

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

XVIII CICLO DEL
DOTTORATO DI RICERCA
IN SCIENZE CHIMICHE

**REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE
STEREOCONTROLLATA, PROMOSSE
DA CATALIZZATORI DI PALLADIO
E LEGANTI AZOTATI**

Dottorando
Dott. Alessandro Scarel 176

CS

Coordinatore
Prof.ssa Giuliana Pitacco
Università degli Studi di Trieste

GPitacco

Relatore
Dott.ssa Barbara Milani
Università degli Studi di Trieste

Abstract.

This thesis deals with the study of the stereocontrolled CO/vinyl arene copolymerization promoted by palladium (II) complexes with bidentate nitrogen-donor ligands of different symmetry.

The investigation of the catalytic behavior of the complexes is always preceded by a detailed characterization, both in solid state and in solution, of the palladium complexes used as precatalysts.

In the study of the catalytic activity of the complexes particular emphasis is addressed to the comprehension of the factors affecting both the catalyst stability and the stereochemistry of the polyketones produced.

In *Chapter 2* the coordination chemistry of a series of 3-alkyl-substituted-1,10-phenanthroline (3-R-phen, 1-7) to palladium as well as the catalytic behavior of the corresponding bischelated derivatives, $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$, **c1P-c7P** in the CO/aromatic olefin copolymerization reaction has been deeply investigated. The alkyl substituents differ for length and steric hindrance. The crystal structure characterization reveals that the two molecules of 3-R-phen are bound to palladium in a *syn* arrangement with the alkyl groups on the same side of the square planar geometry. In solution the dynamic process involving the equilibrium between *syn* and *anti* isomers is evidenced by NMR spectroscopic analysis. The $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ complexes efficiently promote the CO/styrene and CO/*p*-Me-styrene copolymerization reactions giving the corresponding syndiotactic polyketones with yields and molecular weight values, which progressively increase on increasing the steric hindrance of the R substituent. The catalytic results obtained represent the best data ever reported for these copolymerization reactions carried out in the absence of the oxidant; productivities of 8 kg CP/g Pd and 12 kg CP/g Pd are reached in CO/styrene and CO/*p*-Me-styrene copolymerizations, respectively. The polyketones have molecular weight values around 300 000 for both olefins. The analysis probes that the Mw values are mainly dictated by the N-N ligand rather than by the olefin.

The analysis of the data suggests that a variation in the physical nature of the active species, from homogeneous to heterogeneous, occurs during the polymerization process and that the reaction time at which this phenomena happens depends on the nature of the olefin. Inspection of TON numbers suggests that the main effect of the R substituent might be related to an increase of the olefin insertion rate. However, the experimental observation that no effect of the 3-R-phen on the productivity is evident when this catalytic system is

applied to the CO/ethylene copolymerization, indicates that the steric hindrance plays also a role in this reaction.

Chapter 3 deals with the synthesis of CO/styrene/4-Me-styrene terpolymers, in high yield (up to 2.50 kg TP/g Pd) and with high molecular weight values (up to 130 000 g/mol). These terpolymers are reported here for the first time by using the bischelated Pd(II) complex, $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{PF}_6]_2$, **a1**, in trifluoroethanol. For the second time MALDI-TOF analysis is applied to the study of a terpolymer by allowing the unambiguous determination of chemical composition of the macromolecules, and for the first time the effect of the different amount of the two olefin monomers present in the polymeric chain is clearly evidenced in the MALDI mass spectra..

In *Chapter 4* a series of monochelated, cationic palladium complexes of general formula $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{N-N})][\text{X}]$ (N-N = phen **1**, 3-*sec*-butyl-1,10-phenanthroline (3-*s*Bu-phen) **6**, bpy **10**, (-)-(*S,S*)-3,3'-(1,2-dimethylethylenedioxy)-2,2'-bipyridine (bbpy) **11**, (+)-(*R*)-3,3'-(1-methylethylenedioxy)-2,2'-bipyridine (pbpy) **12**, N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-butanediimine (iso-DAB) **13**; X = PF_6^- **P**, OTf (OTf = triflate) **T**) is studied. These complexes, containing different nitrogen-donor ligands, have been prepared from the corresponding neutral chloro derivatives $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$, (**b1**, **b6**, **b10-b13**). They were characterized by ^1H NMR spectroscopy and elemental analysis. Single crystals suitable for X-ray determination were obtained for complexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bbpy})][\text{PF}_6]$ **c11P**, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ **c13P** and $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{bbpy})]$ **b'11**. The latter is the result of an exchange reaction of the methyl group, present in complex **b11**, with a chloride, that occurred after dissolution of **b11** in CDCl_3 , for 1 week at 0 °C. The catalytic behavior of these complexes in the CO/styrene copolymerization was studied both in CH_2Cl_2 and in 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) evidencing the positive effect of the fluorinated alcohol both in terms of productivity and molecular weight values of the polymers obtained. Influence of the nitrogen ligand, the anion and the reaction time in both solvents has been investigated and discussed in detail. Encouraging preliminary results are also obtained in the synthesis of polyethylene, in TFE, catalyzed by $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ **c13P**.

Chapter 5 is focused on the study of coordination chemistry of the chiral bioxazoline ligand (4*S*,4'*S*)-2,2'-bis(4-*i*-propyl-4,5-dihydrooxazole) **14** to Pd(II) and of its catalytic behavior in the copolymerization reaction. It is evidenced that, depending on the nature of the anion, the ligand binding can occur either through chelating one Pd(II) ion leading to a mononuclear species with the expected *cis* geometry or by double bridging two Pd(II) ions

originating a dinuclear complex with *trans* geometry. ^1H NMR spectroscopy investigation allowed to recognize that the protons of the *i*-propyl substituents and protons in position 4 of the hydroxazole rings can be regarded as “probe protons” to identify the coordination mode of the BIOX ligand: their chemical shift differs if the ligand is bridging two palladium ions or if it is chelated to one metal center only.

Both the mononuclear and the dinuclear complexes promote the CO/styrene copolymerization. The catalyst performance could be risen up of one order of magnitude by carrying out the copolymerization in trifluoroethanol instead of methylene chloride. But, at the same time, the reaction medium variation caused a partial loss of the control of stereochemistry during the polymerization process. Moreover, in the fluorinated alcohol the effect of the anion, present in the palladium precatalyst, on the copolymer stereochemistry was also evident. The MALDI-TOF analysis of the synthesized copolymers revealed the presence of *p*-hydroxy-phenolic end groups, thus confirming and explaining the role of 1,4-hydroquinone as molecular weight regulator.

Finally, the importance of trifluoroethanol to ensure the stability of the Pd-hydride species has been definitively confirmed.

In *Chapter 6* the coordination chemistry to palladium of three chiral ligands, characterized by a skeleton with two dihydrooxazoline rings, was studied. The three ligands differ for the bridge connecting the two heterocyclic rings: directly, (*S,S*)-*i*Pr-BIOX **14**, by a carbon bridge, (*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX, **15**, or by a nitrogen bridge, (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX **16**. Single crystals suitable from X-ray analysis were obtained for all the three neutral complexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$, **b14-b16**.

The catalytic behavior of the cationic complexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})][\text{PF}_6]$, **c14P-c16P**, in the CO/styrene copolymerization was studied both in CH_2Cl_2 and in 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) evidencing, once again the positive effect of the fluorinated alcohol on the stability of the active species, which allows to increase the productivity of all the catalytic systems. In CH_2Cl_2 all the systems lead to the synthesis of only traces of the fully isotactic polyketone, due to catalyst decomposition to inactive palladium metal.

The stability of the active species in TFE allows to study the influence of the nitrogen donor ligand. The highest value of productivity (750 g CP/ g Pd) was found with the precursor containing the (*S,S*)-*i*Pr-BIOX **14** ligand, the lowest value (88 g CP/g Pd) was obtained with the catalyst with the (*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX **15** ligand. While the precursor containing the (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX **16** ligand yielded the polyketone with an intermediate value of productivity (210 g CP/g Pd) but with the highest molecular weight, $M_w = 22000$,

that is one order of magnitude higher than that obtained with the catalyst **c14P** ($M_w = 3000$). As far as the stereochemistry of the synthesized polyketones is concerned, while the copolymer obtained with the (S,S) -*i*Pr-BIOX-catalyst as the lowest content of the isotactic triad (75% of *ll* triad), both the copolymers prepared either with (S,S) -*i*Pr-BIS-OX or the (S,S) -*i*Pr-AZABOX-catalyst are fully isotactic.

In *Chapter 7* the coordination chemistry to Pd(II) of the *meso* diastereoisomer of bioxazoline ligand (R,S) -*i*Pr-BIOX, **17** was studied in comparison with the chiral diastereoisomer (S,S) -*i*Pr-BIOX, **14**. The characterization both in solid state and in solution evidences that in the neutral complexes, **b14** and **b17**, the *meso* ligand **17** prefers to chelate one Pd(II) ion leading to a mononuclear species, while the chiral ligand **14** originates both mononuclear and dinuclear complexes.

Reaction of the neutral derivative in acetonitrile in the presence of silver salts led to the synthesis of the corresponding cationic complexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, **c17P**, OTf (OTf = CF_3SO_3), **c17T**). Depending on the nature of the anion both mononuclear (when $\text{X} = \text{PF}_6^-$) and a mixture of mono and dinuclear species (when $\text{X} = \text{OTf}$) are obtained. The comparison of these results with those related to the complexes containing the corresponding chiral isomer evidences the tendency for the *meso* ligand to give mononuclear derivatives.

The catalytic activity of these cationic complexes in the CO/styrene copolymerization reaction is very similar to that typical of the corresponding complexes with the chiral ligand. The main results are related to the stereochemistry of the synthesized polyketones. For the system containing the chiral ligand the prevailing isotactic microstructure of the copolymer arises from an enantiomorphic site control (90%). Curiously, the same type of control can be assumed for the copolymers obtained with the *meso* ligand, even if a less efficient enantioface discrimination (70%) is found.

With the aim to shed more light to the effect of the ligand on the microstructure of the copolymers, some experiments were carried out in the presence of an equimolar excess of ligand with respect to the catalyst precursor. While the stereochemistry of the copolymers obtained with the chiral ligand remains the same as in the absence of free ligand, for the *meso* isomer the free ligand causes a switch of the stereochemistry towards prevailing syndiotacticity.

In *Chapter 8* the coordination chemistry to palladium and the catalytic behavior of a series of Ar-BIAN ligands characterized by the presence of one or two CH_3 or CF_3 groups in *meta* position is reported. Single crystals suitable for X-ray determination were obtained

for complexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{Ph-BIAN})][\text{PF}_6]$ **c18P**, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,17,15',17'-(\text{CF}_3)_4\text{-Ph-BIAN})]$ **b22**, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,15',-(\text{CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$ **b19**, $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(15,15'-(\text{CF}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$ **b'20**, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25**. The crystal structure of the complexes shows that the two aryls are oriented with different angles with respect to the coordination plane. In solution, the rate of rotation of the aryl rings is intermediate on the NMR time scale.

These complexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ar-BIAN})][\text{PF}_6]$ efficiently promote the CO/styrene copolymerization even without benzoquinone as cocatalyst. A remarkable effect of both the nature and the number of substituents on the aryl rings on the productivity was found. The highest values of productivity were obtained with the non symmetric ligands featured by the presence of two CF_3 groups on one aryl ring and two CH_3 , or one OCH_3 , on the other phenyl, thus suggesting that the unbalance of the electronic density on the two nitrogen donors might have a positive effect on the activity of the catalyst.

Finally, all these catalysts led to the synthesis of polyketones with an atactic microstructure, even those containing ligands of C_{2v} symmetry.

In conclusion, this work led to the development of highly efficient catalysts for the synthesis of both syndiotactic and atactic CO/vinyl arene polyketones. The production of the corresponding copolymer with an isotactic microstructure is achieved only with moderate yields, mainly due to the instability of the active species. Thus, the design and synthesis of suitable N-N ligands to promote the latter copolymerization is still required.

Lista delle abbreviazioni utilizzate.

Ar = residuo aromatico;

BArF = $B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4^-$;

BQ = 1,4-benzochinone;

br = segnale allargato;

Cl-Ph = clorobenzene;

CP = copolimero;

d = doppietto;

DCM = diclorometano;

dd = doppio doppietto;

dt = doppio tripletto;

g CP/g Pd = grammi di copolimero per grammo di palladio;

g CP/g Pd · h = grammi di copolimero per grammo di palladio per ora;

GP = catena polimerica in crescita;

HFIP = 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo;

HQ = 1,4-idrochinone;

ll = triade like-like;

lu = triade like-unlike;

m = multipletto;

MALDI = matrix assisted laser desorption/ionization;

MeOH = metanolo;

OTf = triflato ($CF_3SO_3^-$);

PE = polietilene;

Ph = fenile;

pst = pseudotripletto;

ppm = parti per milione;

q = quartetto;

R = residuo alifatico;

RT = temperatura ambiente;

s = singoletto;

t = tripletto;

TFE = 2,2,2-trifluoroetanolo;

TON = turnover number;

TP = terpolimero;

uu = triade unlike-unlike.

1 Introduzione.

1.1 Reazioni di polimerizzazione e catalisi omogenea.

Nel 2003 ricorreva il centenario della nascita di Giulio Natta, Premio Nobel per la Chimica nel 1963 insieme a Ziegler. Le scoperte fatte dal prof. Natta hanno dato una grande spinta al progresso della scienza e hanno messo a disposizione dell'uomo tutta una serie di nuovi materiali, di cui tutti noi usufruiamo. Basti pensare al polipropilene isotattico, la cui produzione, partita da zero negli anni '50, supera attualmente nel mondo 25 milioni di tonnellate l'anno. La scoperta della polimerizzazione stereospecifica ha aperto una nuova fase per la chimica, il cui interesse non è solo scientifico ma anche pratico; l'industria delle materie plastiche, degli elastomeri e delle fibre né è stata infatti profondamente influenzata. Durante la cerimonia per la consegna del premio Nobel ai professori Ziegler e Natta, il prof. Fredga mise in evidenza come i materiali tradizionali (come vetro, legno, porcellana, metalli) vengano via via rimpiazzati con materiali sintetici, le materie plastiche [1].

Le prime macromolecole sintetizzate industrialmente, come poliammidi, poliesteri e resine fenoliche erano tipicamente sintetizzate partendo da monomeri bifunzionalizzati, utilizzando reazioni di condensazione. Successivamente furono introdotti i polimeri derivanti dalla polimerizzazione delle olefine per via radicalica o ionica [2].

Il prof. Ziegler introdusse negli anni '50 un metodo di polimerizzazione completamente nuovo, in particolare dell'etilene, realizzando la crescita delle catene polimeriche (completamente lineari) per addizione su legami metallo-carbonio. Questa addizione catalitica avviene in condizioni significativamente più blande di quella nota precedentemente su radicali liberi, che può dare invece catene con ramificazioni ed altre anomalie.

Quando invece dell'etilene si polimerizza il propilene (o un'altra α -olefina superiore) si ottengono catene con un gruppo laterale metile (o altro residuo alifatico o aromatico) ogni due atomi di carbonio in catena. L'atomo di carbonio che porta il residuo laterale è asimmetrico, può possedere pertanto configurazione *R* o *S*. Quando le configurazioni dei carboni asimmetrici si susseguono in modo casuale lungo la catena, questa assume una configurazione spaziale irregolare e il polimero viene detto atattico (vedi Paragrafo 1.3).

Il prof. Natta trovò tuttavia che certi tipi dei catalizzatori Ziegler portano a macromolecole *stereoregolari*. L'intorno molecolare dell'atomo di metallo, sul quale le unità monomeriche si coordinano per poi polimerizzare, ha una forma tale da permettere una sola orientazione dei gruppi laterali. Si possono originare così polimeri isotattici, quando la configurazione assoluta degli stereocentri si sussegue uguale in catena, e sindiotattici

quando la configurazione assoluta degli stereocentri si alterna regolarmente lungo la catena polimerica (vedi Paragrafo 1.3) [1].

Tra le possibili vie di sintesi di una macromolecola, radicalica, anionica, cationica e coordinativa, quest'ultima si dimostra essere di gran lunga superiore alle altre per il controllo dell'architettura, e in particolare della stereochimica, del polimero prodotto [2].

Le potenziali applicazioni di un polimero sono determinate dalle sue proprietà fisiche e meccaniche, che dipendono dalla sua morfologia (arrangiamento dello stato solido). La morfologia dei polimeri è legata strettamente alla composizione e alla struttura del polimero. Pertanto la scoperta di catalizzatori efficienti e selettivi per la sintesi di polimeri ad architettura ben definita rappresenta un requisito cruciale per lo sviluppo sostenibile dell'industria chimica, nel momento in cui le richieste economiche ed ambientali diventano via via più restrittive mentre la richiesta del mercato per materie plastiche a basso costo è sempre in aumento [2, 3].

Negli ultimi dieci anni, l'elevato interesse scientifico rivolto allo sviluppo di nuovi catalizzatori di polimerizzazione ha portato ad un significativo ampliamento della conoscenza nel campo della catalisi per polimerizzazione controllata.

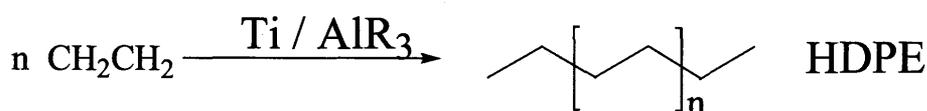
Nonostante attualmente molti dei catalizzatori di polimerizzazione impiegati industrialmente siano di tipo eterogeneo (come i catalizzatori di Ziegler-Natta), la maggior parte dei catalizzatori che permettono studi meccanicistici, e che, principalmente, promuovono la sintesi di polimeri con nuove architetture sono di tipo omogeneo. Un catalizzatore che opera in fase omogenea viene spesso indicato come "single site catalyst", con formula generale L_nMR , dove M è il centro metallico attivo, L_n sono i leganti ancillari che rimangono coordinati al metallo durante tutto il corso della reazione modificandone la reattività, e R è la catena polimerica in crescita sul metallo. Variando opportunamente l'intorno chimico del centro metallico (intervenendo quindi sul numero e tipo di leganti L e sull'eventuale controione nonché solvente) è possibile ottenere dei catalizzatori "single site" che controllino efficacemente la reazione di polimerizzazione. Questi catalizzatori offrono opportunità uniche e ancora in gran parte inesplorate per la sintesi di polimeri con strutture nuove ed ordinate legate a fattori quali [2, 4]:

- polimerizzazione di un'ampia gamma di monomeri con diverse funzionalità;
- controllo del peso molecolare e della distribuzione dei pesi molecolari;
- controllo dell'incorporazione dei comonomeri,
- controllo dei gruppi terminali attraverso il controllo degli stadi di iniziazione e terminazione.

In particolare, come già sottolineato, rispetto alle altre vie di sintesi, la polimerizzazione per via coordinativa permette di controllare efficacemente la stereochimica dell'inserzione del monomero, determinando così la tatticità del polimero.

1.2 Polimerizzazione dell'etilene e sviluppo dei catalizzatori "single site".

L'evoluzione del sistema catalitico originale Ziegler-Natta per la polimerizzazione dell'etilene ha portato attualmente alla definizione di catalizzatori di terza generazione, che sono impiegati in industria per dare una produzione attuale di polietilene di 100 milioni di tonnellate all'anno (Schema 1.1) [5].



- I. generazione: TiCl_3 (fase α , β , γ , δ) + AlEt_2Cl ;
- II. generazione: TiCl_3 + AlEt_3 + base di Lewis (PR_3 , NR_3 , R_2O , R_2S , esteri);
- III. generazione: TiCl_4 + base di Lewis (es: benzoato di metile) / MgCl_2 + AlEt_3 .

Schema 1.1 Sintesi del polietilene lineare ad alta densità (HDPE).

Questi sistemi catalitici sono eterogenei, soprattutto nei primi due esistono vari tipi di centri attivi e i polimeri risultanti hanno una distribuzione dei pesi molecolari molto larga. Il sistema di terza generazione, supportato su sostanze quali SiO_2 o più frequentemente MgCl_2 , possiede delle caratteristiche migliori, è più versatile e più attivo.

Le difficoltà riscontrate nello studio di questi sistemi catalitici eterogenei stimolò lo sviluppo di sistemi omogenei di polimerizzazione. Questi sistemi permisero di ottenere nuovi polimeri e, principalmente, copolimeri con proprietà mai osservate prima e che non potevano essere ottenuti con i tradizionali catalizzatori Ziegler-Natta [5].

I primi catalizzatori omogenei impiegati per la polimerizzazione dell'etilene furono i metalloceni del gruppo 4. I metalloceni sono composti organometallici in cui un atomo metallico si situa tra due anelli ciclopentadienilici (Figura 1.1). Il primo catalizzatore metallocenico fu introdotto da Natta e Breslow nel 1955: $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$ ($\text{Cp} = \eta^5$ -ciclopentadiene), ma presentava bassa attività. Nel 1980, Kaminsky e Sinn dimostrarono che l'attività del sistema catalitico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlMe}_3$ (Figura 1.1) aumentava introducendo piccole quantità di acqua. Tale fenomeno era dovuto alla formazione di un prodotto di idrolisi controllata di AlMe_3 : il metilalluminossano (MAO).

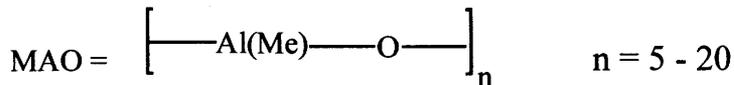
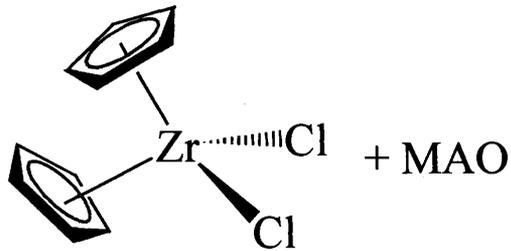


Figura 1.1 Sistema catalitico di Kaminsky e Sinn.

Il MAO è una sostanza oligomerica ($n= 5-20$), solubile in toluene, non ancora completamente caratterizzata strutturalmente, che consiste in composti lineari, ciclici e probabilmente in cluster [5].

I sistemi metallocene/MAO, in particolare quelli con zirconio, sono 100 volte più attivi dei convenzionali Ziegler-Natta (300 t PE/g Zr h; t PE/g Zr h = tonnellate di polietilene per grammo di zirconio per ora), però queste alte attività sono ottenute solo lavorando con un rapporto Al/Zr dell'ordine di 10^3-10^4 . Questa caratteristica rende il MAO il componente principale nel determinare il costo del sistema catalitico.

Altre importanti caratteristiche dei sistemi catalitici a base metallocene/MAO sono:

- la promozione della polimerizzazione stereospecifica di α -olefine prochirali;
- la produzione di poliolefine con una stretta distribuzione dei pesi molecolari: "single site catalysts";
- la possibilità di ottenere poliolefine con ramificazioni di diversa lunghezza; regolarmente distribuite lungo la catena polimerica;
- la possibilità di venire eterogeneizzati.

Nonostante queste importanti proprietà, che offrono tutta una serie di nuove prospettive nella polimerizzazione di olefine rispetto ai sistemi tradizionali di Ziegler-Natta, la loro diffusione in industria è limitata [5]. L'area dove hanno trovato maggiore diffusione è nella sintesi del LLDPE (polietilene lineare a bassa densità, copolimero etilene/ α -olefina C_4 o C_6), e nella produzione di elastomeri (copolimeri: etilene/1-ottene, etilene/stirene, etilene/propilene, e EPDM: etilene/propilene con un diene).

La scarsa diffusione deriva dal fatto che sono molto costosi e che vengono preparati attraverso un processo a più stadi. Inoltre vengono facilmente avvelenati da composti contenenti eteroatomi, e quindi non sono in grado di copolimerizzare monomeri polari.

Nel 1995, Brookhart e collaboratori riportarono che composti di coordinazione di nichel e palladio con chelanti azotati di tipo α -diimina con sostituenti voluminosi, polimerizzavano etilene, propilene e 1-esene in presenza di MAO [6] (Figura 1.2). I catalizzatori a base di nichel, in particolare, consentono di ottenere nella polimerizzazione dell'etilene una attività dello stesso ordine di grandezza dei metalloceni (11 000 kg PE/mol Ni h) e pesi molecolari elevati (650 000) con una polidispersità molto stretta.

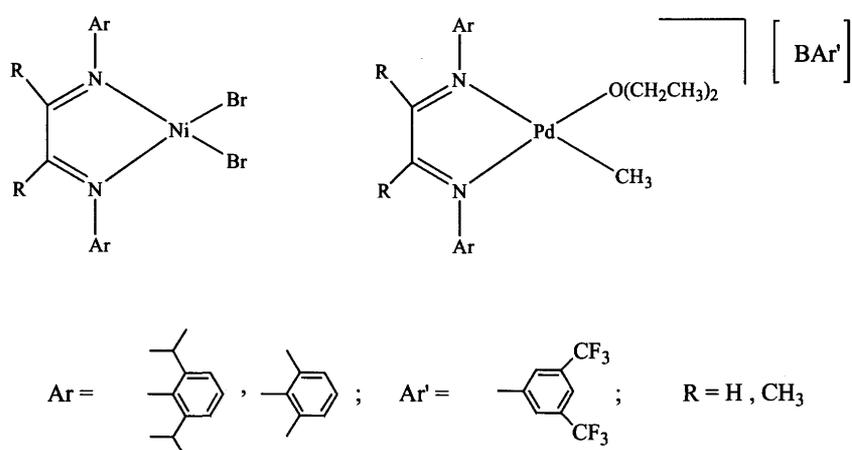


Figura 1.2 Sistema VERSIPOL (Du Pont) sviluppato da Brookhart per la sintesi di polietilene.

I catalizzatori di palladio presentano una attività più bassa ma consentono di sintetizzare un nuovo tipo di polietilene con un altissimo grado di ramificazione, superiore a quello del polietilene a bassa densità (LDPE) ottenuto per polimerizzazione radicalica. Per questo motivo il polietilene altamente ramificato è chiamato VLDPE (polietilene a bassissima densità).

I catalizzatori di Brookhart a base di Pd furono inoltre i primi derivati di metalli di transizione a catalizzare la polimerizzazione dell'etilene con monomeri vinilici funzionalizzati con gruppi polari, come gli acrilati [7].

Negli anni successivi furono introdotti altri catalizzatori a base di altri metalli di transizione; tra gli altri si ricordano quelli a base di Fe e Co con leganti azotati e misti N-O,

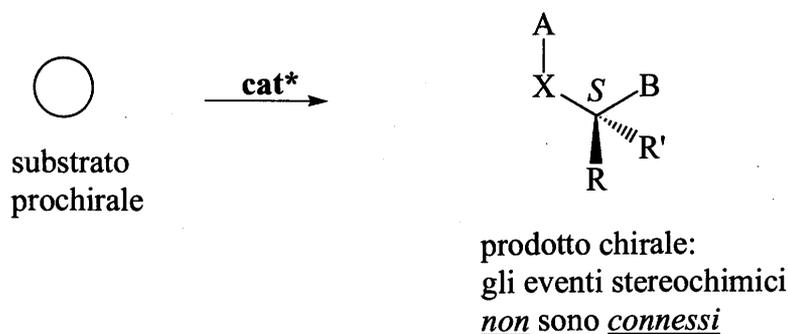
questi sistemi producono polietilene lineare senza ramificazioni e sono meno sensibili all'acqua e ai veleni [8].

1.3 La reazione di polimerizzazione del propilene e lo studio della stereochimica.

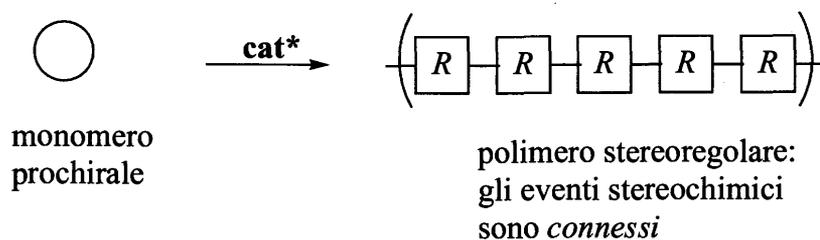
La polimerizzazione del propilene, e delle α -olefine superiori, presenta una importante differenza rispetto a quella dell'etilene. Propilene ed α -olefine superiori sono, infatti, dei substrati prochirali, la cui inserzione nella catena in crescita dà origine ad un nuovo stereocentro che può avere configurazione assoluta *R* o *S*. Il controllo della stereochimica dell'inserzione durante la polimerizzazione rappresenta uno dei principali campi di interesse della catalisi omogenea asimmetrica. Infatti, le proprietà chimico-fisiche dei polimeri sono determinate principalmente dalla sequenza dei centri asimmetrici lungo la catena [9, 10].

E' necessario distinguere due diversi prodotti della catalisi asimmetrica: le piccole molecole contenenti un solo centro chirale, che costituiscono i *building-blocks* di prodotti di chimica fine, come ad esempio i farmaci; e le macromolecole che contengono un numero molto elevato di centri chirali (Schema 1.2) [10]. Sebbene le strategie messe a punto per il controllo della stereoselettività nelle polimerizzazioni abbiano molto in comune con la trasformazione stereoselettiva di piccole molecole organiche, e si basino principalmente sullo sviluppo di composti di coordinazione chirali, la differenza di fondo deriva dal fatto che nelle trasformazioni stereoselettive di piccole molecole gli eventi stereochimici *non* sono *connessi* tra di loro, fenomeno presente invece nelle polimerizzazioni stereoselettive, dove è necessario, pertanto, controllare la configurazione relativa dei nuovi centri chirali in una sequenza di stereocentri già presenti (Figura 1.2) [2, 3, 10].

a) sintesi di piccole molecole via catalisi enantioselettiva:



b) sintesi di polimeri via catalisi enantioselettiva:



cat* = composto di coordinazione chirale

Schema 1.2 Confronto tra la sintesi stereoselettiva di piccole molecole chirali e di materiali polimerici.

Il controllo realizzato dal catalizzatore è particolarmente impressionante se si pensa che per esempio nella polimerizzazione del propilene ogni monomero può inserirsi in catena in 4 diversi modi (regiochimica e stereochimica) e che una catena presenta circa 1000 unità monomeriche.

Tralasciando il controllo della regiochimica, e considerando solo i polimeri regioregolari “testa-coda”, da un punto di vista generale, a seconda della stereochimica si riconoscono tre diversi tipi di polimeri:

- polimero sindiotattico: quando i sostituenti R al carbonio asimmetrico sono disposti alternativamente da una parte e dall'altra della catena principale. In questo caso gli atomi di carbonio asimmetrici presentano alternativamente configurazione assoluta R ed S (Figura 1.3a);
- polimero isotattico: quando i sostituenti R al carbonio asimmetrico sono disposti tutti dalla stessa parte della catena principale. In questo caso tutti gli atomi di

carbonio asimmetrici presentano la medesima configurazione assoluta *R* o *S* (Figura 1.3b);

- c) polimero atattico: quando non esiste alcuna regola per descrivere la sequenza della configurazione assoluta degli atomi di carbonio asimmetrici lungo la catena polimerica (Figura 1.3c).

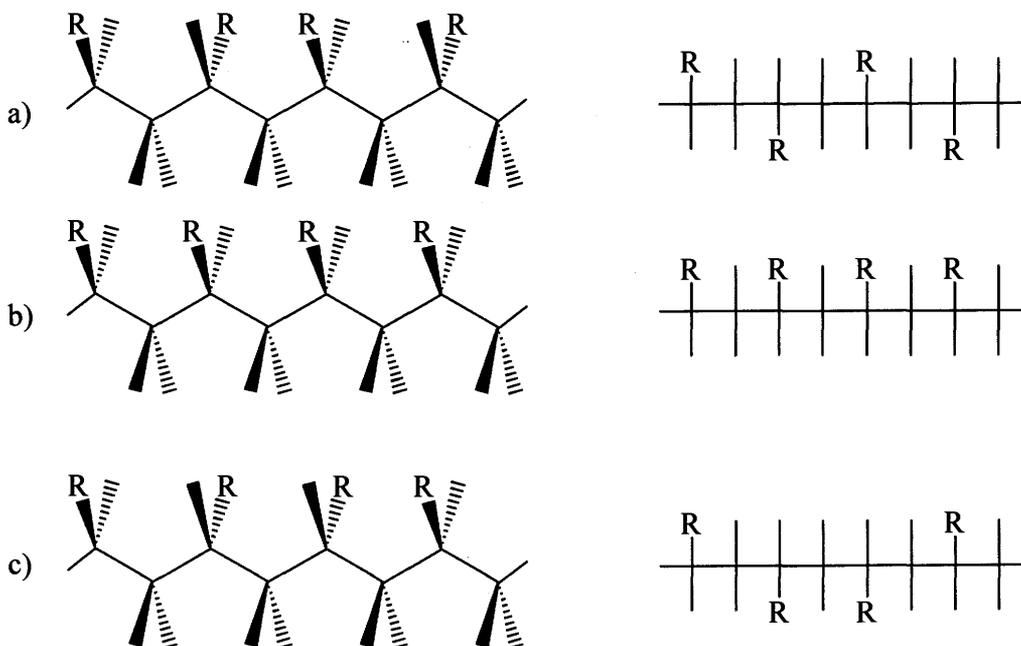


Figura 1.3 Rappresentazione a zig-zag planare e in proiezione di Fischer modificata di un polimero: a) sindiotattico; b) isotattico; c) atattico.

Lo studio della polimerizzazione stereospecifica del propilene è stato diffusamente affrontato sia con catalizzatori omogenei metallocenici che eterogenei [9], e rappresenta il punto di riferimento per tutte le polimerizzazioni stereocontrollate. Qui verranno trattati come esempio esclusivamente i catalizzatori omogenei basati su metalloceni del gruppo 4 [9].

Nello studio dell'inserzione dell'olefina bisogna tener conto di tre fattori di asimmetria presenti sul sito catalitico. Il primo elemento di asimmetria deriva dal fatto che la coordinazione di un'olefina prochirale, come il propilene, al centro metallico dà luogo a due coordinazioni non sovrapponibili; per distinguerle si possono chiamare coordinazione *rectus*, *re* e *sinister*, *si* (Figura 1.4).



Figura 1.4 I due diversi modi di coordinazione non sovrapponibili del propilene al centro metallico: a) *sinister*; b) *rectus*.

Un secondo elemento di chiralità è l'atomo di carbonio terziario, della catena polimerica in crescita, più vicino al metallo. Infatti un nuovo stereocentro si forma ad ogni inserzione dell'olefina. Il terzo elemento di asimmetria deriva, infine, dalla chiralità del sito catalitico che può essere di due tipi:

- la chiralità deriva dal legante ancillare (oltre che dal monomero e dalla catena in crescita);
- il metallo è intrinsecamente asimmetrico (è necessaria una coordinazione tetraedrica o assimilabile).

La caratteristica chiave del meccanismo di inserzione dell'olefina è che il centro metallico sul quale sta crescendo la catena polimerica deve avere un sito di coordinazione in *cis* a questa disponibile per il monomero che deve inserire. L'inserzione avviene via migrazione della catena sull'atomo di carbonio del doppio legame più vicino, il meccanismo è un'apertura *cis* con formazione di due nuovi legami, C-C e Pd-C, quest'ultimo si trova nello stesso sito prima occupato dall'olefina coordinata. Se sul metallo c'è un solo sito di coordinazione disponibile per l'olefina, si possono ottenere polimeri con un numero limitato di microstrutture. In realtà per i catalizzatori metallocenici ogni centro metallico possiede due siti di coordinazione disponibili. Entrambi permettono l'inserzione dell'olefina che può avvenire, in teoria, con ogni regio e stereochimica. Il meccanismo di inserzione via migrazione della catena causa l'inserzione del monomero alternativamente in entrambi i siti e la struttura del polipropilene dipende dalla combinazione della regio ed enantioselettività dei due siti attivi. Pertanto con i catalizzatori metallocenici si possono virtualmente ottenere poliolefine con tutte le strutture possibili. La relazione tra la simmetria del sito di coordinazione del metallocene e la stereochimica del polipropilene è stata completamente compresa. Consideriamo solo l'inserzione primaria, quindi una polimerizzazione con regiochimica ben definita. Due sono i possibili fattori che

determinano la selezione della faccia prochirale con cui l'olefina può inserire. Il fattore più efficace è la stereogenicità del metallo, in cui l'induzione chirale deriva dall'asimmetria del sito di reazione. In questo caso il meccanismo della stereoselezione viene indicato come "*enantiomorphic site control*". E' la relazione tra la chiralità dei due siti di coordinazione vicini del catalizzatore, coinvolti nella reazione di inserzione, che determina la stereochimica del polimero. D'altro canto è stato detto come l'inserzione dell'olefina generi un nuovo stereocentro, questo fatto ha come conseguenza un'induzione chinale che deriva dall'ultima unità inserita nel polimero. Questo meccanismo prende il nome di "*chain-end control*". Entrambi i meccanismi possono essere specifici verso l'ottenimento di un polimero isotattico o sindiotattico.

In una serie di pubblicazioni Ewen e collaboratori [11] e Kaminsky e collaboratori [12] descrissero una serie di catalizzatori metallocenici stereospecifici che ora costituiscono le cosiddette "regole di simmetria di Ewen" (Figura 1.5).

Quando la simmetria del metallocene è C_{2v} o C_s *meso* o altamente flussionale il polimero sintetizzato sarà atattico. Allo stesso modo si ottiene un polipropilene atattico o prevalentemente atattico quando i due meccanismi di induzione chirale (*chain-end* e *enantiomorphic site control*) sono entrambi assenti o troppo deboli per essere efficaci.

Simmetria del metallocene

Tatticità del polipropilene

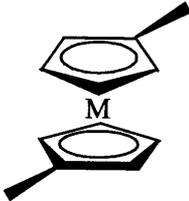
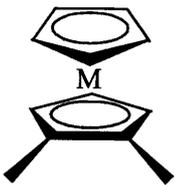
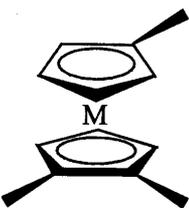
C_{2v} Achirale		Atattico
C_2 Chirale		Isotattico
C_s Achirale		Atattico
C_s Prochirale		Sindiotattico
C_1 Chirale		Emi-isotattico

Figura 1.5 Regole di simmetria di Ewen [9] [11].

Quando il legante è chirale e possiede simmetria C_2 si ottiene un polipropilene isotattico, mentre con un legante a simmetria C_s prochirale si ottiene una poliolefina sindiotattica. Un caso particolare è rappresentato dai leganti chirali a simmetria C_1 , che permettono di sintetizzare il polipropilene emi-isotattico, nelle cui catene un centro asimmetrico a configurazione costante (o *R* o *S*) si alterna perfettamente ad un centro a configurazione casuale.

Sono inoltre stati studiati dei leganti a simmetria flussionale che hanno permesso di ottenere poliolefine a stereoblocchi, in cui un blocco di polimero atattico si alterna ad uno

di polimero isotattico in relazione al modificarsi della simmetria del legante dovuta alla sua flessionalità [13] (Figura 1.6).

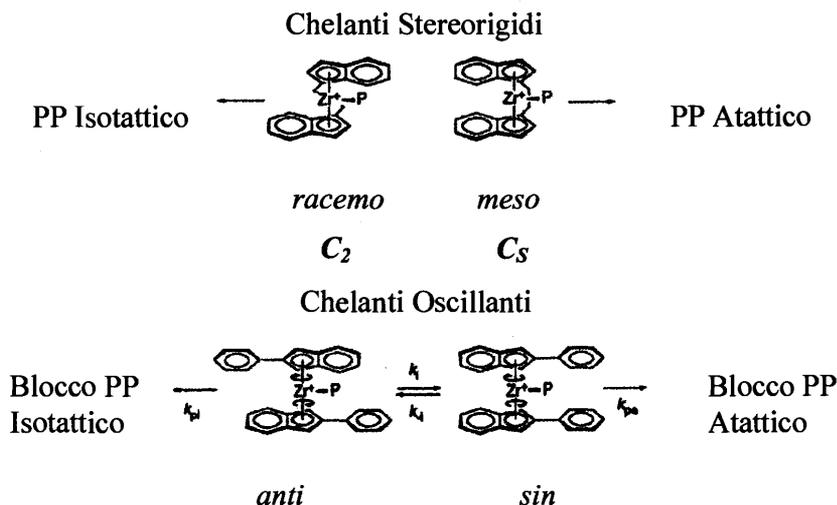


Figura 1.6 Catalizzatori metallocenici con chelanti stereorigidi ed oscillanti: effetto sulla tatticità del polipropilene [13].

Il legante oscillante per libera rotazione attorno al legame di coordinazione (al metallo) passa da una simmetria C_2 , che come visto nelle regole di simmetria di Ewen promuove la sintesi del polipropilene isotattico, ad una simmetria C_s che promuove la polimerizzazione del propilene a dare una struttura atattica. Dato che la rotazione avviene mentre la catena è in crescita sul metallo, il polimero sintetizzato avrà blocchi con microstruttura isotattica alternati a blocchi atattici [13].

Nonostante sia stato possibile scoprire e studiare la stereoregolarità del polipropilene attraverso la spettroscopia a raggi X su fibra, la tecnica di eccellenza (se non l'unica comunemente utilizzata) per la determinazione della microstruttura delle poliolefine (e del meccanismo di reazione) è la spettroscopia ^{13}C NMR in soluzione [9]. Nel caso del polipropilene il valore di *chemical shift* dei gruppi metilici è estremamente sensibile alla stereochimica relativa delle unità monomeriche vicine. Ovvero, ogni metile ha una diversa risonanza che dipende dalla configurazione dei gruppi metinici adiacenti fino a 5 da ogni lato (cioè una sequenza di catena di 11 unità monomeriche consecutive). Di solito si limita l'analisi statistica su sequenze di 5 unità ripetitive le cosiddette *pentadi* (Figura 1.7). Sperimentalmente il grado di isotatticità del polipropilene può essere descritto dal contenuto di *pentadi*, *triadi*, o *diadi* (% *mmmm*, % *mm*, % *m* rispettivamente) ricavabile dagli spettri ^{13}C NMR (Figura 1.8).

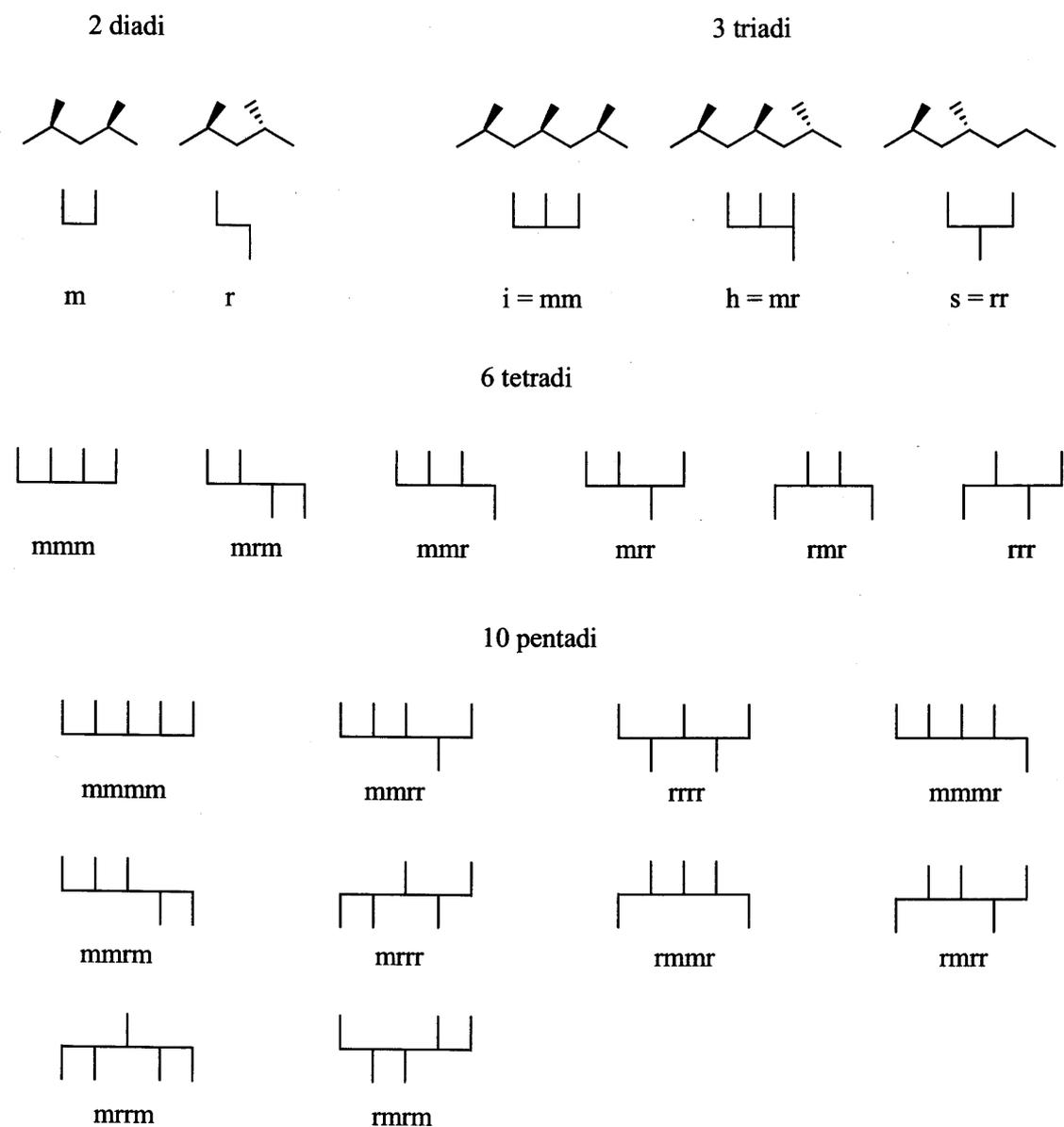


Figura 1.7 Nomenclatura e simmetria delle stereosequenze nel polipropilene: m = diade “meso”; r = diade “racema”; i = triade isotattica mm; h = triade eterotattica mr; s = triade sindiotattica rr.

