, the activation with Lewis acids, which directly forms **III**, does not involve any induction phenomena.

The assumption that **III** is the active cation does not remove however the uncertainty on the nature of the active sites. In fact, it contains two σ Hf-C bonds, both likely susceptible of undergoing 1-alkene insertion, i.e. the Hf-Me and the Hf-Ar bonds.

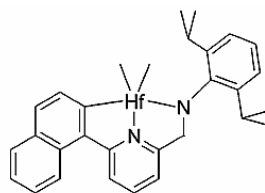
In the conservative hypothesis that the active site is the former, the QM calculations show that the observed stereoselectivity can be explained assuming that the monomer inserts in preference at *one* active site. The few stereodeflects in the polymer can be traced to faults of enantioselection at the same site and/or to occasional insertions at the other site.⁵ This interpretation is consistent with all presently available experimental data.

On the other hand, Quantum Mechanical studies suggest that ethene insertion into the Hf-Ar bond is widely favoured.⁶ To this end it is worth noting that in ethene/1-alkene copolymerization (e.g., ethene/1-octene) the copolymers can have rather broad molecular weight distributions ($M_w/M_n > 2.0$); this actually points at the co-presence of different active species. This feature is independent of the activation chemistry (protic or non-protic), and has been tentatively ascribed to an in situ modification of the ancillary ligand, which would undergo a first insertion into the Hf-aryl bond, and propagate then by poly-insertion into the diastereotopic Hf-R bond.⁶ Therefore the different active species could be **III** and/or the various possible mono-insertion products of the co-monomers into the original Hf-Ar bond (**III-E** and **III-O**, Scheme 5).



Scheme 5

An independent evidence in support of this interpretation is the fact that propene homopolymerization with catalysts derived from the achiral precursor complex **2** (Chart), with C_s symmetry, produces a polypropylene with a prevailing isotactic structure and *...mmmmrrmmmm...* stereodefects, typical of a stereocontrol by an intrinsically chiral catalytic species.⁷ Although this polypropylene is definitely less stereoregular than the homologue ones obtained with catalysts having a pre-formed stereogenic C, it has a very resembling microstructural “*fingerprint*”, including the peculiar regiodefects; this suggests that all polymers derive from structurally related active cations.



Scheme 6

In case that these cations are of the type shown in Scheme 5, it is important to notice that they are chiral, regardless of the presence of a pre-formed asymmetric C. In fact, the metallacycle generated by insertion of the olefin into the original σ Hf-Ar bond is out of the plane containing the Hf and the two N atoms, which entails the possible existence of two enantiomeric C_1 -symmetric species even in the absence of stereogenic carbons (**III-E** of Scheme 5 with R = H). The ligand framework is indeed stereorigid, and no pathways with low activation energy exist for the interconversion of the two enantiomers with the metallacycle on opposite sides of the above-mentioned plane. Obviously, the chirality is reinforced by the presence of stereogenic carbons (even two in the case of species **III-O** of Scheme 5 with R \neq H).

An unambiguous demonstration that the catalytic species are mono-insertion products would evidently require their isolation and characterization. Unfortunately, all efforts made to synthesize complexes like **III-E** and **III-O** have been so far unsuccessful.

Therefore, we tried to understand if a cation with no stereogenic C like **III-E** of Scheme 5 with R = H can be stereoselective in the polymerization of propene. To this aim, we carried out experiments of sequential ethene and propene polymerization in the presence of the catalyst system **2**/[HNMeR₂][B(C₆F₅)₄]/Al(^{*t*}Bu)₃, with the intention of generating *in situ* the aforementioned cation in the first step and evaluating its stereoselectivity in the second one. The ¹³C NMR analysis of the two-step polymerization products revealed that the microstructure of the polypropylene fraction is practically identical to that of polypropylene samples obtained in the absence of the ethene pre-polymerization step with the same catalyst system. This seems to suggest that the cation **III-E** with R = H is actually an isotactic-selective catalytic species in the polymerization of propene. The stereoselectivity is similar to that of **III-O**-type cations containing a stereogenic C in the metallacycle (but lower than that of cations with a pre-formed chiral center). Moreover, the characterization of the chain end

groups showed that a significant amount of the polymer samples are, rather than physical blends of polyethylene and polypropylene, block copolymers polyethylene-*block*-polypropylene. The last result is not completely unexpected, since, as we will show later, the catalyst class under consideration is well-known for its propensity towards reversible trans-alkylation processes with metal-alkyls of columns 12^{8,9} and 13,¹⁰ which can be profitably used to produce block copolymers.

It is worth noting that, whatever the active species (i.e., **III** and/or **III-E/III-O**), they will have C_1 symmetry and diastereotopic active sites. In order to explain the observed isotactic-selectivity of the active species, one should admit the existence of a thermodynamic regime of chain propagation, in which the monomer inserts preferentially at *one* of the two diastereotopic active sites. In the light of these remarks, we thought it could be interesting to study experimentally the effect of different counter-ions on the stereoselectivity of the pyridyl-amide catalysts in propene polymerization. To this aim, three different co-catalysts (activators) were considered: $B(C_6F_5)_3$, $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ and methylalumoxane (MAO). In the first two cases, $Al(iBu)_3$ was used as a *scavenger*; this is not necessary when MAO is used, since the latter always contains a significant amount of “free” $AlMe_3$ in equilibrium. For each system, experiments of propene polymerization in toluene were carried out with the precursor **1** at different temperatures (between 10 and 80 °C).

The microstructural characterization of the polymers aimed, in particular, at measuring the stereoselectivity of the active species, i.e. the probability σ^{11} that the monomer inserts at an active species of given chirality with the favoured enantioface. The plot of $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ as a function of $1/RT$, for single-center isotactic-selective catalytic species with two homotopic active sites (i.e., with C_2 local symmetry), is represented by a straight line, passing through the origin ($\Delta S^\ddagger \approx 0$), whose derivative is the difference in the activation energy (ΔE^\ddagger) between the two diastereomeric insertions of propene with 1,2 regiochemistry. Although the catalyst under consideration is C_1 -symmetric, having two diastereotopic active sites, if the monomer inserts preferentially at *one* of the two active sites, one can predict also in this case a linear graph.

The experimental data are in excellent agreement with the expectations when $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ is used as the activator; in this case, the following activation parameters are obtained: $\Delta E^\ddagger = 3.4 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -0.3 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

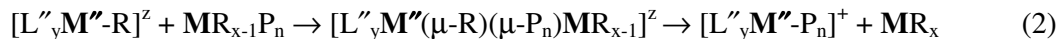
On the other hand, the catalyst systems obtained activating the dimethyl-precursor with $B(C_6F_5)_3$ and MAO look more complex.

The plot showing the dependence of stereoselectivity on temperature in the range -30 – 80°C for the activation with $B(C_6F_5)_3$ shows a clear discontinuity around 10°C. A linear trend is *instead* obtained for the same catalyst system in a more polar solvent like 1,2-difluorobenzene, where the ion couple interactions are much weaker. The values of the activation parameters derived in this case are very similar to the ones obtained for the anion $[B(C_6F_5)_4]^-$: $\Delta E^\ddagger = 3.6 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -0.4 \pm 0.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

The case of MAO is also peculiar in certain respects. In particular, the plot of $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ as a function of $1/RT$ in toluene consists of a straight line which has a lower slope than in the previous cases ($\Delta E^\ddagger = 2.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), and does not go through the origin, which entails an appreciable entropic contribution, luckily in favour of stereoselectivity ($\Delta S^\ddagger = 1.6 \pm 0.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Also in this case, the use of a polar solvent changes the picture: in 1,2-difluorobenzene, in fact, the stereoselectivity is entirely due to the enthalpic contribution ($\Delta E^\ddagger = 3.9 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), whereas the entropic one, within the experimental error, can be considered negligible ($\Delta S^\ddagger = -0.8 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

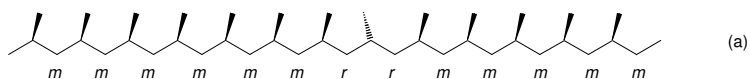
On the whole, the experimental data look compatible with a “*Single-Site*” behaviour of the investigated pyridyl-amide catalyst, at least when the active cation forms a “loose” ion couple (and most likely an OSIP) with the counter-ion.

One of the distinctive features that make the pyridyl-amide catalysts particularly interesting from an industrial point of view is the fact that, under the proper conditions, the active species show a marked propensity towards trans-alkylation with metal-alkyl compounds which are normally used as co-catalysts (e.g., Al-alkyls or Zn-alkyls) with the role of alkylating agents and/or “*scavengers*”.^{8,9} For most of the catalyst systems for the Ziegler-Natta polymerization of 1-alkenes, the transfer process of the growing polymer chain from the transition metal species $[L'_yM^1-P_n]^z$ to the co-catalyst MR_x (Eq 1), is irreversible and leads to a decrease of average polymer molecular mass. In special cases, though, the trans-alkylation can be reversible, entailing the exchange of polymer groups between different transition metal species $[L'_yM^1-P_n]^z$ and $[L''_yM''-R]^z$ with the mediation of the co-catalyst (Eq 1 and 2 in sequence). In this process, which was charmingly named “*chain shuttling*”,⁸ the $M-P_n$ in which M is a main group metal are not susceptible of monomer insertion, and are therefore “dormant”.

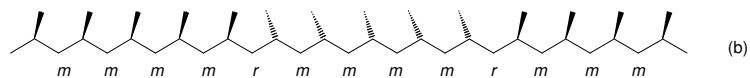


The catalytic olefin polymerization under *chain shuttling* conditions has exciting application perspectives. In a recent communication to *Science*,⁸ in particular, it has been shown that ethene/1-octene copolymerization in solution in the presence of two non-metallocene catalysts (namely, a (pyridyl-amide)Hf(IV) and a bis(phenoxy-imine)Zr(IV) complex¹²), largely differing in chemoselectivity but both amenable to fast ZnR₂-mediated *chain shuttling*, can yield multi-block copolymers made by alternated of semi-crystalline (low octene content) and amorphous (high octene content) random copolymer segments. These new materials are remarkable thermoplastic-elastomers which match exceptional performances with low production costs; relative to classical block copolymerization with living (or controlled) catalysts,¹²⁻¹⁴ in fact, the chain shuttling route has the great advantage that the process is catalytic with respect to the (usually expensive) transition metal species, and does not require repeated switches between different comonomer feeds (a technically demanding operation).

The direct microstructural assessment by ¹³C NMR of the multi-block nature of these copolymers is not at all obvious. In the context of this thesis work we have extended the study to propene homopolymerization, in which the consequences of *chain shuttling* can be more easily defined and measured. In particular, we used the pyridyl-amide complex **1**, highly isotactic-selective and available (thanks to the collaboration with Dow Chemical) both as a racemic mixture and in enantiomerically pure form. Under chain shuttling conditions, propene polymerization with the racemic catalyst is expected to yield stereoblock-isotactic polypropylene (Scheme 7-b) as a result of the exchange of growing polymer chains between active centres of opposite chirality; this can not happen with an enantiopure and configurationally stable catalyst, which should always end up with the “standard” isotactic polypropylene microstructure (Scheme 7-a).



Scheme 7



Experiments of propene polymerization were carried out in the presence of *rac*-**1** or *R*-**1** in two solvents with different polarity (i.e., toluene and 1,2-difluorobenzene), and with two different activator/CSA combinations (CSA = chain shuttling agent), namely [HNR₂(C₆H₅)] [B(C₆F₅)₄]/MAO/ZnEt₂ and MAO/AlMe₃ (MAO = methylalumoxane). Particularly good results were achieved with the latter. The ¹³C NMR spectra of the polypropylene samples obtained with *rac*-**1** actually showed the expected stereoblock-isotactic microstructure. From the statistical analysis of the stereosequences distribution¹¹ it was possible to measure the probability of configurational inversion (Chart 2-b), and from this to go back to the *chain shuttling* frequency; in the presence of low monomer concentration and high AlMe₃ concentration, particularly in a polar solvent, we found – not unexpectedly – that the latter can be very close to the probability of monomer insertion, to such an extent that a practically atactic polymer can be obtained from a highly isotactic-selective catalyst. On the other hand, using the enantiopure catalyst *R*-**1**, the microstructure of the resulting polypropylene is always highly isotactic, even when the *chain shuttling* process is fast, as evidenced by the fact that the M_w/M_n ratio is distinctively close to 1.0 (Poisson distribution) instead of 2.0 (Schulz-Flory distribution).^{8,15}

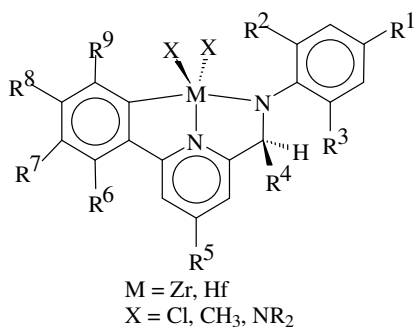
References

- 1) Murphy, V.; Bei, X.; Boussie, T.R.; Brummer, O.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; Lapointe, A.M.; Leclerc, M.; Longmire, J.M.; Shoemaker, J.A.W.; Turner, H.; Weinberg, W.H. *Chemical Record* **2002**, 2, 278-289.
- 2) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; LaPointe, A.M.; Leclerc, M.; Lund, C.; Murphy, V.; Shoemaker, J.A.W.; Tracht, U.; Turner, H.; Zhang, J.; Uno, T.; Rosen, R.K.; Stevens, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4306-4317.
- 3) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; Lapointe, A.M.; Leclerc, M.K.; Lund, C.; Murphy, V. (Symyx Technologies, Inc., USA) WO 0238628 A2, 2002.
- 5) Stevens, J.C.; Vanderlende D. (Dow Chemical Co., USA) WO 03040201, 2003.
- 5) 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.
- 6) Froese, R.D.J.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7831-7840.
- 7) Domski, G.J.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W. *Macromolecules* **2007**, 40, 3510-3513.
- 8) Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *Science* **2006**, 312, 714-719 (and refs therein).
- 9) Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Wenzel, T.T. *Macromolecules* **2007**, 40, 7061-7064.
- 10) Alfano, F.; Boone, H.W.; Busico, V.; Cipullo, R.; Stevens, J.C. *Macromolecules* **2007**, 40, 7736-7738.
- 11) Review: Busico, V.; Cipullo, R. *Progr. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443-533.
- 12) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 477-493 (and refs therein).
- 13) Review: Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2236-2257.
- 14) Busico, V.; Talarico, G.; Cipullo, R. *Macromol. Symp.* **2005**, 226, 1-16.
- 15) van Meurs, M.; Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Cohen, S.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9913-9923.

Capitolo 1

Introduzione al lavoro di tesi

La presente tesi di dottorato ha riguardato lo studio meccanicistico di una classe di catalizzatori di polimerizzazione di olefine derivanti da complessi precursori piridil-ammidici di Hf(IV) (Schema 1.1), scoperti e brevettati nel 2003 congiuntamente dalla Dow Chemical Co. e dalla Symyx Technologies Inc.



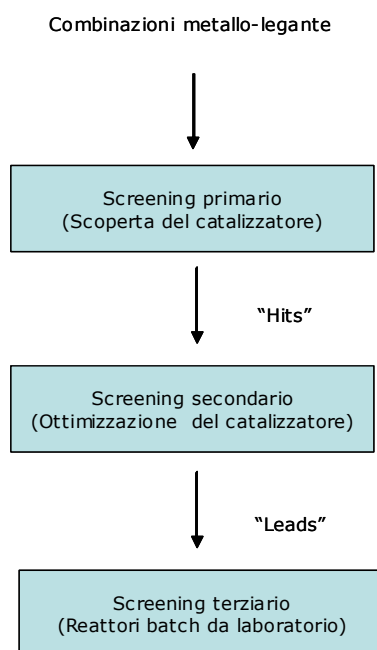
Schema 1.1 – Struttura generale dei pre-catalizzatori oggetto della presente tesi.

La sinergia fra una grande multinazionale chimica (Dow Chemical) ed un'azienda leader nel campo della cosiddetta “*High Throughput Experimentation (HTE)*”^{1,2} (Symyx Technologies) testimonia la profonda innovazione che la ricerca di nuovi catalizzatori organometallici di polimerizzazione di olefine sta subendo in questo decennio. In particolare, i sistemi di Schema 1.1 costituiscono il primo caso documentato di grande successo industriale dell'HTE in ambito non farmaceutico.^{3,4}

Il protocollo di scoperta Symyx² (Schema 1.2) muove da uno *screening* primario in microscala (volume operativo = 250 μ l), in cui si esamina il comportamento di un ampio

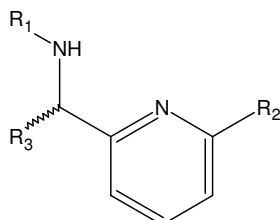
numero di combinazioni metallo-legante nella polimerizzazione dell'1-ottene (un'olefina di facile utilizzo in quanto liquida in condizioni standard) con procedure automatizzate che consentono di condurre diverse centinaia di esperimenti al giorno su un'unica piattaforma di reazione. Le combinazioni metallo-legante che appaiono più promettenti per quanto riguarda l'attività catalitica ("hits") vengono quindi sottoposte ad uno *screening* secondario, in cui si valuta la prestazione rispetto alle applicazioni di effettivo interesse (ad esempio, nella polimerizzazione di etene e/o propene) su un numero minore di sistemi e con esperimenti in volumi maggiori. Tipicamente, si effettuano 48 reazioni in parallelo con monitoraggio in tempo reale delle variabili sperimentali, in reattori ad alta pressione controllati individualmente (*Parallel Pressure Reactor Technology (PPR)*; volume operativo = 5-6 ml). I catalizzatori le cui prestazioni risultano conformi a criteri predeterminati ("leads") vengono poi ottimizzati mediante elaborazione della struttura.

Ad entrambi i livelli di *screening*, le piattaforme di polimerizzazione sono integrate con strumentazioni analitiche, anch'esse di tipo "*High Throughput (HT)*" (es. HT-GPC, HT-FTIR, HT-DSC), che consentono la caratterizzazione in linea dei polimeri prodotti.⁵



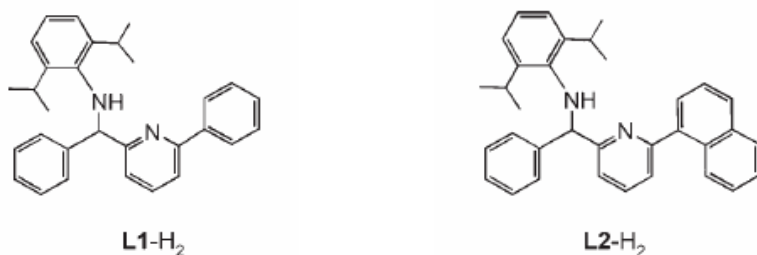
Schema 1.2 – Diagramma di flusso dell'approccio HTE alla scoperta di nuovi catalizzatori.

Un'applicazione del protocollo descritto ha portato all'individuazione di nuovi catalizzatori derivati da complessi dibenzilici di Hf(IV) con leganti piridil-amminici (Schema 1.3), in grado di polimerizzare l'1-ottene con elevata attività a poli(1-ottene) di altissima massa molecolare media.



Schema 1.3 – Struttura generale dei leganti piridil-amminici.

Lo *screening* secondario con propene è stato condotto su 39 leganti, dopo amplificazione strutturale sulle posizioni R_1 , R_2 ed R_3 .^{3,6} Il sostituito amminico R_1 è notoriamente⁷ in grado di influenzare drammaticamente le prestazioni catalitiche in sistemi contenenti leganti ancillari simili. Il sostituito R_2 permette di modulare le proprietà steriche ed elettroniche del frammento legante piridinico. R_3 , infine, fornisce l'opportunità di introdurre un centro stereogenico nel legante, a fini di induzione asimmetrica. Combinazioni di quasi tutti i leganti con HfBn₄ e/o Hf(NMe₂)₄ sono state trovate in grado di polimerizzare il propene con buone attività, ma soltanto in due casi (Schema 1.4) alla caratterizzazione HT-FTIR il polipropilene prodotto è risultato stereoregolare in senso isotattico. Curiosamente, leganti apparentemente anche molto simili a quelli di Schema 1.4 (ad es. con $R_1 = 2,6$ -dimetilfenile anziché 2,6-diisopropilfenile) hanno dato luogo a catalizzatori totalmente non stereoselettivi, nonostante l'invarianza del centro stereogenico.



Schema 1.4 – Leganti piridil-amminici in grado di indurre stereoselettività.

Lo spettro ^{13}C NMR di un campione di polipropilene ottenuto usando il legante **L2-H₂** in combinazione con $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ e metilalumossano (MAO) in toluene a 50°C è mostrato in Figura 1.1. Esso evidenzia un'elevatissima stereoregolarità (ca. 99% di unità monomeriche in configurazione isotattica), con occasionali stereodifetti $m_x r r m_y$ tipici di uno stereocontrollo esercitato da una specie attiva intrinsecamente chirale.⁸ Lo spettro mostra anche bassi ammontari (ca. 0.8 mol%) di regiodifetti nella forma di concatenamenti testa-testa/coda-coda, con una stereostruttura senza precedenti^{8,9} (v. inserto nella stessa Figura 1.1), che può essere attribuita alla preferenza del catalizzatore ad inserire la stessa enantiofaccia del propene indipendentemente dalla regiochimica.

L'aspetto più qualificante dei nuovi catalizzatori è che la stereoregolarità e la massa molecolare media degli omopolimeri del propene e di copolimeri elastoplastici propene/etene da essi prodotti si mantengono assai elevate fino a temperature di reazione di $110\text{-}120^\circ\text{C}$, il che rende possibile operare con tecnologie di processo in soluzione. Ottime prestazioni sono riscontrate anche nelle copolimerizzazioni dell'etene con 1-alcheni superiori (es. 1-esene, 1-ottene), finalizzate alla produzione di polietileni lineari a bassa densità (*Linear Low Density Polyethylenes*, LLDPE).

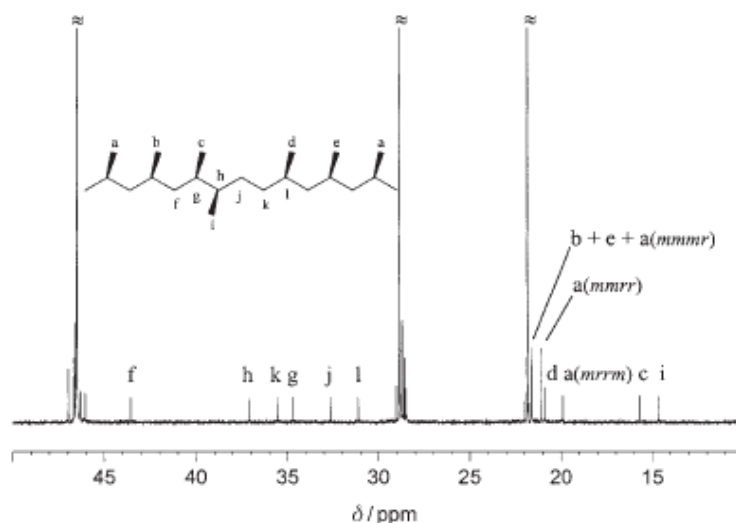


Figura 1.1 - Spettro ^{13}C NMR (100 MHz, $(\text{CDCl}_2)_2$, 120°C ; scala di δ relativa al tetrametilsilano a $\delta = 0$ ppm) di un campione di polipropilene ottenuto dalla combinazione e attivazione in situ del legante **L2-H₂** con $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$, con attribuzione esplicita dei picchi dovuti a regio- e stereodifetti. I picchi principali del polipropilene isotattico (segnati con \approx) sono fuori scala.

Comprendere come tali caratteristiche prestazionali discendano dalla struttura dei complessi precursori è veramente difficile, ed è stato di fatto uno degli obiettivi di questa tesi. La chimica di complessazione metallo-legante e della successiva alchilazione è infatti altamente inusuale, e porta a catalizzatori di struttura non convenzionale.

La reazione di **L1**-H₂ con Hf(NMe₂)₄ procede lentamente con l'eliminazione di *due* equivalenti di dimetilammina, anziché uno come ci si aspetterebbe, e la concomitante formazione del complesso piridil-ammidico [{ η^3 -(N,N,C)-**L1**}Hf(NMe₂)₂]. La struttura ottenuta mediante studi di diffrazione dei raggi X da cristallo singolo (Figura 1.2) rivela infatti la presenza di un legame σ Hf-C(arile) formatosi per *orto*-metallazione del gruppo fenilico,¹⁰ per cui il legante **L1** risulta tridentato e dianionico. Il complesso presenta simmetria C₁, con una geometria bpiramidale trigonale fortemente distorta e i due gruppi NMe₂ che occupano le posizioni equatoriali. La successiva alchilazione del complesso con 10 equivalenti di AlMe₃¹¹ fornisce il dimetil-derivato [{ η^3 -(N,N,C)-**L1**}HfMe₂] (notazione abbreviata, **1**).

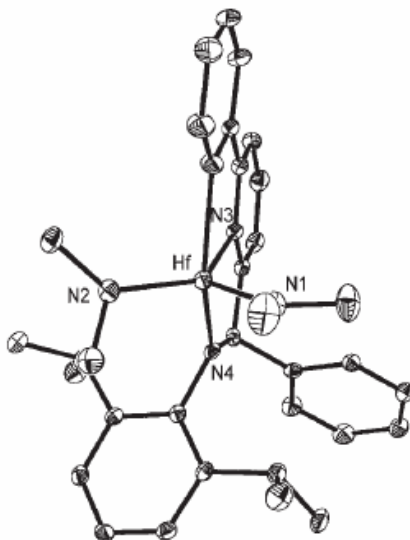


Figura 1.2 – Struttura di diffrazione dei raggi X da cristallo singolo di [{ η^3 -(N,N,C)-**L1**}Hf(NMe₂)₂].

La reazione di **L2**-H₂ con Hf(NMe₂)₄ procede, invece, con l'eliminazione di un solo equivalente di dimetilammina per dare il complesso [{ η^2 -(N,N)-**L2-H**}Hf(NMe₂)₃]; in questo caso il legante piridil-amminico è quindi bidentato, come confermato dalla struttura ai raggi X

(Figura 1.3). Tuttavia, durante il successivo stadio di alchilazione con 10 equivalenti di AlMe_3 si osserva evoluzione di metano e la formazione di *tre* equivalenti di $\text{Al}_2\text{Me}_5(\text{NMe}_2)$. Ciò porta a un dimetil-complesso *orto*-metallato $[\{\eta^3\text{-(N,N,C)-L2}\}\text{HfMe}_2]$ (notazione abbreviata, **2**) del tutto simile all'analogo con il legante **L1**.

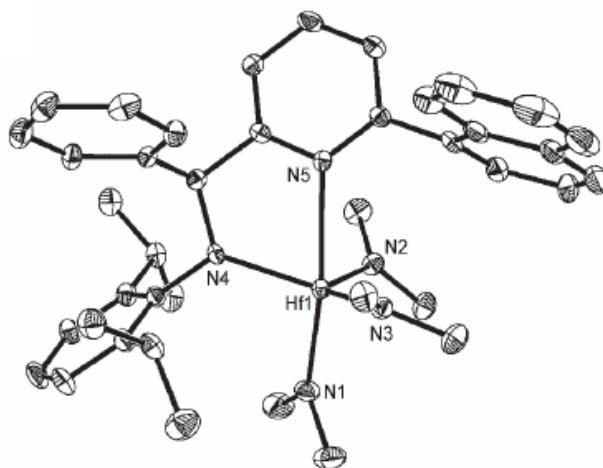


Figura 1.3 - Struttura di diffrazione dei raggi X da cristallo singolo di $[\{\eta^2\text{-(N,N)-L2-H}\}\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$

Sebbene sia possibile attivare **1** e **2** in modo assolutamente analogo a quanto si fa per precatalizzatori metallocenici (ad es. per reazione con MAO, borani o sali di borato poco coordinanti), la struttura dei cationi risultanti è variabile e la loro reattività ambigua. Il Capitolo 3 della tesi racconta il tentativo, largamente riuscito, di venire a capo di questa ambiguità.

Un secondo obiettivo importante del lavoro di tesi è stato lo studio dei processi di trans-alchilazione di specie catalitiche piridil-ammidiche con metallo-alchili delle colonne 12 e 13. Ricercatori della Dow Chemical hanno recentemente dimostrato che in condizioni opportune catene crescenti polietileniche possono essere trasferite velocemente e reversibilmente fra centri metallici di transizione diversi con la mediazione di composti metallo-alchilici normalmente utilizzati come co-catalizzatori (es., Al-alchili o Zn-alchili); ciò può essere sfruttato vantaggiosamente per applicazioni in copolimerizzazioni a blocchi mediante un meccanismo che è stato definito di “*chain shuttling*”.¹² La possibilità di operare

in regime di chain shuttling è stata da noi verificata anche nella polimerizzazione del propene, come verrà illustrato nel Capitolo 4.

