



# SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPOSTI MODELLO PER LO STUDIO DI SEQUENZE REGIOIRREGOLARI PEP IN COPOLIMERI ETILENE-PROPILENE

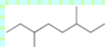
I. Sessa, A. Zambelli, G. Monaco

Dipartimento di Chimica, Università di Salerno, via S.Allende, 84081 Baronissi (SA).  
e-mail: gmonaco@unisa.it

Molti catalizzatori di polimerizzazione omogenei 'single site' (tra cui il  $CpTi(CH_3)_3 + B(C_2F_5)_3$  e il  $VCl_4 + anisolo + Al(C_2H_5)_2Cl$ ) danno luogo a polimeri di  $\alpha$ -olefine, ed in particolare del propilene, non completamente regioregolari.<sup>1</sup> Almeno in alcuni casi le misinserzioni non sono distribuite casualmente lungo la macromolecola e sono diagnostiche di strutture macromolecolari a regiolocchi. Di conseguenza nello studio dei meccanismi di queste polimerizzazioni, che andrebbero considerate pseudocopolimerizzazioni del propilene primario con quello secondario, bisognerebbe tener conto delle correlazioni tra regiochimica e stereochimica di inserzione. Lo studio di queste pseudocopolimerizzazioni può essere effettuato via analisi NMR vuote di omopolimeri eventualmente arricchiti con  $^{13}C$ , vuoti dall'esame di copolimeri di comonomeri con diverse proprietà di simmetria, come ad esempio propilene ed etilene. Il maggior problema di quest'approccio è l'assegnazione della struttura regiochimica e stereochimica delle sequenze copolimeriche. Per risolvere questo problema almeno per il caso della risonanza  $S_{op}$  di copolimeri regioirregolari etilene-propilene, sono stati sintetizzati e caratterizzati composti modello dei difetti di catena.

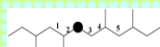
<b>dei metodi sperimentali</b>	<b>Nomenclatura comune</b>	<b>e dei metodi teorici</b>
<p>Le assegnazioni <math>^{13}C</math> NMR degli stereoisomeri dei composti modello 3,6-dimetilottano e del 3,5,8,10-tetrametildodecane sono state effettuate grazie alle seguenti sintesi stereoselettive.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Il (3S,6S)-3,6-dimetilottano (<math>C_2M_2C_2</math>) è stato sintetizzato per accoppiamento con litio del (S)-2-metilbutilbromuro.</li> <li>Una miscela equimolare degli stereoisomeri del 3,6-dimetilottano (<math>C_2M_2C_2</math> e <math>C_2R_2C_2</math>) è stata ottenuta con la stessa reazione di accoppiamento effettuata sul 2-metilbromuro racemo.</li> <li>L'accoppiamento di una miscela degli stereoisomeri 2S,4R (60%) e 2S,4S (40%) del 1-bromo-2,4-dimetilossano ha prodotto i 4 composti diastereomerici: <math>C_2mM_3mC_2</math> (36%), <math>C_2mR_3rC_2</math> (48%), <math>C_2rM_3rC_2</math> (16%)</li> <li>L'accoppiamento di una miscela di stereoisomeri dello stesso bromuro, (2R,4R), (2S,4S) (60%) e (2R,4S), (2S,4R) (40%), ha prodotto tutti i possibili diastereoisomeri del 3,5,8,10-tetrametildodecane: <math>C_2mM_3rC_2</math> (18%), <math>C_2mR_3mC_2</math> (18%), <math>C_2rR_3rC_2</math> (8%), <math>C_2rM_3rC_2</math> (8%), <math>C_2rM_3mC_2</math> (24%), <math>C_2rR_3mC_2</math> (24%).</li> </ol> <p>Gli spettri <math>^{13}C</math> NMR sono stati registrati a 35 °C in <math>C_2Cl_4-d_2</math>.</p>	<p>Sono state proposte diverse nomenclature e simbologie per indicare la stereochimica assoluta e relativa in catene di metileni e metini. Ogni qual volta non c'è bisogno di indicare la stereochimica assoluta, la notazione IUPAC può essere convenientemente sostituita con una nomenclatura di Bovey generalizzata, riportata per alcune piccole molecole insieme alla proiezione di Fischer modificata.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">   <math>(3S,5R,8S,10S)\text{-}3,5,8,10\text{-tetrametildodecane}</math> </div> <div style="text-align: center;">   <math>C_2mM_3rC_2</math> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">   <math>(3S,5R,8R,10S)\text{-}3,5,8,10\text{-tetrametildodecane}</math> </div> <div style="text-align: center;">   <math>C_2mR_3mC_2</math> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">   <math>(4R,5S,8R,9R,12R)\text{-}2,4,5,8,9,12\text{-hexamethyltetradecane}</math> </div> <div style="text-align: center;">   <math>C_2mM_3rM_3rC_2</math> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">   <math>(4R,6R,9S,12S,14R)\text{-}2,4,6,9,12,14,16\text{-heptamethylheptadecane}</math> </div> <div style="text-align: center;">   <math>C_2mR_3rM_3rC_1</math> </div> </div>	<p>Gli spostamenti chimici osservati (<math>\delta^{ss}</math>) sono il risultato di una media conformazionale.<sup>2</sup> Per interpretarli bisogna considerare la distribuzione statistica dei conformeri e il valore di <math>\delta</math> per ciascun conformero, che può essere calcolato ab initio o stimato con parametri di schermo ricavati empiricamente. Abbiamo adoperato l'insieme dei parametri di schermo del rif. 3. Per le popolazioni di conformeri abbiamo usato il modello di Mark,<sup>4</sup> utilizzato con successo per calcolare raggi di girazione.<sup>5</sup> Il modello di Mark è stato riscritto usando la notazione di Bovey generalizzata e la notazione conformazionale di Flory (stati <math>t</math>, <math>g</math> e <math>g'</math> per legami che si dipartono da un metino), riducendo il numero di matrici di pesi statistici necessarie per i calcoli. L'andamento delle popolazioni dei conformeri al variare delle stereosequenze può essere interpretato identificando stereosequenze più piccole ed analizzando la perturbabilità conformazionale delle sequenze più piccola. Proprio questo approccio ha recentemente permesso di formalizzare la <b>regola del telefono senza fili</b>:<sup>6</sup></p> <p><b>Date due stereosequenze vinifiche di <math>n</math> diadi differenti solo per la <math>n</math>-esima diade (<math>m</math> o <math>r</math>), ci sarà maggior probabilità di avere il primo legame della prima diade nello stato <i>gauche</i> <math>g</math> per la stereosequenza con un numero pari di diadi <math>r</math>.</b></p> <p>La regola del telefono senza fili, a sua volta, ha permesso di giustificare note regole<sup>7</sup> per gli spettri NMR del propilene e di anticiparne il funzionamento anche per altri polimeri vinilici.<sup>6</sup></p>