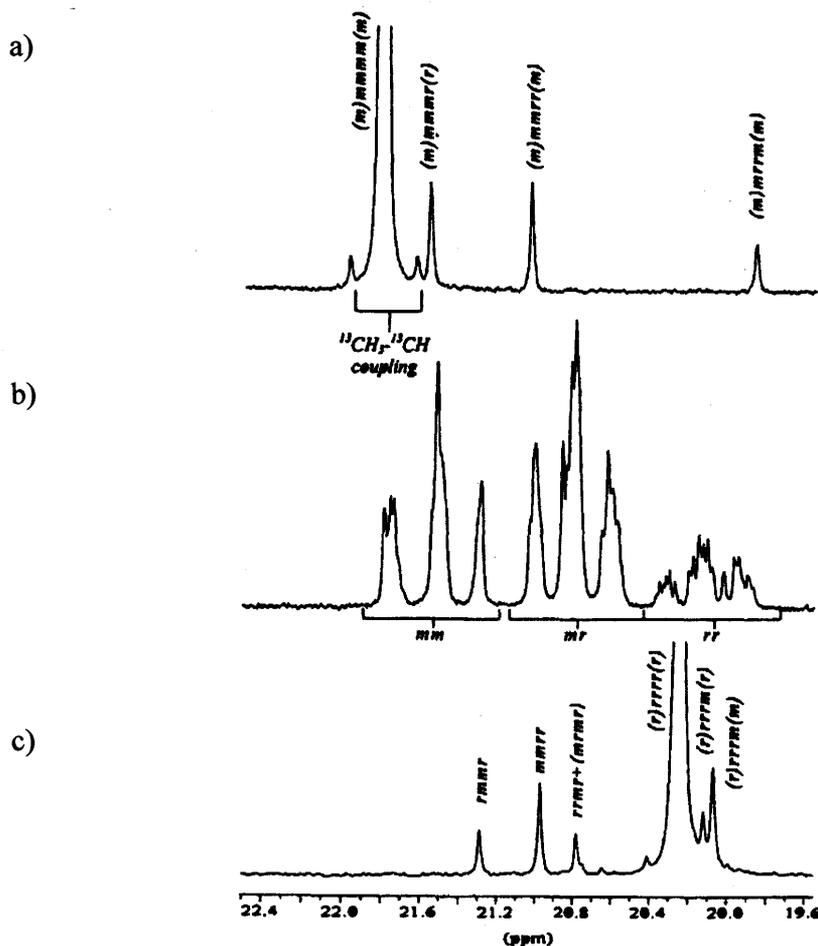
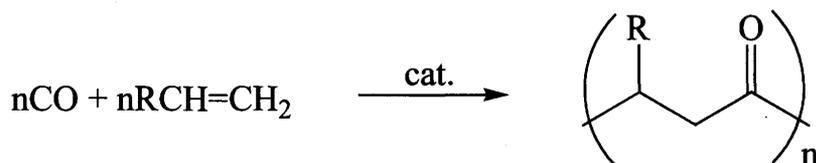


Figura 1.8 Spettro ^{13}C NMR di polipropilene: a) isotattico; b) atattico; c) sindiotattico. Regione delle pentadi del metile.

1.4 I polichetoni.

La continua ricerca di nuovi materiali con interessanti proprietà ingegneristiche ha portato allo sviluppo di nuovi polimeri con alto contenuto di gruppi funzionali contenenti eteroatomi. Tra i nuovi polimeri sintetici studiati molto interesse in ambito accademico e industriale hanno riscosso i polichetoni, ottenuti dalla copolimerizzazione alternata di monossido di carbonio e α -olefine [14]. Prodotto di questa reazione è un polimero con struttura polichetonica, caratterizzata dalla perfetta alternanza dei due monomeri lungo la catena polimerica (Schema 1.3). Diverse sono le motivazioni per cui questi materiali polimerici hanno suscitato grande interesse: la facile reperibilità ed il basso costo del monossido di carbonio, la possibilità di funzionalizzare il gruppo carbonilico ottenendo un prodotto con caratteristiche diverse da quelle di partenza. La presenza del gruppo

chetonico lungo la catena sembra inoltre rendere questi polimeri foto e biodegradabili [14 b)], caratteristica molto importante per le sempre più pressanti esigenze ambientali.



Schema 1.3 Reazione di copolimerizzazione CO/olefina (R = H, CH₃, Ph).

Sulla base dell'olefina utilizzata come comonomero, i polichetoni possono essere divisi in due classi principali: i copolimeri CO/olefina alifatica e CO/olefina aromatica. La natura dell'olefina determina anche il tipo di legante ancillare che deve essere utilizzato nella sintesi del polichetone. Nella fattispecie i chelanti difosfinici sono impiegati nella sintesi dei polichetoni CO/ α -olefine alifatiche, mentre i chelanti azotati vengono preferenzialmente usati nella sintesi dei copolimeri CO/ α -olefine aromatiche. Più di recente sono stati introdotti catalizzatori con leganti misti P-N [15a-e] e P-PO [15f-g], ma con prestazioni inferiori rispetto a quelle tipiche dei chelanti bidentati azotati [15].

1.4.1 La reazione di copolimerizzazione CO/etilene.

La copolimerizzazione di monossido di carbonio e etilene fu scoperta nel 1950 da Reppe e Magin [16]. Il catalizzatore usato $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ produceva in acqua e ad alta temperatura (230°C e 2000 atm) oligomeri CO/etilene, oltre ad acido propionico e dietil chetone. Da allora sono stati sviluppati altri catalizzatori a base di nichel [17] e sono stati studiati complessi di altri metalli di transizione che hanno mostrato attività catalitica nella copolimerizzazione di CO ed etilene [18]. Il metallo che permette la rigorosa alternanza dei due comonomeri in catena, e che quindi è stato impiegato più diffusamente, è il palladio.

L'evoluzione dei catalizzatori basati sul palladio iniziò nel 1967 quando Gough descrisse un complesso di Pd (II) clorurato stabilizzato con una fosfina terziaria, legante monodentato, che permetteva di ottenere il polimero CO/etilene in condizioni operative molto drastiche (250°C, 2000 bar) e con scarse rese [19]. La perfetta alternanza del copolimero CO/etilene fu ottenuta da Sen e collaboratori solo nel 1982, utilizzando come catalizzatore la specie cationica $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n(\text{CH}_3\text{CN})_{4-n}][\text{BF}_4]_2$ ($n = 0 \div 4$) ottenuta sostituendo gli ioni cloruro con anioni meno coordinanti, i tetrafluoborati, in presenza di acetonitrile, legante labile [14a, 20]. Tale precursore permette la copolimerizzazione in

condizioni più blande (25°C e 20 atm), ma con rese e pesi molecolari piuttosto bassi. Valori di peso molecolare e di attività più elevati sono stati in seguito ottenuti da Drent nel 1984 utilizzando fosfine bidentate al posto delle monodentate [14b, 21]. Con tale sistema è possibile operare in condizioni relativamente blande (90°C, 40-60 bar) ottenendo una elevata produttività che soddisfa i requisiti necessari per lo sviluppo industriale. Il catalizzatore brevettato dalla Shell è un sistema *in situ*, basato su sali di Pd(II), tipo Pd(CH₃COO)₂ o Pd(CF₃COO)₂, modificati con un chelante difosfinico, in presenza di un acido di Brønsted come cocatalizzatore e metanolo come solvente. I migliori risultati, in termini di alta resa ed elevati pesi molecolari, sono stati ottenuti usando come difosfina il DAPP (1,3-bis-(di-anisol)fosfino propano), e l'acido *p*-toluensolfonico come cocatalizzatore [14b, 21]. Le rese della reazione di copolimerizzazione possono essere ulteriormente aumentate aggiungendo all'ambiente di reazione un ossidante, come l'1,4-benzochinone (BQ). Impiegando il sistema catalitico così costituito, il copolimero CO/etilene viene ottenuto con una produttività oraria pari a 6 kg CP/g Pd·h (kg CP/g Pd·h= chilogrammi di copolimero per grammo di palladio per ora). Quando nel sistema catalitico si utilizzano chelanti bidentati azotati, del tipo 2,2'-bipiridile (bpy), 1,10-fenantrolina (phen), invece dei chelanti fosforati, la presenza dell'ossidante diventa indispensabile per avere attività catalitica [14].

Il copolimero alternato CO/etilene è un solido bianco, cristallino, con alto punto di fusione (T_f = 260°C), pressoché insolubile in tutti i solventi e difficile da processare. Il corrispondente terpolimero, contenente un piccola quantità di unità ripetitive CO/propilene (5-10 %), ha una temperatura di fusione più bassa ed è pertanto più facilmente lavorabile industrialmente per estrusione o stampaggio a caldo [22]. Questo materiale termoplastico è stato commercializzato negli anni '90 dalla Shell con il nome di Carilon[®] e dalla BP con il nome di Ketonex[®] [23]. Nonostante sia stato successivamente ritirato dal mercato e gli impianti pilota siano stati chiusi, la ricerca sulla sintesi dei polichetoni con catalizzatori a base di metalli del gruppo VIII continua sia a livello accademico che industriale.

Più tardi fu messo a punto un sistema catalitico molto attivo basato su [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂, con chelante difosfinico in metanolo [24].

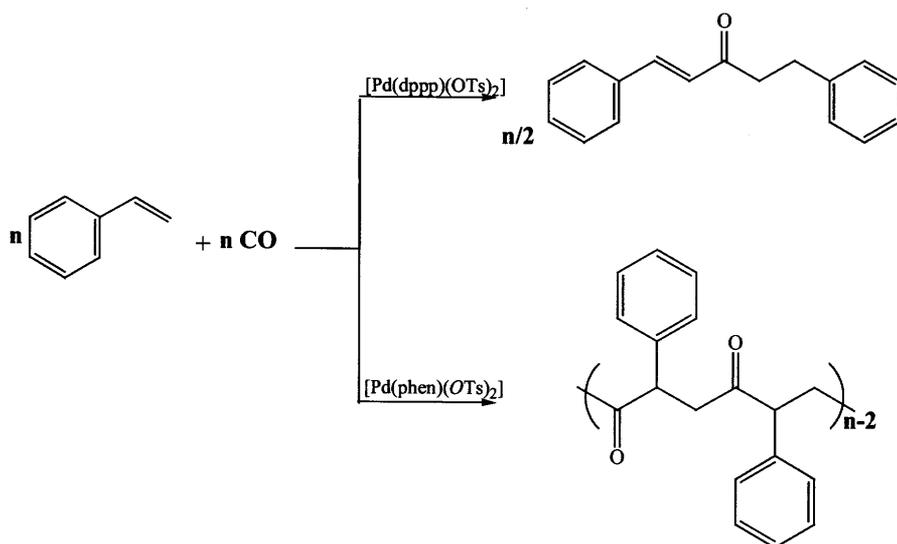
Tutte queste scoperte hanno incoraggiato molti gruppi di ricerca a studiare nuovi catalizzatori, leganti, condizioni di reazione, comonomeri con lo scopo di comprendere meglio la catalisi e la relazione tra la struttura del copolimero e il meccanismo di reazione [14].

1.4.2 La reazione di copolimerizzazione CO/olefine aromatiche.

Quando si passa dalla reazione di copolimerizzazione CO/ α -olefine alifatiche, a quella CO/ α -olefine aromatiche, come lo stirene, le difosfine non sono in grado di promuovere la copolimerizzazione, danno invece un prodotto di monocarbonilazione dello stirene, e precisamente l'E-1,5-difenil-pent-1-en-3-one (Schema 1.4) [21, 25].

Per promuovere la copolimerizzazione CO/olefine aromatiche è necessario impiegare, al posto delle difosfine, chelanti bidentati azotati (N-N). Successivamente sono stati riportati dal gruppo di Consiglio anche sistemi in cui vengono utilizzati chelanti ibridi (P-N) [15 a-e], mentre il gruppo della Nozaki ha introdotto un chelante chirale di tipo fosfino-fosfito (P-PO) noto con il nome di BINAPHOS [15 f-g]. Le rese sono buone rispetto a quelle tipiche dei chelanti azotati solo nel primo caso, ma le condizioni operative richieste sono drastiche ($p_{CO} = 320$ bar).

Oltre allo stirene sono stati studiati alcuni suoi derivati sostituiti principalmente in posizione *para*, con queste olefine, più elettrone-ricche dello stirene, la velocità di inserzione è più alta e, pertanto, conducendo la copolimerizzazione nelle stesse condizioni permettono di ottenere una maggiore quantità di polimero rispetto allo stirene non sostituito [26, 27, 28].



Schema 1.4 Reazione di carbonilazione dello stirene (OTs = *p*-toluen solfonato).

Tale proprietà è stata sfruttata dal gruppo della dottoressa Carfagna anche per lo studio del meccanismo della copolimerizzazione [29].

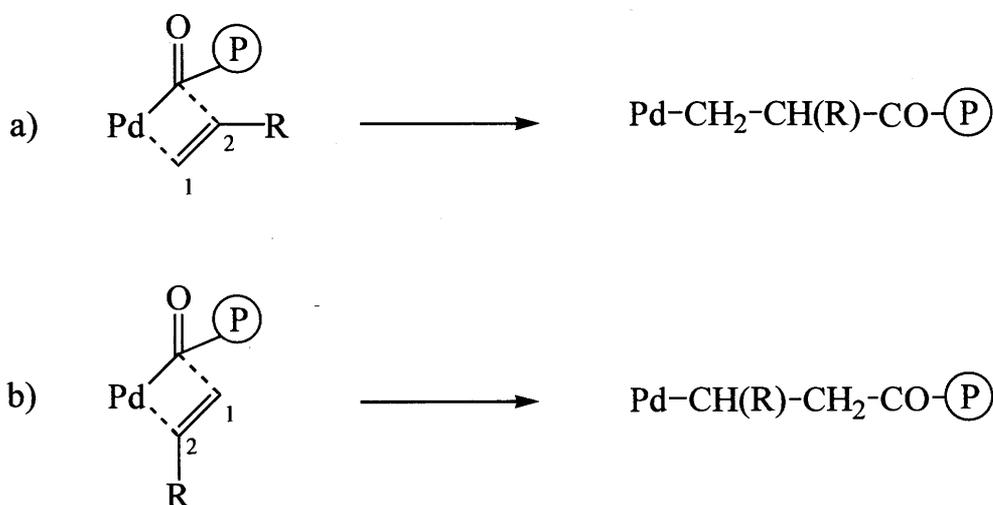
Lo stirene sostituito in posizione *para* da un gruppo *tert*-butilico presenta una ulteriore particolarità, è stata la prima olefina ad essere copolimerizzata con il CO per dare un polichetone isotattico otticamente attivo [30a]. Inoltre grazie alla sua reattività la polimerizzazione è di tipo vivente (*living*), con il peso molecolare che cresce linearmente con il tempo di reazione. E' stato quindi anche utilizzato nella prima sintesi di un polichetone a stereoblocchi isotattico/sindiotattico [30b].

La perfetta alternanza dell'inserzione dell' α -olefina e del CO, unite alla presenza di un centro prochirale sull'olefina, portano alla formazione lungo la catena polimerica di una sequenza di centri chinali. La comprensione dei parametri che determinano questa sequenza, ovvero la regiochimica e la stereochimica dell'inserzione, sono uno degli aspetti più studiati per questa reazione e verranno trattati nel prossimo paragrafo.

1.5 La stereochimica dei copolimeri CO/olefine aromatiche.

La regiochimica e la stereochimica del copolimero sono determinate dall'inserzione dell' α -olefina nel legame Pd-acile (Schema 1.5) che può essere 1,2 (primaria) o 2,1 (secondaria), come visto nel caso del polipropilene [31] [32].

E' stato dimostrato che, per le α -olefine aromatiche come lo stirene, l'inserzione dell'olefina è regiospecifica, di tipo secondario (2,1) quando si usano chelanti di tipo N-N o P-N [25]; diventa regiospecifica di tipo primario (1,2) con il legante P-PO, BINAPHOS [15f-g] (Schema 1.5b). In entrambi i casi, nello stadio di propagazione si ha un controllo della regiochimica del copolimero sintetizzato, che è sempre di tipo testa-coda (Figura 1.7a).



Schema 1.5 Regiochimica dell'inserzione dell' α -olefina nel legame Pd-acile: a) inserzione 1,2 (primaria); b) inserzione 2,1 (secondaria); P = catena polimerica in crescita.

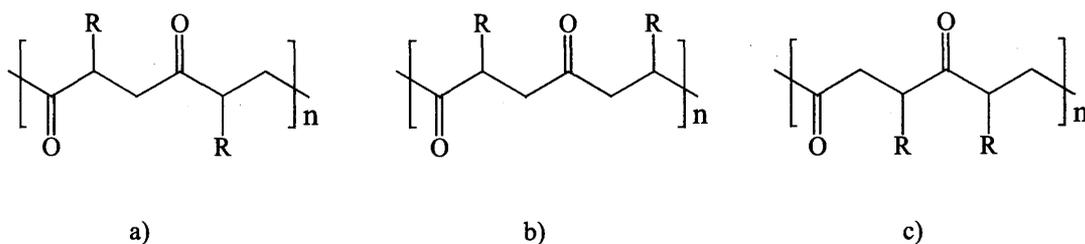


Figura 1.9 Le tre possibili regiosequenze in un copolimero CO/ α -olefina: a) sequenza testa-coda; b) sequenza testa-testa; c) sequenza coda-coda.

E' stato riportato che questo tipo di inserzione è stabilizzata dalla formazione di una specie π -benzilica (Figura 1.10), osservata con studi NMR a bassa temperatura [27]. Fino ad ora non è mai stata riportata la sintesi di un polichetone di tipo regioirregolare.

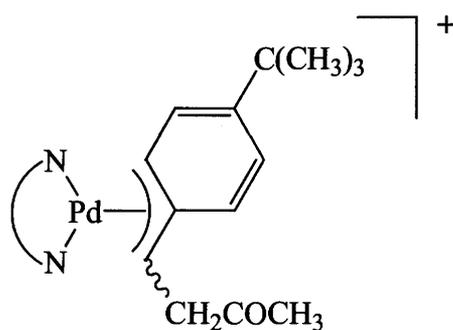


Figura 1.10 Intermedio π -benzilico.

La stereochimica del copolimero, determinata all'inserzione dell' α -olefina nel legame Pd-acile, è stata studiata dal gruppo di Consiglio attraverso la spettroscopia ^{13}C NMR e la diffrazione dei Raggi X [33].

Come già visto per le poliolefine, la stereoregolarità è studiata statisticamente in termini di microtatticità, riferendosi, cioè, a corte sequenze di unità ripetitive. Nel caso dei polichetoni CO/ α -olefine aromatiche il riconoscimento della stereochimica avviene attraverso lo studio di sequenze monomeriche costituite da tre unità ripetitive (triadi) [33b]. Sulla base delle relazioni configurazionali sono possibili quattro diverse triadi: la triade *uu* (*uu* = unlike, unlike; Figura 1.11a), a cui, in termini macroscopici, corrisponde un polimero sindiotattico; la triade *ll* (*ll* = like, like; Figura 1.11b), a cui corrisponde un polimero

isotattico; le due triadi *ul*, *lu* (Figura 1.11c), che sono indistinguibili, in quanto i due sensi di percorrenza della catena sono equivalenti, e a cui corrisponde un polimero atattico.

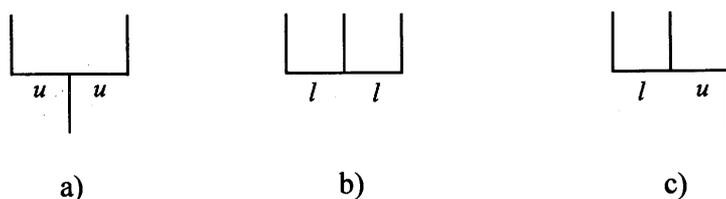


Figura 1.11 Rappresentazione delle triadi: a) triade *uu*; b) triade *ll*; c) triadi *ul* e *lu* (indistinguibili).

Come visto nel caso del polipropilene anche per i polichetoni la determinazione delle percentuali di triadi presente nella catena polimerica, e quindi della tatticità del copolimero, viene fatta attraverso lo studio degli spettri ^{13}C NMR. I segnali più significativi per lo studio della microtatticità del copolimero CO/stirene sono quelli relativi al carbonio *ipso*, cioè il carbonio dell'anello aromatico legato alla catena polimerica (Figura 1.12a), mentre nel caso dei copolimeri CO/*p* Me-stirene e CO/*p* *t*Bu-stirene (*p* Me-stirene = *para* metil-stirene; *p* *t*Bu-stirene = *p-tert*-Butil-stirene) i segnali NMR più significativi sono quelli del carbonio metilenico (Figura 1.12b). Infatti, il numero dei segnali relativi a questi atomi di carbonio ed il loro chemical shift è diverso a seconda della tatticità del copolimero.

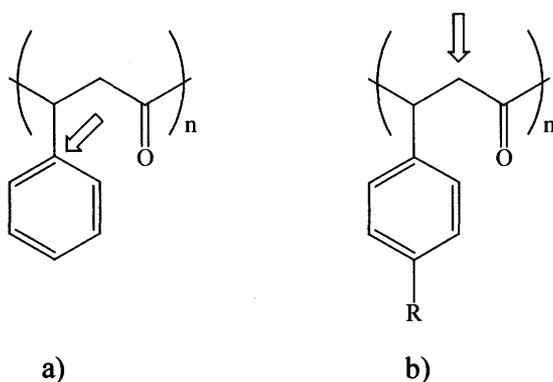


Figura 1.12 Atomi di carbonio studiati nella spettroscopia ^{13}C NMR; a) copolimero CO/stirene, carbonio *ipso*; b) CO/*p*-Me-stirene e CO/*p-tert*-Bu-stirene, carbonio metilenico.

Per un copolimero CO/stirene atattico nella zona dei segnali del carbonio *ipso* sono presenti quattro picchi di uguale intensità (Figura 1.13a), indicando perciò la presenza, nella catena polimerica, di tutte e quattro le triadi nella stessa percentuale.

Lo spettro ^{13}C NMR di un copolimero CO/stirene ottenuto con il complesso $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{OTs})_2]$ come catalizzatore, in metanolo, presenta nella zona del carbonio *ipso* un segnale principale e due segnali molto deboli (Figura 1.13b). L'analisi degli spettri di diffrazione dei Raggi X su fibra del polimero rivelano che presenta una microstruttura prevalentemente sindiotattica, pertanto il segnale principale viene attribuito alla triade sindiotattica, mentre gli altri due sono attribuiti alle triadi eterotattiche [33a].

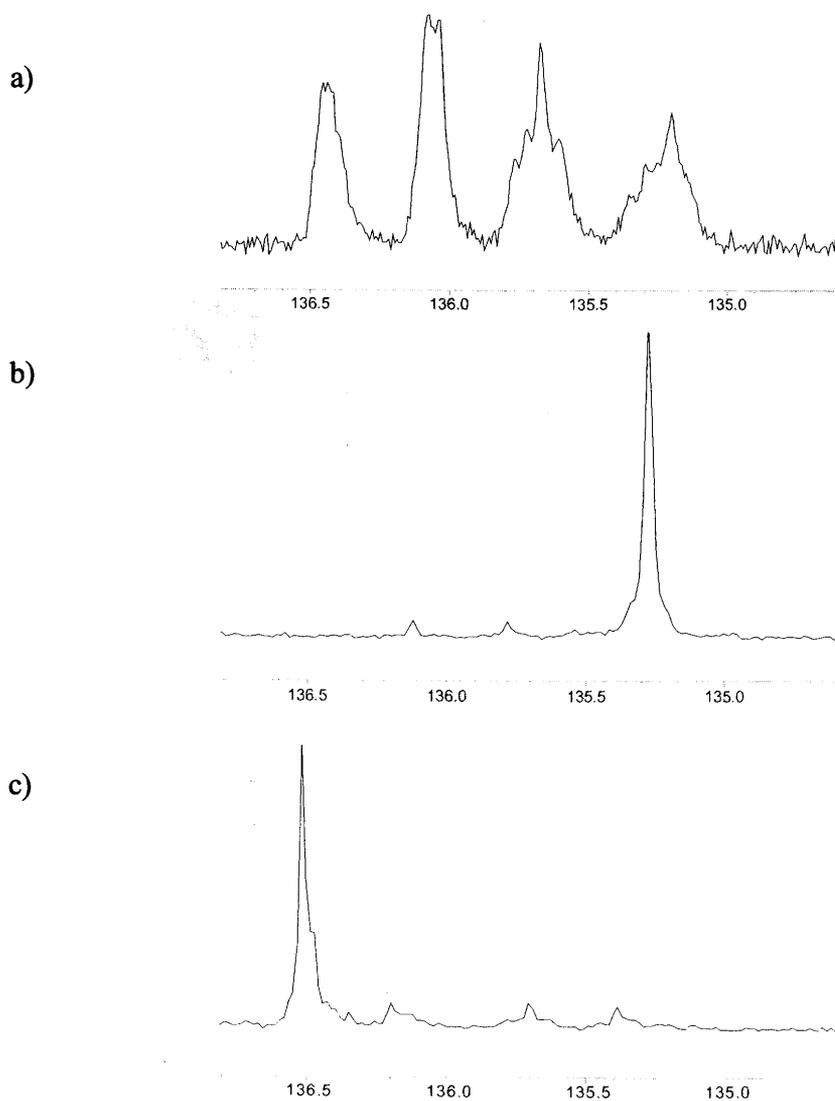


Figura 1.13 Spettro ^{13}C NMR in 1,1,1,3,3,3-esafluoro-*i*-propanolo (HFIP) del copolimero CO/stirene: a) atattico; b) sindiotattico; c) isotattico.

Per un copolimero CO/stirene prevalentemente isotattico lo spettro si presenta con il segnale principale spostato a campi più bassi rispetto a quello del copolimero sindiotattico e due segnali di minore intensità. Il segnale principale a campi bassi viene in questo caso attribuito alla triade isotattica, mentre gli altri due alle triadi eterotattiche (Figura 1.13c).

Per i polichetoni CO/*p*-Me-stirene e CO/*p*-*tert*-Bu-stirene la distribuzione dei segnali del carbonio metilenico in funzione della tatticità del copolimero è analoga: il segnale a campi più alti viene attribuito alla triade sindiotattica, mentre quello a campi più bassi alla triade isotattica e quello intermedio, di doppia intensità rispetto agli altri due, alle due triadi eterotattiche (Figura 1.14) [34].

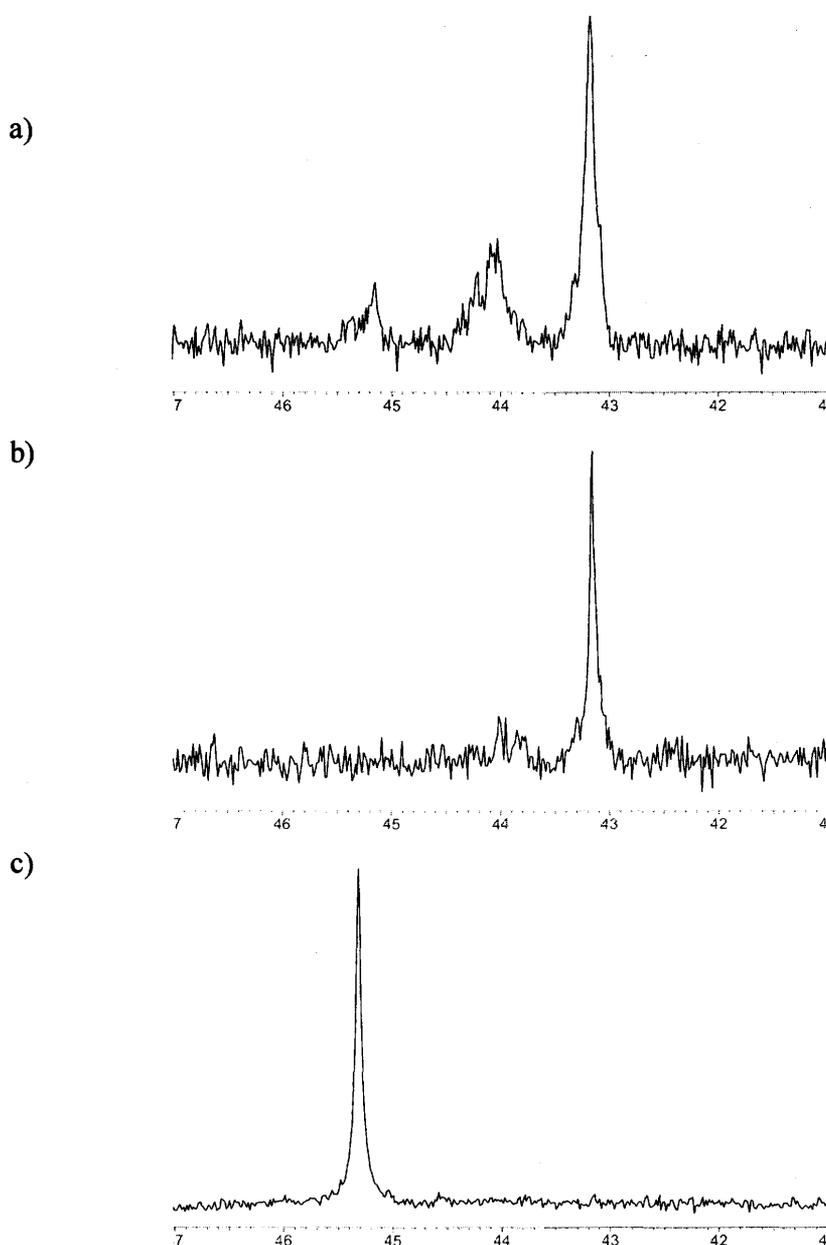


Figura 1.14 Spettro ^{13}C NMR in CDCl_3 del copolimero CO/*p*-Me-stirene: a) sindiotattico, parzialmente epimerizzato; b) sindiotattico; c) isotattico.

In analogia a quanto visto nella polimerizzazione delle olefine con gli studi di Ewen sulla simmetria del legante in relazione alla tatticità (Figura 1.5) [11], è stato possibile correlare la simmetria del legante coordinato al palladio al controllo della stereochimica del polichetone CO/ α -olefina aromatica. Di seguito è presentata una panoramica sui diversi casi riportati in letteratura.

1.5.1 Sistemi catalitici per la sintesi di polichetoni CO/olefine aromatiche: leganti a simmetria C_{2v} .

Sono stati studiati prevalentemente tre tipi di sistemi catalitici con chelanti a simmetria C_{2v} :

1. complessi monocationici, monochelati di formula generale $[Pd(CH_3)(CH_3CN)(N-N)][BArF]$ (N-N = 2,2'-bipirimidina [30a], 1,4-diiso-propil-1,4-diaza-1,3-butadiene [35], $BArF = B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4^-$);
2. complessi dicationici, monochelati di formula generale $[Pd(N-N)(S)_2][OTf]_2$ (N-N = bipy, phen; S = H_2O ; OTf = triflato) [25];
3. complessi dicationici, bischelati di formula generale $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ (N-N = bipy, phen e loro derivati sostituiti simmetricamente) [27, 36].

I complessi monochelati monocationici (1) sono stati utilizzati in solventi non coordinanti, come il diclorometano, ad una pressione di CO di 1 atm, conducendo la copolimerizzazione in assenza di ossidante e del cocatalizzatore acido. La produttività di questi sistemi catalitici è molto bassa, come pure il peso molecolare del polichetone prodotto. Inoltre, questi sistemi sono caratterizzati da una bassa stabilità della specie attiva nelle condizioni di reazione che si decompone facilmente a palladio metallico inattivo [30a, 35].

I complessi dicationici monochelati (2) sono stati saggiati in metanolo, conducendo la reazione ad una pressione di CO di 40 atm, in presenza dell'ossidante. Anche in questo caso il sistema catalitico è caratterizzato dalla bassa stabilità della specie attiva, come dimostrato dal colore grigio dei copolimeri prodotti dovuto al palladio metallico inattivo [25]. Pertanto anche con questo sistema catalitico il polichetone viene prodotto in bassa resa e con basso peso molecolare ($M_w = 5000 - 20000$).

Inizialmente anche i complessi dicationici, bischelati, $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ erano stati utilizzati in metanolo, in presenza del benzochinone [37]. I risultati ottenuti suggerivano che la presenza di due molecole di chelante nella sfera di coordinazione dello stesso centro metallico avesse un effetto positivo sulla stabilità del catalizzatore. Infatti i sistemi catalitici fino a quel momento riportati in letteratura erano caratterizzati da un rapporto

[chelante]/[Pd] = 1. Un significativo miglioramento delle prestazioni del sistema catalitico si è ottenuto cambiando il mezzo di reazione, passando cioè dal metanolo al 2,2,2-trifluoroetano (TFE) [36a]. Nel solvente fluorurato il complesso $[\text{Pd}(\text{bipy})_2][\text{PF}_6]_2$ promuove efficacemente la copolimerizzazione CO/stirene, in presenza di benzochinone dando il polichetone in alta resa, senza che si osservi decomposizione a palladio metallico. Il confronto tra i due solventi, metanolo e trifluoroetano, ha messo in evidenza che, mentre nel primo, dopo 14 h, il catalizzatore si è disattivato con formazione di Pd metallico, nel solvente fluorurato il catalizzatore è attivo per tempi più lunghi, ottenendo, dopo 24 h, una produttività superiore agli 8 kg CP/g Pd, senza osservare decomposizione (Figura 1.15) [36a].

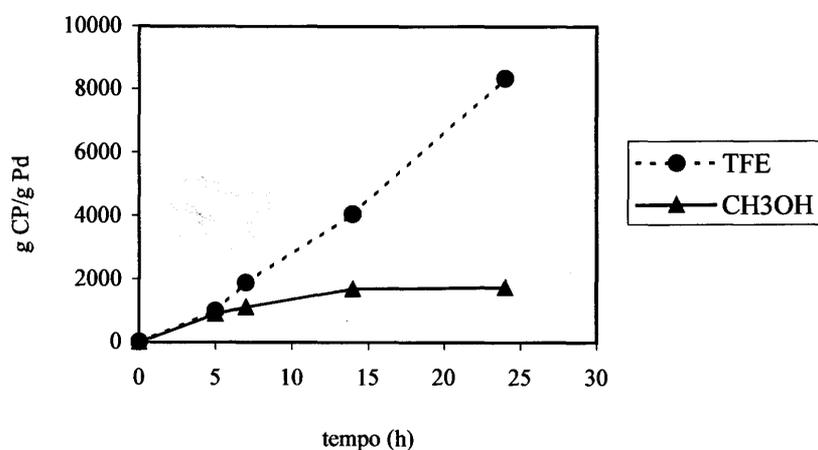


Figura 1.15 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del solvente sulla produttività a diversi tempi di reazione. Precursore del catalizzatore $[\text{Pd}(\text{bipy})_2][\text{PF}_6]_2$.

Grazie all'elevata stabilità del catalizzatore nel solvente fluorurato, si è pensato di condurre la reazione di copolimerizzazione in assenza dell'ossidante [36b]. Confrontando i dati di produttività dei complessi riportati nella Tabella 1.1, si osserva che in presenza di un forte eccesso di benzochinone la produttività del complesso $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{PF}_6]_2$ è inferiore a quella dell'analogo con il biperidile, mentre diventa confrontabile in assenza dell'ossidante [36b]. Inoltre, il copolimero ottenuto con la fenantrolina non presenta tracce di palladio metallico, indicando quindi la maggiore stabilità della corrispondente specie attiva rispetto a quella contenente il biperidile.

Pertanto, a differenza di quanto riportato in letteratura [14b], con questo sistema catalitico si è sintetizzato per la prima volta il polichetone CO/stirene conducendo la reazione in assenza di benzochinone, con una produttività pari a 1.8 kg CP/g Pd (Tabella 1.1). La

presenza del benzochinone influenza significativamente anche il peso molecolare, che aumenta quando la reazione viene condotta in sua assenza (Tabella 1.1).

Tabella 1.1 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto della natura del chelante azotato e del benzochinone.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$.

N-N	[BQ]/[Pd]	kg CP/g Pd	$\langle \text{Mw} \rangle$ ($\langle \text{Mw} \rangle / \langle \text{Mn} \rangle$)
bipy	64	4.1	58 500 (2.3)
phen	64	2.2	66 000 (1.9)
bipy	0	1.8	85 000 (1.8)
phen	0	1.8	72 000 (1.8)

Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 0.54 \cdot 10^{-5}$ mol; solvente TFE $V = 20$ mL; DMP $V = 0.5$ mL; stirene $V = 30$ mL; $T = 60^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}} = 40$ atm; $t = 14$ h.

Indipendentemente dalla natura del precursore del catalizzatore, utilizzando chelanti a simmetria C_{2v} , i polichetoni sintetizzati hanno una regiochimica testa-coda e una stereochimica prevalentemente di tipo sindiotattico, con un rapporto tra le triadi: *ul* 10%, *lu* 10%, *uu* 80%, mentre è assente il segnale della triade *ll*. Un aumento della percentuale della triade sindiotattica si ha usando i complessi con la 2,2'-bipirimidina o con l'1,4-diisopropil-1,4-diaza-1,3-butadiene (90 e 92% della triade *uu* rispettivamente) [30a, 35]. Fino ad ora non è mai stato ottenuto il copolimero completamente sindiotattico.

1.5.2 Leganti a simmetria C_2 .

Fino ad ora chelanti azotati a simmetria C_2 sono stati introdotti solamente nei precursori catalitici monochelati, monocationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}^*-\text{N}^*)][\text{BARF}]$, dove N^*-N^* sono chelanti chirali enantiomericamente puri, come le metan-bis(ossazoline) (Figura 1.16a) [30a], le biossazoline (Figura 1.16b) [26a] e le dichetoimmine (Figura 1.16c) [38].

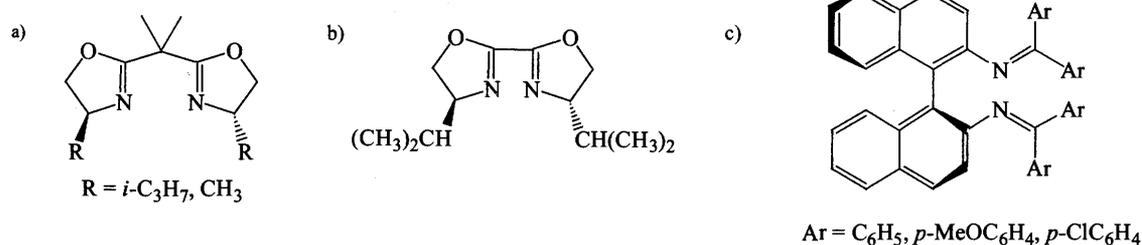


Figura 1.16 Leganti a simmetria C_2 impiegati nella sintesi del copolimero CO/olefina aromatica isotattico.

In questo caso le reazioni di copolimerizzazione sono state condotte in CH_2Cl_2 [38] o in assenza di solvente [30a, 26a], alla pressione di CO di 1 atm, in assenza di cocatalizzatori e ossidanti. In analogia con l'attività catalitica riportata per gli stessi sistemi, ma con i chelanti a simmetria C_{2v} , anche in questo caso si ottengono basse produttività (valore massimo 8 g CP/g Pd·h [26a, 38]) e bassi pesi molecolari, a causa della bassa stabilità della specie attiva. Solo con i leganti a scheletro dichetiminico si ottengono pesi molecolari elevati ($M_n = 40\,000\text{-}50\,000$) [38].

L'introduzione dei chelanti azotati con simmetria C_2 sul centro metallico ha permesso per la prima volta la produzione di copolimeri CO/stirene, CO/*p*-Me-stirene e CO/*p*-*tert*-Bu-stirene con stereochimica, completa o prevalente, di tipo isotattico.

Quando il precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}^*-\text{N}^*)][\text{BArF}]$, con N^*-N^* il legante di Figura 1.16a nella forma sostituita da due metili viene utilizzato in presenza di 1 equivalente dell'altro enantiomero (*R,R*), come legante libero, si ottiene un polichetone prevalentemente sindiotattico [39]. Quando lo stesso precursore viene utilizzato aggiungendo, dopo un certo tempo dall'inizio della reazione, del bipy libero, si ottiene un copolimero a stereoblocchi isotattico/sindiotattico [30b].

1.5.3 Leganti a simmetria C_s .

Con i chelanti a simmetria C_s sono stati sintetizzati diversi precursori dei catalizzatori comprendenti sia specie mono- che dicationiche. In tutti i casi è comunque sempre stato usato un rapporto [chelante]/[Pd] = 1.

E' interessante notare che, a seconda della natura del chelante, si ottengono copolimeri con diversa stereochimica. Ad esempio, usando il sistema *in situ* formato da $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ in presenza di un equivalente di 5-nitro-1,10-fenantrolina, in una miscela nitrometano/metanolo come mezzo di reazione, si ottiene il copolimero sindiotattico con una percentuale della triade *uu* del 90% [40].

Quando invece la reazione di copolimerizzazione CO/*p*-*tert*-Bu-stirene viene condotta, sempre in diclorometano, con il complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}-\text{N}')][\text{BArF}]$, dove $\text{N}-\text{N}'$ sono dei chelanti piridin-pirazolici variamente modificati, si ottiene una diminuzione della percentuale della triade sindiotattica (85 %) (Figura 1.17a) [41].

Infine, sono state saggiate due serie di leganti ibridi P-N: leganti piridin-difenilfosfinici (Figura 1.17b) [42] e un legante diidrossazol-difenilfosfinico (Figura 1.17c) [15b]. Utilizzando sempre i diacquo complessi di formula generale $[\text{Pd}(\text{P}-\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_2$, e conducendo la copolimerizzazione in metanolo, in presenza di benzochinone, con questi

chelanti è necessario lavorare a pressioni di CO piuttosto elevate (320 bar) per avere delle produttività dell'ordine di 1 g CP/g Pd·h. L'importanza di questi sistemi catalitici risiede nel fatto che hanno permesso per la prima volta di sintetizzare il copolimero CO/stirene atattico.

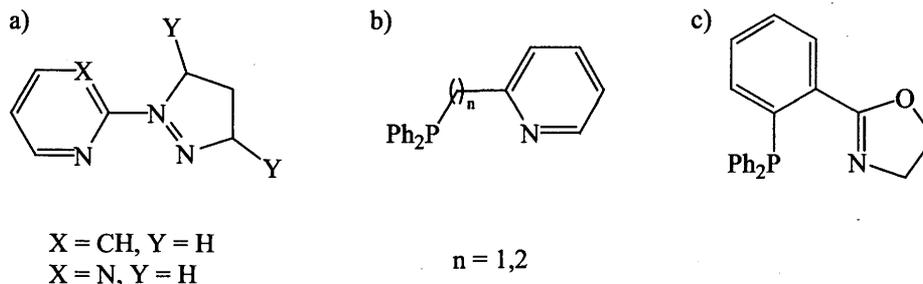


Figura 1.17 Leganti a simmetria C_2 : a) leganti piridin-pirazolici; b) legante piridin-difenilfosfinici; c) legante diidrossazol-difenilfosfinico.

1.5.4 Leganti a simmetria C_1 .

Gli studi condotti sui sistemi catalitici con leganti a simmetria C_1 riguardano specie sia mono- che dicationiche. Sono stati studiati tre tipi di sistemi: uno formato da complessi monocationici monochelati, di formula generale $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L-L}')][\text{BArF}]$, dove L-L' è o il chelante fosfino-fosfito (*R,S*)-BINAPHOS (Figura 1.18a) [15f-g, 43] o una serie di chelanti azotati a scheletro piridin-imidazolico (Figura 1.18b) [33a].

Un altro sistema formato da complessi dicationici monochelati di tipo $[\text{Pd}(\text{L-L}')(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_2$, comprende chelanti L-L' caratterizzati da una metà diidrossazolica, recante uno o due centri stereogenici, associata in un caso ad una metà piridinica (N-N*) [44] (Figura 1.18c) o nell'altro ad una metà fosfinica (P-N*) (Figura 1.18d) [45].

Il complesso monocationico, monochelato, contenente il BINAPHOS nella sfera di coordinazione è stato testato nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene in CH_2Cl_2 , in assenza dell'ossidante e del cocatalizzatore acido, alla pressione di 20 atm di CO. È interessante notare che con un legante di tipo P-PO, caratterizzato dalla presenza di due atomi di P che si coordinano al palladio, si abbia la reazione di copolimerizzazione CO/stirene anziché la reazione di monocarbonilazione osservata per i leganti fosforati.

Inoltre, l'inserzione dell'olefina nel legame Pd-acile è di tipo 1,2 [43]. Con questo catalizzatore si ottiene il copolimero di tipo isotattico, con produttività orarie sempre piuttosto basse (4 g CP/g Pd·h). Anche questa è una copolimerizzazione alternata esempio di stereocontrollo di tipo *living*.