Ampie parti del lavoro di tesi, che è stato eseguito in collaborazione con il Centro di Ricerca della Dow Chemical di Freeport (TX, USA) sono già state^{13,14} o stanno per divenire^{15,16} oggetto di pubblicazione. Taluni aspetti di interesse applicativo sono inoltre stati protetti mediante deposito di domanda di brevetto internazionale.^{17,18}

Riferimenti bibliografici

- 1) Murphy, V.; Bei, X.; Boussie, T.R.; Brummer, O.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; Lapointe, A.M.; Leclerc, M.; Longmire, J.M.; Shoemaker, J.A.W.; Turner, H.; Weinberg, W.H. *Chemical Record* **2002**, 2, 278-289.
- 2) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; LaPointe, A.M.; Leclerc, M.; Lund, C.; Murphy, V.; Shoemaker, J.A.W.; Tracht, U.; Turner, H.; Zhang, J.; Uno, T.; Rosen, R.K.; Stevens, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4306-4317.
- 3) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; Lapointe, A.M.; Leclerc, M.K.; Lund, C.; Murphy, V. (Symyx Technologies, Inc., USA) WO 0238628 A2, 2002.
- 4) Stevens, J.C.; Vanderlende D. (Dow Chemical Co., USA) WO 03040201, 2003.
- 5) a) Nielson, R.B.; Kuebler, S.C.; Bennett, J.; Safir, A.; Petro, M. US Patent 6,175,409,2001; b) Boussie, T.R.; Devenney, M. Eur. Patent Appl. 1-160-262A1, 2001; c) Komon, Z.J.A.; Diamond, G.M.; Leclerc, M.K.; Murphy, V.; Okazaki, M.; Bazan G.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15280-15285.
- 6) a) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; LaPointe, A.M.; Leclerc, M.K.; Lund, C.; Murphy, V. US Patent 6,713,577, 2004; b) Boussie, T.R.; Diamond, G.M.; Goh, C.; Hall, K.A.; LaPointe, A.M.; Leclerc, M.K.; Lund, C.; Murphy, V. US Patent 6,750,345, 2004.
- 7) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283-315.
- 8) Busico V.; Cipullo R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 443-533.
- 9) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253-1345.
- 10) Kui, S.C.F.; Zhu, N.; Chan, M.C.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1628-1632.
- 11) Diamond, G.M.; Jordan, R.F.; Peterson, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8024-8033.
- 12) Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. *Science* **2006**, 312, 714-719.
- 13) 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.
- 14) Alfano, F.; Boone, H.W.; Busico, V.; Cipullo, R.; Stevens, J.C. *Macromolecules*, **2007**, 40, 7736-7738.

- 15) Zuccaccia, C.; Macchioni, A; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H.W.; Hustad, P.D.; Stevens, J.C.; Abboud, K.A. “ *Intra- and intermolecular NMR studies on the activation of arylcyclometallated hafnium pyridyl-amido olefin polymerization precatalysts*” *J. Am. Chem. Soc.*, in preparazione.
- 16) Zuccaccia, C.; Macchioni, A; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H.W.; Hustad, P.D.; Stevens, J.C. “*Reaction of arylcyclometallated hafnium pyridyl-amido ion pairs with α -olefins*” *J. Am. Chem. Soc.*, in preparazione.
- 17) Boone, H.W.; Stevens, J.C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R. “*Multi-block copolymer process using polar solvents*”; U.S. Patent Application (Dow Chemical Co.), May 2007.
- 18) Boone, H.W.; Stevens, J.C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R. “*Tactic polymer polymerization process using chiral catalysts*”; U.S. Patent Application (Dow Chemical Co.), May 2007.

Capitolo 2

Cenni di Catalisi Ziegler-Natta

2.1 – Premessa

Prima di entrare nel merito del lavoro di tesi, riteniamo utile premettere un capitolo di introduzione generale alla catalisi di polimerizzazione Ziegler-Natta, sia in fase omogenea che eterogenea.

Nell'accezione più ampia, si definisce “catalizzatore Ziegler-Natta” la combinazione di un composto di un metallo di transizione delle colonne 4-10 e di un metallo-alchile delle colonne 1,2,13.¹ In realtà, solo una frazione piuttosto modesta delle praticamente infinite combinazioni possibili presenta attività catalitica nella reazione di polimerizzazione di olefine, e di queste sono ancor meno quelle di effettivo interesse pratico. La definizione include a pieno titolo i catalizzatori metallocenici, sebbene la grandissima rilevanza che questi hanno raggiunto in anni recenti induca taluni a trattarli come una classe a sé.

In questo capitolo, intendiamo fornire un'introduzione alla catalisi Ziegler-Natta nelle sue applicazioni alla polimerizzazione stereoselettiva di monomeri 1-alchenici, ed in particolare alla sintesi del polipropilene isotattico, 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 questo settore 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 sulla polimerizzazione di 1-alcheni

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.¹

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 addizione al doppio legame è stata provata sperimentalmente mediante sintesi di polimeri diisotattici ottenuti da propeni deuterati^{2,3} e loro successiva caratterizzazione mediante IR⁴ e NMR.⁵ 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}

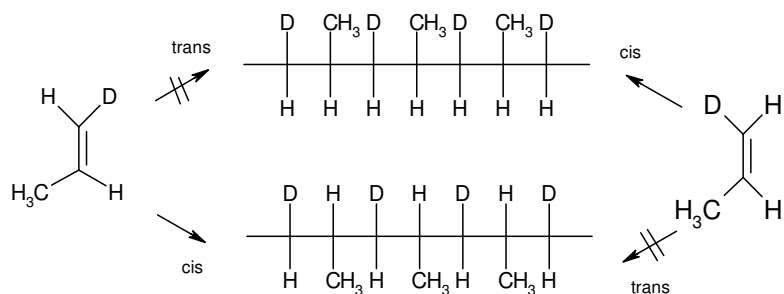
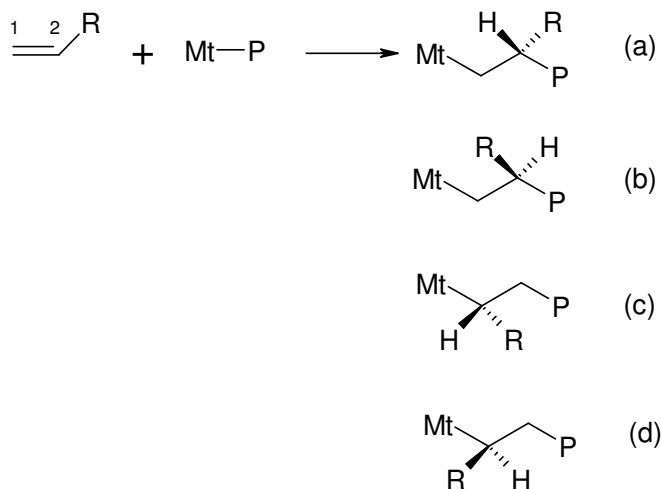


Figura 2.1 - Stereochimica di addizione al doppio legame di *cis*- e *trans*-propene-1-*d*.

Com'è ben noto,¹ 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 tetrad (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*...).

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

3) una 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.

Molto 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 importante è la distribuzione dei difetti sterici lungo le macromolecole del polimero prodotto.^{1b,c,d,14}

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 (Figura 2.4-a); 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-b).

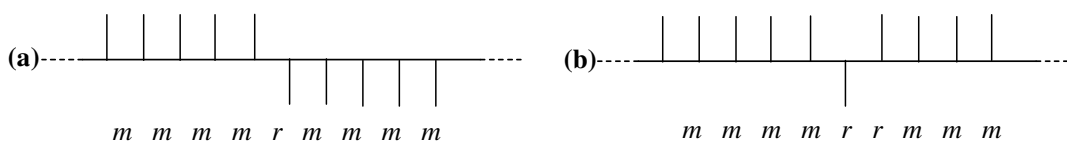


Figura 2.4 - Possibili errori sterici in una catena poli(1-alchenica) isotattica (in proiezione di Fischer).

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.

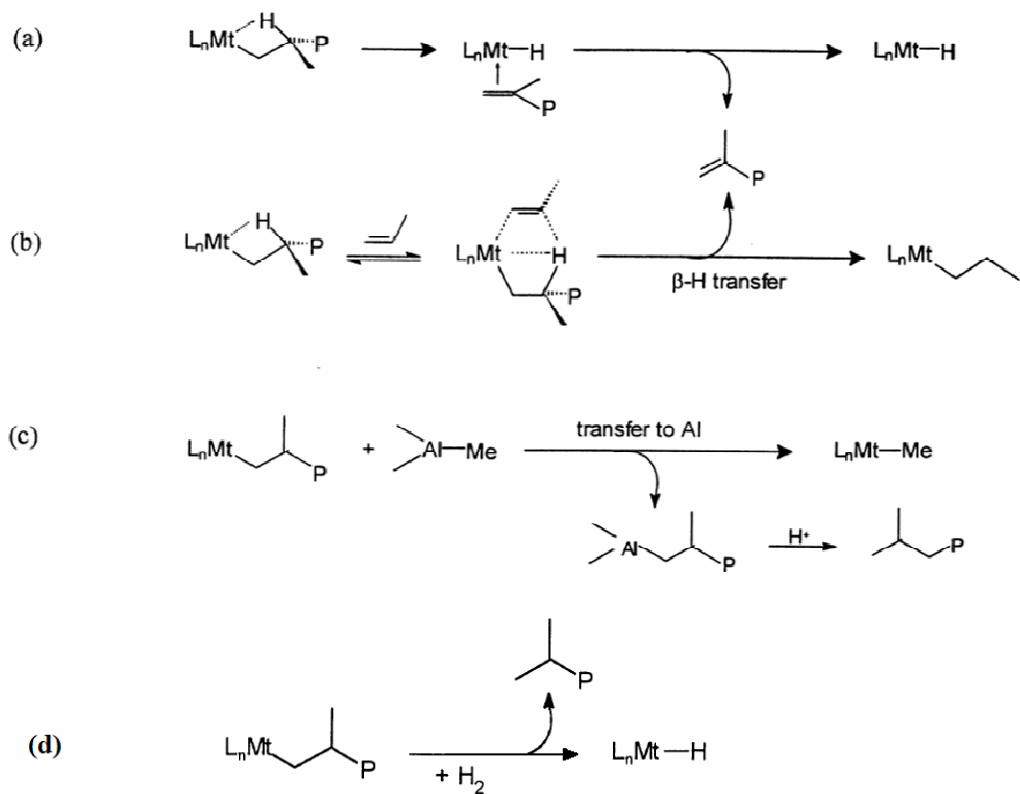
La caratterizzazione microstrutturale di poli(1-alcheni) mediante spettroscopia ^{13}C NMR è ampiamente in grado di distinguere le due situazioni.¹⁴ In particolare, nel caso del polipropilene, l'analisi della regione di risonanza del metile dà accesso, anche in spettri a bassa risoluzione, alla distribuzione 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. 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.¹⁴

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 hanno 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).^{1,14}



Schema 2.2

Di solito, quelli prevalenti sono riconducibili alla reazione di β -eliminazione di H. Questa può essere intramolecolare (Schema 2.2-a) oppure assistita dal monomero (Schema 2.2-b). A meno della presenza di leganti ancillari molto ingombranti (che può essere deliberata),¹⁵ il processo bimolecolare è più veloce,¹⁶ 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).^{1,14,17} 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 in un capitolo successivo, qualora sia reversibile, la trans-alchilazione può, inoltre, avere interessanti prospettive applicative nella (co)polimerizzazione a blocchi di olefine.

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).^{1,14,18}

2.3 - Catalisi Ziegler-Natta eterogenea “classica”

2.3.1 – I sistemi catalitici^{1a,b,14,19}

Nel 1953, Karl Ziegler ed il suo gruppo del Max-Planck-Institut für Kohlenforschung di Mülheim (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 “violetto” 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) 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).

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.

In effetti, l'analisi ^{13}C 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%.^{14,22} 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.^{14,23} 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 TiCl_3 e di AlEt_3 , 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 AlEt_3 con AlEt_2Cl ; 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 TiCl_3 "violetto" ad alta area superficiale (100-150 m^2/g), con attività catalitica fino a 10-20 kg di polipropilene per g di Ti.²⁴ 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%).^{14,25} 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 selettivi; in presenza di tali basi, l'I.I. raggiunge e supera il 95%.^{19,26-29}

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*-metil-benzoato 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. $\geq 98\%$, 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 DE,²⁹ anche se l'aggiunta di un alcossi-silano porta ad un I.I. più elevato. Sistemi catalitici $MgCl_2/1,3\text{-dietero}/TiCl_4 - AlEt_3$ hanno produttività fino a 5000 kg di polipropilene per g di Ti con I.I. $\geq 98\%$, e sono impiegati negli impianti industriali di ultima generazione.

2.3.2 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione meccanicistica^{1b,14,19c}

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 grado 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 ".³⁰

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 '60.³¹ L'ipotesi di partenza, che ha ricevuto successivamente una conferma sperimentale,³² 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. Per sommi capi, le argomentazioni di Cossee, largamente accettate ancor oggi, sono le seguenti:

(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).

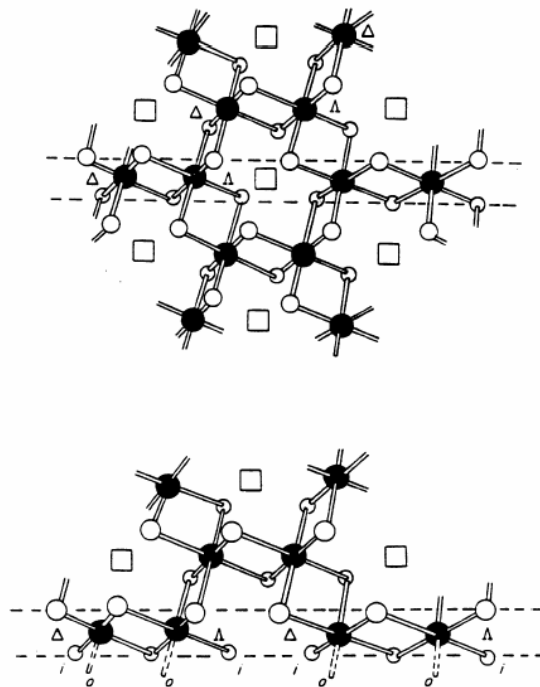


Figura 2.5 - Rappresentazione schematica di uno strato strutturale di TiCl_3 'violetto', prima (in alto) e dopo (in basso) il taglio lungo la direzione cristallografica (110). Sono indicati la chiralità degli atomi di Ti e l'orientazione verso l'interno (i) o verso l'esterno (o) dei due siti di coordinazione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

(ii) Terminazioni laterali plausibili degli strati strutturali sono quelle ottenute tagliando simmetricamente 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.

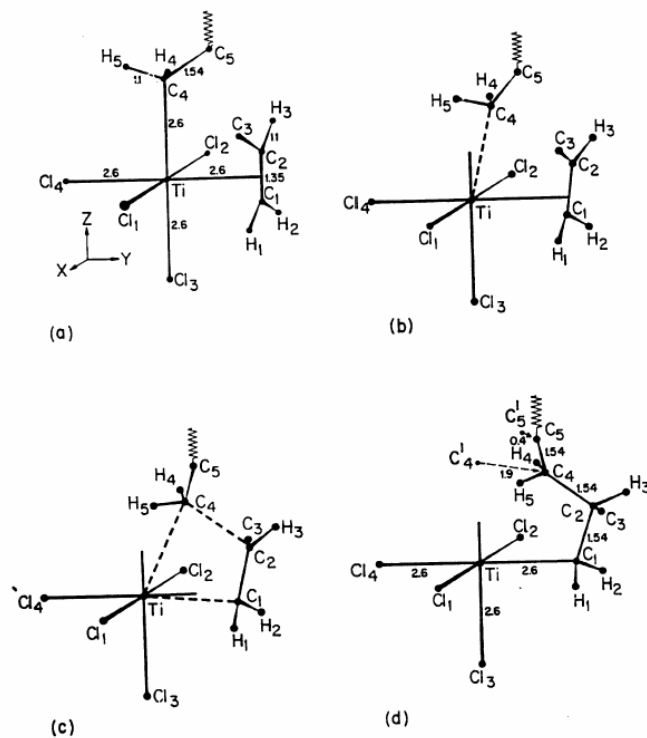


Figura 2.6 - Possibile percorso di inserzione del propene ipotizzato da Cossee per i catalizzatori ZN eterogenei.³¹

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.^{1b,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 (Figura 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 sostituito

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. Un'evidenza sperimentale cruciale a sostegno di questo meccanismo è stata portata da Zambelli e collaboratori,³⁴ 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 ≠ Me).

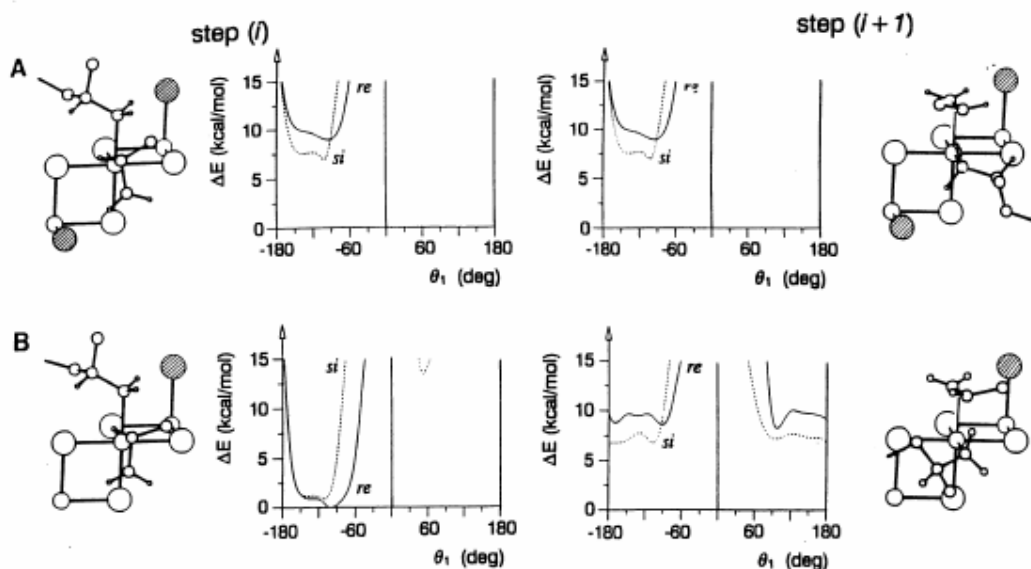


Figura 2.7 - Possibili modelli di specie catalitiche su un taglio (110) (A) o (100) (B) di uno strato strutturale di TiCl_3 "violetto". Le situazioni indicate come (i) e (i + 1) corrispondono a due intermedi consecutivi di pre-inserzione 1,2 del propene, nell'ipotesi di un meccanismo di propagazione con 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), 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. 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, dà 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) (Figura 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.^{1b,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.

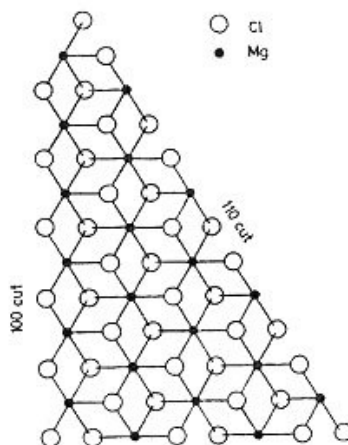


Figura 2.8 - Modello di uno strato di MgCl_2 con i tagli (100) e (110) in evidenza.

Gli stessi Corradini e collaboratori,³⁵ e – più recentemente – Barino e Scordamaglia,³⁶ hanno mostrato come la coordinazione epitattica di $TiCl_4$ sui tagli (100) e (110) di strati strutturali di $MgCl_2$ possa dar luogo ad una varietà di specie superficiali, alcune delle quali hanno strutture virtualmente identiche a quelle precedentemente proposte per $TiCl_3$ “violetto”. In particolare, addotti binucleari Ti_2Cl_8 posizionati su tagli (100) di $MgCl_2$ 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 $TiCl_3$ “violetto” (Figura 2.9).

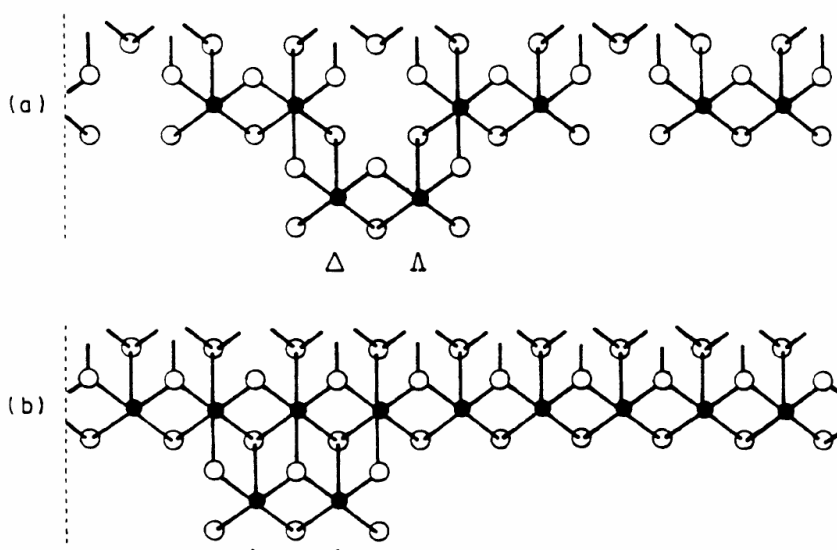


Figura 2.9 - Modelli di (a) Ti_2Cl_6 sul taglio (110) di uno strato strutturale di $TiCl_3$ ‘violetto’ e (b) di Ti_2Cl_6 chemisorbito epitatticamente sul taglio (100) di uno strato strutturale di $MgCl_2$. Studi di meccanica molecolare hanno indicato che le due specie (la cui somiglianza è immediatamente 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.^{1b,19} 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:³⁵

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 2.8, 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 donori, l'accesso di $TiCl_4$ ai tagli (110) sia almeno parzialmente impedito (Figura 2.10).

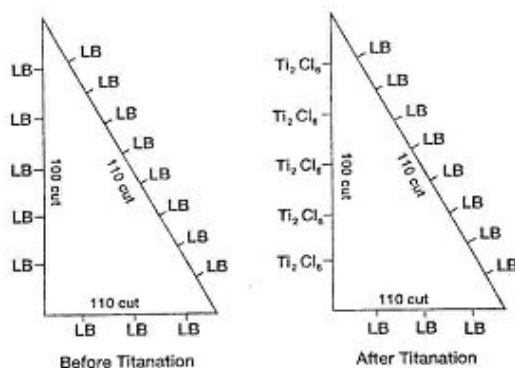


Figura 2.10 - Rappresentazione schematica della distribuzione della base di Lewis e dell'alogenuro di Ti sui tagli (110) e (100) di $MgCl_2$: a sinistra, prima dell'aggiunta di Ti, a destra dopo l'aggiunta di Ti.

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 mononucleari ($2 TiCl_4 = Ti_2Cl_8 + 1$ 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 cinematicamente 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^{14,37} 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. 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 donori fortemente coordinanti (es., alcossi-silani, 1,3-dieteri) porta a polimeri con una larga predominanza di sequenze isotattiche, mentre quello di donori labili (es., ammine stericamente impediti) 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).³⁹

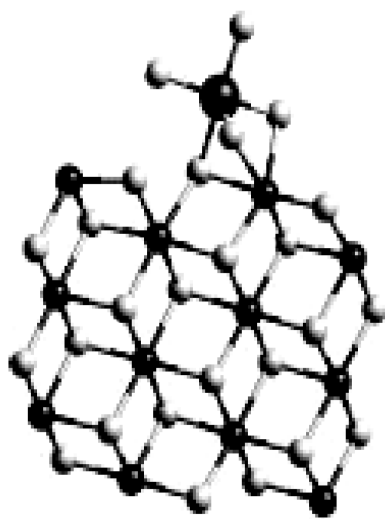


Figura 2.11 – Unità mononucleari TiCl_4 in posizionamento epitattico su tagli (110) di MgCl_2 .

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 svolta^{14,37} (Figura 2.12).

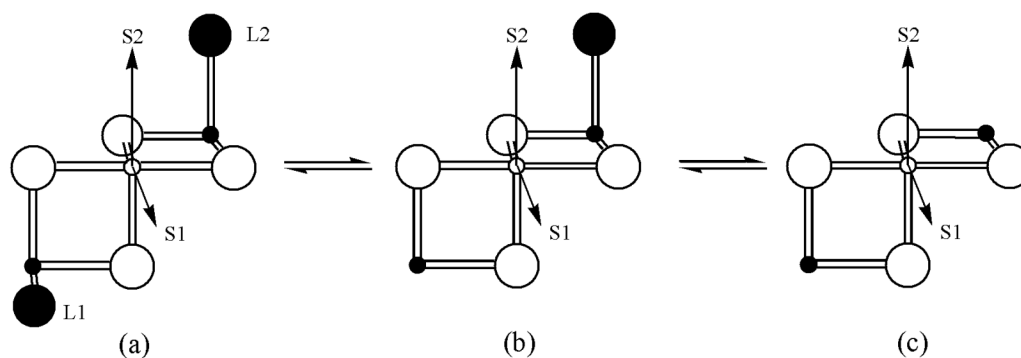


Figura 2.12 - Modelli schematici delle specie attive per la propagazione altamente isotattica (a), isotattoide (b) e sindiotattica (c) nei catalizzatori ZN eterogenei. (○) = Ti; (●) = Ti o Mg; (○) = Cl; (●) = Cl o donor.

La struttura di base è ancora quella ottaedrica chirale suggerita da Cosse,³¹ 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 Figura 2.7), possono essere, oltre che atomi di Cl, anche molecole di basi di Lewis o di Al-alcile. Quando entrambi i leganti sono presenti (Figura 2.12-a), la propagazione di catena è altamente isotattica. Se entrambi sono assenti (Figura 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 (Figura 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.³⁷

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 Figura 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 Figura 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 co-monomeri.

2.4 – Catalisi Ziegler-Natta metallocenica

2.4.1 – I catalizzatori^{1c,d}

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.

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 sistemi catalitici investigati, i.e. $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$, hanno un'attività modesta nella omopolimerizzazione dell'etene, e con il propene si limitano a dare oligomeri atattici in tracce.⁴⁰ 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; 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.

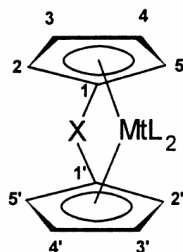


Figura 2.13 - Rappresentazione schematica di un precursore bis(ciclopentadienilico): sono numerate le posizioni suscettibili di sostituzione.

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. È 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*-metalloceni) si devono a Brintzinger e collaboratori,⁴⁵ i quali legarono due gruppi indenilici o tetraidroindenilici sul C-1 con un ponte etilenico $-CH_2-CH_2-$ o, successivamente, dimetilsililico $-SiMe_2-$. A partire dai primi anni '80, la sintesi di *ansa*-metalloceni per applicazioni catalitiche è cresciuta e si è diversificata in modo esponenziale.^{1c,d} È utile classificare le strutture ottenibili in base alla loro simmetria, come mostrato in Figura 2.14.⁴⁶

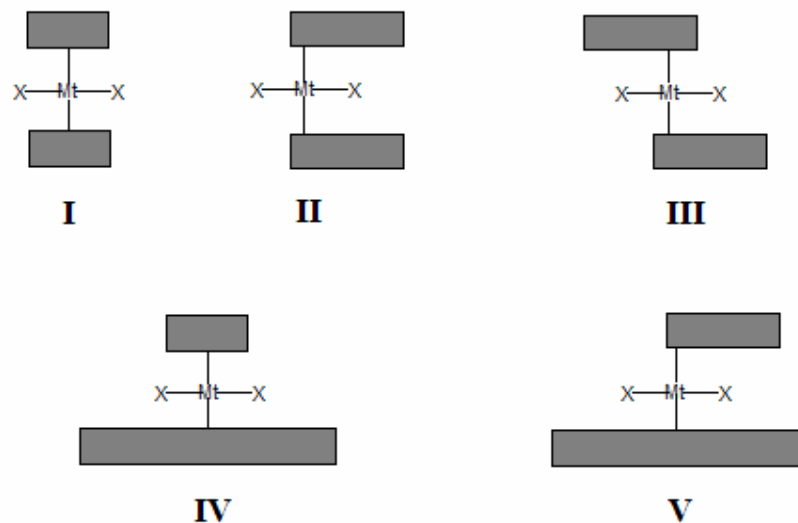


Figura 2.14 - Rappresentazione schematica delle cinque classi di simmetria dei catalizzatori metallocenici secondo Farina.⁴⁶

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 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. Giusto 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.