### 3,6-dimetilottano



Il conteggio dei conformeri a bassa energia (escludendo i conformeri con interazioni 1,3-sinassiale) è di 61 conformeri per lo stereoisomero  $M$  e 62 per quello  $R$ . In entrambi i casi 49 conformeri hanno uno stato  $t$  sul legame centrale. Considerando che la differenza si ha per conformeri con legame *gauche* centrale ci si aspetta, in virtù dell'effetto  $\beta$ -*gauche*, che lo stereoisomero  $R$  risulti a campi alti. Inoltre assumendo che i conformeri siano tutti degeneri il solo effetto  $\beta$ -*gauche* darebbe una differenza  $\delta_M - \delta_R = (13/62 - 12/61) * 2.71 - 0.035$  ppm, che si confronta ragionevolmente bene con il valore sperimentale 0.045 ppm. Il calcolo con tutti i parametri di schermo ed il modello di Mark migliora ulteriormente l'accordo con il dato sperimentale:  $\delta_M - \delta_R = 0.043$  ppm.

### 3,5,8,10-tetrametildodecane



Le attribuzioni della risonanza  $S_{op}$  per i vari stereoisomeri rivelano la presenza di tre effetti di rilievo decrescente:

- 1) configurazione relativa dei metili in  $\alpha'$  e  $\gamma'$  (l'apice indica sostituenti sulla sinistra)<sup>9</sup>
- 2) configurazione relativa dei metili in  $\beta$  e  $\delta$
- 3) configurazione relativa dei metili in  $\alpha'$  e  $\beta$ .

