

Il controllo della **STEREOCHIMICA**

Polimerizzazione **asimmetrica**

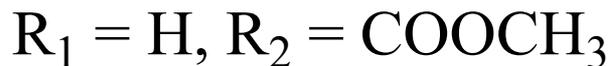
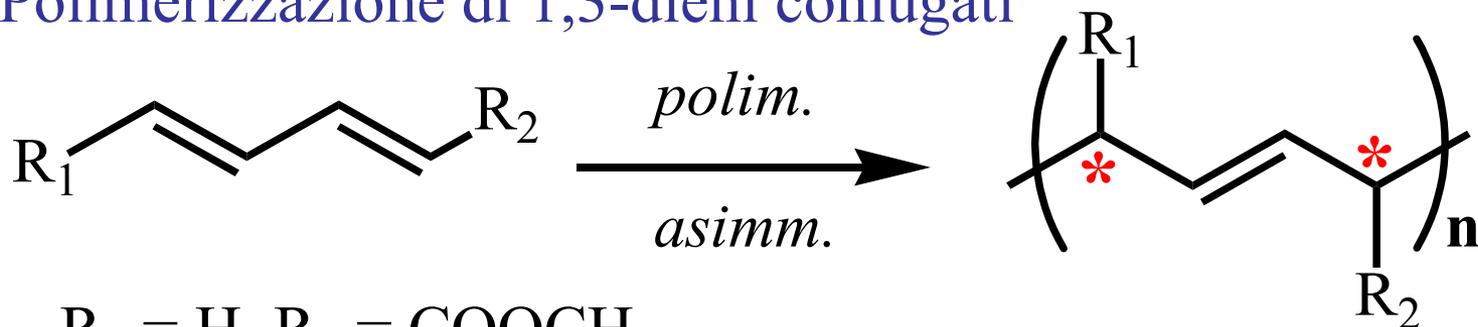
Polimerizzazione via sintesi asimmetrica

Un monomero *prochirale* è polimerizzato per dare un polimero stereoregolare. Durante la polimerizzazione, l'attacco del monomero entrante sulla catena in crescita avviene in modo selettivo attraverso *una sola enantiofaccia*.

Esempi:

Polimerizzazione di monomeri vinilici, tipo propilene, stirene

Polimerizzazione di 1,3-dieni coniugati

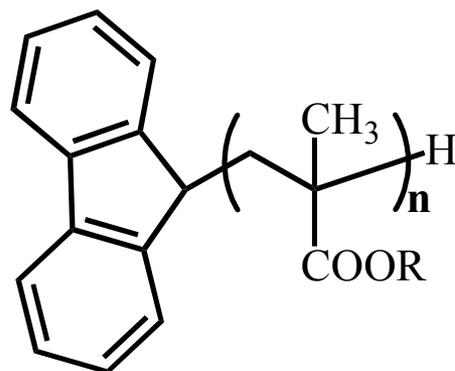
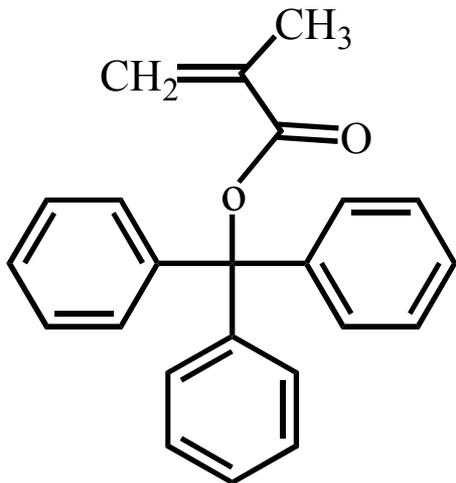


Polimerizzazione **asimmetrica**

**Polimerizzazione
selettiva nel senso
dell'elica**

Si ottengono polimeri otticamente attivi, la cui chiralità è basata su una **conformazione ad elica**, che può essere destrorsa o sinistrorsa. Viene sintetizzata una catena polimerica con **preferenzialmente una delle due conformazioni**.

Esempi:



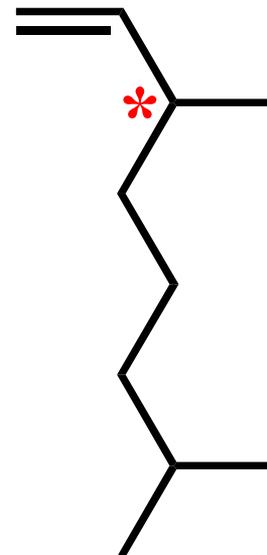
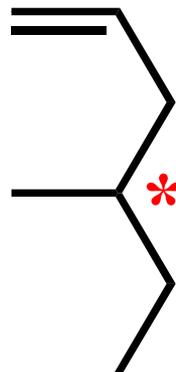
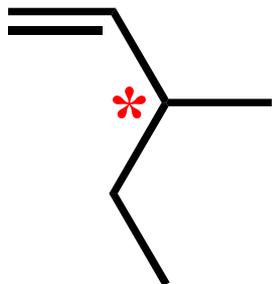
Polimerizzazione **asimmetrica**

Polimerizzazione
enantiomericamente
selettiva

Polimerizzazione di
stereoelezione

Un *enantiomero di un monomero racemo chirale* è polimerizzato preferenzialmente per dare un polimero otticamente attivo. Si tratta di una *risoluzione ottica cinetica* di un monomero racemo.

Esempi:



Il controllo della **STEREOCHIMICA**

Polimerizzazione **asimmetrica**

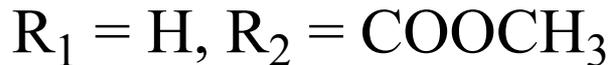
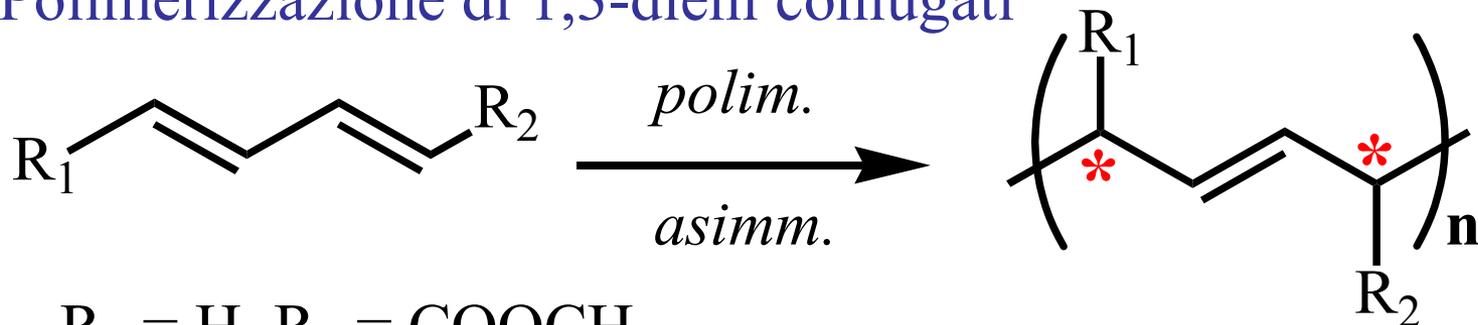
Polimerizzazione via sintesi asimmetrica

Un monomero *prochirale* è polimerizzato per dare un polimero stereoregolare. Durante la polimerizzazione, l'attacco del monomero entrante sulla catena in crescita avviene in modo selettivo attraverso *una sola enantiofaccia*.

Esempi:

Polimerizzazione di monomeri vinilici, tipo propilene, stirene

Polimerizzazione di 1,3-dieni coniugati



Sintesi di polipropilene

Polimerizzazione *stereocontrollata*:
Controllo della stereochimica attraverso la
definizione dei leganti sul centro metallico.



isotattico

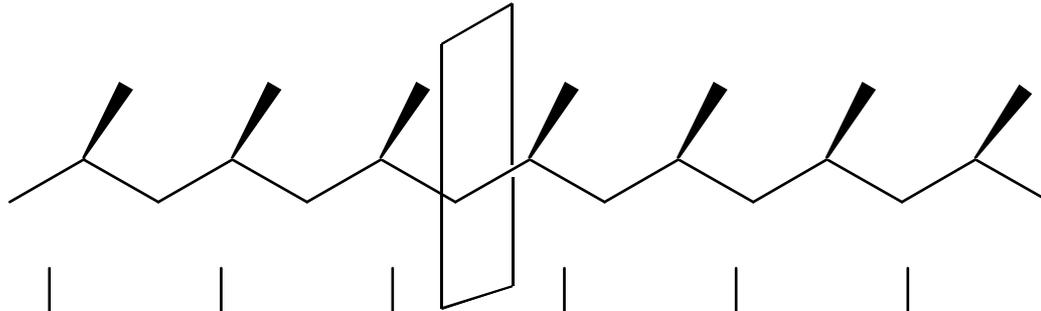


sindiotattico

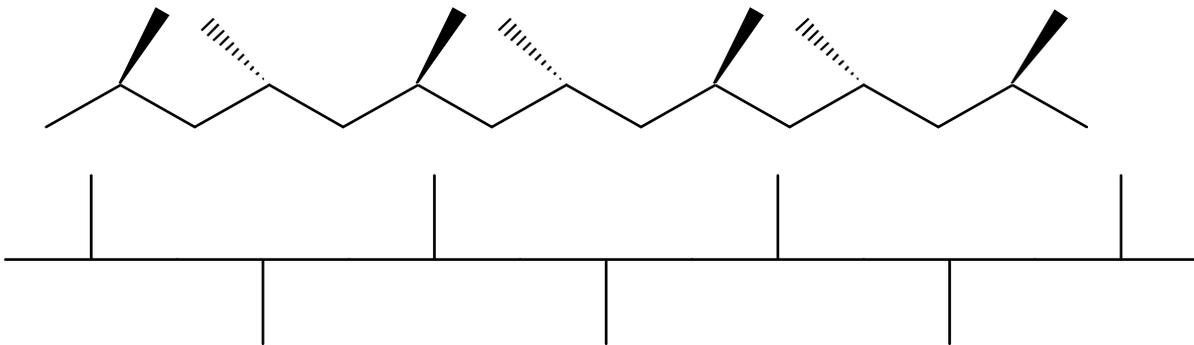


atattico

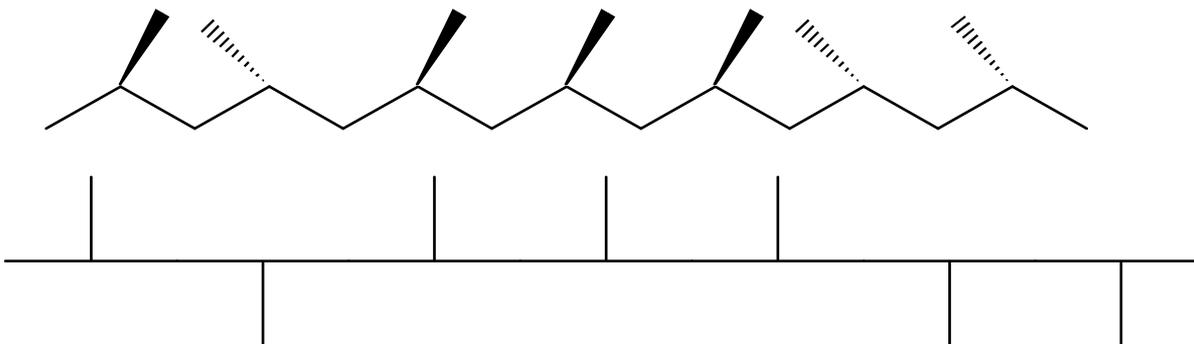
Il controllo della **STEREOCHIMICA**: e il fenomeno della **CRIPTOCHIRALITA'**