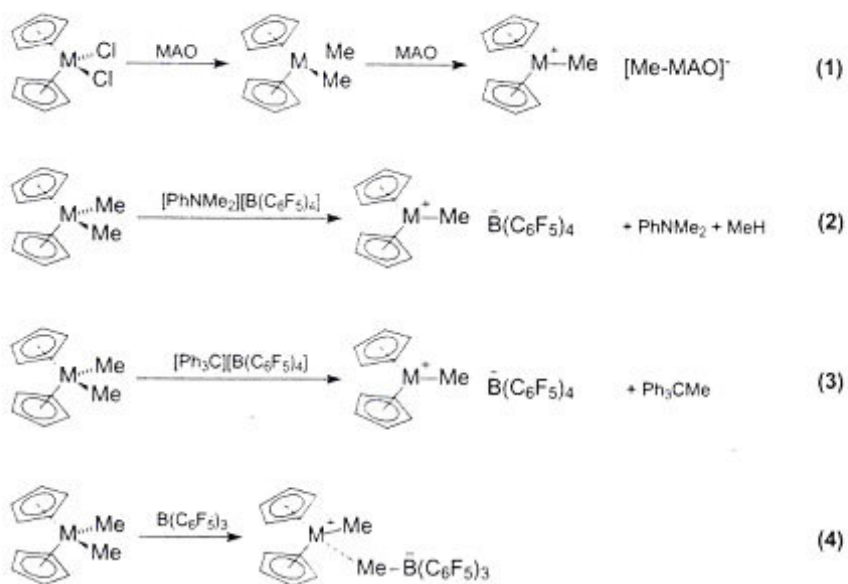
Non è negli scopi di questo lavoro di tesi entrare nel dettaglio degli aspetti di stereocontrollo della catalisi di polimerizzazione *ansa*-metallocenica in generale, per i quali rimandiamo ai riferimenti in seguito citati. Ci limiteremo qui ad illustrare l'origine della selettività in senso isotattico degli *ansa*-zirconoceni bis(1-indenilici) di classe III, che sono certamente quelli più noti e tecnologicamente più rilevanti. Prima di ciò, tuttavia, dobbiamo discutere del meccanismo di formazione delle specie attive in questa catalisi.

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 [Cp₂MP]⁺ (P = catena polimerica crescente). La reazione di attivazione di un precursore di formula Cp₂MX₂ (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]_n, i cui dettagli sono ancora lungi 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 AlMe₃ residuo; sembra accertata la predominanza di strutture "a gabbia", con parte degli atomi di Al in esa-coordinazione, rispetto a strutture lineari o cicliche.⁴⁷ 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.⁴⁷



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" $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, quali $[\text{HMe}_2\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ e $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Schema 2.3-2 e 2.3-3). Risultati discreti sono ottenibili anche con il borano $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, che tuttavia forma un anione più interagente in quanto in grado di dar luogo a specie dinucleari a ponte $\text{M}-(\mu\text{-Me})\text{-B}$ (Schema 2.3-4).⁴⁷

Sia il MAO che i composti di B presentano vantaggi e svantaggi dal punto di vista applicativo. Il principale difetto del MAO è che, per motivi ancora non chiari, esso va usato in largo eccesso rispetto alla specie metallocenica (rapporto molare Al/Zr superiore a 10^3);⁴⁸ questo è anti-economico, dal momento che il composto di partenza per la sintesi del MAO, che è AlMe_3 , è molto costoso, ed inoltre determina la presenza di livelli di Al molto elevati nei prodotti di polimerizzazione. D'altro canto, 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.

A loro volta, 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 $\text{Al}(\textit{iso}\text{-Bu})_3$; oltre che agire da “*scavenger*”, questo Al-alchile in molti casi può anche alchilare metalloceni-dicloruri.^{47,49} Va detto però che, nonostante l'ingombro sterico, $\text{Al}(\textit{iso}\text{-Bu})_3$ è un forte acido di Lewis ed un agente riducente, e talvolta la sua reattività è incompatibile con l'integrità della specie attiva.

2.4.3 – Modellazione dei catalizzatori e descrizione meccanicistica^{1d,14}

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.³³

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 miscela raceme (*rac*) di specie enantiomorfe (R,R) e (S,S). 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 2.15-b indica chiaramente, una catena polimerica crescente in uno dei due siti di coordinazione equivalententi 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).

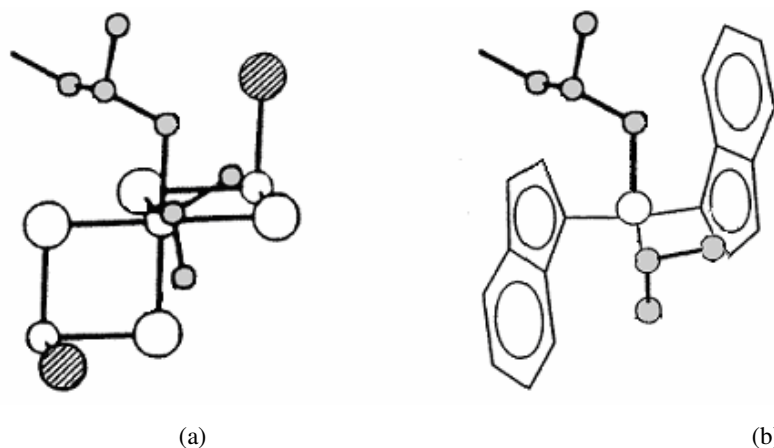


Figura 2.15 - Modelli di specie attive isotattico-selettive per catalizzatori ZN eterogenei (a) ed omogenei metallocenici bis(1-indenilici) di classe III (b).^{33b}

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.

Come abbiamo già detto, il principale punto di forza dei catalizzatori metallocenici è la possibilità di intervenire in modo mirato sulla struttura del legante ancillare, e – di riflesso – sulle proprietà di stereoregolazione risultanti. Almeno 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 (Figura 2.16). Meno intuitivo ed aperto a più soluzioni (fra cui particolarmente notevoli sono il caso di propagazione emi-isotattica o isotattica) è il caso dei metalloceni di classe V, a simmetria C_1 e siti attivi diastereotopici, per i quali si rimanda ai riff. 1c, 1d, 14.

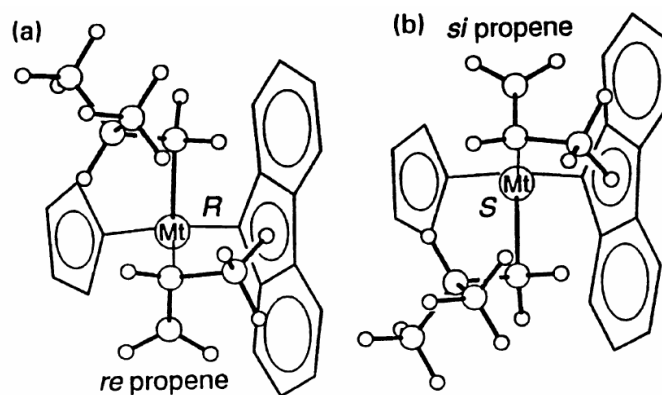


Figura 2.16 - Modelli dei siti attivi enantiotopici di una specie $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{Mt}(\text{iso-butil})^+$ con una molecola di propene coordinata h^2 . L'arrangiamento del primo legame C-C del gruppo *iso*-butile (che simula una catena polimerica crescente) e del monomero sono tali da minimizzare le interazioni di non-legame all'atto di un'inserzione 1,2. Secondo il meccanismo di inserzione migratoria, le situazioni (a) e (b) si alternano regolarmente durante la propagazione di catena, il che spiega la sindiotassia del polimero ottenuto.

2.5 – Catalisi Ziegler-Natta omogenea non-metalloenica (“post-metalloenica”)^{1e,f}

La scoperta dei catalizzatori *ansa*-metalloenici ha avuto un impatto drammatico sulla ricerca nel campo della polimerizzazione coordinata di olefine, sia in ambito accademico che industriale. L'avanzamento formidabile e rapidissimo che essa ha innescato è difficilmente sopravvalutabile; va detto però che alcuni risvolti hanno avuto una valenza negativa. In particolare, la competizione fra i centri di ricerca delle aziende produttrici di poliolefine ha avuto un carattere quasi “isterico”; prima di rendersi conto che una maggiore ponderazione nell'apertura di nuovi filoni ad alto rischio sarebbe stata opportuna, molte di queste aziende hanno investito somme enormi (il totale nel decennio 1985-1995 è stato valutato in 5 miliardi di dollari!), nella maggior parte dei casi non ancora ripagate da applicazioni commerciali.

Alla base di questo grave ritardo, oltre a problemi di carattere tecnologico ed economico, va citata la minaccia dei brevetti incrociati, che in un settore – tutto sommato – limitato sia dal punto di vista dei precursori catalitici (riconducibili almeno formalmente a poche specie prototipiche) che dei co-catalizzatori (attivatori) ha reso quasi impossibile per una data azienda possedere un *know-how* certamente e totalmente proprietario.

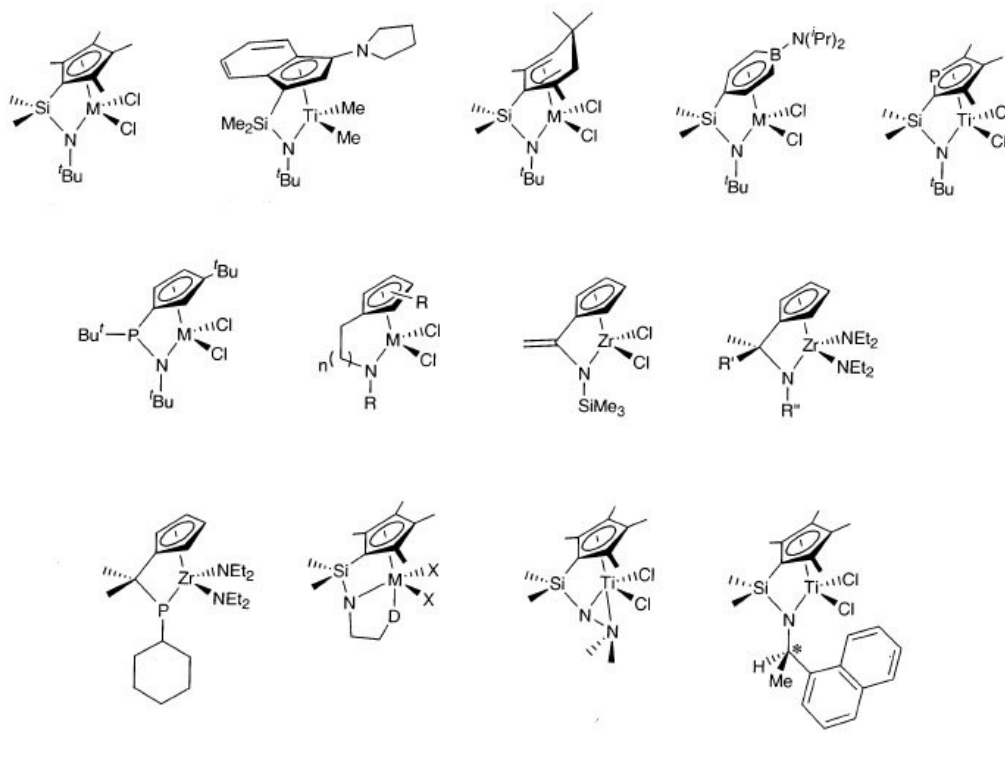
Paradossalmente, le prestazioni indubbiamente eccezionali di molti metalloeni hanno costituito un'aggravante, facendo confluire nel settore un numero eccessivo di ricercatori (anche accademici), che hanno prodotto infinite variazioni sul tema, ovviamente tanto meno significative quanto più il campo era stato esplorato, ed hanno causato un abbandono di altri settori potenzialmente fertili.

E' stato solo in epoca relativamente recente che l'atteggiamento ha cominciato finalmente a cambiare, sulla spinta della scoperta di catalizzatori non-metalloenici^{1e,f} a cui è arreso un rapido successo anche commerciale. Fra questi, vanno citati in primo luogo i complessi emi-metalloenici.

Già nel 1986, Ishihara ed altri ricercatori della Idemitsu avevano riportato⁵⁰ che il semplice e ben noto complesso $CpTiCl_3$, attivato con MAO, promuove la polimerizzazione dello stirene a polimero altamente sindiotattico, per effetto di un efficientissimo controllo di catena. La scoperta ha avuto un impatto industriale notevole, dal momento che lo stirene è un monomero di larghissima produzione e basso costo, e che il polistirene sindiotattico è un polimero semicristallino con una temperatura di fusione eccezionalmente alta (ca. 270 °C) ed una cinetica di cristallizzazione veloce (l'omologo polimero isotattico, viceversa, noto già

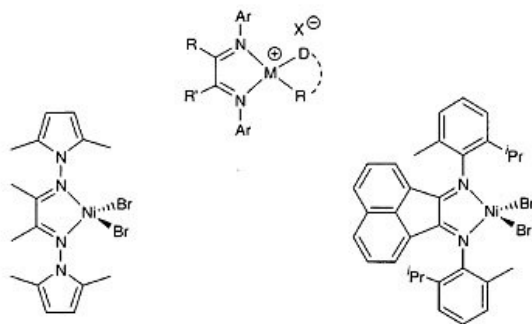
dalla metà degli anni '50, cristallizza così lentamente da essere inutilizzabile per applicazioni). La successiva individuazione di catalizzatori più efficienti (ad es., l'omologo complesso di Ti con il legante ciclopentadienilico permetilato) ha consentito di avviare i primi impianti industriali e di introdurre il prodotto sul mercato, sia pure con volumi modesti.

Ben più importanti si sono dimostrati complessi della colonna 4 (soprattutto di Ti) il cui legante ancillare è costituito da un anello tetrametil-ciclopentadienilico legato con un ponte dimetilsililico ad un gruppo ammidico, preferenzialmente sostituito con un gruppo stericamente ingombrante (Schema 2.4). Brevettati dalla Dow e noti come “Constrained Geometry Catalysts”,⁵¹ i catalizzatori ottenuti da tali complessi per attivazione con MAO o un borato poco coordinante hanno la caratteristica, verosimilmente conseguente all'elevata accessibilità sterica del centro metallico, di copolimerizzare in modo molto efficiente l'etene con 1-alcheni superiori (es., 1-esene, 1-ottene, 1-decene), a dare materiali comprensivamente denominati “*Linear-Low-Density Polyethylene*” (LLDPE). Il mercato mondiale del LLDPE, che supera oggi i 10 milioni di tonnellate/anno ed è in continua e rapida crescita, è dominato da questi catalizzatori.



Schema 2.4

Meno remunerativi fino a questo momento dal punto di vista industriale, ma di grandissimo interesse scientifico e potenzialmente anche applicativo, sono i catalizzatori basati su metalli di transizione “late”. Il *break-through* iniziale si deve a Brookhart e collaboratori, che hanno dimostrato che specie attive cationiche quadrato-planari di Ni(II) e Pd(II) con un legante bidentato α -diiminico, ottenute da precursori neutri con i tipici attivatori della catalisi Ziegler-Natta metallocenica, polimerizzano l’etene con attività elevata a polietilene di alta massa molecolare media, la cui struttura di catena può variare da lineare ad altamente ramificata in funzione sia del catalizzatore che delle condizioni di reazione (Schema 2.5).⁵²



Schema 2.5

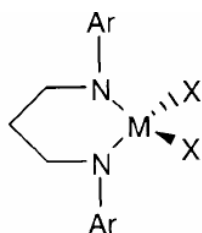
Fino a quel momento, l’impiego di metalli di transizione “late” in catalisi Ziegler-Natta era stato ritenuto da evitare a causa dell’elevata tendenza di tali metalli, in linea generale, a dare β -eliminazione di H ed a comportarsi quindi da catalizzatori di oligomerizzazione, piuttosto che di polimerizzazione. Merito di Brookhart è stato l’aver intuito che questa (indubbia) tendenza può essere contrastata con una scelta oculata del legante ancillare, che deve avere caratteristiche di ingombro sterico tali da inibire il trasferimento di catena al monomero (v. Paragrafo 2.2.2). La difficoltà di approccio di una molecola di monomero ad una specie attiva che abbia dato β -eliminazione di H intramolecolare aumenta la probabilità di re-inserzione della macro-olefina coordinata nel legame M-H. Il fatto che, a seguito di una rotazione del doppio legame, ciò possa portare l’atomo di H a legarsi ad un C di catena diverso da quello di provenienza, e che la sequenza β -eliminazione \rightarrow rotazione \rightarrow re-inserzione possa ripetersi più volte fra due eventi successivi di inserzione del monomero, determina l’isomerizzazione della catena crescente, con

formazione di ramificazioni anche lunghe (un processo spesso descritto come “chain-walking”). In condizioni atte a favorire tale isomerizzazione (tipicamente, alta temperatura e bassa concentrazione di monomero), è possibile ottenere un polietilene simile al LLDPE (senza utilizzare alcun co-monomero), o addirittura a quello a bassa densità (“Low-Density Polyethylene”, LDPE) altamente ramificato da catalisi radicalica.

Ancora più rilevante, in prospettiva, è la caratteristica dei metalli di transizione “late” di essere maggiormente tolleranti, rispetto a quelli “early”, verso gruppi funzionali contenenti eteroatomi; questa può rendere possibile la polimerizzazione coordinata di monomeri polari. Primi passi in tale direzione sono già stati mossi, anche se le attività catalitiche riportate sono ancora molto lontane da quelle minime per ipotizzare applicazioni pratiche.

I lavori pionieristici di Brookhart hanno innescato un allargamento del campo di esplorazione all'intero blocco dei metalli di transizione, che ha portato, alla fine degli anni '90, alla scoperta di nuovi catalizzatori Ziegler-Natta a base di complessi di Co e – novità assoluta – di Fe. Va detto però che, al momento, anche nell'ambito della catalisi non-metallocenica predominano i sistemi contenenti metalli della colonna 4. Quella che segue è una panoramica riconosciutamente sommaria (per un quadro completo e dettagliato, rimandiamo ai riff. 1e,f).

Fra i complessi con il centro metallico in coordinazione tetraedrica, hanno destato un certo interesse quelli con leganti diammidici di Schema 2.6, introdotti nel 1996 da McConville e collaboratori,⁵³ e caratterizzati da una elevata attività nella polimerizzazione di 1-alcheni superiori.



a M = Ti, X = Me

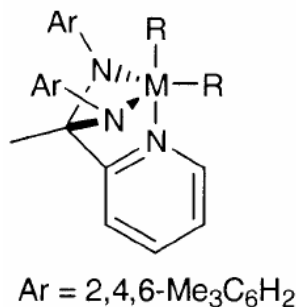
b M = Ti, X = Cl

c M = Zr, X = CH₂Ph

Schema 2.6

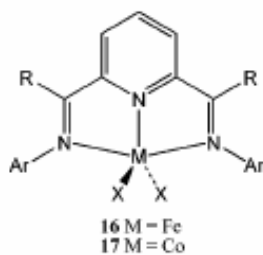
Attivati con $B(C_6F_5)_3$, i dimetil-complessi (Schema 2.6-a) polimerizzano l'1-esene a temperatura ambiente, in modo vivente, seppure con attività drasticamente ridotta rispetto al caso di attivazione con MAO. Attività modeste sono state ottenute da Uozumi *et al.*⁵⁴ con dicloro-complessi (Schema 2.6-b) attivati con vari co-catalizzatori, nella copolimerizzazione di etene e 1-butene e nella omopolimerizzazione del propene. In quest'ultimo caso, la regiochimica di inserzione è 1,2 e, ad alta concentrazione di monomero – sorprendentemente – il polimero ottenuto è isotattico (con $[mmmm]$ fino a 83%) con una microstruttura caratteristica di un controllo del sito. L'osservazione di una cinetica del secondo ordine rispetto al monomero ha indotto gli autori ad ipotizzare un meccanismo di inserzione con due molecole di propene coordinate. Sempre con il propene, la polimerizzazione è vivente laddove si usi come co-catalizzatore MMAO (MAO modificato con l'aggiunta di Al-alchili a catena lunga) solido.

Schrock *et al.*⁵⁵ hanno messo a punto complessi con leganti diammidici modificati in modo da avere un ulteriore atomo donatore (Schema 2.7), allo scopo di attenuare l'acidità di Lewis del catione attivo e la tendenza di questo ad associarsi strettamente con il controanione. Alcuni di questi complessi pentacoordinati, dopo attivazione con un borano, sono risultati discretamente attivi e viventi nella polimerizzazione dell'1-esene a 0°C.



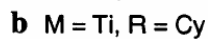
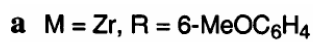
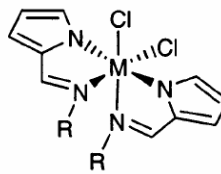
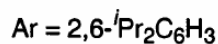
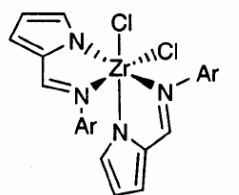
Schema 2.7

Altri esempi interessanti di complessi pentacoordinati sono rappresentati dai catalizzatori bis(mimino)piridinici di Fe e Co, messi a punto indipendentemente da Brookhart⁵⁶ e Gibson,⁵⁷ (Schema 2.8) e – naturalmente – quelli piridil-ammidici della colonna 4, che sono al centro della presente tesi di dottorato e di cui si è già detto nel Capitolo 1.



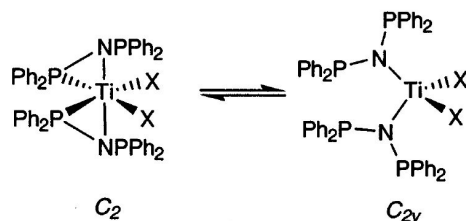
Schema 2.8

Salendo ancora con il numero di coordinazione del metallo, Fujita⁵⁸ e Bochmann⁵⁹ hanno sintetizzato dicloro-complessi C_2 -simmetrici di Ti e Zr con leganti immino-pirrolici (Schema 2.9). Opportunamente attivati, soprattutto i complessi di Ti mostrano produttività molto elevate nella omopolimerizzazione di etene e norbornene.



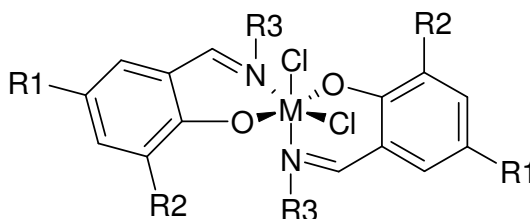
Schema 2.9

Eisen⁶⁰ ha riportato di recente la sintesi di complessi ottaedrici di Ti, a comportamento flussionale, con due leganti fosfin-immido che si interconvertirebbero rapidamente tra una struttura ottaedrica C_2 -simmetrica ed una tetraedrica a simmetria C_{2v} (Schema 2.10). Dopo attivazione con MAO, nella polimerizzazione del propene la specie attiva cationica ottaedrica sarebbe isotattico-selettiva, quella tetraedrica invece non stereoselettiva; il risultato sarebbe un polimero a stereoblocchi isotattici/atattici con proprietà di elastomero termoplastico.



Schema 2.10

Risale al 1995, ad opera di Floriani e collaboratori,⁶¹ la prima sintesi di un complesso ottaedrico di Zr con due leganti salicilaldiminato, provato con risultati modesti come catalizzatore di polimerizzazione dell'etene. Tale complesso può essere considerato il progenitore dei ben più interessanti catalizzatori bis(fenossi-imminici) di Ti e Zr sviluppati e brevettati negli anni successivi da Fujita e collaboratori della Mitsui Chemical (Schema 2.11).⁶²



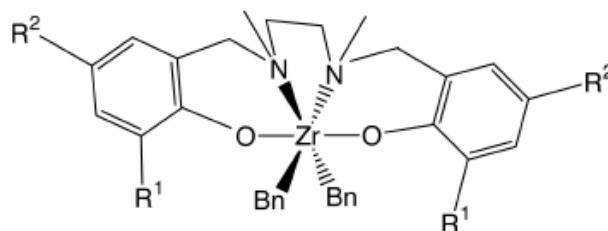
Schema 2.11

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,^{63,64} in parte condotti dal gruppo di ricerca presso cui questa tesi di dottorato è stata svolta, hanno dimostrato che la specie attiva è flussionale, e l'interconversione fra le configurazioni Δ e Λ del Ti 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. Il Laboratorio presso il quale il lavoro di tesi è stato condotto ha dato un notevole impulso a questa chimica con l'implementazione di catalizzatori a base di Zr(IV) e Hf(IV) con leganti tetradentati bis(fenossi-amminici), che assicurano un intorno di coordinazione stereorigido e C_2 -simmetrico del centro metallico attivo (Schema 2.12). Tali sistemi sono stati impiegati con successo nelle polimerizzazioni "viventi" di etene e propene, quest'ultima anche con stereocontrollo altamente isotattico, com'è descritto ampiamente nei riff. 65, 66.



Schema 2.12

Riferimenti bibliografici

- 1) a) Boor J. Ziegler-Natta Catalyst and Polymerizations. New York: Academic Press, 1979. b) Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. *Comprehensive Polymer Science*, vol. 4. Pergamon Press, Oxford, 1988. c) Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. d) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253. e) Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Wass, D.F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 428. f) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- 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) Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.
- 15) Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten, R.; Röhl, W.; Brintzinger, H.H.; Jungling, S.; Mülhaupt, R.; Langhauser, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 964.

- 16) Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154 e riferimenti ivi citati.
- 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) Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I.W.; Porri, L. *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Sc. Fis. Mat. E Nat.* **1958**, *24*, 121.
- 31) Cossee, P.; *The mechanism of Ziegler-Natta polymerization. II. Quantum Chemical and crystal-chemical aspects*. In: *The stereochemistry of macromolecules*, Ketley AD editor, Marcel Dekker, New York, 1967, vol.1.
- 32) Rodriguez, L.A.M.; Van Looy, H.M. *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1966**, *4*, 1951.

- 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) Zambelli, A.; Ammendola, P. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16, 203 e riff. ivi citati.
- 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) Monaco, G.; Toto, M.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, 33, 8953.
- 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) Chen, E.Y.Y.; Marks, T.J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- 48) Herfert, N.; Fink, G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 91.
- 49) Tsai, W.; Rausch, M.D.; Chien, J.C.W. *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 71.
- 50) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, 19, 2464.
- 51) Stevens, J.C.; Timmers, F.J.; Wilson, D.R.; Schmidt, G.F.; Nickias, P.N.; Rosen, R.K.; Knight, G.W.; Lai, S.Y. (Dow Chemical Co., USA). Eur. Patent EP416815, 1991; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 93163.

- 52) a) Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414. b) Small, B.L.; Brookhart, M.; Bennett, A.M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- 53) a) Scollard, J.D.; McConville, D.H.; Payne, N.C.; Vittal, J.J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5241. b) Scollard, J.D.; McConville, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008.
- 54) a) Ahn, C.H.; Tahara, M.; Uozumi, T.; Jin, J.; Tsubaki, S.; Sano, T.; Soga, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 385. b) Uozumi, T.; Tsubaki, S.; Jin, J.; Sano, T.; Soga, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3279.
- 55) Mehrkhodavandi, P.; Bonitatebus, P.J.; Schrock R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7841.
- 56) a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049. b) Bennett, A. M. A. (DuPont) World Patent Application 98/27124, 1998.
- 57) a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849. b) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stromberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728. c) Britovsek, G. J. P.; Dorer, B. A.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Solan, G. A. WO patent 99/12981 (BP Chemicals Ltd); *Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 252793.
- 58) Yoshida, Y.; Matsui, S.; Takagi, Y.; Mitani, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 4793.
- 59) Dawson, D.M.; Walker, D.A.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 459.
- 60) Kuhl, O.; Koch, T.; Somoza, F.B.; Junk, P.C.; Hey-Wawkins, E.; Plat, D.; Eisen, M.S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 116.
- 61) Cozzi, P.G.; Gallo, E.; Floriani, C.; Chiesivilla, A.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 4994.
- 62) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1.
- 63) Talarico, G.; Busico, V.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7172.
- 64) Milano, G.; Cavallo, L.; Guerra, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13368.
- 65) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Togrou, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3806.
- 66) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Talarico, G.; Togrou, M.; Wang, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8201.

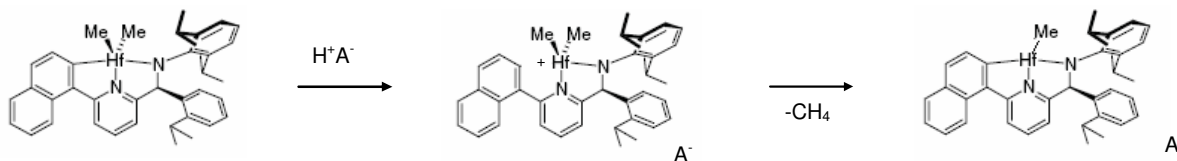
Capitolo 3

Identificazione delle specie attive dei catalizzatori piridil-ammidici

3.1 – Introduzione

Come abbiamo già avuto modo di osservare nel Capitolo 1, l'attivazione di precatalizzatori piridil-ammidici neutri $\{(N^-,N,C^-)\}HfMe_2$ può essere effettuata in modo concettualmente analogo a quella dei metalloceni, i.e. mediante reazione con opportuni acidi di Brønsted (ad es., $[HR_2N(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$) o di Lewis (ad es., metilalumossano (MAO), $B(C_6F_5)_3$, o $[C(C_6H_5)_3][B(C_6F_5)_4]$).

