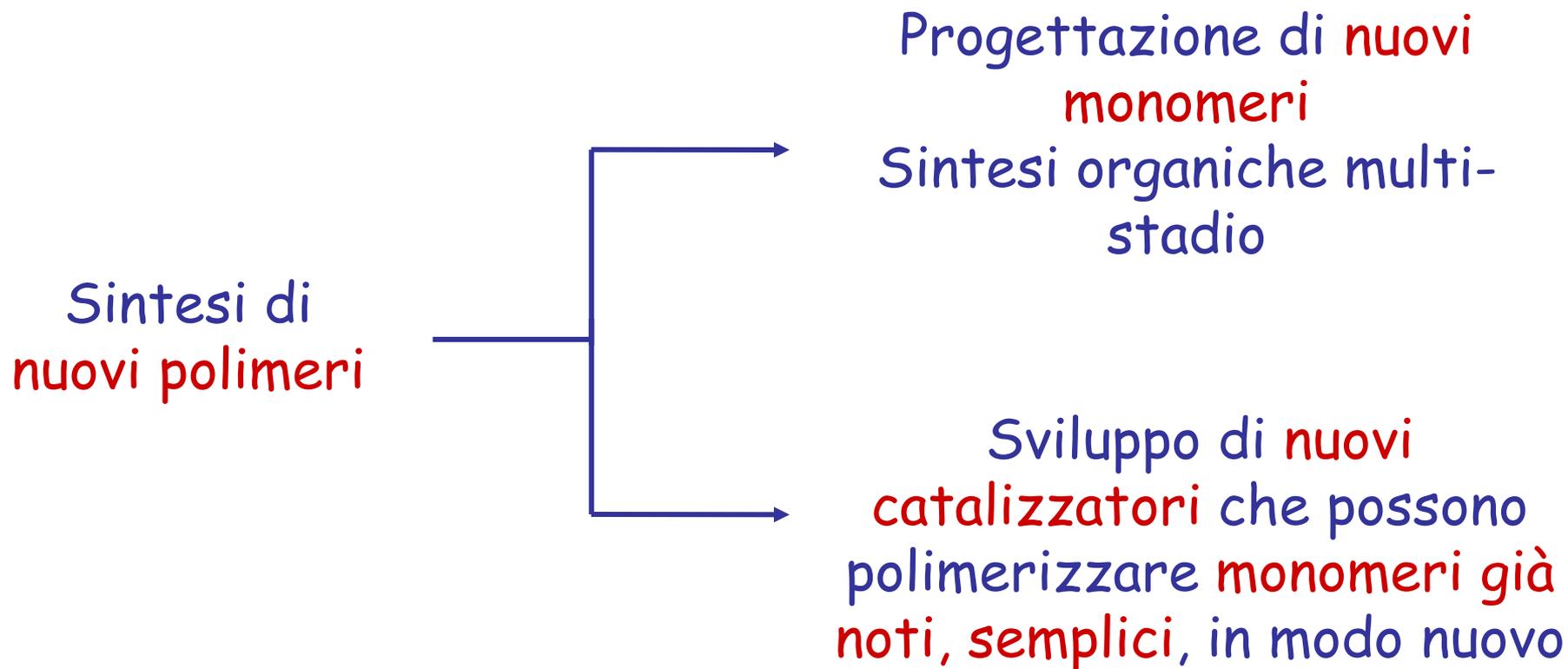


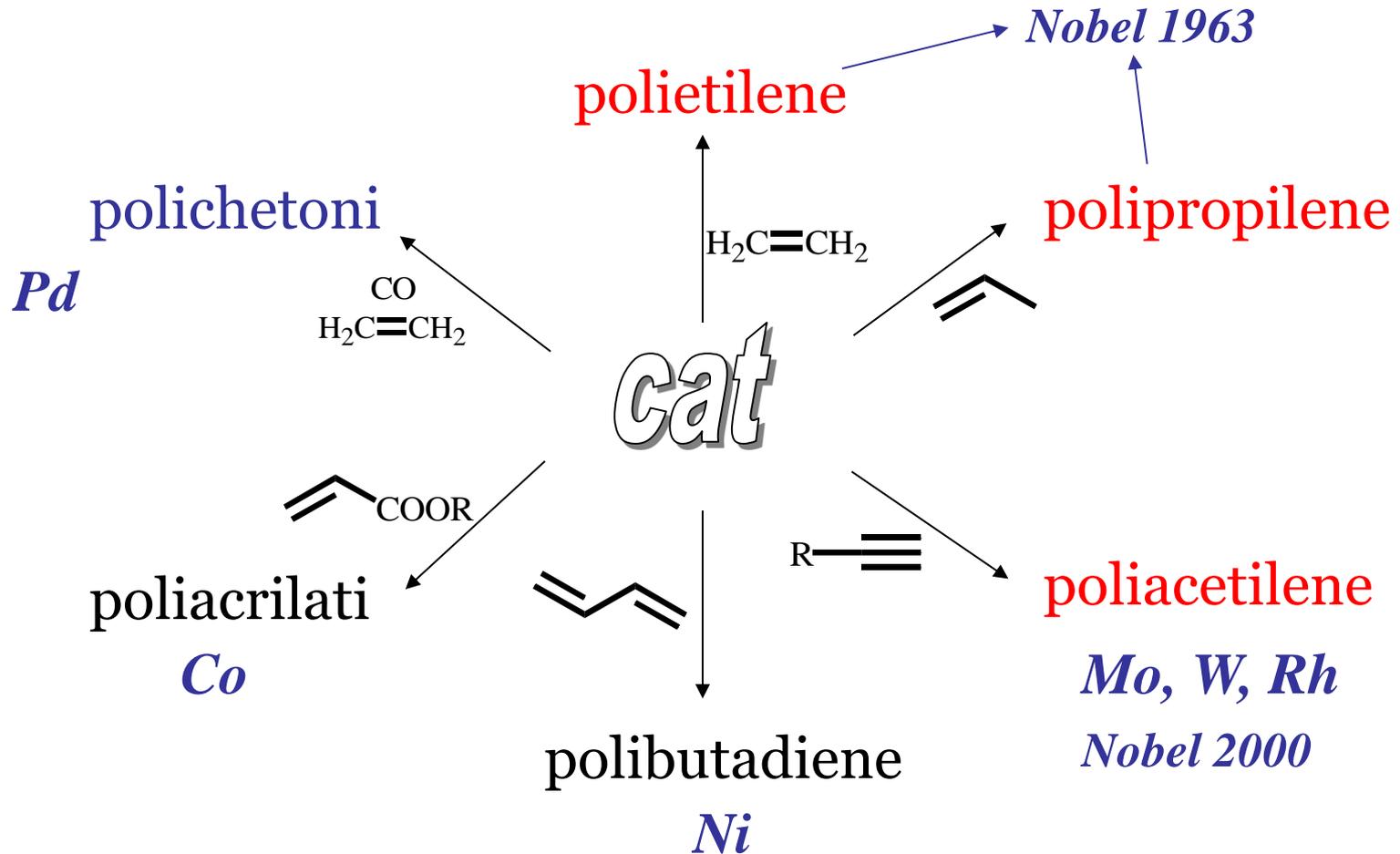
Catalisi di Polimerizzazione¹



Polimerizzazione di precisione

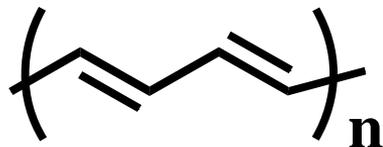
¹G. Chen, X. S. Ma, Z. Guan *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6697.

Catalisi di polimerizzazione¹



¹S. Kobayashi, *Catalysis in Precision Polymerisation* **1997**, Ed. Wiley.

Polyacetylene and substituted polyacetylene



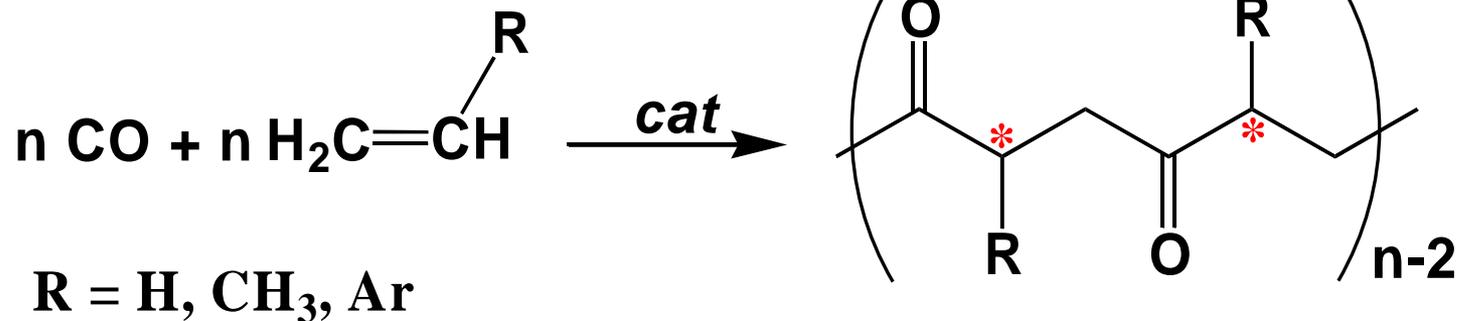
The polymers are featured by **conjugated** C-C double bonds. Thus, they show peculiar properties not found in polyolefins. The most important is the conductivity of electricity.

Polyacetylene is a **black solid, unstable** in air. It behaves like a **semiconductor**, but when properly **doped** with AsF_5 or I_2 it shows the **conductivity** like a metal.

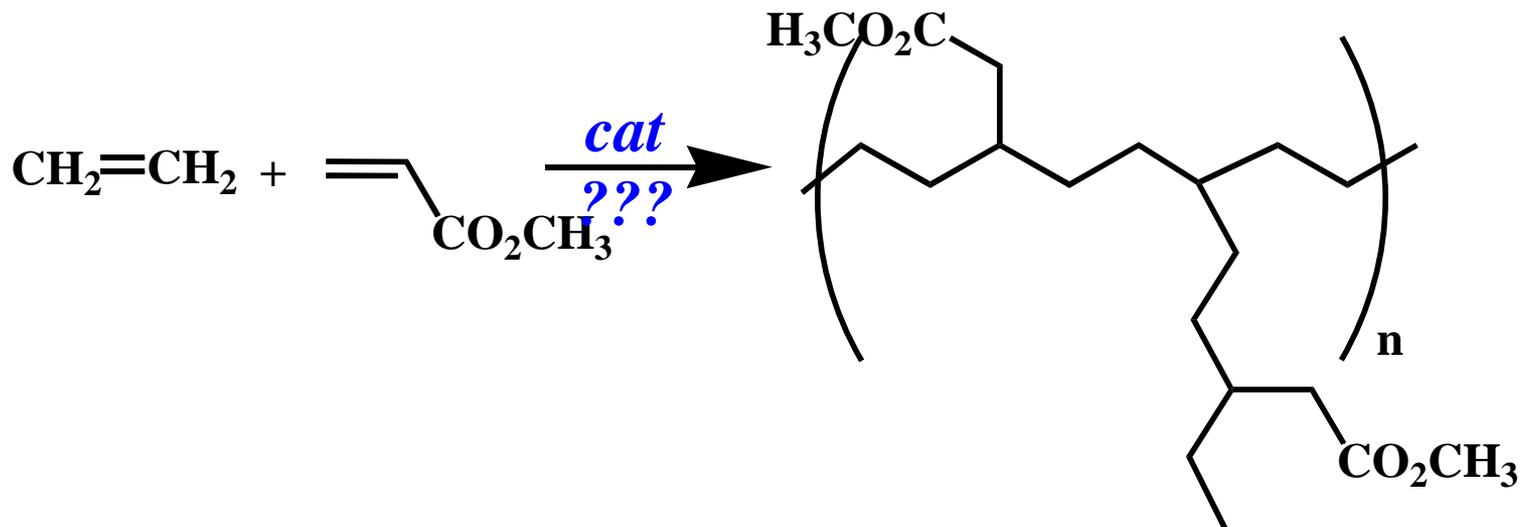
Substituted polyacetylenes have different **colors** depending on the number and the nature of the substituents; they are **soluble** in common organic solvents, they **stable** in air for long time and they **insulators**.