isotattico



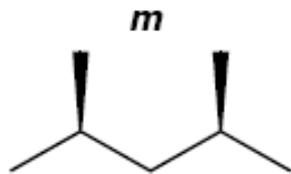
sindiotattico



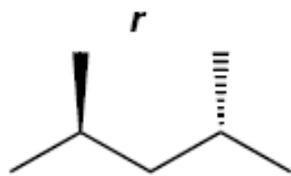
atattico

Tacticity

Dyad Tacticity

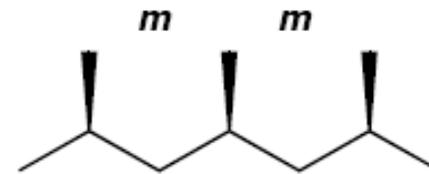


isotactic (*meso, m*)

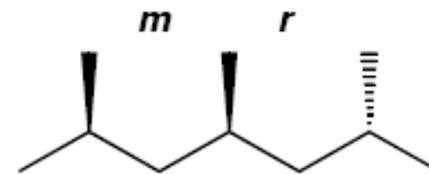


syndiotactic (*racemic, r*)

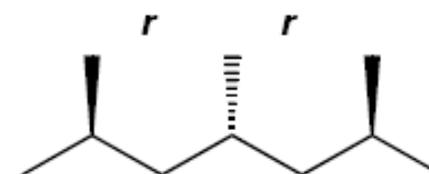
Triad Tacticity



isotactic (*mm*)



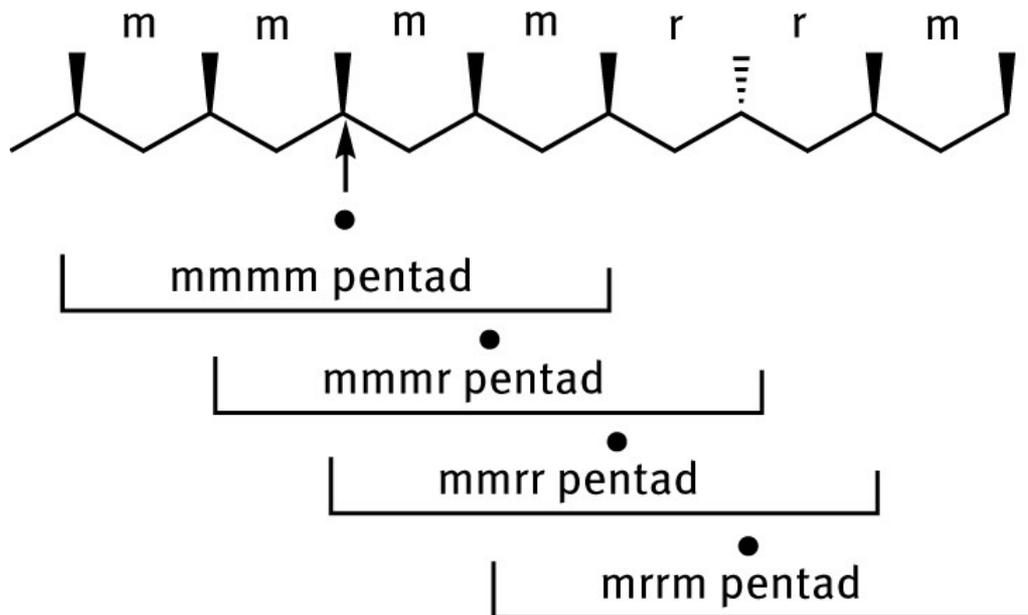
atactic (*mr*)



syndiotactic (*rr*)

Tacticity

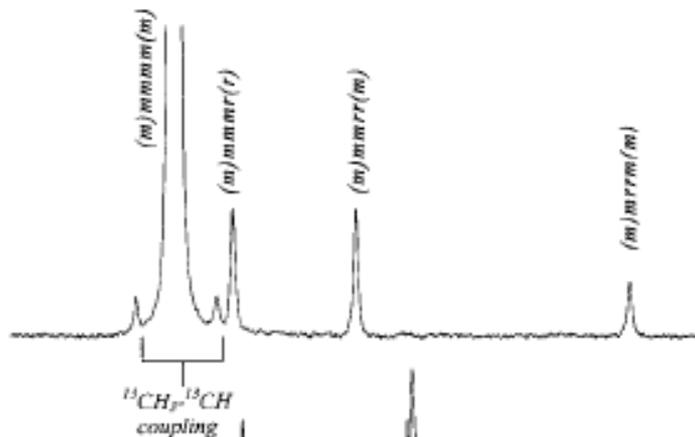
- Isotactic and syndiotactic polymers are crystalline, atactic is amorphous
- NMR spectroscopy is a powerful tool for studying polymer stereochemistry
- Tacticity of polymer is determined by % *m* or *r* dyads
e.g. Perfectly isotactic polypropylene has 100% *m* dyads



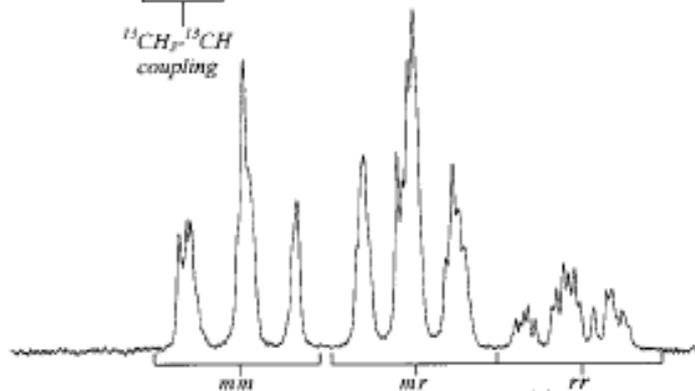
Microtatticità

Spettri ^{13}C NMR di polipropilene: segnali dei metili

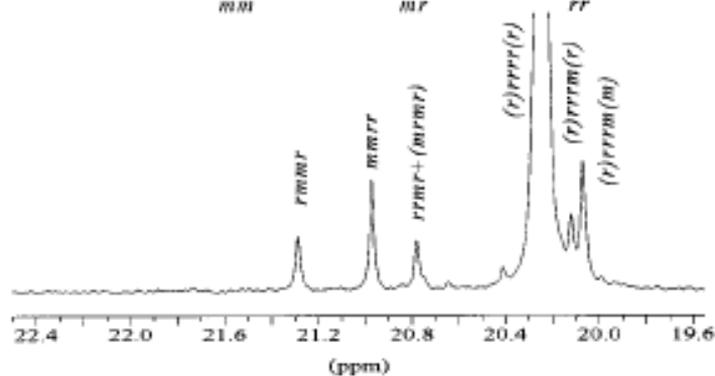
isotattico



atattico

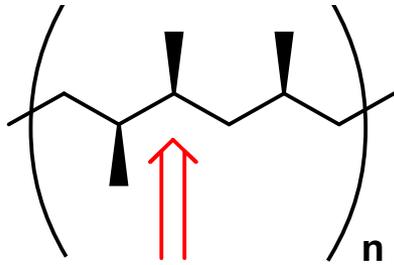


sindiotattico

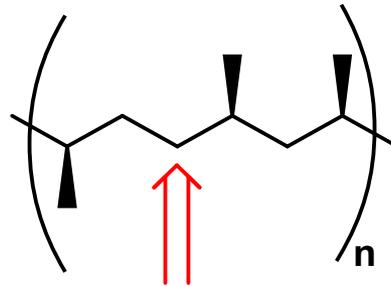


Regiochemistry

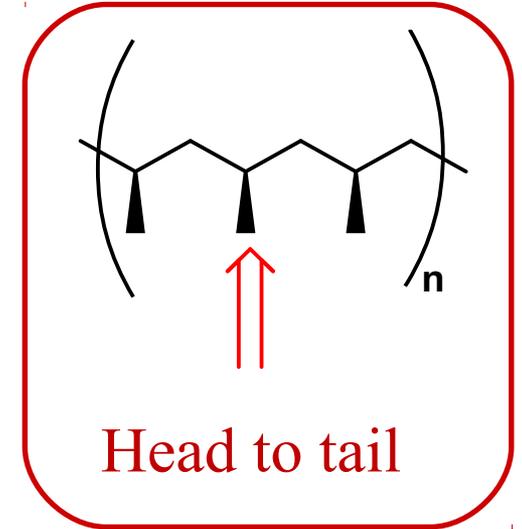
The possible regiosequences



Tail to tail

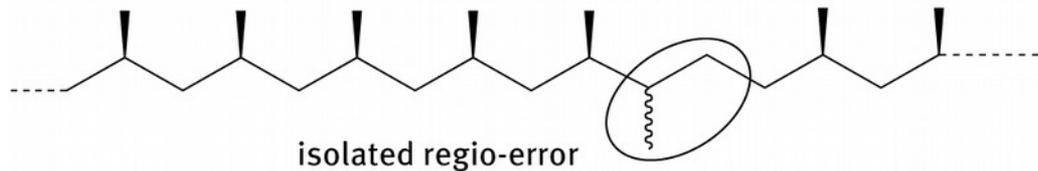


Head to head



Head to tail

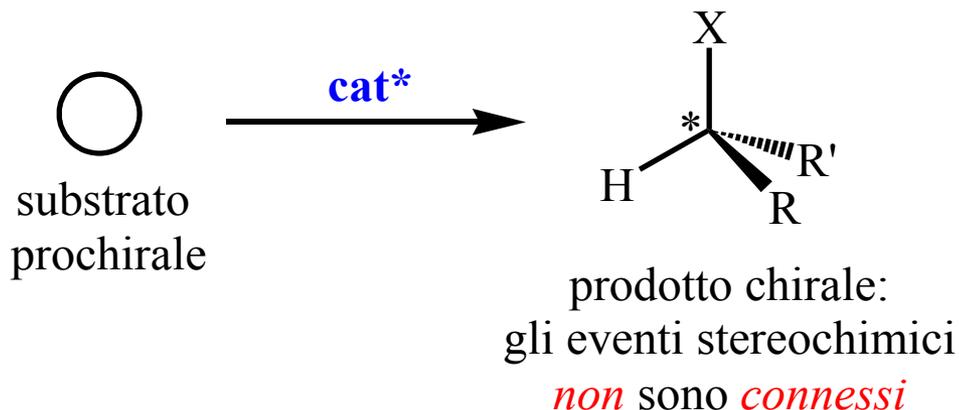
are originated by 1,2-Insertion or 2,1-Insertion