Il primo caso, tuttavia, è inusualmente complesso. Studi pregressi condotti presso la Dow Chemical sul complesso $\{\eta^3-(N^-,N,C^-)-\mathbf{L3b}\}HfMe_2$ di Schema 3.1 hanno infatti dimostrato che la protonazione decorre inizialmente sul legame σ Hf-arile, e porta alla formazione del dimetil-catione $[\{\eta^2-(N^-,N)-\mathbf{L3b}\}HfMe_2]^+$. Il prodotto cinetico si trasforma poi lentamente in quello termodinamico costituito dal monometil-catione $[\{\eta^3-(N^-,N,C^-)-\mathbf{L3b}\}HfMe]^+$, mediante ri-metallazione del sostituente naftilico e concomitante eliminazione di metano.



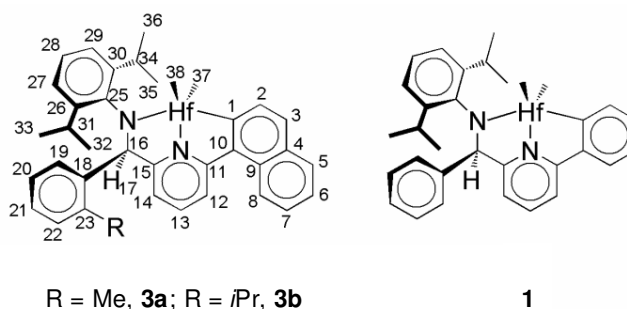
Schema 3.1

In linea di principio, entrambi i cationi di Schema 3.1 hanno i pre-requisiti per l'attività catalitica (almeno un sito di coordinazione vacante per il monomero, almeno un

legame σ Hf-C). Il catione *orto*-metallato, inoltre, possiede *due* legami σ Hf-C chimicamente non equivalenti. Tutto ciò si traduce nel fatto che non è possibile pre-determinare con certezza la natura della specie attiva. In questo capitolo, descriviamo gli studi sperimentali e teorici da noi eseguiti per venire a capo di questo intrigante e complicato problema.

3.2 – Studi NMR di coppie ioniche in soluzione con tecniche NOE e PGSE

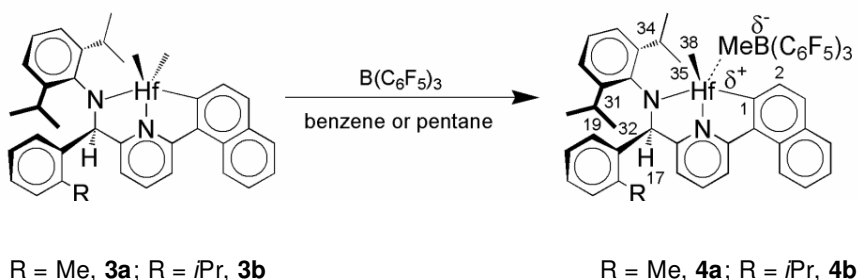
Allo scopo di comprendere meglio la chimica di attivazione dei complessi piridil-ammidici precursori abbiamo condotto, in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Alceo Macchioni presso l'Università di Perugia, studi NMR in soluzione con tecniche NOE (*Nuclear Overhauser Effect*) e PGSE (*Pulsed Gradient Spin Echo*). In particolare, sono stati presi in considerazione i tre complessi $\{N,N,C\}HfMe_2$ di Schema 3.2. **1** e **3** differiscono principalmente nella natura del sostituente arilico *orto*-metallato (fenile per **1**; naftile per **3**); **3a** e **3b** nel sostituente sul C-23 (R = Me per **3a**; R = *i*Pr per **3b**). I catalizzatori derivati da **3a** e **3b**, in particolare, sono altamente isotattico-selettivi nella polimerizzazione del propene. Per quanto riguarda i co-catalizzatori (attivatori), abbiamo scelto due acidi di Lewis (i.e., $B(C_6F_5)_3$ e $[C(C_6H_5)_3][B(C_6F_5)_4]$), e un acido di Brønsted (i.e., $[HMe_2N(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$). Si è deciso di non utilizzare il MAO perché questo avrebbe portato a spettri NMR molto complicati.



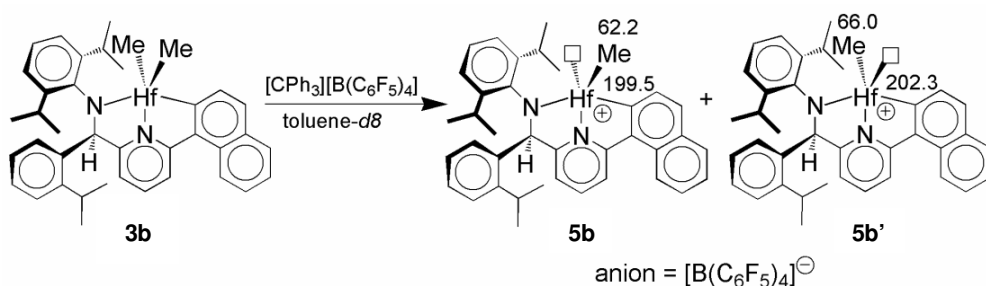
Schema 3.2

Nel seguito, per semplicità di lettura, riportiamo le conclusioni delle indagini NMR, citando di volta in volta gli esperimenti dai quali tali conclusioni sono tratte. Detti esperimenti sono raccolti in Appendice al presente capitolo.

I risultati NMR dell'attivazione in situ di **3a** e/o **3b** con quantità stechiometriche di $B(C_6F_5)_3$ (Schema 3.3) e $[C(C_6H_5)_3][B(C_6F_5)_4]$ (Schema 3.4) sono non eccezionali. In entrambi i casi, l'acido di Lewis estrae uno dei due gruppi metilici legati all'afnio, con la conseguente formazione di un catione $[\{N^-,N,C^-\}HfMe]^+$. Non inaspettatamente, questo forma una coppia ionica a sfera interna (*Inner Sphere Ion Pair*, ISIP) con l'anione $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ (fortemente coordinante); delle due possibili ISIP diastereomeriche, quella con l'anione in *anti* al sostituito arilico sul C-16 rispetto al piano $\{N^-,N,C^-\}Hf$ (**4a** e **4b**) è dominante. L'anione $[B(C_6F_5)_4]^-$ (debolmente coordinante), a sua volta, dà origine ad una coppia ionica a sfera esterna (*Outer Sphere Ion Pair*, OSIP) senza alcuna diastereoselettività.



Schema 3.3



Schema 3.4

Tutto ciò è in eccellente accordo con una modellazione quantomeccanica eseguita con metodi DFT (Density Functional Theory). Il modello DFT del precatalizzatore **3a** è mostrato in Figura 3.1; sono ben evidenti la geometria di coordinazione sostanzialmente *tbp* dell'atomo di Hf, e la significativa distorsione del frammento naftilico, che è costretto ad uscire dal piano

a causa di interferenze *non-bonded* con il frammento piridinico. Sulle conseguenze di questa distorsione ritorneremo più avanti.

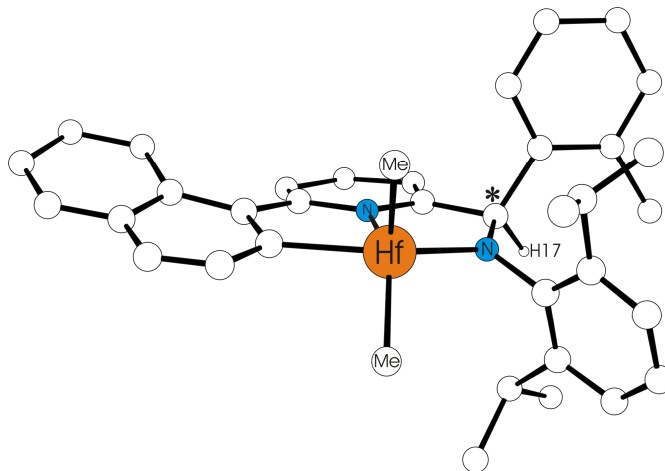


Figura 3.1 – Modello QM del precatalizzatore **3a**. Per semplicità, gli atomi di idrogeno sono stati omessi, ad eccezione di quello legato al C stereogenico (*) che lega i frammenti piridinico ed ammidico.

L'entalpia calcolata per la reazione di estrazione di un metile ad opera del *tris*-perfluorofenilborano (ottenuta valutando la differenza di energia tra il precursore neutro, $B(C_6F_5)_3$ e la coppia ionica) è di $-17 \text{ kcal mol}^{-1}$. Come atteso, la correzione per gli effetti di solvatazione (con il modello COSMO) non modifica significativamente tale valore ($-16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), in quanto la separazione di carica nel prodotto è assai modesta. Il dato calcolato è in linea con i pochi dati sperimentali noti per l'analogo processo con dimetil-metalloceni (e.g., Cp_2ZrMe_2 , per il quale è stato misurato un ΔH di $-23.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ mediante titolazione calorimetrica¹), e con calcoli dello stesso tipo eseguiti da Ziegler et al.²

È importante ribadire che la formazione della coppia ionica può avvenire per estrazione di uno dei due gruppi metilici diastereotopici di **3a** (secondo la numerazione riportata nello Schema 3.2, Me-37 o Me-38). Delle due possibili coppie ioniche diastereomeriche risultanti, i calcoli DFT indicano che quella con l'anione $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ in posizione *pseudo-cis* rispetto ad H-17 (Figura 3.2-A) è più stabile rispetto a quella in *pseudo-trans* (Figura 3.2-B) di $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, considerando la correzione per la solvatazione). Ciò è in perfetto accordo con i dati NMR riportati nello Schema 3.3.

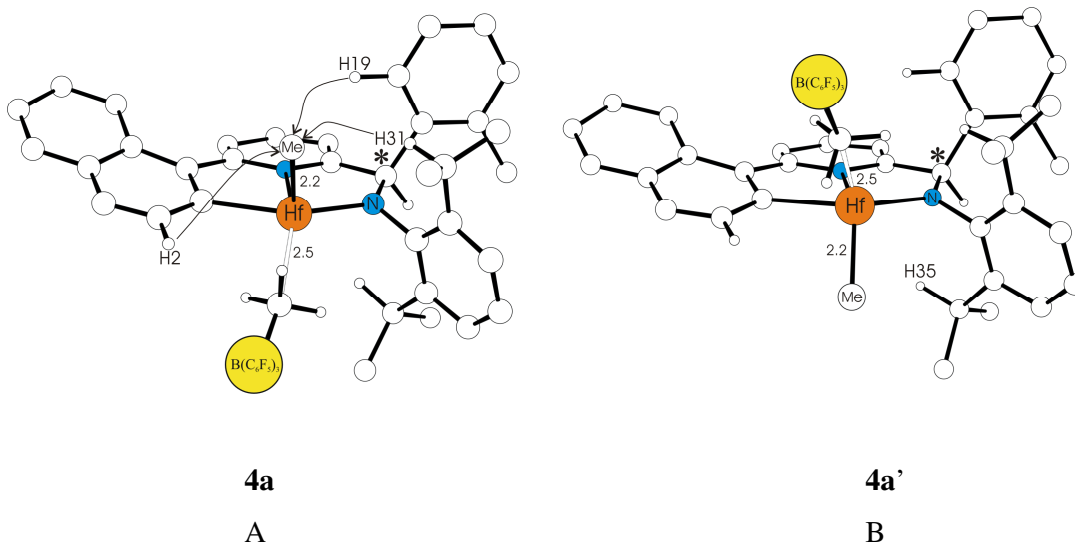


Figura 3.2 – Strutture QM ottimizzate delle coppie ioniche **4a**, con l’anione coordinato in posizione *pseudo-cis* rispetto ad H-17, e **4a'**, in posizione *pseudo-trans*. Per semplicità, l’anione $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ è raffigurato con il frammento metilico esplicitato in scala e con il frammento $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ rappresentato da una sfera.

Dai calcoli risulta anche che la separazione eterolitica della coppia ionica in vacuo è fortemente endotermica ($+72 \text{ kcal mol}^{-1}$); sebbene l’inclusione della solvatazione riduca l’endotermicità a $+39 \text{ kcal mol}^{-1}$, il dato è compatibile con la formazione di una ISIP.

Per quanto riguarda invece le coppie ioniche con l’anione $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, il quadro è piuttosto diverso. Infatti, dai calcoli emerge una totale assenza di diastereoselettività, con le due coppie diastereomeriche **5a** e **5a'** (Figura 3.3) sostanzialmente di uguale stabilità (entro $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ con la correzione per la solvatazione); anche questo risultato è in accordo con i dati NMR (Schema 3.4). Non sorprendentemente, la separazione eterolitica in vacuo della coppia ionica $[\{\text{N},\text{N},\text{C}\}\text{HfMe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ è meno endotermica che l’omologa con $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (54 kcal mol^{-1} , che scendono a 25 kcal mol^{-1} con l’inclusione della solvatazione). Tutto ciò è in linea con le osservazioni sperimentali NMR (OSIP diastereomeriche in rapporto equimolare).

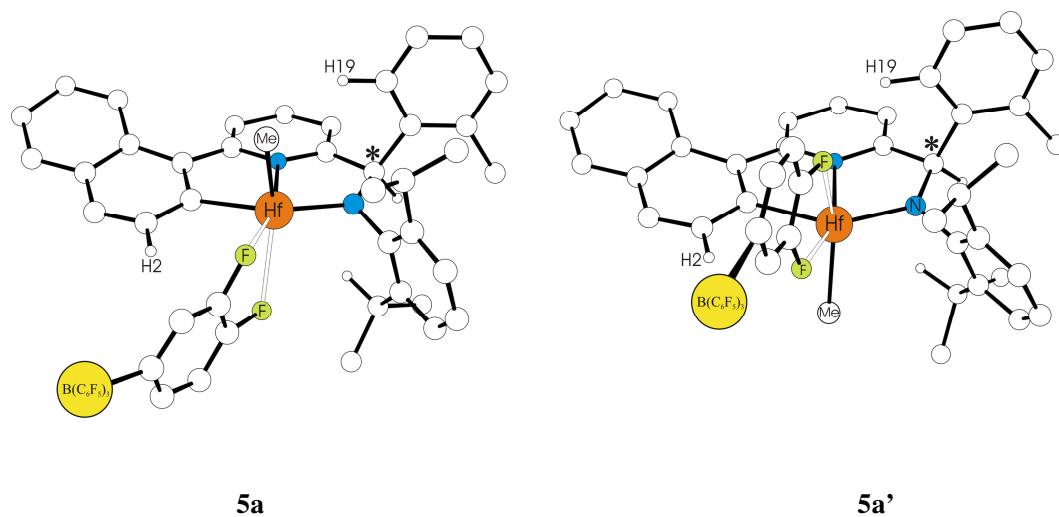
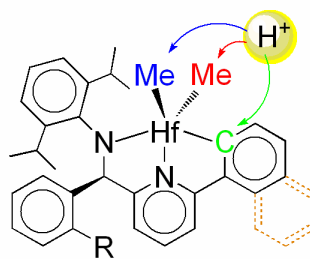


Figura 3.3 – Strutture QM ottimizzate delle coppie ioniche **5a**, con l’anione coordinato in posizione *pseudo-cis* rispetto ad H-17, e **5a'**, in posizione *pseudo-trans*. Per semplicità, l’anione $[B(C_6F_5)_4]^-$ è riportato con un solo frammento C_6F_5 esplicitato in scala e il frammento $B(C_6F_5)_3$ rappresentato da una sfera.

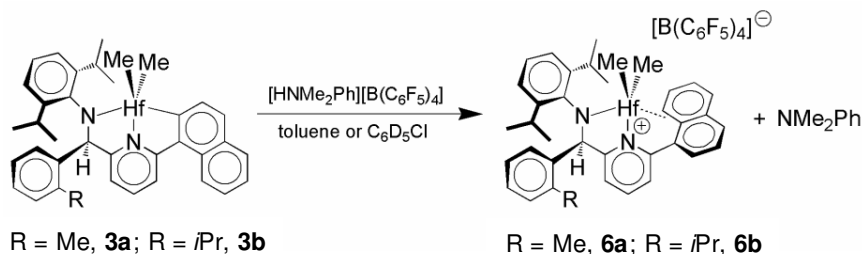
Assai più complicata è l’attivazione stechiometrica dei dimetil-precursori piridil-ammidici con $[HMe_2N(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$. In linea di principio, si possono prevedere i tre possibili cammini di protonazione mostrati nello Schema 3.5.



Schema 3.5

I risultati NMR dell’attivazione *in situ* di **3a** e dell’omologo **3b** (Schema 3.6) indicano che la protonazione avviene selettivamente al legame Hf-naftile, e che nel catione $[\{N,N\}HfMe_2]^+$ risultante il sostituente naftilico “pendente” interagisce con l’Hf con una pseudo-coordinazione η^2 , mentre sia l’anione $[B(C_6F_5)_4]^-$ che la molecola di NMe_2Ph formata

dal processo non sono nella sfera di coordinazione del metallo (**6a** e **6b**). Ciò è consistente con la struttura allo stato solido di **6b** (Figura 3.4; determinata dal Dr. K. Abboud, U-Florida).



Schema 3.6

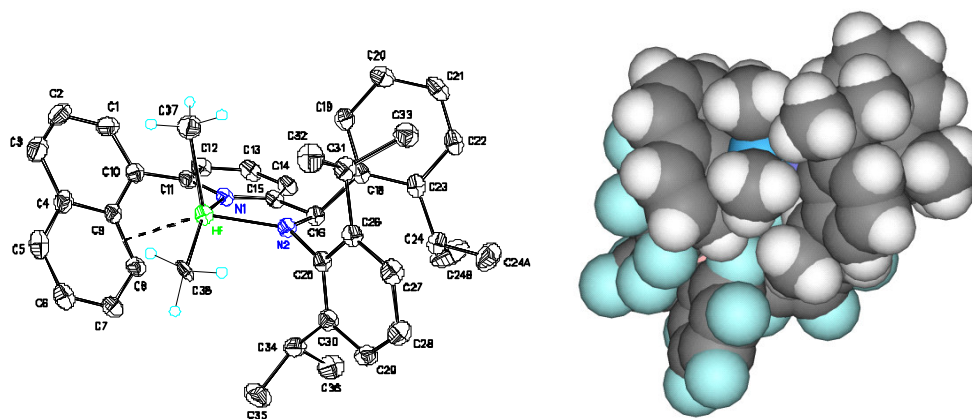
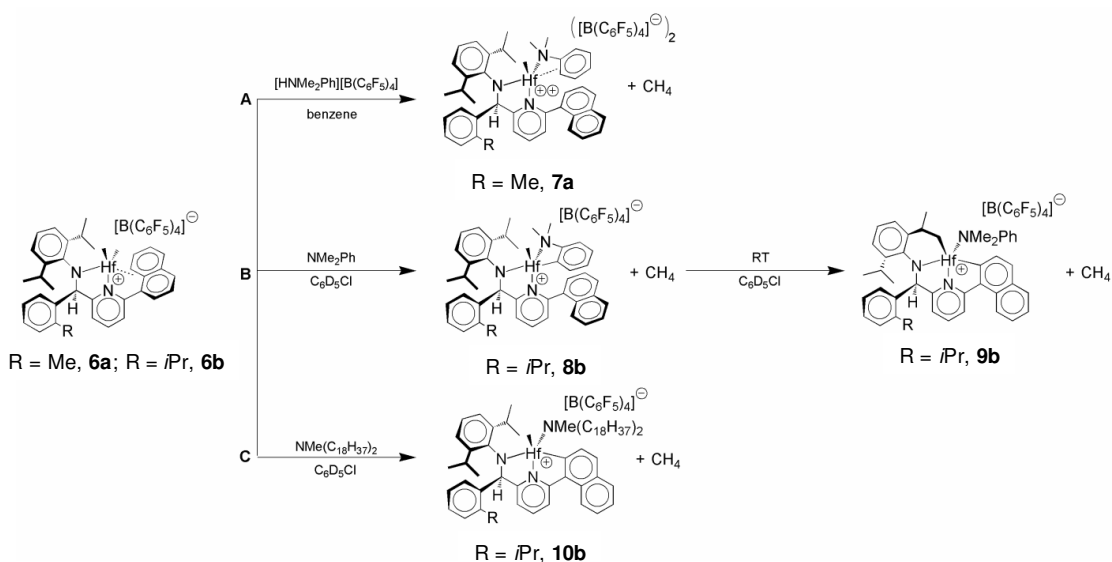


Figura 3.4 – Dettaglio della struttura allo stato solido di **6b**, determinata mediante diffrazione dei raggi X da cristallo singolo (controione $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$). Dati forniti dal Dr. K. Abboud (U-Florida).

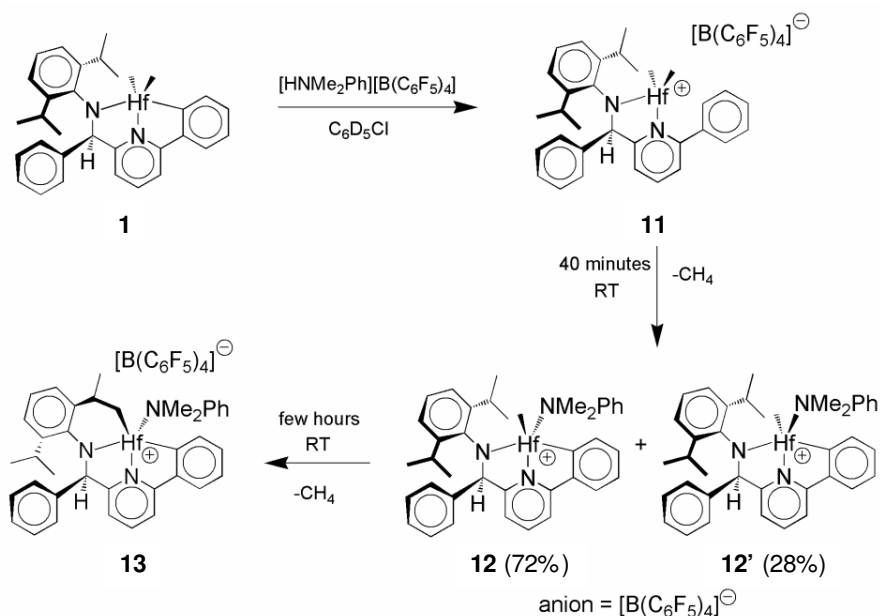
Probabilmente a causa della stabilizzazione derivante dalla coordinazione π del naftile, i cationi **6a** e **6b** in soluzione idrocarburica appaiono piuttosto stabili, e solo un riscaldamento prolungato porta infine alla decomposizione. I tentativi di innescare l'attivazione del C-H in posizione *orto* del naftile e la ri-metallazione mediante reazione con un altro equivalente di $[\text{HNMe}_2\text{Ph][B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Schema 3.7-A) o di NMe_2Ph (Schema 3.7-B) sono falliti, portando piuttosto alla formazione di insoliti prodotti stabilizzati dall'anilina. Nel primo caso, l'attesa protonazione di un legame Hf-Me porta ad evoluzione di CH_4 e alla formazione di un di-

catione $[\{N',N\}HfMe]^{2+}$ con una molecola di dimetilaniilina coordinata all'afnio mediante la coppia solitaria sull'azoto e un'interazione η^2 del fenile (**7a**). Anche nel secondo caso si osserva liberazione di metano, mediante attivazione dell'*orto*-C-H e metallazione del fenile dell'anilina (**8b**); ciò è seguito dalla lenta protonolisi intramolecolare di entrambi i legami σ Hf-C mediante attivazione C-H e metallazione del naftile e di un isopropile del sostituente 2,6-diisopropilfenile sull'azoto amidico (**9b**). Facendo reagire, invece, **6b** con un equivalente di un'ammina terziaria alifatica, i.e. $NMe(C_{18}H_{37})_2$ (Schema 3.7-C), si ottiene un catione $[\{N',N,C\}HfMe]^+$ *orto*-metallato al naftile, con l'ammina coordinata al metallo (**10b**).



La sostituzione del naftile con un più semplice fenile (**1** di Schema 3.2) non altera significativamente la chimica di attivazione con acidi di Lewis, mentre un quadro drammaticamente differente si osserva per l'attivazione protica con $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ (Schema 3.8). L'iniziale protonazione del legame Hf-fenile con formazione del catione $[\{N',N\}HfMe_2]^+$ **11** è molto più veloce che per l'omologo con il naftile (pochi minuti a temperatura ambiente anziché alcune decine di ore), ed è rapidamente seguita dall'attacco di un protone in *orto* del fenile "pendente" ad uno dei due gruppi metilici sull'Hf, con liberazione di CH_4 e formazione di un catione $[\{N',N,C\}HfMe]^+$ *orto*-fenil-metallato; questo ha una molecola di anilina coordinata all'Hf, e forma con l'anione $[B(C_6F_5)_4]^-$ due OSIP con

modesta ma misurabile diastereoselettività (**12**, **12'**). Anche in questo caso si osserva a lungo andare una protonolisi intramolecolare del residuo legame Hf-Me attraverso attivazione C-H e metallazione di un isopropile del sostituito 2,6-diisopropilfenile (**13**).



Schema 3.8

E' facile individuare, all'origine della maggiore reattività del catione $[\{\text{N},\text{N}\}\text{HfMe}_2]^+$ derivante dall'attivazione protica di **1** rispetto all'omologo di **3**, l'incapacità del fenile "pendente" di dare stabilizzazione mediante coordinazione π così come discusso invece per il naftile. Calcoli DFT sulla termodinamica della ri-metallazione di **6** a **9** (Schema 3.7) e di **11** a **13** (Schema 3.8) hanno peraltro evidenziato un'importante concausa; il guadagno entalpico è risultato infatti di $18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ nel primo caso, e di ben $26.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ nel secondo. Ciò è dovuto al fatto che nella specie *orto*-metallata **9**, a causa dell'interazione sterica tra il sostituito naftilico e l'anello piridinico (già discussa per il precursore **3a**, Figura 3.1), il naftile è costretto a distorcersi, assumendo un'orientazione fuori del piano che contiene il metallo e il frammento piridinico; questa interazione destabilizzante è invece assente nel caso della specie **13** (Figura 3.5)

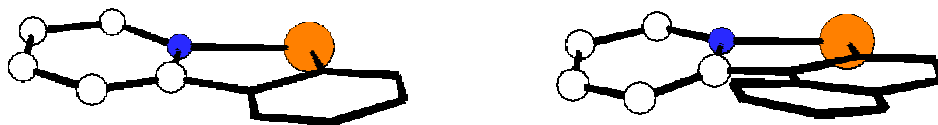


Figura 3.5 – Visione laterale in dettaglio (atomi di H omessi) del frammento piridinico e di quello arilico *orto*-metallato nelle strutture QM ottimizzate di **13** (sinistra) e **9** (destra). È ben evidente la distorsione dell’anello naftilico nel secondo caso.

3.3 – Esperimenti di polimerizzazione del propene con attivatori protici e non-protici

Come abbiamo notato in apertura di capitolo, sia cationi *orto*-aril-metallati $[\{N^-,N,C^-\}HfMe]^+$ che non-metallati $[\{N^-,N\}HfMe_2]^+$ possono essere, sulla carta, specie attive nella polimerizzazione catalitica di olefine, perché entrambi rispettano i pre-requisiti di possedere almeno un legame σ Hf-C ed un sito di coordinazione vacante. L’osservazione fattuale che in molti casi i polimeri prodotti hanno valori del rapporto $M_w/M_n > 2.0$ è effettivamente un’indicazione della co-presenza di specie attive diverse.

Al fine di valutare se e quanto il metodo di attivazione dei complessi precursori incide sul comportamento catalitico, abbiamo eseguito esperimenti di polimerizzazione del propene a 50°C in toluene in presenza di sistemi catalitici ottenuti attivando i precursori **3b** ed **1** di Schema 3.2 con ammontari stechiometrici di $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ e $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ (aggiungendo $Al(iBu)_3$ come *scavenger*).

Grafici di velocità di polimerizzazione in funzione del tempo (Figure 3.6 e 3.7) documentano differenze importanti e rivelatrici. La reazione di **3b** con $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ porta in modo pressoché immediato alla formazione di una specie attiva, mentre quella con $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ comporta una lunga attivazione (20 min nelle condizioni sperimentali adottate; Figura 3.6). I sistemi catalitici basati su **1**, invece, si comportano in maniera molto simile a seguito dell’attivazione con $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ e $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$, senza alcuna apprezzabile induzione e con simile produttività (Figura 3.7).

Sulla base di queste osservazioni, e tenendo conto dei risultati presentati e discussi nel precedente § 3.2, riteniamo di poter concludere con ragionevole sicurezza che cationi non-aril-metallati $[\{N^-,N\}HfMe_2]^+$ sono sostanzialmente inattivi in polimerizzazione, e che la *orto*-metallazione a cationi $[\{N^-,N,C^-\}HfMe]^+$ è una caratteristica essenziale per l'ottenimento di (elevata) attività catalitica.