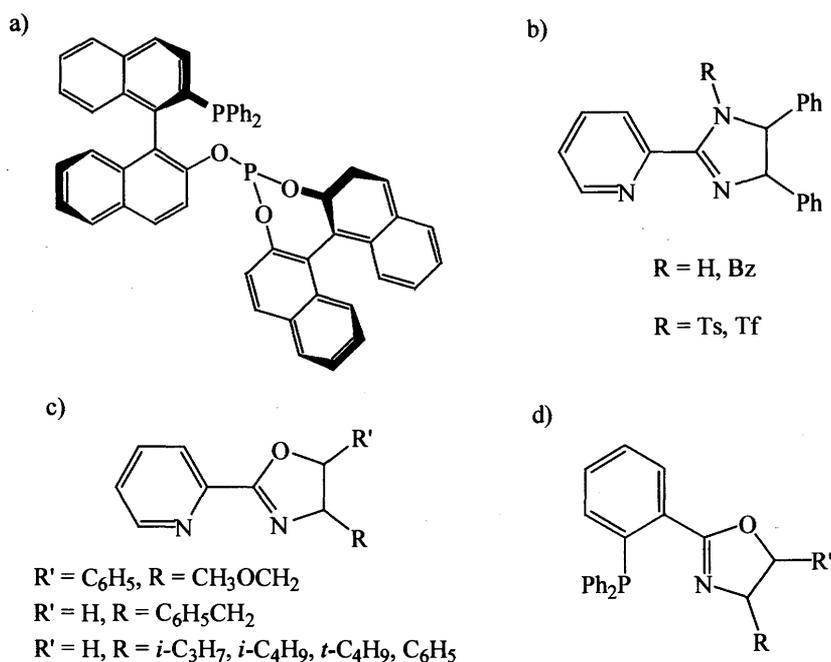


Figura 1.18 Leganti a simmetria C_1 : a) BINAPHOS; b) leganti piridin-imidazolici; c) leganti piridin-diidrossazolici; d) leganti fosfin-diidrossazolici.

I complessi monocationici monochelati con i leganti L-L' a scheletro piridin-imidazolico (Figura 1.16b) sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/*p-tert*-Bu-stirene. E' interessante osservare che con questi leganti la stereochimica del copolimero cambia a seconda delle proprietà elettroniche degli atomi donatori del legante stesso. Infatti si ottiene un copolimero di tipo sindiotattico, quando il sostituito R sull'atomo di azoto sp^3 dell'anello imidazolico è Ts o Tf (Ts = SO₂PhCH₃; Tf = SO₂CF₃), mentre quando R = H o Bz (Bz = benzile) si ottiene un copolimero di tipo atattico [33a].

I diacquo complessi con i chelanti N-N* e P-N* sono stati testati in metanolo, in presenza dell'ossidante. Per quanto riguarda la stereochimica dei copolimeri sintetizzati, i risultati ottenuti con i due tipi di leganti sono diversi, anche se l'informazione chirale risiede sulla metà comune ad entrambi. Infatti con i leganti del tipo piridin-diidrossazolici N-N* [41] si ottiene il copolimero di tipo sindiotattico indipendentemente dai sostituenti sull'anello diidrossazolico, mentre con i leganti fosfino-diidrossazolici P-N* [15c] il copolimero sintetizzato ha stereochimica prevalentemente di tipo isotattico.

Infine è stato condotto uno studio preliminare su complessi dicationici bischelati di formula generale [Pd(3-R-phen)₂][PF₆]₂, dove le 3-R-phen sono leganti a scheletro fenantrolinico che presentano in posizione 3 un sostituito alchilico recante un centro chinale [27]. Nel Capitolo 2 verrà presentato lo studio dettagliato condotto su tali complessi nella sintesi di polichetoni CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene sindiotattici.

Da questa analisi si può pertanto concludere che quando si usano chelanti a simmetria C_1 o C_s non è possibile prevedere a priori quale sarà la stereochimica del copolimero sintetizzato.

1.5.5 Regole di simmetria nella sintesi stereocontrollata dei polichetoni CO/ α -olefine aromatiche.

Riassumendo, in analogia con quanto riportato nei lavori di Ewen e Kaminsky [11, 12] si possono definire delle regole generali relativamente alla relazione tra natura del chelante e stereochimica del copolimero prodotto anche nel caso dei copolimeri CO/ α -olefina aromatica:

- i. i complessi con i chelanti a simmetria C_{2v} portano all'ottenimento del copolimero sindiotattico, indipendentemente dal solvente usato;
- ii. i complessi con i chelanti a simmetria C_2 promuovono la sintesi del polichetone isotattico. Fino ad ora questi chelanti sono stati impiegati solo in solventi non coordinanti, aprotici;
- iii. con i complessi con i chelanti a simmetria C_s si è ottenuto sia il copolimero sindiotattico che quello atattico;
- iv. per i polichetoni sintetizzati con i complessi con i chelanti a simmetria C_1 sono accessibili tutti e tre i tipi di stereochimica.

1.6 Il meccanismo della reazione di copolimerizzazione ed il controllo della stereochimica.

La natura degli stadi del ciclo catalitico, che portano alla struttura macromolecolare dei polichetoni, è stata largamente studiata sia dal punto di vista sperimentale [14b, 46] che dal punto di vista teorico [47].

In generale, il ciclo catalitico può essere considerato come il risultato di tre stadi fondamentali:

- lo stadio di iniziazione, in cui il precursore catalitico si trasforma nella specie attiva;
- lo stadio di propagazione, in cui per successive addizioni di monomeri si ha la crescita della catena polimerica sul centro metallico;
- lo stadio di terminazione, in cui si ha il distacco irreversibile della catena polimerica dal metallo e il ripristino della specie attiva, con la chiusura del ciclo catalitico.

Dal rapporto tra le velocità di propagazione e di terminazione dipende la lunghezza delle catene polimeriche e, quindi, il valore del peso molecolare del copolimero prodotto.

Informazioni sulle reazioni di attivazione del precursore del catalizzatore e su quelle di terminazione della crescita del polimero si ricavano dalla caratterizzazione dei gruppi terminali della catena polimerica.

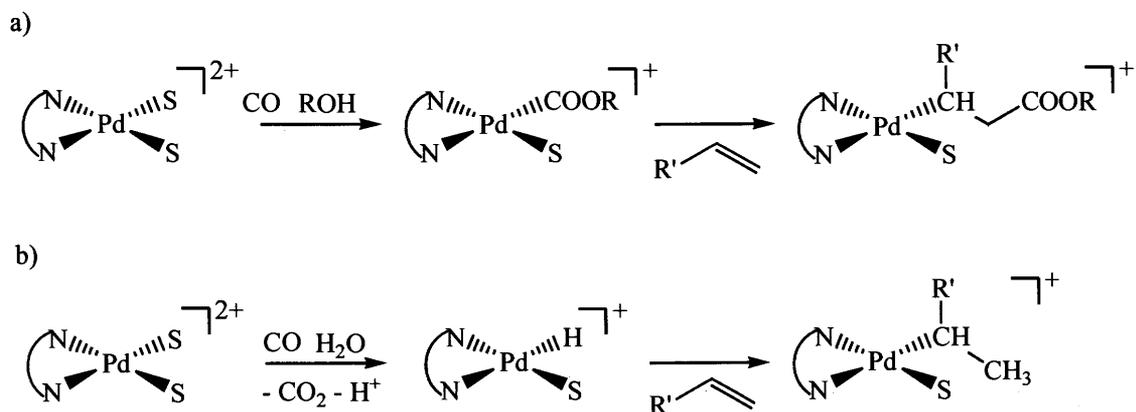
Per quanto riguarda il controllo della stereochimica, questo avviene a livello dello stadio di propagazione della catena polimerica. Pertanto la trattazione meccanicistica si soffermerà su questa parte del ciclo catalitico, che, inoltre, è costituita dallo stesso tipo di reazioni indipendentemente dalla natura del precursore del catalizzatore e del mezzo di reazione impiegato.

Stadio di iniziazione

E' stato dimostrato che la specie cataliticamente attiva è una specie monocationica [14b], contenente un frammento organometallico, solitamente non presente nel complesso utilizzato, appunto, come precursore del catalizzatore e che deve quindi formarsi tramite una reazione di attivazione. L'attivazione del catalizzatore dipende dal precursore usato e dal solvente in cui viene condotta la reazione.

Operando in un solvente alcolico l'attivazione può avvenire secondo due processi principali: la via carboalossidica e la via idrurica [14, 36b].

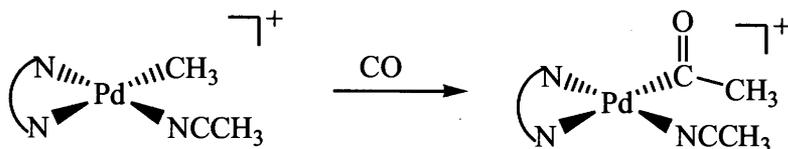
La prima via consiste nella reazione del precursore con monossido di carbonio ed alcol per dare una specie carboalossidica monocationica, su cui si può avere l'inserzione della prima unità olefinica e l'inizio della crescita della catena polimerica avente un gruppo estereo come gruppo terminale (Schema 1.6a).



Schema 1.6 Reazione di iniziazione: a) via carboalossidica e b) via idrurica; (S = solvente).

La via idrurica implica la reazione del complesso con monossido di carbonio ed acqua per dare la specie Pd-idruro, che può inserire l'olefina dando inizio alla catena polimerica con un gruppo terminale saturo (Schema 1.6b).

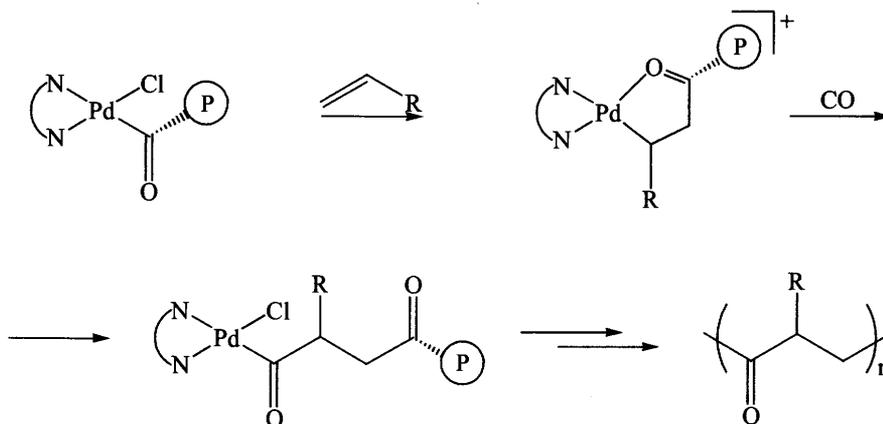
Quando il precursore catalitico contiene un frammento organometallico la reazione può venire condotta anche in solventi aprotici, come il diclorometano, in quanto in questo caso non è necessaria alcuna reazione di attivazione, ma si ha direttamente l'inserzione del monossido di carbonio nel legame Pd-C (Schema 1.7) [28].



Schema 1.7 Attivazione del precursore del catalizzatore in solventi aprotici.

Stadio di propagazione

Vrieze ed Elsevier furono i primi a dimostrare e descrivere la natura intrinseca dello stadio di propagazione [48], che consiste nell'inserzione migratoria dell'olefina sul legame Pd-acile, seguita dall'inserzione migratoria del CO sul legame Pd-alcile: durante la copolimerizzazione questi due step sono perfettamente alternati (Schema 1.8).



Schema 1.8 Stadio di propagazione; (P) = Catena polimerica in crescita.

Attraverso studi approfonditi per la determinazione dei parametri termodinamici e cinetici delle reazioni che intervengono nello stadio di propagazione svolti da Brookhart su complessi del tipo $[Pd(CH_3)(phen)(L)][BARF]$ ($L = CO, C_2H_4, CH_3CN, C_6H_5CN$; $BARF = B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4^-$) con l'etilene come "olefina modello" [49], sono stati individuati gli stadi chiave del ciclo catalitico:

- i. l'inserzione migratoria dell'olefina nel legame Pd-acile costituisce il *rate determining step* del ciclo catalitico;
- ii. l'intermedio acil-carbonilico $[\text{Pd}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{phen})(\text{CO})]^+$, isolato e caratterizzato, costituisce il *resting state* del ciclo catalitico;
- iii. è stato caratterizzato con studi NMR a bassa temperatura l'intermedio $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)]^+$ contenente un metallaciclo a 5 termini, che si forma dopo l'inserzione migratoria dell'acile sull'olefina coordinata e in cui la chiusura dell'anello chelato è data dall'interazione tra il palladio e l'atomo di ossigeno del gruppo chetonico dell'ultima unità ripetitiva inserita in catena (Figura 1.19).

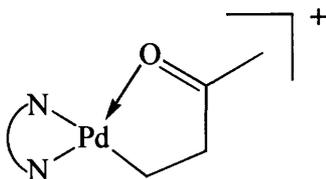


Figura 1.19 Intermedio metallaciclico a 5 termini.

Il controllo della stereochimica del copolimero avviene a livello della coordinazione dell'olefina sul palladio e della sua successiva inserzione nel legame Pd-acile e, in particolare, dipende dalle caratteristiche degli intermedi coinvolti in questi due stadi. È importante osservare che la selezione di enantiofaccia in questi due stadi è responsabile della stereochimica dei copolimeri prodotti solo quando la formazione di questi intermedi è irreversibile. Inoltre, nello stadio di inserzione dell'olefina viene anche determinata la regiochimica del copolimero. Ad ogni modo, il copolimero CO/olefina aromatica presenta una regiochimica testa-coda, che nella maggior parte dei casi deriva da un'inserzione di tipo secondario, per cui nella discussione degli intermedi vengono tenute in considerazione solamente quelle specie che prevedono un'inserzione 2,1. Pertanto, a seconda dell'enantiofaccia con cui si coordina l'olefina si possono ipotizzare due intermedi: uno con l'olefina coordinata con la faccia *Re* e l'altro con l'olefina coordinata con la faccia *Si* (Figura 1.20).

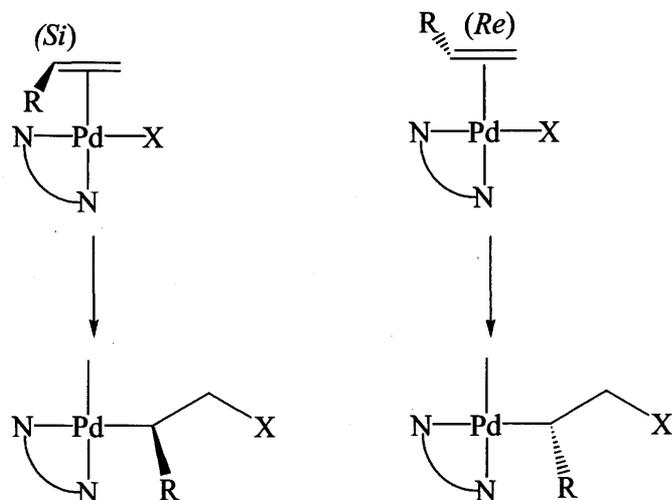


Figura 1.20 Possibili intermedi per l'inserzione dell'olefina ($X = H, COOR', CO-R$).

Come riportato nel paragrafo relativo alla polimerizzazione stereocontrollata del propilene, nella selezione di enantiofaccia dell'olefina sono coinvolti due fattori: il sito enantiomorfo sul metallo, determinato dai leganti presenti nella sfera di coordinazione (a causa della geometria planare quadrata del palladio che esclude la chiralità dello stesso centro metallico) (*enantiomorphic site control*), e il centro stereogenico dell'ultima unità ripetitiva inserita nella catena in crescita (*chain-end control*) [9, 31].

Studi dettagliati hanno dimostrato che l'ottenimento del copolimero sindiotattico deriva dalla discriminazione di enantiofaccia dovuta al centro chirale presente sull'ultima unità inserita nella catena polimerica, cioè è governato dal *chain-end control* [22a]. Tuttavia, con i leganti a simmetria C_{2v} il controllo sulla microstruttura del copolimero è molto efficiente (il copolimero ottenuto ha almeno l'80% di triade *uu*), e non può essere imputato alla sola presenza di un centro di asimmetria ad una considerevole distanza dal sito catalitico, come quello che si avrebbe in una struttura con la catena polimerica aperta (Figura 1.21a.). Pertanto è stata ipotizzata la presenza di un metallaciclo a 6 termini derivante dall'interazione con il palladio dell'ossigeno chetonico della penultima unità ripetitiva inserita (Figura 1.21b).

In questo modo il centro metallico dovrebbe essere stereogenico e il sistema dovrebbe dar luogo ad un controllo della stereochimica più efficiente [4a].

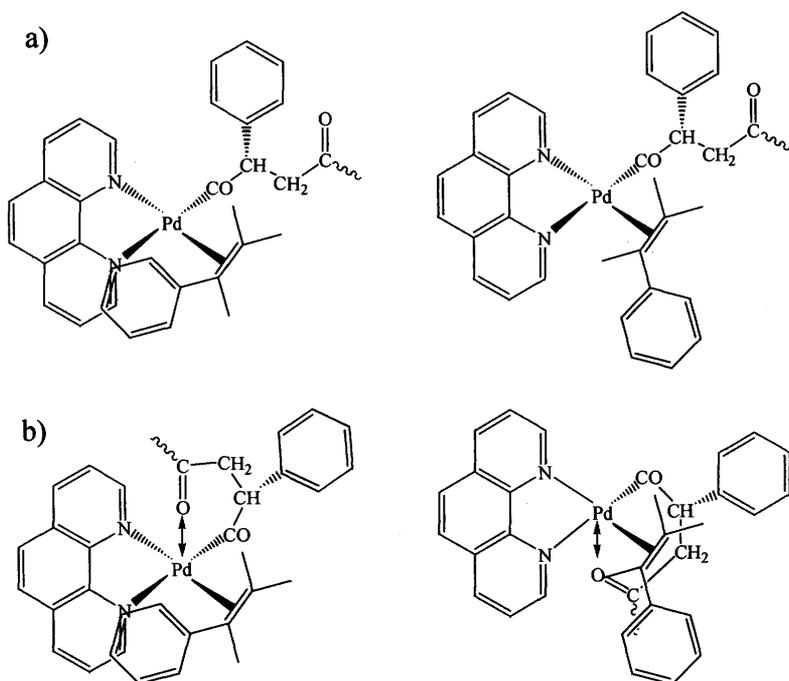


Figura 1.21 Possibile interazione della catena in crescita con il centro metallico durante l'inserzione dell'olefina: a) struttura con la catena aperta; b) struttura con il metallaciclo a 6 termini.

La presenza sul catalizzatore di leganti a simmetria C_2 rende il sito catalitico enantiomorfo, permettendo così la sintesi del copolimero CO/olefina aromatica isotattico. In questo modo il controllo della stereochimica è determinato dal legante chirale, che riesce a prevalere sul controllo della catena in crescita.

La situazione è decisamente più complessa quando si analizzano i risultati ottenuti con i chelanti a simmetria C_1 , $N-N^*$ e $P-N^*$ (Figura 1.22a e 1.22b). In particolare, è sorprendente che il catalizzatore con il chelante $P-N^*$ con il gruppo CH_2OCH_3 come sostituito su uno dei due carboni asimmetrici dell'anello diidrossazolico dia un copolimero isotattico, mentre quello $N-N^*$ con lo stesso sostituito sul carbonio asimmetrico dia un copolimero sindiotattico (Figura 1.22) [42].

Una spiegazione di questi risultati sperimentali deriva da studi NMR su sistemi modello, che hanno portato a definire il cosiddetto principio della *coordinazione-sito-selettiva* [15d].

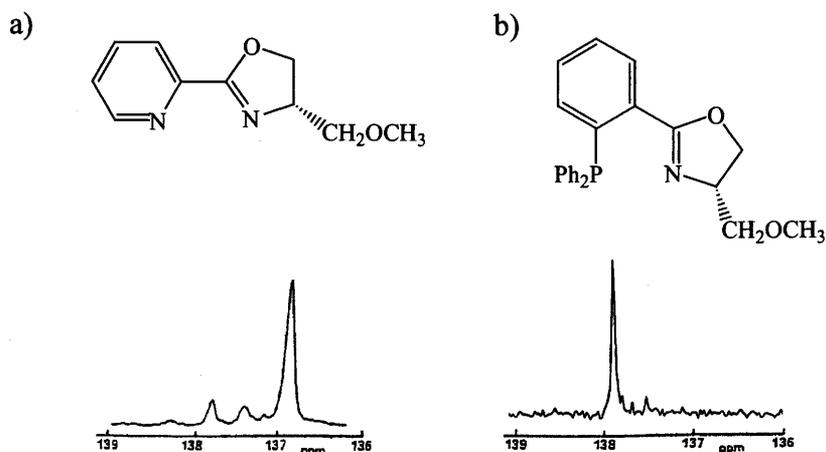


Figura 1.22 Leganti N-N* e P-N* utilizzati nella sintesi del copolimero CO/stirene sindiotattico e isotattico, rispettivamente.

Nel caso del legante P-N* l'olefina si coordina in modo selettivo in *trans* all'atomo di fosforo, cioè in *cis* all'anello recante l'informazione chirale e pertanto la discriminazione di enantiofaccia è determinata dal centro chirale sul legante stesso (Figura 1.23a). Nel caso del legante N-N* l'olefina si coordina in modo selettivo in *trans* all'atomo di azoto N* dell'anello recante il centro chirale, cioè si coordina in *cis* all'anello piridinico e pertanto la discriminazione di enantiofaccia è determinata dalla catena in crescita (Figura 1.23b).

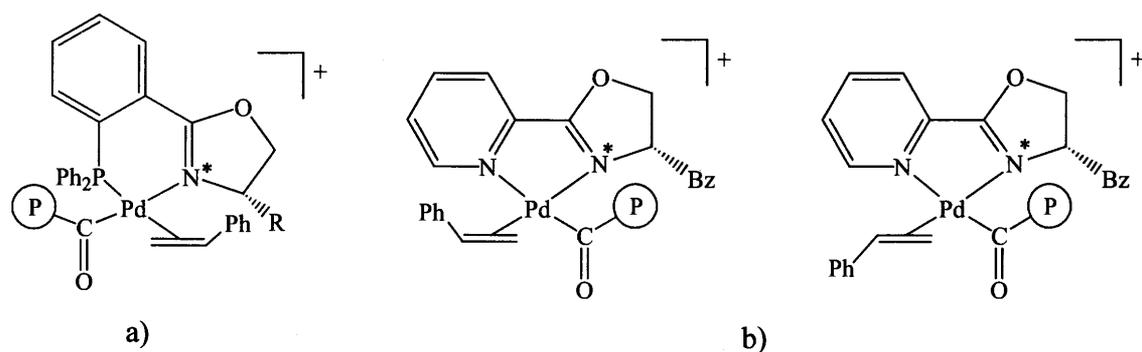


Figura 1.23 Intermedi chiave per la discriminazione di enantiofaccia con: a) i leganti P-N*; b) i leganti N-N*.

Un'ulteriore conferma di questo principio deriva dal fatto che quando si usano chelanti P-N*, recanti come sostituenti all'atomo di fosforo non dei semplici fenili, ma dei fenili sostituiti in *orto* con dei gruppi stericamente ingombrati (tipo *orto*-tolile), si ottiene un copolimero stereoirregolare atattico [15d]. Ancora una volta gli studi sui sistemi modello hanno dimostrato che l'olefina non è più coordinata in *trans* all'atomo di fosforo, bensì si

trova in *cis* ad esso. In questo modo infatti viene minimizzato l'ingombro sterico che sarebbe altrimenti presente tra i sostituenti sui fenili al P e la catena polimerica in crescita. La coordinazione *sito-selettiva* dell'olefina in *trans* all'anello recante l'informazione chirale comporta una discriminazione di enantiofaccia molto meno efficiente.

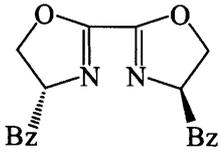
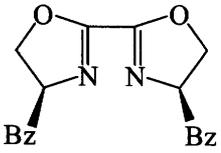
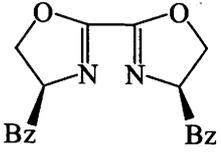
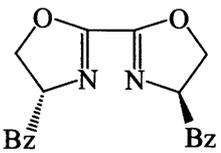
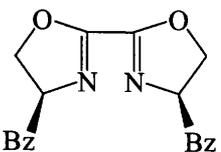
Sviluppi molto recenti sembrano suggerire che il controllo della stereochimica in queste copolimerizzazioni possa essere governato anche da altri fattori oltre che dai due appena illustrati. E' stato dimostrato, infatti, che utilizzando complessi del tipo $[Pd(N-N)(H_2O)_2][OTf]_2$ dove N-N = (*S,S*)-2,2'-bis(4-benzil-4,5-diidrossazolo) o (*R,S*)-2,2'-bis(4-benzil-4,5-diidrossazolo), leganti azotati con simmetria rispettivamente, C_2 e C_s , conducendo la reazione in $CH_2Cl_2/CH_3OH = 9/1$ si ottiene il copolimero isotattico (Tabella 2) [50].

D'altra parte quando la copolimerizzazione viene promossa dal complesso $[Pd(N-N)(H_2O)_2][OTf]_2$, dove N-N è il chelante a simmetria C_s , aggiungendo 1 equivalente di legante libero, e, perciò, lavorando con un rapporto $[chelante]/[Pd] = 2$, si ottiene il copolimero sindiotattico (Tabella 2). Il controllo della stereochimica è perso del tutto quando la copolimerizzazione viene condotta con lo stesso sistema catalitico, ad un rapporto $[chelante]/[Pd] = 2$, ma con il chelante a simmetria C_2 (Tabella 2).

Ed infine, la stereochimica del copolimero passa da isotattica a sindiotattica quando la copolimerizzazione promossa dal catalizzatore con il chelante C_s viene condotta in solo CH_3OH , invece che nella miscela CH_2Cl_2/CH_3OH (Tabella 2).

Questi risultati, seppur preliminari, suggeriscono che il controllo della stereochimica in queste reazioni dipenda non solo dalla chiralità del legante, ma anche dal rapporto $[chelante]/[Pd]$ e dal mezzo di reazione usati [50].

Tabella 2. Controllo della stereochimica nella copolimerizzazione CO/stirene.Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{N}^*-\text{N}^*)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_2$.

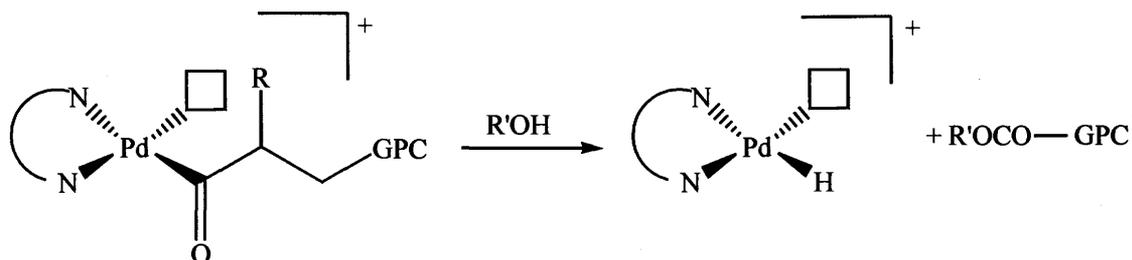
N*-N*	solvente	stereochimica del copolimero
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 9/1$	isotattico
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 9/1$	isotattico
 + 1 eq N-N (C_3)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 9/1$	sindiotattico
 + 1 eq N-N (C_2)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 9/1$	atattico
	CH_3OH	sindiotattico

Stadio di terminazione

Come per lo stadio di iniziazione anche la terminazione della crescita della catena polimerica dipende dal sistema in esame.

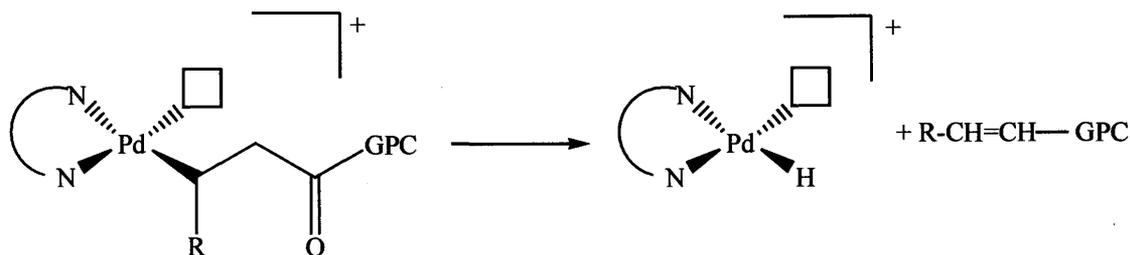
Gli studi effettuati da Drent [14b] riportano che in ambiente alcolico due sono i principali meccanismi di terminazione: la solvolisi e la β -H eliminazione.

Nella solvolisi si ha l'attacco nucleofilo dell'alcol sul legame Pd-acile con il conseguente distacco della catena polimerica con un gruppo terminale estereo e la formazione di una specie Pd-idruro (Schema 1.9).



Schema 1.9 Reazione di terminazione per solvolisi (GPC = catena polimerica in crescita).

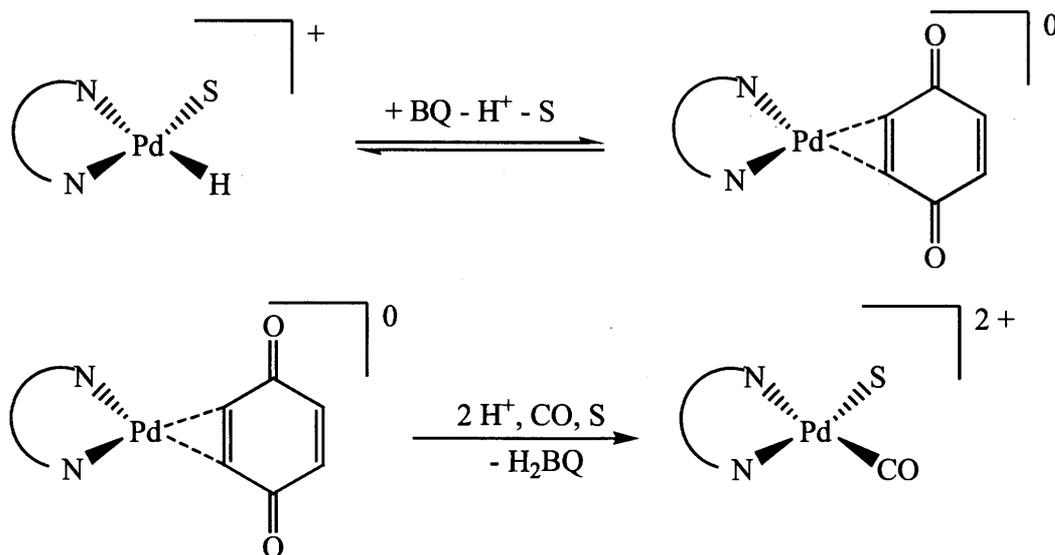
Quando la reazione di copolimerizzazione è condotta in 2,2,2-trifluoroetanolo, la reazione di terminazione via solvolisi è completamente soppressa [36b], l'unica via di terminazione, riscontrata tramite l'analisi MALDI dei gruppi terminali, è la reazione di β -H eliminazione. Tale terminazione, riscontrata in tutti i mezzi di reazione, avviene sul legame Pd-alchile con distacco della catena polimerica con un gruppo terminale insaturo, e formazione sempre della specie idrurica (Schema 1.10).



Schema 1.10 Reazione di terminazione via β -H eliminazione (GPC = catena polimerica in crescita).

La specie idrurica generata nei due processi di terminazione, può, da un lato, decomporsi a palladio metallico per dissociazione dell'atomo di idrogeno come protone e successiva dissociazione del legante azotato, dall'altro venire riossidata a Pd(II) ad opera del benzochinone. Questo secondo processo, ipotizzato da Drent [14b] e successivamente dimostrato dal gruppo di Mestroni [36], prevede la dissociazione dell'atomo di idrogeno dall'idruro complesso come protone seguita dalla coordinazione dell'ossidante sulla risultante specie di Pd(0) (Schema 1.11). In presenza di una fonte di protoni, quest'ultima specie viene prontamente ossidata a Pd(II), riformando la specie cataliticamente attiva, con

la contemporanea riduzione del benzochinone a idrochinone (H_2BQ) (Schema 8). In tal modo si spiega il ruolo chiave dell'ossidante in queste reazioni.



Schema 1.11 Ossidazione della specie idrurica.

1.7 Riferimenti bibliografici.

- [1] P. Corradini, *Intervento introduttivo in occasione del convegno all'Accademia dei Lincei per celebrare il centenario della nascita del prof. Giulio Natta*.
- [2] G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467.
- [3] J. Tian, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, No 20, 39.
- [4] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [5] P. T. Gomes, *Fundamentos y Aplicaciones de la Catalisis Homogenea*, Ed.: L. A. Oro, E. Sola, CYTED, **2000**, capitolo 7, pg 93.
- [6] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414; b) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- [7] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [8] a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049; b) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
- [9] a) L. Resconi, *Chem. Rev.* **2000**, *100(4)*, 1253; b) G. Guerra, L. Cavallo, P. Corradini, in *Materials Chirality* Ed.: M. M. Green, R. J. Nolte, E. W. Meijer, Wiley Interscience, **2003**, Capitolo 1, pg 1; e riferimenti bibliografici ivi riportati.

- [10] F. J. Gomez, R. Waymouth, *Science* **2002**, *295*, 635.
- [11] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6255; b) J. A. Ewen, L. Haspeslagh, M. J. Elder, J. L. Atwood, H. Zhang, H. N. Cheng, in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* Ed.: W. Kaminsky, H. Sinn, Springer-Verlag Berlin, **1988**, pg 281; c) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *48/49*, 253.
- [12] W. Kaminsky, K. Kulper, H. Brintzinger, F. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 6355.
- [13] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.
- [14] a) A. Sen, T. W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663; c) K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 248; d) C. Bianchini, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 35; e) W.P. Mul, A.W. Van der Made, A.A. Smaardijk, E. Drent, in *Catalytic Synthesis of Alkene-Carbon Monoxide Copolymers and Cooligomers*, Ed.: A. Sen, Kluwer Academic Publisher, **2003**, Capitolo 4, pg. 87; f) G. P. Belov, E. V. Novikova, *Russian Chem. Rev.* **2004**, *73* (3), 267.
- [15] a) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 989; b) M. Sperrle, A. Aeby, G. Consiglio, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1387; c) A. Aeby, F. Bangerter, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 764; d) A. Aeby, A. Gsponer, G. Consiglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11000; e) A. Gsponer, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2170; f) K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911; g) J. A. Iggo, Y. Kawashima, J. Liu, T. Hiyama, K. Nozaki, *Organometallics* **2003**, *22*, 5418.
- [16] W. Reppe, A. Magin, *US Pat. 2577208*, **1950**; *Chem. Abstr.* **1952**, *46*, 6143c.
- [17] a) T. M. Shryne, H. V. Holler, *U. S. Pat. 3984388*, **1976**; b) U. Klaubunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 141; c) U. Klaubunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123.
- [18] a) W. F. Gresham, R. E. Brooks, *U. S. Pat. 2542767*, **1951**; b) Y. Iwashita, M. Sakuraba, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *26*, 2409; c) G. Consiglio, B. Studer, F. Oldani, P. Pino, *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 19; d) A. Sen, J. S. Brumbaugh, L. Minren, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 297; e) A. Sommazzi, F. Garbassi, F. Calderazzo, *Eur. Pat. Appl. 932000695.0* **1993**; f) A. Sommazzi, F. Garbassi, F. Calderazzo, *Eur. Pat. Appl. 932000697.6* **1993**; g) S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N.

- Sobolev, A. H. White, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 163; h) S. W. Zhang, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **2000**, 315; i) W. Klau, J. Bongards, G. J. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3894.
- [19] A. Gough, *British Pat.1081304*, **1967**; *Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 100569.
- [20] A. Sen, T. W. Lai, *Organometallics*, **1984**, *3*, 866.
- [21] a) E. Drent, *Eur. Pat. Appl. 121965 A2*, **1984**; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 46423; b) E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 335.
- [22] a) F. Garbassi, *CHEMTEC* **1999**, *29*, 48; b) N. Alperwicz, *Chem. Week* **1995**, *22*.
- [23] D. S. Information, *Chimie* **1997**, *391*, 131.
- [24] a) J. C. W. Chien, A. X. Zaho, F. Xu, *Polym. Bull.* **1992**, *28*, 315, b) J. C. W. Chien, *U. S. Pat. 5352767*, **1994**.
- [25] C. Pisano, A. Mezzetti, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 20.
- [26] a) S. Bartolini, C. Carfagna, A. Musco, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 9; b) B. Binotti, C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, L. Mosca, C. Pettinari, *Organometallics* **2003**, *22*, 1115.
- [27] B. Milani, A. Scarel, G. Mestroni, S. Gladiali, R. Taras, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2002**, *21*, 1323.
- [28] a) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. De Simone, J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894; b) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641.
- [29] C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, C. Pettinari, *Organometallics* **2001**, *20*, 2175.
- [30] a) M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641; b) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7219.
- [31] G. Consiglio B. Milani, in *Catalytic Synthesis of Carbon Monoxide/Alkenes Copolymers and Cooligomers*, Ed. A. Sen, Capitolo 6, pg 189, Kluwer Academy **2003**.
- [32] K. Nozaki, in *Catalytic Synthesis of Carbon Monoxide/Alkenes Copolymers and Cooligomers*, Ed. A. Sen, Capitolo 7, pg 217, Kluwer Academy **2003**.
- [33] a) P. Corradini, C. De Rosa, A. Panunzi, G. Petrucci, P. Pino, *Chimia* **1990**, *44*, 52; b) M. Barsacchi, A. Battistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3604.
- [34] A. Bastero, S. Castellón, C. Claver, A. Ruiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *12*, 3009.
- [35] C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, C. Pettinari, *Organometallics* **2001**, *20*, 2175.

- [36] a) B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, *16*, 5064; b) B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, R. Seraglia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3435.
- [37] A. Somazzi, F. Garbassi, B. Milani, G. Mestroni, *U.S. Patent* **5**, 310, 871 **1994**.
- [38] M.T. Reetz, G. Haderlein, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 996.
- [39] M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7219.
- [40] A. Sen, Z. Jiang, *Macromolecules* **1993**, *26*, 911.
- [41] A. Bastero, A. Ruiz, J. A. Reina, C. Claver, A. M. Guerrero, F. A. Jalón, B. R. Manzano, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *619*, 287.
- [42] A. Aeby, G. Consiglio, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 45.
- [43] K. Nozaki, H. Komaki, Y. Kawashima, T. Hiyama, T. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 534.
- [44] A. Gsponer, T. M. Schmid, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 35.
- [45] A. Aeby, A. Gsponer, M. Sperrle, G. Consiglio, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 122.
- [46] a) Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4455; b) K. Nozaki, N. Sato, Y. Tonomura, M. Yasutomi, H. Takaya, T. Hiyama, T. Matsubara, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12779; c) J. H. Groen, C. J. Elsevier, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 3445; d) J. H. Groen, J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 68; e) J. G. P. Delis, J. H. Groen, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1997**, *16*, 551.
- [47] P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7337.
- [48] a) R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, C. J. Elsevier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 1203; b) R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieza, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977.
- [49] F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746.
- [50] A. Gsponer, B. Milani, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 4074.

2 Complessi di palladio con 1,10-fenantroline sostituite in posizione 3 da gruppi alchilici: effetto del legante ancillare nella copolimerizzazione CO/olefine.

Palladium complexes with 3-alkyl-substituted-1,10-phenanthrolines: effect of the ancillary ligand in the CO/olefin copolymerization reactions.

A. Scarel, B. Milani, E. Zangrando, M. Stener, S. Furlan, G. Fronzoni, G. Mestroni, S. Gladiali, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2004**, *23*, 5593-5605.

2.1 Introduzione.

La panoramica, riportata nell'introduzione, sui vari sistemi utilizzati nelle reazioni di co- e terpolimerizzazione CO/olefine aromatiche ha messo in evidenza che è sempre stato impiegato un rapporto [chelante]/[Pd] = 1. Solamente nei laboratori del nostro gruppo è stato dimostrato che i complessi di palladio bischelati, $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$, caratterizzati dalla presenza di due molecole di chelante bidentato coordinate allo stesso centro metallico, sono dei catalizzatori molto efficienti per queste reazioni [1]. In particolare, questi complessi si sono dimostrati molto sensibili al mezzo solvente, quando al posto del metanolo, comunemente usato in questa reazione, si utilizza il 2,2,2-trifluoroetanolo (TFE), si ottiene un notevole incremento della stabilità del sistema catalitico, arrivando a valori di produttività di 17 kg CP/g Pd [1b]. Grazie alla loro elevata stabilità in TFE è possibile operare anche in assenza di co-catalizzatore ossidante (di solito 1,4-benzochinone, BQ) ottenendo un incremento dei valori di peso molecolare dei polichetoni CO/stirene sintetizzati fino ad un valore di 88 000 [1a]. L'analisi dei polimeri sintetizzati nell'alcool fluorurato ha messo in evidenza la presenza di gruppi terminali insaturi derivanti dalla reazione di terminazione via β -H eliminazione, mentre non sono presenti gruppi terminali che derivano dalla reazione di terminazione via solvolisi, che invece avviene in metanolo [1a, 2].

In passato nel gruppo del Professor Mestroni sono stati utilizzati in catalisi asimmetrica dei complessi di rodio con 1,10-fenantroline sostituite in posizione 3 da gruppi alchilici chirali (3-R^{*}-phen). Tali composti di coordinazione avevano mostrato ottime attività catalitiche ed induzioni enantioselettive nella reazione trasferimento di idrogeno asimmetrica dal 2-propanolo all'acetofenone. I migliori risultati erano stati ottenuti con la (S)-3-(1,2,2-trimetilpropil)-1,10-fenatrolina (3-tmp-phen) [3].

In analogia con lo studio condotto sui complessi bischelati dicationici con i chelanti a simmetria C_{2v} in TFE [1], è stato condotto uno studio su leganti a simmetria C_s , derivanti dalla 1,10-fenantrolina sostituita in posizione 3 da gruppi alchilici, le 3-R-phen. In una comunicazione preliminare sono stati riportati i dati relativi all'uso del complesso $[Pd(3-tmp-phen)_2][PF_6]_2$ come catalizzatore nelle reazioni di copolimerizzazione CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene [4]. La specie cataliticamente attiva contenente questo chelante risulta essere molto stabile nell'ambiente di reazione, permettendo di lavorare ad elevati rapporti [olefina]/[Pd] ([olefina]/[Pd] = 96 000) e per tempi di reazione piuttosto lunghi (72 o 96 h) (Figura 2.1). Con questa particolare fenantrolina si sono raggiunte per la prima volta in assenza di benzochinone produttività pari a 7.62 kg CP/g Pd (corrispondente a 106 g CP/g Pd·h) per il copolimero CO/stirene, e a 11.76 kg CP/g Pd (corrispondente a 163 g CP/g Pd·h) per il copolimero CO/*p*-Me-stirene (Figura 2.1). Inoltre per la prima volta si sono sintetizzati questi polichetoni con valori di peso molecolare superiori a 300 000.

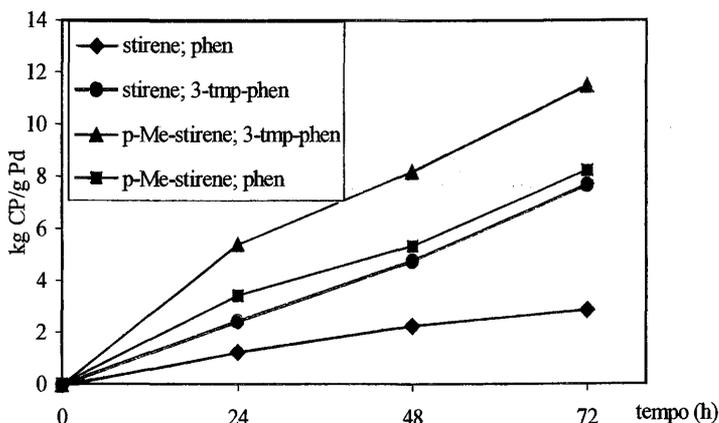


Figura 2.1 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del tempo sulla produttività.

Tutti i copolimeri prodotti con questo tipo di sistema catalitico presentano una stereochimica prevalentemente di tipo sindiotattico (~82% della triade *uu* e ~9% per ciascuna delle due triadi *ul* e *lu*).

I risultati estremamente positivi ottenuti con la 3-tmp-phen hanno spinto ad uno studio sistematico della chimica di coordinazione delle 3-R-phen, dove R rappresenta una catena idrocarburica alifatica di diverse dimensioni ed ingombro sterico, e del loro comportamento catalitico nella reazione di copolimerizzazione.

2.2 Risultati e discussione.

I leganti bidentati azotati derivanti dalla 1,10-fenantrolina utilizzati in questo studio sono riportati in Figura 2.2. La 1,10-fenantrolina non sostituita, phen (**1**) è riportata insieme alle fenantroline sostituite in posizione 3, le 3-R-phen, indicate come: 3-Me-phen (**2**), 3-Et-phen (**3**), 3-*i*Pr-phen (**4**), 3-*n*Bu-phen (**5**), 3-*s*Bu-phen (**6**) e 3-tmp-phen (**7**); sono inoltre state studiate due fenantroline a simmetria C_{2v} sostituite in posizione 4,7 e 3,4,7,8 da gruppi metilici indicate rispettivamente nella Figura 2.2 come dm-phen (**8**), e tm-phen (**9**).