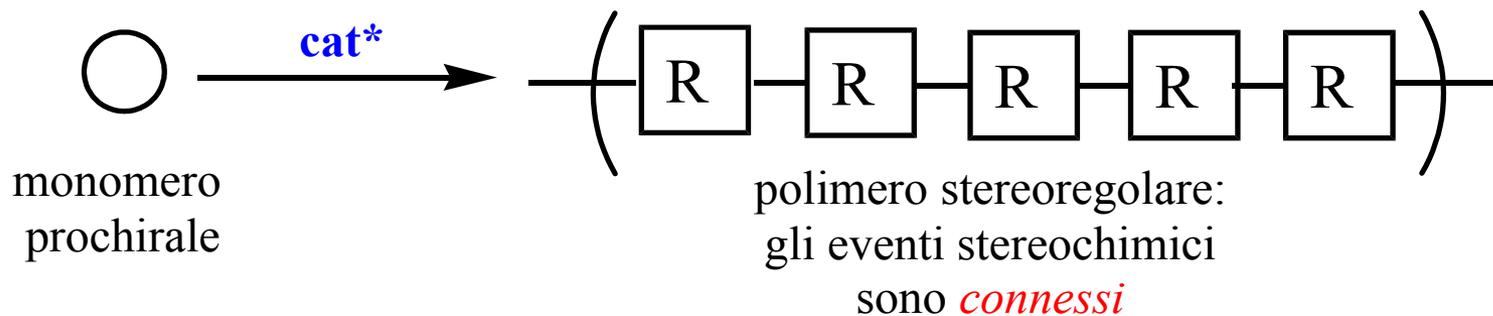
isolated regio-error

La catalisi enantioselettiva¹

Sintesi enantioselettiva di piccole molecole



Polimerizzazione stereospecifica

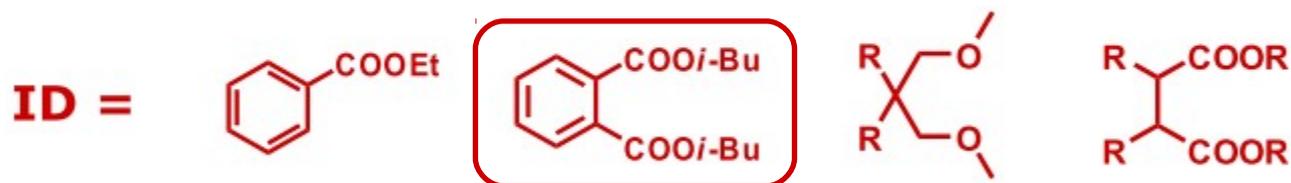
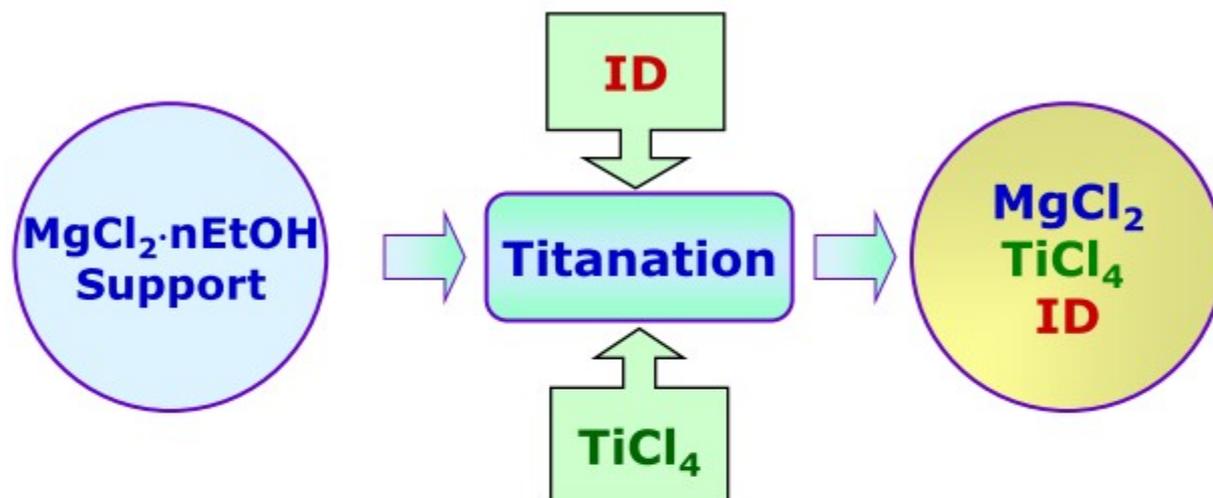


cat* = composto di coordinazione chirale

¹G. W. Coates et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3626.

Z-N Catalyst Preparation

The solid Catalyst Precursor

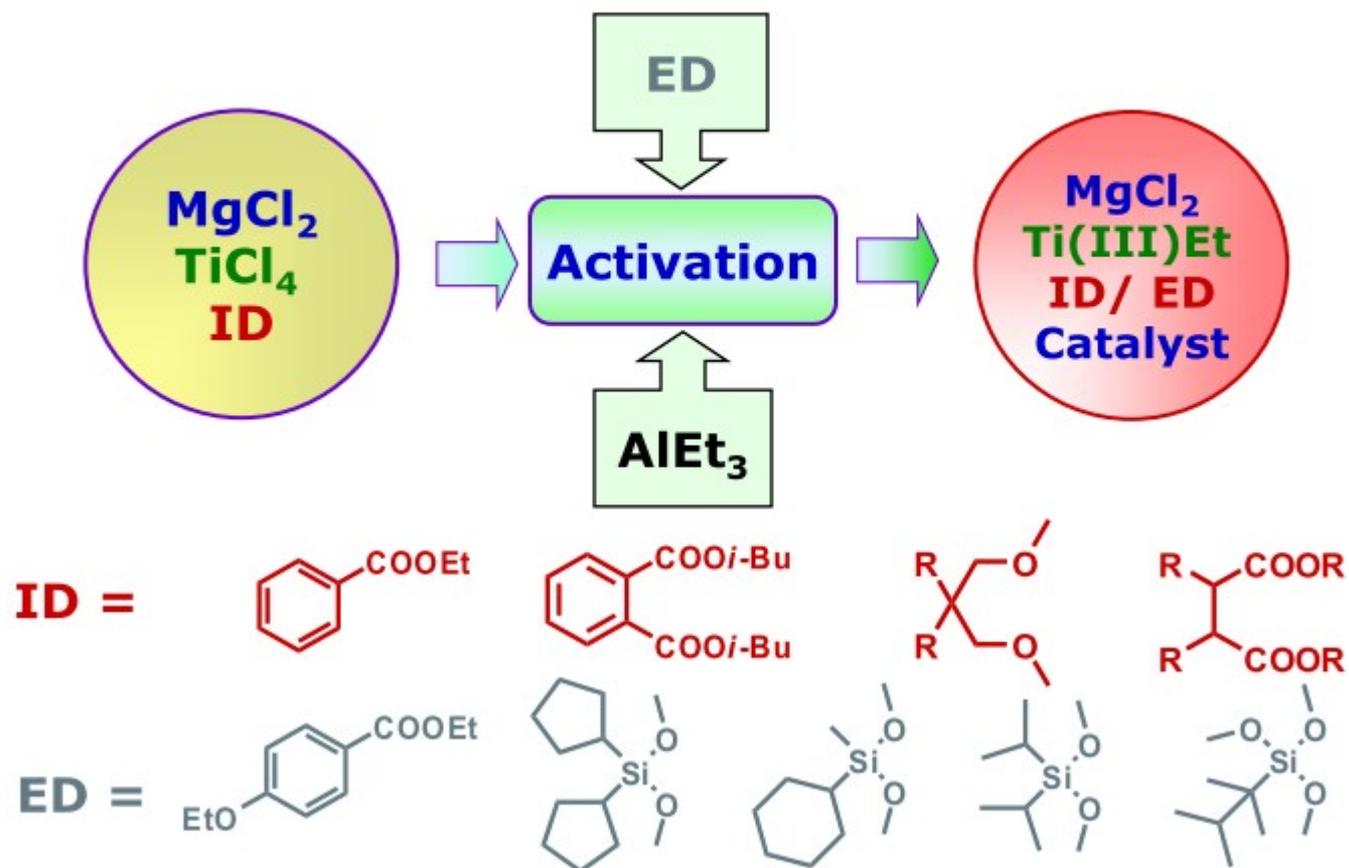


The Internal Donor is added (alone or in mixture) during the catalyst preparation, with the goal to:

- stabilize nascent MgCl₂ crystallites
- influence the crystallite dimensions and thus the "working surface" connected with the productivity of the resulting catalyst
- control of the distribution of TiCl₄ on the possible MgCl₂ cuts