Sintesi di copolimeri

Copolimeri CO/olefina



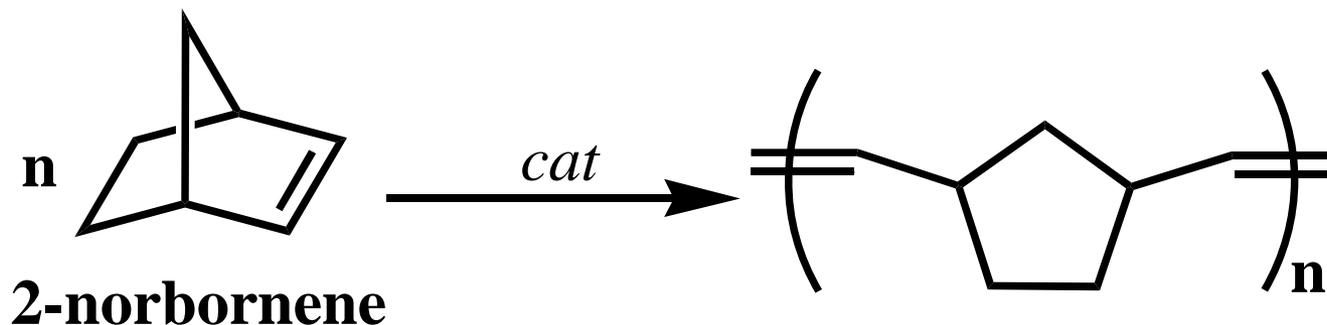
Copolimeri etilene/monomeri polari



Ring-opening metathesis polymerization

ROMP

A true success story



Polymerization with retaining of the functional groups.

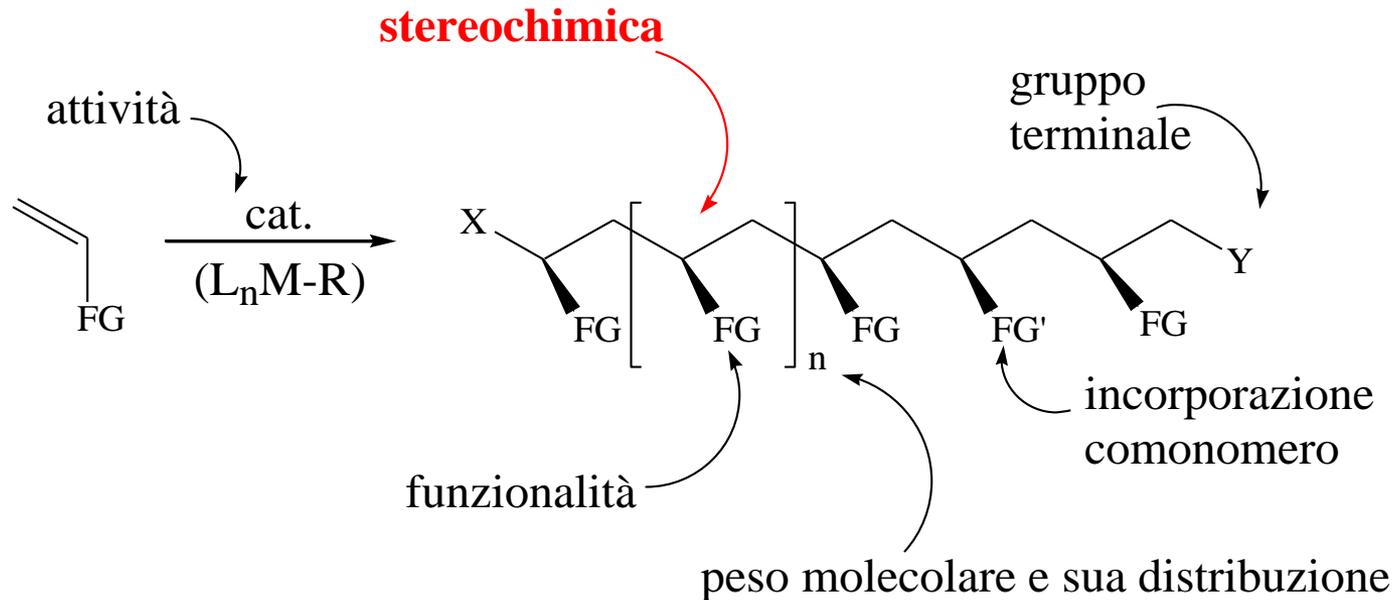
Metodi di polimerizzazione¹

Radicalica

Anionica

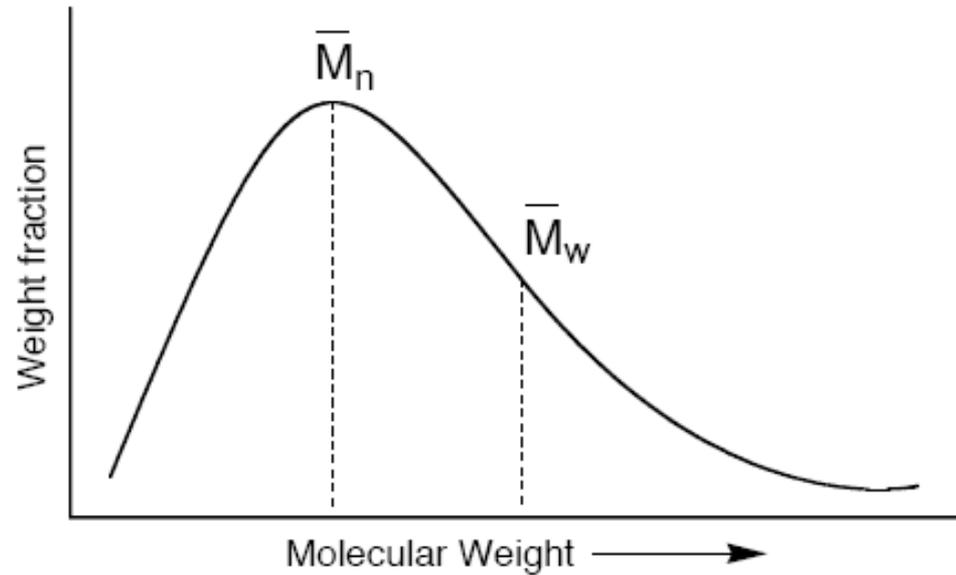
Cationica

Coordinativa



¹G. W. Coates et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236.

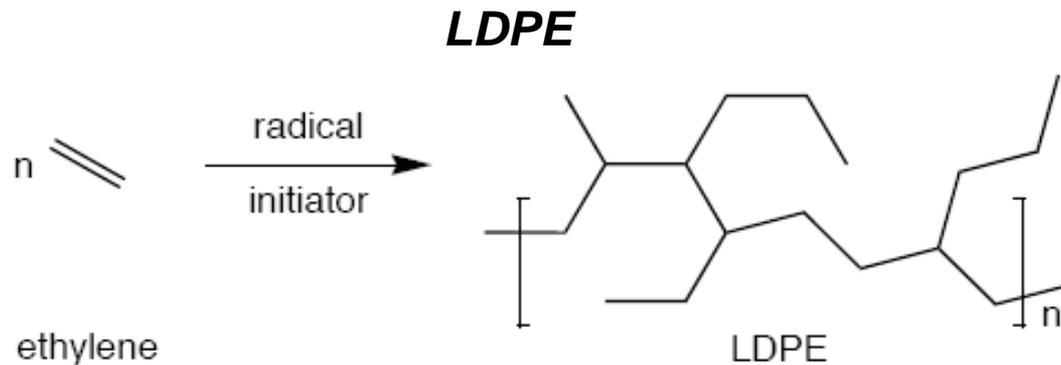
Molecular weight distribution



- In a polydisperse polymer, $M_w \geq M_n$
- The polydispersity and breadth of plot, has bearing on the mechanism of polymerization and the properties of the resulting polymer

Kind of polyolefins

	LLDPE	LDPE	HDPE	UHMWPE	iPP
Density (g cm^{-3})	0.90-0.94	0.91-0.94	0.94	0.930-0.935	0.88-0.92
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	100-125	98-115	125-132	130-136	160-166
Cristallinity (%)	22-55	30-54	55-77	39-75	30-60