Questi effetti sono razionalizzabili come segue:

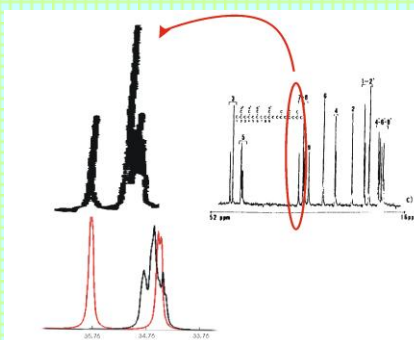
- 1) regola del telefono senza fili: la maggiore percentuale di stato  $g$  sul legame 1 nelle sequenze che cominciano con una diade  $m$  comporta uno spostamento a campi alti;
- 2) la perturbabilità conformazionale del segmento dimetilico dimostra che l'aumento di stati  $g$  esterni (legame 5) porta un aumento di stati  $t$  e  $\bar{g}$  sul legame 4. Secondo la parametrizzazione del rif. 3 (si veda anche il rif. 8) non ci sono variazioni significative di schermo tra gli stati  $t$  e  $g$ , mentre lo stato  $\bar{g}$  è molto più schermato (-7.34 ppm). Considerata la maggior percentuale di stato  $g$  sui legami esterni delle diadi  $m$  rispetto a quelle  $r$ , l'effetto è presto interpretato.
- 3) l'ordine è lo stesso di quello osservato per il 3,6-dimetilottano e si applicano le stesse considerazioni di sopra.

Con un'analisi qualitativa così positiva non sorprende che l'uso dei parametri dei rif. 3 e 4, senza effettuare alcuna regressione dei dati, porti direttamente ad un ragionevole accordo con i dati ( $s = -0.11$  ppm con il corretto ordine delle sequenze). A causa del piccolo numero dei dati e della forte correlazione delle probabilità non è possibile fare una regressione di tutti i parametri di schermo per migliorare l'accordo. Tuttavia tenendo conto delle forti correlazioni tra le probabilità si riesce ad ottenere un accordo eccellente usando 3 parametri di schermo, inclusa una costante additiva. I parametri  $\gamma$ -*gauche* relativi alla torsione sui legami 1 e 4 risultano sovrastimati rispetto ai parametri del rif. 3:  $\gamma_1 = -5.40 \pm 0.05$  ppm,  $\gamma_4 = -9.7 \pm 0.5$  ppm (vs  $\gamma_1 = -4.6$  ppm,  $\gamma_4 = -7.3$  ppm) proprio a causa della correlazione tra la probabilità di avere effetti  $\beta$ -*gauche* e  $\gamma$ -*gauche*.

### Una verifica con un dato precedente



Come verifica finale delle buone caratteristiche dei parametri dei rif. 3 e 4, abbiamo considerato la molecola  $C_2mM_3rM_3rC_2$  e tutti i suoi stereoisomeri. Lo spettro  $^{13}C$  NMR di queste molecole ha mostrato una debole sensibilità configurazionale del metilene  $S_{op}$  in  $\alpha$  al metile centrale ( $\alpha, \gamma, \beta', \epsilon'$ ), contrariamente al metilene  $S_{op}$  in  $\alpha$  al metile che forma una delle diadi laterali ( $\beta, \delta, \alpha', \gamma'$ ).<sup>9</sup> La sovrapposizione dello spettro calcolato (assumendo intensità arbitrariamente uguali per la miscela degli stereoisomeri) e di quello pubblicato mostra un ragionevole accordo semiquantitativo. In rosso è riportato il segnale calcolato per il metilene ( $\beta, \delta, \alpha', \gamma'$ ), in nero quello del metilene ( $\alpha, \gamma, \beta', \epsilon'$ ).



### Riferimenti

- 1) A. Zambelli, Z. Csok, I. Sessa, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 519.
- 2) F. A. Bovey, P. A. Mirau, in: "NMR of Polymers", Academic Press, San Diego, 1996.
- 3) D. R. Ferro, M. Razzari, *Macromolecules* **1984**, *17*, 485.
- 4) J. E. Mark, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2541.
- 5) J. W. Mays, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1989**, *22*, 921-6.
- 6) G. Monaco, R. G. Viglione, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1327-1337.
- 7) A. Zambelli, G. Gatti, *Macromolecules* **1978**, *11*, 485-489; D. R. Ferro, A. Zambelli, A. Provasoli, P. Locatelli, E. Rigamonti, *Macromolecules* **1980**, *13*, 179-86; V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, A. L. Segre, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6251-6263.
- 8) M. Moeller, W. Gronski, H.-J. Cantow, H. Hocker, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5093.
- 9) A. Zambelli, G. Bajo, E. Rigamonti, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1249.