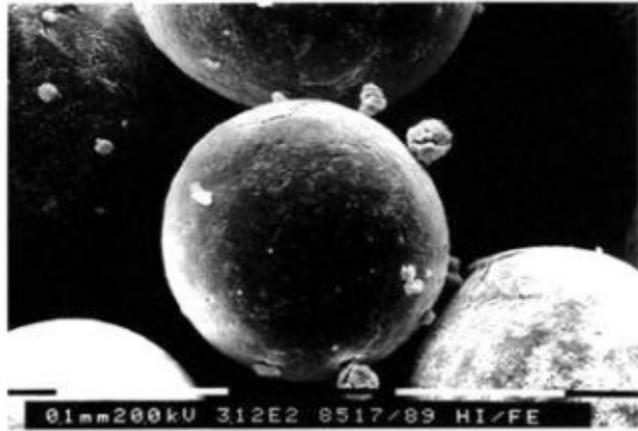
Z-N Catalyst Preparation

Activation of the catalyst: ED structures

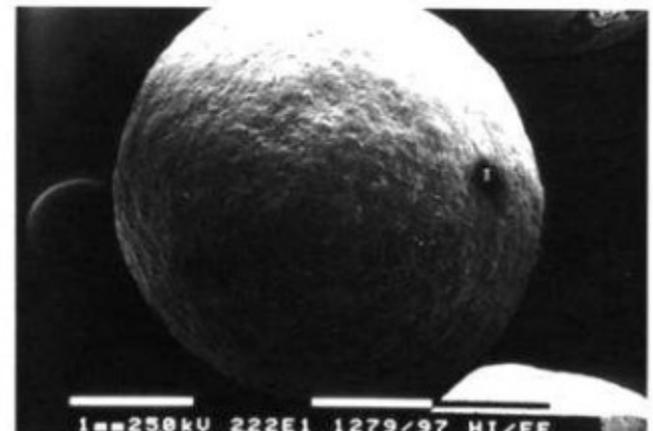


15000 kg PP/mol Ti MPa h di i-PP 97 -98 %

Morphology of supports and PP particle



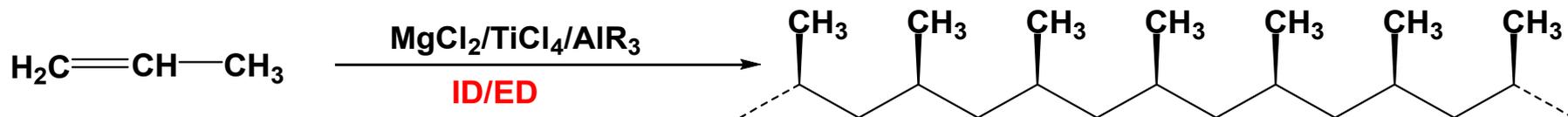
Morfologia del supporto:
delle sfere



Morfologia delle particelle
di PP

Catalizzatori Ziegler-Natta **STEREOSPECIFICI**

Sintesi di polipropilene *isotattico*



ID = internal donor

ED = external donor

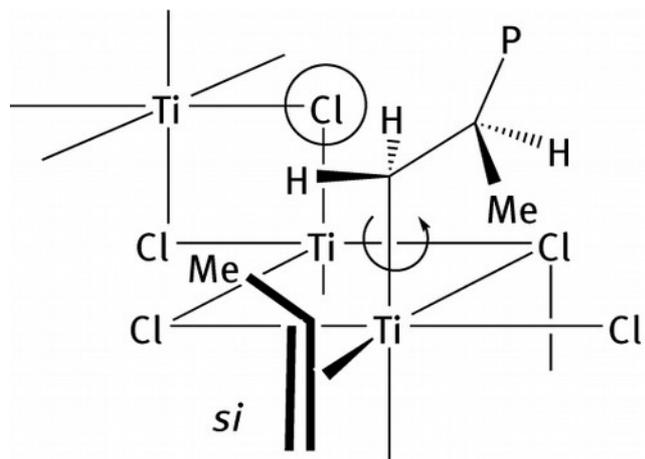
Natura del catalizzatore: *eterogeneo*

Natura degli errori nella stereochimica dell'inserzione:

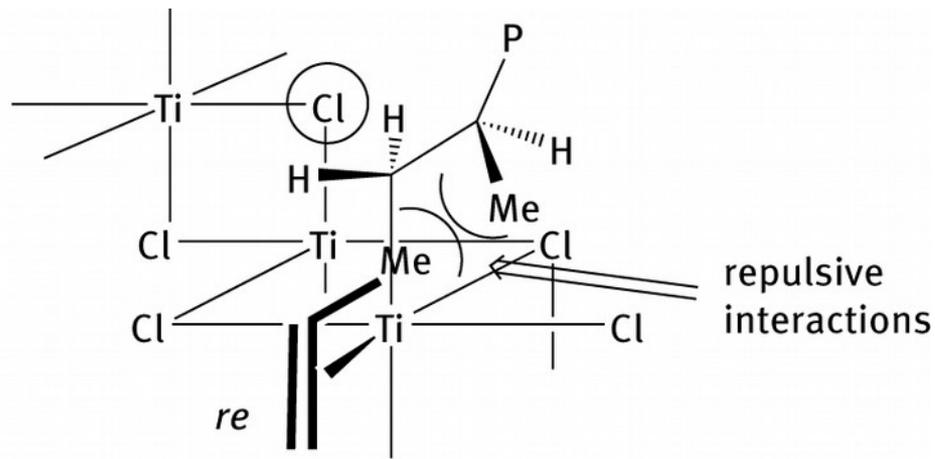


Gli errori di tipo A indicano la natura chirale del catalizzatore.

Enantiomorphous site



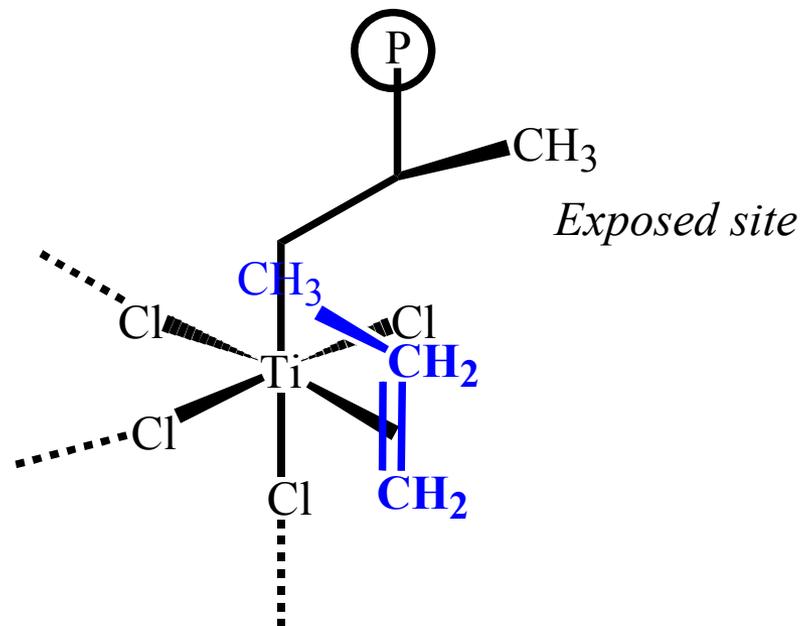
favoured conformation



disfavoured conformation

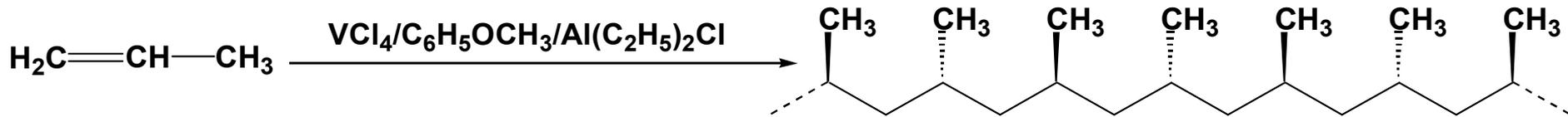
Ⓟ = growing polymeric chain

Blocked site



Catalizzatori Ziegler-Natta **STEREOSPECIFICI**

Sintesi di polipropilene *sindiotattico*

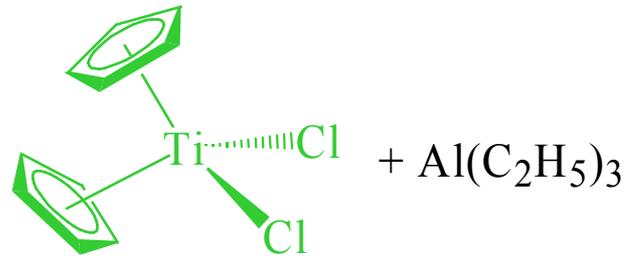


Natura del catalizzatore: *omogeneo*

Aspetti generali della polimerizzazione **stereospecifica** del propilene

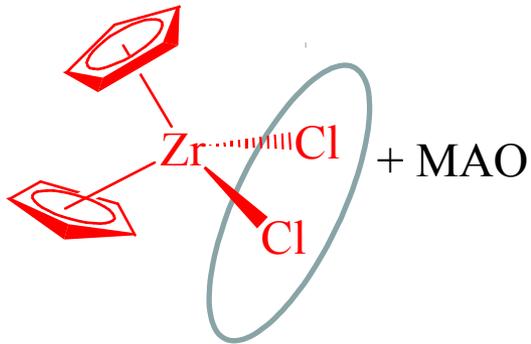
Catalizzatore	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$	$\text{VCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
Stereoregolarità	isotattico	sindiotattico
Regioselettività	primaria	secondaria
Controllo della stereochimica	sito enantiomorfo	fine della catena
	$\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{P}$	$\text{L}_n\text{M}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{P}$

Catalizzatori solubili



Bassa attività nel caso dell'etilene

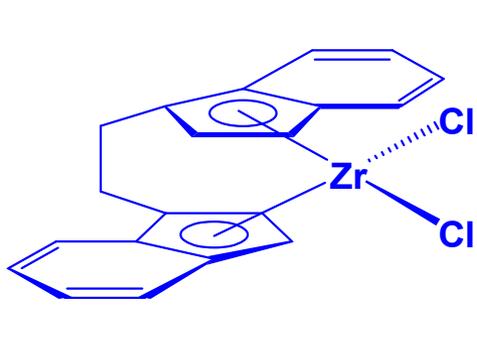
Attività nulla nel caso del propilene



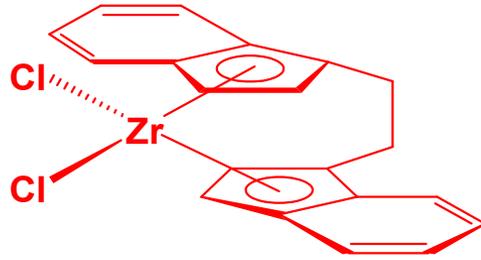
Attività molto alta nel caso dell'etilene

Buona attività nel caso del propilene

Catalizzatori metallocenici

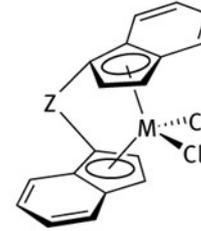


chirale A



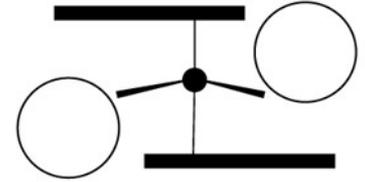
achirale B

C_2 -symmetric ligand framework:



M = Ti, Zr, Hf
Z = SiMe₂, CMe₂, CH₂CH₂, etc.