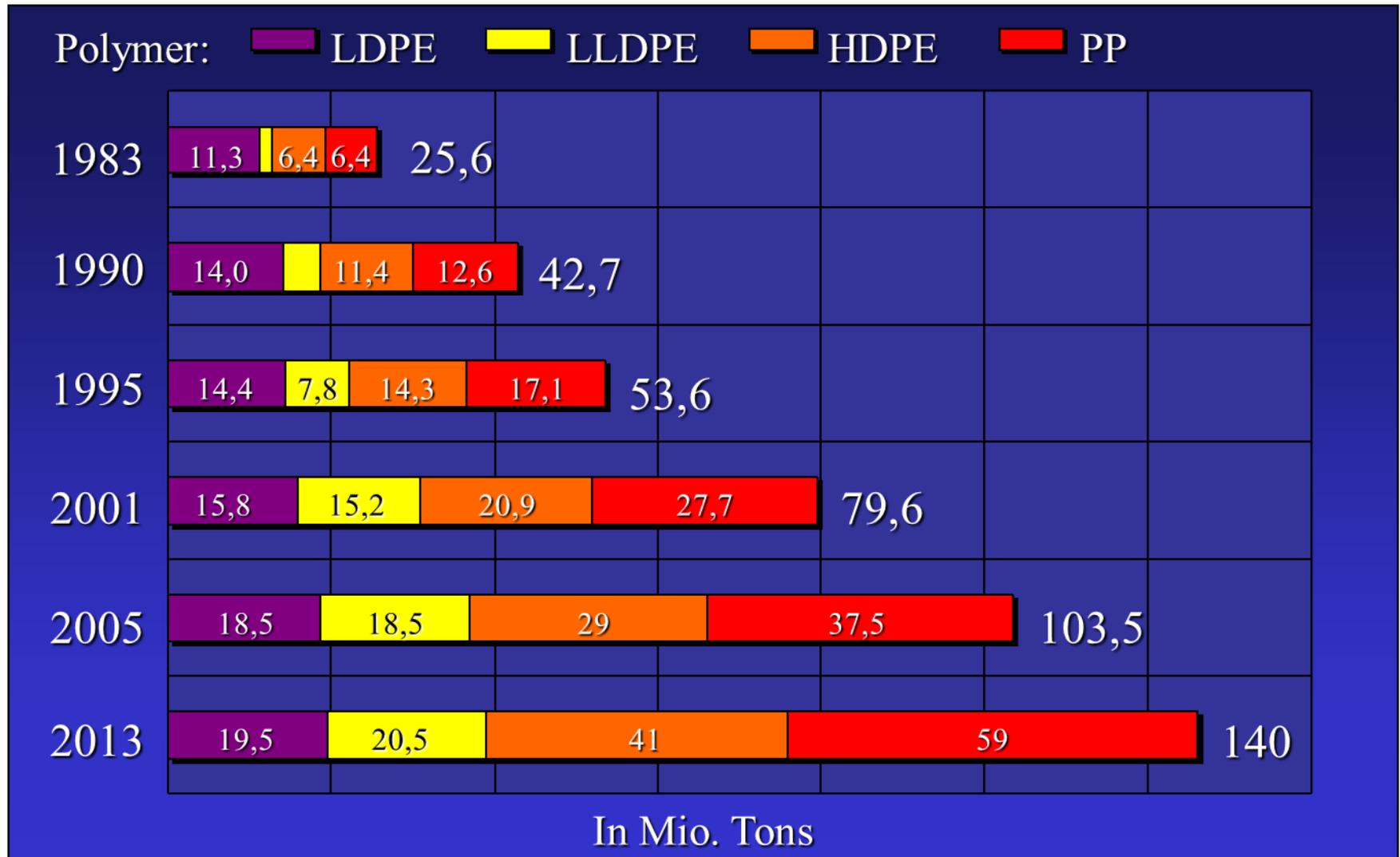


- LDPE: Low density polyethylene
- Highly branched material
- Properties and usage:
 - Stretchable before tearing
 - Used for flexible plastic bags
 - Recycled material: trash bags, grocery sacks



LDPE

Produzione mondiale di poliolefine¹ (10⁶ ton)



¹W. Kaminsky, *comunicazione personale*.

Polimerizzazione Coordinativa: tre date importanti.

1953. Prima sintesi del **POLIETILENE** per via catalitica con catalizzatori attivi in condizioni blande. **Ziegler**.
1954. Prima sintesi del **POLIPROPILENE STEREOREGOLARE**. Viene definito il principio di POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA. **Natta**.

***1963. Premio Nobel per la Chimica
a Ziegler e Natta***

Sintesi di poliolefine

Catalizzatori di
Ziegler Natta

1950

Catalizzatori
eterogenei

Catalizzatori a
base di **Ti o V**

Catalizzatori
metallocenici

1980

Catalizzatori
omogenei

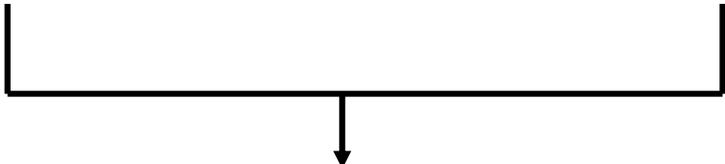
Catalizzatori a
base di **Ti o Zr**

Catalizzatori di
Brookhart

1995

Catalizzatori
omogenei

Catalizzatori a
base di **Fe o Co
o Ni o Pd**



***early transition
metals***

***late transition
metals***

Il sistema catalitico di Ziegler – Natta¹

Catalizzatori eterogenei:

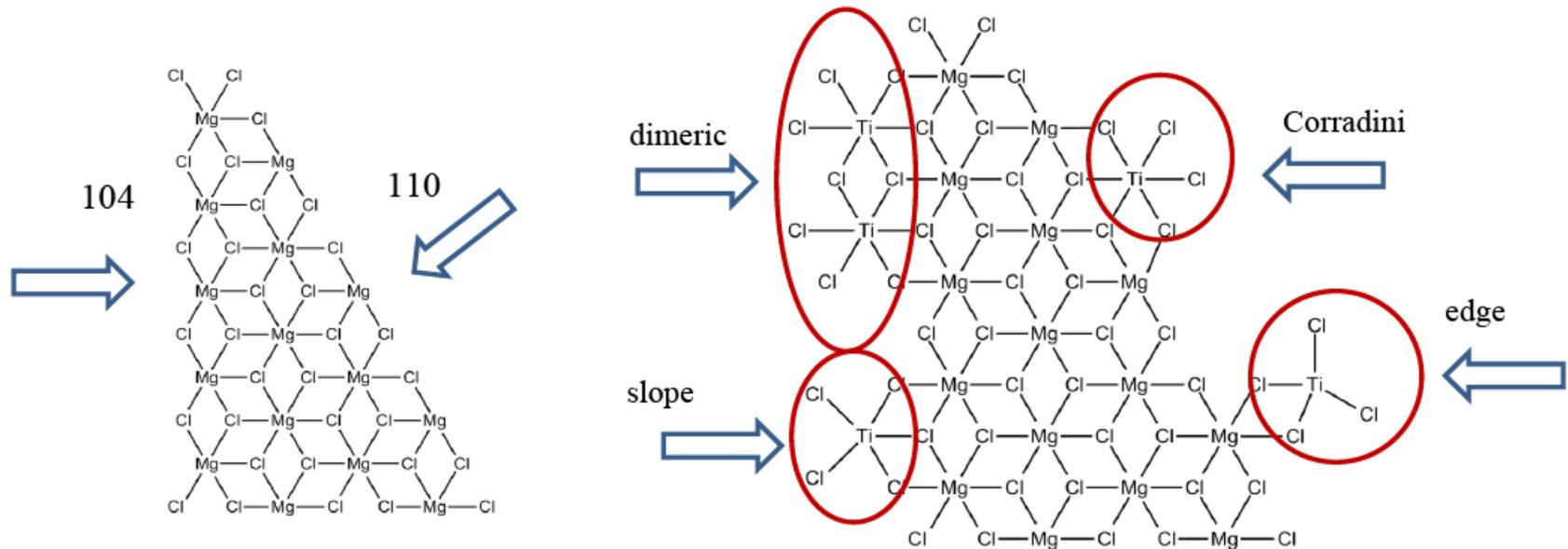


R = Et, *i*-But

P_{etilene} ≈ 1 atm;

T ≤ 0°C

Processo molto esotermico:
93.6 kJ/mol.



¹T. Masuda, *Catalysis in Precision Polymerisation* 1997, Ed. Wiley, pg. 18.

Il sistema catalitico di Ziegler – Natta¹

Catalizzatori eterogenei:



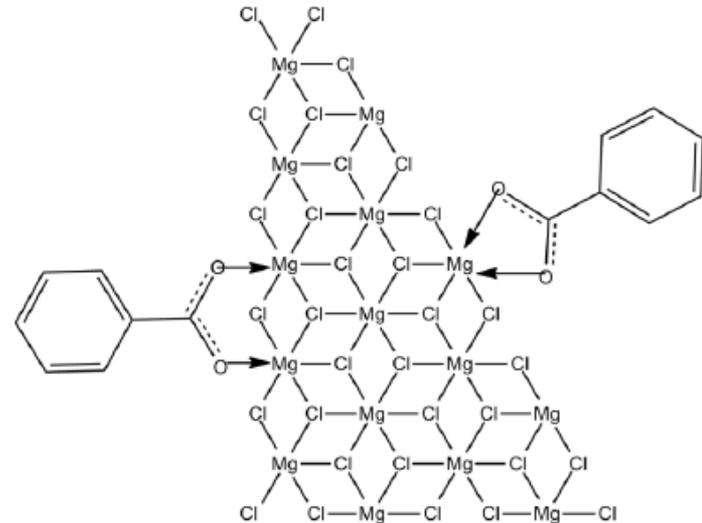
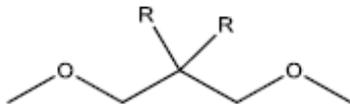
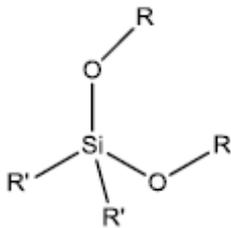
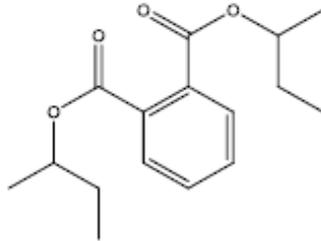
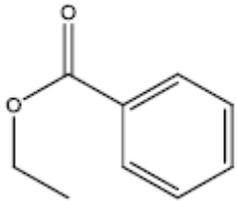
R = Et, *i*-But

P_{etilene} ≈ 1 atm;

T ≤ 0°C

Processo molto esotermico:
93.6 kJ/mol.

I donors



¹T. Masuda, *Catalysis in Precision Polymerisation* 1997, Ed. Wiley, pg. 18.

Meccanismo di polimerizzazione

Stadio di iniziazione

k_i

- ❖ formazione della specie attiva;
- ❖ reazione con le prime unità monomeriche;

Stadio di propagazione

k_p

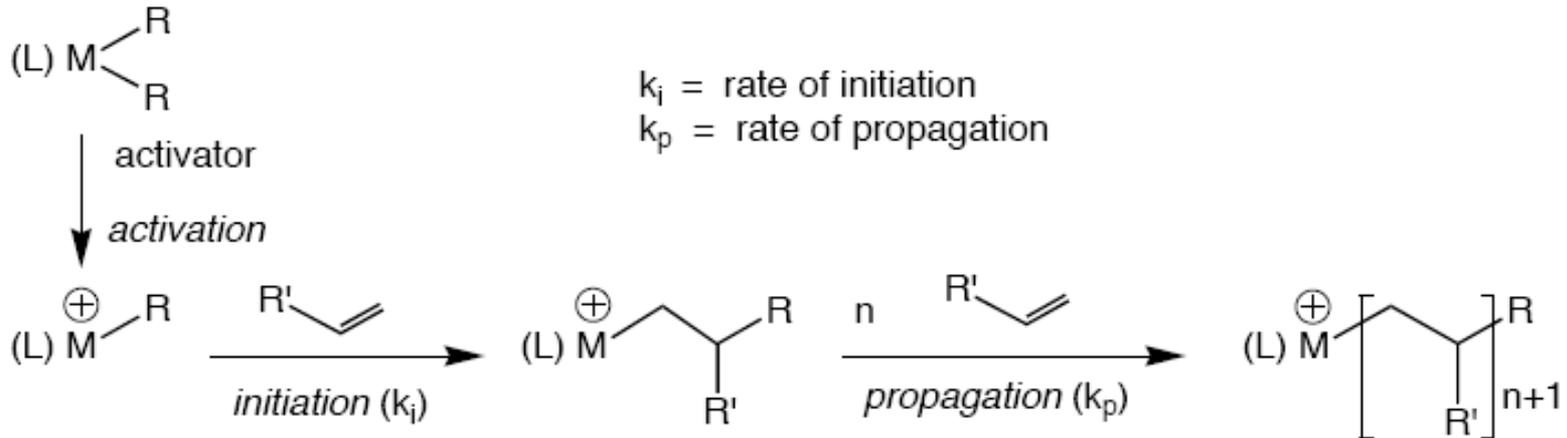
- ❖ crescita della catena polimerica sul centro metallico;

Stadio di terminazione

k_t

- ❖ interruzione della crescita della catena polimerica;
- ❖ riformazione della specie attiva.