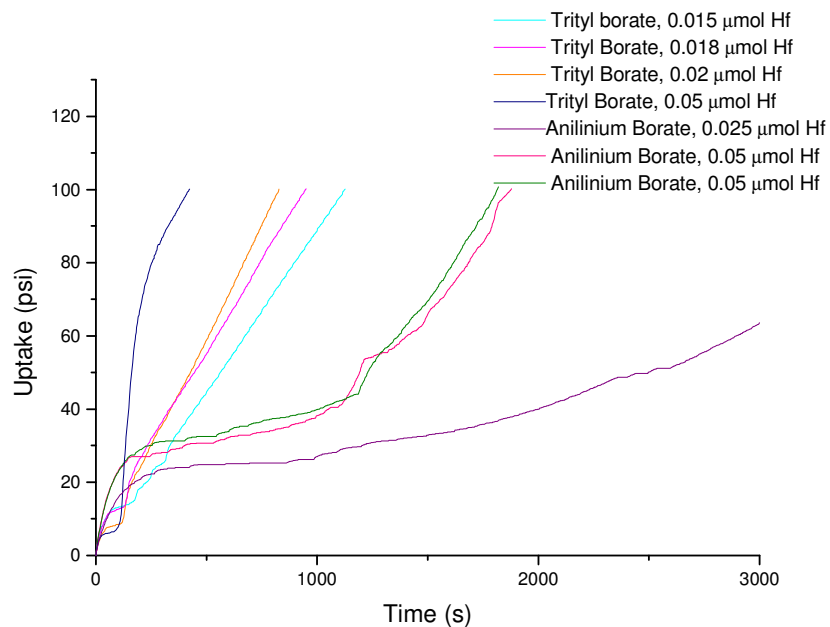


Figura 3.6 – Attività catalitica in funzione del tempo per la polimerizzazione del propene a 50°C in toluene per sistemi catalitici derivanti dal precursore **3b** con differenti attivatori.

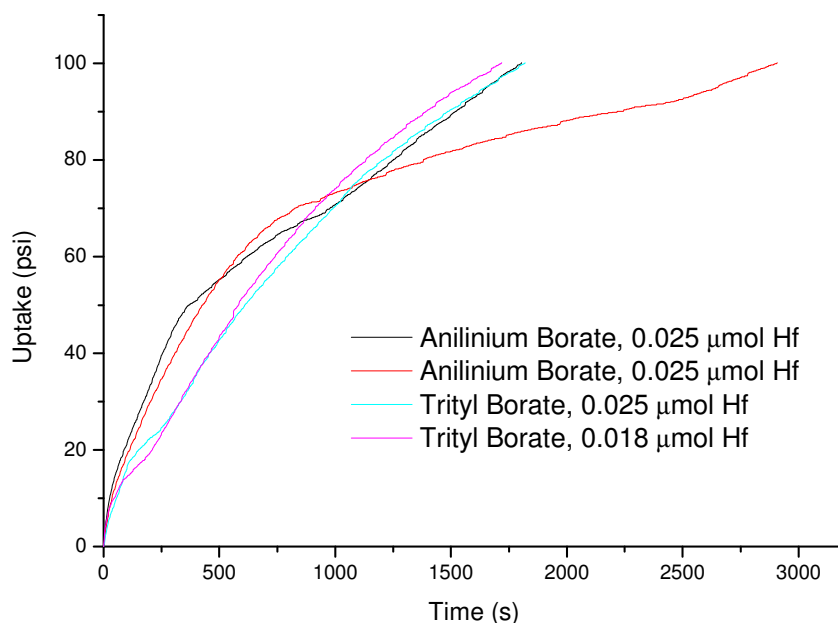


Figura 3.7 – Attività catalitica in funzione del tempo per la polimerizzazione del propene a 50°C in toluene per sistemi catalitici derivanti dal precursore **1** con differenti attivatori.

3.4 – Reattività stechiometrica e catalitica di cationi $[\{N^+,N,C^-\}HfR]^+$

La conclusione raggiunta nel precedente § 3.3 non rimuove purtroppo l'incertezza sulla natura dei siti attivi in cationi $[\{N^+,N,C^-\}HfMe]^+$, alla quale si è fatto cenno in sede di introduzione (§ 3.1). Come detto, infatti, detti cationi contengono *due* legami σ Hf-C verosimilmente suscettibili di subire inserzione da parte di un 1-alcene, i.e. il legame Hf-Me e quello Hf-Ar.

Nell'ipotesi conservativa che il sito attivo sia il primo ed allo scopo di comprendere il meccanismo di stereocontrollo, è stato eseguito uno studio quantomeccanico dell'inserzione del propene in un legame Hf-isobutile per i due diastereoisomeri del catione $[\{\eta^3-(N^+,N,C^-)-L3a\}Hf(iBu)]^+$ (notazione abbreviata, $[3a^'-iBu]^+$ e $[3a''-iBu]^+$) con il legante **L3a** in configurazione *R* e un residuo isobutilico che simula la catena polipropilenica crescente (Figura 3.8). Dai calcoli è risultato³ che, in entrambi i casi, l'inserzione procede secondo il ben noto meccanismo migratorio originariamente proposto da Cossee,^{4,5} e con regiochimica prevalentemente 1,2 ($G_{2,1}^\# - G_{1,2}^\# > 2 \text{ kcal mol}^{-1}$), in accordo con il dato sperimentale. Negli stati di transizione di $[3a^'-iBu]^+$ il metallo è in coordinazione bipyramidale trigonale distorta (Figura 3.8 A,B) e l'inserzione con l'enantiofaccia *re* è fortemente favorita ($G_{si}^\# - G_{re}^\# = 4.5$

kcal mol⁻¹). I cammini di inserzione a più bassa energia per [**3a''**-*i*Bu]⁺, d'altra parte, coinvolgono stati di transizione con geometria piramidale quadrata (Figura 3.8 C,D), ed è l'enantiofaccia *si* ad essere leggermente favorita ($G_{si}^{\#} - G_{re}^{\#} = -0.8$ kcal mol⁻¹). In entrambi i casi, il flusso di informazione chirale dalla specie attiva al monomero entrante è mediato dalla catena polimerica crescente, come avviene usualmente in catalisi Ziegler-Natta.^{4,5} Infatti, secondo quanto ampiamente discusso nel Capitolo 2, l'ingombro sterico del legante ancillare riduce la libertà conformazionale della catena, che è costretta in un'orientazione chirale, con il primo legame C-C che punta verso il più aperto dei due quadranti accessibili. Ne consegue che l'inserzione 1,2 del propene è favorita con l'enantiofaccia che dirige il sostituito metilico in *anti* al suddetto legame C-C.

Tenendo conto di quanto sopra, la stereoselettività osservata può essere spiegata assumendo che il monomero si inserisca preferenzialmente al catione [**3a'**-P]⁺ (P = polimerile). I pochi stereodifetti presenti nel polimero possono essere ricondotti ad errori di enantioselezione allo stesso diastereoisomero e/o ad occasionali inserzioni a [**3a''**-P]⁺. Questa interpretazione non è incompatibile con i dati sperimentali attualmente disponibili, inclusi i risultati di studi NMR di coppie ioniche in soluzione di cui si è detto nel § 3.2, e quelli di oligomerizzazione di 1-alcheni prochirali con catalizzatori derivati dal precursore (*R*)-**3a** in forma enantiopura, che dimostrano che l'enantiofaccia del propene più reattiva è la *re*.⁶

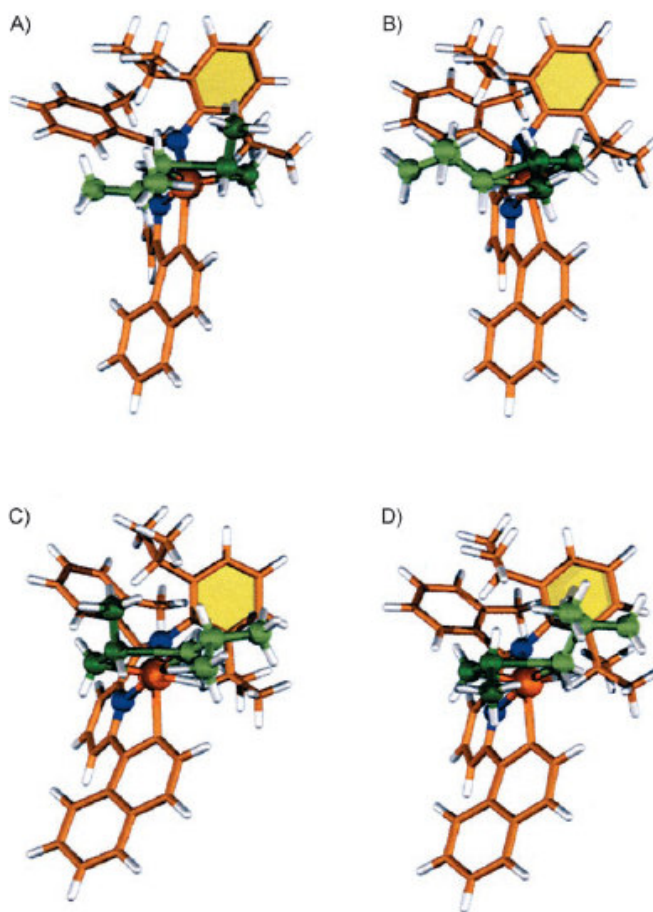
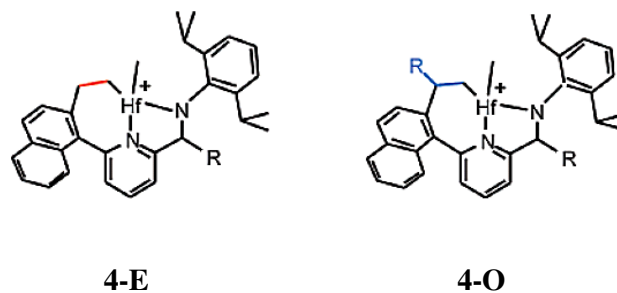


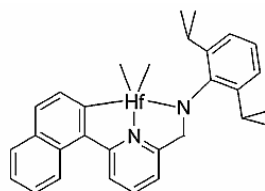
Figura 3.8 – Stati di transizione per l’inserzione 1,2 del propene ai due diastereoisomeri di un catione modello $[\{\eta^3\text{-}(\text{N},\text{N},\text{C})\text{-L3a}\}\text{Hf}(\text{iBu})]^+$ ottenuti da calcoli quantomeccanici. Propene verde scuro, *i*Bu verde chiaro, N blu. A) Enantiofaccia *re* (favorita) e B) enantiofaccia *si* di $[\mathbf{3a}'\text{-iBu}]^+$. C) Enantiofaccia *si* (favorita) e D) enantiofaccia *re* di $[\mathbf{3a}''\text{-iBu}]^+$.

D’altro canto, studi quantomeccanici di Froese et al.⁷ suggeriscono che l’inserzione dell’etene nel legame Hf-Ar di cationi $[\{\text{N},\text{N},\text{C}\}\text{HfMe}]^+$, come ad es. **5b** di Schema 3.4, è largamente favorita rispetto a quella nel legame Hf-Me. Lo stesso Froese ha proposto che la elevata polidispersità ($M_w/M_n > 2.0$) di copolimeri etene/1-ottene prodotti con catalizzatori derivanti da **3b**, sia a seguito di attivazione protica che non-protica, vada ascritta ad una modifica *in situ* del legante ancillare, il quale subirebbe una prima inserzione nel legame Hf-arile, e propagherebbe poi mediante poli-inserzione nel legame Hf-R diastereotopico.⁷ Le diverse specie catalitiche potrebbero quindi essere **5b** e/o i vari possibili prodotti di mono-inserzione dei co-monomeri nel legame iniziale Hf-Ar (Schema 3.9).



Schema 3.9

Un'evidenza indipendente e cogente a sostegno di questa interpretazione è il fatto che l'omopolimerizzazione del propene con catalizzatori derivati dal complesso precursore achirale $\{\eta^3\text{-}(\text{N},\text{N},\text{C}^-)\text{-L4}\}\text{HfMe}_2$ (Schema 3.10; notazione abbreviata, **4**), a simmetria C_s , produce un polipropilene a struttura prevalentemente isotattica e con stereodifetti di tipo *...mmmmrrmmmm...* caratteristici di uno stereocontrollo da parte di una specie catalitica intrinsecamente chirale.⁸ Sebbene tale polipropilene sia nettamente meno stereoregolare degli omologhi ottenuti con catalizzatori contenenti un C stereogenico pre-formato, esso ha una "fingerprint" microstrutturale molto simile, inclusi i peculiari regiodifetti di cui si è detto nel Capitolo 1; ciò suggerisce che tutti i polimeri provengano da cationi attivi strutturalmente affini.



4

Schema 3.10

Nel caso tali cationi siano del tipo mostrato in Schema 3.9, è importante notare che essi sono chirali indipendentemente dalla presenza o meno di un C asimmetrico pre-formato (C-16 secondo la numerazione di Schema 3.2). Infatti, il metallaciclo prodotto dall'inserzione

di un'olefina nell'iniziale legame σ Hf-Ar è fuori del piano contenente l'atomo di Hf ed i due atomi di N, il che risulta nella possibile esistenza di due specie C_1 -simmetriche enantiomorfe anche in assenza di carboni stereogenici (**4-E** di Schema 3.9 con R = H). Infatti, l'intorno legante è stereorigido, e non sembrano esistere canali a bassa energia di attivazione per l'interconversione dei due enantiomeri con il metallaciclo da bande opposte del piano suddetto. Naturalmente, la chiralità è rafforzata dalla presenza di C stereogenici (addirittura due nel caso della specie **4-O** di Schema 3.9 con R \neq H); in particolare, non ci sembra sorprendente che specie catalitiche chirali anche al C-16 possano essere più stereoselettive di quelle in cui tale C non è stereogenico.

Nell'ambito di questa tesi, abbiamo verificato la stereoselettività di catalizzatori derivanti dal complesso precursore **4** (fornitoci – come tutti gli altri – dalla Dow Chemical) indipendentemente da Coates et al.⁸ In particolare, abbiamo trovato che la polimerizzazione del propene in presenza di sistemi catalitici ottenuti per attivazione di **4** sia con un co-catalizzatore protico ([HNCH₃(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄]; Tabella 3.1, esperimenti 1 e 2) che con uno aprotico ([CPh₃][B(C₆F₅)₄]; Tabella 3.1, esperimento 3) fornisce polimeri a struttura prevalentemente isotattica.

Tabella 3.1 - Esperimenti di omopolimerizzazione del propene, e di polimerizzazione sequenziale di etene e propene, con sistemi catalitici derivati dal complesso precursore **4**.

Esperimento n°	T (°C)	Monomero	[C _n H _{2n}] (M)	Attivatore	t _p (h) ^(a)	Resa (g)	R _p ^(b)	PE (g%)
1	80	Propene	0.42	[HNCH ₃ (C ₁₈ H ₃₇) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	1.5	3.15	455	
2	25	Propene	0.46	[HNCH ₃ (C ₁₈ H ₃₇) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	20	2.10	22	
3	80	Propene	0.42	[(C ₆ H ₅) ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	3.0	0.075	6.3	
4	50	Etene ^(c) / Propene	0.023/ 0.6	[HNCH ₃ (C ₁₈ H ₃₇) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	1.6	1.64		1.3
5	50	Etene ^(d) / Propene	0.023/ 0.6	[HNCH ₃ (C ₁₈ H ₃₇) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	1.6	4.92		4.0
6	50	Etene ^(e)	0.077	[HNCH ₃ (C ₁₈ H ₃₇) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	-	0.49	700	

^(a) Durata della omopolimerizzazione del propene. ^(b) Produttività in kg mol(Hf)⁻¹ M(monomero)⁻¹ h⁻¹. ^(c) Pre-polimerizzazione dell'etene, 10 min. ^(d) Pre-polimerizzazione dell'etene, 30 min. ^(e) Polimerizzazione dell'etene, 1h. Altre condizioni sperimentali: [Hf] = 6÷8×10⁻⁵ M; [B]/[Hf] ≈ 1.2; [Al(*i*Bu)₃] = 3.9×10⁻³ M; Toluene = 150 mL.

La caratterizzazione microstrutturale mediante ^{13}C NMR (Figura 3.9) ha evidenziato per tutti i campioni un robusto arricchimento in diadi *m*, e stereodifetti ...*mmmmrrmmmm*... tipici di uno stereocontrollo ad opera di una specie catalitica intrinsecamente chirale, in accordo con quanto pubblicato da Coates et al.⁸ L'impronta microstrutturale è poco sensibile alla temperatura di polimerizzazione e solo moderatamente influenzata dalla scelta dell'attivatore, come la sovrapposizione dei tre spettri di Figura 3.9 evidenzia chiaramente; ciò lascia supporre che la specie attiva sia la stessa in tutti i casi.

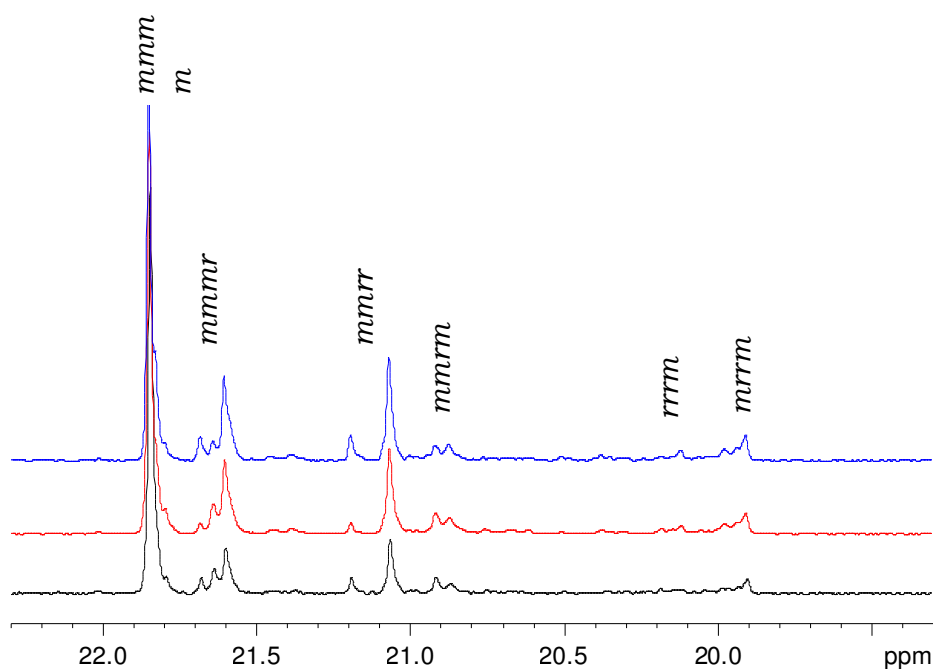
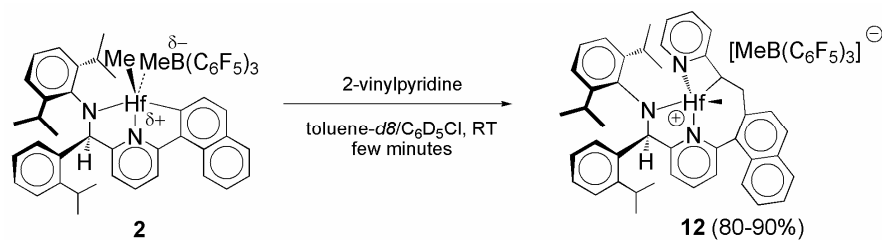


Figura 3.9 - Regione di risonanza del metile negli spettri ^{13}C NMR a 100 MHz dei campioni di polipropilene prodotti negli esperimenti 1 (al centro – traccia rossa), 2 (in alto – traccia blu) e 3 (in basso – traccia nera) di Tabella 3.1.

Una dimostrazione conclusiva che le specie attive dei catalizzatori piridil-ammidici siano prodotti di mono-inserzione (Schema 3.9) richiederebbe evidentemente il loro isolamento e caratterizzazione. Purtroppo, tentativi di sintetizzare i complessi precursori dei cationi **4-E** e **4-O** sono stati fin qui infruttuosi. Tuttavia, il gruppo di ricerca del Prof. Macchioni, nell'ambito della collaborazione alla quale si è fatto cenno nel § 3.2, è riuscito ad intercettare e caratterizzare mediante NMR in soluzione prodotti di mono-inserzione di olefine funzionalizzate (si veda in particolare lo Schema 3.11 che mostra il decorso della

reazione della specie **4b** di Schema 3.3 con la 2-vinilpiridina).⁹ Riteniamo che tali esperimenti siano, se non conclusivi, fortemente probanti.



Schema 3.11

A questo punto abbiamo cercato di capire se un catione privo di C stereogenici come **4-E** di Schema 3.9 per R = H possa essere stereoselettivo nella polimerizzazione del propene. A tal fine, abbiamo eseguito esperimenti di polimerizzazione sequenziale di etene e propene in presenza del sistema catalitico **4**/[HNMeR₂][B(C₆F₅)₄]/Al(*i*Bu)₃, con l'idea di generare il suddetto catione *in situ* nel primo stadio, e valutarne la stereoselettività nel secondo stadio. I due esperimenti 4 e 5 di Tabella 3.1 sono caratterizzati da una diversa durata dello stadio di pre-polimerizzazione dell'etene; ad essi ne abbiamo aggiunto un terzo (6 della stessa Tabella 3.1) di omopolimerizzazione dell'etene, per produrre un campione di polietilene di riferimento.

L'analisi ¹³C NMR dei prodotti di polimerizzazione sequenziale (Figura 3.10) ha rivelato che la microstruttura della frazione polipropilenica è praticamente identica a quella di campioni di polipropilene ottenuti dalla sola omopolimerizzazione del propene con lo stesso sistema catalitico (v. Figura 3.9). Piuttosto sorprendentemente, l'analisi delle risonanze dei gruppi terminali di catena ha dimostrato che i polimeri sono, piuttosto che miscele fisiche di polietilene e polipropilene, copolimeri a blocchi polietilene-*block*-polipropilene; infatti gli spettri ¹³C NMR mostrano solo terminali saturi ...-(CH₂)_n-CH₂-CH(CH₃)₂ e CH₃-CH(CH₃)-CH₂-..., riconducibili rispettivamente all'iniziazione di catene polietileniche in legami iniziali Hf-*t*Bu (a loro volta prodotti dalla trans-alkilazione di **4** con Al(*i*Bu)₃), ed alla protonolisi di catene crescenti polipropileniche all'atto dello spegnimento della reazione con metanolo acidulato.

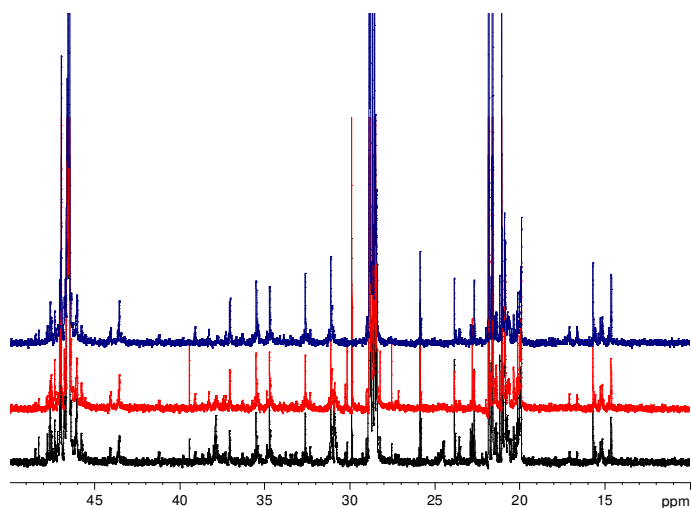


Figura 3.10 – Spettri ^{13}C NMR a 100 MHz dei campioni di polimero prodotti negli esperimenti 1 (in alto – traccia blu;), 4 (in basso – traccia nera), e 5 (al centro – traccia rossa). In tutti i casi, la *fingerprint* microstrutturale delle sequenze polipropileniche è molto simile. Negli spettri dei campioni derivanti dagli esperimenti 4 e 5 si notano, in aggiunta alle risonanze attese per catene omopolietileniche ed omo-polipropileniche, deboli risonanze attribuibili a tratti copolimerici etene/propene verosimilmente formati durante il cambio di alimentazione da etene a propene.

I risultati degli esperimenti di polimerizzazione sequenziale appena descritti vanno interpretati, a nostro avviso, nel modo seguente:

- i) Il catione **4-E** è effettivamente una specie catalitica isotattico-selettiva nella polimerizzazione del propene. La stereoselettività è simile a quella di cationi del tipo **4-O** contenenti un C stereogenico nel metallaciclo (ma inferiore a quella di cationi con un centro chirale pre-formato al C-16).
- ii) Una catena polietilenica in crescita sulla specie catalitica suddetta è suscettibile di trans-alchilazione veloce e reversibile con $\text{Al}(\text{iBu})_3$. Questo fenomeno, ormai dimostrato per un discreto numero di catalizzatori organometallici¹⁰ fra cui quelli piridil-ammidici,¹¹ è uno dei possibili casi di “*Degenerative Chain Transfer*” e si traduce in un regime di polimerizzazione “vivente” in cui ogni singola catena polimerica alterna periodi di “dormienza” quando è legata all’Al (o allo Zn qualora l’agente di trans-alchilazione sia uno Zn-dialchile anziché un Al-trialchile), e periodi di crescita quando è legata al metallo di transizione. Nel caso di cui si tratta qui, lo stadio di pre-polimerizzazione dell’etene porta all’accumulo di legami Al-Polietilenile “dormienti”. Dopo il cambio di alimentazione da etene a propene, il ri-trasferimento delle catene dormienti al metallo di transizione porta evidentemente al proseguimento della crescita di catena con formazione di un blocco polipropilenico.

Su quest'ultima fenomenologia, estremamente rilevante ed utilizzabile a fini di copolimerizzazioni a blocchi, ritorneremo in dettaglio molto maggiore nel Capitolo 4. Vogliamo solo anticipare qui che la possibilità di sintetizzare copolimeri a blocchi con catalizzatori piridil-ammidici mediante processi di polimerizzazione sequenziale, da noi dimostrata in questo lavoro di tesi, è stata riportata indipendentemente da Hustad et al in una recente comunicazione,¹² ma con un diverso agente trans-alchilante e limitatamente a catene polietileniche (e.g., polietilene-*block*-poli(etilene-*co*-ottene)).

3.5 – Modellazione computazionale preliminare di cationi attivi 4-O

La conclusione che le specie attive stereoselettive derivanti dal precursore achirale **4** siano prodotti di mono-inserzione del monomero nel legame σ Hf-Ar, alla quale siamo giunti sulla base del complesso dei dati illustrati nei paragrafi precedenti, è al momento della stesura di questa tesi in fase di valutazione computazionale. Data la complessità del sistema, che può dar origine a un numero molto elevato di cationi diastereomerici, la modellazione quantomeccanica richiederà ancora molto tempo. Possiamo quindi riferire soltanto sugli esiti parziali di calcoli DFT sul catione modello di Figura 3.11, derivante dall'inserzione 1,2 del propene nel legame σ Hf-naftile di **4**.

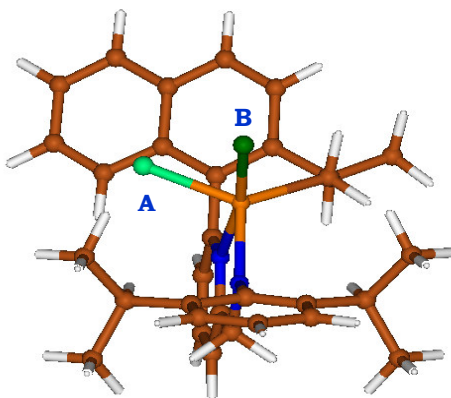


Figura 3.11 – Modello DFT dell'ipotesica specie **4-O** derivante dall'inserzione 1,2 del propene nel legame σ Hf-naftile di **4**. E' ben evidente la diastereotopicità dei due siti di coordinazione A e B.