Schematic front view

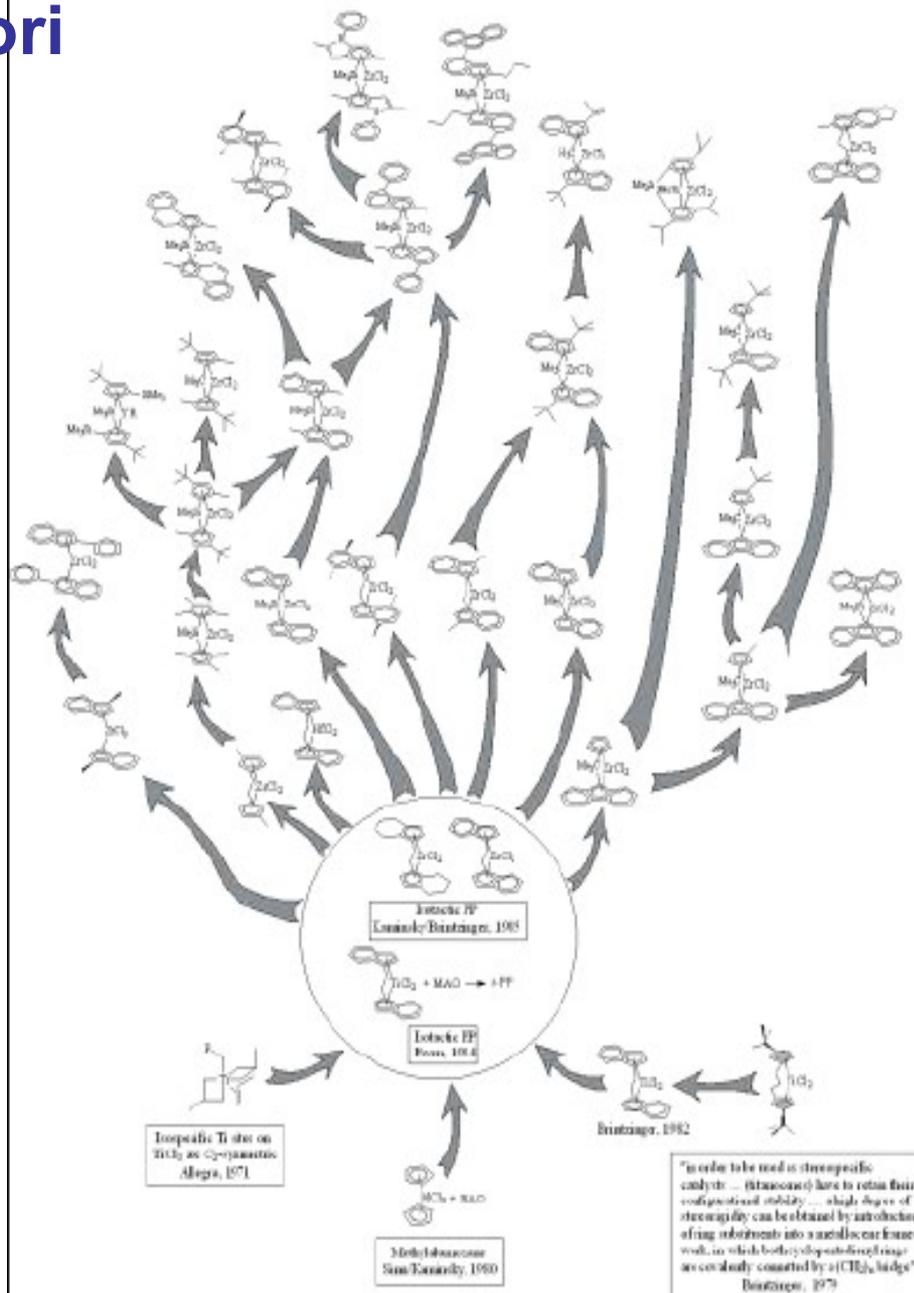


circles indicate more open quadrants of the ligand sphere

A + MAO porta al polipropilene *isotattico*

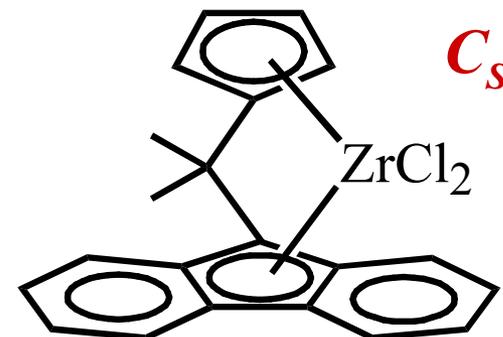
B + MAO porta al polipropilene *atattico*

L'albero dei catalizzatori metallocenici¹

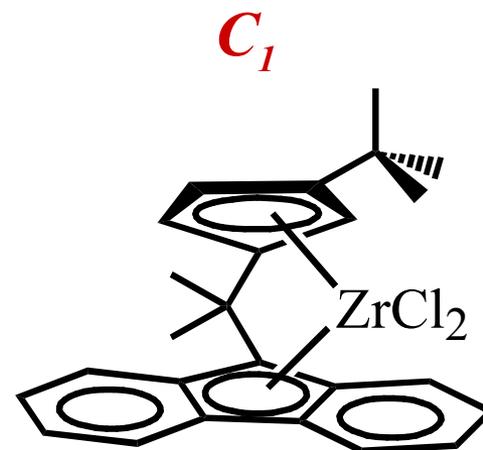
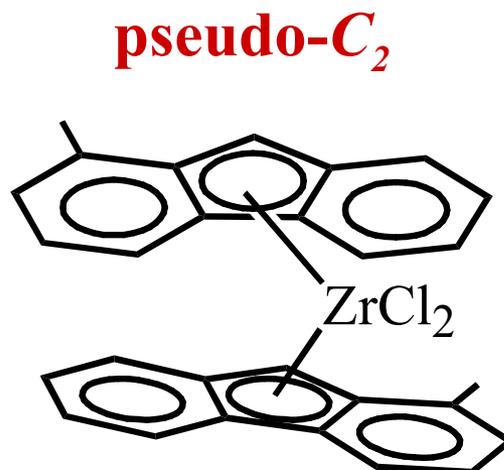
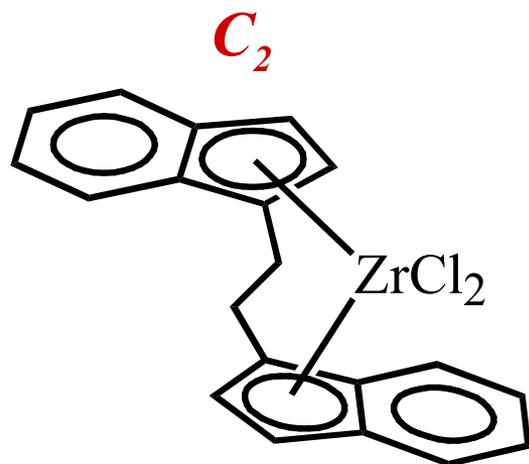


¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

Catalizzatore **SINDIOSPECIFICO**¹

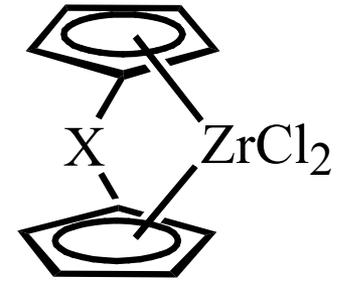


Catalizzatori **ISOSPECIFICI**¹



¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

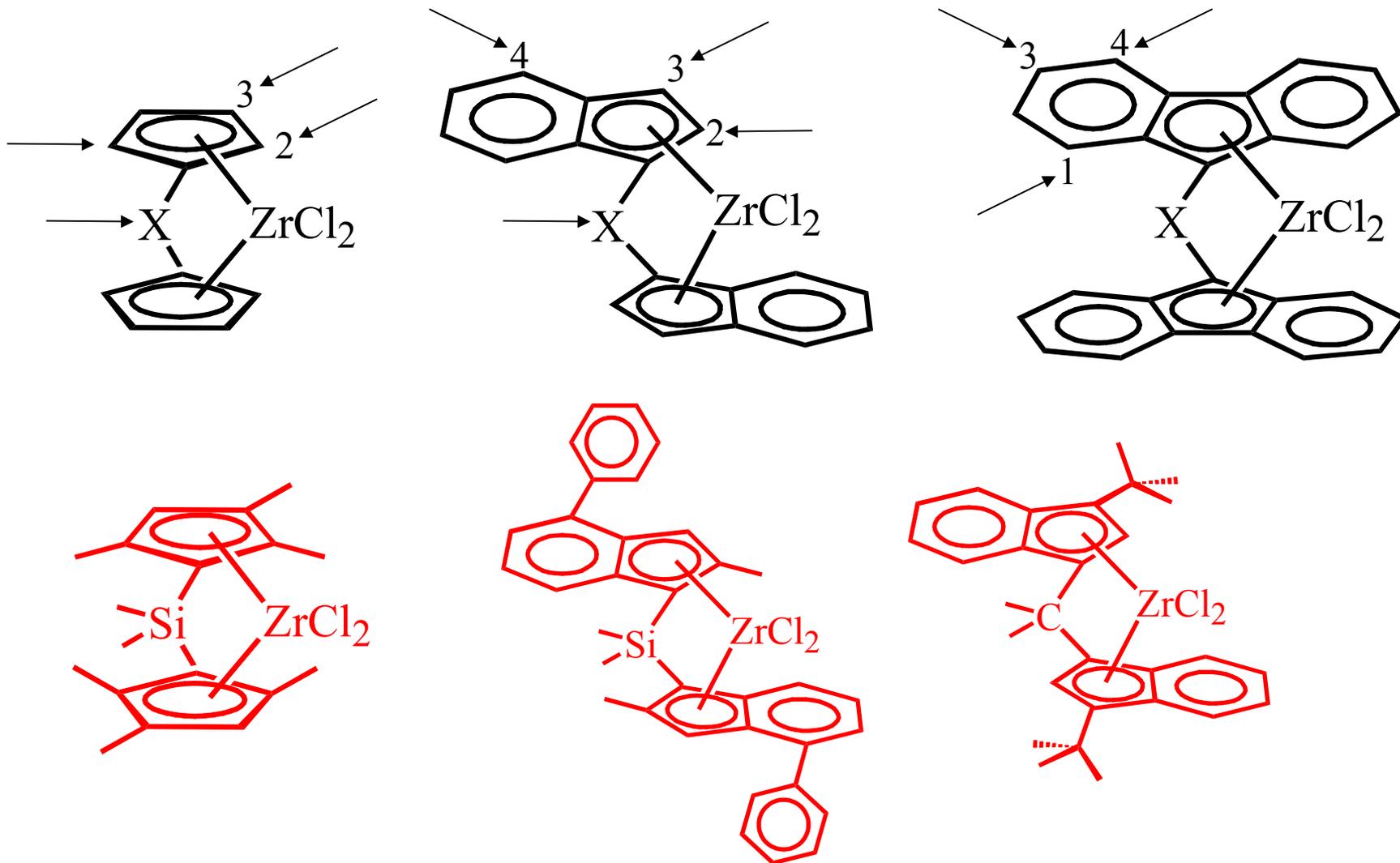
Catalizzatori *ansa-zirconoceni* stereorigidi a simmetria C_2



25 milioni t /anno

- Il **PP isotattico** ottenuto con i metalloceni, rispetto a quello ottenuto con il Ti presenta:
- ❖ un **peso molecolare** più basso.
 - ❖ una **distribuzione di pesi molecolari** più stretta;
 - ❖ una **tatticità** che può andare da quasi atattico a perfettamente isotattico;
 - ❖ una **regioregolarità** incompleta (con inserzioni di tipo secondario);
 - ❖ una distribuzione casuale degli **stereo- e regioerrori**.