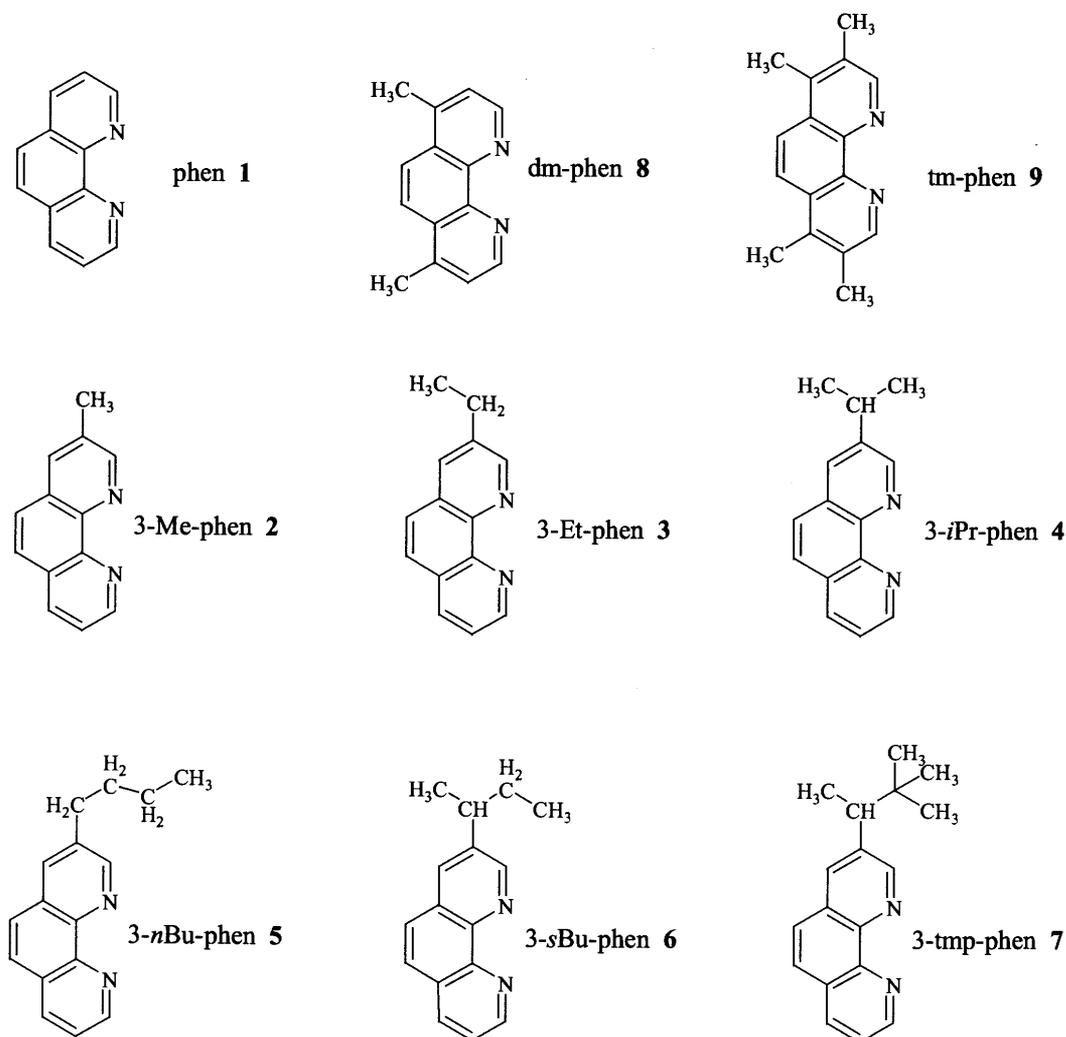


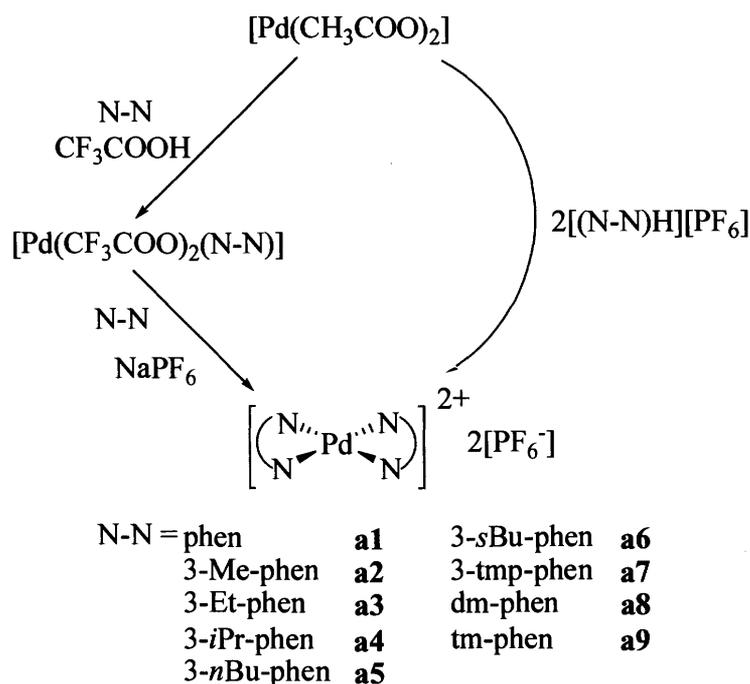
Figura 2.2 Leganti 3-R-phen utilizzati e loro numerazione.

I leganti a simmetria C_{2v} , **1**, **8**, **9**, sono disponibili commercialmente, mentre i leganti a simmetria C_s , le 3-R-phen, sono state sintetizzate dal gruppo del Professor Gladiali dell'Università di Sassari in accordo con la procedura sintetica da loro messa a punto [5].

Le rese variano dal 10 al 60% in relazione al tipo di residuo alifatico. Gli spettri ^1H NMR dei leganti mostrano come i segnali relativi ai protoni dell'anello che reca il sostituito, H^2 e H^4 , siano spostati a campi più alti rispetto agli stessi segnali nella phen, in accordo con l'effetto +I del sostituito alchilico. I segnali degli altri protoni non sono affetti dalla presenza dei sostituenti. La modifica del gruppo sulla posizione 3 non comporta significative variazioni nell'aspetto dello spettro ^1H NMR del legante.

2.2.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ a1-a9.

La sintesi dei complessi di palladio dicationici, bischelati $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ (3-R-phen: R = H, a1; Me, a2; Et, a3, *iso*-Pr, a4; *n*-Bu, a5; *s*-Bu, a6; tmp, a7) e degli stessi complessi con i leganti plurisostituiti 4,7-di-Me-phen (dm-phen, a8) e 3,4,7,8-tetra-Me-phen (tm-phen, a9), è stata eseguita seguendo due diverse vie di sintesi sviluppate dal nostro gruppo che usano come reagente di partenza comune il palladio di-acetato [1b, 6]. La prima via di sintesi, in due stadi, è riportata nella parte sinistra dello Schema 2.1.



Schema 2.1 Vie di sintesi dei complessi dicationici, bischelati $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ a1-a9.

Nel primo stadio viene isolato l'intermedio monochelato neutro $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{N-N})]$, da questo per trattamento con NaPF_6 in presenza di legante libero si ottiene il complesso bischelato. La procedura in due stadi si applica in tutti i casi con l'eccezione di a5. In

questo caso infatti il legante per ragioni di stabilità è conservato sotto forma di sale cloridrato, $[(3-n\text{Bu-phen})\text{H}_2][\text{Cl}]_2$, è perciò più opportuno utilizzare la via di sintesi *one pot*, previa trasformazione del cloridrato del legante nel corrispondente derivato dell'acido esafluorofosforico: $[(3-n\text{Bu-phen})\text{H}][\text{PF}_6]$.

Entrambe le vie di sintesi portano all'ottenimento del prodotto finale come un solido giallo chiaro microcristallino in alta resa e con elevata purezza.

Caratterizzazione allo stato solido.

I composti di coordinazione bischelati $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ sono stati completamente caratterizzati sia in soluzione che allo stato solido.

Cristalli singoli utili per l'analisi ai raggi X sono stati ottenuti per due esponenti della serie di complessi: $[\text{Pd}(3\text{-}i\text{Pr-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a4** e $[\text{Pd}(3\text{-}n\text{Bu-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a5**.

Dall'analisi delle strutture allo stato solido (Figure 2.3; 2.4) è emerso che, in questi complessi, il palladio ha una geometria di coordinazione planare quadrata distorta tetraedricamente in una conformazione *twist*. Le due molecole di legante sono coordinate al palladio con i due residui alifatici dalla stessa parte rispetto al centro metallico, in un arrangiamento di tipo *syn*. L'atomo di palladio si trova su di un asse C_2 con le distanze di legame Pd-N di 2.060(3) Å, 2.026(3) Å per **a4** e 2.037(5) Å, 2.021(5) Å per **a5**. Le distanze dei legami di coordinazione sono più corte delle corrispondenti distanze nel complesso con la fenantrolina semplice, inoltre quella dell'anello eteroaromatico recante il sostituente è significativamente più corta di quella relativa all'anello non sostituito. Questo suggerisce che l'atomo di azoto più basico si coordini più fortemente al metallo.

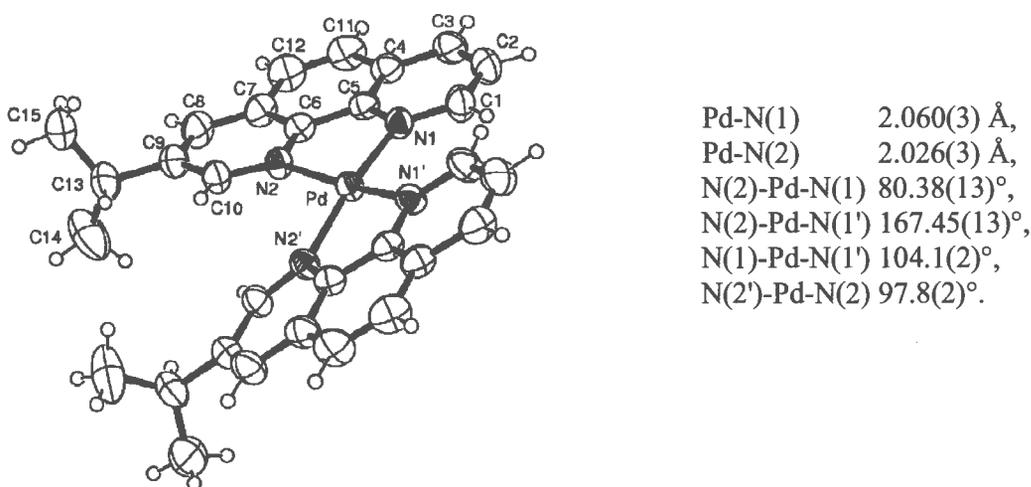


Figura 2.3 ORTEP di $[\text{Pd}(3\text{-}i\text{Pr-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a4**; ellissoidi tracciati al 40% di probabilità. Riportati i valori più caratteristici di lunghezze ed angoli di legame.

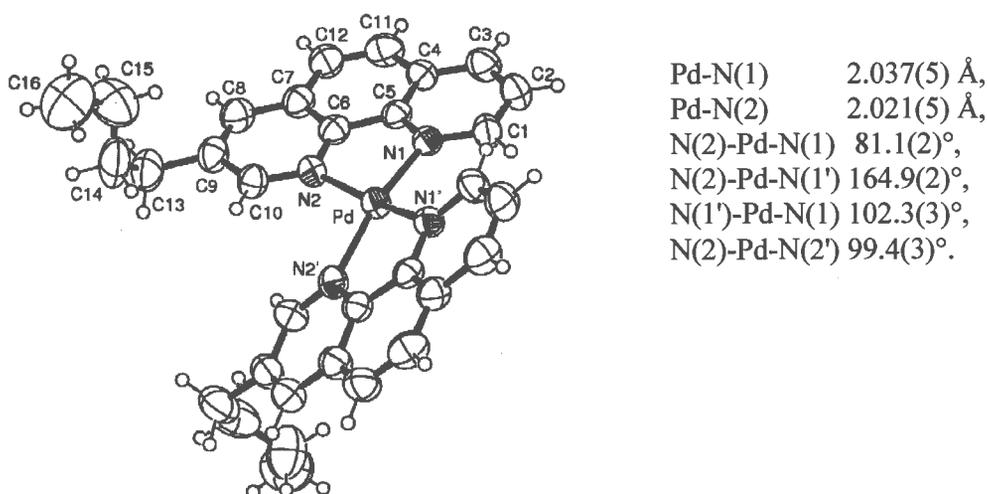


Figura 2.4 ORTEP di $[\text{Pd}(3\text{-}n\text{Bu-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a5**; ellissoidi tracciati al 40% di probabilità. Riportati i valori più caratteristici di lunghezze ed angoli di legame.

A causa dell'elevato disordine delle catene alifatiche sono riportati per esse nelle Figure 2.3 e 2.4 solo gli atomi con alto valore di occupazione, maggiore del 64%.

Nonostante i complessi siano asimmetrici con una simmetria C_2 , appartengono ad un gruppo spaziale centrosimmetrico, indicando quindi la formazione di miscele racemo.

L'arrangiamento di tipo *sin* è simile a quanto precedentemente riportato per una serie di complessi organometallici di platino con leganti aromatici N-C [7], dove la configurazione allo stato solido è *cis*. Questa disposizione corrisponde alla geometria del complesso termodinamicamente più stabile, dove viene impedito che vi siano due effetti *trans*, coinvolgenti gli atomi di C, che competono l'un l'altro.

La distorsione tetraedrica dei complessi è misurata sulla base dell'angolo esistente tra i piani Pd/N(1)/N(2), che è di 18.9(1) and 23.2(2)°, in **a4** e **a5**, rispettivamente. Dopo la coordinazione le molecole di legante non sono più perfettamente planari, di conseguenza gli angoli diedri calcolati tra gli anelli piridinici di due molecole di chelante affacciate sono differenti: dal lato dei residui alchilici tali angoli sono più larghi per entrambi i complessi (Figura 2.5).

L'impaccamento delle molecole nel cristallo mostra delle deboli interazioni tra il centro metallico e i controioni, con le distanze Pd---F di circa 3 Å (Figura 2.5). Questa disposizione spaziale, che può avere implicazioni nei processi catalitici, è già stata osservata allo stato solido, e la formazione di coppie ioniche per complessi simili è stata dimostrata anche in soluzione tramite studi NMR [8].

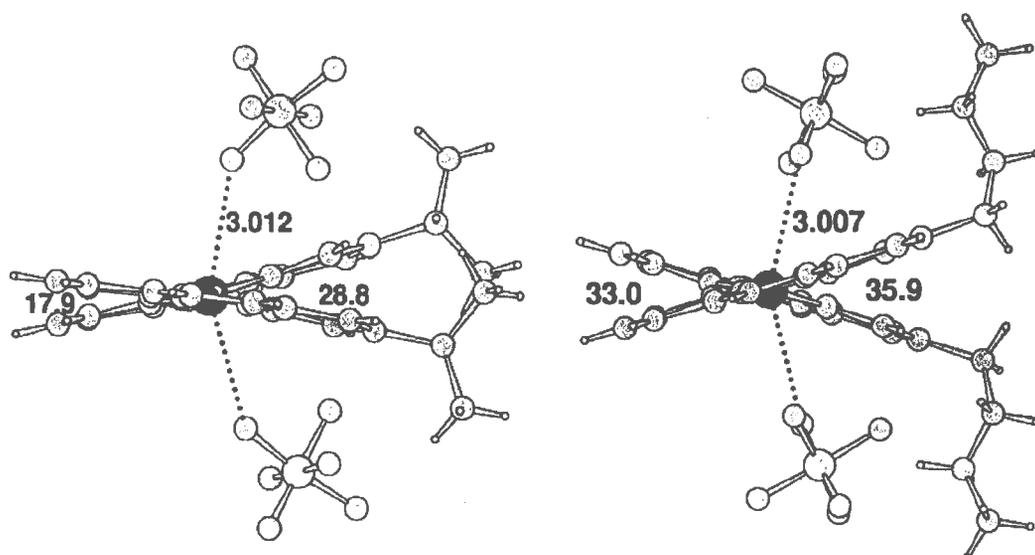


Figura 2.5 La conformazione *twist* nei complessi **a4** e **a5**. Sono riportati i valori delle distanze Pd---F (in Å) e gli angoli diedri (in °) tra gli anelli piridinici affacciati.

Caratterizzazione in soluzione.

La caratterizzazione in soluzione dei complessi **a1-a7** è stata effettuata tramite spettroscopia ^1H NMR, registrando gli spettri in $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente. I valori di *chemical shift* dei protoni alifatici sono riportati nella Tabella 2.1. Le caratteristiche generali degli spettri dei complessi bischelati sono:

- tutti i segnali sono spostati ad alta frequenza rispetto al legante libero;
- non ci sono segnali riconducibili al legante libero;

Da queste considerazioni, dal numero di segnali e dalla loro integrazione si può concludere che le due molecole di 3-R-phen sono chimicamente equivalenti e legate al palladio. Nonostante dagli spettri NMR si possa dedurre che i leganti sono coordinati in una geometria di tipo *syn*, analogamente a quanto osservato allo stato solido, non si può escludere che in soluzione siano presenti anche le specie con una geometria di tipo *anti*.

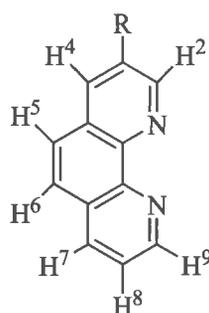


Figura 2.6 Schema di numerazione dei protoni dei leganti 3-R-phen.

Tabella 2.1 Segnali ^1H NMR più indicativi per i leganti 3-R-phen **2** – **7** e per i relativi complessi $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a2**- **a7**: regione dei protoni alifatici.^a

Legante/ Complesso	CH ₂ α	CH ₂ β	CH ₂ γ	CH	CH ₃
3-Me-phen 2					2.60 (3H, s)
a2					2.81 (6H, s)
3-Et-phen 3	2.92 (2H, q)				1.39 (3H, t)
a3	3.17 (4H, q)				1.44 (6H, t)
3- <i>i</i> Pr-phen 4				3.23 (1H, m)	1.43 (6H, d)
a4				3.52 (2H, m)	1.48 (12H, d)
3- <i>n</i> Bu-phen 5 ^b	2.89 (2H, t)	1.75 (2H, m)	1.44 (2H, m)		0.98 (3H, t)
a5	3.12 (4H, t)	1.82 (4H, m)	1.45 (4H, m)		0.97 (6H, t)
3- <i>s</i> Bu-phen 6		1.77 (2H, m)		2.93 (1H, m)	0.89 (3H, t); 1.41 (3H, d)
a6		1.85 (4H, m)		3.24 (2H, m)	0.91 (6H, t); 1.47 (6H, d)
3-tmp-phen 7				2.89 (1H, q)	0.95 (9H, s) 1.43 (3H, d) ^c
a7				3.19 (2H, q)	0.94 (18H, s) 1.47 (6H, d)

^a Spettri ^1H NMR registrati in CDCl_3 per i leganti e in $\text{DMSO-}d_6$ per i complessi, a temperatura ambiente; s = singoletto, d = doppietto, t = tripletto, q = quartetto, m = multipletto; δ in ppm.

^b Spettro registrato sciogliendo l'olio marrone derivante dalla sintesi.

^c CH_3 legato al CH.

Nello spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Pd}(3\text{-}i\text{Pr-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a4**, registrato a temperatura ambiente, i segnali sono allargati. L'aggiunta di quantità crescenti di legante libero **4** (0.5-2 equivalenti), alla soluzione comporta un progressivo spostamento di tutti i segnali a frequenze più basse. In nessun caso si osserva la comparsa di segnali dovuti al legante libero. Questi esperimenti indicano che in soluzione sono presenti degli equilibri di scambio tra i leganti coordinati e quelli liberi, e che la velocità di questi equilibri è intermedia nella scala dei tempi NMR.

La solubilità del complesso **a5** in CD_2Cl_2 ha permesso di effettuare delle analisi NMR a bassa temperatura. Si conferma da subito la presenza di fenomeni dinamici; per esempio il segnale della risonanza dei protoni H^9 , allargato a temperatura ambiente, a -80°C si presenta sdoppiato in due segnali di diversa intensità (Figura 2.7).

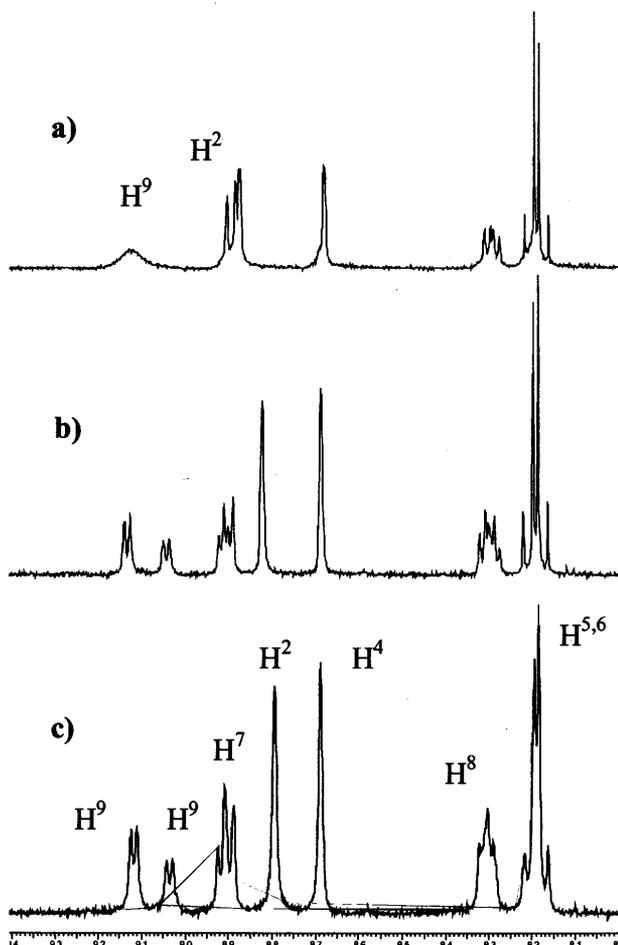
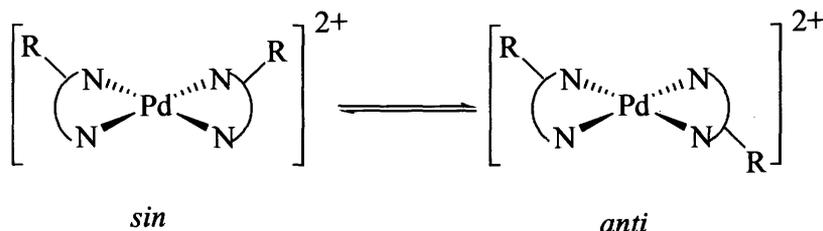


Figura 2.7 Spettri ^1H NMR del complesso **a5** registrati in CD_2Cl_2 , regione dei protoni aromatici. Variazioni di temperatura: a) $T = 25^\circ\text{C}$; b) $T = -40^\circ\text{C}$; c) $T = -80^\circ\text{C}$.

Sebbene molti dei segnali sdoppiati non siano isolati, l'aspetto dello spettro è indicativo della presenza di non più di due specie. Dato che nessun segnale è riconducibile al legante libero, in entrambe le specie in equilibrio il legante deve essere coordinato al metallo in un intorno chimico simile. Grazie ad un esperimento NOE, registrato a -40°C , eseguito irradiando il doppietto a 9.03 ppm, è stato possibile sia confermare che le due specie sono in equilibrio, sia evidenziare un effetto NOE con il singoletto a 8.83 ppm, indicante una breve distanza tra i protoni H^9 e H^2 oltre a quella aspettata tra i protoni H^9 e H^8 . Gli stessi risultati sono stati ottenuti irradiando il doppietto a 9.11 ppm. I due protoni H^9 e H^2

possono trovarsi ad una distanza ridotta che permetta un effetto NOE solo nell'isomero *anti*. Si conclude pertanto che il processo dinamico in soluzione sia un equilibrio tra gli isomeri *sin* ed *anti* (Schema 2.2).



Schema 2.2 Equilibrio tra gli isomeri *sin* ed *anti* dei complessi $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$.

2.2.2 Reazione di copolimerizzazione CO/olefine aromatiche.

I complessi $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ sono stati impiegati come precursori catalitici nella reazione di copolimerizzazione CO/olefine. Le reazioni sono state condotte in TFE senza l'aggiunta di co-catalizzatori o additivi, a diverse temperature e pressioni in relazione alla natura dell'olefina. Il prodotto delle reazioni è un solido bianco che è stato caratterizzato, in accordo con la letteratura, come il copolimero CO/olefina perfettamente alternato [6, 9].

In una prima serie di esperimenti sono stati utilizzati i complessi contenenti le fenantroline sostituite simmetricamente, **a8** e **a9**, e per confronto il complesso di riferimento con la phen non sostituita, **a1** (Tabella 2.2). Tali composti di coordinazione sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene.

Tabella 2.2 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto dei leganti.

Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$.

N-N	pKa	g CP	kg CP/g Pd
phen, a1	4.86	0.86	1.50
dm-phen, a8	5.94	0.45	0.78
tm-phen, a9	6.31	tracce	n.d.

Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 0.54 \times 10^{-5}$ mol; solvente TFE $V = 20$ mL; stirene $V = 30$ mL; $T = 50^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}} = 40$ atm; $t = 24$ h, $[\text{stirene}]/[\text{Pd}] = 48\ 000$.

Il confronto delle prestazioni catalitiche dei tre leganti azotati a simmetria C_{2v} mostra come la produttività diminuisca con l'aumento dei gruppi elettron-donatori sullo scheletro

fenantrolinico, e quindi con l'aumento del pKa del legante. In particolare, con il complesso avente il legante più basico, $[\text{Pd}(\text{tm-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a9**, si ottengono solo tracce di copolimero. In tutti i casi, però, il polimero sintetizzato è completamente bianco, indicando che non vi è nessuna decomposizione delle specie cataliticamente attive a palladio metallico. Pertanto la perdita di produttività è legata alla scarsa reattività del precursore catalitico piuttosto che all'instabilità del catalizzatore. Una analoga tendenza era già stata riportata dal nostro gruppo [10] e da altri [11] nella copolimerizzazione CO/stirene promossa da complessi monochelati di formula generale: $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{N-N})]$ e $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{N-N})]$, e nella copolimerizzazione CO/etilene promossa da composti di coordinazione bischelati, $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{N-N})][\text{PF}_6]_2$, in metanolo [6]. Nei dati qui riportati, comunque, la tendenza è molto più evidente. Passando dalla phen alla tm-phen, più basica, si ha sia una diminuzione della carica positiva sul palladio che diventa quindi meno elettrofilo, sia un rafforzamento del legame Pd-N sfavorendo la dissociazione di una molecola di legante, necessaria alla coordinazione dei monomeri. La concomitanza di questi due fenomeni spiega la scarsa attività del complesso **a9** rispetto al complesso **a1**.

I complessi bischelati con i leganti 3-R-phen, $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a2-a7**, sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene nelle stesse condizioni di reazione utilizzate con i leganti a simmetria C_{2v} , riportate nella Tabella 2.2. I risultati sono riportati nella Tabella 2.3, insieme ai risultati ottenuti con il complesso di riferimento **a1**.

Quando l'idrogeno in posizione 3 della fenantrolina è sostituito con un gruppo alchilico di modeste dimensioni, come il metile, **a2**, o l'etile, **a3**, si ha una leggera diminuzione della produttività e dei pesi molecolari, rispetto ai valori ottenuti con la fenantrolina semplice, mentre, con residui stericamente più ingombrati, **a4**, **a5**, **a6**, **a7**, si è realizzato un aumento sia della resa del sistema catalitico che della lunghezza delle catene polimeriche (Tabella 2.3). Per la prima volta si è riusciti a sintetizzare questo copolimero con un valore di peso molecolare intorno a 200 000. In tutti i casi non è stata osservata la formazione di palladio metallico, a conferma dell'elevata stabilità delle specie attive nel alcool fluorurato.

Tabella 2.3. Copolimerizzazione CO/stirene: andamento con la natura del legante 3-R-phen.

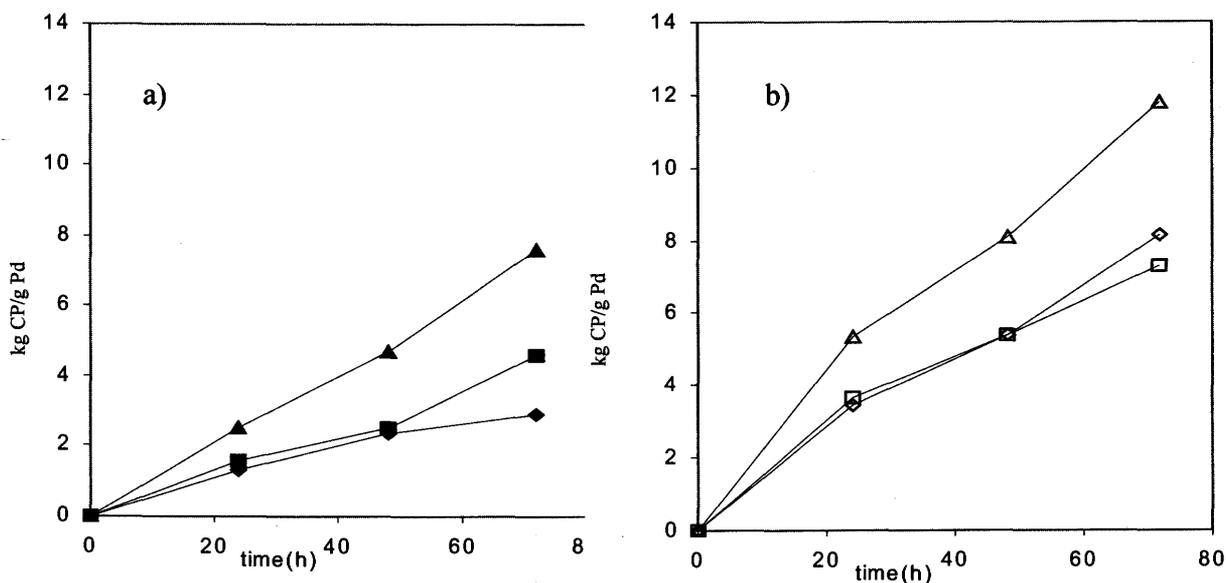
 Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$.

3-R-phen	g CP	kg CP/g Pd	$\frac{\langle \text{Mw} \rangle}{\langle \text{Mn} \rangle}$	R.U. ^b
phen (a1)	0.86	1.50	108 000 (1.86)	818
3-Me-phen (a2)	0.63	1.10	104 000 (1.85)	787
3-Et-phen (a3)	0.90	1.57	124 000 (1.81)	938
3- <i>i</i> Pr-phen (a4)	1.15	2.00	151 000 (1.62)	1143
3- <i>n</i> Bu-phen (a5)	1.22	2.12	149 000 (1.86)	1128
3- <i>s</i> Bu-phen (a6)	1.24	2.16	147 000 (1.56)	1113
3- <i>t</i> mp-phen (a7)	1.53	2.66	206 000 (1.54)	1559

Condizioni di reazione: vedi Tabella 2.2.

R.U. = n° di unità ripetitive.

Il comportamento catalitico dei precursori catalitici **a6** e **a7** è stato analizzato più in dettaglio, insieme a quello di **a1** per confronto. Le reazioni di copolimerizzazione sono state condotte ad un rapporto stirene (o *p*-Me-stirene)/palladio pari a 96000, ed è stato valutato l'effetto del prolungamento del tempo di reazione (Figura 2.8).


Figura 2.8 Copolimerizzazione CO/olefina aromatica: effetto del tempo di reazione sulla produttività. Precursori catalitici $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ **a1** \diamond , **a6** \blacksquare , **a7** \blacktriangle . Olefina aromatica: a) = stirene; b) = *p*-Me-stirene. Condizioni di reazione: vedi Tabella 2.2; $n_{\text{Pd}} = 0.27 \times 10^{-5}$ mol, $[\text{olefina}]/[\text{Pd}] = 96\,000$.

I catalizzatori originati dai tre precursori sono attivi almeno fino a 72 h di reazione, senza mostrare nessun segno di decomposizione a palladio metallico. La produttività cresce con il tempo di reazione, e tale incremento è più evidente per la 3-tmp-phen, tanto che anche il divario con il catalizzatore **a1** diventa più pronunciato con l'aumento del tempo. La produttività del complesso con la 3-sBu-phen, **a6**, è comparabile con quella di **a1**.

Analogamente a quanto osservato per la produttività, il prolungamento del tempo di reazione provoca un incremento dei pesi molecolari dei polichetoni sintetizzati (Figura 2.9).

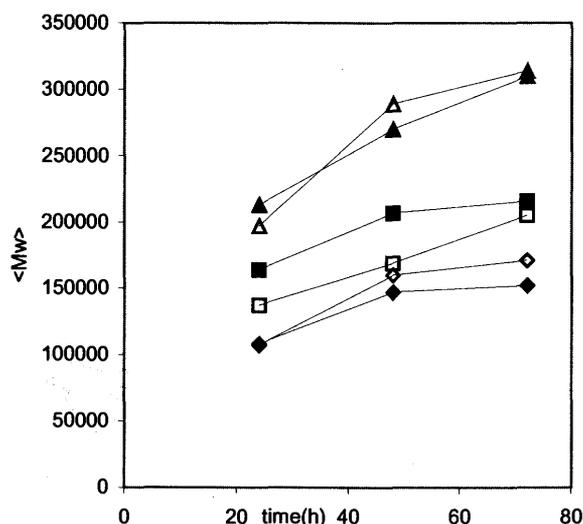


Figura 2.9 Copolimerizzazione CO/olefina aromatica: effetto del tempo di reazione sui pesi molecolari. Precursore catalitico **a1**, **a6**, **a7**. Condizioni di reazione: vedi Figura 2.7. Legenda: ◆ **a1**, styrene; ◇ **a1**, *p*-Me-styrene; ■ **a6**, styrene; ◻ **a6**, *p*-Me-styrene; ▲ **a7**, styrene; △ **a7**, *p*-Me-styrene.

Come già riportato nella comunicazione preliminare [4] con il catalizzatore contenente il chelante 3-tmp-phen, **7**, si possono ottenere, per la prima volta, dopo 72 ore di reazione, polichetoni CO/olefina aromatica con un peso molecolare di 300 000, valore più alto mai riportato in letteratura.

Andamenti simili sono stati trovati sia per la copolimerizzazione dello styrene che per quella del *p*-Me-styrene. Per tutti i complessi testati come precursori catalitici, però, la produttività nella copolimerizzazione CO/*p*-Me-styrene, è praticamente doppia rispetto a quella che si ha nella copolimerizzazione CO/styrene. I valori di peso molecolare sono invece simili, e sembrano condizionati non dall'olefina ma dalla natura del catalizzatore, ovvero dal legante ancillare. Inoltre, dal confronto del numero di unità ripetitive inserite nelle due diverse catene polimeriche (Tabella 2.4), CO/styrene e CO/*p*-Me-styrene, è chiaro

che le catene di quest'ultimo sono costituite da un numero minore di unità ripetitive. Questo dato indica che l'incremento di produttività che si ha nella copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene è dovuto principalmente ad un aumento del numero di catene polimeriche e non ad un aumento della loro lunghezza.

Tabella 2.4 Copolimerizzazione CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene: effetto del sostituente alchilico. Precursore catalitico: [Pd(3-R-phen)₂][PF₆]₂.^a

3-R-phen	CO/stirene R.U.	CO/stirene TON ^b	CO/ <i>p</i> -Me-stirene R.U.	CO/ <i>p</i> -Me- stirene TON ^b
t = 24h				
phen, a1	818	1.27	733	3.43
3- <i>s</i> Bu-phen, a6	1242	1.04	938	2.81
3-tmp-phen, a7	1614	1.25	1349	2.89
t = 48h				
phen, a1	1114	1.71	1096	3.59
3- <i>s</i> Bu-phen, a6	1566	1.29	1157	3.40
3-tmp-phen, a7	2045	1.85	1979	2.97
t = 72h				
phen, a1	1151	2.02	1171	5.07
3- <i>s</i> Bu-phen, a6	1636	2.26	1404	3.78
3-tmp-phen, a7	2348	2.62	2151	3.99

^a Condizioni di reazione: vedi Figura 2.7.

^bTON calcolato come moli di copolimero per moli di Pd.

Si può pertanto concludere che, il modesto incremento di densità elettronica sul doppio legame dell'olefina aromatica sostituita provoca un aumento sia della velocità di inserzione che di quella di terminazione.

E' importante sottolineare ancora una volta che i valori di produttività e di peso molecolare ottenuti, sia nella sintesi dei polichetoni CO/stirene, che nella sintesi dei polichetoni CO/*p*-

Me-stirene, con i complessi con la 3-tmp-phen, **a7**, sono di gran lunga i più alti mai riportati operando in assenza di ossidante.

Per entrambe le olefine aromatiche sono stati analizzati gli andamenti della velocità di reazione, espressa in termini di produttività oraria (kg di copolimero per grammo di palladio per ora, kg CP/g Pd·h), rispetto al tempo di reazione (Figura 2.10). Tale studio ha evidenziato un diverso comportamento del sistema in relazione alla natura dell'olefina analizzata. Mentre nel caso della copolimerizzazione CO/stirene (Figura 2.10a) la velocità di reazione è quasi costante nell'intervallo di tempo studiato, nel caso della copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene (Figura 2.10b) si osserva una notevole diminuzione della velocità di reazione passando dalle 24 alle 48 ore, mentre dopo tale tempo di reazione la velocità si può considerare come costante.

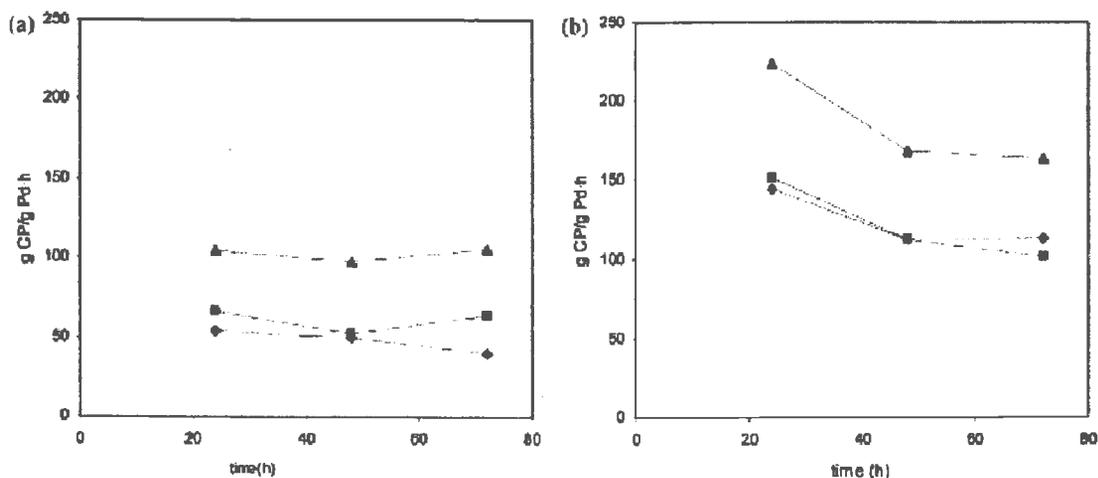


Figura 2.10 Copolimerizzazione CO/olefine aromatiche: effetto del tempo di reazione sulla velocità: a) Copolimerizzazione CO/stirene: \blacklozenge phen, **a1**; \blacksquare 3-*s*-Bu-phen, **a6**; \blacktriangle 3-tmp-phen **a7**; b) Copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene : \blacklozenge phen, **a1**; \square 3-*s*-Bu-phen, **a6**; \triangle 3-tmp-phen, **a7**. Condizioni di reazione: vedi Figura 2.7.

Per quanto concerne la solubilità dei polichetoni nel mezzo di reazione, il polichetone CO/stirene precipita come solido bianco già dopo 24 h di reazione, mentre il copolimero con l'olefina sostituita rimane in soluzione fino a 48 h di reazione. Dopo tale tempo la soluzione è estremamente viscosa e il polichetone inizia a precipitare. I risultati ottenuti indicano che durante la reazione avviene una variazione della natura fisica delle specie cataliticamente attive, da omogenee ad eterogenee, e che il momento in cui avviene questo cambiamento dipende dalla natura dell'olefina. E' inoltre evidente che i diversi stati del catalizzatore hanno diverse cinetiche di reazione. Questi risultati sono in accordo con quanto riportato nelle reazioni di copolimerizzazione CO/etilene [12], dove almeno tre

diversi stati del catalizzatore (uno omogeneo e due eterogenei) sono stati individuati in diversi momenti della reazione, ed ognuno di essi presenta una diversa cinetica.

I polichetoni CO/olefina aromatica sintetizzati con tutti i catalizzatori bischelati $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$, sono stati caratterizzati tramite spettroscopia ^{13}C NMR. Dagli spettri è risultato che possiedono una struttura prevalentemente sindiotattica (circa 80% di contenuto in triadi *uu*), analogamente a quanto si ottiene con la fenantrolina non sostituita, **1** [4]. Pertanto i complessi bischelati con i leganti 3-R-phen a simmetria C_s danno un controllo dell'inserzione dell'olefina di tipo "chain end" come con il legante non sostituito phen a simmetria C_{2v} .

2.2.3 Reazioni di copolimerizzazione CO/etilene.

I complessi **a1-a7** sono stati testati anche nella reazione di copolimerizzazione CO/etilene. Le reazioni di polimerizzazione sono sempre state condotte in trifluoroetano, ma in questo caso è indispensabile l'uso dell'ossidante, 1,4-benzochinone (BQ), per prevenire la decomposizione del catalizzatore. Ciò nonostante tutti i polichetoni CO/etilene sintetizzati sono risultati grigi a causa della presenza di palladio metallico derivante da una parziale decomposizione del catalizzatore. Il prolungamento del tempo di reazione dalle 16 alle 24 ore comporta un raddoppio dei valori di produttività (Figura 2.11) raggiungendo i 6 kg CP/g Pd.

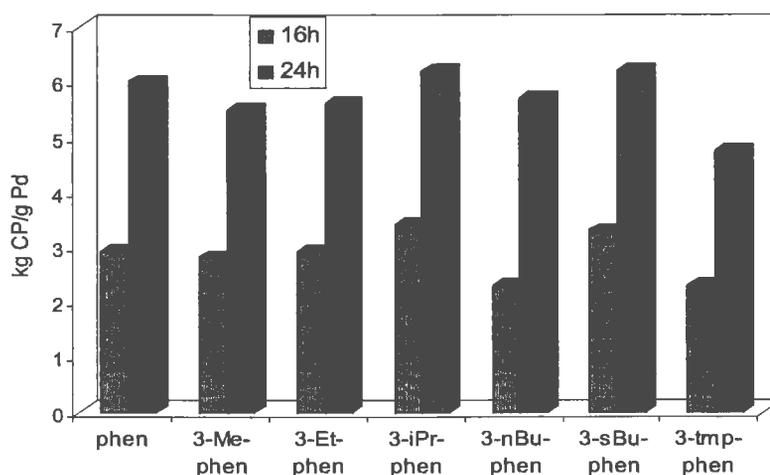


Figura 2.11 Copolimerizzazione CO/etilene: effetto del sostituente alchilico sul legante. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$. Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 5.0 \cdot 10^{-6}$ moli; solvente, TFE V = 50 mL; $P_{\text{TOT}} = 30$ atm; CO : C₂H₄ = 1 : 1; T = 70°C; [BQ]/[Pd] = 20 per tempi di reazione di 16 h, e [BQ]/[Pd] = 40 per tempi di reazione di 24 h.

In questo caso, però, non si osservano grosse differenze tra i valori di produttività ottenuti con i diversi catalizzatori **a1-a7**. Pertanto, nella copolimerizzazione CO/etilene, la presenza di residui alchilici sulla posizione 3 della fenantrolina non influisce sul sistema catalitico, indipendentemente dall'ingombro sterico del sostituente stesso.

Per i polichetoni sintetizzati con il precursore **a5** sono stati misurati i pesi molecolari, ottenendo valori attorno a 50 000. A differenza di quanto visto nei polichetoni con le olefine aromatiche tali valori non cambiano con il tempo di reazione (Figura 2.12).

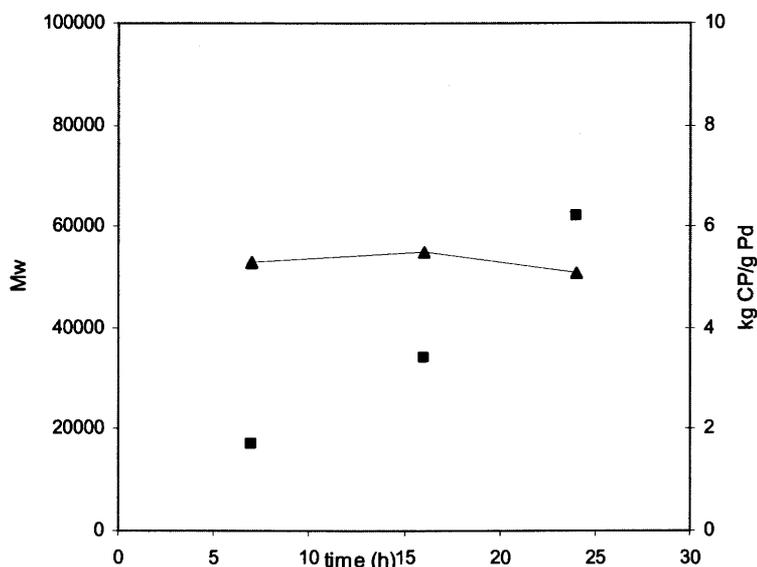


Figura 2.12 Copolimerizzazione CO/etilene: effetto del tempo di reazione.