Come si vede, i due siti di coordinazione A e B sono diastereotopici. Ipotizzando che essi siano i siti attivi, abbiamo valutato l'energia degli stati di transizione per le possibili inserzioni di una molecola di propene in un legame Hf-*i*Bu (che simula una catena polipropilenica crescente). Secondo i calcoli DFT, l'inserzione 1,2 del propene al sito A avviene preferenzialmente con l'enantiofaccia *si* ($\Delta E_{A, re-si}^{\#} = 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), mentre l'inserzione 1,2 a più bassa energia al sito B è quella con l'enantiofaccia *re* (Figura 3.12). La differenza tra le energie di attivazione nei due casi è alta ($\Delta E_{\text{stereo}}^{\#} = 3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

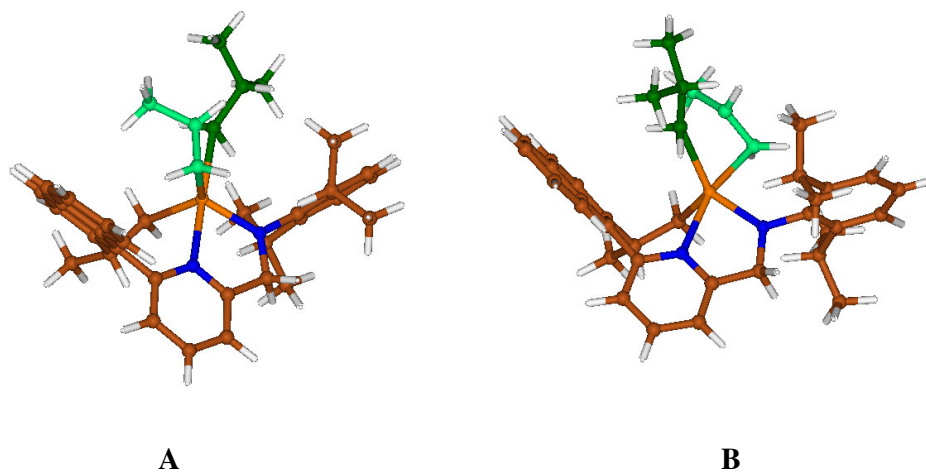


Figura 3.12 – Stati di transizione per: **A**) Inserzione 1,2-*si* del propene al sito A; **B**) inserzione 1,2-*re* al sito B. $\Delta E_{\text{B}}^{\#} - \Delta E_{\text{A}}^{\#} = 3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

La differenza tra gli stati di transizione a più bassa energia per le inserzioni 2,1 e 1,2 ($\Delta E_{\text{regio}}^{\#}$) è di circa $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Anche l'enantioselettività dell'inserzione 2,1 è robusta ed a favore dell'enantiofaccia *si* ($\Delta E_{re-si}^{\#} > 3 \text{ kcal mol}^{-1}$; Figura 3.13).

Nel complesso questi risultati, sia pure preliminari, sono molto incoraggianti. La modellazione indica infatti che una specie catalitica con la struttura di Figura 3.11 può essere stereo- e regioselettiva nell'inserzione del propene. In particolare, è confortante trovare che l'inserzione con regiochimica 1,2 è calcolata come favorita con un valore di $\Delta E_{\text{regio}}^{\#}$ in linea con il dato sperimentale, e che la enantioselettività dell'inserzione 1,2 e 2,1 è alta ed a favore della stessa enantiofaccia, il che è in accordo con la peculiare stereostruttura dei regiodifetti segnalata dall'analisi ^{13}C NMR.

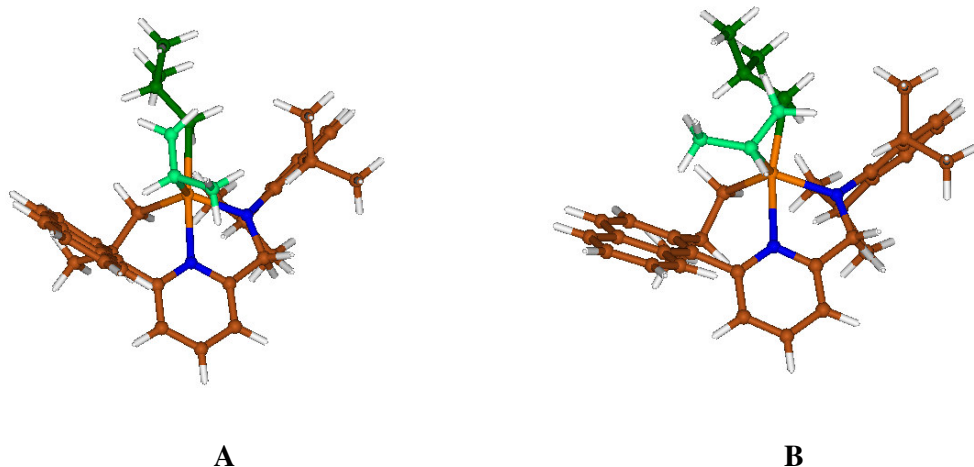


Figura 3.13 – Stati di transizione per le inserzioni 2,1-*si* (A) e 2,1-*re* (B) del propene al sito A. $\Delta E_{re-si}^\ddagger > 3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Perché la propagazione di catena sia isotattica, tuttavia, è necessario ammettere che essa avvenga in regime termodinamico (i.e. che l'epimerizzazione del sito sia veloce rispetto all'inserzione), e che pertanto l'inserzione del monomero avvenga preferenzialmente ad uno dei due siti diastereotopici (sito A di Figura 3.12).

3.6 – Effetti del contro-ione sulla stereoselettività di catalizzatori piridil-ammidici

E' prassi comune, nella catalisi di polimerizzazione di olefine, definire “*Single-Site*” i catalizzatori omogenei. Tale definizione, introdotta subito dopo la scoperta dei catalizzatori metallocenici (Capitolo 2, § 2.4), intende evidenziare la differenza fra la struttura univoca e ben definita dei precursori catalitici omogenei e quella fortemente differenziata e tuttora incognita dei catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei (Capitolo 2, § 2.3). Va detto tuttavia che la definizione è concettualmente errata, dal momento che qualunque specie catalitica, omogenea o eterogenea, deve necessariamente avere *due* siti di coordinazione disponibili – uno per la catena crescente, propriamente detto “sito attivo”, un secondo per il monomero – e che il meccanismo di inserzione migratoria (Capitolo 2, Figura 2.6) fa sì che *entrambi* possano fungere da siti attivi. E' importante a questo punto ribadire che soltanto nel caso particolare di specie catalitiche a simmetria C_2 i due siti sono equivalenti (omotopici); in tutti gli altri casi di

specie catalitiche a siti attivi chirotopici la definizione di “*Single-Site*” è invece chiaramente fuorviante.

Particolarmente complesso è il caso di catalizzatori C_1 -simmetrici a siti attivi diastereotopici. La non equivalenza dei due siti rende alquanto improbabile che tali catalizzatori abbiano una propagazione di catena isotattica; nei pochi casi in cui ciò avviene, fra i quali è quello oggetto del presente lavoro di tesi, sembra che ciò sia dovuto al fatto che il monomero si inserisce prevalentemente ad uno dei due siti attivi, e che tale sito sia enantioselettivo. Come abbiamo osservato in chiusura del § 3.5, ciò richiede che la catena crescente si riposizioni rapidamente sul sito di coordinazione preferito dopo ciascun evento di inserzione migratoria, e che quindi la propagazione di catena avvenga in regime termodinamico (Curtin-Hammett) piuttosto che cinetico.¹³

In catalisi di polimerizzazione *ansa*-metallocenica entrambi i regimi sono stati ampiamente documentati, e la possibilità di osservare l’uno piuttosto che l’altro è stata spesso trovata dipendere dalla natura dello specifico contro-ione utilizzato. In particolare, una propagazione in regime cinetico (i.e., con regolare alternanza di inserzioni ai due siti di coordinazione) è favorita dalla presenza di anioni con buone capacità coordinanti, che assecondano il meccanismo di inserzione migratoria e impediscono alla catena, dopo ciascun atto d’inserzione, di rilocalizzarsi (cioè di dare epimerizzazione del sito).^{13,14}

Alla luce di queste considerazioni, ci è sembrato interessante studiare sperimentalmente l’effetto di diversi contro-ioni sulla stereoselettività dei catalizzatori piridil-ammidici nella polimerizzazione del propene. Infatti, sia che si accetti il meccanismo di stereocontrollo di Figura 3.8 che quello di Figura 3.12, per giustificare l’osservata isotattico-selettività della specie attiva è necessario ammettere un regime termodinamico di propagazione di catena, in cui – come detto – il monomero si inserisca prevalentemente ad uno dei due siti attivi diastereotopici.

Per tale studio, abbiamo utilizzato il complesso precursore **3a**, e tre diversi co-catalizzatori (attivatori): $B(C_6F_5)_3$, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ e metilallumossano (MAO). Nel caso dei primi due si è fatto uso di $Al(iBu)_3$ come *scavenger*; ciò non è necessario quando si utilizza il MAO, dal momento che quest’ultimo ha sempre un ammontare significativo di $AlMe_3$ “libero” in equilibrio. Per ciascun sistema sono state condotte prove di polimerizzazione del propene in toluene a diverse temperature (tra 10 e 80°C). Tutti i campioni di polipropilene prodotti sono stati caratterizzati microstrutturalmente mediante ^{13}C NMR, al fine di misurare la stereoselettività della specie attiva, cioè la probabilità σ che il monomero si inserisca ad

una specie attiva di data chiralità con l'enantiofaccia preferita.⁴ Per polimeri molto stereoregolari prodotti sotto stereocontrollo di siti chirotopici, come quelli in esame, il valore di σ si misura molto semplicemente dalla frazione ^{13}C NMR normalizzata della pentade isotattica *mmmm*, dal momento che sussiste la relazione seguente:

$$[mmmm] = \sigma^5 + (1-\sigma)^5 \sim \sigma^5$$

Prima di entrare nel merito dei risultati, è importante premettere che la stereoselettività di catalizzatori derivati da **3a** nella polimerizzazione del propene non dipende dalla concentrazione di monomero (un fatto non scontato per un catalizzatore C_1 -simmetrico).

Nel caso di specie catalitiche regioselettive e stereoselettive a simmetria C_2 (siti attivi omotopici), portando in grafico $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ in funzione di $1/RT$ si ottiene usualmente una retta passante per l'origine ($\Delta S^\ddagger \approx 0$), la cui derivata è la differenza di energia di attivazione (ΔE^\ddagger) tra le due inserzioni diastereomeriche del propene con la regiochimica preferita ed enantiofacce opposte.

Per un catalizzatore a simmetria C_1 (siti attivi diastereotopici) il grafico può essere più complesso e di interpretazione meno immediata. Tuttavia, laddove il monomero si inserisca in preferenza ad uno dei due siti attivi, il quadro sperimentale dovrebbe ricondursi a quello appena descritto per uno C_2 -simmetrico. Effettivamente, ciò è quanto si osserva per il sistema catalitico **3a**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] in toluene (Figura 3.14); dal grafico si ricavano i seguenti valori dei parametri di attivazione: $\Delta E^\ddagger = 3.4 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -0.3 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

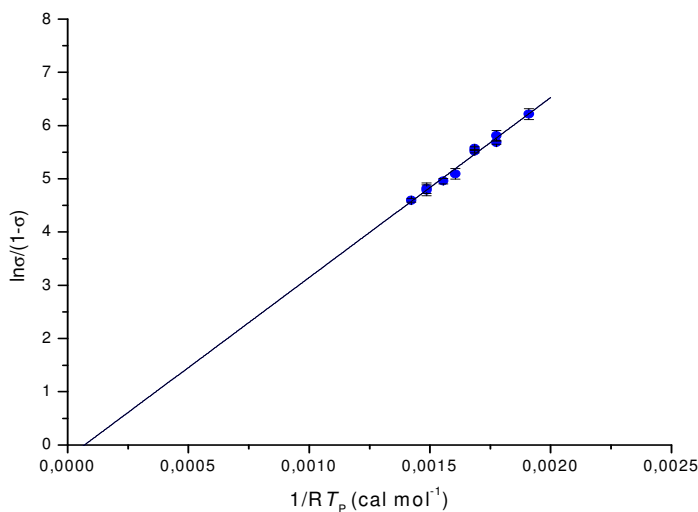


Figura 3.14 – $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ vs. $1/RT$ per **3a**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] in toluene.

I sistemi catalitici ottenuti attivando **3a** con $B(C_6F_5)_3$ o con MAO sono invece più complicati. Per **3a**/ $B(C_6F_5)_3$ in toluene, la funzione $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ vs. $1/RT$ (Figura 3.15) presenta una chiara discontinuità intorno a $10^\circ C$. Il grafico peraltro diventa simile a quello di Figura 3.14 laddove si cambi il solvente di polimerizzazione da uno sostanzialmente non polare (toluene) ad uno più polare quale l'1,2-difluorobenzene, con $\epsilon = 13.4$ (Figura 3.16; $\Delta E^\ddagger = 3.6 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -0.4 \pm 0.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

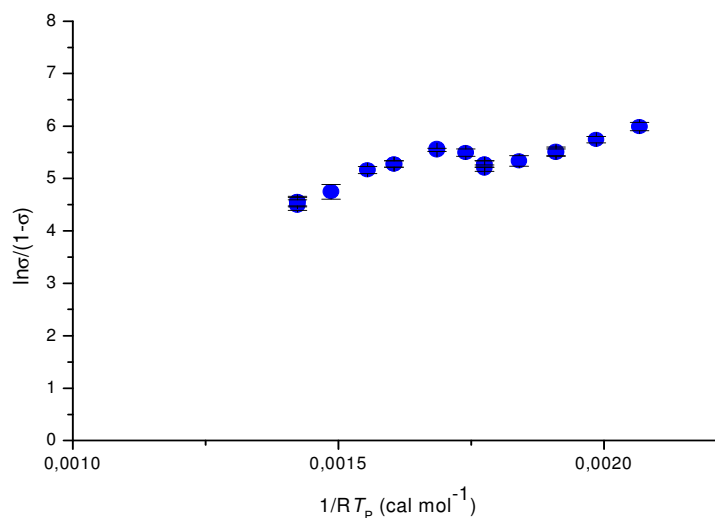


Figura 3.15 – $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ vs. $1/RT$ per **3a**/ $B(C_6F_5)_3$ in toluene.

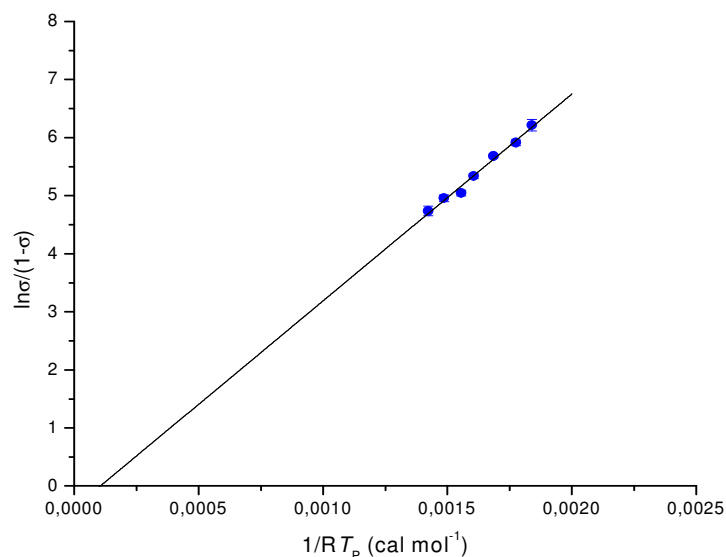


Figura 3.16 – $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ vs. $1/RT$ per **3a**/ $B(C_6F_5)_3$ in 1,2-difluorobenzene.

Il sistema **3a**/MAO, a sua volta, è caratteristico nel senso che il grafico di $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ in funzione di $1/RT$ in toluene (Figura 3.17) è costituito da una retta di pendenza minore rispetto ai casi precedenti ($\Delta E^\ddagger = 2.1 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) e che non passa per l'origine, il che indica un apprezzabile contributo entropico, fortunatamente favorevole, alla stereoselettività ($\Delta S^\ddagger = 1.6 \pm 0.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Anche in questo caso, l'utilizzo di un solvente polare modifica il quadro; in 1,2-difluorobenzene, infatti, i dati sperimentali (Figura 3.18) suggeriscono che l'origine della stereoselettività è di natura fondamentale entalpica ($\Delta E^\ddagger = 3.9 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), mentre il contributo entropico, nei limiti dell'errore sperimentale, può essere ritenuto trascurabile ($\Delta S^\ddagger = -0.8 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

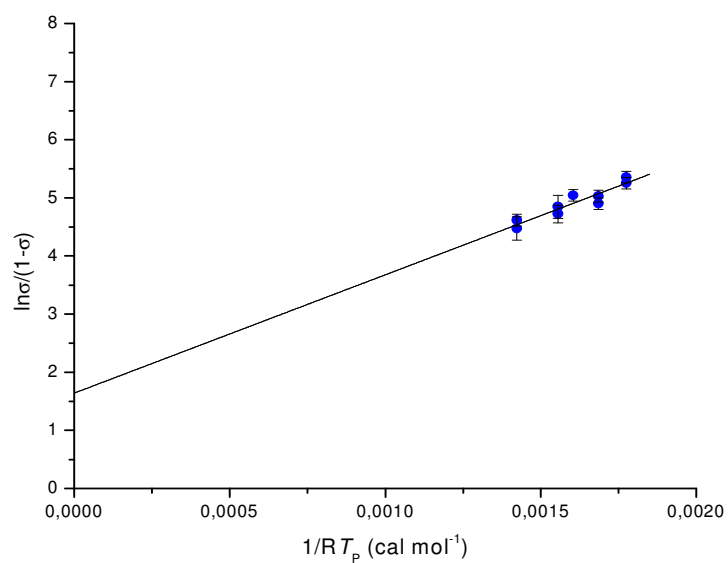


Figura 3.17 – $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ vs. $1/RT$ per **3a**/MAO in toluene.

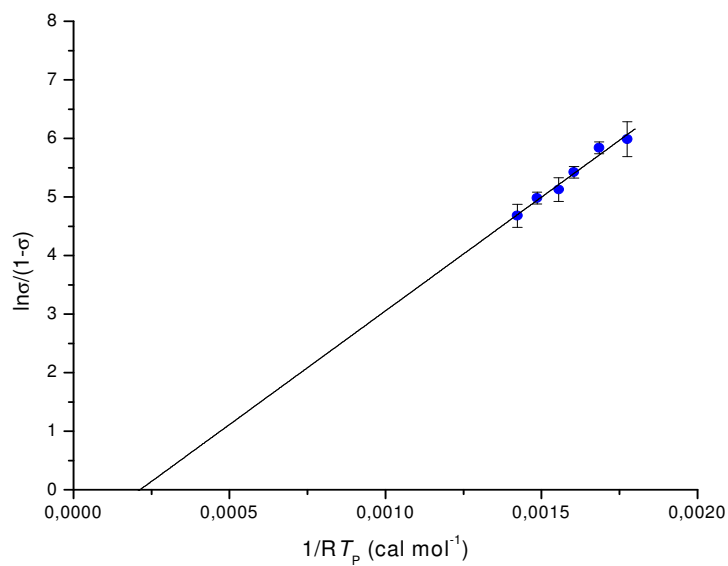


Figura 3.18 – $\ln[\sigma/(1-\sigma)]$ vs. $1/RT$ per **3a**/MAO in 1,2-difluorobenzene.

Ci sembra che il complesso dei dati sperimentali di Figure 3.14-3.18 sia compatibile con un comportamento “*Single-Site*” del catalizzatore piridil-ammidico investigato, almeno

laddove il catione attivo formi una coppia ionica non troppo stretta (e verosimilmente una OSIP) con il contro-ione. Ciò è sempre il caso con un anione notoriamente poco coordinante come $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, mentre in quello di $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ è necessario operare in un mezzo polare per allentare l'interazione di coppia ionica (ricordiamo infatti che in toluene questo anione dà una ISIP, come si è documentato nel § 3.2).

3.7 – 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 H_2O e O_2 non superiori a 1 ppm.

3.7.1 - Reagenti

Precursori dei catalizzatori **1**, **3a**, **3b** e **4** forniti da Dow Chemical; toluene anidro (Aldrich); PMAO-IP (Akzo-Nobel, soluzione toluenica al 30% in peso; contenuto di AlMe_3 “libero” pari a circa 5% in mol sulle moli totali di Al); $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ e $\text{NMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ forniti da Dow Chemical; $[\text{HMe}_2\text{NC}_6\text{H}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Boulder Scientific Co.); TIBAL (Crompton GmbH); 1,2-difluorobenzene (Apollo Scientific), anidrificato su P_2O_5 e distillato prima dell'uso; 1-esene (Aldrich) anidrificato con $\text{Al}(\text{ottila})_3$ e distillato prima dell'uso; propene ed etene (SON, *polymerization grade*), utilizzati senza ulteriore purificazione.

3.7.2 - Reazioni di polimerizzazione del propene

Le reazioni di omopolimerizzazione del propene 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 lo *scavenger* (0.15 mL di Al(*i*Bu)₃ o 0.9 mL di PMAO-IP). 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 (5 mL) contenente il catalizzatore e il co-catalizzatore (1:1.2). 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 3.2-3-6.

Tabella 3.2 – Esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza del sistema catalitico **3a**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Al(*i*Bu)₃ in toluene.

Esperimento	T_p (°C)	Hf (μmol)	$p(C_3H_6)$ (bar)	t (min)	Resa (mg)	σ
FATRITPP63	-10	4,8	0.3	5	870	0.998
FATRITPP15	10	1,6	0.5	1.3	170	0.997
FATRITPP52	10	4,8	0.5	2	110	0.997
FATRITPP10	25	2,7	0.7	4.5	995	0.996
FATRITPP23	25	2,9	0.7	2	60	0.996
FATRITPP16	40	1,6	0.8	10	720	0.994
FATRITPP22	50	3,5	1	3.2	525	0.993
FATRITPP24	65	3,9	1.2	3	1010	0.992
FATRITPP31	65	2,3	1.2	120	370	0.992
FATRITPP13	80	4,0	1.5	40	120	0.990

Tabella 3.3 – Esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza del sistema catalitico **3a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ in toluene.

Esperimento	T_p (°C)	Hf (μmol)	$p(\text{C}_3\text{H}_6)$ (bar)	t (min)	Resa (mg)	σ
FABPP62	-30	55,6	0.2	180	930	0.998
FABPP64	-20	53,4	0.25	180	970	0.997
FABPP54	-10	31,3	0.3	165	100	0.996
FABPP67	-10	53,9	1	120	570	0.996
FABPP68	0	42,9	0.35	180	835	0.995
FABPP5	10	28,0	0.5	120	1020	0.995
FABPP29	10	31,1	0.5	120	4400	0.995
FABPP35	10	32,6	0.5	120	2450	0.995
FABPP38	10	38,9	0.2	102	960	0.995
FABPP69	18	15,0	0.6	15	730	0.996
FABPP2	25	7,1	0.7	15	500	0.996
FABPP65	25	10,3	0.7	15	840	0.996
FABPP9	40	15,7	0.8	12	375	0.995
FABPP37	40	21,2	0.8	5	1880	0.995
FABPP1	50	7,1	1	8	245	0.994
FABPP7	65	22,7	1.2	30	600	0.991
FABPP8	80	30,3	1.5	60	270	0.989
FABPP26	80	34,2	1.5	130	640	0.990

Tabella 3.4 – Esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza del sistema catalitico **3a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ in 1,2-difluorobenzene.

Esperimento	T_p (°C)	Hf (μmol)	$p(\text{C}_3\text{H}_6)$ (bar)	t (min)	Resa (mg)	σ
FABPP71F	0	1,3	0.4	1.5	570	0.998
FABPP58F	10	2,3	0.5	1	905	0.997
FABPP59F	25	1,7	0.75	1.5	235	0.997
FABPP57F	40	2,5	0.8	1.5	820	0.995
FABPP12F	50	7,1	1	3	1700	0.993
FABPP61F	65	4,0	1.2	2.5	580	0.992
FABPP51F	80	23,3	1.5	15	2540	0.991

Tabella 3.5 – Esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza del sistema catalitico **3a**/PMAO-IP in toluene.

Esperimento	T_P (°C)	Hf (μmol)	$p(C_3H_6)$ (bar)	t (min)	Resa (mg)	σ
FAPMAOPP125	10	5,2	0.6	60	1680	0.995
FAPMAOPP136	10	3,8	2	60	625	0.995
FAPMAOPP140	25	5,8	0.8	30	5470	0.993
FAPMAOPP137	40	4,2	1	1.7	880	0.993
FAPMAOPP139	50	1,9	1.2	12	3265	0.991
FAPMAOPP135	80	1,4	1.9 ⁽²⁾	30	415	0.988

Tabella 3.6 – Esperimenti di polimerizzazione del propene in presenza del sistema catalitico **3a**/PMAO-IP in 1,2-difluorobenzene.

Esperimento	T_P (°C)	Hf (μmol)	$p(C_3H_6)$ (bar)	t (min)	Resa (mg)	σ
FAPMAOPP127F	10	0,6	0.6	2	275	0.997
FAPMAOPP121F	25	0,4	0.8	0.5	353	0.997
FAPMAOPP132F	40	0,3	1	0.8	116	0.995
FAPMAOPP122F	50	0,2	1.2	0.7	288	0.994
FAPMAOPP124F	65	0,2	1.5	5	465	0.993
FAPMAOPP131F	80	0,4	1.9 ⁽²⁾	30	300	0.990

La procedura utilizzata per le polimerizzazioni sequenziali con sistemi catalitici derivati dal precursore achirale **4** è analoga a quella appena descritta, eccetto per il fatto che, dopo il primo stadio di omopolimerizzazione dell'etene, il reattore viene isolato dall'alimentazione gassosa; dopo aver effettuato 3 cicli vuoto-azoto, per allontanare l'etilene disciolto in soluzione, si collega l'alimentazione del propene e si lascia procedere la reazione per il tempo desiderato. Le condizioni sperimentali relative alle suddette polimerizzazioni sono riassunte in Tabella 3.1.

3.7.3 Reazioni di polimerizzazione del propene condotte sulla piattaforma Symyx PPR24[®]

La piattaforma Symyx PPR24[®] consiste di 24 microreattori (5 ml volume operativo) completamente automatizzati e controllati individualmente, contenuti in una tripla glove-box e operanti fino a 40 bar e 250°C.

Secondo la procedura tipo, in ogni reattore vengono inseriti una fiala di vetro pre-pesata e un agitatore meccanico (entrambi monouso); i reattori vengono chiusi e caricati con il solvente (3.95 mL di toluene anidro) e lo scavenger (250 µL di una soluzione 0.020 M). Il sistema è quindi termostato alla temperatura desiderata (50°C), ed il solvente saturato con propene all'opportuna concentrazione (pressione parziale = 4.1 bar). La temperatura e la pressione vengono monitorate e mantenute ai valori fissati per tutta la durata dell'esperimento.

Si dà inizio alla reazione iniettando nel reattore una soluzione (50-100 µL) contenente il precatalizzatore e l'attivatore (1:1.2). La polimerizzazione viene lasciata procedere a pressione costante fino ad un valore di conversione prestabilito e arrestata inviando nel reattore una sovrappressione di ossigeno.

I risultati di 4 esperimenti selezionati sono sintetizzati in Tabella 3.7.

Tabella 3.7 – Esperimenti di polimerizzazione del propene condotte sulla piattaforma Symyx PPR24[®]

Esperimento	Sistema catalitico	Hf (µmol)	<i>t</i> (min)	Resa (mg)	σ
1	1 /[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]/Al(<i>i</i> Bu) ₃	0.018	29	643	0.976
2	1 /[HNMe ₂ Ph][B(C ₆ F ₅) ₄]/Al(<i>i</i> Bu) ₃	0.025	30	203	0.976
3	3a /[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]/Al(<i>i</i> Bu) ₃	0.018	16	369	0.995
4	3a /[HNMe ₂ Ph][B(C ₆ F ₅) ₄]/Al(<i>i</i> Bu) ₃	0.05	25	478	0.994

3.7.4 – Caratterizzazione ^{13}C NMR dei polimeri

La caratterizzazione ^{13}C NMR di tutti i campioni di polipropilene e poliesene 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 (30 mg/mL) a 120°C. Al fine di ottenere spettri quantitativi, sono state adottate le seguenti condizioni di acquisizione: finestra spettrale, 150 ppm; angolo di impulso, 80°; tempo di acquisizione, 2.7 s; tempo di rilassamento 2.5 s; numero di transienti, >10K. 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).

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

3.7.5 – Caratterizzazione GPC dei polimeri

Le distribuzioni delle masse molecolari di tutti i campioni di polimero sono state determinate mediante Gel Permeation Chromatography (GPC) a 135 °C su soluzioni di polimero in 1,2-diclorobenzene, utilizzando un sistema Waters Alliance GPCV 2000, provvisto di quattro colonne Styragel HT 6E a letto misto, calibrato su campioni di polistirene monodispersi.

3.7.6 – Caratterizzazione termica dei polimeri

L'analisi termica sui polimeri è stata eseguita con un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer (modello DSC-7) in flusso di azoto. Per uniformare la storia termica, su ciascun campione è stata compiuta una prima scansione alla velocità di 10°C/min dalla temperatura di 50°C fino a 200°C, seguita da raffreddamento a 10°C/min

fino a 50°C e da un secondo riscaldamento con velocità di 10°C/min fino a 200°C. I parametri di fusione sono stati misurati su quest'ultima scansione.