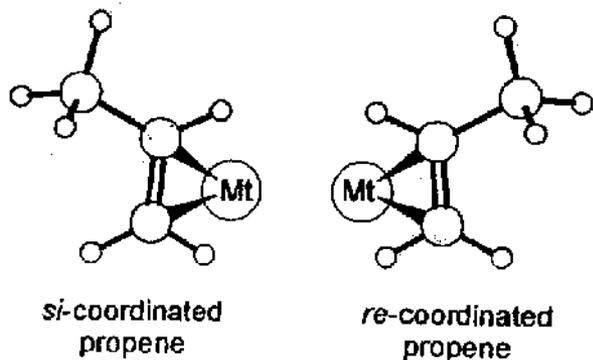
Catalizzatori *ansa*-metallocenici a simmetria C_2^1



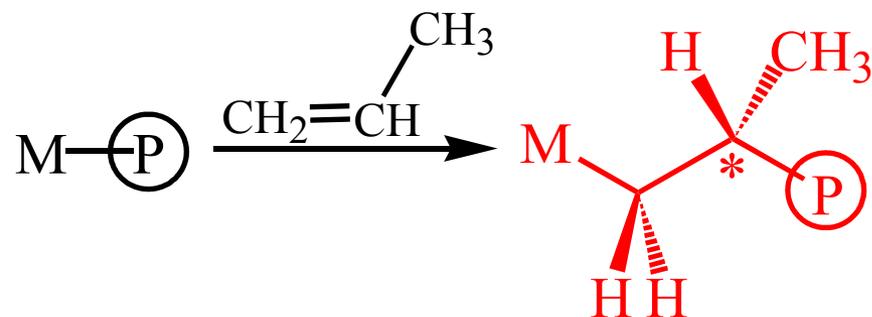
¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

ELEMENTI DI CHIRALITA'¹

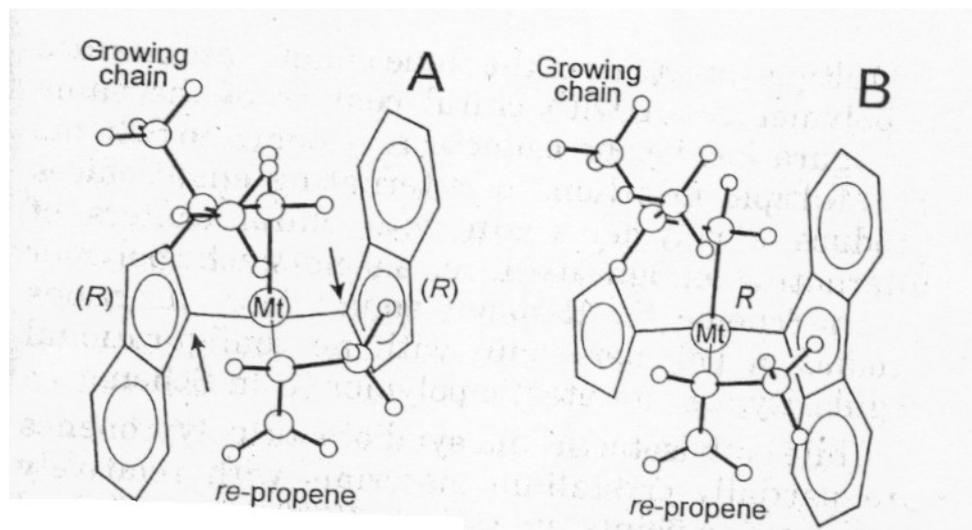
L'enantiofaccia del propilene



La catena in crescita



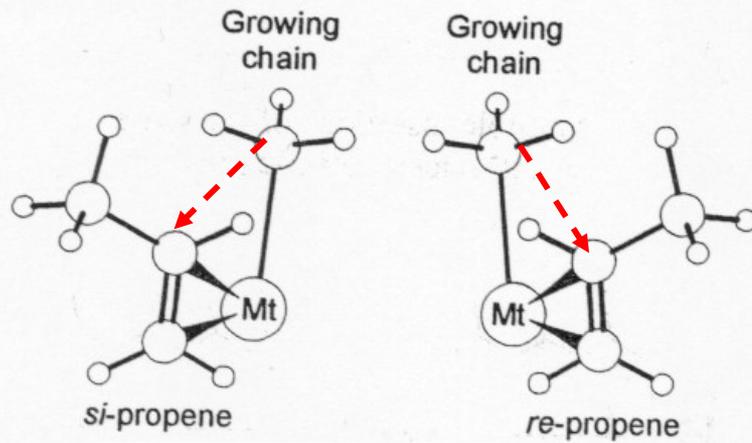
La chiralità del sito catalitico



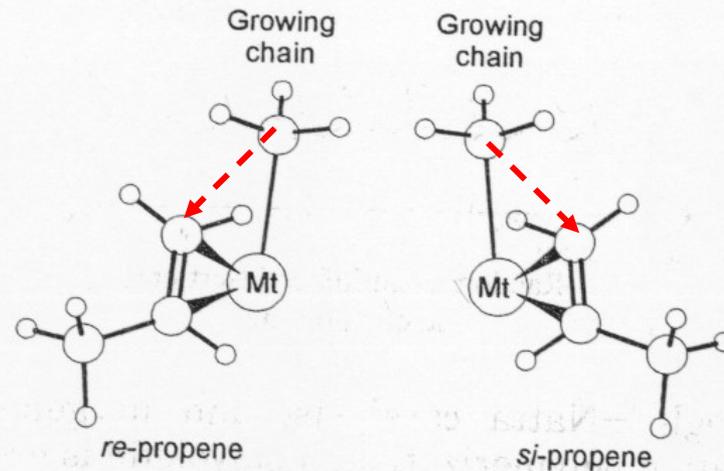
¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

MODI DI INSERZIONE DEL PROPILENE¹

Inserzione primaria

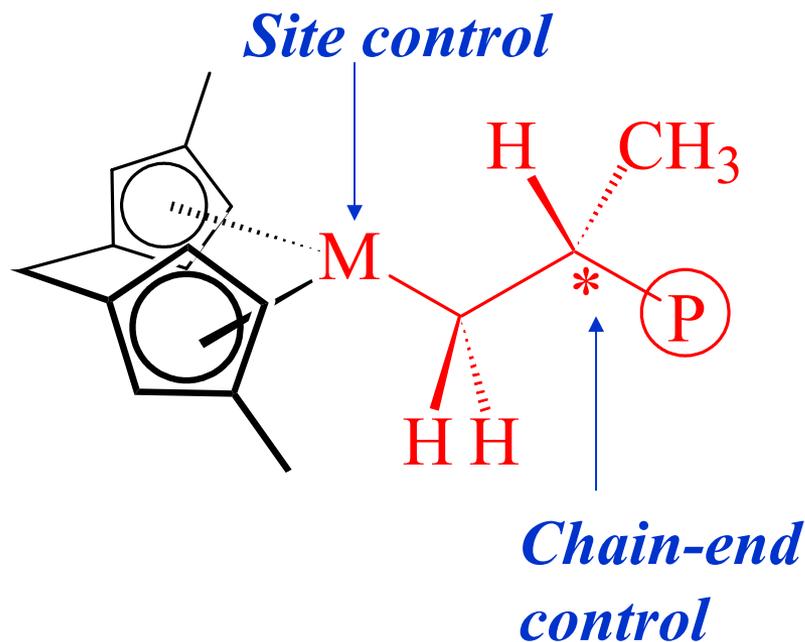


Inserzione secondaria



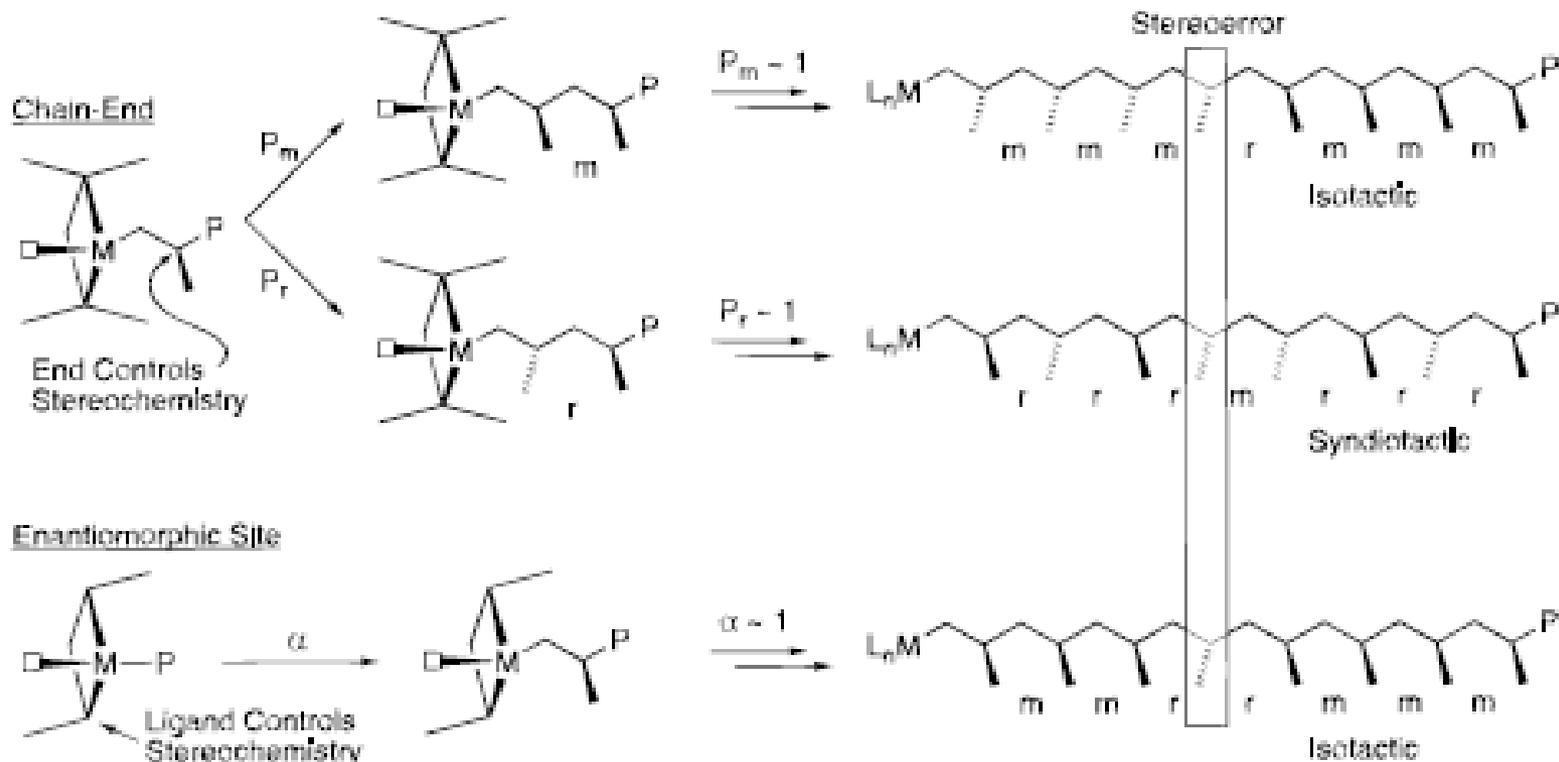
¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