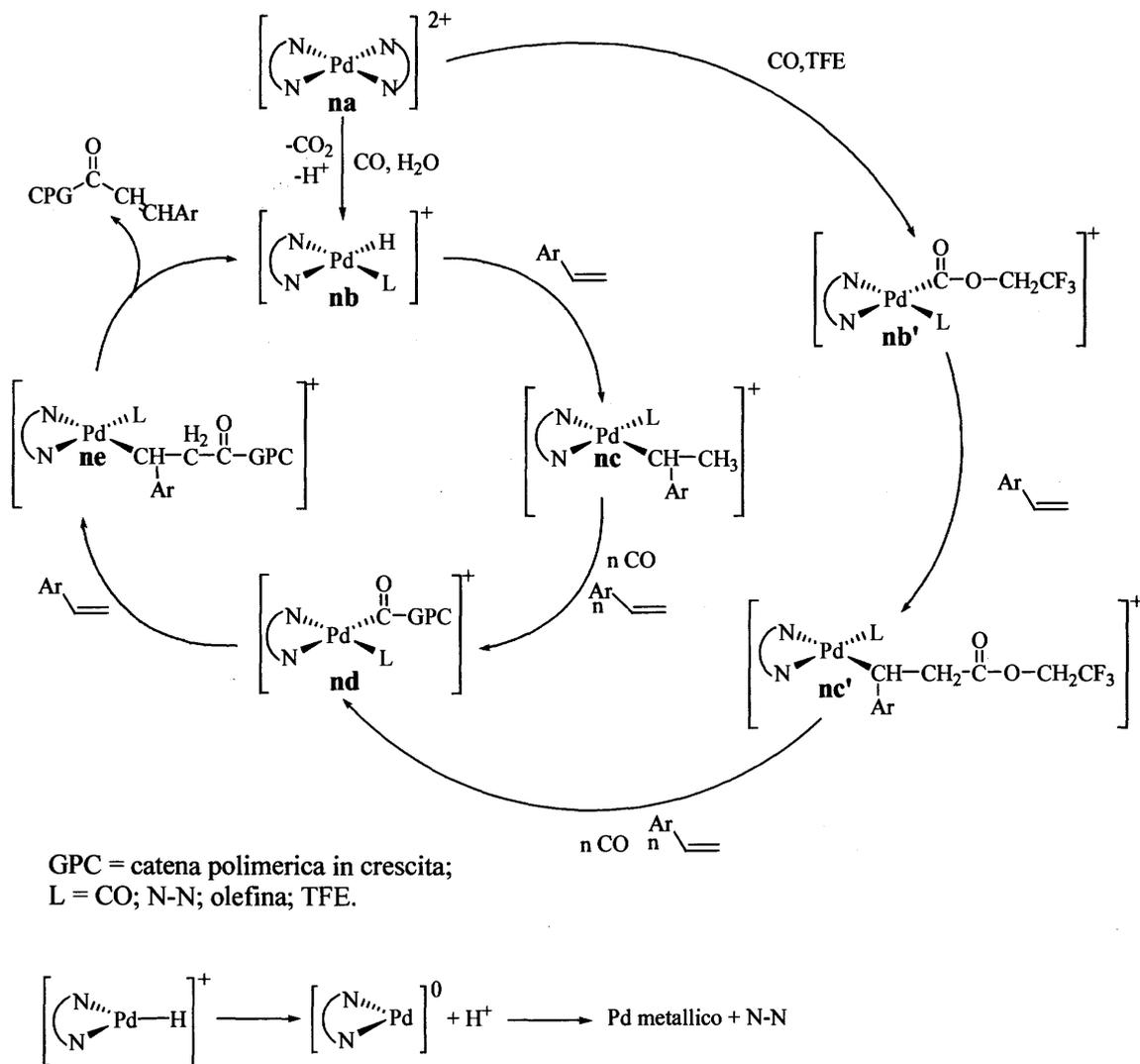
Precursore catalitico: $[\text{Pd}(3\text{-}n\text{Bu-phen})_2][\text{PF}_6]_2$. Condizioni di reazione: vedi Figura 2.11.

■ kg CP/g Pd; ▲ Mw.

Riassumendo, i risultati ottenuti nella reazione di copolimerizzazione CO/etilene evidenziano che, anche se i valori di produttività sono abbastanza alti, sono ancora inferiori a quelli che si ottengono tipicamente con i sistemi catalitici basati su dppp (1,3-bis(difenilfosfino)-propano) o sui suoi derivati [12]. Invece i valori di peso molecolare ottenuti in questo lavoro sono tra i più alti mai riportati per il polichetone CO/etilene.

2.2.4 Studio del meccanismo di reazione.

Per quanto riguarda il meccanismo della reazione di copolimerizzazione CO/olefine aromatiche, a differenza di quanto riportato quando la copolimerizzazione è condotta in metanolo in presenza di ossidante, nel sistema catalitico in esame è operativo solo uno dei due possibili cicli catalitici (Schema 2.3) [2].



Schema 2.3 Copolimerizzazione CO/olefina aromatica: ciclo catalitico proposto.

In accordo con gli studi condotti in precedenza dal nostro gruppo attraverso la spettroscopia MALDI-TOF [1a], l'attivazione dei precursori catalitici bischelati (specie **na**) ha luogo attraverso due possibili strade:

- I. la reazione con TFE e CO a dare la specie trifluorocarboalcoossidica **nb'**;
- II. la reazione con tracce di acqua e CO a dare l'intermedio Pd-idruro **nb**.

Sulle specie attivate **nb** e **nb'** è possibile l'inserzione delle olefine sul legame Pd-H o Pd-C, rispettivamente, che dà inizio alla crescita della catena polimerica (specie **nc** e **nc'**). La propagazione procede attraverso stadi successivi di inserzione migratoria, perfettamente alternata, dei due monomeri, sui legami Pd-acile e Pd-alcile.

Le specie **nd** ed **ne** sono i possibili intermedi coinvolti nella crescita della catena polimerica. Possono essere presenti sia in fase omogenea che eterogenea, quest'ultima può

essere considerata meglio come catalizzatore supportato sulla catena polichetonica in via di sintesi. I dati catalitici mostrano come l'attività sia condizionata dalla natura del legante azotato durante il processo di polimerizzazione. Pertanto è ragionevole assumere che, anche nel catalizzatore supportato il chelante sia coordinato al palladio.

La reazione di terminazione avviene sul derivato Pd-alchile **ne** e consiste nella β -H eliminazione, i cui prodotti sono la catena polimerica con un gruppo terminale insaturo così originatosi, e la specie Pd-H, che è la specie attiva e che può dare il via alla crescita di una nuova catena. La formazione della specie **nb'** non è più possibile.

I risultati catalitici evidenziano i due effetti principali legati all'introduzione di un residuo alchilico su una posizione apparentemente ininfluenza dello scheletro fenantrolinico:

- I. la sorprendente stabilità delle specie cataliticamente attive;
- II. gli alti valori di peso molecolare dei polimeri sintetizzati.

Al momento non è chiaro quale sia il fenomeno alla base di questi risultati. Possono però essere fatte delle ipotesi ragionevoli sulla base del ciclo catalitico proposto.

I dati ottenuti in questo ed altri lavori [1a] indicano che la stabilità del sistema catalitico è da mettere in relazione alla presenza del trifluoroetanolo. Infatti la specie attiva Pd-H **ne** si decompone attraverso la dissociazione dell'atomo di idrogeno come protone che origina una specie di Pd(0) non stabile che perde facilmente il legante dando palladio metallico inattivo (Schema 2.3). Il trifluoroetanolo grazie alla sua acidità previene la dissociazione del protone dalla specie Pd-H. Inoltre i complessi di palladio solvatati dal TFE sono molto più stabili rispetto ad una serie di altri alcool [13].

Per quanto riguarda la crescita dei valori di peso molecolare, la β -H eliminazione è l'unico processo di terminazione attivo nel sistema di reazione, l'alcolisi è infatti completamente soppressa grazie all'uso del TFE [1a]. Questi risultati sono in perfetto accordo con quelli ottenuti in uno studio cinetico svolto su complessi Pd-acile, che ha dimostrato come il trifluoroetanolo sia molto meno reattivo, rispetto ad altri alcool, verso il palladio a causa della sua ridotta nucleofilicità [13].

Inoltre i risultati catalitici riportati in questo capitolo indicano che il sostituente alchilico sulla posizione 3 della fenantrolina gioca un ruolo chiave nel controllo del peso molecolare del polimero, indipendentemente dalla natura dell'olefina aromatica: il peso molecolare aumenta all'aumentare dell'ingombro sterico del sostituente alchilico. L'incremento di peso molecolare è sempre dovuto all'aumento del rapporto tra la velocità di propagazione e quella di terminazione. L'analisi dei numeri di turn over (TON, calcolati assumendo che tutte le molecole di complesso siano trasformate nel catalizzatore) (Tabella 2.4) evidenzia

che il TON è solo debolmente influenzato dalla natura dei leganti presenti sul catalizzatore. Questo suggerisce che l'aumento del numero di monomeri inseriti che si ottiene con l'uso delle 3-R-phen, sia relazionato ad un aumento della velocità di inserzione rispetto all'uso della phen non sostituita. Comunque non si può escludere che vi sia anche un effetto sulla crescita della catena polimerica causato da una diminuzione della velocità di terminazione, che può essere originato dall'aumento dell'ingombro sterico sulla posizione 3. L'osservazione sperimentale che nel caso della copolimerizzazione CO/etilene non vi sia nessun effetto sulla produttività da parte del sostituente sulla posizione 3, nemmeno con il legante più ingombrato, **7**, confermerebbe l'ipotesi che l'ingombro sterico giochi un ruolo importante nella reazione di copolimerizzazione.

2.4 Conclusioni.

Sono stati sintetizzati e caratterizzati una serie di complessi di palladio dicationici, bischelati, contenenti delle fenantrolinae sostituite in posizione 3 da gruppi alchilici a diverso ingombro sterico, ed è stato studiato il loro comportamento catalitico nella reazione di copolimerizzazione CO/olefine.

Dall'analisi attraverso i raggi X dei complessi **a4** ed **a5**, è stato possibile vedere come i leganti si coordinino al palladio in un arrangiamento di tipo *sin*, con il piano di coordinazione del palladio fortemente distorto. L'analisi in soluzione dei complessi attraverso la spettroscopia ¹H NMR evidenzia la presenza di un equilibrio tra gli isomeri *sin* ed *anti*.

Quando i complessi **a1-a7** sono utilizzati per promuovere la reazione di copolimerizzazione CO/olefina aromatica, si ottiene un notevole aumento della produttività e dei valori di peso molecolare all'aumentare dell'ingombro sterico del sostituente sulla posizione 3. Quando la reazione di copolimerizzazione è condotta ad un rapporto [olefina]/[Pd] pari a 96 000 e per tempi di reazione fino a 96 h, le differenze tra **a1** ed **a7** diventano più pronunciate, ottenendo con quest'ultimo catalizzatore produttività pari a 8 kg CP/g Pd nella copolimerizzazione CO/stirene e a 12 kg CP/g Pd nella copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene. I polichetoni così sintetizzati hanno peso molecolare attorno a 300 000 per entrambe le olefine, indicando anche che il peso molecolare è dettato principalmente dalla natura del legante piuttosto che da quella dell'olefina.

I risultati ottenuti indicano che il sistema catalitico basato sui complessi di palladio bischelati, [Pd(3-R-phen)₂][PF₆]₂, insieme al TFE come mezzo di reazione, è caratterizzato da una elevata stabilità delle specie attive. Tale stabilità permette di sintetizzare polichetoni

CO/olefine aromatiche in alte rese e con elevati pesi molecolari. In particolare, l'alcool fluorurato stabilizza l'intermedio chiave Pd-idruro.

Gli alti valori di peso molecolare ottenuti sembrerebbero relazionati ad un aumento della velocità di inserzione piuttosto che ad una diminuzione della velocità di terminazione.

Infine è stato possibile individuare come prolungando il tempo di reazione cambi la natura delle specie catalitiche da omogenee ad eterogenee, dopo un certo periodo il polimero in crescita coordinato al palladio precipita ed il catalizzatore rimane legato ad esso ed attivo. Il catalizzatore in soluzione e quello supportato sul polichetone promuovono la reazione di polimerizzazione con cinetiche diverse.

2.4 Parte sperimentale.

2.4.1 Strumentazione.

Gli spettri ^1H e ^{13}C NMR sono stati registrati a 400 MHz e a 100.5 MHz rispettivamente, con uno spettrometro JEOL EX 400 operante in trasformata di Fourier utilizzando come riferimento il picco del solvente deuterato (spettri ^1H NMR: 2.50 ppm per DMSO- d_6 , 7.26 ppm per CDCl_3 e 5.30 ppm per CD_2Cl_2 ; spettri ^{13}C NMR: 77.0 ppm per CDCl_3 in HFIP). Gli spettri dei copolimeri CO/stirene sono stati registrati in 1,1,1,3,3,3-esafuoro-*iso*-propanolo (HFIP), con una piccola quantità di CDCl_3 per il lock. Gli spettri dei copolimeri CO/*p*-Me-stirene sono stati registrati in CDCl_3 .

I pesi molecolari dei polichetoni sono stati determinati dalla dott.ssa Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di gel-permeazione. Le analisi sono state eseguite tramite HPLC (Knauer HPLC) con rivelatore uno spettrofotometro K-2500 su una colonna GPC PLgel 5 μm 10^4 Å usando cloroformio come eluente (velocità di flusso 0.6 mL/min) e come standard di calibrazione il polistirene. L'elaborazione statistica dei dati è stata eseguita tramite il programma Bruker Chromstar.

2.4.2 Reagenti.

Il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ usato per la sintesi dei complessi è stato donato dalla Johnson Matthey Chemicals ed è stato usato senza ulteriori purificazioni, così come lo stirene, il *p*-Me-stirene, gli altri reagenti ed i diversi leganti azotati (Aldrich). La 3-*s*Bu-phen, la 3-*i*Pr-phen e la 3-*t*mp-phen sono state sintetizzate dal gruppo del professor Gladiali dell'Università di Sassari in accordo con le procedure riportate in letteratura [5].

Tutti i solventi (Carlo Erba, Fluka, Riedel-de Haën, Backer, Aldrich) sono stati utilizzati senza purificazione preliminare.

Il monossido di carbonio, l'etilene e la miscela 1:1 monossido di carbonio/etilene (del tipo Ricerche 99.9%) sono stati acquistati dalla SIAD.

2.4.3 Sintesi dei complessi $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ a1-a9.

La sintesi dei complessi di palladio dicationici, bischelati $[\text{Pd}(\text{3-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ (3-R-phen: R = H, a1; Me, a2; Et, a3, *i*Pr, a4; *n*Bu, a5; *s*Bu, a6; tmp, a7) e degli stessi complessi con i leganti 4,7-di-Me-phen (dm-phen, a8) e 3,4,7,8-tetra-Me-phen (tm-phen, a9), già riportata nello Schema 2.1, è stata eseguita seguendo due diverse vie di sintesi sviluppate dal nostro gruppo [1b, 6]. Una in due stadi e una in un unico stadio, entrambe hanno come substrato di partenza il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

- Sintesi in due stadi:

1. Sintesi di $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{N-N})]$ (N-N = 1-4 e 6-9).

100 mg di $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (0.44 mmol) vengono sciolti in 10 mL di metanolo a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica, ottenendo una soluzione rosso mattone. Dopo 5' si aggiungono 0.53 mmol di 3-R-phen (Pd:legante = 1:1.2), e la soluzione si scurisce ulteriormente; disciolto il legante, si filtra su carta e alla soluzione si aggiunge 1 mL di CF_3COOH (Pd: CF_3COO^- = 1:27). Per i leganti 1-4, 6, 8 e 9, immediatamente precipita un solido giallo arancio. Dopo 30' il prodotto viene filtrato in depressione, lavato con metanolo freddo ed asciugato sotto vuoto. Il complesso con il legante 7 è invece precipitato per concentrazione al rotavapor. Dalle acque madri si recupera una seconda frazione per aggiunta di etere dietilico e permanenza in frigo per 12 h. Resa media 50%.

2. Sintesi di $[\text{Pd}(\text{3-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ (a1-a4 e a6-a9)

0.15 mmol di $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{3-R-phen})]$ vengono sospesi in 6 mL di metanolo a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica. Per aggiunta di 0.18 mmol di 3-R-phen (Pd : legante = 1 : 1.2) si ottiene una soluzione arancio che viene filtrata su carta. Alla soluzione così ottenuta si aggiunge una soluzione di NaPF_6 (55.5 mg NaPF_6 ; Pd : $\text{PF}_6 = 1 : 2.2$) disciolto nella minima quantità di metanolo, ottenendo immediatamente un precipitato giallo-ocra. Dopo 15' si filtra il solido in depressione, si lava con metanolo freddo e si asciuga sotto vuoto. Resa media: 75%.

- **Reazione one pot:**

1. Sintesi di [(3-*n*Bu-phen)H] [PF₆]

1.81 mmol (0.66 g) di [(3-*n*Bu-phen)H₂][Cl]₂·3H₂O vengono sciolti in 12 mL di metanolo, ottenendo una soluzione rosso-bruna. Si aggiungono quindi 0.61 g di NH₄PF₆ (PF₆⁻:cloridrato = 2:1) e si addiziona acqua goccia a goccia fino a completa precipitazione di un solido rosa, che viene filtrato alla pompa, lavato con acqua e asciugato sotto vuoto. Resa: 51%.

2. Sintesi di [Pd(3-*n*Bu-phen)₂][PF₆]₂ (a5)

75 mg di [Pd(CH₃COO)₂] (0.33 mmol) vengono sciolti in 5 mL di acetone a temperatura ambiente, sotto agitazione. Dopo 20' si filtra su carta e si aggiungono alla soluzione 0.66 mmol di [(3-*n*Bu-phen)H][PF₆] (Pd : legante = 1 : 2), ottenendo una soluzione rosso scuro da cui, dopo 15', inizia a precipitare un solido giallo. Dopo 30' si filtra il solido in depressione, lo si lava con etere dietilico e lo si asciuga sotto vuoto. Dalle acque madri si ottiene una seconda frazione. Resa: 45%.

Tabella 23. Analisi elementari dei complessi [Pd(3-R-phen)₂][PF₆]₂ eseguite presso i laboratori dell'Università di Trieste (tra parentesi i valori calcolati).

Complesso	C%	H%	N%
[Pd(phen) ₂][PF ₆] ₂ (a1)	37.9 (38.1)	2.09 (2.13)	7.66 (7.40)
[Pd(3-Me-phen) ₂][PF ₆] ₂ (a2)	38.9 (39.79)	2.41 (2.57)	6.93 (7.14)
[Pd(3-Et-phen) ₂][PF ₆] ₂ (a3)	40.3 (41.37)	2.82 (2.94)	6.61 (6.89)
[Pd(3- <i>iso</i> -Pr-phen) ₂][PF ₆] ₂ (a4)	43.7 (42.8)	3.39 (3.36)	6.60 (6.66)
[Pd(3- <i>n</i> -Bu-phen) ₂][PF ₆] ₂ (a5)	43.4 (44.19)	3.65 (3.68)	6.27 (6.44)
[Pd(3- <i>sec</i> -Bu-phen) ₂][PF ₆] ₂ (a6)	44.4 (44.19)	3.70 (3.68)	6.52 (6.44)
[Pd(3- <i>tmp</i> -phen) ₂][PF ₆] ₂ (a7)	46.6 (46.74)	4.33 (4.37)	5.95 (6.06)
[Pd(<i>dm</i> -phen) ₂][PF ₆] ₂ (a8)	42.7 (42.85)	3.42 (3.36)	6.34 (6.66)
[Pd(<i>tm</i> -phen) ₂][PF ₆] ₂ (a9)	45.6 (44.23)	4.23 (3.71)	5.99 (6.45)

2.4.4 Determinazione delle strutture cristalline ai raggi X.

La risoluzione delle strutture attraverso le misure di diffrazione dei raggi X sui cristalli sono state effettuate dal Professor Zangrando del Gruppo di Strutturistica del Dipartimento di Scienze Chimiche. Le raccolte dei dati sono state effettuate a temperatura ambiente su

un sistema Nonius DIP-1030H con una radiazione Mo-K α ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 30 frames per ogni esperimento, con un tempo di esposizione di 15-20 minuti, un angolo di rotazione di circa 6° rispetto a ϕ , e con il rivelatore alla distanza dal cristallo di 80-90 mm.

2.4.5 Copolimerizzazione CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene.

Le reazioni di polimerizzazione sono state condotte in un reattore ad alta pressione in acciaio AISI, con un liner interno in teflon della capacit  di 100 mL, nel quale vengono caricati l'opportuna olefina, il solvente (TFE) ed il catalizzatore. Il reattore viene quindi chiuso e per 10' viene fatto fluire CO a pressione ambiente; quindi si carica il CO alla pressione desiderata, monitorata in continuo mediante un manometro. L'agitazione   assicurata da un'ancoretta magnetica, ed il reattore   riscaldato da un apposito isomantello con bagno ad olio. La temperatura   mantenuta costante da una sonda a termocoppia collegata all'isomantello. La reazione viene interrotta immergendo l'autoclave in bagno freddo ed evacuando il gas non reagito. Si versa il contenuto del liner in 150 mL di metanolo. Il polimero precipita immediatamente come solido bianco (CO/stirene), giallo (CO/*p*-Me-stirene) o grigio (se inquinato da palladio metallico), che viene filtrato in depressione, lavato con metanolo e messo ad asciugare sotto vuoto fino a peso costante.

Lavaggio del copolimero CO/stirene

Il copolimero CO/stirene viene lavato due volte, una con acetato di etile ed una con etere dietilico. Si sospende il copolimero in acetato di etile (1 g in 50 mL), e si lascia in agitazione per 4 h; quindi si filtra il copolimero in depressione e lo si asciuga sotto vuoto. Successivamente il copolimero viene sospeso in 25 mL di etere etilico, e lasciato in agitazione per 2 h; quindi viene filtrato in depressione ed asciugato sotto vuoto fino a peso costante.

Ricristallizzazione del copolimero CO/*p*-Me-stirene

I polichetoni CO/*p*-Me-stirene sono stati ricristallizzati seguendo la seguente procedura. 100 mg di polimero sono sciolti in 30 ml di CHCl₃, la soluzione ottenuta   filtrata su Celite[®], si lava con lo stesso solvente, si concentra fino ad incipiente precipitazione e si riprecipita il polimero per aggiunta di etanolo, si filtra in depressione e si asciuga sotto vuoto.

2.4.6 Copolimerizzazione CO/etilene.

La reazione è stata condotta con la stessa procedura vista per la copolimerizzazione CO/olefine aromatiche ma con due differenze:

- I. alla miscela di reazione è stato aggiunto l'ossidante 1,4-benzochinone;
- II. l'autoclave è stata pressurizzata con una miscela 1:1 CO/etilene.

2.5 Bibliografia.

- [1] a) B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, R. Seraglia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3435; b) B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, *16*, 5064; c) A. Sommazzi, F. Garbassi, G. Mestroni, B. Milani, *U.S. Pat.* 5 310 871, **1994**.
- [2] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [3] a) S. Gladiali, L. Pinna, G. Delogu, S. De Martin, G. Zassinovich, G. Mestroni, *Tetrahedron Asymm.* **1990**, *1*, 635; b) G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051.
- [4] B. Milani, A. Scarel, G. Mestroni, S. Gladiali, R. Taras, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2002**, *21*, 1323.
- [5] S. Gladiali, G. Chelucci, M. S. Mudadu, M. A. Gastaut, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 400.
- [6] B. Milani, L. Vicentini, A. Sommazzi, F. Garbassi, E. Chiarparin, E. Zangrando, G. Mestroni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3139.
- [7] a) L. Chassot, E. Muller, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4249; b) P. Jolliet, M. Gianini, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4883; c) M. Gianini, A. Forster, P. Haag, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4889.
- [8] A. Macchioni, G. Bellachioma, G. Cardaci, M. Travaglia, C. Zuccaccia, B. Milani, G. Corso, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, *Organometallics* **1999**, *18*, 3061.
- [9] B. Milani, E. Alessio, G. Mestroni, E. Zangrando, L. Randaccio, G. Consiglio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1021.
- [10] B. Milani, E. Alessio, G. Mestroni, A. Sommazzi, F. Garbassi, E. Zangrando, N. Bresciani-Pahor, Randaccio, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1903.
- [11] R. Santi, A. M. Romano, L. Garrone, L. Abbondanza, M. Scalabrini, G. Bacchilega, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 25.

- [12] W.P. Mul, A.W. van der Made, A.A. Smaardijk, E. Drent, in *Catalytic Synthesis of Alkene-Carbon Monoxide Copolymers and Cooligomers*, Ed. A. Sen, Kluwer Academic Publisher, **2003**, Ch. 4, pag. 87.
- [13] P. W. N. M Van Leeuwen, M. A. Zuideveld, B. H. G. Swennenhuis, Z. Freixa, P. C. J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5523.

3 La spettrometria di massa MALDI-TOF nello studio dei terpolimeri CO/olefine aromatiche.

MALDI-TOF mass spectrometry in the study of CO/aromatic olefins terpolymers.

B. Milani, A. Scarel, J. Durand, G. Mestroni, R. Seraglia, C. Carfagna, B. Binotti, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6295-6297.

3.1 Introduzione.

Negli ultimi dieci anni accanto allo sviluppo di nuovi catalizzatori per le reazioni di polimerizzazione [1] sono state sviluppate anche nuove tecniche di analisi per la caratterizzazione dei polimeri [2]. In particolare la spettroscopia di massa MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight) è considerata una delle tecniche più promettenti nella caratterizzazione della struttura dei polimeri [2, 3]. La maggior parte del lavoro svolto in questo campo è relativa alla caratterizzazione degli omopolimeri, solo pochi studi riguardano i copolimeri e, fino ad ora, in letteratura è apparso un solo lavoro sulla applicazione della tecnica MALDI-TOF ai terpolimeri [4].

Per quanto riguarda i polichetoni, sebbene l'unico polimero della famiglia sviluppato ad un livello industriale fosse proprio il terpolimero, CO/etilene/propilene, denominato Carilon[®], solo pochi studi sono stati riportati su questa classe di polimeri. L'interesse principale è stato rivolto ai polichetoni con una sola olefina [5]. Inoltre in letteratura non è apparso alcuno studio su terpolimeri polichetonici costituiti da due olefine aromatiche, ma solo studi su terpolimeri con un'olefina aromatica ed una alifatica o entrambe le olefine alifatiche [6].

Come visto nei capitoli 1 e 2 il nostro gruppo di ricerca ha sviluppato negli ultimi anni un sistema catalitico basato su complessi di palladio dicationici bischelati, $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ (N-N = 1,10-fenantrolina e suoi derivati sostituiti) che promuove efficacemente la copolimerizzazione CO/olefine aromatiche [7]. I corrispondenti polichetoni CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene si ottengono con tali catalizzatori in alta resa, fino a 10.3 kg CP/g Pd, e con alti valori di peso molecolare, fino a $M_w = 300\ 000$, operando in trifluoroetanolo ed in assenza di ossidante. Gli spettri di massa MALDI-TOF di questi polimeri hanno permesso di riconoscerne i gruppi terminali, evidenziando come l'unico processo di terminazione attivo sia la β -H eliminazione [7b].

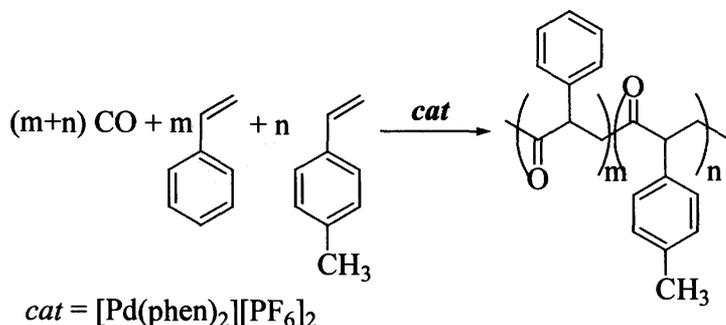
In questo Capitolo viene riportato lo studio condotto sulle reazioni di terpolimerizzazione CO/stirene/*p*-Me-stirene, con lo stesso sistema catalitico utilizzato nel Capitolo 2.

3.2 Risultati e discussione.

Nello studio della reazione di terpolimerizzazione del monossido di carbonio con due olefine aromatiche, stirene e *p*-Me-stirene, è stato utilizzato come precursore del catalizzatore il complesso $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{PF}_6]_2$, **a1**, la cui sintesi e caratterizzazione sono state riportate nel Capitolo 2.

3.2.1 Reazione di terpolimerizzazione CO/stirene/*p*-Me-stirene.

La reazione di terpolimerizzazione (Schema 3.1) è stata condotta in autoclave alla pressione di 40 atm di CO e alla temperatura di 50°C, come mezzo solvente è stato utilizzato il 2,2,2-trifluoroetano, senza l'aggiunta di nessun co-catalizzatore o co-reagente.



Schema 3.1 La reazione di terpolimerizzazione.

La produttività del sistema è compresa tra i valori tipici delle corrispondenti reazioni di copolimerizzazione del monossido di carbonio con le due olefine separatamente, e varia in relazione al rapporto delle due olefine nella miscela di reazione (Tabella 3.1).

Aumentando la concentrazione iniziale di stirene rispetto al *p*-Me-stirene si trova un decremento progressivo della produttività e del peso molecolare. Questi dati sono in accordo con i risultati riportati nel Capitolo 2 che indicavano come nella copolimerizzazione il *p*-Me-stirene sia più reattivo dello stirene. In tutte le condizioni di reazione studiate la produttività del catalizzatore è sempre stata superiore a 1 kg TP/g Pd (1 kg di terpolimero per grammo di palladio), mentre i valori di peso molecolare dei polimeri sono compresi tra 100 000 e 130 000.

Tabella 3.1 Terpolimerizzazione CO/stirene/*p*-Me-stirene: effetto del rapporto tra le due olefine nella miscela di reazione iniziale. Precursore catalitico: [Pd(phen)₂][PF₆]₂.^a

Stirene/ <i>p</i> -Me-stirene (V/V)	g TP	kg TP/g Pd	<Mw> (<Mw>/<Mn>)	% stirene ^b
1/0	0.86 ^c	1.50	108 000 (1.9)	100
0/1	2.28 ^c	4.00	130 000 (1.9)	0
1/1	1.43	2.50	125 000 (2.6)	42
2/1	1.19	2.07	130 000 (2.5)	58
5/1	0.98	1.71	101 000 (2.3)	70
10/1	0.91	1.58	110 000 (3.0)	80

^a Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 0.54 \cdot 10^{-5}$ mol; $P_{\text{CO}} = 40$ atm; $T = 50^\circ\text{C}$; solvente TFE $V = 20$ mL; $t = 24$ h; stirene + *p*-Me-stirene $V = 30$ mL.

^b Contenuto di stirene incorporato nella catena polimerica, determinato sulla base degli spettri ¹³C NMR.

^c I polimeri sintetizzati sono i copolimeri CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene.

Tutti i polimeri sintetizzati sono bianchi, segno che le specie catalitiche sono stabili nelle condizioni operative della terpolimerizzazione.

La prima evidenza sperimentale che il prodotto della reazione sia un terpolimero e non una miscela dei due copolimeri deriva dal fatto che il solido ottenuto è solubile in cloroformio, a differenza del polichetone CO/stirene che non è solubile in tale solvente.

La caratterizzazione dei polimeri mediante la spettroscopia NMR è stata perciò eseguita utilizzando CDCl₃ come solvente. Nello spettro ¹H NMR sia i protoni metilenici che metinici danno un solo segnale allargato, indistinguibile per le unità ripetitive che derivano dalle due olefine. Nello spettro ¹³C NMR il carbonio metinico genera due segnali diversi in relazione all'olefina presente nell'unità ripetitiva. L'intensità di questi segnali varia al variare del rapporto delle due olefine nella miscela iniziale di reazione (Figura 3.1) permettendo così di attribuire il segnale a 53.30 ppm all'unità ripetitiva CO/stirene e il segnale a 53.00 ppm all'unità ripetitiva con il *p*-Me-stirene.

Dall'integrazione di questi segnali è anche possibile calcolare il contenuto relativo delle due olefine all'interno della catena polimerica. I valori trovati per la percentuale di stirene variano tra il 40% e l' 80% (Tabella 3.1).

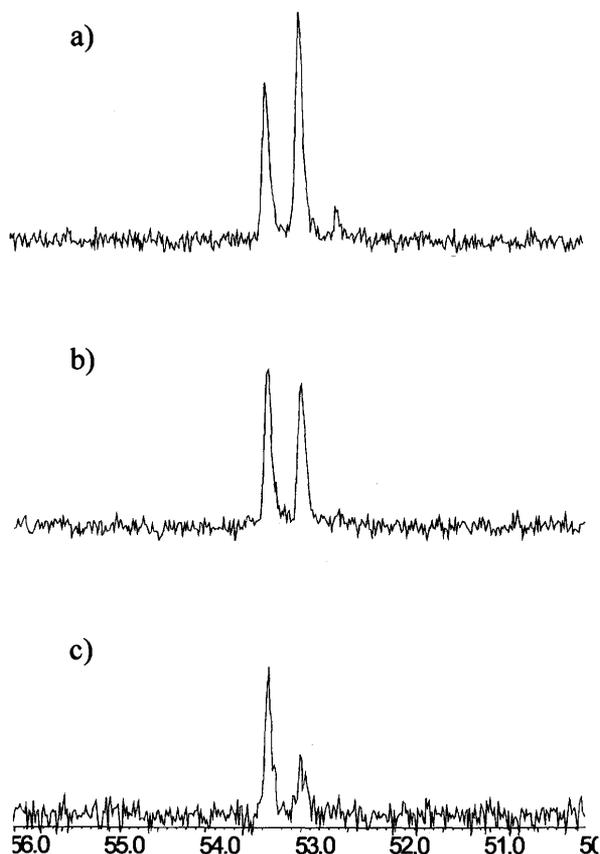


Figura 3.1 Spettro ^{13}C NMR dei terpolimeri CO/stirene/*p*-Me-stirene registrati in CDCl_3 , a temperatura ambiente,, zona del carbonio metinico. Rapporto stirene/*p*-Me-stirene nella miscela iniziale: a) 1/1; b) 2/1; c) 5/1.

Come nel caso dei copolimeri [7b], l'analisi attraverso la spettroscopia MALDI-TOF dei terpolimeri rivela una distribuzione dei pesi molecolari diversa da quella ottenuta attraverso la cromatografia per esclusione SEC a causa della relativamente alta polidispersità di questi polimeri. Ciò nonostante grazie all'analisi degli spettri MALDI-TOF nella regione dei bassi pesi molecolari (600-2 000 g/mol) è possibile determinare chiaramente la struttura dei terpolimeri. In questa regione gli spettri MALDI sono costituiti da gruppi ben definiti di cluster, ognuno dei quali è dovuto a catene polimeriche formate dallo stesso numero di unità ripetitive: valori $(m+n)$ (Schema 3.1 e Figura 3.2). Ogni catena oligomerica è rilevata come specie cationica (adotto con cationi alcalini quali litio, sodio e potassio), anche se nella matrice su cui è depositato il polimero per l'analisi non è stato inserito nessun agente cationizzante (Figura 3.2).

L'elevata risoluzione dello strumento permette di separare molto bene i segnali di massa diversa, questo consente di identificare in ogni cluster i segnali relativi alle catene

polimeriche costituite dallo stesso numero di unità ripetitive ($m+n$), ma da diverse unità derivanti da stirene, m e p -Me-stirene, n .

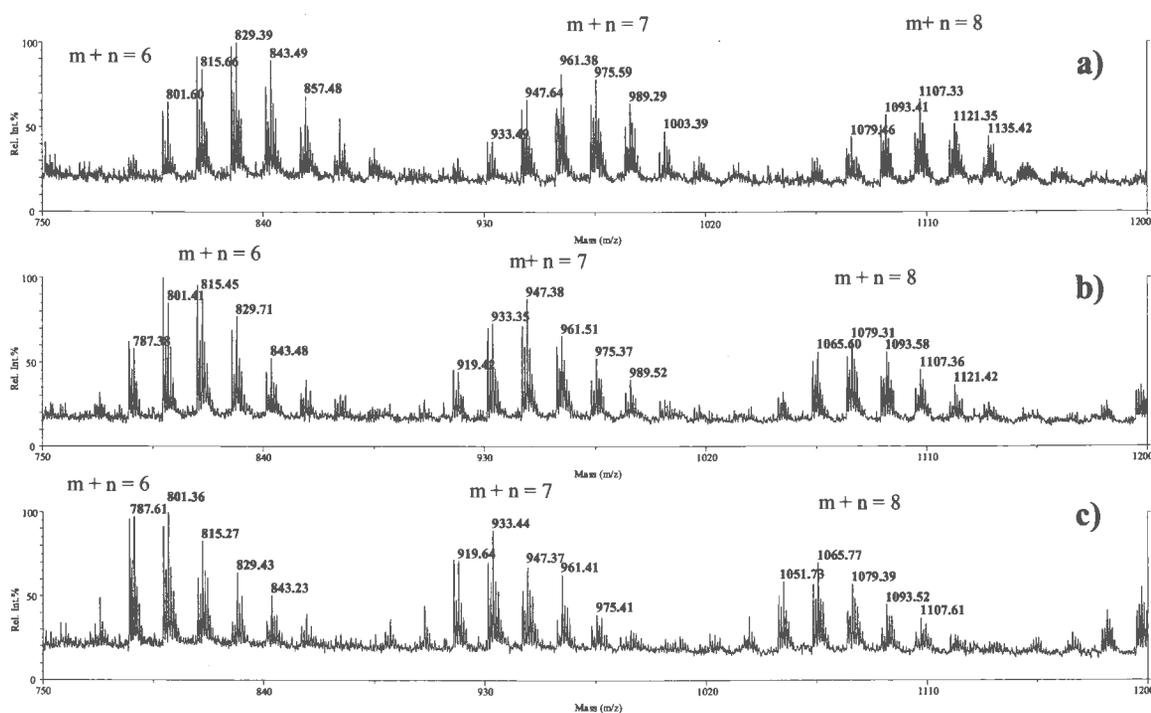


Figura 3.2 Spettri MALDI-TOF dei terpolimeri CO/stirene/ p -Me-stirene. Regione dei bassi pesi molecolari. Rapporto stirene/ p -Me-stirene nella miscela iniziale: a) 2/1; b) 5/1; c) 10/1.

Il confronto degli spettri di massa MALDI-TOF dei tre diversi terpolimeri, sintetizzati con un diverso rapporto delle due olefine nella miscela iniziale di reazione, evidenzia come all'aumentare della concentrazione iniziale di stirene aumenti l'intensità dei picchi dove sono presenti più unità ripetitive con questa olefina. Per esempio, se si considera solo i segnali relativi alle catene che formano un addotto con il sodio, nel cluster con valore $m+n = 7$, per il terpolimero contenente il 58% di stirene, il picco più abbondante si trova ad un valore di $m/z = 961.38$ che corrisponde ad un valore di $m = 4$ e $n = 3$. Il terpolimero con il 70% di stirene presenta il picco più abbondante a $m/z = 947.38$, che corrisponde a $m = 5$ e $n = 2$. Infine, il polimero con l'80% di stirene ha il picco più abbondante a $m/z = 933.44$ che corrisponde a $m = 6$ e $n = 1$ (Figura 3.2).

Pertanto grazie alle analisi attraverso la spettroscopia di massa MALDI-TOF è stato possibile confermare la natura terpolimerica dei polichetoni sintetizzati. A differenza di

quanto pubblicato in precedenza [4], in questo caso è stata trovata una corrispondenza biunivoca tra i picchi e l'assegnazione della catena polimerica. In questa analisi, però, non è stato possibile determinare in modo assoluto la natura dei gruppi terminali, a differenza di quanto riportato nel Capitolo 1 sui copolimeri. In una singola catena oligomerica del terpolimero, infatti, i gruppi terminali saturo ed insaturo possono essere originati da entrambe le olefine; non è possibile pertanto distinguere se le catene che iniziano con lo stirene o con il *p*-Me-stirene.

Tabella 3.2 Terpolimeri CO/stirene/*p*-Me-stirene: analisi dei picchi di un cluster: $m+n = 6$; spettro MALDI-TOF del campione con rapporto 1/1 tra le due olefine.^a

Assign $m+n$	+ Li ⁺	+ Na ⁺	+ K ⁺
6+0			803.37
5+1		801.37	817.26
4+2	799.37	815.38	829.37
3+3	813.37	829.37	845.38
2+4	827.37	843.38	859.38
1+5	841.38	857.38	873.38
0+6	855.38	871.38	

^aI valori sperimentali m/z sono riportati in colonne; m è il numero delle unità ripetitive contenenti lo stirene, n è il numero delle unità ripetitive contenenti il *p*-Me-stirene.

3.3 Conclusioni.

Con il sistema catalitico già utilizzato nella sintesi dei copolimeri CO/olefina aromatica è stato possibile sintetizzare per la prima volta anche il terpolimero con due olefine aromatiche: CO/stirene/*p*-Me-stirene. La stabilità del sistema catalitico ha permesso di ottenere buone rese (più di 2.50 kg CP/g Pd), e alti pesi molecolari (superiori a 130 000). Inoltre la tecnica MALDI-TOF è stata applicata allo studio dei terpolimeri, consentendo di determinare senza ambiguità la composizione chimica delle macromolecole sintetizzate. Per la prima volta è stato possibile valutare la composizione delle unità ripetitive che costituiscono la catena polimerica.

3.4 Parte sperimentale.

Il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ usato per la sintesi dei complessi è stato donato dalla Johnson Matthey Chemicals ed è stato usato senza ulteriori purificazioni, così come lo stirene, il *p*-Me-stirene, gli altri reagenti (Aldrich). Tutti i solventi (Carlo Erba, Fluka, Riedel-de Haën, Backer, Aldrich) sono stati utilizzati senza purificazione preliminare.

Il CO (SIAD) con grado di purezza CP 99,9% è stato utilizzato senza nessun trattamento.

Gli spettri ^{13}C NMR dei polichetoni CO/stirene/*p*-Me-stirene sono stati registrati in CDCl_3 (Aldrich) a 100.5 MHz, con uno spettrometro JEOL EX 400 utilizzando come riferimento il picco del solvente deuterato (77.0 ppm).

I pesi molecolari dei polichetoni sono stati determinati dalla dott.ssa Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di gel-permeazione. Le analisi sono state eseguite tramite HPLC (Knauer HPLC) con rivelatore uno spettrofotometro K-2500 su una colonna GPC PLgel 5 μm 10^4 Å usando cloroformio come eluente (velocità di flusso 0.6 mL/min) e come standard di calibrazione il polistirene. L'elaborazione statistica dei dati è stata eseguita tramite il programma Bruker Chromstar.

Il complesso $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{PF}_6]_2$ utilizzato come precursore catalitico è stato sintetizzato in accordo con la procedura riportata nel Capitolo 2 [7a, 8].

3.4.1 Terpolimerizzazione CO/stirene/*p*-Me-stirene.

Le reazioni di polimerizzazione sono state condotte in un reattore ad alta pressione in acciaio AISI, con un liner interno in teflon della capacità di 100 mL, nel quale vengono caricati il solvente (TFE), le olefine nell'opportuno rapporto ed il catalizzatore. Il reattore viene quindi chiuso e per 10' viene fatto fluire CO a pressione ambiente; quindi si carica il CO alla pressione desiderata, monitorata in continuo mediante un manometro. L'agitazione è assicurata da un'ancoretta magnetica, ed il reattore è riscaldato da un apposito isomantello con bagno ad olio. La temperatura è mantenuta costante da una sonda a termocoppia collegata all'isomantello. La reazione viene interrotta immergendo l'autoclave in bagno freddo ed evacuando il gas non reagito. Si versa il contenuto del liner in 150 mL di metanolo. Il polimero precipita immediatamente come solido bianco che viene filtrato in depressione, lavato con metanolo e messo ad asciugare sotto vuoto fino a peso costante.

Ricristallizzazione del terpolimero CO/stirene/*p*-Me-stirene

I polichetoni vengono sciolti in cloroformio, 1 g in 30 mL, e filtrati su Celite[®] per eliminare l'eventuale presenza di residui di Pd metallico. 100 mL del filtrato vengono

versati in 130 mL di etanolo assoluto: il sistema inizialmente diviene colloidale, ma al termine dell'aggiunta dà luogo ad una soluzione limpida mentre precipita un solido bianco che viene filtrato ed asciugato sotto vuoto fino a peso costante.

3.4.2 Spettri di massa MALDI-TOF dei terpolimeri.

Gli spettri di massa MALDI-TOF dei polichetoni sono stati registrati con uno strumento BIFLEX dotato di rivelatore TOF (Bruker Daltonik). Gli ioni positivi sono formati grazie ad un singolo impulso LASER ad azoto ($\lambda = 337$ nm) ed accelerati a 20 keV. Come matrice di supporto per il campione è stato usato l'1,8,9-triidrossi-antracene, con una concentrazione di 10 mg/mL in CHCl_3 . 2 mg di polimero sono sciolti in 1 mL di CHCl_3 e aliquote da 5 μL di questa soluzione sono aggiunte ad un pari volume di soluzione della matrice. Circa 1 μL della soluzione totale è depositato sul portacampioni in acciaio inox e posto a seccare prima dell'introduzione nello spettrometro di massa. Per ogni campione si registrano 3 misure.