Living polymerization: A special case



- Initiator and intermediates are stable under reaction conditions
- There is no chain termination
- $k_i \geq k_p$,

This means that the rate of initiation is greater than rate of propagation and that all the metal centers are initiated before propagation takes place

- Polymers with narrow molecular weight distributions are obtained

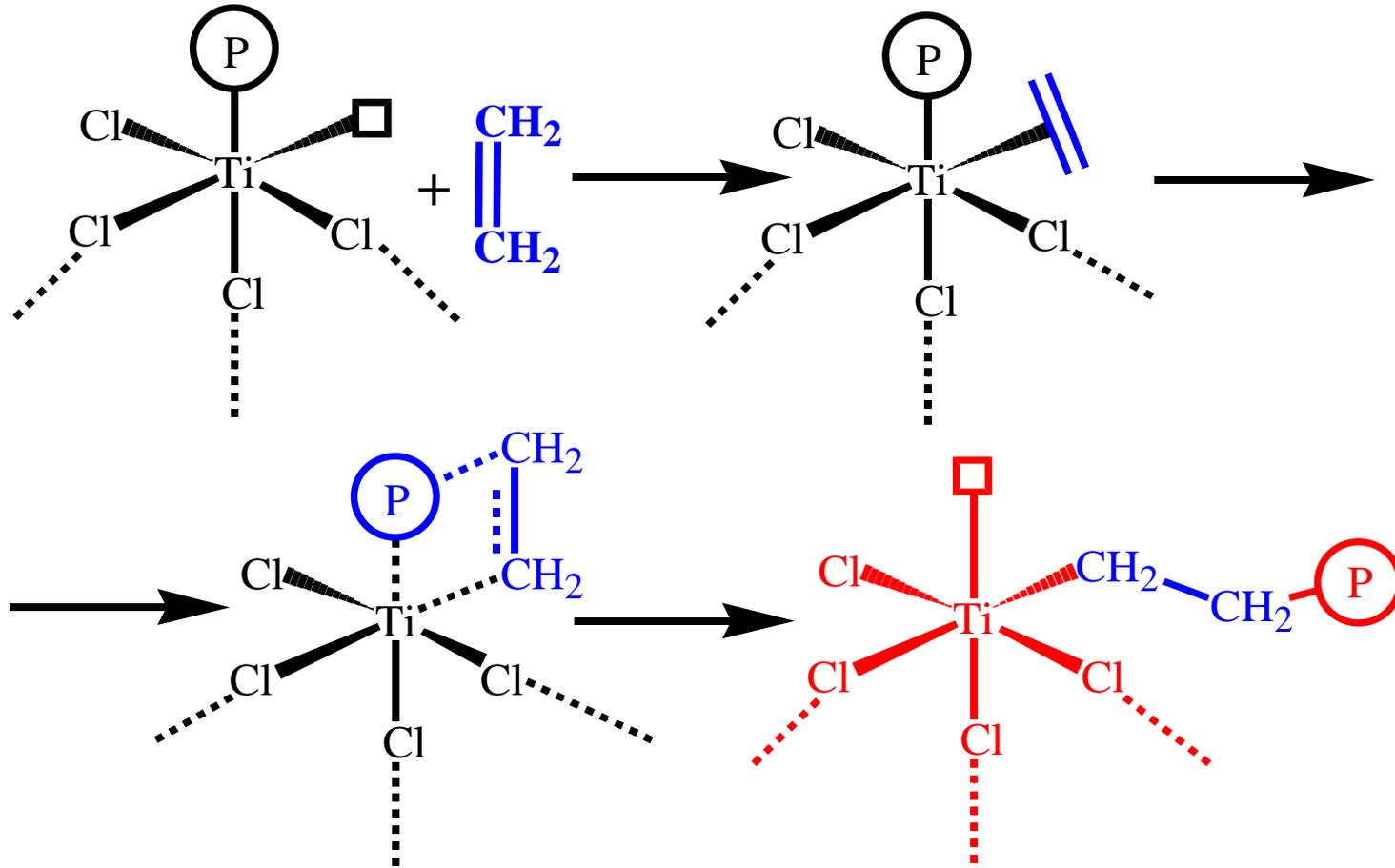
Meccanismo di polimerizzazione

Stadio di iniziazione



Meccanismo di polimerizzazione: (Cossee-Arlman)

Stadio di propagazione

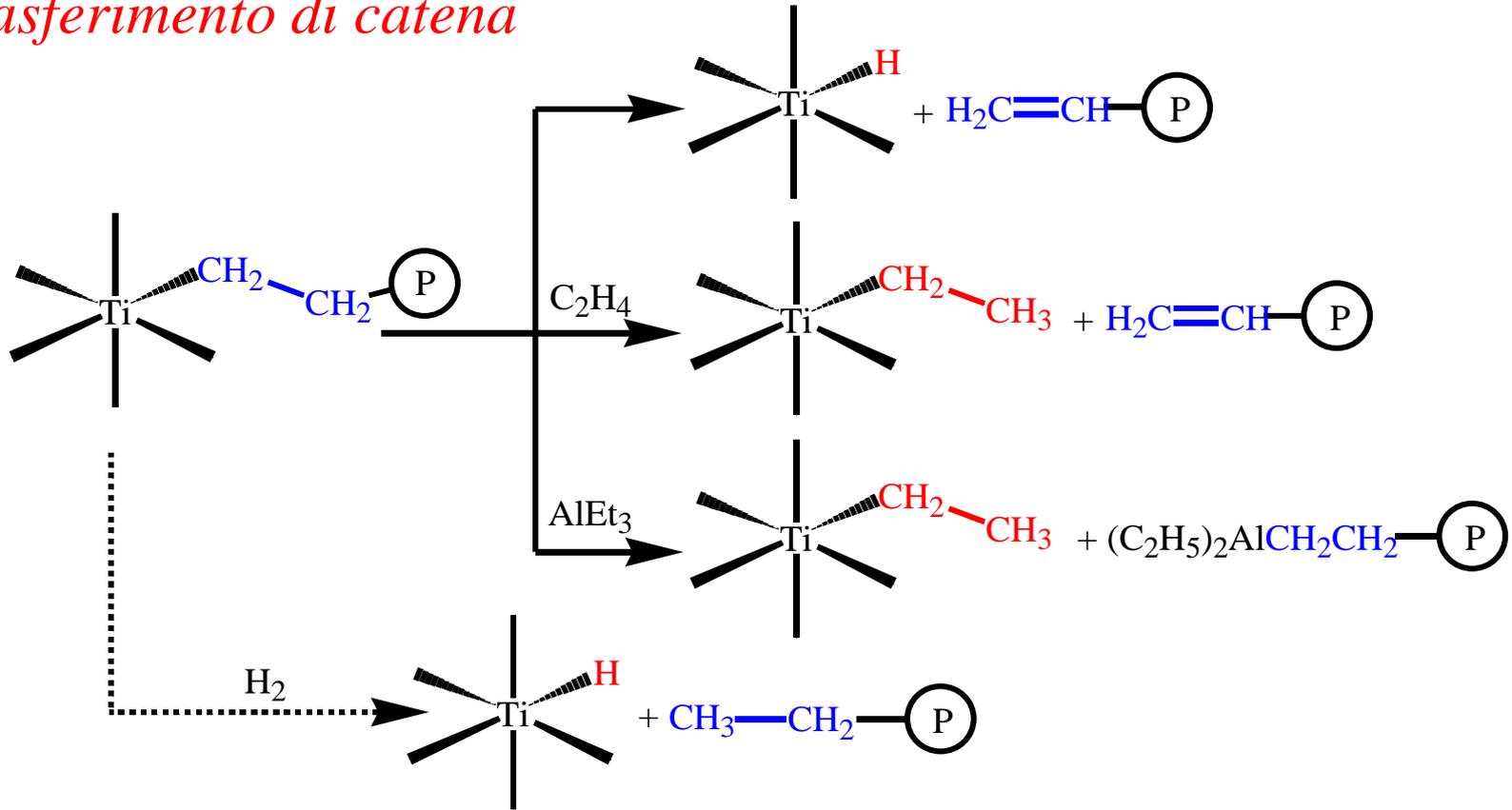


(P) = catena polimerica in crescita

$$v = k_p [C^*][M]$$

Meccanismo di polimerizzazione

*Stadio di terminazione:
trasferimento di catena*

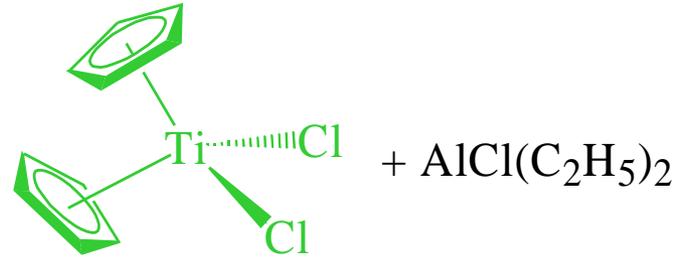


Limiti dei catalizzatori Ziegler Natta

- ❖ bassa percentuale di siti attivi: **1 – 20 % di Ti**;
- ❖ **5 – 50 ppm di Cl₂** derivante dal supporto MgCl₂ rimangono nel polimero, con relativi fenomeni di corrosione nella lavorazione del polimero stesso;
- ❖ solo **alcuni alcheni terminali** vengono copolimerizzati con l'etilene, ma in modo **non random**;
- ❖ nel polimero rimane il **3 – 4 % di oligomeri**, che a lungo andare vengono rilasciati;
- ❖ difficoltà di **controllare la microstruttura** delle macromolecole.