INDUZIONE CHIRALE NELL'INSERZIONE PRIMARIA¹



¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

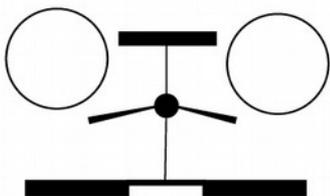
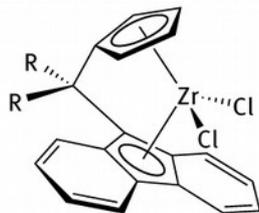
INDUZIONE CHIRALE NELL'INSERZIONE PRIMARIA¹



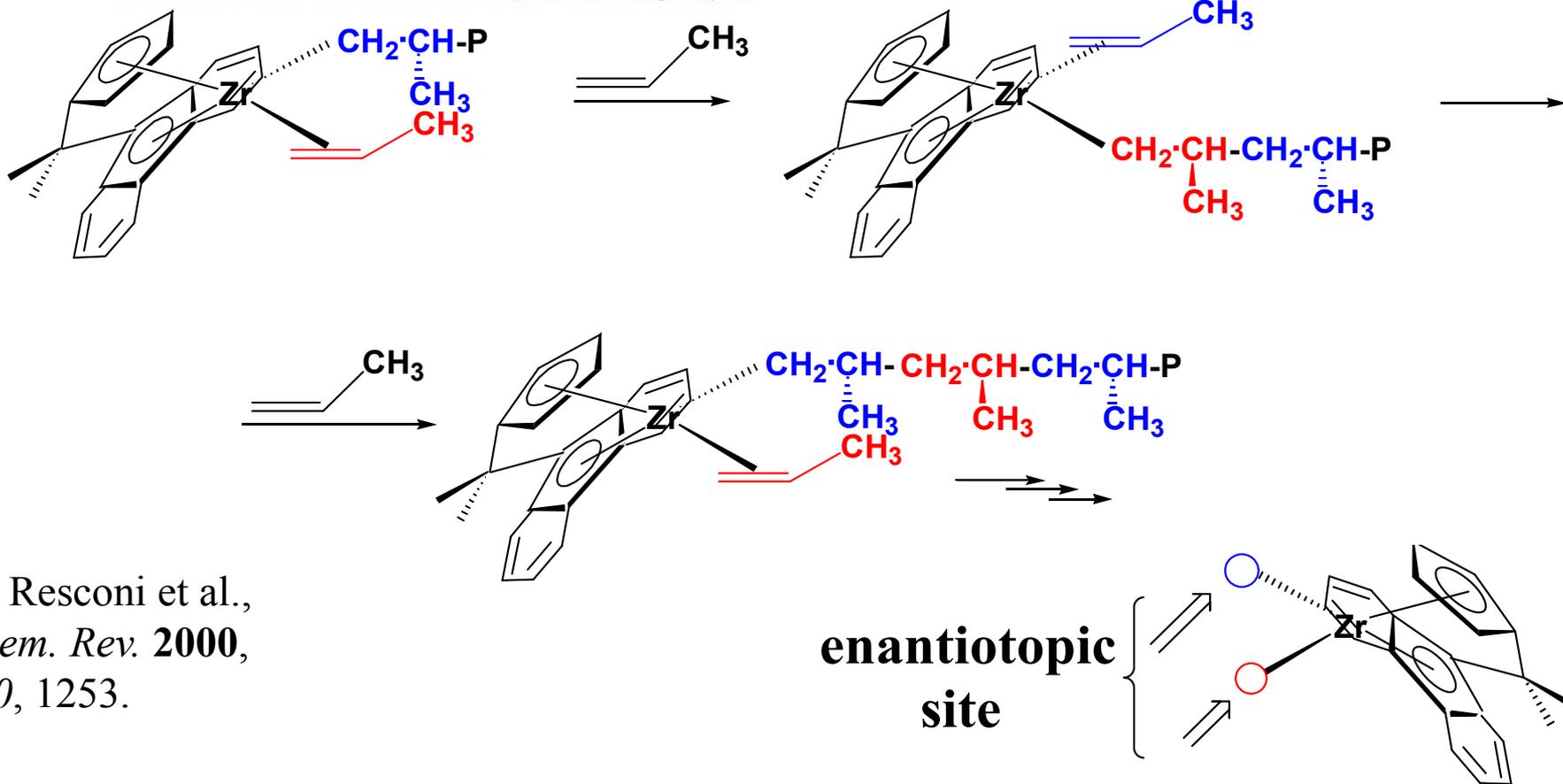
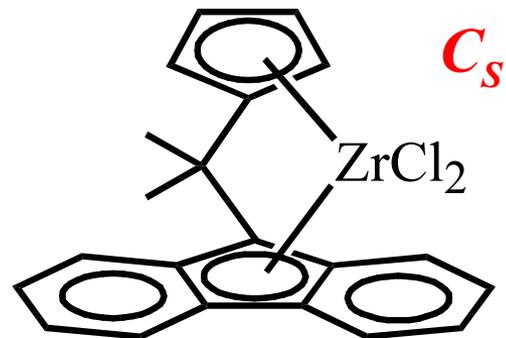
¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

SYNDIOSPECIFIC Catalyst¹

C₅-symmetric ligand framework:

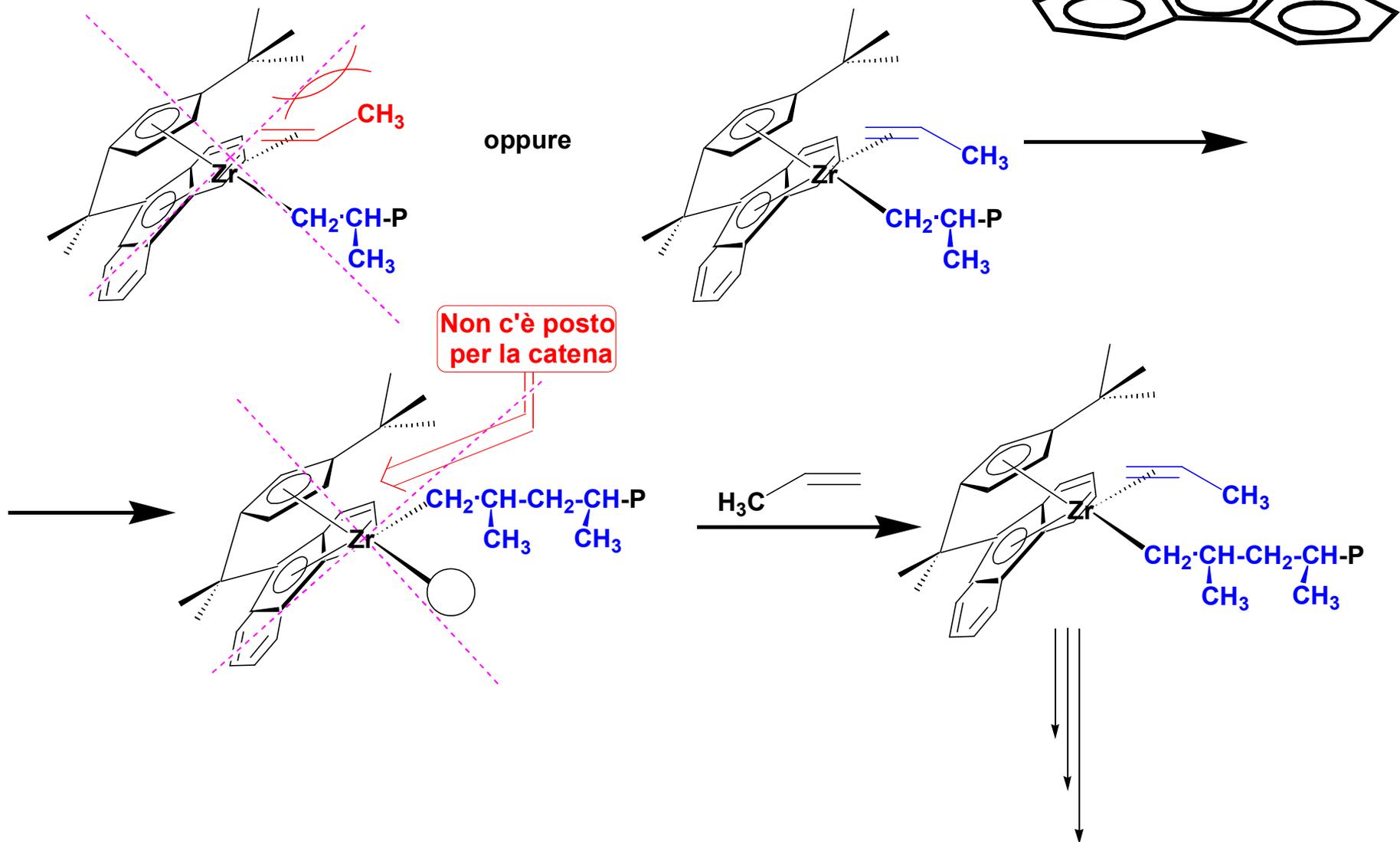


circles indicate more open quadrants of the ligand sphere



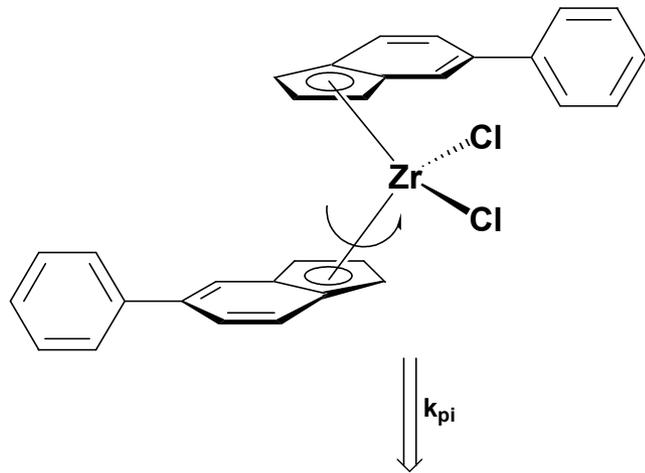
¹L. Resconi et al.,
Chem. Rev. **2000**,
100, 1253.