La calibrazione esterna della massa è stata eseguita utilizzando come standard la Miscela di Calibrazione 1 della Sequazyme Peptide Mass Standards Kit, basata sui valori monoisotopici di massa $[\text{M} + \text{H}]^+$ di: des-Arg¹-Bradykinin, Angiotensina I, Glu¹-Fibrinopeptide B e Neurotensina con valori di m/z 904.4681, 1296.6858, 1570.6774 e 1672.9175 rispettivamente.

3.5 Bibliografia.

- [1] G. W. Coates *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467.
- [2] S. D. Hanton *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 527.
- [3] H. J. Räder, W. Schrepp *Acta Polymer.* **1998**, *49*, 272.
- [4] M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montaudo *Macromolecules* **1998**, *31*, 8666.
- [5] a) A. Sen, T. W. Lai *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663; c) K. Nozaki, T. Hiyama *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 248; d) C. Bianchini, A. Meli *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 35.
- [6] a) A. Sen, Jiang Z. *Macromolecules* **1993**, *26*, 911; b) K. Nozaki, Y. Kawashima, K. Nakamoto, T. Hiyama *Macromolecules* **1999**, *32*, 5168; c) A. Aeby, G.

- Consiglio *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 35; d) A. Aeby, G. Consiglio *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 655.
- [7] a) B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni *Organometallics* **1997**, *16*, 5064; b) B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, R. Seraglia *Organometallics* **2000**, *19*, 3435. c) B. Milani, A. Scarel, G. Mestroni, S. Gladiali, R. Taras, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2002**, *21*, 1323.
- [8] B. Milani, L. Vicentini, A. Sommazzi, F. Garbassi, E. Chiarparin, E. Zangrando, G. Mestroni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3139.



4 Il ruolo chiave del trifluoroetano nelle reazioni di polimerizzazione catalizzate da palladio.

Trifluoroethanol: key solvent for palladium-catalyzed polymerization reactions.

A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, B. Milani; S. Gladiali; C. Carfagna, B. Binotti; S. Bronco, T. Gragnoli, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2106-2120.

4.1 Introduzione.

Come riportato nell'introduzione generale, le reazioni di polimerizzazione promosse da catalizzatori omogenei, a base di metalli di transizione, rappresentano un importante mezzo per la sintesi a basso costo di nuovi materiali polimerici, nel rispetto dell'ambiente [1]. Attraverso la scelta dei componenti del sistema catalitico è possibile controllare in modo fine la struttura della macromolecola sintetizzata e, di conseguenza, sintetizzare dei polimeri adatti ad applicazioni ben definite (a priori).

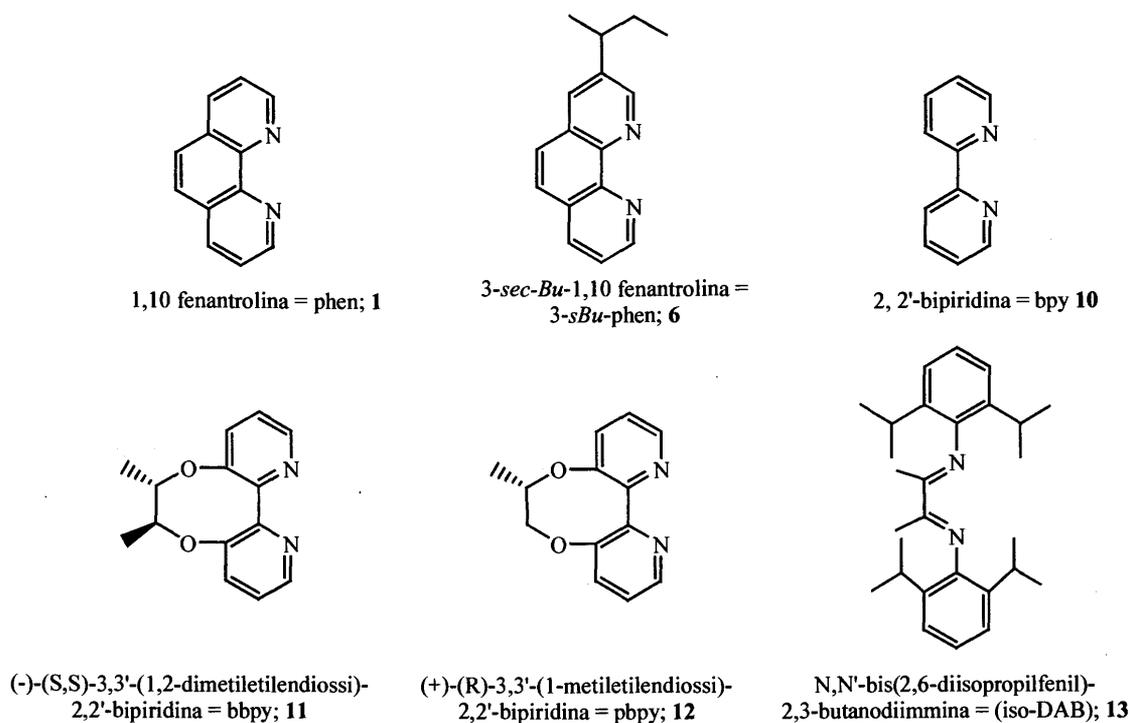
Un notevole apporto a questo campo della ricerca è stato dato dalle scoperte di Brookhart e Gibson di catalizzatori non metallocenici, molto efficienti, per la sintesi di poliolefine [2]. In particolare Brookhart, sviluppò il catalizzatore a base di palladio $[Pd(CH_3)(OEt_2)(iso-DAB)][BArF]$ (iso-DAB = $ArN=C(CH_3)-C(CH_3)=NAr$ ($Ar = 2,6-(iPr)_2-Ph$); $BArF = [B(3,5-(CF_3)_2-Ph)_4]^-$), per la sintesi di polietilene in diclorometano (DCM) a 25°C, ottenendo una resa di 0.25 kg PE/g Pd·h (kg PE/g Pd·h = kg di polietilene per grammo di palladio per ora) [3].

Una grande varietà di complessi di palladio con chelanti azotati è stata impiegata nella polimerizzazione stereocontrollata di polichetoni, co- e terpolimeri [4]. Normalmente la sintesi dei copolimeri CO/olefine aromatiche sindiotattici è promossa da complessi dicationici, monochelati in metanolo; mentre i corrispondenti polichetoni con una struttura isotattica sono sintetizzati grazie all'utilizzo di composti organometallici monochelati di formula generale $[Pd(CH_3)(NCCH_3)(N^*-N^*)][BArF]$, in DCM, dove N^*-N^* sono leganti enantiomericamente puri di simmetria C_2 [4d-4i].

Il problema principale relativo a questi sistemi catalitici è in relazione alla stabilità delle specie cataliticamente attive che, nell'ambiente di reazione, si decompongono facilmente a palladio metallico, inattivo. In passato nei nostri laboratori sono stati studiati a fondo i parametri che influenzano la stabilità del sistema catalitico nella sintesi dei polichetoni CO/olefina aromatica sindiotattici. In particolare, è stato trovato come il tempo di vita del catalizzatore sia nettamente prolungato utilizzando come mezzo di reazione il 2,2,2-

trifluoroetano (TFE) e come precursori complessi bischelati di formula generale $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ (N-N = 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bpy) e loro derivati sostituiti simmetricamente e asimmetricamente) [5] (Capitolo 2). Sulla base dei risultati ottenuti è stata valutata la possibilità di estendere lo studio al problema della stabilità delle specie organometalliche che promuovono la sintesi dei polichetoni isotattici. Questi polichetoni, infatti, grazie alla loro struttura sono uno dei pochi esempi di polimeri con i centri stereogenici lungo la catena principale e che, a differenza, per esempio, del polipropilene non possiedono un piano di simmetria che interseca la catena (main chain chirality). A causa di queste caratteristiche strutturali sono otticamente attivi e pertanto possono avere interessanti applicazioni.

Come primo passo verso la stabilizzazione del sistema catalitico si è deciso di studiare se l'effetto positivo legato all'uso di trifluoroetano fosse mantenuto anche utilizzando come precursori delle specie organometalliche monochelate al posto dei complessi bischelati. In questo capitolo viene riportata la sintesi e caratterizzazione dei complessi organometallici di palladio (II) monochelati, monocationici, di formula generale $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{N-N})][\text{X}]$ (N-N = phen **1** [4c], 3-sec-butil-1,10-fenantrolina (3-sBu-phen) **6**, bpy **10**, (-)-(S,S)-3,3'-(1,2-dimetilenediossi)-2,2'-bipiridina (bbpy) **11**, (+)-(R)-3,3'-(1-metilenediossi)-2,2'-bipiridina (pbpy) **12**, N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,3-butanodiimina (iso-DAB) **13**; X = PF_6^- P, OTf T) (Schema 4.1) e il loro studio nella copolimerizzazione CO/stirene assieme ad alcuni dati preliminari ottenuti nella omopolimerizzazione dell'etilene.

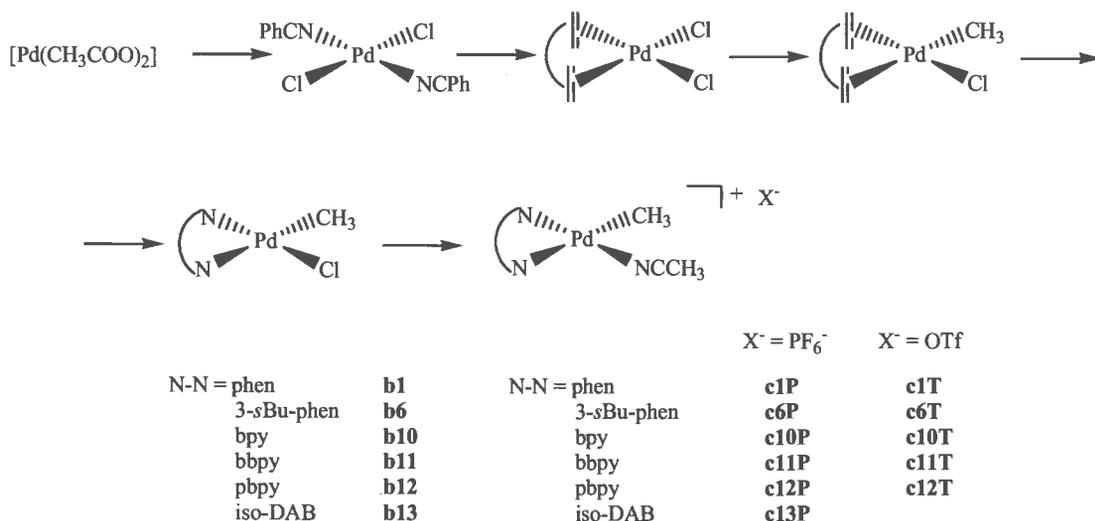


Schema 4.1 Chelanti azotati e loro nomenclatura.

4.2 Risultati e discussione.

4.2.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{N-N})][\text{X}]$.

I complessi di palladio monochelati, monocationici, di formula generale $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{N-N})][\text{X}]$, sono stati sintetizzati a partire da $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ seguendo una procedura in 5 stadi riportata in letteratura [6] (Schema 4.2). I primi 4 stadi portano alla sintesi dei precursori monochelati, neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$, dai quali, per reazione di dealogenazione si ottiene la specie monocationica che viene utilizzata in catalisi.



Schema 4.2 Procedura di sintesi dei complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{N-N})][\text{X}]$.

Entrambe le classi di composti, neutri e monocationici, sono state caratterizzate completamente, sia allo stato solido che in soluzione. Sono stati ottenuti cristalli singoli della specie $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{bbpy})]$ **b'11** aggiungendo dietil etere ad una soluzione di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{bbpy})]$ **b11** in cloroformio e lasciando diffondere lentamente i due liquidi a 0°C. La struttura è stata risolta attraverso la spettroscopia ai raggi X (Figura 4.1). Durante il processo di cristallizzazione vi è stata una reazione di scambio tra il metile legato al palladio e un atomo di cloro derivante dal solvente. Questo tipo di scambio è già stato osservato in altri casi di complessi organometallici contenenti il frammento $\text{CH}_3\text{-Pd}$ [7]: una molecola di metano viene facilmente eliminata in seguito alla reazione del complesso con un protone e successiva coordinazione dello ione cloruro al metallo.

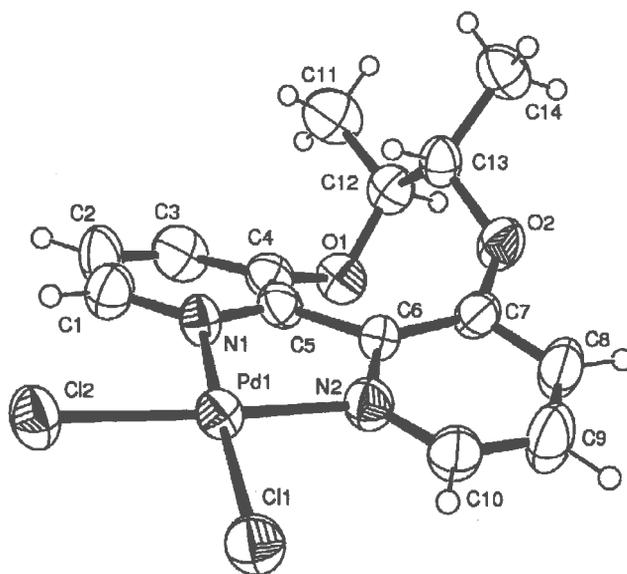


Figura 4.1 ORTEP di una delle due molecole cristallograficamente indipendenti del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{bbpy})]$ **b'11 A** (gli ellissoidi indicano il 40% di probabilità).

Tabella 4.1 Valori delle distanze (Å) e angoli ($^\circ$) di legame più significativi per le due molecole indipendenti del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{bbpy})]$ **b'11 A** e **b'11 B**.

distanze (Å): molecola A		molecola B	
Pd(1)-N(1)	2.006(8)	Pd(2)-N(3)	2.020(9)
Pd(1)-N(2)	2.025(9)	Pd(2)-N(4)	2.031(9)
Pd(1)-Cl(2)	2.297(3)	Pd(2)-Cl(3)	2.302(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.299(3)	Pd(2)-Cl(4)	2.305(3)
angoli ($^\circ$): molecola A		molecola B	
N(1)-Pd(1)-N(2)	79.3(3)	N(3)-Pd(2)-N(4)	80.5(4)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	95.4(2)	N(3)-Pd(2)-Cl(3)	174.5(3)
N(2)-Pd(1)-Cl(2)	174.6(3)	N(4)-Pd(2)-Cl(3)	95.5(3)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.3(3)	N(3)-Pd(2)-Cl(4)	94.9(3)
N(2)-Pd(1)-Cl(1)	97.1(3)	N(4)-Pd(2)-Cl(4)	175.4(3)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	88.16(10)	Cl(3)-Pd(2)-Cl(4)	89.13(12)

Angolo fra piani medi degli anelli piridinici N1/ N2 $21.2(6)^\circ$ ed N3/ N4 $19.0(6)^\circ$.

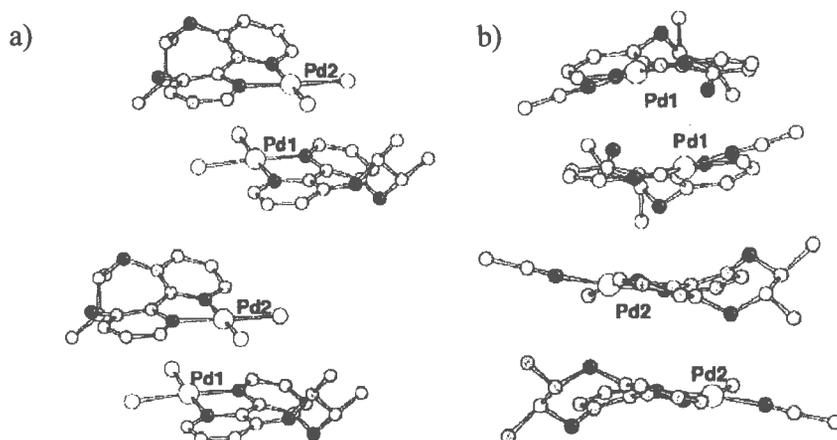


Figura 4.2 Vista dell'impaccamento cristallino lungo l'asse delle molecole cristallograficamente indipendenti nelle celle elementari: a) **b'11** (coppie Pd1-Pd2); b) **c11P** (sequenze di $-(Pd1)_2-(Pd2)_2-$).

Nella cella elementare del cristallo ottenuto dal complesso **b'11** sono state trovate due molecole con strutture cristallograficamente indipendenti, A e B nella Figura 4.1 è riportata la molecola A. Le due molecole sono geometricamente simili e disposte testa coda all'interno della cella elementare con i due metalli localizzati sopra l'anello a 5 termini chelante dell'altro complesso (la distanza interatomica tra i metalli è di 3.655(1) Å (Figura 4.2a). Il palladio presenta la tipica geometria planare quadrata con i quattro siti di coordinazione occupati dai due atomi di cloro e dai due atomi di azoto del chelante. Gli anelli piridinici del legante sono distorti con un angolo diedro tra i piani di 28.3(6)° e 27.9(6)°, in A e B rispettivamente.

Per il corrispondente complesso monocationico $[Pd(CH_3)(NCCH_3)(bbpy)][PF_6]$, **c11P**, i cristalli singoli sono stati ottenuti direttamente dalla sintesi. Nella cella elementare anche per questo complesso sono state trovate due molecole cristallograficamente indipendenti, A e B (Figura 4.3). L'analisi del cristallo attraverso la diffrazione dei raggi X ha permesso di ottenere solo una struttura a bassa risoluzione. Ciononostante i risultati sperimentali hanno confermato quanto dedotto dall'analisi degli spettri NMR.

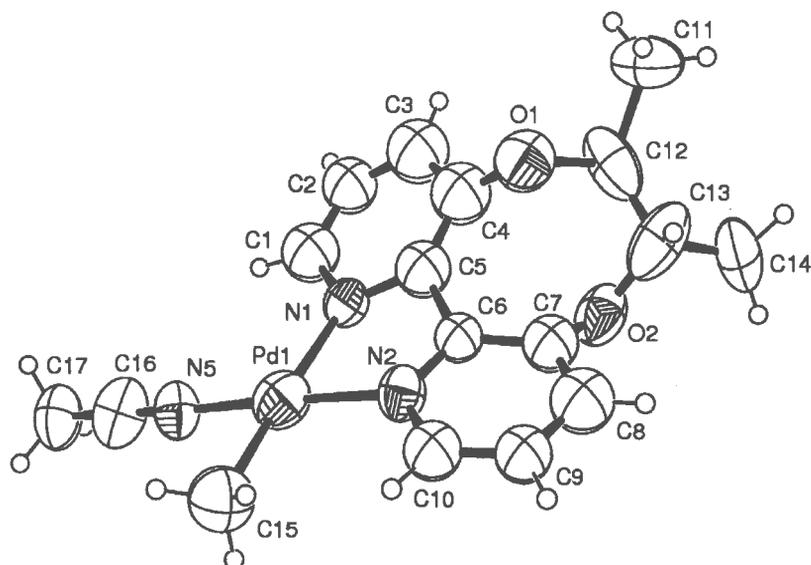


Figura 4.3 ORTEP di una delle due molecole cristallograficamente indipendenti del complesso cationico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bbpy})][\text{PF}_6]$ **c11P** (gli ellissoidi indicano il 40% di probabilità).

Tabella 4.2 Valori delle distanze (Å) e angoli ($^\circ$) di legame più significativi per il complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bbpy})][\text{PF}_6]$ **c11P**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [$^\circ$]
Pd-C(15)	2.09(3)	C(15)-Pd-N(1)	174.5(10)
Pd-N(1)	2.127(18)	N(2)-Pd-N(5)	174.8(8)
Pd-N(2)	2.063(18)	N(1)-Pd-N(2)	79.7(7)
Pd-N(5)	1.99(2)	C(15)-Pd-N(5)	87.0(10)

La lunghezza dei legami di coordinazione nelle due molecole cristallograficamente indipendenti rientra nell'intervallo che si riscontra usualmente nelle molecole di questo tipo. Le molecole A e B sono impilate lungo gli assi cristallografici c con sequenze $-(A)_2-(B)_2-$ dove le distanze intermetalliche Pd1---Pd1 tra le molecole A (aventi asse di simmetria C_2) sono di 3.716(3) Å (Figura 4.2b). Questa distanza è in perfetto accordo con quanto misurato nel complesso **b'11** tra le due molecole di complesso neutre che sono impaccate nel cristallo in una sequenza del tipo $-(AB)-(AB)-$ lungo l'asse cristallografico. L'angolo diedro tra i piani contenenti gli anelli piridinici è rispettivamente di 28.0(6) and 27.8(6) $^\circ$, nelle molecole A e B, rispettivamente.

Alcuni parametri geometrici che definiscono la conformazione del legante atropoisomerico nei due composti **c11P** e **b'11** sono riportati nella Tabella 4.3. La configurazione atropoisomerica, definita dall'angolo di torsione N-C-C-N, assume valori di segno opposto nelle due diverse molecole. Questo fa sì che la configurazione assoluta sia *M* in **b'11** e *P* in **c11P** [8, 9].

Tabella 4.3 Parametri geometrici che definiscono la conformazione del legante bbpy nei due complessi indipendenti di **b'11** e **c11P**.

	b'11		c11P	
	A	B	A	B
N(1)-C(5)-C(6)-N(2)	15.4(13)	17.5(12)	-28(3)	-22(3)
O(1)-C(12)-C(13)-O(2)	55.7(8)	55.5(9)	49(3)	50(3)
O(1)-C(12)-C(13)-C(14)	175.3(7)	173.1(9)	171(2)	168(2)
C(11)-C(12)-C(13)-O(2)	-178.1(8)	-178.7(8)	164(2)	170(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-58.5(10)	-61.1(12)	-74(4)	-72(4)
angolo diedro py/py	28.3(6)	27.9(6)	28.0(6)	27.8(6)
C(4)-O(1)-C(12)	115.4(6)	114.8(6)	118(2)	120(2)
C(7)-O(2)-C(13)	123.6(6)	121.4(7)	120(2)	121(2)

Come evidente dalle Figure 4.1 e 4.3, i due complessi esibiscono una diversa conformazione del ponte O-C-C-O, descritta prendendo in considerazione la posizione degli atomi del ponte rispetto al piano di coordinazione. In **b'11** tutti gli atomi del ponte O-C-C-O (eccetto O(1)) si trovano dallo stesso lato fuori dal piano di coordinazione; la massima distanza da esso è stata trovata per uno dei gruppi metilici a 2.3 Å (valore medio tra le molecole A e B). L'anello a 8 termini comprendente il ponte assume una conformazione *skew-boat*.

Nel complesso **c11P** il piano di coordinazione biseca il legame C(12)-C(13), portando ad una orientazione dei gruppi O-CH₂CH₃ da parti opposte del piano stesso. Queste due diverse conformazioni si riscontrano anche nei corrispondenti derivati aventi due ioni trifluoroacetato come controioni al posto dei cloruri e il legante pbpy invece che il bbpy, [Pd(CF₃COO)₂(pbpy)][8]. I dati attuali sono in perfetto accordo con quanto riportato in precedenza, la conformazione *skew-boat* era stata osservata per l'atropoisomero *M*, mentre una diversa disposizione spaziale era stata trovata per l'isomero *P*.

I cristalli singoli di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ **c13P** sono stati ottenuti per aggiunta di etere dietilico alla soluzione del complesso, in CD_2Cl_2 , nel tubo NMR (Figura 4.4). L'atomo di palladio è circondato dagli atomi di azoto del chelante e dell'acetonitrile, mentre la quarta posizione è occupata dal carbonio del gruppo metilico.

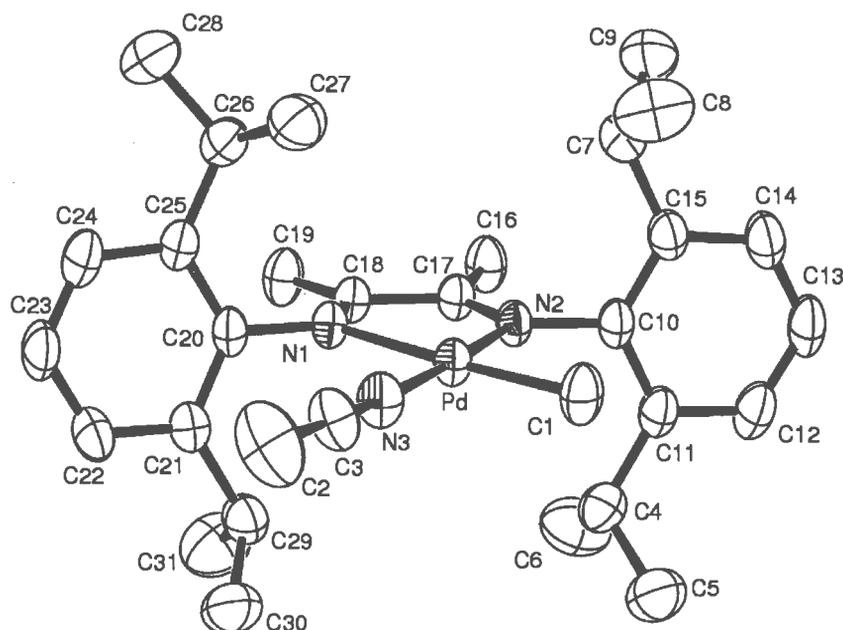


Figura 4.4 ORTEP del complesso cationico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ **c13P**, (gli ellissoidi indicano il 40% di probabilità).

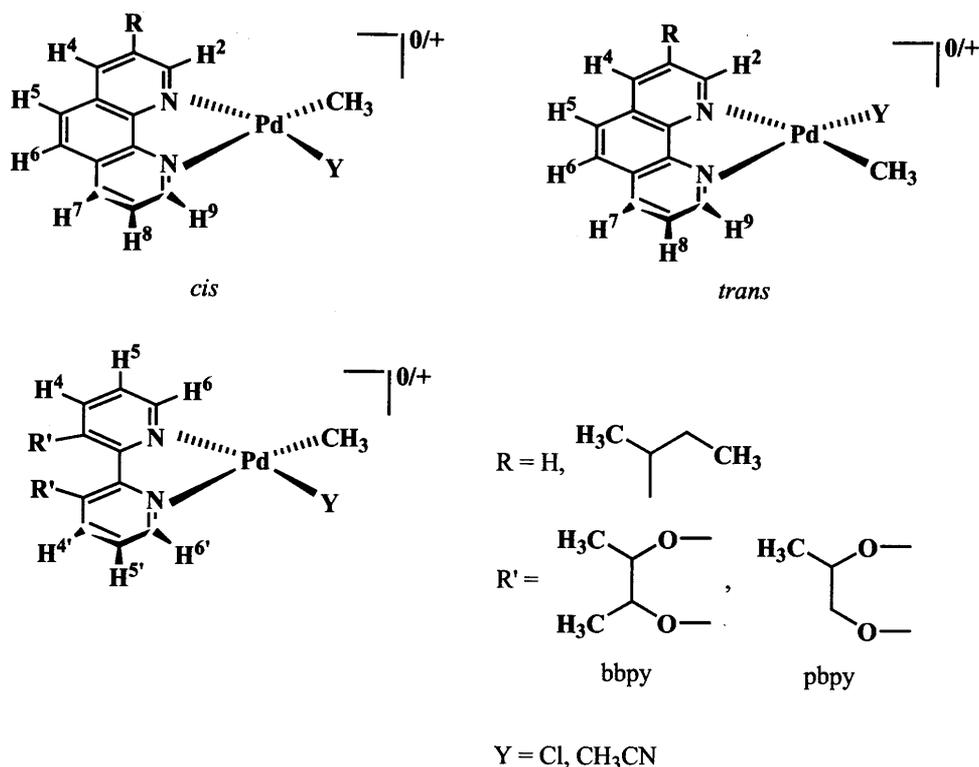
Tabella 4.4 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per la struttura del complesso cationico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ **c13P**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd-C(1)	2.037(4)	C(1)-Pd-N(1)	173.51(15)
Pd-N(1)	2.143(3)	C(1)-Pd-N(2)	95.54(16)
Pd-N(2)	2.036(3)	N(1)-Pd-N(2)	77.97(11)
Pd-N(3)	2.008(4)	C(1)-Pd-N(3)	88.48(17)
		N(1)-Pd-N(3)	98.00(13)
		N(2)-Pd-N(3)	175.97(13)

La distanza Pd-N(1) è più lunga rispetto alla Pd-N(2) (2.143(3) vs 2.036(3) Å, rispettivamente) a causa della *trans* influenza del gruppo metilico. Le distanze Pd-C di 2.037(4) Å e Pd-NCCH₃ di 2.008(4) Å sono negli intervalli previsti, e possono essere comparate con quelle trovate nei corrispondenti derivati dove il palladio presenta due

gruppi metilici o due molecole di acetonitrile coordinate [10]. Il palladio presenta una geometria planare quadrata senza apprezzabili distorsioni, con tutti gli atomi coordinanti strettamente conplanari. I due anelli fenilici sono disposti quasi perpendicolarmente rispetto al piano di coordinazione (angoli diedrici di $85.1(2)^\circ$ e $77.9(2)^\circ$ rispettivamente), che è ingombro su entrambe le posizioni assiali dai due gruppi *iso*-propilici presenti sulle posizioni *orto* degli anelli arilici. Come conseguenza gli ioni PF_6^- si trovano lontano dal metallo e non mostrano con esso nessuna interazione, come frequentemente osservato nelle strutture allo stato solido di composti di palladio planari quadrati con questo anione (la distanza Pd-F più corta osservata di circa 3.0 \AA) [11].

La caratterizzazione in soluzione dei complessi neutri e cationici è stata effettuata attraverso la spettroscopia ^1H NMR, registrando gli spettri rispettivamente in CDCl_3 e CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente (Tabella 4.5; Tabella 4.6). I protoni della 1,10 fenantrolina e del 2,2' bipiridile sono stati numerati partendo dall'anello eterociclico in posizione *cis* al frammento Pd-CH₃ (Schema 4.3), e, in analogia con i complessi con i leganti non simmetrici, gli isomeri con i sostituenti sui leganti sullo stesso lato del Pd-CH₃ sono stati convenzionalmente chiamati *cis* (vedi Schema 4.3).



Schema 4.3 Schema di numerazione dei protoni dei chelanti azotati nei complessi monochelati, neutri e cationici.

Tabella 4.5 Valori di chemical shift più significativi per i complessi neutri [Pd(CH₃)(Cl)(N-N)].

N-N/complesso	H ²	H ⁹	Pd-CH ₃	Δδ ^b
phen 1	9.20(dd)	9.20(dd)		0
[Pd(CH ₃)(Cl)(phen)] b1	9.02(dd)	9.49(dd)	1.22(s)	0.47
3- <i>s</i> Bu-phen 6	9.04(d)	9.17(dd)		0.13
[Pd(CH ₃)(Cl)(3- <i>s</i> Bu-phen)] b6	8.84(<i>s,cis</i>)	9.46(<i>d,cis</i>)	1.22(<i>s,cis</i>)	0.62
	9.31(<i>s,trans</i>)	8.99(<i>d,trans</i>)	1.21(<i>s,trans</i>)	0.32
	H ⁶	H ^{6'}	Pd-CH ₃	Δδ ^b
bpy 10	8.69(dd)	8.69(dd)		0
[Pd(CH ₃)(Cl)(bpy)] b10	8.71(d)	9.24(d)	1.05(s)	0.53
bbpy 11	8.58(dd)	8.58(dd)		0
[Pd(CH ₃)(Cl)(bbpy)] b11	8.44(d)	8.93(d)	1.09(s)	0.49
pbpy 12	8.60(dd)	8.60(dd)		0
[Pd(CH ₃)(Cl)(pbpy)] b12	8.49(b)	9.00(t)	1.06(s)	0.51

^aSpettro registrato in CDCl₃, a temperatura ambiente, δ in ppm, d = doppietto, dd = doppio doppietto; t = tripletto; s = singoletto.

^bΔδ = differenza tra i valori di chemical shift tra H² e H⁹, e tra H⁶ e H^{6'}.

Tabella 4.6 Valori di chemical shift più significativi per i complessi cationici [Pd(CH₃)(CH₃CN)(N-N)][X] (X = PF₆⁻, X = OTf).^a

N-N, X	H ²	H ⁹	Pd-CH ₃	Δδ ^b
phen, PF ₆ c1P	8.90(dd)	9.00(dd)	1.26(s)	0.10
phen, OTf c1T	8.90(dd)	9.10(dd)	1.25(s)	0.20
3- <i>s</i> Bu-phen, PF ₆ c6P	8.71(<i>s,cis</i>)	9.00(<i>dd,cis</i>)	1.26(<i>s,cis</i>)	0.29
	8.71(<i>s,trans</i>)	8.88(<i>dd,trans</i>)	1.28(<i>s,trans</i>)	0.27
3- <i>s</i> Bu-phen, OTf c6T	8.71(<i>s,cis</i>)	9.08(<i>d,cis</i>)	1.25(<i>s,cis</i>)	0.37
	8.74(<i>s,trans</i>)	8.87(<i>dd,trans</i>)	1.27(<i>s,trans</i>)	0.23
	H ⁶	H ^{6'}	Pd-CH ₃	Δδ ^b
bpy, PF ₆ c10P	8.59(d)	8.62(d)	1.10(s)	0.03
bpy, OTf c10T	8.55(d)	8.70(d)	1.07(s)	0.15
bbpy, PF ₆ c11P	8.29(d)	8.37(d)	1.13(s)	0.08
bbpy, OTf c11T	8.30(d)	8.45(d)	1.13(s)	0.15
pbpy, PF ₆ c12P	8.35(m)	8.35(m)	1.10(s)	0
pbpy, OTf c12T	8.36(b)	8.43(b)	1.10(s)	0.07

^aSpettri registrati in CD₂Cl₂, a temperatura ambiente.

^bΔδ = differenza tra i valori di chemical shift di H² e H⁹, e tra H⁶ e H^{6'}.

Per entrambe le serie di complessi, il singoletto del metile legato al palladio cade in un intervallo di frequenze tra 1.00 e 1.30 ppm; inoltre questo segnale cade a campi più alti nei derivati con i chelanti bipyridinici rispetto a quello nei derivati con le fenantroline. Nel caso dei complessi cationici il singoletto del metile dell'acetonitrile cade nell'intervallo tra 2.20

mancano anche i segnali tipici del legante azotato libero. Il numero dei segnali e la loro integrazione sono in accordo con una coordinazione del chelante al metallo in un intorno non simmetrico. Nei derivati neutri, la differenza dei valori di chemical shift ($\Delta\delta$) dei segnali dei protoni "sonda" (si considerano come tali i protoni in *orto* agli atomi di azoto coordinati) è più pronunciata rispetto ai corrispondenti complessi cationici a causa della presenza del gruppo Pd-Cl, che sposta significativamente ad alte frequenze la risonanza dei protoni in *cis* ad esso (H^9 o H^6) [6a].

Il numero di picchi negli spettri dei complessi **c6P**, **c6T** e **b6**, contenenti il legante 3-*s*Bu-phen, indica la copresenza in soluzione degli isomeri *cis* e *trans* (Schema 4.3), in un diverso rapporto che dipende dalla natura del complesso. Più precisamente per il complesso neutro **b6** l'isomero prevalente è il *trans*, mentre per i derivati cationici **c6P** e **c6T** l'isomero maggioritario è il *cis* (*cis/trans* = 0.88 per **b6**, 1.63 per **c6P**, 1.22 per **c6T**).

Gli spettri dei complessi con i leganti atropoisomerici, bbpy e pbpy, sono diversi in relazione al tipo di legante. Un solo gruppo di segnali, per tutti i protoni, è presente nel caso dei complessi **c11P**, **c11T** e **b11**, in particolare la risonanza del protone CH del ponte butilico è allargata a temperatura ambiente (Figura 4.5), indicando che la velocità di interconversione tra i due atropoisomeri è intermedia sulla scala dei tempi NMR.

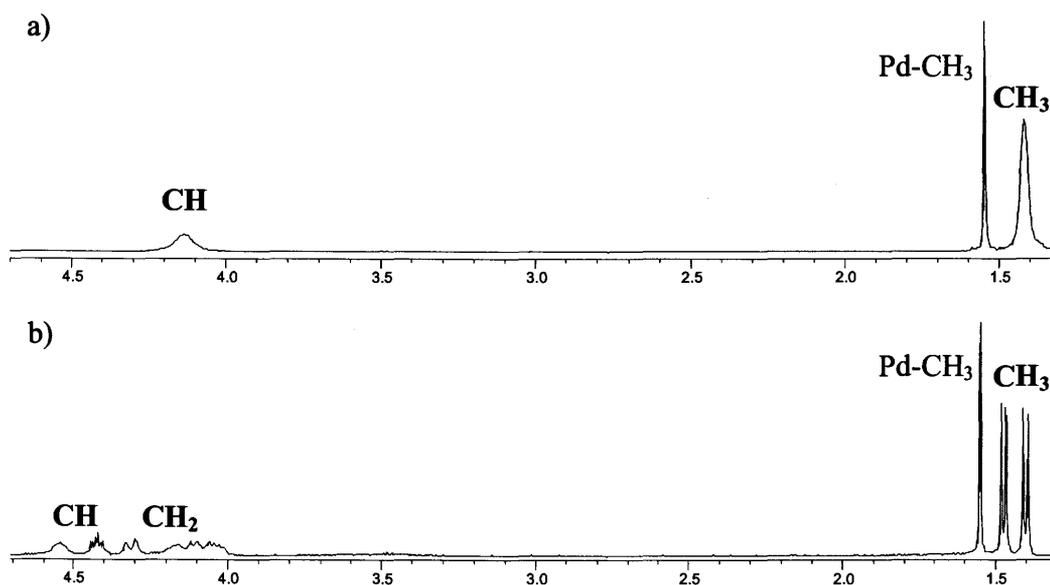


Figura 4.5 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 , registrato a RT di: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{bbpy})]$, **b11** b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{pbpy})]$, **b12**: regione dei segnali dei protoni del ponte.

Per i complessi **c12P**, **c12T** e **b12** tutti i protoni del ponte propilico generano due set di segnali, mentre solo una risonanza è osservata per i protoni del gruppo Pd- CH_3 e per i

protoni degli anelli aromatici (Figura 4.5). Pertanto, è ragionevole assumere che i due set di segnali corrispondano ai due atropoisomeri e nonn agli isomeri *cis* e *trans*. Per i complessi con il legante pbpy, la velocità dell'equilibrio tra gli atropoisomeri è lenta sulla scala dei tempi NMR.

4.2.2 La reazione di copolimerizzazione CO/stirene

I complessi monocationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})][\text{X}]$ sono stati testati come precursori catalitici nella copolimerizzazione del monossido di carbonio con lo stirene, alla temperatura di 30°C, 1 atm di monossido di carbonio e in presenza di 1,4-benzochinone come cocatalizzatore (ossidante).

Utilizzando diclorometano come solvente la produttività per tutti i complessi è modesta e non supera il valore di 650 g CP/g Pd (162 g CP/g Pd h) (Figura 4.6) ottenuta con il complesso **b6** (N-N = 3-*s*Bu-phen, X= OTf). L'effetto della natura del chelante azotato evidenzia come i catalizzatori aventi phen e bpy come leganti mostrino una attività molto simile, mentre la produttività dei complessi **c11P**, **c11T**, **c12P** e **c12T** è più bassa rispetto al semplice bpy, in particolare per i precursori con l'anione triflato. Come recentemente osservato per i complessi bischelati $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ [5c], si riscontra un aumento della produttività passando dalla phen alla 3-*s*Bu-phen anche per i precursori catalitici monochelati (Figura 4.6 a). Un'altra importante analogia tra i complessi monochelati ed i bischelati è relativa alla stabilità delle specie cataliticamente attive, che è più bassa nel caso delle bipyridine rispetto alle fenantroline [5]. Questi effetti sono indipendenti dall'anione del complesso.

Vi è invece un evidente effetto dell'anione sulla produttività del sistema, il complesso con il controione triflato è più attivo rispetto a quello con l'esafluorofato (Figura 4.6). Questo andamento è l'opposto rispetto a quanto riportato generalmente in letteratura per queste catalisi [12], e a quanto osservato con i complessi monocationici $[\text{Pd}(\eta^1, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{OMe})(\text{bpy})][\text{Y}]$ (Y = BArF, SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , OTf, BPh_4^-), dove l'attività era più alta nel caso del complesso con l'anione meno coordinante [11].

In generale i valori di peso molecolare sono compresi in un intervallo che va da 7000 a 2000, il valore massimo di peso molecolare è stato ottenuto con il complesso **c12P** (Figura 4.7). La natura del chelante azotato influenza i valori di peso molecolare nel caso dei precursori contenenti l'esafluorofato, mentre non vi è effetto marcato quando l'anione del complesso è il triflato.

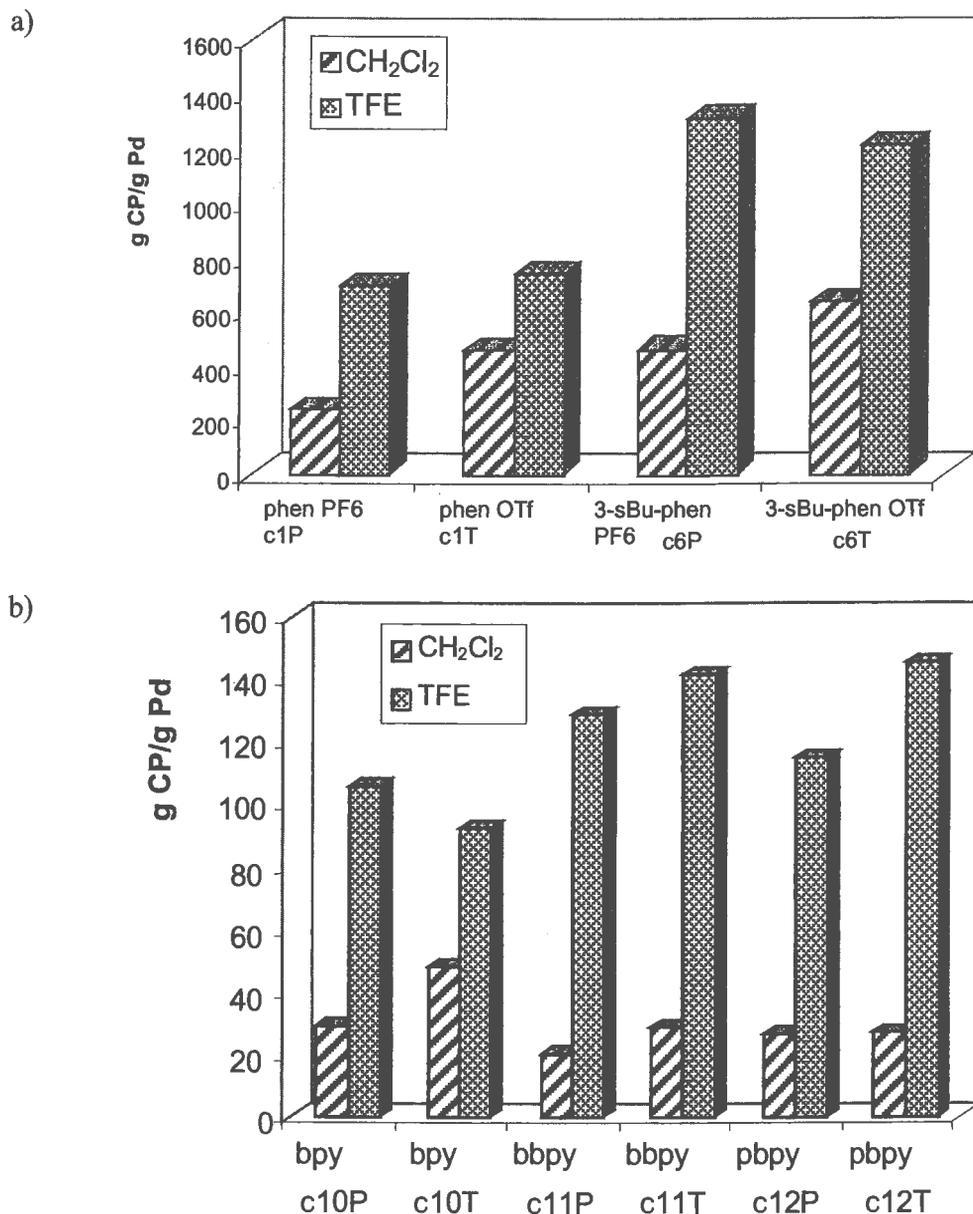


Figura 4.6 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del precursore catalitico sulla produttività. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})][\text{X}]$. Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 1,275 \cdot 10^{-5}$ mol; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$; $P_{\text{CO}} = 1$ atm; $T = 30^\circ\text{C}$; stirene $V = 10$ mL; $[\text{stirene}]/[\text{Pd}] = 6800$; solvente = 20 mL; $t = 4$ h. a) catalizzatori con legante a scheletro fenantrolinico; b) catalizzatori con legante a scheletro bipyridinico.

Per quanto riguarda l'effetto dell'anione sui valori di peso molecolare i polichetoni sintetizzati con i catalizzatori a base di phen o 3-sBu-phen hanno peso molecolare simile indipendentemente dall'anione (sia esso PF_6^- o OTf) (Figura 4.7), mentre utilizzando

leganti con scheletro biperidinico i copolimeri sintetizzati con l'esafluorofosfato presentano valori di peso molecolare più elevati di quelli ottenuti con i derivati con il triflato.