Catalizzatore **SOLUBILE**

1957



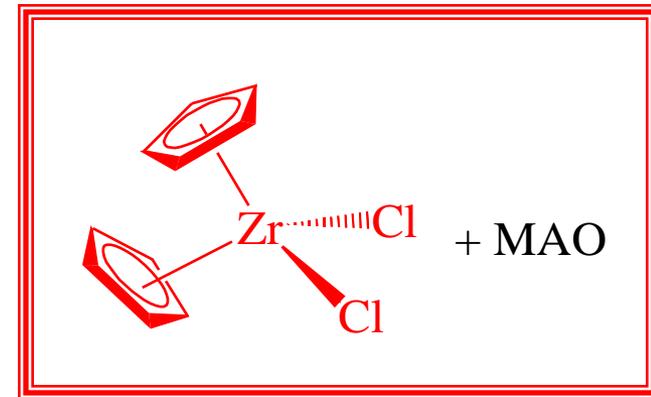
The “**Metallocene Revolution**”

1980

Catalizzatori **SOLUBILI**

Kaminsky e Sinn

STRUTTURA del catalizzatore



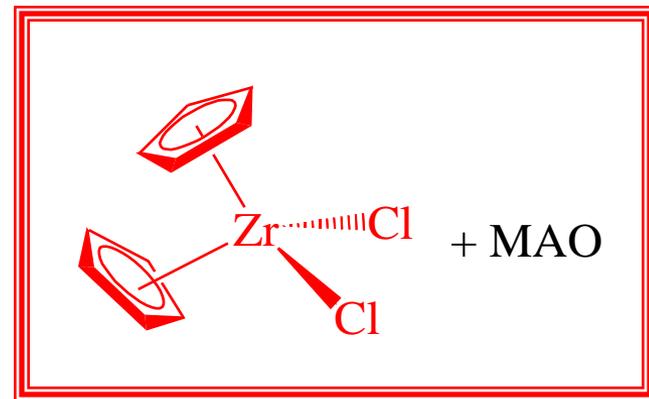
MECCANISMO della polimerizzazione

STRUTTURA e PROPRIETA' del polimero

The “Metallocene Revolution”¹

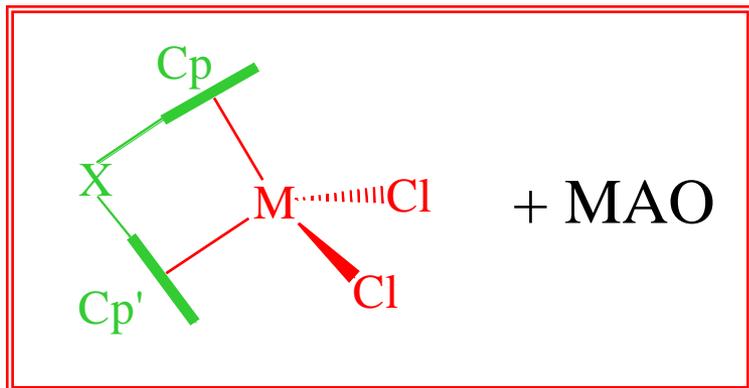
Caratteristiche:

- ❖ **catalizzatori omogenei**: 100 volte più attivi dei convenzionali Ziegler-Natta (300 t PE/g Zr h);
- ❖ promuovono la **polimerizzazione stereospecifica** di α -olefine prochirali;
- ❖ producono poliolefine con una stretta distribuzione dei pesi molecolari: **Single Site Catalysts**;
- ❖ si possono ottenere poliolefine con **ramificazioni** di diversa lunghezza regolarmente distribuite lungo la catena polimerica;
- ❖ possono venire **eterogeneizzati**.



¹H. G. Halt et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.

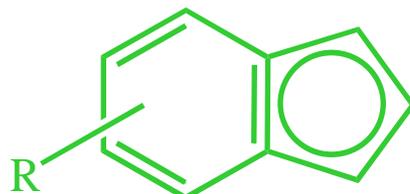
La Versatilità dei Catalizzatori metallocenici



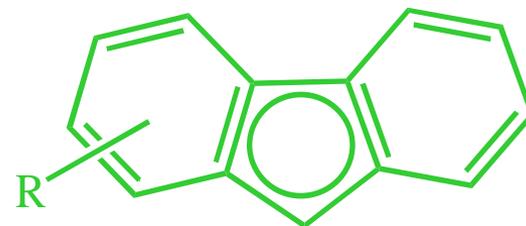
$M = Ti, Zr, Hf$

$Cp = Cp'$ o $Cp \neq Cp'$

Cp e $Cp' =$



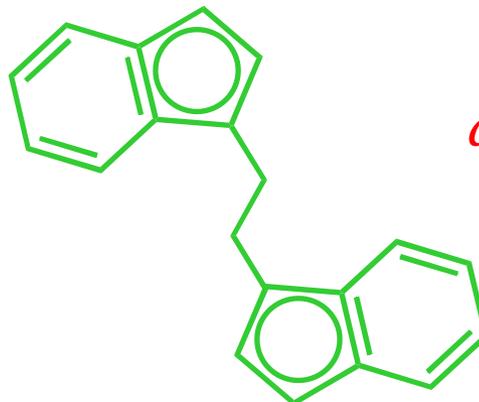
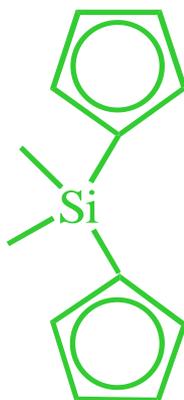
indenile



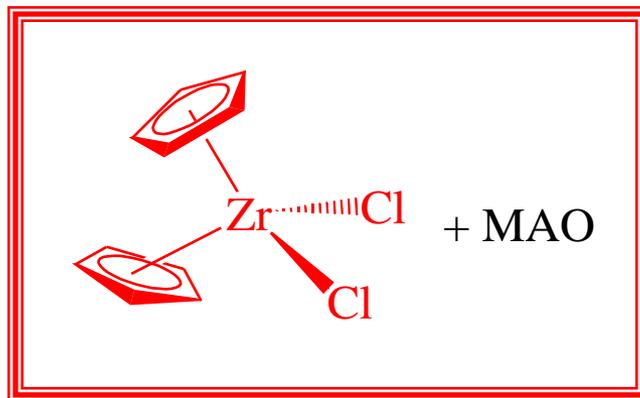
fluorenile

$Cp-X-Cp' =$

$X = CH_2CH_2, R_2Si,$
 R_2C



ansa-metalloceni



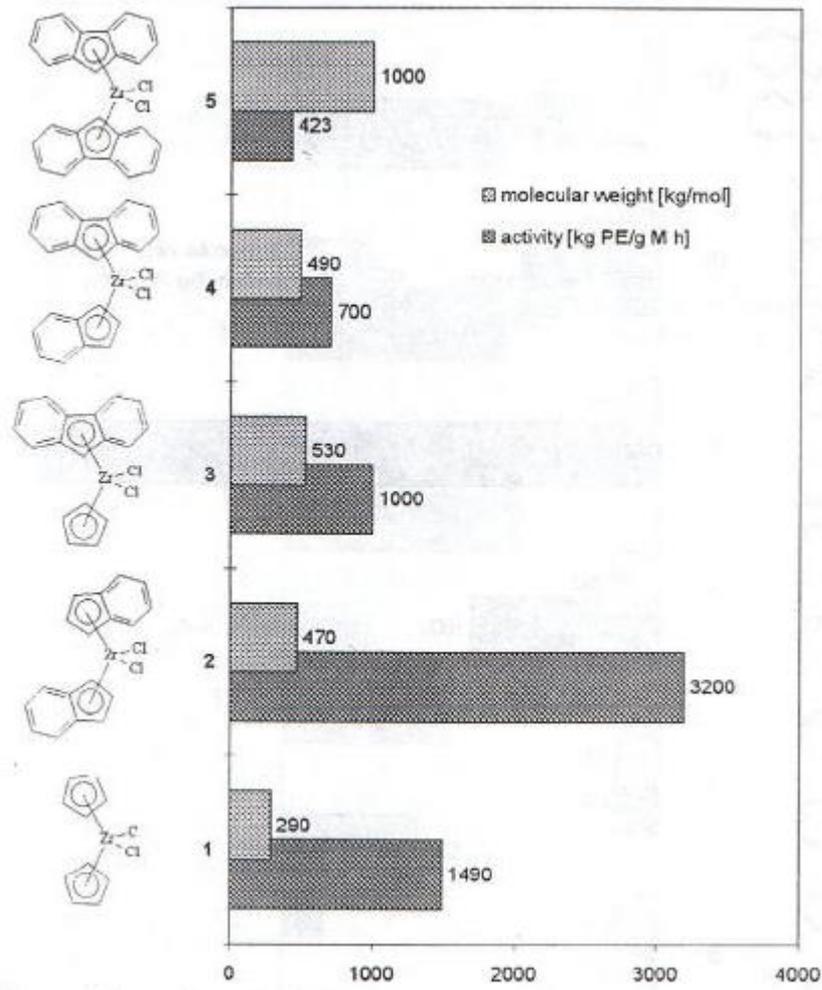
Condizioni di reazione: $T = 90^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{etilene}} = 8 \text{ bar}$,
[Al]/[Zr] = 10 000,
solvente = toluene

Produttività: $5 \cdot 10^6 \text{ g PE/g Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$
 $M_n = 122\,000$

T. Masuda, *Catalysis in Precision Polymerisation* **1997**, Ed. Wiley, pg. 18.

Polimerizzazione dell'etilene

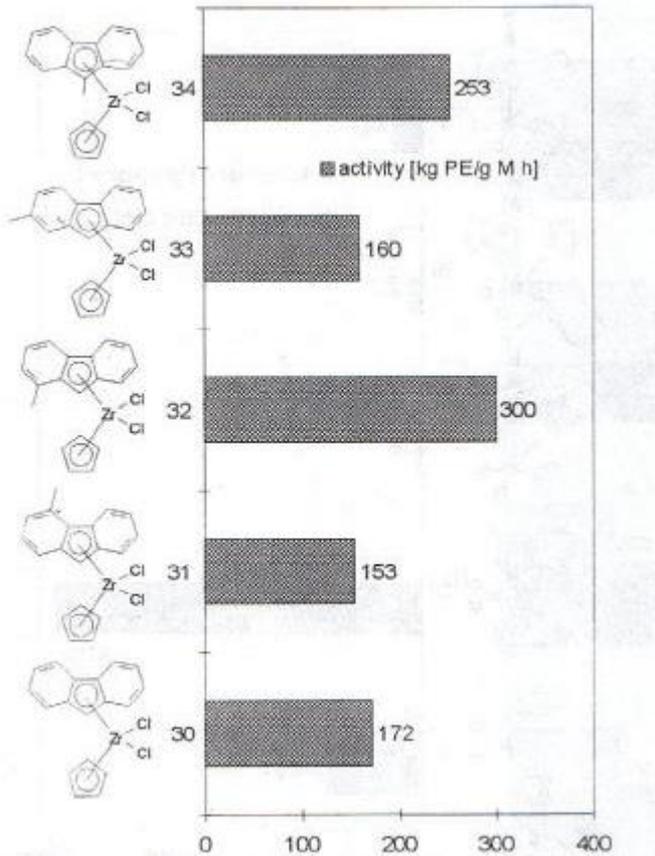
Effetto dell'**anello aromatico**



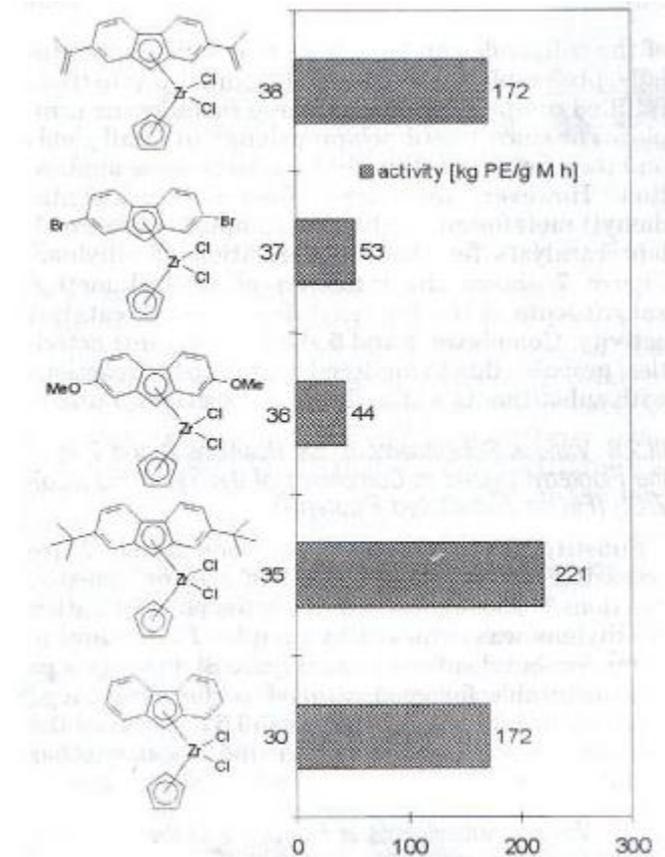
Condizioni di reazione: $T = 60^{\circ}\text{C}$; solvente: *n*-pentano; $P_{\text{etilene}} = 10.0 \text{ bar}$;
Cat. Prec. **1, 2, 4** $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$; Cat. Prec. **3, 5** $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 2500$.