Catalizzatori ISOSPECIFICI¹



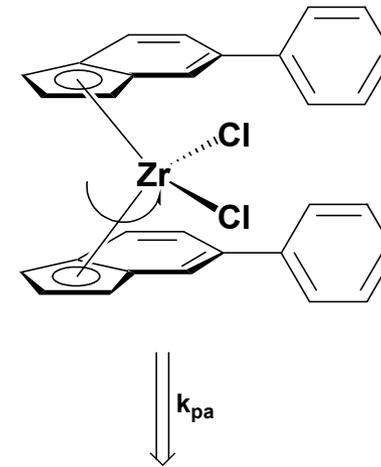
Catalizzatori per la sintesi di *polipropilene a stereoblocchi*

Catalizzatore nella
conformazione chirale

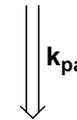
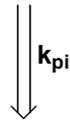
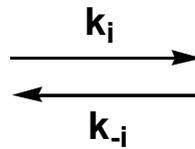


Blocco **isotattico**

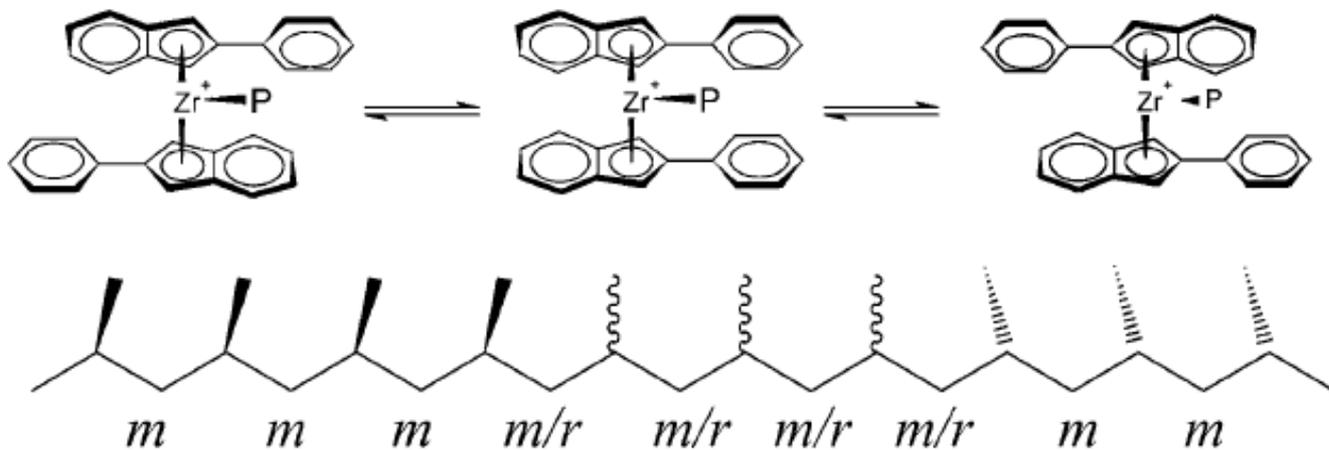
Catalizzatore nella
conformazione meso



Blocco **atattico**



Catalizzatori per la sintesi di *polipropilene a stereoblocchi*

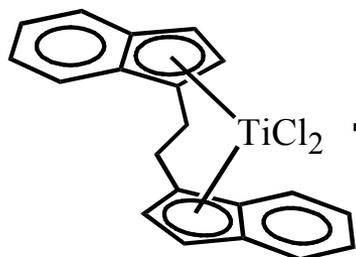


Andamento della produttività:



Catalizzatori STEREOSPECIFICI¹

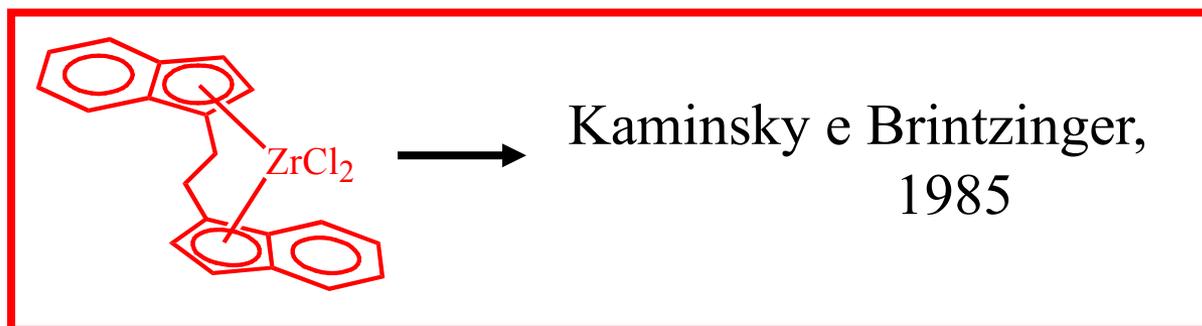
$\text{TiCl}_3 \longrightarrow$ I siti di Ti **isospecifici** hanno **simmetria C_2**
(Allegra, 1971)



\longrightarrow Brintzinger, 1982 \longrightarrow PP **isotattico** (Ewen, 1984)

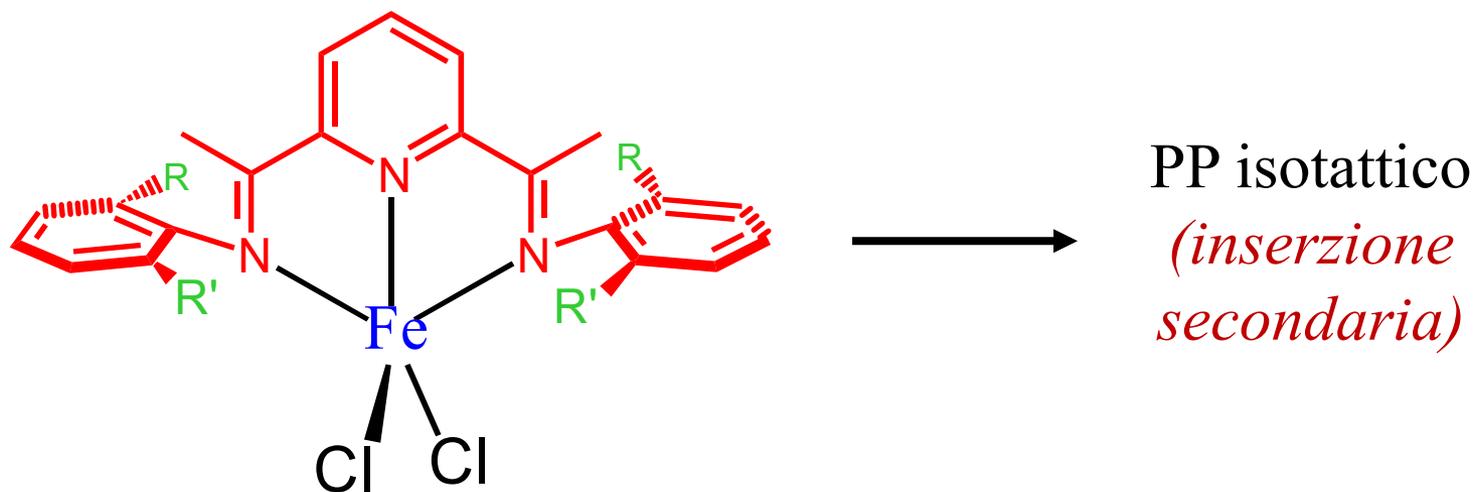
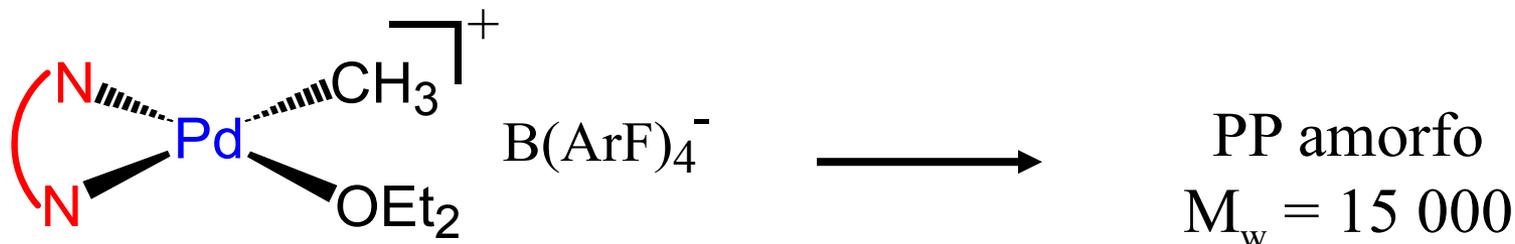
Complesso racemo \longrightarrow *PP isotattico*

Complesso meso \longrightarrow *PP atattico*

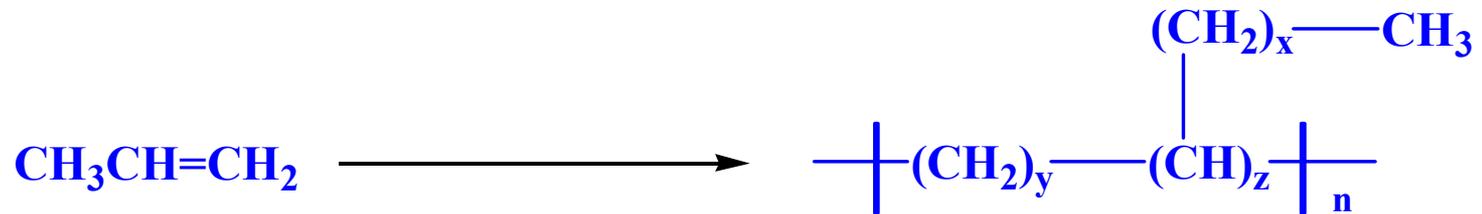


¹L. Resconi et al., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.

Polimerizzazione del propilene con catalizzatori **NON** metallocenici



Polimerizzazione del propilene con catalizzatori di Pd(II): *microstruttura* del polipropilene prodotto



La *microstruttura* del polimero può essere spiegata considerando le seguenti caratteristiche del catalizzatore:

- l'inserzione può essere sia di tipo **primario** che **secondario**;
- il catalizzatore si può **muovere** lungo la catena in **entrambe** le direzioni.