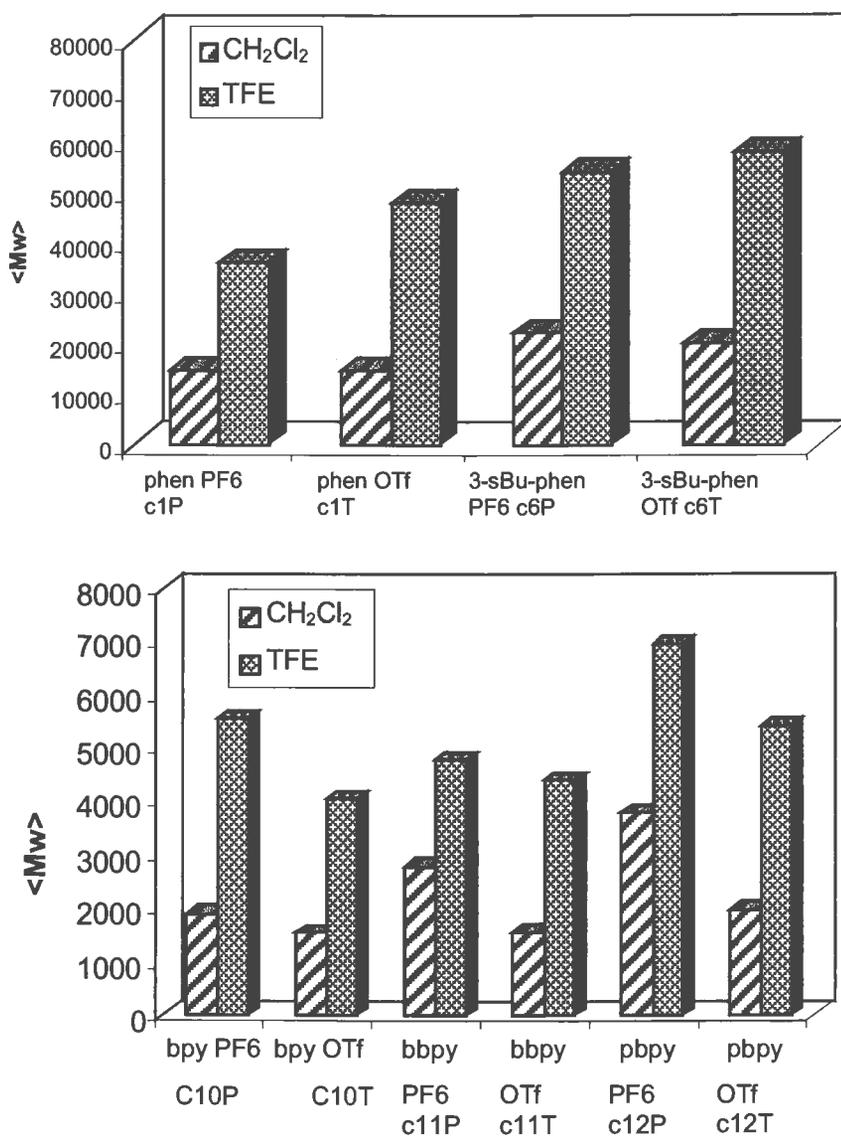


Figura 4.7 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del precursore catalitico sui pesi molecolari. Precursore catalitico $[Pd(CH_3)(CH_3CN)(N-N)][X]$. Condizioni di reazione: vedi Figura 4.6. a) catalizzatori con legante a scheletro fenantrolinico; b) catalizzatori con legante a scheletro biperidinico.

Quando il mezzo solvente è il trifluoroetano è stato osservato un notevole aumento della produttività per tutti i catalizzatori testati, indipendentemente dalla natura del chelante azotato e dell'anione (Figura 4.6). Mentre per i catalizzatori contenenti la fenantrolina l'incremento di produttività va da 1.5 a 3 volte, nel caso delle specie attive con il biperidile

la differenza di produttività tra i due solventi è molto più pronunciata: in TFE l'incremento è pari a 5 volte rispetto a quanto si riscontra in CH_2Cl_2 .

Il valore più alto di produttività oraria raggiunto è pari a 363 g CP/g Pd·h ottenuto con il precatalizzatore **c12T**. Questo incremento della produttività è associato ad un aumento dei valori di peso molecolare, anche se non della stessa entità (Figura 4.7). Durante il tempo di reazione studiato, in TFE, non è mai stata trovata traccia di decomposizione del catalizzatore. L'effetto positivo dell'alcool fluorurato è dovuto principalmente all'incremento di stabilità delle specie cataliticamente attive. Questo è più evidente nel caso dei precursori aventi i chelanti bipyridinici, che, in diclorometano, sono meno stabili di quelli fenantrolinici. L'incremento della lunghezza delle catene polimeriche indica che l'alcool fluorurato ha un effetto positivo anche sul rapporto tra la velocità di propagazione e quella di terminazione, sebbene, sulla base dei risultati, non sia possibile individuare chiaramente se l'effetto consista in un incremento della velocità della reazione di inserzione o in un rallentamento della reazione di terminazione o in entrambi i fattori.

L'analisi dell'effetto dei leganti N-N sulla produttività in TFE evidenzia come il catalizzatore con il bpy sia più produttivo rispetto a quello avente come legante la fenantrolina, indipendentemente da quale sia l'anione presente, a riprova del fatto che, una volta risolti i problemi di stabilità della specie catalitica, il bipyridile mostra una attività più alta rispetto alla fenantrolina. Come atteso, il precursore con la fenantrolina sostituita in posizione 3 da un residuo alchilico è più attivo rispetto a quello con la fenantrolina non sostituita [5b,c]. Contrariamente a quanto osservato in CH_2Cl_2 , nell'alcool fluorurato i complessi con i leganti atropoisomerici **c11P**, **c11T**, **c12P** e **c12T**, sono più attivi che il bpy semplice (Figura 4.6). Come osservato in DCM, anche in TFE l'effetto dei leganti N-N sui pesi molecolari è più evidente per i precursori aventi come anione il PF_6^- che per quelli aventi l'OTf (Figura 4.7).

In $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ l'effetto dell'anione sulla produttività è meno chiaro che in CH_2Cl_2 e non può essere generalizzato per tutti i leganti testati. Per esempio, il derivato avente l'anione esafluorofosfato **c10P** è più attivo del corrispondente complesso avente come anione il triflato **c10T**, mentre in altri casi la specie con il triflato mostra una attività leggermente superiore rispetto a quanto trovato nel catalizzatore con l'esafluorofosfato (Figura 4.6 b). In TFE l'influenza dell'anione sui pesi molecolari è analoga a quanto osservato in CH_2Cl_2 (Figura 4.7).

L'effetto del tempo di reazione sui valori di produttività e di peso molecolare è stato studiato con i complessi **c1P** e **c1T** in entrambi i solventi (Figura 4.8, Tabella 4.4). Quando

la reazione è condotta in DCM si osserva per entrambi i catalizzatori un leggero aumento della produttività durante le prime 8 ore di reazione, seguito dalla disattivazione del catalizzatore a palladio metallico. Il confronto tra i due precursori mostra come, dopo 4 h, **c1T** è di poco più attivo di **c1P**, mentre, per tempi di reazione più lunghi, l'attività, rispetto a **c1P**, è inferiore. Se ne deduce che la decomposizione del catalizzatore in diclorometano è più rapida per il complesso **c1T**.

Per le reazioni condotte in TFE si trova un andamento completamente diverso; la produttività per entrambi i sistemi cresce in modo praticamente lineare con il tempo di reazione e, dopo 24 ore si raggiunge un valore massimo per **c1P** di 3.21 kg CP/g Pd. Il complesso **c1T** in TFE mostra, a tutti i tempi di reazione, una produttività più elevata di quella di **c1P**, e dopo 24 h si raggiunge il valore massimo di 4.43 kg CP/g Pd.

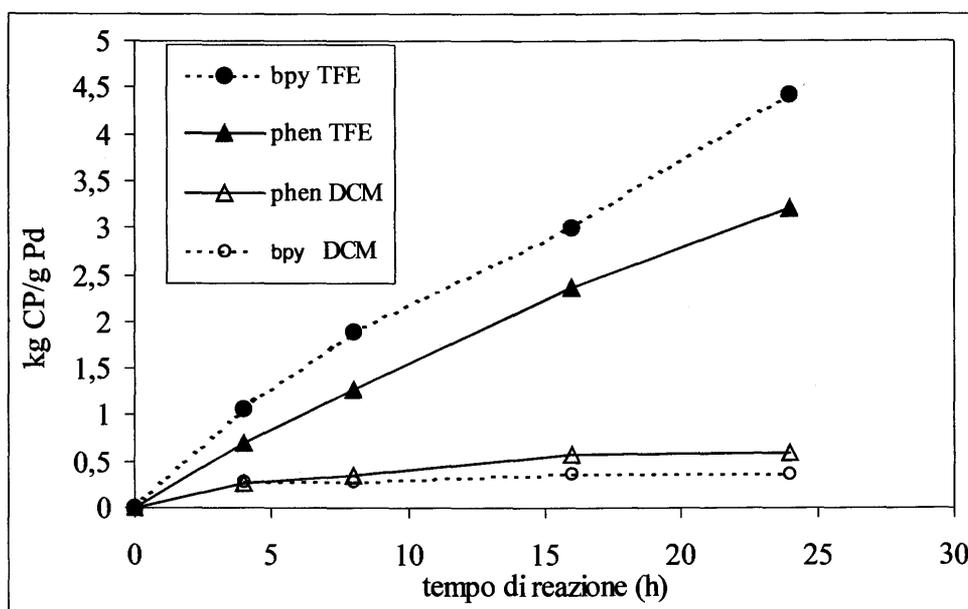


Figura 4.8 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del tempo di reazione e del solvente sulla produttività. Precursori catalitici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{phen})][\text{PF}_6]$ **c1P** e $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ **c10P**. Condizioni di reazione: vedi Figura 4.6.

Il confronto degli andamenti delle produttività con il tempo di reazione nei due solventi è analogo a quanto precedentemente riscontrato confrontando per la stessa reazione il TFE con il metanolo [13], confermando quindi l'effetto positivo associato all'uso dell'alcool fluorurato anche per le copolimerizzazioni catalizzate da precursori catalitici monocationici, monochelati.

I valori di peso molecolare dei polichetoni sintetizzati non variano con il tempo di reazione (Tabella 4.4), indicando che la reazione di trasferimento di catena è estremamente

efficiente in entrambi i solventi. Questo andamento è in contrasto con l'incremento lineare della lunghezza della catena con il tempo di reazione trovato per la stessa polimerizzazione condotta sempre in TFE, ma promossa dai complessi bischelati $[\text{Pd}(3\text{-R-phen})_2][\text{PF}_6]_2$ e alla pressione di CO di 40 atm [6a, b]. Questa analisi suggerisce che la coordinazione del CO e della seconda molecola di legante azotato competano favorevolmente con la reazione di β -H eliminazione durante la crescita della catena ritardando il processo di trasferimento di catena.

Tabella 4.7 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del tempo di reazione e del solvente sui pesi molecolari. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{phen})][\text{PF}_6]$ (**c1P**).

Tempo (h)	CH_2Cl_2		TFE	
	$\langle \text{Mw} \rangle$	$\langle \text{Mw} \rangle / \langle \text{Mn} \rangle$	$\langle \text{Mw} \rangle$	$\langle \text{Mw} \rangle / \langle \text{Mn} \rangle$
4	10000	1.9	36000	2.1
8	11500	2.0	33000	2.5
16	14500	2.3	35000	2.6
24	13000	2.1	33000	2.8

Condizioni di reazione: vedi Figura 4.6.

La reazione di copolimerizzazione, promossa dal complesso **c1P**, è stata studiata anche in assenza di ossidante, in entrambi i solventi (Tabella 4.7, Figura 4.9). In trifluoroetano, per brevi tempi di reazione la produttività è poco influenzata dall'assenza del cocatalizzatore; prolungando il tempo di reazione tale effetto diventa via via più evidente, e dopo 24 ore la resa è 5 volte più bassa rispetto a quando la reazione viene condotta in presenza del benzochinone (Figura 4.9).

Tabella 4.8 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del benzochinone. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{phen})][\text{PF}_6]$ (**c1P**).

tempo (h)	$[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$ (kg CP/g Pd)	$[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 0$ (kg CP/g Pd)
Solvente = TFE		
4	0.70	0.45
24	3.21	0.68
Solvente = CH_2Cl_2		
4	0.26	0.20
24	0.60	0.30

Condizioni di reazione: vedi Figura 4.6.

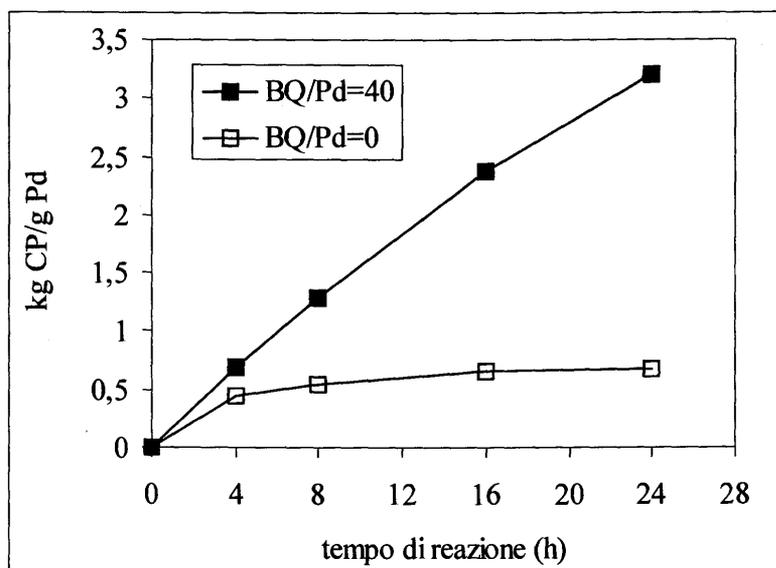


Figura 4.9 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del benzochinone e del tempo di reazione sulla produttività in TFE. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{phen})][\text{PF}_6]$ (**c1P**). Condizioni di reazione: vedi Figura 4.6.

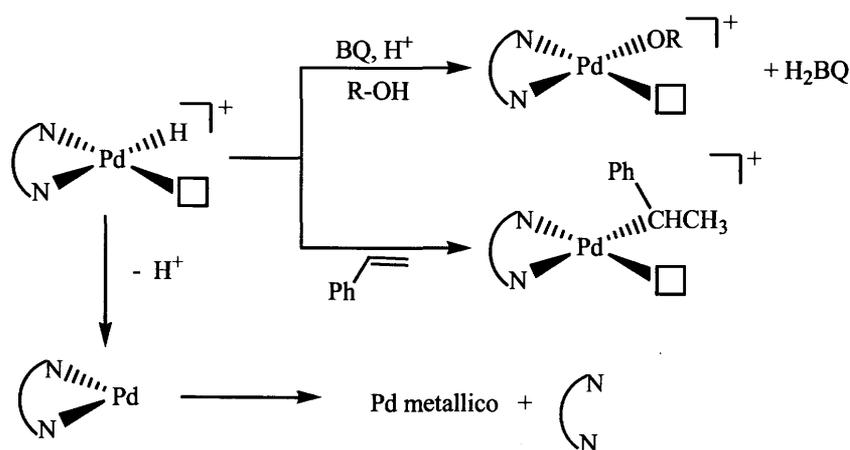
Inoltre il polimero è bianco quando la reazione è condotta in presenza di BQ, mentre è grigio quando si opera senza ossidante. Pertanto in assenza dell'ossidante si assiste, anche in TFE, alla decomposizione del catalizzatore che è quasi completa già dopo 8 ore di reazione. Questo dato rappresenta una importante differenza rispetto a quanto riportato con il complesso bischelato $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{PF}_6]_2$, che promuove questa polimerizzazione in modo efficace per lunghi tempi di reazione ($t = 96$ h) anche in assenza di BQ [5c]. tale confronto

suggerisce che lavorare con un rapporto $[\text{chelante}]/[\text{Pd}] = 2$ sia importante per assicurarsi la stabilità della specie attiva.

Quando si conduce la stessa analisi in cloruro di metilene, si osserva che la decomposizione è più rapida che in TFE, ed avviene anche in presenza dell'ossidante (Tabella 4.8). Il polimero ottenuto è infatti grigio quando la polimerizzazione avviene con la presenza del cocatalizzatore, mentre è nero in sua assenza.

Questi risultati sono chiaramente correlati al ruolo dell'ossidante nel mezzo di reazione. In accordo con quanto riportato in letteratura [12-14], in solvente alcolico il benzochinone trasforma l'intermedio Pd-H nel corrispondente alcossi derivato, su cui può iniziare a crescere una nuova catena polimerica (Schema 4.4). Quando il BQ non è presente, la reazione di iniziazione procede attraverso l'inserzione dello nel legame Pd-H (Schema 4.4) [6 a]. Inoltre, attraverso la specie Pd-H si può avere la decomposizione a palladio metallico [12]. Si hanno quindi tre reazioni parallele possibili.

Il dato ottenuto in TFE dopo 24 ore riflette la diversa velocità delle due reazioni di iniziazione, confermando che la reazione di ossidazione della specie Pd-H operata dal BQ è molto più veloce della reazione di inserzione dell'olefina nel legame Pd-H. Il fatto che quando si lavora con un rapporto $[\text{chelante}]/[\text{Pd}] = 2$ la reazione proceda bene anche in assenza di ossidante, indica che la seconda molecola di chelante rallenta la decomposizione a Pd metallico, assicurando all'intermedio Pd-H un tempo di vita sufficientemente lungo da permettere l'inserzione dell'olefina.



Schema 4.4 Le due vie di attivazione del ciclo catalitico che prendono origine dall'intermedio Pd-H e la reazione di decomposizione di questo intermedio.

Sorprendentemente la presenza dell'ossidante influenza la produttività anche quando la reazione è condotta in DCM, (Tabella 4.5). Infatti quando si opera in assenza di benzochinone la produttività si dimezza, e si assiste alla rapida decomposizione del catalizzatore. L'origine di questo effetto è meno evidente rispetto a quanto avviene nel mezzo alcolico, ed è probabilmente correlato alla presenza di tracce di acqua, che, in presenza di benzochinone, possono ricoprire la stessa funzione dell'alcool nell'attivare il Pd-H per un nuovo ciclo catalitico. In assenza di BQ, invece, in cloruro di metilene la specie Pd-H non è sufficientemente stabile da permettere l'inserzione dell'olefina e la successiva crescita di una nuova catena. Si assiste così alla veloce decomposizione della specie Pd-H a palladio metallico.

Per quanto riguarda la stereochimica, tutti i polichetoni sintetizzati hanno una struttura prevalentemente sindiotattica; nello spettro ^{13}C NMR si ha la tipica distribuzione delle triadi, indipendentemente dal precursore catalitico.

4.2.3 La reazione di polimerizzazione dell'etilene.

Lo studio della reazione di copolimerizzazione in TFE ha evidenziato come il ruolo principale dell'alcool fluorurato consista nell'aumento di stabilità dell'intermedio Pd-H. Per valutare se questo effetto possa essere generalizzato è stato esteso lo studio ad altre reazioni implicati la formazione di un intermedio Pd-H. In particolare, è stata studiata la reazione di omopolimerizzazione dell'etilene promossa dal precursore **c13P** $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$, che differisce dal catalizzatore utilizzato da Brookhart per questa reazione per il legante labile, che in questo caso è CH_3CN rispetto a $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, e per l'anione che è l'esafluorofosfato al posto del BArF [3]. La reazione di polimerizzazione è stata condotta alla temperatura di 25°C alla pressione di 1 atm di etilene senza l'aggiunta di nessun iniziatore, valutando l'effetto del solvente. Dopo di 6 ore di reazione si evidenzia come la produttività del sistema catalitico in TFE sia doppia rispetto a quanto ottenuto in DCM, mentre un valore intermedio si ottiene operando in una miscela 1:1 dei due solventi (Figura 4.10). La produttività in clorobenzene è inferiore a quella ottenuta in TFE ma superiore rispetto a quella degli altri solventi. Infine, utilizzando un altro solvente alcolico, il MeOH, vi è una immediata e completa decomposizione del catalizzatore senza che vi sia formazione di polimero.

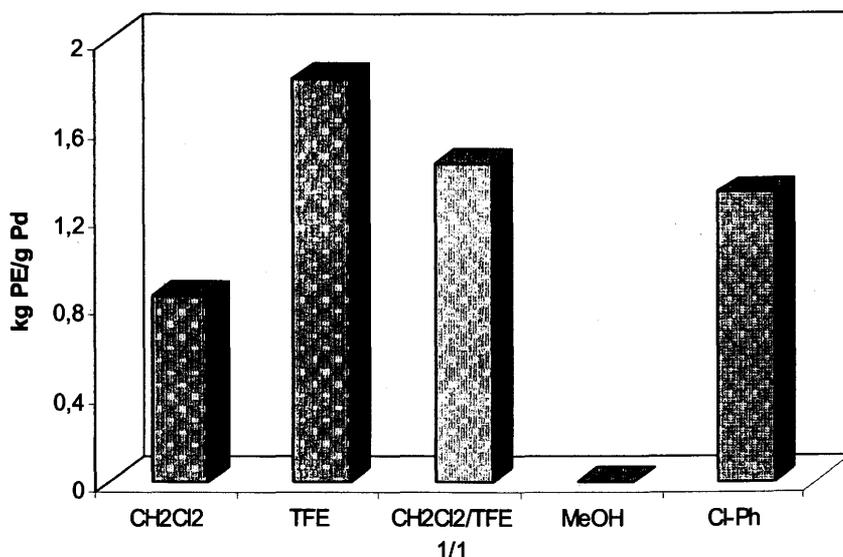


Figura 4.10 Polimerizzazione dell'etilene: effetto del solvente sulla produttività. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ (**c13P**). Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol; $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1$ atm; $T = 25^\circ\text{C}$; solvente = 20 mL; $t = 6$ h.

La differenza di produttività tra TFE e CH_2Cl_2 si mantiene anche prolungando il tempo di reazione (Tabella 4.9).

Tabella 4.9 Polimerizzazione dell'etilene; effetto del solvente sulla produttività. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ (**c13P**).

Time (h)	kg PE/g Pd
Solvent = TFE	
4	1.37
24	2.30
Solvent = CH_2Cl_2	
4	0.84
24	0.92

Condizioni di reazione: vedi Figura 4.9. PE = polietilene.

L'analisi dei valori di peso molecolare mostra una distribuzione bimodale per il polietilene sintetizzato in DCM, mentre per il polietilene sintetizzato in TFE e clorobenzene si ottengono delle curve monomodali. Il valore di peso molecolare più elevato si ottiene per il polietilene sintetizzato in TFE, a riprova dell'effetto positivo di questo solvente nel

ritardare il processo di trasferimento di catena anche nelle reazioni di omopolimerizzazione (Tabella 4.10).

Tabella 4.10 Polimerizzazione dell'etilene: effetto del solvente sul peso molecolare. Precursore catalitico $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ (**c13P**).

Solvente	Mw	Mw/Mn
CH ₂ Cl ₂	172 000	1.18
	54 000	1.17
Cl-Ph	73 000	1.62
TFE	284 000	1.58

Condizioni di reazione: vedi figura 4.9.

Il confronto tra gli spettri ¹³C NMR dei polietileni sintetizzati nei diversi solventi indica come in tutti i casi il polimero presenti una microstruttura iperramificata. Pertanto non è stato osservato nessun effetto del solvente sulla reazione di "chain walking" rispetto alla reazione di crescita della catena polimerica.

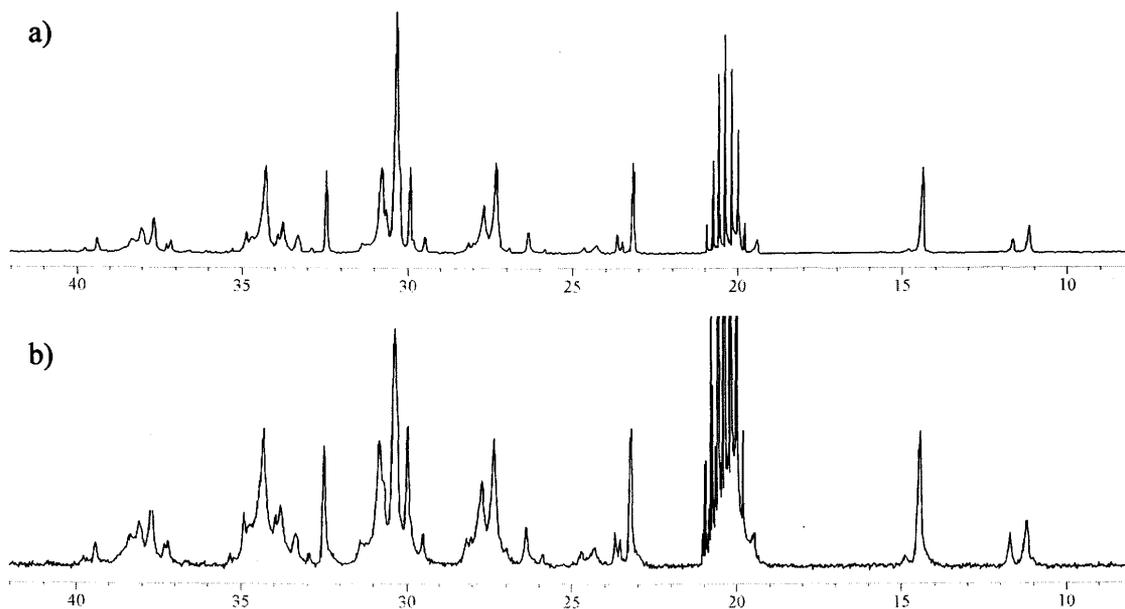


Figura 4.11 Spettro ¹³C NMR del polietilene sintetizzato nei diversi solventi: a) PE sintetizzato in DCM; b) PE sintetizzato in TFE.

4.3 Conclusioni

Dai dati riportati si evidenzia l'effetto positivo derivante dell'uso del 2,2,2 trifluoroetano come solvente, nella sintesi del copolimero CO/stirene sindiotattico, catalizzata da diverse specie organometalliche di palladio, monochelate, monocationiche. A parità di condizioni, la resa ottenuta in TFE è 5 volte rispetto a quella ottenuta in DCM; inoltre vi è anche un incremento del peso molecolare dei polichetoni sintetizzati nell'alcol fluorurato rispetto a quello dei polimeri preparati in diclorometano. Studi sull'effetto del tempo di reazione dimostrano come l'uso del TFE permetta di aumentare il tempo di vita medio delle specie cataliticamente attive. Infatti la produttività continua a crescere anche dopo 24 ore, mentre a tale tempo di reazione in diclorometano il catalizzatore è completamente disattivato. Un analogo studio condotto sull'effetto del solvente sulla sintesi del polichetone CO/stirene isotattico sarà illustrata nel capitolo successivo.

L'effetto positivo del trifluoroetano è evidente anche nella sintesi del polietilene, e i dati preliminari qui riportati rappresentano il primo esempio di sintesi di tale polimero in un mezzo alcolico.

Infine, l'insieme di questi dati suggerisce che il ruolo principale del TFE sia quello di stabilizzare l'intermedio Pd-H.

4.4 Parte sperimentale.

I leganti azotati commerciali (Aldrich) e i solventi di grado di purezza analitico (Carlo Erba) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni per gli usi sintetici e analitici. La 3-*s*Bu-phen è stata sintetizzata in accordo con le procedure sintetiche riportate in letteratura [15]. I leganti atropoisomerici bbpy e pbpy sono stati sintetizzati seguendo la procedura di letteratura [8]. Il diclorometano usato per la sintesi dei complessi e per le catalisi è stato purificato per distillazione su CaCl₂ e conservato in atmosfera inerte (Ar). Il [Pd(CH₃COO)₂] utilizzato è stato una donazione della Engelhard Italiana. Il monossido di carbonio (grado di purezza CP, 99.9%) e l'etilene (grado di purezza CP, 99.9%) sono stati acquistati dalla SIAD.

Gli spettri ¹H e ¹³C NMR sono stati registrati a 400 e 100.5 MHz, rispettivamente, con uno spettrometro JEOL EX 400; come riferimento è stato utilizzato il picco residuo del solvente rispetto a TMS (CDCl₃ a 7.26 δ per ¹H e 77.0 δ per ¹³C; CD₂Cl₂ a 5.33 δ per ¹H e 53.8 δ per ¹³C). Gli spettri bidimensionali di correlazione (COSY) sono stati registrati in automatico con il programma standard dello strumento. Gli esperimenti NOE sono stati registrati con un impulso a 90° per ¹H di 12.3 μs. Gli spettri ¹³C NMR dei polichetoni sono

stati registrati in 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (HFIP) con una uguale quantità di CDCl_3 per trovare il lock. Lo spettro ^{13}C NMR del polietilene è stato registrato in toluene- d_8 a temperatura ambiente.

Le strutture dei complessi allo stato solido sono state risolte dal Professor Zangrando del Gruppo di Strutturistica del Dipartimento di Scienze Chimiche. Le raccolte dei dati sono state effettuate a temperatura ambiente su un sistema Nonius DIP-1030H con una radiazione Mo-K α ; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 30 frames per ogni esperimento, con un tempo di esposizione di 15-20 minuti, un angolo di rotazione di circa 6° rispetto a ϕ , e alla distanza dal cristallo di 80 (**b'11**) e 90 mm (**c11P**, **c13P**).

4.4.1 Sintesi dei complessi

Sintesi dei precursori neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$

I complessi sono stati sintetizzati utilizzando la tecnica Schlenk standard, in atmosfera di Argon e lavorando a temperatura ambiente tranne nei casi dove è riportato diversamente (Schema 4.2).

Come reattivo di partenza è stato utilizzato il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, senza ulteriori purificazioni. Il primo dei 4 passaggi sintetici prevede la trasformazione dell'acetato nel complesso *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PhCN})_2]$, seguendo la procedura di letteratura [6c]. Successivamente, per sostituzione delle due molecole di PhCN con una di cicloottadiene (COD) è stato ottenuto il $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ [16]. Lo stadio successivo della reazione prevede la rimozione di uno ione cloruro con formazione del frammento organometallico Pd-CH₃, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$ seguito dalla sintesi del precursore neutro avente il chelante azotato desiderato: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$ seguendo il protocollo riportato in letteratura [6a].

Sintesi dei complessi cationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})][\text{X}]$

I precursori catalitici monochelati, mocationici sono stati sintetizzati come segue, basandosi sulla procedura riportata in letteratura [6c], fa eccezione il complesso **c13P** per il quale la procedura è stata necessariamente modificata.

0,40 mmol del precursore neutro, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$, sono sciolte in 10 mL di DCM distillato, ad esse viene aggiunta una soluzione di 0.46 mmol di AgX in 8 mL di acetonitrile anidro. Inizia immediatamente a formarsi un precipitato bianco di AgCl, la reazione è completa dopo 30'. Il sale di argento viene filtrato su celite®, e la soluzione è concentrata al rotavapor fino ad ottenere un precipitato giallo con tonalità variabile in relazione al legante azotato. La precipitazione è completa dopo l'aggiunta di dietil etere, il

solido è filtrato alla pompa, lavato con etere dietilico e seccato sotto vuoto. Resa media: 75%.

Il complesso **6a** è stato ottenuto per aggiunta di una soluzione di 0.46 mmol di NaPF_6 in 8 mL di CH_3CN ad una soluzione di 0.40 mmol di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{iso-DAB})]$ in 10 mL di DCM distillato. La reazione è completa dopo 1 h e il NaCl formato viene filtrato su celite®. La soluzione è concentrata fino all'imminente precipitazione di un solido giallo intenso, si aggiunge etere dietilico per completare la formazione del solido, si filtra alla pompa a vuoto lavando sempre con etere e si asciuga il solido sotto vuoto. Resa media: 90 %.

Le analisi elementari (C, H, N), effettuate presso il dipartimento, sono in perfetto accordo con i valori dalla stechiometria prevista (Tabella 4.8).

Tabella 4.11 Valori delle analisi elementari per i complessi sintetizzati; il valori teorici sono riportati tra parentesi.

Composto	C(%)	H(%)	N(%)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{phen})][\text{PF}_6]$ c1P	37.3 (36.9)	2.69 (2.89)	8.40 (8.62)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{phen})][\text{OTf}]$ c1T	38.6 (39.1)	2.72 (2.87)	8.37 (8.54)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(3\text{-sBu-phen})][\text{PF}_6]$ c6P	41.8 (42.0)	4.15 (4.08)	7.55 (7.73)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(3\text{-sBu-phen})][\text{PF}_6]$ c6P	43.0 (43.8)	3.83 (4.05)	7.27 (7.67)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bpy})][\text{PF}_6]$ c10P	33.2 (33.7)	2.82 (3.04)	8.82 (9.06)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bpy})][\text{OTf}]$ c10T	35.2 (35.9)	3.14 (3.02)	8.22 (8.94)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bbpy})][\text{PF}_6]$ c11P	36.5 (37.1)	4.10 (3.67)	7.42 (7.64)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{bbpy})][\text{OTf}]$ c11T	38.6 (39.0)	3.70 (3.64)	7.06 (7.59)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{pbpy})][\text{PF}_6]$ c12P	36.0 (35.9)	3.57 (3.39)	7.87 (7.84)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{pbpy})][\text{OTf}]$ c12T	37.1 (37.8)	3.43 (3.36)	7.43 (7.78)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)(\text{iso-DAB})][\text{PF}_6]$ c13P	51.7 (52.3)	6.64 (6.51)	5.77 (5.90)

4.4.2 Copolimerizzazione CO/ stirene

Le reazioni di copolimerizzazione sono state condotte in un reattore di vetro incamiciato di capacità 75 mL, equipaggiato con un agitatore magnetico e un bagno termostatico ad acqua. Il precursore catalitico, il cocatalizzatore 1,4-benzochinone (quando previsto), e l'olefina aromatica (10 mL) sono sciolti nel solvente di reazione (20 mL) all'interno del reattore termostato alla temperatura di 30 °C. Nella soluzione ottenuta viene fatto gorgogliare CO per 10', infine il reattore è collegato ad un pallone in lattice da 4 L

contenente CO alla pressione di 1 atm. Al termine della reazione di polimerizzazione il CO residuo viene rilasciato, la soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente e versata in 100 mL di metanolo. Il copolimero precipitato viene agitato per 30' e in seguito filtrato alla pompa a vuoto, lavato con MeOH e asciugato sotto vuoto.

Ricristallizzazione del copolimero CO/stirene

I polichetoni CO/stirene sono stati lavati due volte. La prima sospendendo 1 g di polimero in 50 mL di dietil acetato per 4h, filtrato, lavato prima con dietil acetato e in seguito con dietil etere. Il polimero asciutto è in seguito sospeso in etere dietilico per 2 h, filtrato, lavato con lo stesso solvente e asciugato sotto vuoto.

I pesi molecolari dei polichetoni (M_w) e le loro polidispersità (M_w/M_n) sono stati determinati dal gruppo della dottoressa Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di esclusione su gel, utilizzando come standard polistirene. Le analisi sono state eseguite tramite HPLC utilizzando uno strumento Knauer HPLC (pompe K-501, detector UV K-2501) con un gel PL di 5 μm , con una colonna di 10^4 Å. Come eluente è stato utilizzato CHCl_3 con una velocità di flusso di 0.6 mL min^{-1} . I campioni sono stati preparati sciogliendo 2 mg del polichetone in 120 μL di HFIP ed aggiungendo CHCl_3 fino ad un volume di 10 mL. L'elaborazione statistica dei dati è stata eseguita tramite il programma Bruker Chromstar.

4.4.3 Polimerizzazione dell'etilene.

L'etilene è stato polimerizzato in un reattore di vetro incamiciato da 75 mL, analogo a quello usato nella copolimerizzazione CO/stirene. Il precursore catalitico viene sciolto in 20 ml di solvente all'interno del reattore, l'aria è rimossa completamente con tre cicli vuoto/argon e dopo un'ultima depressurizzazione il reattore è collegato ad un pallone di lattice contenente 4L di etilene alla pressione di 1 atm. La reazione è termostata alla temperatura di 25°C. Alla fine della reazione il gas residuo è allontanato depressurizzando il reattore e la miscela di reazione è versata in 100 mL di MeOH, ottenendo la completa precipitazione di un polimero colloso. Il polimero viene ridisciolti in etere di petrolio 40°-60°C (100 mL). Per completa evaporazione del solvente si ottiene da tale soluzione un olio.

Ricristallizzazione del polietilene

Il polietilene è stato ricristallizzato sciogliendolo in cloroformio (100 mg in 50 ml di solvente), filtrato su celite® e riprecipitato grazie all'aggiunta di etanolo. Il solvente è poi completamente evaporato ottenendo il polimero come un olio giallo.

I pesi molecolari dei campioni di polietilene sono stati misurati dal gruppo della dottoressa Bronco dell'Università di Pisa, tramite cromatografia di esclusione su gel con un apparato Alliance GPCV 2000 Series System, della Waters Society (Milford, USA). Come detector lo strumento utilizza sia un indice di rifrazione differenziale che un viscosimetro multicapillare. I dati ottenuti sono stati processati tramite il programma Millennium® GPCV per caratterizzare la distribuzione dei pesi molecolari. Sono state seguite le seguenti condizioni sperimentali: colonne 4 Styragel Waters (HT6E: PM=1·10⁷-5000; 2 HT4: PM=600000-5000, HT3: PM=30000-500); solvente 1,2,4-triclorobenzene (TCB); temperatura 145°C; velocità di flusso 1 mL/min; volume iniettato 220,5 µL; calibrazioni effettuate su 16 standard di polistirolo con pesi molecolari tra 1 600 000 e 2 000 g/mol; protezione antiossidante 0,5-1% Irganox 3052; solubilizzazione del campione in forno a 150°C per 3 ore.

4.5 Bibliografia.

- [1] a) G. W. Coates, J. Tiang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3626; b) G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2237.
- [2] a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169; b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [3] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [4] a) E. Drent, *Eur. Pat. Appl.* 229408, **1986** (Chem. Abstr. **1988**, *108*, 6617); b) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 989; c) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. De Simone, J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894; d) M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641; e) B. Bartolini, C. Carfagna, A. Musco, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 9; f) K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911; g) M. T. Reetz, G. Aderlein, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 996; h) A. Bastero, A. Ruiz, C. Claver, S. Castillon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3009; i) G. Consiglio, B. Milani, *Stereochemical aspects of cooligomerization and copolymerization; in Catalysis by Metal Complexes*; A. Sen Ed.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht **2003**.
- [5] a) B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, R. Seraglia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3435; b) B. Milani, A. Scarel, G. Mestroni, S. Gladiali, R. Taras, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2002**, *21*, 1323; c) A. Scarel, B.

- Milani, E. Zangrando, M. Stener, S. Furlan, G. Fronzoni, G. Mestroni, S. Gladiali, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2004**, *23*, 5593.
- [6] a) R. E. Rülke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769; b) J. H. Goren, J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 68; c) B. Milani, A. Marson, E. Zangrando, G. Mestroni, J. M. Ernesting, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 188.
- [7] a) A. Bastero, A. Ruiz, C. Claver, B. Milani, E. Zangrando, *Organometallics* **2002**, *21*, 5820; b) A. Bastero, C. Claver, A. Ruiz, S. Castillon, E. Daura, C. Bo, E. Zangrando, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3747.
- [8] B. Milani, E. Alessio, G. Mestroni, E. Zangrando, L. Randaccio, G. Consiglio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1021.
- [9] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385.
- [10] a) D. J. Temple, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686; b) J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514.
- [11] A. Macchioni, G. Bellachioma, G. Cardaci, M. Travaglia, C. Zuccaccia, B. Milani, G. Corso, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, *Organometallics* **1999**, *18*, 3061.
- [12] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [13] B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, *16*, 5064.
- [14] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235.
- [15] S. Gladiali, G. Chelucci, M. S. Mudadu, M. A. Gastaut, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 400.
- [16] L. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.

5 Complessi di palladio mono e dinucleari con biossazoline per la sintesi stereocontrollata di polichetoni.

Mono- and Dinuclear Bioxazoline-Palladium Complexes for the Stereocontrolled Synthesis of CO/Styrene Polyketones.

A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, L. Mosca, R. Seraglia, G. Consiglio, B. Milani, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 6014 – 6023.

5.1 Introduzione.

In analogia a quanto visto in precedenza per la sintesi dei polichetoni sindiotattici, l'argomento di questo capitolo è indirizzato alla comprensione dei parametri del sistema catalitico che permettano di sintetizzare il polichetone CO/stirene isotattico con buone rese e alti pesi molecolari.

La catalisi omogenea è uno strumento molto versatile per la sintesi di nuovi materiali polimerici, grazie alla possibilità di controllare in modo molto fine la struttura della macromolecola sintetizzata, con particolare attenzione al controllo della stereochimica [1]. La reazione di polimerizzazione asimmetrica rappresenta una classe molto importante delle reazioni enantioselettive. Comprende tre categorie principali:

1. polimerizzazione per sintesi asimmetrica;
2. polimerizzazione selettiva verso il senso dell'elica;
3. polimerizzazione per risoluzione racemica del monomero [2].

Nella prima categoria un monomero prochirale è polimerizzato a dare un polimero con i centri stereogenici lungo la catena principale. A seconda del tipo di unità ripetitiva i polimeri ottenuti possono o meno presentare attività ottica. I polimeri costituiti da unità ripetitive tali da far sì che una macromolecola non presenti elementi di simmetria sono detti polimeri con "main chain chirality" e sono otticamente attivi [2]. Sono noti solo pochi esempi di polimeri con "main chain chirality" e i polichetoni CO/ α -olefine isotattici sono uno di questi [3].

Nella sintesi dei polichetoni CO/ α -olefine aromatiche, come visto nel Capitolo 1, sono generalmente impiegati dei catalizzatori di palladio con chelanti bidentati azotati. La prima sintesi di un polichetone CO/ α -olefina aromatica isotattico, riportata da Brookhart nel 1994, utilizzando come olefina il *p*-*tert*-butil stirene (*p*-*t*Bu-stirene) e come legante ancillare il 2,2-bis[2-[(4*S*)-4-*R*-1,3-ossazolinil]]-propano (R = Me; *i*Pr) (metan-bisossazolina, o bisossazolina), enantiomericamente puro, con simmetria C₂ (Figura 5.1a)

[4]. Questa reazione rappresenta un raro esempio di copolimerizzazione *living* asimmetrica,, perfettamente alternata. Un anno più tardi, Carfagna riportò la prima sintesi dei polichetoni isotattici CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene (*p*-Me-stirene = *p*-metil stirene), promossa da un complesso di palladio con una biossazolina enantiomericamente pura con simmetria C_2 , la (4*S*,4'*S*)-2,2'-bis(4-*iso*-propil-4,5-diidroossazolo) ((*S,S*)-*i*Pr-BIOX) (Figura 5.1b) [5].

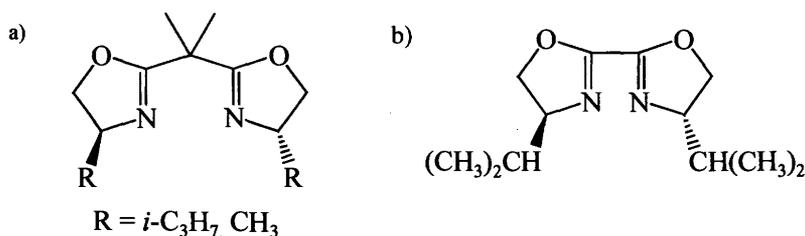


Figura 5.1 Leganti a simmetria C_2 impiegati nella sintesi del copolimero CO/olefina aromatica isotattico: a) bisossazoline; b) biossazolina.

Da allora un gran numero di chelanti azotati, con diversa simmetria, contenenti centri chirali (N^*-N^*) sono stati testati per promuovere la sintesi di questi polimeri [6], insieme al BINAPHOS legante bidentato fosfina-fosfito [7], e diversi leganti ibridi P-N [8]. Tutti i sistemi catalitici basati su leganti N^*-N^* originano delle specie cataliticamente attive estremamente instabili che impediscono la sintesi del polichetone isotattico in alta resa e con alto peso molecolare. Il sistema catalitico basato sui leganti ibridi P-N è l'unico in grado di promuovere la sintesi del polichetone CO/stirene isotattico con una produttività che raggiunge i 18 g CP/g Pd·h (g CP/g Pd·h = grammi di copolimero per grammo di palladio per ora), ma richiede delle condizioni di reazione piuttosto drastiche, come una pressione di CO di 320 bar [8b]. Infine, è importante notare come i solventi utilizzati di solito per questa reazione sono diclorometano (DCM), clorobenzene (Cl-Ph) o metanolo (MeOH).

I precursori catalitici utilizzati sia nei lavori di Brookhart [4] che della Carfagna [5] sono delle specie monochelate, monocationiche, di formula generale $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(N^*-N^*)][\text{BARF}]$ ($\text{BARF} = \text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$). Visti i risultati positivi ottenuti utilizzando il TFE come mezzo di reazione nella reazione di sintesi del polichetone CO/stirene sindiotattico (vedi Capitolo 4 e [9]) utilizzando analoghi complessi di palladio monochelati monocationici, si è pensato di estendere tale studio alla sintesi del polichetone isotattico.

Si è pertanto proceduto ad uno studio approfondito del sistema catalitico, cercando di risolvere i problemi della scarsa stabilità del catalizzatore. In particolare, in collaborazione

con il gruppo della dottoressa Carfagna, è stato preso in esame il sistema catalitico già noto con il legante (*S,S*)-*i*Pr-BIOX (**14**). Nonostante le biossazoline chirali siano una classe di leganti tra le più diffusamente utilizzate, in catalisi omogenea enantioselectiva [10], la loro chimica di coordinazione al palladio non è stata mai analizzata in dettaglio.