Polimerizzazione dell'etilene

Effetto della **posizione**



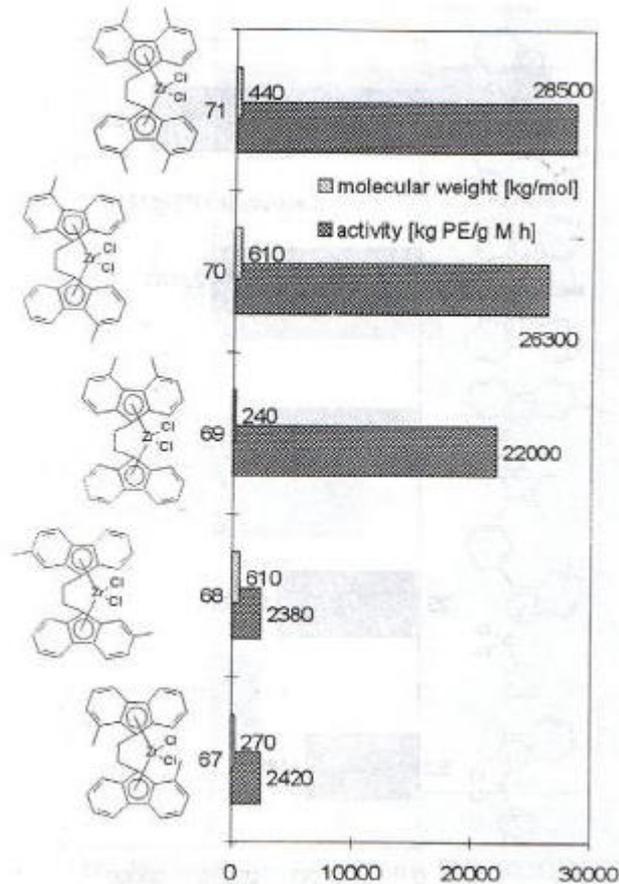
Effetto del **sostituente**



Condizioni di reazione: $T = 10^{\circ}\text{C}$; solvente: *n*-pentano; $P_{\text{etilene}} = 10.0 \text{ bar}$; $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$.

Polimerizzazione dell'etilene

Effetto della **posizione** del sostituito sugli *ansa-metalloceni*

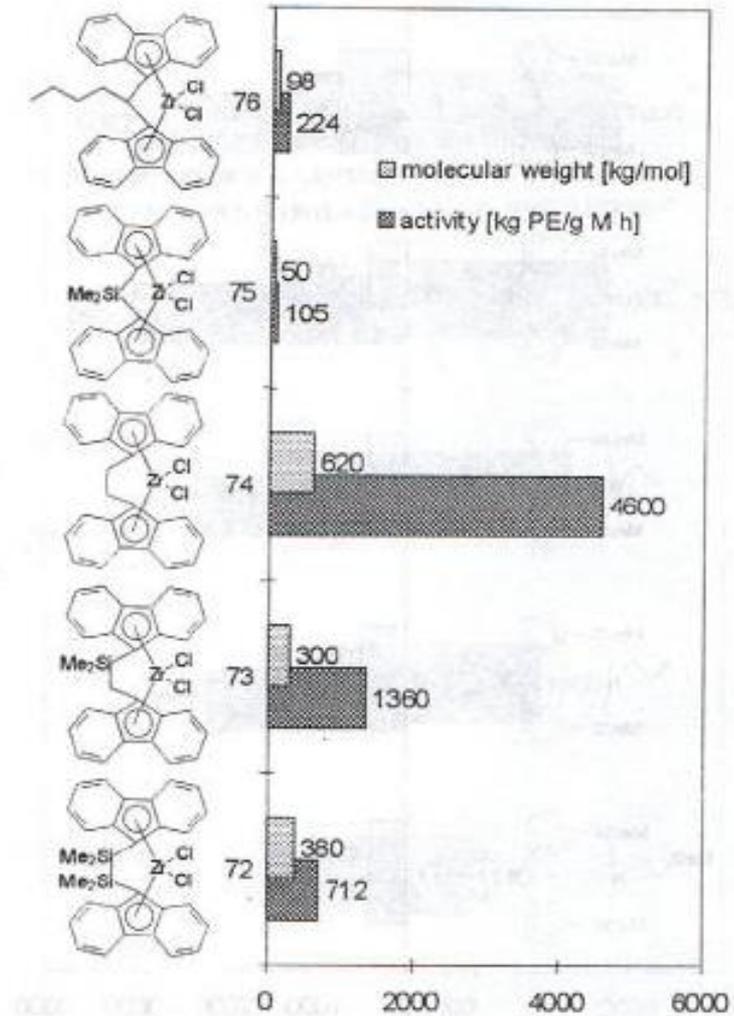
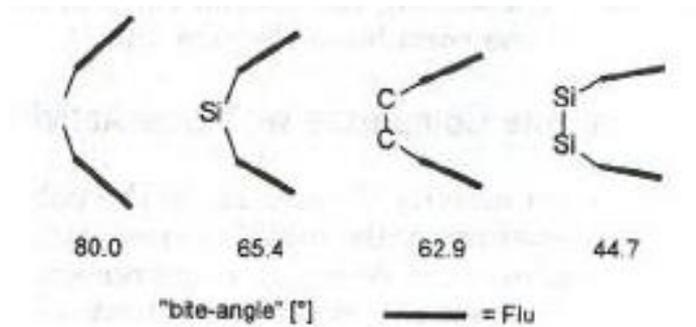


Condizioni di reazione: $T = 60^{\circ}\text{C}$; solvente: *n*-pentano; $P_{\text{etilene}} = 10.0 \text{ bar}$;

$[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 20000$.

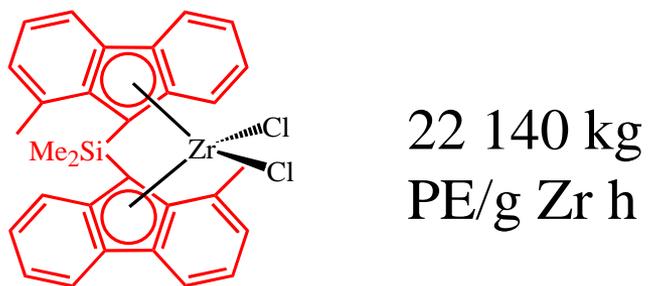
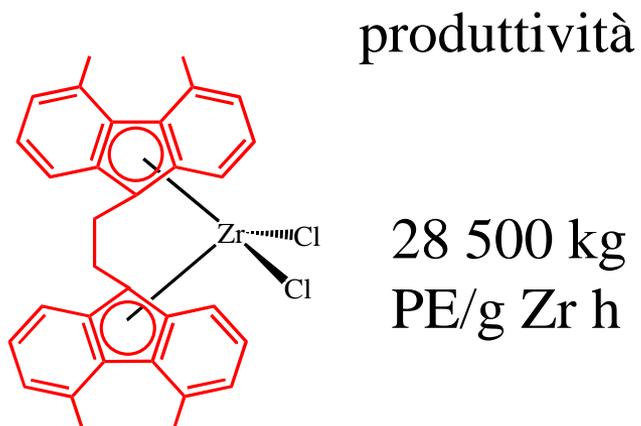
Polimerizzazione dell'etilene

Effetto del **bite angle**

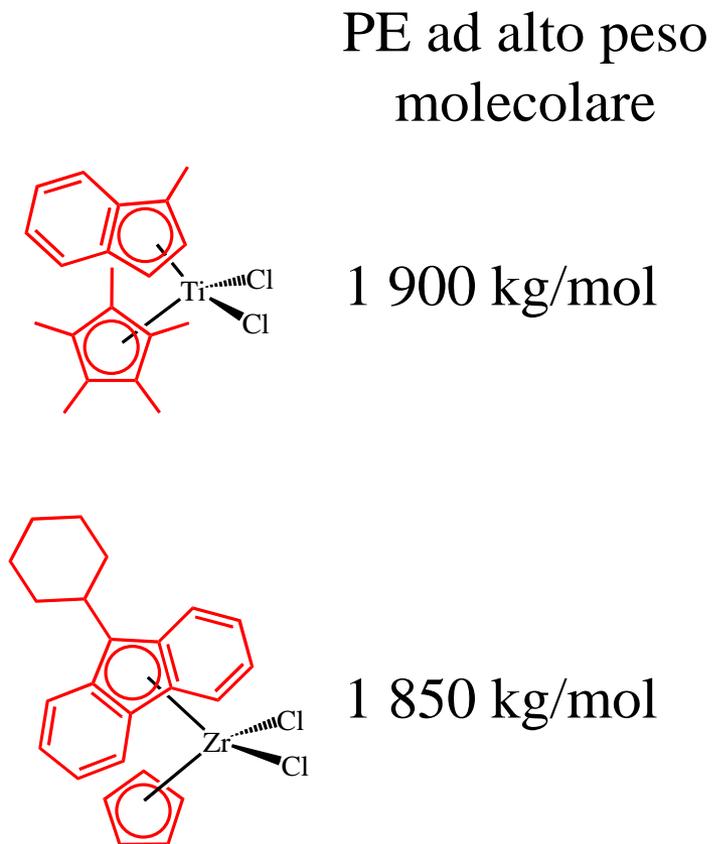


Condizioni di reazione: $T = 60^{\circ}\text{C}$; solvente: *n*-pentano; $P_{\text{etilene}} = 10.0 \text{ bar}$; $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 20000$.