3.7.7 – Dettagli computazionali

I calcoli sono stati condotti con il sistema di programmi Amsterdam Density Functional (ADF),¹⁵ sviluppato da Baerends et al.^{16,17} La configurazione elettronica dei sistemi molecolari è stata descritta con un set di base “triple- ζ STO” sull’afnio (set di base ADF IV). Set di base “double- ζ STO” sono stati usati per azoto, carbonio (2s, 2p) e idrogeno (1s) (set di base ADF III).¹⁵ I gusci interni su afnio (4f), azoto e carbonio (1s) sono stati trattati nell’approssimazione “frozen core”. Energie e geometrie sono state valutate utilizzando il potenziale locale di scambio-correlazione di Vosko et al.,¹⁸ con la correzione al gradiente di Becke¹⁹ e di Perdew.²⁰ Tutte le strutture sono state completamente ottimizzate, senza vincoli. La differenza di energia in soluzione è stata ottenuta correggendo l’energia in fase gas con l’energia di solvatazione calcolata con il modello “conductor-like screening” (COSMO) implementato nel programma ADF.²¹

I calcoli di solvatazione sono stati condotti con una costante dielettrica di 2.38 per rappresentare il toluene come solvente. I raggi utilizzati per gli atomi (in Å) sono i seguenti: idrogeno, 1.16; boro, 1.15; carbonio, 2.0; ossigeno, 1.5; fluoro, 1.2; azoto, 1.4; afnio, 2.4. Questi valori sono stati ottenuti per ottimizzazione, utilizzando il fitting dei minimi quadrati delle energie di solvatazione sperimentali.²²

Allo scopo di verificare i nostri risultati, sono anche stati condotti calcoli utilizzando il pacchetto Gaussian 03²³ al livello BP86 di teoria usando un set di basi con pseudopotenziale ECP LANL2DZ per l’atomo di Hf;²⁴ per tutti gli altri atomi, abbiamo utilizzato un set di base di Ahlrichs, denotato come SVP²⁵ (funzioni di polarizzazione sono state incluse anche su tutti gli atomi del legante). I risultati riportati nel testo sono indipendenti dagli approcci computazionali utilizzati entro 0.2 kcal mol⁻¹.

Riferimenti bibliografici

- 18) a) Deck, P.A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6128-6129; b) Deck, P.A.; Beswick, C.L.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772-1784.
- 19) Xu, Z.; Vanka, K.; Firman, T.; Michalak, A.; Zurek, E.; Zhu, C.; Ziegler, T. *Organometallics* **2002**, *21*, 2444-2453.
- 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) Busico V.; Cipullo R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 22) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- 23) Alfano, F. “*Studio della (co)polimerizzazione di 1-alcheni promossa da una nuova classe di catalizzatori omogenei “post-metallocenici” a simmetria C₁*”; Tesi di laurea magistrale in Chimica Industriale, 2002-2003.
- 24) Froese, R.D.J.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Wenzel, T.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7831-7840.
- 25) Domski, G.J.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3510-3513.
- 26) Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H.W.; Hustad, P.D.; Stevens, J.C. “*Reaction of arylcyclometallated hafnium pyridyl-amido ion pairs with α -olefins*” *J. Am. Chem. Soc.*, in preparazione.
- 27) Van Meurs, M.; Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Cohen, S.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9913-9923
- 28) Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. *Science* **2006**, *312*, 714-719 (e riferimenti ivi contenuti).
- 12) Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Wenzel, T.T. *Macromolecules* **2007**; *40*(20); 7061-7064.
- 13) Mohammed, M.; Nele, M.; Al-Humydi, A.; Xin, S.; Stapleton, R.A.; Collins, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7930-7941.
- 14) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4258-4261.
- 15) ADF 2.3.0, Users Manual, Vrije Universiteit Amsterdam: Amsterdam, The Netherlands, 1996.
- 16) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.

- 17) te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- 18) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 19) Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- 20) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- 21) Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chim. Acta* **1999**, *101*, 396.
- 22) a) Chan, M. S. W.; Vanka, K.; Pye, C. C.; Ziegler, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 4624; b) Vanka, K.; Chan, M. S. W.; Pye, C. C.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1841.
- 23) 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.
- 24) a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- 25) Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

Appendice al capitolo 3

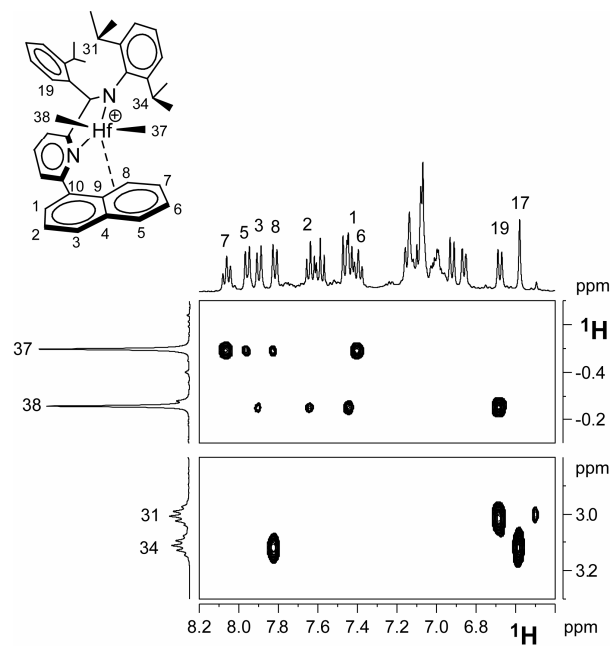


Figura 3A.1 – Due sezioni dello spettro ^1H NOESY NMR del complesso **6b** ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298K). La sezione superiore mostra le interazioni selettive di H37 con H7, H6, H5 e H8 e quelle di H38 con H19, H1, H2 e H3, mentre, nella sezione inferiore, è illustrata la forte e selettiva interazione tra H34 e H8.

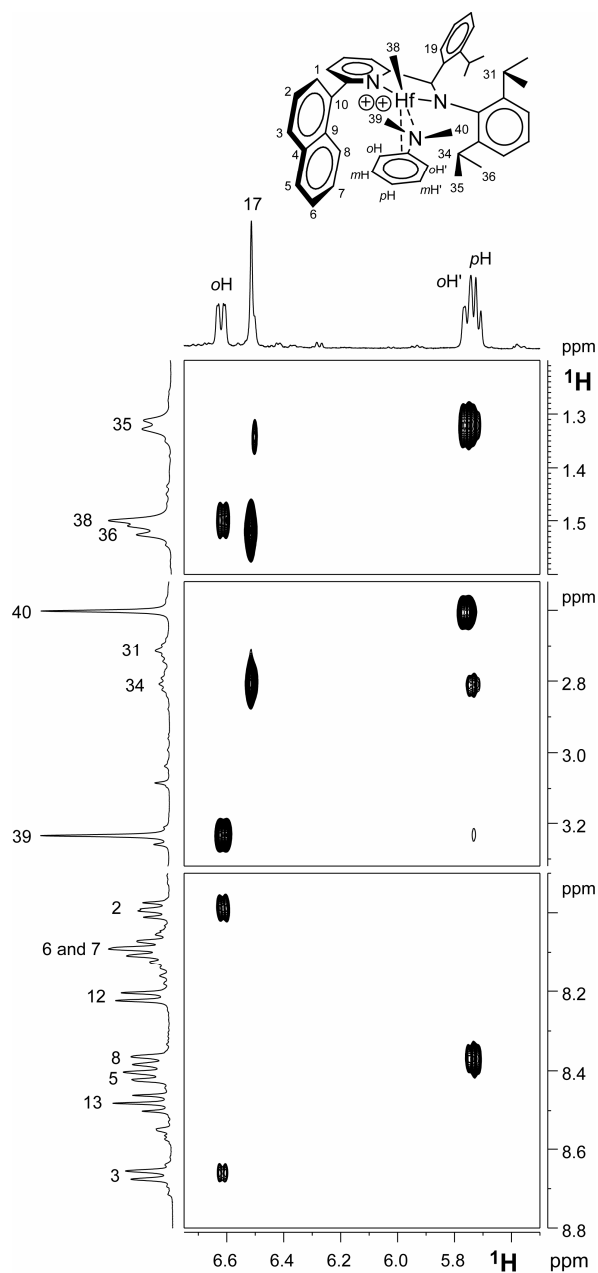


Figura 3A.2 – Tre sezioni dello spettro ^1H ROESY NMR del complesso **7a** (CD_2Cl_2 , 217K), che mostrano i contatti Overhauser tra i protoni aromatici dell'anilina (*o*-H, *o*-H' and *p*-H) e i protoni del legante piridil-amminico. Va notato, in particolare, il contatto tra *p*-H e H34 (sezione centrale).

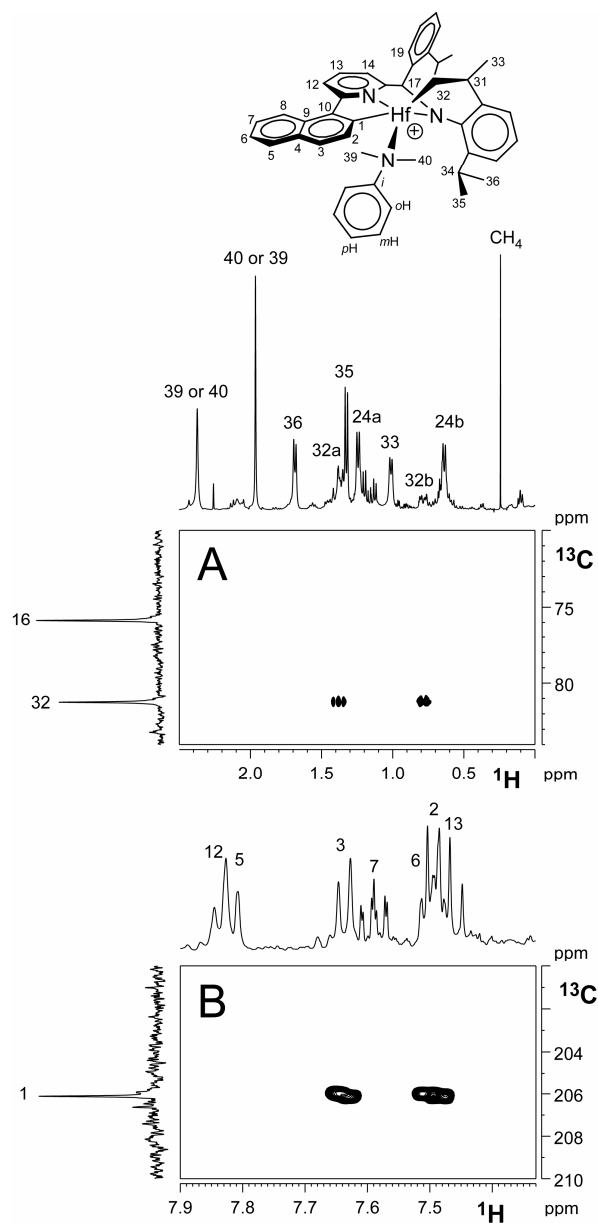


Figura 3A.3 – Due sezioni dello spettro ^1H , ^{13}C HMQC NMR del complesso **9b** ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298K), che mostrano (A) la connessione tra il carbonio metilenico C32 e i due atomi di idrogeno diastereotopici (H32a e H32b), e (B) la correlazione a lungo raggio tra il carbonio metallato (C1) e i protoni aromatici H2 e H3.

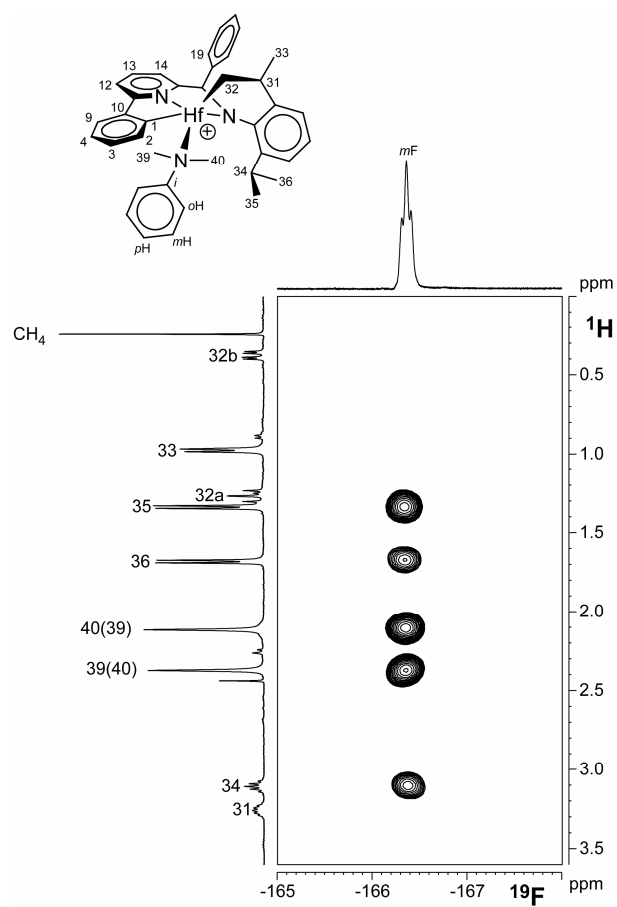


Figura 3A.4 – una sezione dello spettro $^{19}\text{F}, ^1\text{H}$ HOESY NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 298K) della coppia ionica **13**. Va notato che non sono presenti interazioni tra *m*-F e H31, H32a, H32b e H33.

Capitolo 4

Polimerizzazione di olefine con catalizzatori piridil-ammidici in regime di “*chain shuttling*”

4.1 – Introduzione

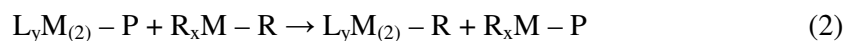
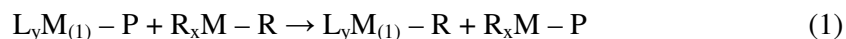
La sintesi di copolimeri a blocchi e polimeri a stereoblocchi di olefine in presenza di catalizzatori organometallici del tipo Ziegler-Natta è da sempre un obiettivo industriale molto importante, in considerazione delle proprietà fisiche peculiari attese per i materiali risultanti (es., elastomeri termoplastici).

Una possibile strategia consiste nell'utilizzo di catalizzatori viventi o controllati con alimentazione sequenziale dei (co)monomeri.¹⁻³ La limitazione, intrinseca a questo tipo di catalisi, di una sola catena polimerica (al più) prodotta per atomo di metallo di transizione rende tuttavia tale approccio, peraltro molto elegante e ben controllato, proibitivamente costoso.

Più convenienti da quest'ultimo punto di vista potrebbero essere catalizzatori cosiddetti “oscillanti”, le cui specie attive flussionali subiscono modifiche reversibili dell'intorno legante ancillare che si traducono in corrispondenti variazioni di selettività su una scala di tempi intermedia fra quelle d'inserzione dei (co)monomeri e di trasferimento di catena.⁴ Sfortunatamente, il controllo di questi veloci “interruttori molecolari” si è fin qui rivelato estremamente difficile.^{5,6}

Assai recentemente è stato infine scoperto un metodo industrialmente percorribile per la produzione di copolimeri a blocchi, basato sulla polimerizzazione in regime di transalchilazione reversibile.⁷ È ben noto che, nelle polimerizzazioni Ziegler-Natta di 1-alcheni, i metallo-alchili delle colonne 12 e 13 normalmente utilizzati come co-catalizzatori (es., Al-alchili o Zn-alchili) con il ruolo di agenti alchilanti e/o di “*scavenger*” possono fungere anche

da trasferitori di catena, a seguito di un processo di trans-alchilazione con i centri attivi.⁸ Nella maggior parte dei casi il trasferimento di catena è uni-direzionale, e porta ad una diminuzione della massa molecolare media del polimero e ad un accumulo di catene polimeriche “morte” legate al metallo non di transizione (equazione 1). E’ stato però trovato che con taluni catalizzatori e nelle polimerizzazione dell’etene la trans-alchilazione può essere reversibile,^{7,9} e che catene polietileniche crescenti possono essere scambiate tra specie metalliche di transizione con la mediazione di specie metalliche non di transizione (equazioni 1 e 2 in sequenza). In tali condizioni, ciascuna catena polimerica alterna stati di attività (quando è legata ad un centro metallico di transizione) a stati di “dormienza” (quando è legata ad un centro metallico non di transizione). Laddove avvenga in presenza di due o più catalizzatori differenti, questo processo è stato suggestivamente denominato di “*chain shuttling*”.⁷



Legenda: $M_{(1)}$ e $M_{(2)}$ = metallo di transizione, M = metallo non di transizione, R = alchile, P = polimerile, L_y = legante/i ancillare/i.

La polimerizzazione catalitica di olefine in regime di *chain shuttling* ha importantissime conseguenze sia dal punto di vista scientifico che da quello applicativo. Essa può infatti essere utilizzata per preparare (co)polimeri a blocchi in un unico reattore, in presenza di miscele di catalizzatori aventi diversa chemoselettività. In condizioni opportune, è possibile produrre (co)polimeri statistici multi-blocco le cui catene contengono segmenti di diversa composizione e/o microstruttura.

In una recente comunicazione a *Science*,⁷ in particolare, è stato presentato un esempio di applicazione finalizzato alla sintesi di copolimeri a blocchi etilene/1-ottene con blocchi cristallizzabili (“*hard*”) e non-cristallizzabili (“*soft*”). Il processo è basato sul *chain shuttling* fra due distinti catalizzatori - uno piridil-ammidico di Hf,¹⁰ un altro bis(fenossi-imminico) di Zr¹¹ - noti per avere, rispettivamente, una elevata e una bassa capacità di incorporazione dell’1-ottene, ed entrambi suscettibili di trans-alchilazione veloce e reversibile delle catene copolimeriche etilene/1-ottene in accrescimento con Zn-dialchili (Figura 4.1). In assenza di Zn-alchili, la copolimerizzazione produce una miscela fisica di due copolimeri differenti (uno ricco di 1-ottene e in quanto tale non-cristallizzabile; un secondo povero di 1-ottene, al punto da essere quasi un omopolimero dell’etene, e dunque con alta cristallinità ed elevato punto di

fusione). Corrispondentemente, la distribuzione delle masse molecolari del prodotto è chiaramente bimodale.

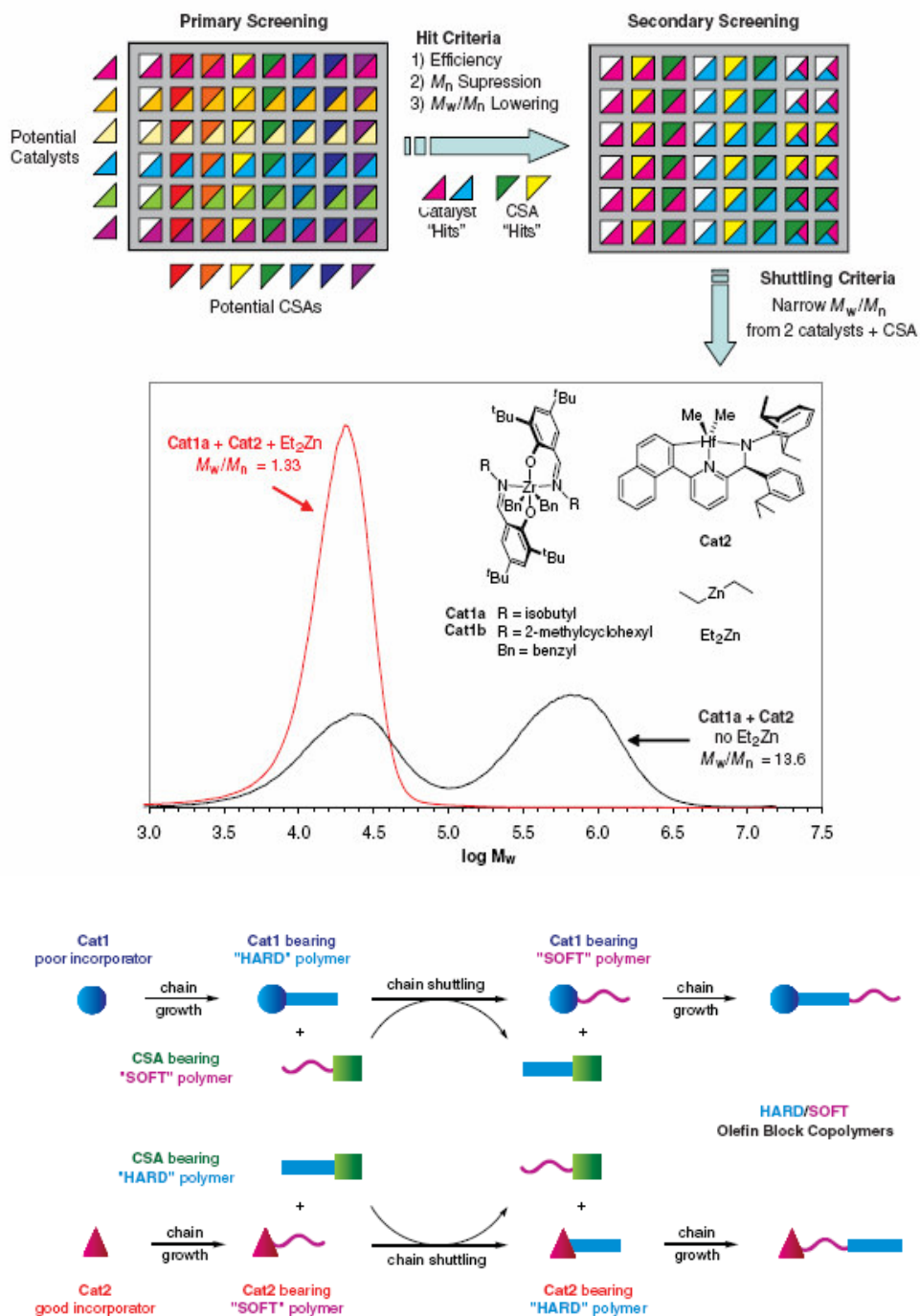


Figura 4.1 – Schema del meccanismo di copolimerizzazione a blocchi mediante *chain shuttling* in presenza di due catalizzatori aventi diversa selettività.⁷

L'aggiunta di Zn-alchili cambia drammaticamente il quadro. Anziché una miscela fisica di due copolimeri, il sistema catalitico produce invece catene copolimeriche costituite da un'alternanza di blocchi a diversa incorporazione di 1-ottene, e la distribuzione delle masse molecolari del prodotto diviene non soltanto unimodale, ma estremamente stretta (distribuzione di Poisson, $M_w/M_n \sim 1.0$), com'è tipico delle polimerizzazioni viventi (si veda ancora la Figura 4.1). Quest'ultima caratteristica è altamente diagnostica, ed è stata infatti utilizzata nello studio di rif. 7 per individuare, nel corso di uno *screening* molto vasto di coppie di catalizzatori organometallici di transizione in combinazione con potenziali agenti di *chain shuttling* eseguito con metodologie di “*High Throughput Experimentation*”, quella/rispondente/i ai requisiti di applicazione.

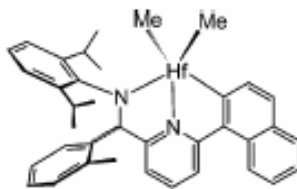
I copolimeri a blocchi suddetti costituiscono una nuova promettentissima classe di elastomeri termoplastici,⁷ che rompono il paradigma di una necessaria correlazione fra densità e punto di fusione fin qui conosciuto per materiali consimili. Infatti, la possibilità di controllare indipendentemente la lunghezza dei blocchi *hard* e *soft* agendo opportunamente sulle variabili chimiche e fisiche di processo consente di ottenere materiali caratterizzati al tempo stesso da una bassa densità (elevato contenuto di blocchi *soft*) e da un alto punto di fusione grazie alla presenza di lunghi blocchi *hard*. Non è quindi sorprendente che ne sia già stata annunciata la produzione industriale su larga scala (INFUSETM di Dow Chemical) con tecnologie di polimerizzazione in soluzione.¹²

4.2 - Polimerizzazione del propene in regime di *chain shuttling*

Precedentemente a questa tesi di dottorato, processi di *chain shuttling* erano stati dimostrati soltanto per catene polietileniche. Con il presente lavoro, siamo riusciti a dimostrare per la prima volta che, in condizioni opportune, il *chain shuttling* può avvenire anche per catene polipropileniche, nonostante il loro maggiore ingombro sterico. In particolare, in presenza di un catalizzatore piridil-ammidico chirale usato in forma racema abbiamo preparato e caratterizzato microstrutturalmente polipropileni isotattici a stereoblocchi.^{13,14}

Per questa indagine abbiamo scelto il complesso precursore **1** di Schema 4.1 (3a di Schema 3.2), in considerazione della già dimostrata propensione al *chain shuttling* di catene polietileniche,⁷ dell'elevata isotattico-selettività nella polimerizzazione del propene per effetto

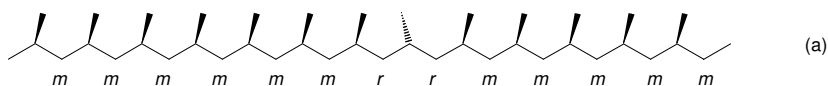
di uno stereocontrollo dei siti enantiomorfi,^{10b} e la presenza nel legante ancillare di un C stereogenico configurazionalmente stabile, che rende possibile ottenerlo in forma enantiopura.



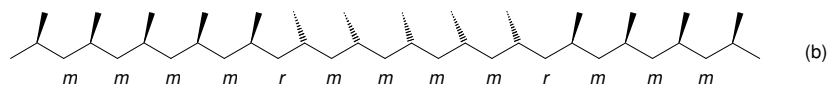
1

Schema 4.1

In regime di *chain shuttling* è lecito attendersi che la polimerizzazione del propene con il catalizzatore racemo produca un polipropilene isotattico a stereoblocchi (Schema 4.2-b),^{13,14} come risultato dello scambio ripetuto di catene polimeriche crescenti tra centri attivi di opposta chiralità. Ciò non può avvenire, invece, con il catalizzatore enantiopuro, che anche nel suddetto regime non può che produrre un polipropilene isotattico con la “normale” microstruttura isotattica di Schema 4.2-a. I due casi sono facilmente discriminabili mediante caratterizzazione ¹³C NMR.¹³



Schema 4.2



La sintesi di *rac-1* è stata condotta mediante reazione del sale di Li del legante piridilammidico (*rac-L1NH*) con HfCl_4 , seguita da metilazione con MeMgBr . (*R-1*) è stato preparato in maniera analoga utilizzando il legante in configurazione *R* [*(R)-L1NH*; e.e. $\geq 98\%$ (HPLC)], ottenuto per reazione di *rac-L1NH* con acido (+)-(1*S*)-canfor-10-solfonico, seguita da cristallizzazione frazionata del sale diastereomerico, e successiva neutralizzazione (Figura 4.2).

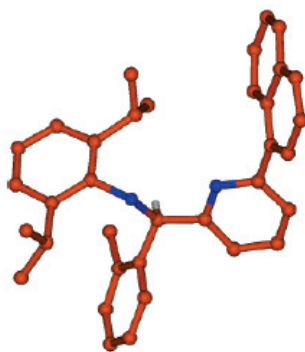


Figura 4.2 – Dettaglio della struttura di diffrazione dei raggi X da cristallo singolo di [(*R*)-L1NH₂][(+)-(1*S*)-canfor-10-solfonato], che mostra la configurazione assoluta *R* del catione [(*R*)-L1NH₂]⁺ (atomi di N in blu; atomo di H sul C chirale aggiunto per chiarezza).

Prove di polimerizzazione del propene in presenza di *rac*-**1** e (*R*)-**1** attivato con MAO sono state condotte a 70 °C in toluene [$\epsilon = 2.4$] o 1,2-difluorobenzene [$\epsilon = 14.3$]. Al fine di indurre *chain shuttling* abbiamo utilizzato una soluzione commerciale di MAO contenente circa il 30% in moli di AlMe₃. Tutti gli esperimenti sono stati operati a concentrazione (pressione parziale) di propene costante, e interrotti con metanolo acidulato a bassi valori di conversione (≈ 1.0 g di polimero/50 mL) in modo da evitare limitazioni al trasferimento di massa in soluzioni viscoso e/o eterogenee e da mantenere anche la concentrazione di specie AlR_x (che svolgono pure funzione di *scavenger*) ad un valore ragionevolmente costante.

I principali risultati sono sintetizzati in Tabella 4.1. Come abbiamo premesso nel § 4.1, un parametro utile da monitorare è la polidispersità del polimero prodotto in ciascun esperimento, cioè il rapporto M_w/M_n . Per un catalizzatore a specie attiva singola in regime cinetico non vivente questo è circa pari a 2.0 (distribuzione Schulz-Flory delle masse molecolari), mentre tende al valore di 1.0 (distribuzione di Poisson) quando processi veloci di *chain shuttling* portano ad una situazione concettualmente analoga ad una polimerizzazione vivente.^{7,9} Sulla base dei risultati nella terzultima colonna di Tabella 4.1, la conclusione piuttosto sorprendente è che AlMe₃ può essere un agente di chain shuttling (*Chain Shuttling Agent*, CSA) molto efficiente per il sistema in esame, *purché si operi in un solvente polare come l'1,2-difluorobenzene.*

Tabella 4.1 – Principali risultati della polimerizzazione del propene promossa da **1**/MAO/AlMe₃ a 70 °C in toluene (T) o 1,2-difluorobenzene (DFB).