The “TOP FOUR” Catalysts¹

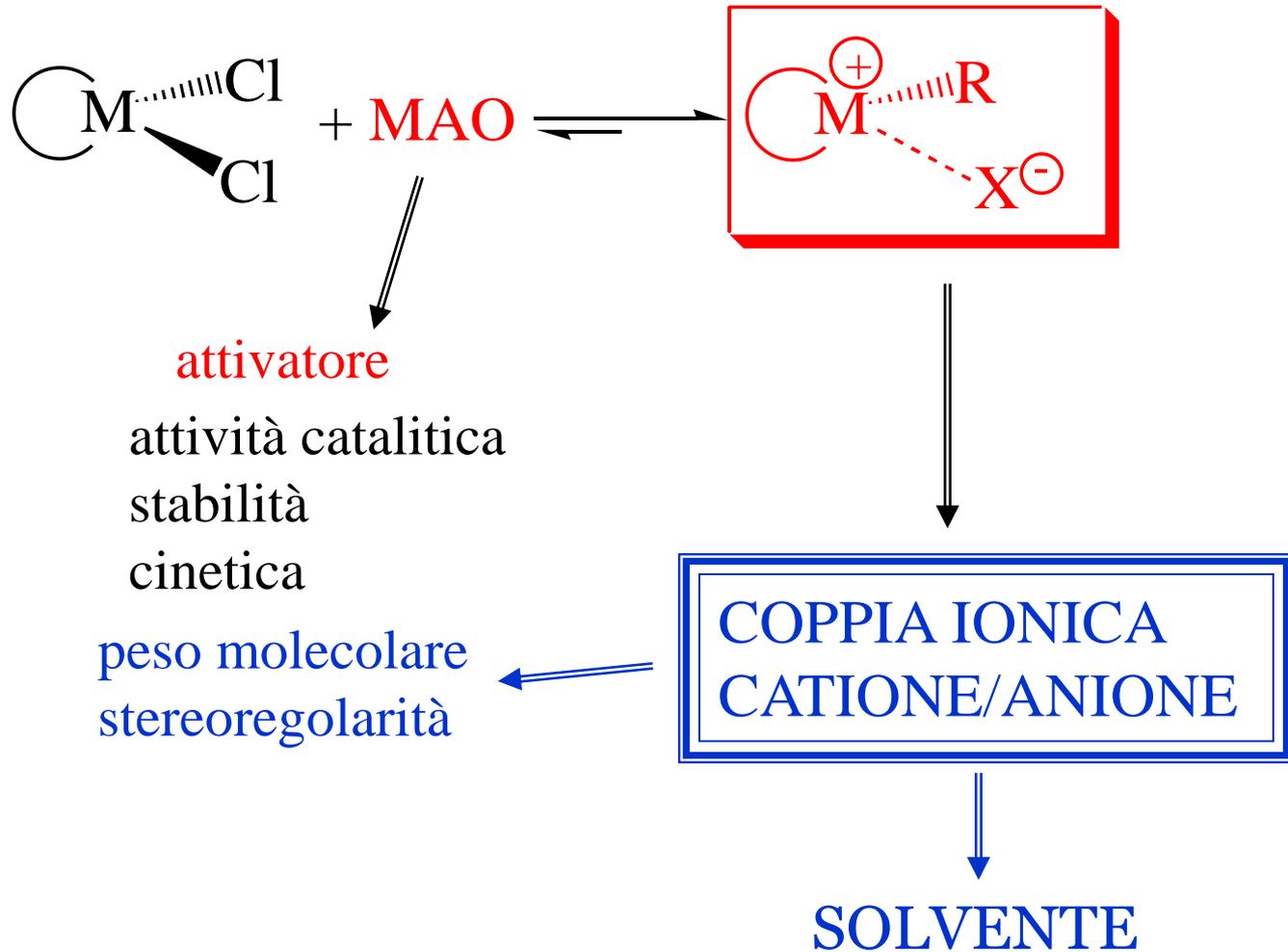


$$[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 20\,000$$



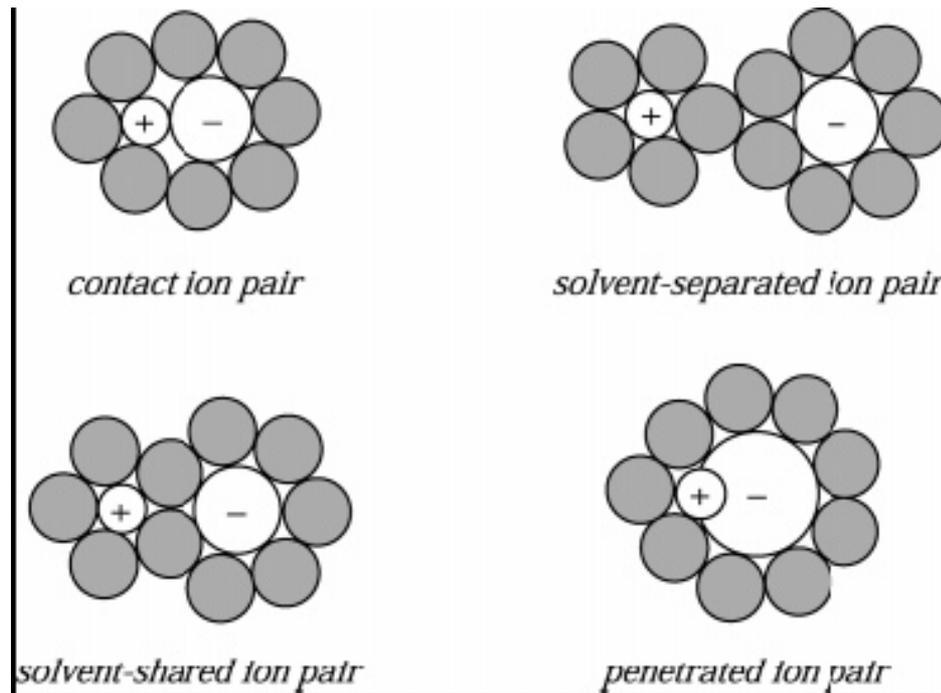
¹H. G. Alt et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.

IL MAO¹



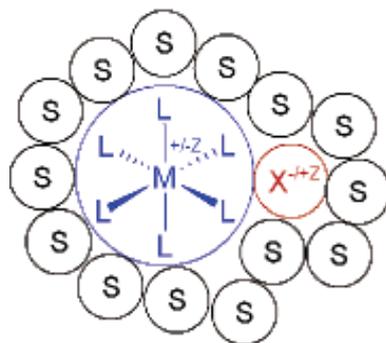
¹T. J. Marks et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

LA COPPIA IONICA¹

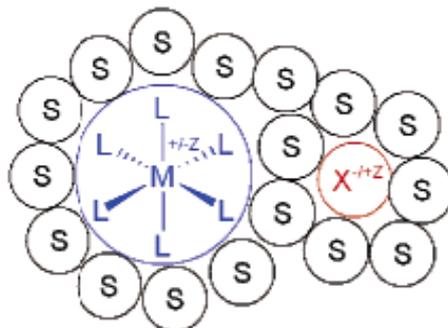


¹A. Macchioni *Chem. Rev.* **2006**, *105*, 2039.

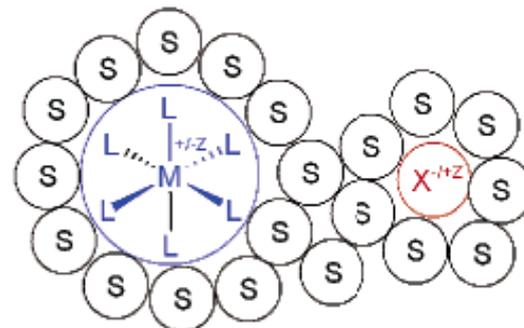
TRANSITION METAL COMPLEX ION PAIRS



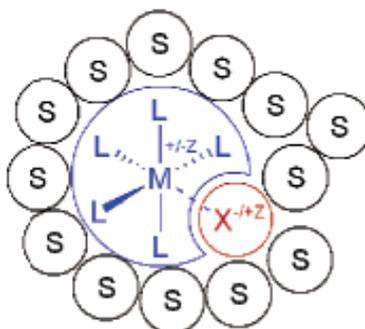
A3 contact (OSIP)



B3 solvent-shared



C3 solvent-separated



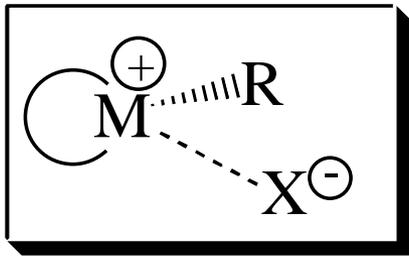
D3 contact (ISIP)

OSIP = OUTER-SPHERE ION PAIR

ISIP = INNER-SPHERE ION PAIR

Effetto della **coppia ionica** nelle reazioni di polimerizzazione

- ❖ il sistema catalitico è a **due componenti**: il **precatalizzatore** che è il **composto organometallico metallocenico** e l'**attivatore** che è il **composto organometallico di Al o di B**;
- ❖ i due componenti reagiscono originando la **coppia ionica**:

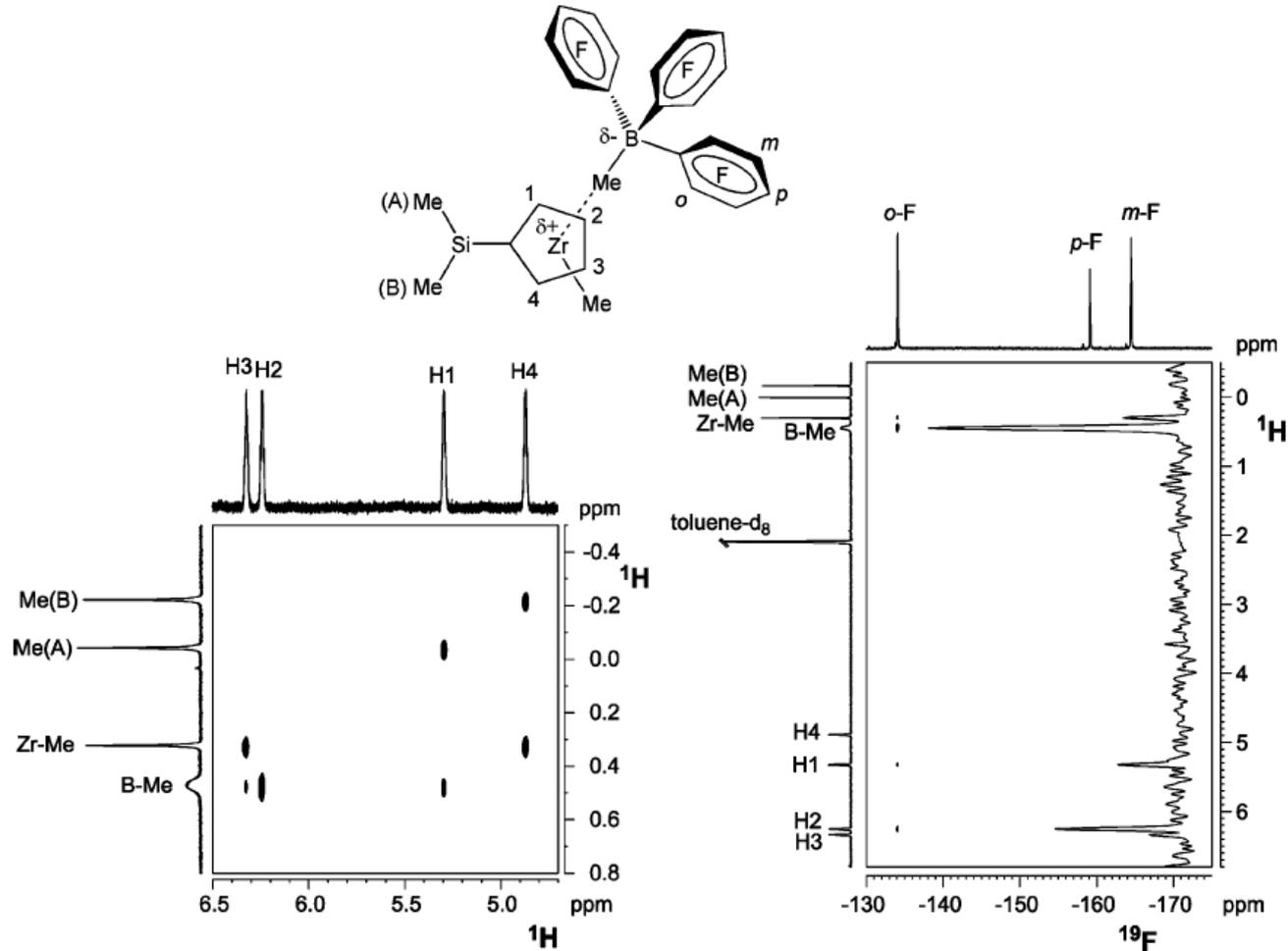


ISIP

è il *resting state* del ciclo catalitico

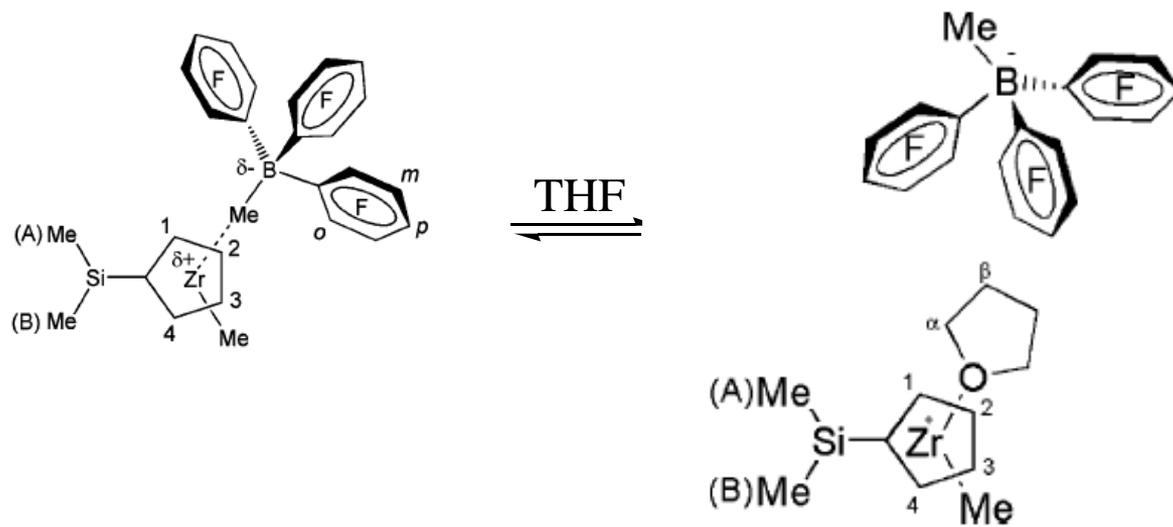
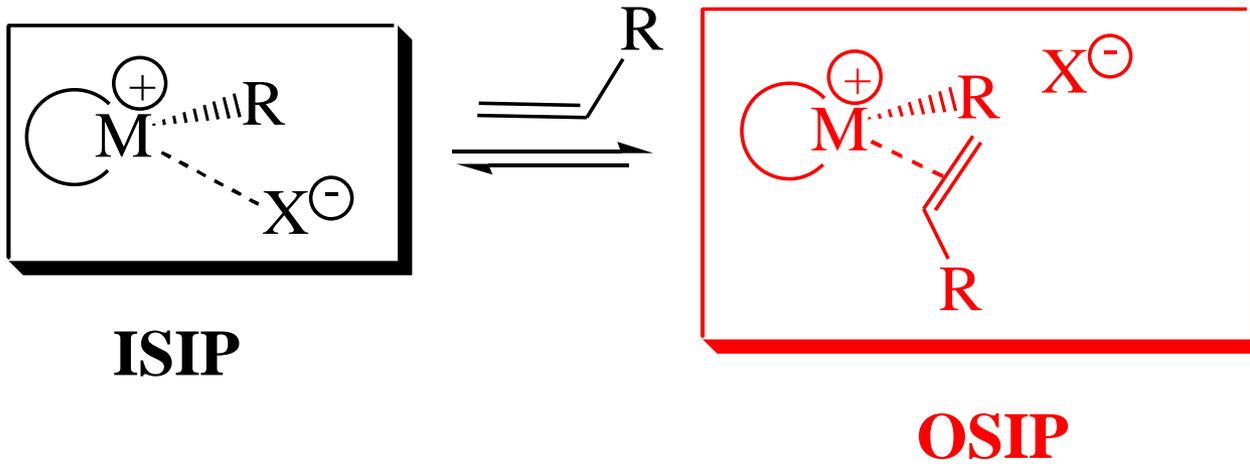
Evidenze sperimentali dell'esistenza della **coppia ionica**

Spettroscopia NMR in soluzione



^1H -NOESY

^{19}F , ^1H -HOESY



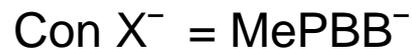
Effetto dell'**anione** nelle reazioni di polimerizzazione

L'attività catalitica aumenta al diminuire del potere coordinante dell'anione.



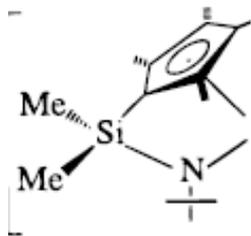
se $M = \text{Zr}$: sistema inattivo

se $M = \text{Ti}$: sistema leggermente attivo

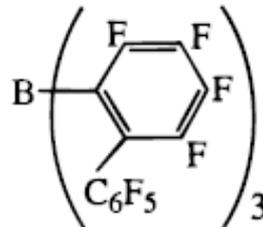


se $M = \text{Zr}$: sistema attivo: $v = 10^5$

se $M = \text{Ti}$: sistema 70 volte più attivo



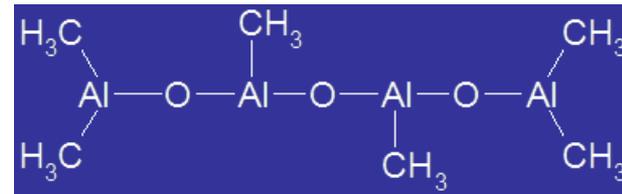
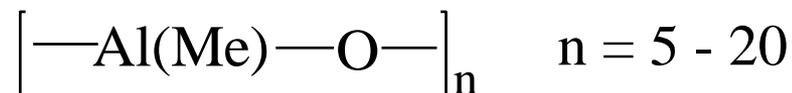
CGC



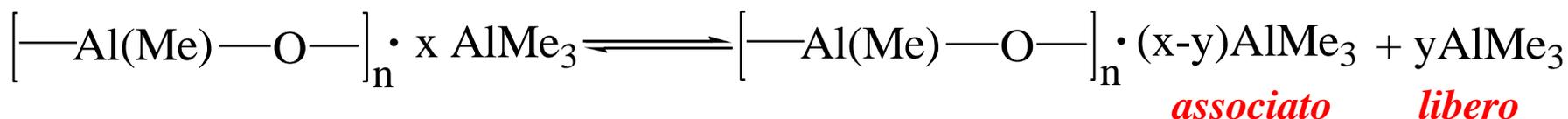
PBB

IL MAO¹

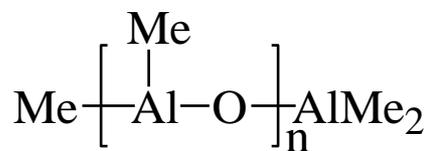
Caratteristiche strutturali



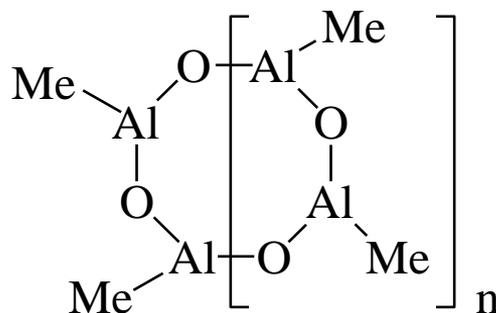
Equilibri multipli:



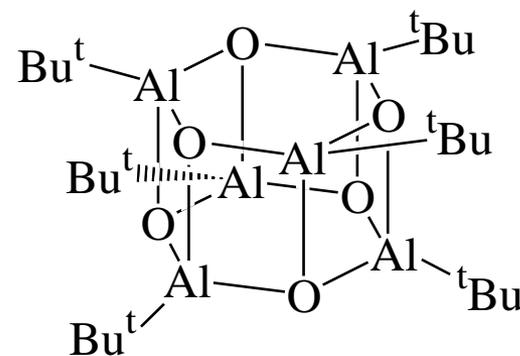
Principali strutture proposte:



lineare



ciclica

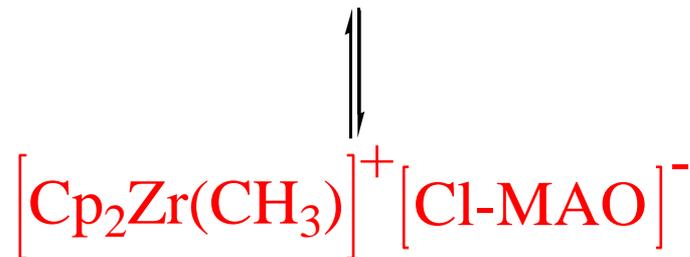
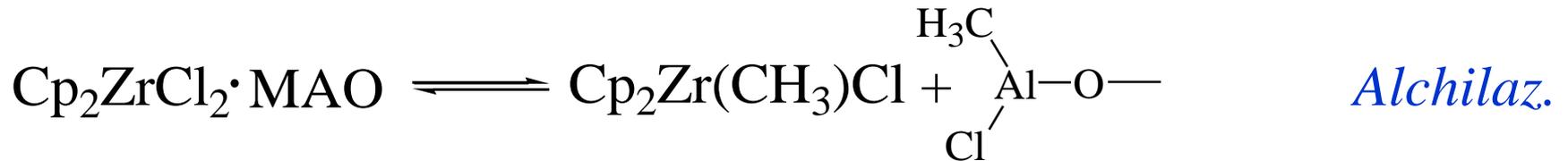


gabbia

¹T. J. Marks et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

IL MAO¹

Il processo di attivazione



$$\boxed{[\text{Al}]/[\text{Zr}] \geq 1000}$$

¹T. J. Marks et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

Limiti dei catalizzatori metallocenici¹

- ❖ Vengono facilmente **avvelenati** da composti contenenti eteroatomi;
- ❖ sono **molto costosi** e vengono preparati in un processo a più stadi;
- ❖ il **MAO** viene usato in grande eccesso rispetto al metallo, pertanto è un componente importante nella definizione del costo finale del prodotto.

¹P. Chen et al., *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 4337.