Esperimento	Catalizzatore	Hf, μmol	AlMe ₃ , mmol	Solvente	[C ₃ H ₆], M	Resa, g	<i>t</i> , min	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	<i>M_n</i> , KDa ^a	<i>P_{inv}</i> _{a, b}
1	<i>rac</i> - 1	5.0	0.30	T	0.24	0.4	130	3.8 ^c	2.8	0.009
2	<i>rac</i> - 1	5.0	0.30	DFB	0.24	0.7	3.5	1.2	2.0	0.050
3	<i>rac</i> - 1	5.0	0.60	T	0.24	1.0	38	3.8 ^c	2.2	0.011
4	<i>rac</i> - 1	5.0	0.60	DFB	0.24	1.0	11	1.1	1.5	0.12
5	<i>rac</i> - 1	5.0	1.20	T	0.24	1.0	56	1.4	1.8	0.030
6	<i>rac</i> - 1	5.0	1.20	DFB	0.24	1.5	20	1.1	1.0	0.20
7	<i>rac</i> - 1	2.5	0.60	DFB	0.24	1.2	17	1.5	2.3	0.044
8	<i>rac</i> - 1	10.0	0.60	DFB	0.24	0.8	6.5	1.1	1.2	0.19
9	<i>rac</i> - 1	5.0	0.60	DFB	0.42	0.9	3.1	1.2	1.5	0.062
10	<i>rac</i> - 1	5.0	0.60	DFB	0.62	1.5	2.0	1.4	2.1	0.04
11	(<i>R</i>)- 1	5.0	0.60	DFB	0.24	1.1	9.0	1.2	1.7	-

^a Determinato mediante ¹³C NMR. ^b Probabilità di inversione di configurazione del centro attivo, secondo il modello dei siti enantiomorfi (v. testo). ^c Distribuzione bimodale delle masse molecolari.

La regione del metile dello spettro ¹³C NMR di un tipico campione di polipropilene ottenuto con *rac*-**1**/MAO/AlMe₃ in 1,2-difluorobenzene (campione 4 di Tabella 5.1) è mostrata in Figura 4.3-A. Gli intensi picchi attribuibili a stereosequenze *m_x(r)m_y*, sono immediatamente diagnostici della microstruttura isotattica a steroblocchi di Schema 4.2-b. Le deboli risonanze aggiuntive sono dovute a terminali di catena isobutilici, e ad occasionali stereodifetti *m_x(rr)m_y* conseguenti ad errori di enantioselezione nell'inserzione del propene ad opera della specie catalitica intrinsecamente chirale.¹³ Un'evidenza univoca che questa microstruttura è realmente il risultato di *chain shuttling* tra specie catalitiche enantiomorfe è stata ottenuta duplicando l'esperimento di polimerizzazione in questione con il catalizzatore enantiopuro (*R*)-**1** al posto di *rac*-**1** (Esperimento 11 di Tabella 4.1); nello spettro ¹³C NMR del polimero così ottenuto (Figura 4.3-B) non sono rilevabili risonanze di stereosequenze *m_x(r)m_y*, e il *pattern* è quello tipico di un polipropilene isotattico a controllo del sito (Schema 4.2-a) e con bassa massa molecolare media.

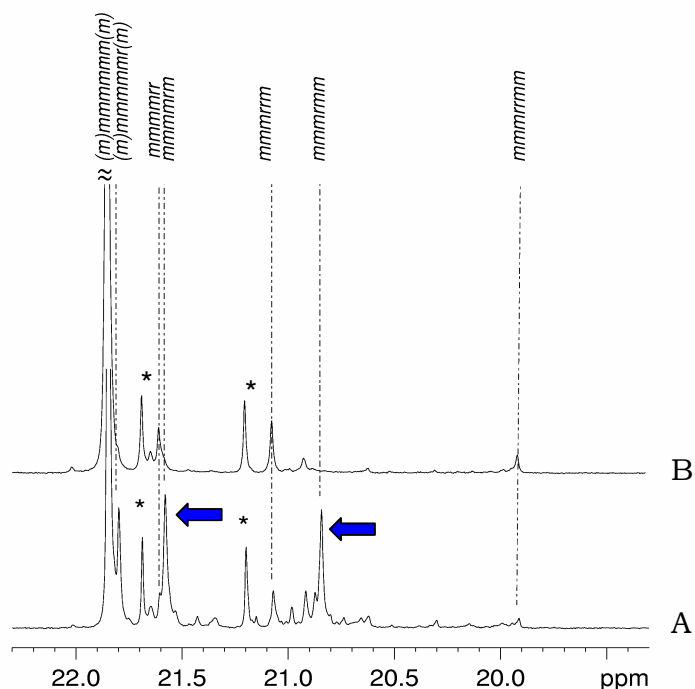


Figura 4.3 – Regione di risonanza del metile negli spettri ^{13}C NMR (in soluzione di tetracloroetano-1,2- d_2 a 120 °C) dei campioni di polipropilene 4 (A) e 11 (B) di Tabella 4.1, che evidenzia una microstruttura isotattica a stereoblocchi e isotattica a controllo del sito, rispettivamente. Nel primo caso, le frecce evidenziano i picchi derivanti dalle giunzioni $m_x(r)m_y$ tra stereoblocchi di configurazione relativa opposta. I picchi contrassegnati con asterischi (*) sono dovuti a terminali di catena isobutilici.

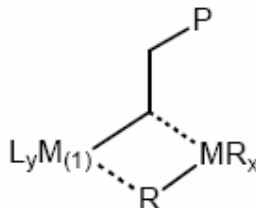
Un'analisi statistica quantitativa della configurazione del polimero può essere condotta con un semplice modello stocastico a siti enantiomorfi in versione Coleman-Fox.¹³ Il modello, che è stato sviluppato ed utilizzato per l'analisi microstrutturale di polipropileni isotattici a stereoblocchi preparati con catalizzatori metallocenici "oscillanti",^{6,14} ha due parametri aggiustabili, vale a dire la probabilità σ (≈ 0.99 nel presente caso^{10b}) di inserire il propene con l'enantiofaccia favorita ad una specie catalitica di data configurazione, e la probabilità P_{inv} che detta configurazione sia invertita. Naturalmente, nel caso in cui quest'ultimo evento sia riconducibile ad un evento di *chain shuttling* tra specie attive enantiomorfe di un catalizzatore racemo, la probabilità di *shuttling* è $2P_{\text{inv}}$.

L'effetto dei parametri di reazione rilevanti su P_{inv} , misurato mediante ^{13}C NMR sui corrispondenti campioni di polipropilene, è mostrato nell'ultima colonna di Tabella 4.1. Dai dati si evince che – in accordo con il senso comune – P_{inv} aumenta al diminuire della concentrazione di propene (esperimenti 4, 9, 10) e all'aumentare della concentrazione di catalizzatore (esperimenti 7, 4, 8) e di CSA (esperimenti 2, 4, 6). In regime di veloce *chain shuttling*, le probabilità stocastiche di *chain shuttling* ($2P_{inv}$) e di inserzione del monomero ($1-2P_{inv}$) sono confrontabili (v. ad es. esperimenti 6 e 8). Al limite di $2P_{inv} = 0.5$ si otterrà un polipropilene atattico da un catalizzatore altamente stereoselettivo.

Al meglio delle nostre conoscenze, i dati di Tabella 4.1 e Figura 4.3 costituiscono la prima inconfutabile evidenza ^{13}C NMR di *chain shuttling* per la polimerizzazione di olefine in generale. Nel caso dei copolimeri etilene/1-ottene del rif. 7, la natura a blocchi è dimostrata in modo convincente ma *indiretto* sulla base delle proprietà fisiche. Per il polipropilene in particolare, nei casi rivendicati precedentemente a questa tesi¹⁵⁻¹⁷ l'analisi microstrutturale era stata inconcludente, ed il frazionamento con solventi aveva rivelato che i campioni erano in prevalenza miscele fisiche, con al più una piccola frazione di catene a stereoblocchi.

Tornando agli esperimenti di Tabella 4.1, i dati sperimentali evidenziano chiaramente una diminuzione della produttività media del catalizzatore all'aumentare della concentrazione di CSA. Da misure in linea del consumo di monomero abbiamo potuto concludere che ciò è dovuto sia ad un fenomeno di induzione corrispondentemente più lungo che ad una minore attività catalitica allo stato pseudo-stazionario. Il periodo di induzione è particolarmente lungo per le polimerizzazioni in toluene (fino ad un'ora nelle condizioni utilizzate). La nostra interpretazione è che la concentrazione di Al-alchili e quella di cationi attivi (i.e., di specie mononucleari (piridil-ammido)Hf-polipropenile) sono inversamente proporzionali, e che fra le specie “dormienti” di-nucleari etero-metalliche (Schema 4.3) quelle con metili a ponte sono più difficili da dissociare rispetto alle omologhe contenenti residui alchilici più lunghi (come è stato trovato in precedenza per i metalloceni¹⁷⁻¹⁹).

Schema 4.3



In conclusione, i risultati di questo studio, che sono già stati oggetto di pubblicazioni scientifiche e brevettuali,^{20,21,22} dimostrano le ampie possibilità del *chain shuttling* nella polimerizzazione catalitica di olefine, ma al tempo stesso che la finestra operativa può essere piuttosto stretta. In particolare, per una data combinazione catalizzatore/CSA, la precondizione che gli intermedi etero-bimetallici con alchili a ponte (Schema 4.3) siano labili sembra dipendere (*inter alia*) dall'identità chimica del monomero (e quindi del polimerile crescente), del CSA, e – da ultimo, ma non meno importante – del solvente di reazione. Infatti, almeno nel caso investigato, una elevata polarità di quest'ultimo appare essenziale, per motivi ancora non compresi dal punto di vista meccanicistico.

4.3 – Copolimerizzazione a blocchi in condizioni di *chain shuttling*

Come abbiamo già osservato in apertura di questo capitolo, nelle copolimerizzazioni a blocchi il principale vantaggio della catalisi “tandem” in regime di *chain shuttling* rispetto alla catalisi vivente convenzionale è il fatto che ogni centro metallico di transizione produce un numero elevato di catene (centinaia o addirittura migliaia) anziché (al massimo) una sola. Ciò è conveniente dal punto di vista economico, dal momento che le specie precatalitiche sono in genere assai costose. Un altro non trascurabile elemento di semplificazione e convenienza, sia tecnologica che economica, è la possibilità di operare in un singolo reattore anziché con una cascata di reattori in serie (com'è necessario industrialmente laddove si voglia realizzare un'alimentazione sequenziale di monomeri diversi).

Lo scotto da pagare per tutto questo è la natura statistica dei prodotti di polimerizzazione, a fronte della struttura ben definita che la catalisi vivente in genere assicura. A questo riguardo, un possibile compromesso è l'utilizzo di un *singolo* catalizzatore organometallico in regime di *chain shuttling* con alimentazione sequenziale.²³ Ciò consente di sfruttare il carattere “pseudo-vivente” del processo di crescita di catena per la sintesi catalitica di copolimeri a blocchi a struttura ben definita.

Nel Capitolo 3 (§ 3.4) abbiamo mostrato come, con l'approccio suddetto, sia possibile sintetizzare copolimeri a blocchi del tipo polietilene-*block*-polipropilene in presenza di un catalizzatore piridil-ammidico derivato dal precursore **4** di Schema 3.10 e di Al(*i*Bu)₃ come CSA. In questo paragrafo descriviamo, come risultato di una elaborazione ulteriore del

concetto, la sintesi di un copolimero polietilene-*block*-(etilene-*co*-1-ottene) in cui uno dei due blocchi (quello polietilenico) è cristallizzabile e l'altro è amorfo e con proprietà elastomeriche. A tal fine abbiamo impiegato un catalizzatore piridil-ammidico ad alta efficienza derivato dal precursore **1** di Schema 4.1, AlMe_3 (in equilibrio con MAO) come CSA, e 1,2-difluorobenzene come solvente (alla luce dei risultati di Tabella 4.1).

La procedura di polimerizzazione, descritta in dettaglio nel § 4.4, è stata messa a punto in modo da avere un rapporto 30/70 in peso tra il blocco omo-polietilenico e quello copolimerico etilene/1-ottene, ed una incorporazione di 1-ottene in quest'ultimo pari a circa il 10% in moli (40% in peso). Dopo un primo stadio di omopolimerizzazione dell'etene, da cui si ottiene un polietilene quasi monodisperso ($M_n \approx 1.3$ kDa, $M_w/M_n = 1.2$, come verificato su un esperimento di riferimento), è stato aggiunto il co-monomero con il rapporto di alimentazione opportuno.

La caratterizzazione GPC del prodotto di polimerizzazione rivela una distribuzione unimodale e piuttosto stretta delle masse molecolari ($M_n = 3.4$ kDa, $M_w/M_n = 1.4$), caratteristica di un processo di propagazione di catena in regime di *chain shuttling* (v. § 4.2). Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 4.4) è in accordo con le specifiche attese, così come la curva DSC (Figura 4.5). Quest'ultima mostra l'abbassamento della temperatura di fusione del blocco polietilenico (rispetto all'omo-polietilene di riferimento) conseguente alla forzata contiguità con il blocco copolimerico non cristallizzabile.

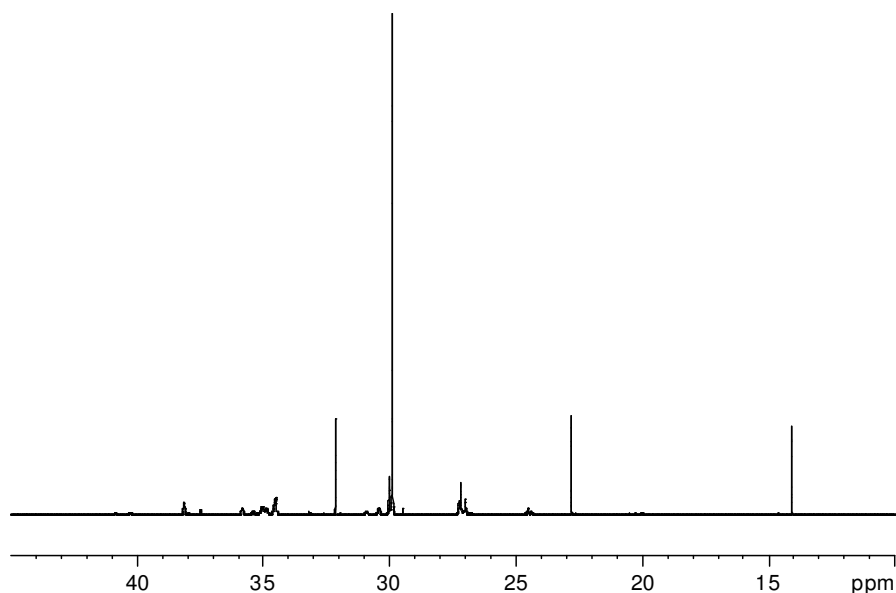


Figura 4.4 – Spettro ^{13}C NMR del copolimero polietilene-*block*-(etilene-*co*-1-ottene) sintetizzato in presenza del sistema catalitico **1**/MAO in 1,2-difluorobenzene (v. testo).

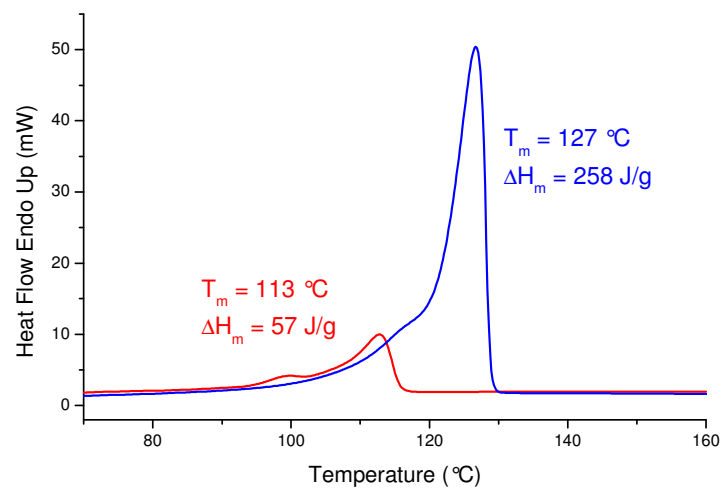


Figura 4.5 – Curva DSC in riscaldamento (velocità di scansione pari a 10°C min⁻¹) del campione di polietilene-*block*-(etene-*co*-1-ottene) (traccia rossa) e di un campione di omo-polietilene di riferimento sintetizzato nelle stesse condizioni (traccia blu).

4.4 - 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.

4.4.1 - Reagenti

Precursori dei catalizzatori (*R*)-**1** e *rac*-**1** forniti da Dow Chemical; MAO (Crompton, EURECEN AL 5100-10T, soluzione toluenica al 10% in peso; contenuto di AlMe₃ "libero" pari a circa 33% in mol sulle moli totali di Al); toluene anidro (Aldrich); 1,2-difluorobenzene (Apollo Scientific), anidrificato a riflusso su P₂O₅ (almeno 48 h) e distillato prima dell'uso; 1-ottene (Aldrich) anidrificato con Al(ottille)₃ e distillato prima dell'uso; propene ed etene (SON, *polymerization grade*), utilizzati senza ulteriore purificazione.

4.4.2 Reazioni di polimerizzazione del propene

Le reazioni di omopolimerizzazione del propene sono state condotte in un reattore di vetro Pyrex da 150 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, si aggiunge a 50 mL di solvente anidro (toluene o 1,2-difluorobenzene) una quantità di MAO opportuna. 47 mL di questa soluzione vengono caricati nel reattore sotto azoto. Il sistema è quindi termostato alla temperatura desiderata (70 °C), ed il solvente saturato con propene all'opportuna concentrazione (pressione parziale); questa è stata stimata dal consumo totale di monomero, valutato per mezzo di un misuratore di portata elettronico (Brooks mod. 5850-E) montato sulla linea di alimentazione del gas, nell'assunzione di comportamento ideale della fase gas (la cui composizione è stata determinata mediante analisi Gas-Cromatografica). Si dà inizio alla

reazione mediante iniezione, attraverso il setto siliconico, dei restanti 3 mL della soluzione solvente/MAO in cui è stato preventivamente disciolto il precatalizzatore. La polimerizzazione viene lasciata procedere a pressione costante e arrestata iniettando metanolo acidulato (metanolo/HCl 95/5 v/v) non appena la resa di polimero abbia raggiunto il valore prefissato di circa 1.0 g. Il polimero è quindi coagulato con ulteriore metanolo acidulato, filtrato, lavato con metanolo ed essiccato sotto vuoto. Il quadro completo degli esperimenti effettuati è riportato in Tabella 4.1.

Per la sintesi del copolimero polietilene-*block*-(etene-*co*-1-ottene) è stata utilizzata una procedura del tutto analoga, tranne per il fatto che il sistema è stato saturato con etene e, dopo 3 minuti di omopolimerizzazione, è stato iniettato 1-ottene (2ml). Lo stadio di copolimerizzazione è durato un minuto, dopodiché la reazione è stata arrestata con un'iniezione di metanolo acidulato. Le condizioni sperimentali e i risultati della sintesi del copolimero bi-blocco (esperimento 2) e di un polietilene di riferimento sintetizzato nelle stesse condizioni (esperimento 1) sono riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 – Condizioni sperimentali e risultati della sintesi del copolimero bi-blocco e di un polietilene di riferimento ($T_p = 80\text{ }^\circ\text{C}$).

Esperimento	Hf, μmol	AlMe ₃ , mmol	Solvente	Monomero	[C _n H _n], M	Resa, g	t, min	M _n , KDa	M _w /M _n	T _f , °C	ΔH , J g ⁻¹
1	2.5	0.55	DFB	etene	0.1	0.82	3	1.3	1.2	127	258
2	2.5	0.55	DFB	etene/ 1-ottene	0.1/ 0.26	2.41	3/ 1	3.4	1.4	113	57

4.4.3 - Caratterizzazione ^{13}C NMR dei polimeri

La caratterizzazione ^{13}C NMR di tutti i campioni di polimero 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 (35 mg/mL) a 120°C. Al fine di ottenere spettri quantitativi, sono state adottate le seguenti condizioni di acquisizione: finestra spettrale, 150 ppm; angolo di impulso, 80°; tempo di acquisizione, 2.7 s; tempo di rilassamento 2.5 s; numero di transienti, >10K. 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).

Tutti gli spettri sono stati simulati con il pacchetto software Shape2004 (autore, Prof. M. Vacatello) e l'analisi statistica della distribuzione delle stereosequenze è stata eseguita con il pacchetto software CONFSTAT (ver. 3.1 per WindowsTM; autore, Prof. M. Vacatello).

4.4.4 – Caratterizzazione GPC dei polimeri

Le distribuzioni delle masse molecolari di tutti i campioni di polimero sono state determinate mediante Gel Permeation Chromatography (GPC) a 135 °C su soluzioni di polimero in 1,2-diclorobenzene, utilizzando un sistema Waters Alliance GPCV 2000, provvisto di quattro colonne Styragel HT 6E a letto misto, calibrato su campioni di polistirene monodispersi.

Riferimenti bibliografici

- 1) Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236-2257 (e riferimenti ivi contenuti).
- 2) Busico, V.; Talarico, G.; Cipullo, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *226*, 1-16 (e riferimenti ivi contenuti).
- 3) (a) Harney, M. B.; Zhang, Y.; Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2400-2404. (b) Harney, M. B.; Zhang, Y.; Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6140-6144.
- 4) (a) Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* **1995**, *267*, 217-219. (b) Lin, S.; Waymouth, R. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 765-773.
- 5) Busico, V.; Cipullo, R.; Kretschmer, W. P.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 505-508.
- 6) Busico, V.; Van Axel Castelli, V.; Aprea, P.; Cipullo, R.; Segre, A.; Talarico, G.; Vacatello, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5451-5460.
- 7) Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. *Science* **2006**, *312*, 714-719 (e riferimenti ivi contenuti).
- 8) Boor, J., Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press: New York, 1979.
- 9) Kempe, R. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 2764-2773 (e riferimenti ivi contenuti).
- 10) (a) Frazier, K. A.; Boone, H. W.; Vosejпка, P. C.; Stevens, J. C. U.S. Patent 6,953,764. (b) 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.
- 11) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, N. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493 (e riferimenti ivi contenuti).
- 12) www.dow.com/infuse/news/2007/20070305d.htm.
- 13) Busico, V.; Cipullo, R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443-533.
- 14) Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Van Axel Castelli, V. *Isr. J. Chem.* **2002**, *42*, 295-299.
- 15) (a) Chien, J. C. W.; Iwamoto, Y.; Rausch, M. D.; Wedler, W.; Winter, H. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3447-3458. (b) Chien, J. C. W.; Iwamoto, Y.; Rausch, M. D. *J. Polym. Sci., Part A* **1999**, *37*, 2439.
- 16) Przybyla, C.; Fink, G. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 77-83.

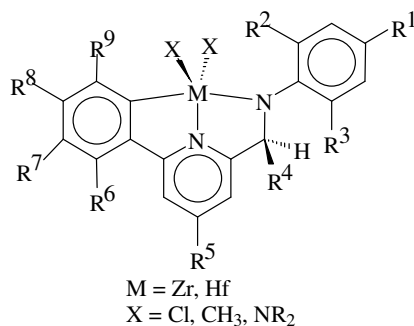
- 17) (a) Lieber, S.; Brintzinger, H.-H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192- 9199. (b) Bhriain, N. N.; Brintzinger, H.-H.; Ruchatz, D.; Fink, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2056-2063.
- 18) Mynott, R.; Fink, G.; Fenzl, W. *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *154*, 1-21.
- 19) Busico, V.; Cipullo, R.; Esposito, V. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 116-121.
- 20) Alfano, F.; Boone, H.W.; Busico, V.; Cipullo, R.; Stevens, J.C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7736-7738.
- 21) Boone, H.W.; Stevens, J.C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R. "Multi-block copolymer process using polar solvents" The Dow Chemical Company U.S. Patent Application May 2007.
- 22) Boone, H.W.; Stevens, J.C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R. "Tactic polymer polymerization process using chiral catalysts" The Dow Chemical Company U.S. Patent Application May 2007.
- 23) Hustad, P.D.; Kuhlman, R.L.; Arriola, D.J.; Carnahan, E.M.; Wenzel, T.T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7061-7064.

Capitolo 5

Considerazioni conclusive

In questo lavoro di tesi abbiamo approfondito lo studio di una nuova classe di catalizzatori di polimerizzazione di olefine, derivati da complessi piridil-ammidici di Hf(IV). Tali catalizzatori costituiscono un esempio paradigmatico delle enormi potenzialità di innovazione che la catalisi “post-metallocenica” ha portato in un comparto industriale considerato – a torto! – maturo.¹

Non è un caso che i catalizzatori in questione siano stati scoperti con un approccio metodologico di *High Throughput Screening* (Capitolo 1). La struttura dei precursori, che per comodità di lettura riportiamo nuovamente nello Schema 5.1, è del tutto non convenzionale, nel senso che la simmetria C_1 e la presenza di un *orto*-metallaciclo mal si conciliano con gli archetipi di precatalizzatori isotattico-selettivi che la catalisi metallocenica ci ha trasmesso (Capitolo 2). Le sorprendenti proprietà catalitiche che abbiamo illustrato nei Capitoli 3 e 4, ed il successo industriale che ne è derivato, costringono un osservatore imparziale ad ammettere che, nonostante il grande progresso nella comprensione meccanicistica delle reazioni di polimerizzazione del tipo Ziegler-Natta, l’approccio *trial-and error* mantiene ancora intatta la sua validità, sia perché quello razionale è limitato da persistenti sacche di ignoranza e dalla tendenza al preconetto, sia per effetto della straordinaria efficienza delle tecniche di sintesi e caratterizzazione parallela.



Schema 5.1

Se i catalizzatori metallocenici, inizialmente salutati come la soluzione a tutti i problemi, hanno largamente fallito,¹ il motivo è primariamente l'impossibilità di mettere a punto strategie sintetiche generali dei complessi precursori, che si traduce in costi di ricerca e produzione proibitivamente elevati. Oggi sarebbe impensabile imbarcarsi in un progetto di esplorazione di nuovi catalizzatori organometallici (di polimerizzazione e non) senza averne preventivamente verificato la facile amplificabilità strutturale.

Ciò premesso, una piena comprensione meccanicistica è comunque – a nostro avviso – l'obiettivo primario della ricerca in questo come in tutti gli altri ambiti. Se la scoperta casuale continuerà probabilmente ad essere un insostituibile motore di innovazione, l'avanzamento tecnologico conseguente all'individuazione di relazioni struttura/proprietà è ormai divenuto un secondo ampio canale di progresso. Questa tesi ha cercato di darne una dimostrazione, sia pure in un ambito limitato.

Il Capitolo 3 è la storia di alcuni anni di sforzi per rintracciare gli elementi di razionalità in un campo (quella appunto della nuova catalisi piridil-ammidica) inizialmente monopolizzato dall'empirismo. Se ancora non possiamo affermare di aver dimostrato conclusivamente la natura delle specie attive, abbiamo tuttavia raccolto elementi sufficienti a definire un quadro logicamente coerente. Per giungere a tale risultato, è stato necessario integrare strutturalmente l'indagine sperimentale con quella computazionale, ed attivare collaborazioni fra gruppi di ricerca con competenze differenti e complementari (il nostro, quello della Dow Chemical a Freeport (Texas), quello del Prof. Alceo Macchioni presso l'Università di Perugia).

Il Capitolo 4, a sua volta, è la dimostrazione della plausibilità di un sogno. L'idea che sia possibile sintetizzare macromolecole poliolefiniche a blocchi e/o a stereoblocchi facendole accrescere in sequenza su centri catalitici di struttura e selettività differenti è nata infatti con la catalisi Ziegler-Natta, ed è già presente nei primi lavori di Natta e collaboratori sulla presenza di frazioni a stereoblocchi nel polipropilene prodotti con catalizzatori eterogenei di prima generazione a base di $TiCl_3$ "violetto" (v. ancora Capitolo 2). Questo sogno, frutto dell'intuizione di scienziati brillanti ma limitati dalla tecnologia dell'epoca, è rimasto tale sino ad oggi, quando i nuovi strumenti sintetici ed analitici ne hanno permesso l'individuazione dei pre-requisiti ed il loro conseguimento.

Non esiste un'area della chimica come la polimerizzazione catalitica di olefine, in cui un controllo molecolare raffinato si coniuga ad una scala di produzione gigantesca. I

¹ Busico, V. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 26–29.

copolimeri a blocchi di cui si tratta nel Capitolo 4 sono solo l'ultimo in ordine di tempo di una sequenza di *break-through* lunga ormai mezzo secolo e che non accenna ad esaurirsi. Di fatto, le poliolefine continuano ad espandere la loro quota di mercato, cannibalizzando progressivamente altre materie plastiche ed elastomeri di largo consumo ed attaccando ormai i tecnopolimeri.¹ Una minore diversificazione del mercato è da recepire favorevolmente anche nell'ottica della sostenibilità, dal momento che essa si tradurrà in un riciclo più facile ed economico. Anche nel lungo termine, quando le riserve di greggio cominceranno realmente ad esaurirsi, monomeri olefinici a basso costo saranno comunque largamente disponibili, ad esempio da catalisi Fischer-Tropsch. E' per questo motivo che, a nostro avviso, la ricerca di nuovi catalizzatori post-metallocenici mantiene una solida giustificazione economica e sociale; questa tesi ha voluto essere un altro piccolo passo di una piacevole e stimolante passeggiata.