In questo capitolo viene riportata un'analisi approfondita della chimica di coordinazione della (*S,S*)-*i*Pr-BIOX al palladio, unitamente allo studio dell'attività catalitica di tali complessi nella sintesi del polichetone CO/stirene isotattico.

Infine, grazie alla caratterizzazione dei polimeri sintetizzati tramite la spettroscopia di massa MALDI-TOF è stato possibile comprendere nuovi aspetti riguardanti il meccanismo di reazione.

5.2 Risultati e discussione.

5.2.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)((\text{S,S})\text{-iPr-BIOX})][\text{X}]$ **c14P**, **c14T**, **c14R**.

La sintesi dei complessi monocationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((\text{S,S})\text{-iPr-BIOX})][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$ **c14P**, OTf ($\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) **c14T**, BARF **c14R**) si realizza a partire da $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ e consiste in una sequenza di cinque stadi di reazione noti da molto tempo (Capitolo 4) [11] che portano all'ottenimento del precursore neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((\text{S,S})\text{-iPr-BIOX})]$ **b14**, che costituisce il substrato comune per la sintesi dei prodotti finali.

*Sintesi e caratterizzazione del precursore neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{S,S})\text{-iPr-BIOX}]$ **b14**.*

Come riportato nel paragrafo precedente, i complessi con le biossazoline vengono utilizzati molto in catalisi asimmetrica, ma non sono mai stati caratterizzati a fondo, ed esistono solo poche strutture allo stato solido, nessuna dove il centro metallico sia il palladio. Pertanto abbiamo caratterizzato allo stato solido ed in soluzione dapprima il cloro-derivato neutro **b14**. Allo stato solido è stato possibile ottenere in condizioni differenti due diversi cristalli, la cui struttura ha evidenziato l'esistenza di due diversi isomeri (Figura 5.2). I cristalli gialli ottenuti direttamente dalla sintesi corrispondono alla specie mononucleare **b14** (Figura 5.2a). La ricristallizzazione della specie **b14** in DCM/esano porta alla formazione sia di cristalli gialli, nuovamente la specie mononucleare, sia di cristalli arancio che corrispondono ad una nuova specie dinucleare $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\mu\text{-}(\text{S,S})\text{-iPr-BIOX})]_2$ **b''14** (Figura 5.2b). Nel complesso mononucleare **b14** il metallo presenta una geometria planare quadrata leggermente distorta con il legante in posizione *cis* costretta. Le distanze di legame Pd-N(1) e Pd-N(2) sono significativamente diverse: 2.059(4) vs 2.189(4) Å,

rispettivamente (Tabella 5.1). La distanza di legame più lunga è dovuta all'influenza *trans* esercitata dal gruppo metilico. I legami Pd-CH₃ e Pd-Cl di 2.017(4) e 2.3021(5) Å, rispettivamente, sono comparabili con quelle tipiche per questo tipo di complessi [6a, 12]. L'angolo dei legami di coordinazione del chelante N(1)-Pd-N(2) è di 77.88(15)° e i due piani ossazolinici praticamente coplanari: l'angolo di "tilting" tra questi due piani è infatti di 9.0(2)°.

L'analisi ai raggi X dei cristalli del complesso **b''14** (Figura 5.2b) mostra la presenza nella cella elementare di due molecole cristallograficamente indipendenti con una conformazione molto simile. I due atomi di palladio del complesso dinucleare sono collegati tra di loro dal doppio ponte delle due molecole di chelante bidentato. Il piano di coordinazione, fortemente distorto, è completato dalla presenza del gruppo metilico e dell'atomo di cloro in posizione *trans* l'uno rispetto all'altro.

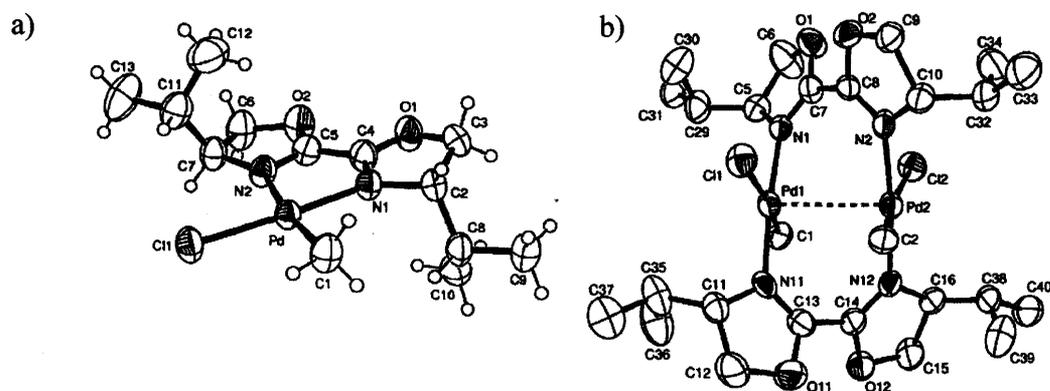


Figura 5.2 ORTEP dei due isomeri strutturali dei cloro-derivati neutri: a) [Pd(CH₃)(Cl)(*S,S*-*iPr*-BIOX)] **b14**; b) una delle due molecole cristallograficamente indipendenti di [Pd(CH₃)(Cl)(μ-(*S,S*)-*iPr*-BIOX)]₂ **b''14**.

Tabella 5.1 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b14**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd-C(1)	2.017(4)	C(1)-Pd-N(1)	93.8(2)
Pd-N(1)	2.059(4)	C(1)-Pd-N(2)	171.6(2)
Pd-N(2)	2.189(3)	N(1)-Pd-N(2)	77.88(15)
Pd-Cl(1)	2.3021(15)	C(1)-Pd-Cl(1)	91.50(16)
		N(1)-Pd-Cl(1)	174.67(11)
		N(2)-Pd-Cl(1)	96.79(11)

La lunghezza dei legami di coordinazione nelle due diverse molecole di **b''14** è nettamente diversa (Tabella 5.2); la distanza Pd-N varia da 2.009(8) a 2.045(7) Å e la Pd-C varia da 2.030(9) a 2.099(8) Å, mentre le distanze dei legami Pd-Cl sono più simili. Per quanto riguarda l'angolo tra i legami di coordinazione si distingue l'angolo C-Pd-Cl, il cui valore medio è 172°, che dimostra la grande distorsione del piano di coordinazione. La distanza Pd---Pd è significativamente corta, 2.9575(12) Å suggerendo un'interazione debole tra i due ioni metallici.

Tabella 5.2 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b''14-0.5** CH₂Cl₂.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Molecola A			
Pd(1)-N(11)	2.036(8)	N(11)-Pd(1)-N(1)	175.2(3)
Pd(1)-N(1)	2.045(7)	N(11)-Pd(1)-C(1)	89.4(3)
Pd(1)-C(1)	2.099(8)	N(1)-Pd(1)-C(1)	89.6(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.449(2)	N(11)-Pd(1)-Cl(1)	92.6(2)
Pd(1)-Pd(2)	2.9575(12)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.93(19)
Pd(2)-N(2)	2.036(7)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	172.0(3)
Pd(2)-N(12)	2.037(7)	N(1)-Pd(1)-Pd(2)-N(2)	45.3(3)
Pd(2)-C(2)	2.075(9)	N(2)-Pd(2)-N(12)	174.5(3)
Pd(2)-Cl(2)	2.453(2)	N(2)-Pd(2)-C(2)	89.4(3)
		N(12)-Pd(2)-C(2)	88.9(3)
		N(2)-Pd(2)-Cl(2)	89.4(2)
		N(12)-Pd(2)-Cl(2)	93.0(2)
		C(2)-Pd(2)-Cl(2)	172.2(3)
		N(11)-Pd(1)-Pd(2)-N(12)	42.2(3)

legame	Lunghezza [Å]	angolo	Ampiezza [°]
Molecola B			
Pd(3)-N(13)	2.009(8)	N(13)-Pd(3)-N(3)	175.7(3)
Pd(3)-N(3)	2.013(8)	N(13)-Pd(3)-C(3)	87.9(4)
Pd(3)-C(3)	2.030(9)	N(3)-Pd(3)-C(3)	89.5(4)
Pd(3)-Cl(3)	2.461(2)	N(13)-Pd(3)-Cl(3)	91.1(2)
Pd(4)-N(14)	2.033(8)	N(3)-Pd(3)-Cl(3)	91.9(2)
Pd(4)-N(4)	2.037(7)	C(3)-Pd(3)-Cl(3)	173.1(3)
Pd(4)-C(4)	2.069(9)	N(3)-Pd(3)-Pd(4)-N(4)	40.7(3)
Pd(4)-Cl(4)	2.460(2)	N(14)-Pd(4)-N(4)	174.2(3)
		N(14)-Pd(4)-C(4)	88.1(3)
Pd(3)-Pd(4)	2.9582(15)	N(4)-Pd(4)-C(4)	89.7(3)
		N(14)-Pd(4)-Cl(4)	89.6(2)
		N(4)-Pd(4)-Cl(4)	93.3(2)
		C(4)-Pd(4)-Cl(4)	171.8(3)
		N(13)-Pd(3)-Pd(4)-N(14)	45.6(3)

La caratterizzazione in soluzione dei due derivati **b14** e **b''14** attraverso la spettroscopia ^1H NMR è anche indicativa della nuclearità dei complessi (Figura 5.3). Nello spettro NMR del protone del composto **b14** il numero di segnali della biossazolina è in accordo con la sua coordinazione al palladio in un complesso non simmetrico [5b]. I protoni del frammento Pd-CH₃ originano un singoletto a 1.02 ppm, mentre il multipletto tra 0.84 e 0.99 è assegnato ai gruppi metilici dei sostituenti *iso*-propilici. Il corrispondente CH *iso*-propilico dà due multipletti centrati 2.26 e 2.74 ppm (Figura 5.3a). Infine i due multipletti centrati a 4.37 e 4.26 ppm sono attribuiti ai protoni H⁴ e H^{4'}, mentre i segnali tra 4.53 e 4.74 ppm le risonanze dei protoni in posizione 5 dell'anello ossazolinico. Lo spettro NOE ottenuto irradiando il segnale del Pd-CH₃ permette di assegnare il multipletto a 2.74 ppm al protone CH in *cis* al gruppo metilico legato al palladio. Di conseguenza, i multipletti a 4.37 e 4.53 ppm (correlati tra loro nello spettro HH COSY e il primo anche al segnale a 2.74 ppm) vengono assegnati ai protoni dell'anello ossazolinico in *cis* al Pd-CH₃.

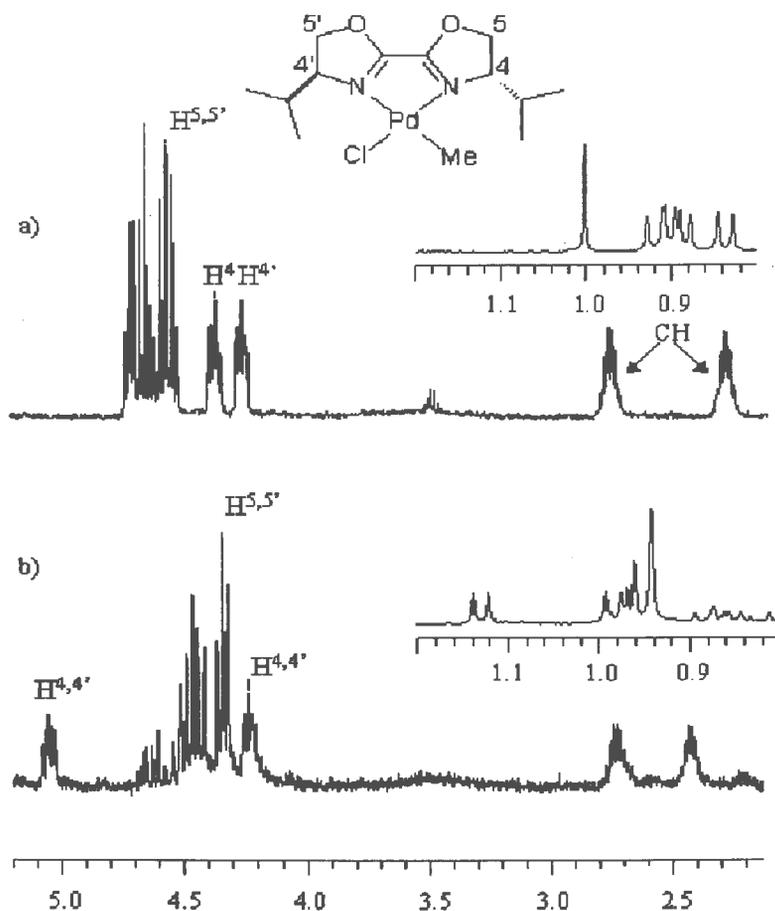


Figura 5.3 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 , a temperatura ambiente dei cloro-derivati neutri: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-iPr-BIOX})]$ **b14**; b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\mu\text{-}(S,S)\text{-iPr-BIOX})_2]$ **b''14**.

Nello spettro del complesso dinucleare **b''14** il singoletto del gruppo Pd-CH_3 risuona a 0.94 ppm, mentre le frequenze attribuite ai gruppi metilici dei sostituenti isopropilici cadono in un intervallo tra 0.84 e 1.19 ppm e il corrispondente protone CH genera due segnali centrati a 2.48 e a 2.78 ppm (Figura 5.3b). Gli altri due multipletti centrati a 4.29 e 5.10 ppm sono assegnati ai protoni in posizione 4, 4'. Il numero dei segnali e la loro integrazione sono in accordo con la simmetria della specie dinucleare, che rende equivalenti le due metà delle due molecole di biossazolina (c'è un asse di simmetria C_2 passante lungo il legame C-C che lega i due anelli ossazolinici), mentre le due biossazoline affiancate non sono equivalenti (non c'è un asse C_2 passante lungo l'asse internucleare $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$).

Grazie al confronto degli spettri dei due isomeri strutturali si possono individuare dei segnali tipici per i complessi mono e dinucleare. In particolare, nello spettro della specie dinucleare (Figura 5.3b), uno dei due multipletti di H^4 è spostato a più alta frequenza

rispetto allo stesso segnale della specie mononucleare (Figura 5.3a), e la sua frequenza è più alta anche rispetto al multipletto dei protoni $H^{5,5'}$. Uno spostamento analogo, anche se meno pronunciato si può osservare anche nel caso di uno dei due multipletti assegnati ai CH degli isopropili, per i quali variano i segnali dei gruppi metilici, che sono distribuiti su un intervallo di frequenze più largo, nella zona compresa tra 0.84 e 1.19 ppm, rispetto ai corrispondenti segnali nel derivato mononucleare, che sono localizzati nel range 0.84-0.94 ppm.

*Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[Pd(CH_3)(NCCH_3)((S,S)\text{-}iPr\text{-}BIOX)][X]$ **c14P**, **c14T**, **c14R**.*

Il precursore neutro **b14** è trasformato nelle specie monochelate monocationiche **c14T-P-R** per trattamento, in presenza di CH_3CN , con il sale d'argento del relativo anione nel caso di OTf (**T**) e PF_6^- (**P**), mentre si usa il sale sodico per il $BARf$ (**R**). Cristalli singoli del derivato contenente lo ione triflato si ottengono direttamente dalla reazione di sintesi. L'analisi attraverso la diffrazione dei raggi X permette di risolvere la struttura (Figura 5.4).

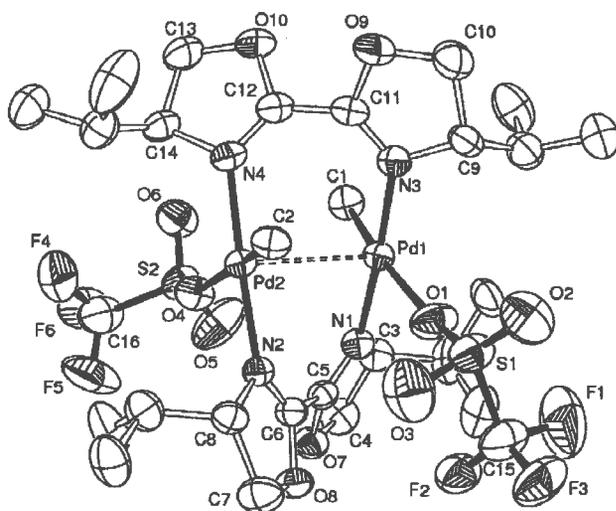


Figura 5.4 ORTEP del complesso $[Pd(CH_3)(OTf)(\mu\text{-}(S,S)\text{-}iPr\text{-}BIOX)]_2$ **e14T** (gli ellissoidi indicano il 35% di probabilità).

Si può osservare come il composto abbia una struttura analoga a quella di **b''14**, con le due molecole di biossazolina a ponte tra i due nuclei di palladio, mentre gli anioni triflato sostituiscono quelli cloruro. Pertanto il complesso **c14T** deve essere più correttamente indicato con la formula $[Pd(CH_3)(OTf)(\mu\text{-}(S,S)\text{-}iPr\text{-}BIOX)]_2$ **e14T**. Gli atomi di palladio si trovano ad una distanza di 2.8938(8) Å (Tabella 5.3), leggermente più vicini rispetto alla

molecola **b''14**. La geometria planare quadrata è significativamente distorta, e, come osservato per **b''14**, le deviazioni più evidenti sono quelle relative agli angoli tra i legami *trans* O-Pd-C, il cui valore è circa 171°. Sia nel complesso **b''14** che **e14T** i piani di coordinazione dei due atomi di palladio sono paralleli con gli angoli di torsione N-Pd1-Pd2-N in media di 44° e 42° rispettivamente.

Tabella 5.3 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per la struttura **e14T**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd(1)-C(1)	1.996(7)	C(1)-Pd(1)-N(3)	88.4(3)
Pd(1)-N(3)	2.038(6)	C(1)-Pd(1)-N(1)	89.7(3)
Pd(1)-N(1)	2.055(5)	N(3)-Pd(1)-N(1)	176.5(2)
Pd(1)-O(1)	2.218(6)	C(1)-Pd(1)-O(1)	170.9(4)
Pd(2)-C(2)	2.000(7)	N(3)-Pd(1)-O(1)	93.3(2)
Pd(2)-N(4)	2.027(5)	N(1)-Pd(1)-O(1)	89.1(2)
Pd(2)-N(2)	2.036(5)	N(3)-Pd(1)-Pd(2)-N(4)	40.7(2)
Pd(2)-O(4)	2.273(5)	C(2)-Pd(2)-N(4)	89.5(3)
		C(2)-Pd(2)-N(2)	90.2(2)
Pd(1)-Pd(2)	2.8938(8)	N(4)-Pd(2)-N(2)	177.2(2)
		C(2)-Pd(2)-O(4)	170.7(3)
		N(4)-Pd(2)-O(4)	94.5(2)
		N(2)-Pd(2)-O(4)	86.2(2)
		N(1)-Pd(1)-Pd(2)-N(2)	43.4(2)

Apparentemente la sostituzione dei due ioni cloruro con i più ingombrati ioni triflato non provoca nessuna modificazione nella geometria complessiva della molecola, suggerendo che le interazioni steriche non sono responsabili delle differenze tra le distanze Pd...Pd.

Sono noti in letteratura solo pochi esempi di altre biossazoline a ponte tra due nuclei metallici [13, 14, 15]. Quelle risolte per questi complessi di palladio presentano alcune particolarità e pertanto verranno discusse in dettaglio. Entrambi complessi **e14T** e **b''14** presentano una distanza metallo-metallo di circa 2.90 Å che non esclude un'interazione tra i due ioni di palladio, a riprova si può osservare come ciascuno ione metallico sia spinto fuori dal suo piano di coordinazione medio di circa 0.04 Å verso l'altro ione. I due complessi **b''14** e **e14T** possiedono un asse C_2 virtuale (nonostante non sia presente nessun elemento cristallografico di simmetria rotazionale) passante attraverso il legame C-C che

unisce i due anelli eterociclici ossazolinici. La geometria *trans* del chelante biossazolinico costringe la geometria planare quadrata del palladio ad affacciarsi ma con una configurazione distorta dove i chelanti sono inclinati a dare un'elica. Quest'ultimo aspetto rappresenta un elemento chiave per definire l'arrangiamento elicoidale di questi complessi. In linea di principio con delle (*S,S*)-biossazoline enantiomericamente pure sono possibili due diversi diastereoisomeri, M e P. In questo caso entrambi i complessi **e14T** e **b''14** mostrano solo l'elica P. La formazione preferenziale di uno solo dei due possibili diastereoisomeri quando si usa un legante enantiomericamente puro è largamente documentata in diversi composti di coordinazione con geometria elicoidale [13, 16].

La caratterizzazione in soluzione è stata effettuata attraverso la spettroscopia ^1H NMR. Gli spettri dei complessi **e14T**, **c14P** e **c14R** sono diversi in relazione alla natura dell'anione (Figura 5.5). I segnali dello spettro relativo al composto $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OTf})(\mu\text{-}(\text{S,S})\text{-}i\text{Pr-BIOX})]_2$ risultano allargati per tutti i protoni; lo spettro relativo al complesso avente come anione il BArF risulta composto da segnali più affilati; infine l'aspetto dello spettro del composto avente come anione il PF_6^- appare come somma dei due spettri precedenti. È stato possibile effettuare l'attribuzione segnale/protone per tutti e tre i complessi. In particolare, lo spettro del composto **e14T** è analogo a quello del precursore **b''14** con uno dei due segnali attribuiti a $\text{H}^{4,4'}$ ad alta frequenza, confermando la natura dinucleare del complesso, anche in soluzione.

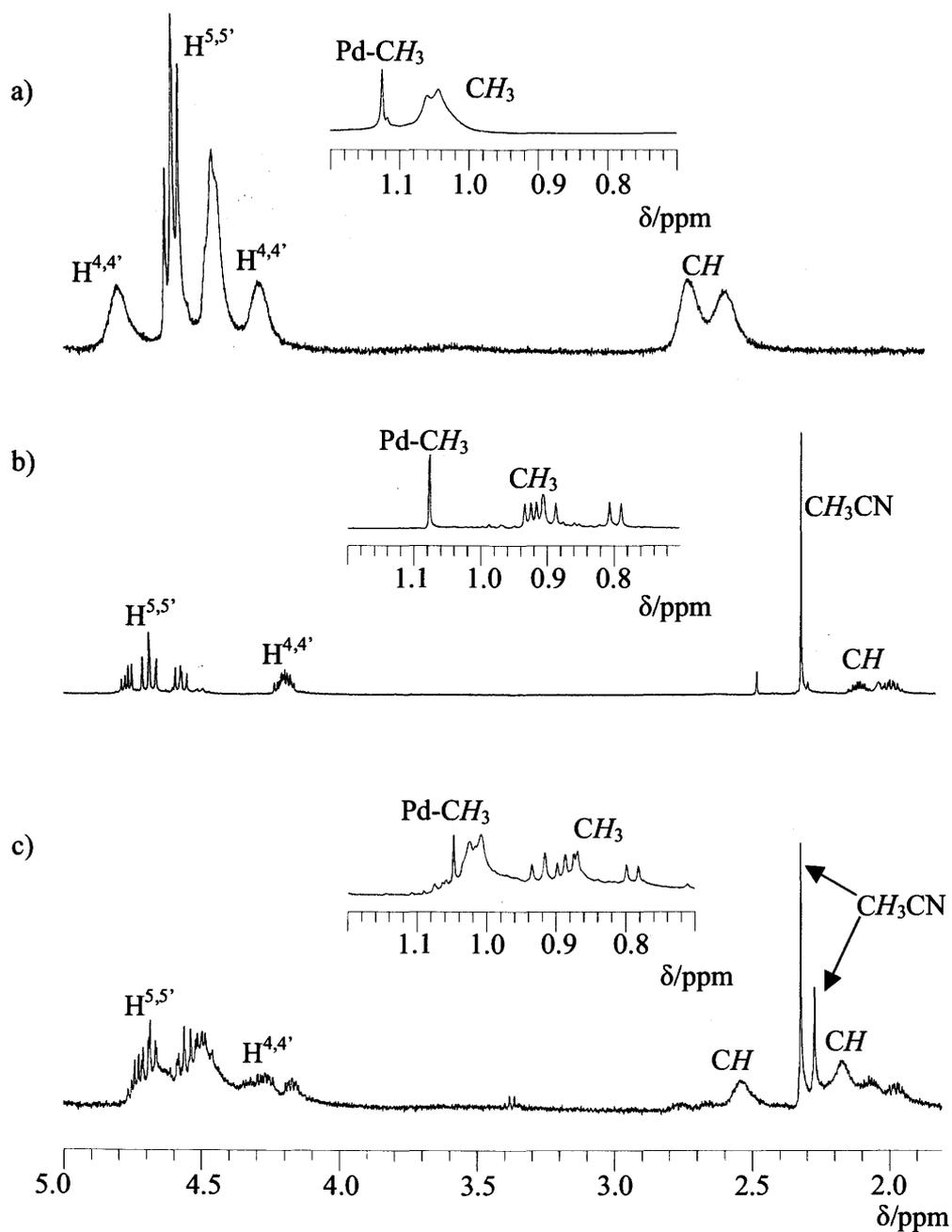


Figura 5.5 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 dei complessi: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OTf})(\mu\text{-}(S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})]_2$ **e14T**, b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{BArF}]$ **c14R**, c) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c14P**.

Grazie alla caratterizzazione completa di **b14**, **b''14** ed **e14T** è stato possibile identificare in soluzione anche gli altri due complessi **c14P** e **c14R** per i quali non è stato possibile ottenere dei cristalli per l'analisi ai raggi X. In particolare, la specie **c14R** è stata chiaramente caratterizzata come mononucleare: $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{BArF}]$,

mentre il complesso **c14P** in soluzione si presenta come una miscela di due specie, una mononucleare e l'altra dinucleare in rapporto 1:2, dove, a differenza della specie **e14T**, la quarta posizione nella sfera di coordinazione del complesso dinucleare è occupata da una molecola di CH₃CN invece che dall'anione.

La diversa natura dei tre composti di coordinazione è stata confermata anche attraverso gli spettri di massa ESI, in cui si vede per **e14T** il segnale relativo alla specie dinucleare [M]⁺ a m/z = 991; per **c14P** i segnali della specie dinucleare dopo che ha perso le due molecole di CH₃CN e un frammento metile [2M-CH₃-2CH₃CN]⁺ a m/z = 676 e della specie mononucleare [M]⁺ con m/z = 386; mentre per la specie **c14R** è presente il solo segnale relativo alla specie mononucleare [M]⁺ con m/z = 386.

*Sintesi e caratterizzazione del complesso [Pd(CH₃)((S,S)-iPr-BIOX)₂][OTf] **f14T**.*

La specie dinucleare **e14T** in soluzione di CD₂Cl₂, in tubo NMR, si trasforma lentamente in una nuova specie, per aggiunta di 1 equivalente (rispetto al palladio) di legante (S,S)-iPr-BIOX (Figura 5.6). Lo spettro del nuovo composto è caratterizzato dalla presenza di un nuovo singoletto a 0.85 ppm attribuito al frammento Pd-CH₃ della nuova specie, e da alcuni segnali allargati dei protoni delle molecole di legante: a 2.07 ppm per i CH dei sostituenti *i*-propilici, a 4.29 ppm per gli H^{4,4'} e due segnali, a 4.55 e 4.70 ppm per H^{5,5'} (Figura 5.6c). L'intensità dei nuovi segnali cresce con il passare del tempo, mentre l'intensità dei segnali della specie dinucleare di partenza diminuisce al pari di quelli dovuti al legante libero.

A temperatura ambiente la reazione è completa dopo 3 h. Lo spettro finale indica che la nuova specie presenta due molecole di legante (S,S)-iPr-BIOX legate al palladio in modo equivalente. Pertanto, la nuova specie può essere formulata come [Pd(CH₃)((S,S)-iPr-BIOX)₂][OTf] **f14T**, con una molecola di BIOX che si comporta da chelante bidentato e una che coordina il palladio come legante monodentato, in scambio tra di loro.

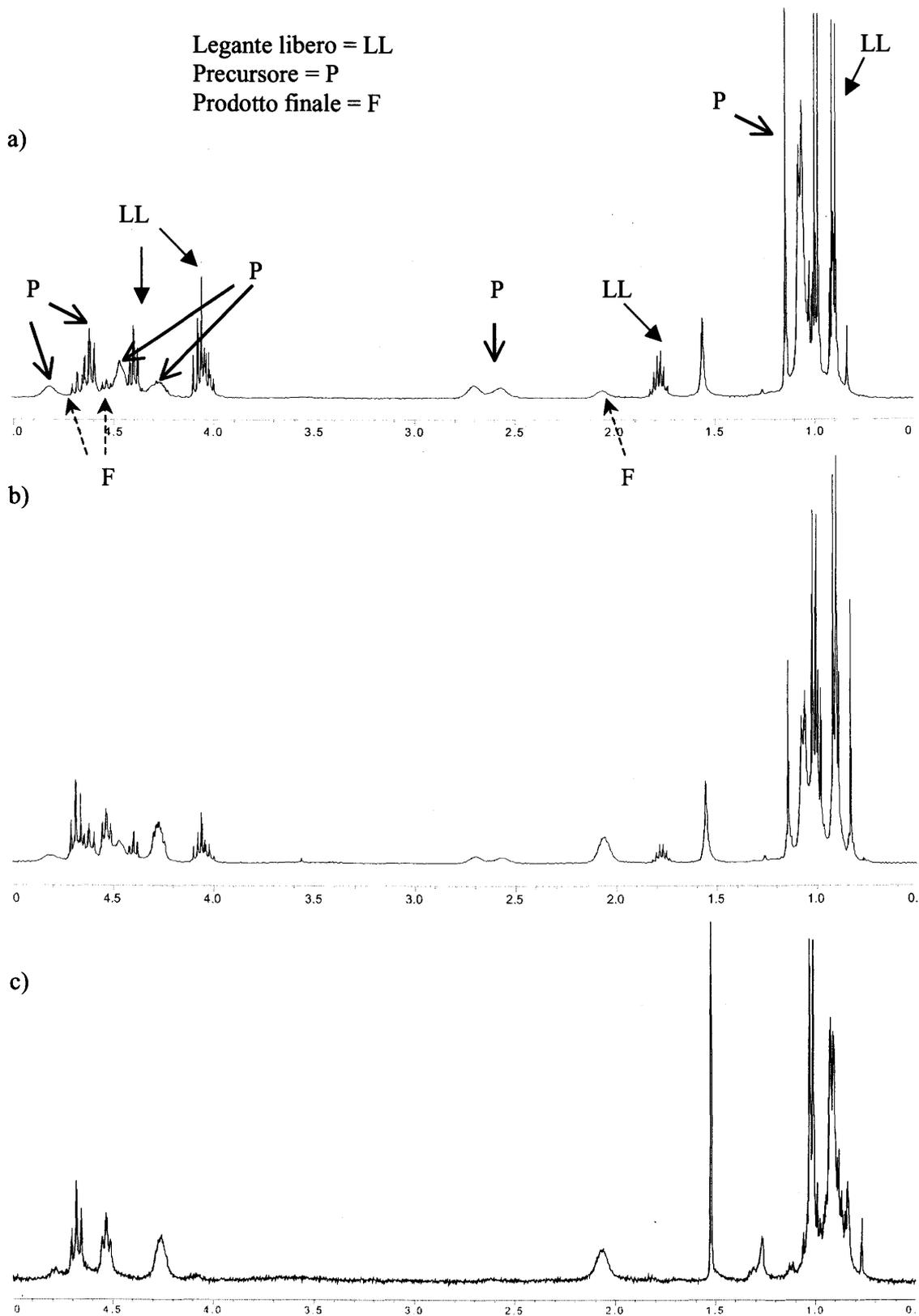


Figura 5.6 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 dei complessi: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OTf})(\mu\text{-}(S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})_2]$ **e14T** + 1 equivalente di legante $(S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ dopo 15'; b) dopo 1 h; c) dopo 3h formazione della specie $[\text{Pd}(\text{CH}_3)((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})_2][\text{OTf}]$ **f14T**.

Questo tipo di coordinazione è analogo a quello riportato recentemente per complessi di palladio con fenantrolina di formula generale $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{N-N})_2][\text{OTf}]$ ($\text{N-N} = 1,10$ -fenantrolina e derivati variamente sostituiti simmetricamente con gruppi metilici) [11] e per complessi sempre di palladio con bi-ossazoline sostituite da benzili $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(m\text{-Bz-BIOX})_2][\text{OTf}]$ ($m\text{-Bz-BIOX} = (4R,4'S)\text{-}2,2'$ -bis(4-benzil-4,5-diidroossazolo) [19]. In soluzione è presente un processo dinamico di scambio tra le due molecole di *i*Pr-BIOX coordinate che le rende equivalenti, analogo a quello riportato per i complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{N-N})_2][\text{OTf}]$ [11].

Una reattività simile è osservata quando si aggiunge un equivalente di legante ad una soluzione di **c14P**.

Infine, quando si scioglie la specie **e14T** in CD_3OD si osserva nel tempo la formazione di Pd metallico mentre lo spettro NMR evolve e compaiono i segnali tipici della specie **f14T**. Per confermare questi risultati il complesso **f14T** è stato sintetizzato aggiungendo un equivalente di legante libero ad una soluzione di **e14T** in diclorometano. Si ottiene un solido giallo, il cui spettro NMR corrisponde a quello degli esperimenti *in situ*.

5.2.2 Reazione di copolimerizzazione CO/stirene.

I tre composti di coordinazione **e14T**, **c14P** e **c14R** sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene, lavorando in condizioni di reazione simili a quelle riportate in letteratura [4a, 5a, 9] e precisamente ad 1 atm di pressione di CO, in presenza di 1,4-benzochinone come cocatalizzatore (ossidante), per 4h. Le reazioni sono state studiate in un reattore di vetro incamiciato a 3 colli, che permette di seguire l'evoluzione del sistema visivamente. La reazione di copolimerizzazione è stata condotta in due diversi solventi: CH_2Cl_2 e TFE (Tabella 5.4).

Utilizzando come mezzo di reazione il diclorometano si ottengono solo tracce di polichetone, nero a causa della rapida decomposizione del catalizzatore a palladio metallico inattivo. L'attività catalitica è talmente bassa che si riesce ad ottenere una quantità di polimero quantificabile solo nel caso del derivato con il BARF (BARF = $\text{B}(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4^-$) ed è pari a 11 g CP/g Pd·h (Tabella 5.4).

Nuovamente, cambiando solvente, e precisamente passando dal diclorometano al trifluoroetanolo, si ha un significativo aumento dell'attività catalitica che, con il complesso con il BARF **c14R** arriva ad un ordine di grandezza. Si raggiunge, infatti, un valore di produttività pari a 405 g CP/g Pd, a cui corrisponde una produttività oraria di 101 g CP/g

Pd·h. I valori dei pesi molecolari dei polichetoni sintetizzati nell'alcool fluorurato sono ancora molto bassi, meno di 4000 (Tabella 5.4).

Tabella 5.4 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del solvente e dell'anione.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(S,S\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{X}]$ **e14T**, **c14P** e **c14R**.

X	solvente	g CP ^{a)}	g CP/g Pd·h	Mw (Mw/Mn)
OTf e14T	CH ₂ Cl ₂	tracce (Pdm)	n.d. ^{b)}	n.d.
PF ₆ ⁻ c14P	CH ₂ Cl ₂	tracce (Pdm)	n.d.	n.d.
BARf c14R	CH ₂ Cl ₂	0.06 (g)	11	n.d.
OTf e14T	TFE	0.33 (b)	61	3530 (1.4)
PF ₆ ⁻ c14P	TFE	0.31 (b)	57	3900 (1.4)
BARf c14R	TFE	0.55 (b)	101	3330 (1.4)

Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 1.275 \cdot 10^{-5}$ mol; $n_{\text{BQ}} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ mol; $p_{\text{CO}} = 1$ atm;

$T = 30$ °C; stirene $V = 10$ mL; solvente = 20 mL; $t = 4$ h; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$.

^{a)} colore del polimero: b = bianco, g = grigio, Pdm = palladio metallico.

^{b)} n.d. = non determinato

In trifluoroetanolo è possibile apprezzare come l'attività del sistema catalitico è influenzata dalla natura dell'anione. Per i precursori catalitici aventi come anioni OTf **e14T** e PF₆⁻ **c14P**, si ottengono valori simili, mentre per il catalizzatore con l'anione BARf **c14R** la resa è quasi il doppio. L'attività catalitica più elevata, mostrata dal complesso **c14R**, è in perfetto accordo con gli studi effettuati in precedenza sull'effetto dell'anione sull'attività del complesso $[\text{Pd}(\eta^1, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{OMe})(\text{bpy})][\text{X}]$, come precursori catalitici per questa stessa reazione di copolimerizzazione [17]. Allo scopo di comprendere meglio se l'effetto dell'anione sulla produttività possa essere relazionato alla diversa natura (struttura) del corrispondente precursore, è stata studiata la reattività dei complessi **e14T** e **c14P** con il CO tramite esperimenti NMR *in situ* (la reattività del complesso **c14R** con il CO e *p*-metil stirene è stata recentemente studiata in dettaglio [5b])). Questi studi sono stati condotti in CD₂Cl₂ puro che in miscela con CF₃CH₂OH. Quando la soluzione di **c14P** in CD₂Cl₂ è trattata con CO, il complesso mononucleare si trasforma nella specie Pd-acile, mentre l'isomero strutturale dinucleare risulta inerte verso la reazione di carbonilazione (Figura 5.7). Questo comportamento è ragionevole perché la specie dinucleare non possiede la geometria adatta per la reazione di inserzione, a causa della disposizione *trans* del gruppo CH₃ e dell'acetonitrile. D'altro canto quando si studia la reattività del complesso **c14P** con

il CO in una miscela di CD_2Cl_2 e $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (0.7 mL/2.7 μL) la specie Pd-acile si forma quasi quantitativamente, suggerendo che il TFE favorisca la trasformazione della specie dinucleare in una specie dove sia possibile la veloce inserzione del CO, ragionevolmente una specie mononucleare.

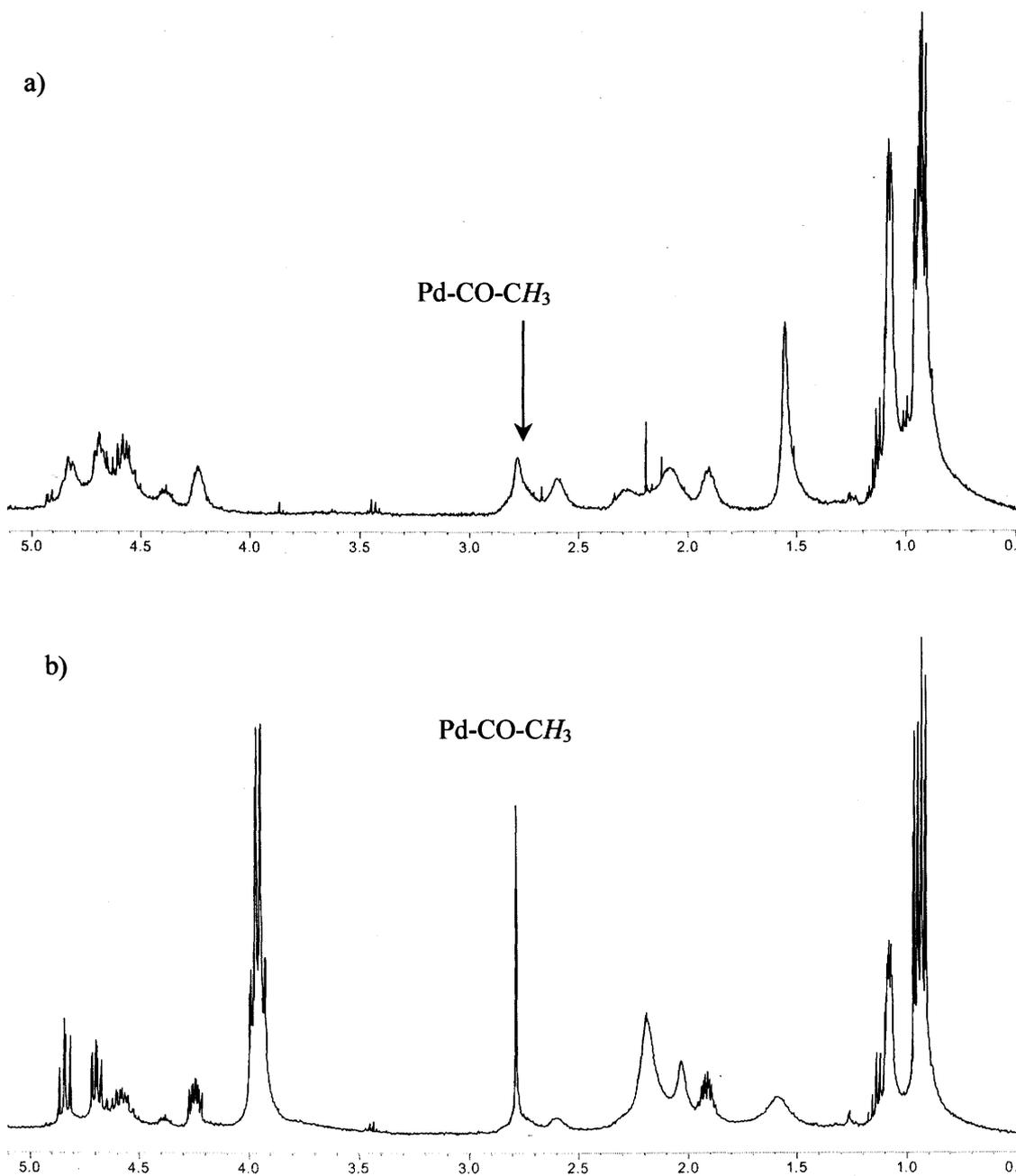


Figura 5.7 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 di: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c14P** + CO dopo 15'; b) **c14P** + TFE + CO dopo 15'.

Quando gli stessi esperimenti sono effettuati utilizzando il complesso **e14T**, anche in presenza di 2.7 μL di TFE, la specie Pd-acile si forma solo in piccola quantità, indicando che per questo complesso la reazione di inserzione del CO è più difficile rispetto al precursore **c14P**. Sulla base di questi risultati, è ragionevole pensare che l'attività catalitica estremamente bassa dei complessi **e14T** e **c14P** (in confronto a **c14R**), in diclorometano possa essere inizialmente dovuta alla loro difficile attivazione attraverso la formazione della specie Pd-acile. Inoltre, dopo che la reazione di polimerizzazione è iniziata, la stabilità delle specie cataliticamente attive, nel solvente clorurato, è comunque molto bassa, indipendentemente dalla natura dell'anione, e, pertanto si ottengono solo tracce di copolimero.

Per meglio comprendere le differenze di reattività dei precursori catalitici è stato testato anche il precursore **f14T**. L'effetto del solvente è in questo caso ancora più pronunciato, infatti la reazione di polimerizzazione non avviene affatto in DCM, mentre si ottiene una produttività oraria di 32 g CP/g Pd·h in TFE (Tabella 5.5). Anche in questo caso si conferma la difficoltà per il precursore di attivarsi in CH_2Cl_2 , mentre si ha decomposizione a Pd metallico dopo solo 2 h di reazione.

Tabella 5.5 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del solvente.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)((S,S)\text{-iPr-BIOX})_2][\text{OTf}]$ **f14T**.

solvente	g CP	g CP/g Pd·h	<i>ll</i>	<i>ul</i>	<i>lu</i>	<i>uu</i>	$[\alpha]_{25}^D$ ^a
CH_2Cl_2	0	0	-	-	-	-	-
TFE	0.18	32	65	14	11	10	-239

Condizioni di reazione: vedi Tabella 5.4.

^{a)} attività ottica misurata in CHCl_3 , $c = 0.1$ g/100 mL.

E' importante notare che, in trifluoroetanolo, in tutte le polimerizzazioni, nell'intervallo di tempo considerato, non si è osservata formazione di palladio metallico, indicando quindi che il catalizzatore era ancora attivo al momento in cui si è interrotta la reazione. Pertanto l'effetto principale legato all'uso dell'alcool fluorurato è quello di aumentare sensibilmente la stabilità delle specie cataliticamente attive. Questo risultato era già stato precedentemente osservato quando il TFE era stato utilizzato al posto di CH_3OH nei sistemi catalitici basati sui complessi bischelati di formula generale $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ [9b], o in sostituzione del DCM nei sistemi che utilizzano precursori catalitici monochelati monocationici $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})(\text{N-N})][\text{X}]$ [9]. L'effetto positivo del TFE sui sistemi

catalitici basati sui leganti bi-ossazolinici non è banale, infatti quando si sostituisce il DCM con il TFE nei sistemi catalitici che usano dei complessi di palladio con leganti piridino-ossazolinici si trova un effetto opposto, nell'alcol fluorurato non si ottiene nessuna attività catalitica a causa della rapida e completa decomposizione del catalizzatore [18].

I copolimeri CO/stirene sintetizzati sono stati caratterizzati in soluzione mediante spettroscopia ^{13}C NMR registrando lo spettro in una miscela di 1,1,1,3,3,3-esafluoro-*iso*-propanolo (HFIP) e CDCl_3 (1/1). La microtatticità è stata determinata grazie all'integrazione dei segnali del carbonio *ipso* (Tabella 5.6). In accordo con i dati di letteratura [5], i polichetoni sintetizzati in cloruro di metilene sono completamente isotattici, come evidenziato dalla presenza del solo segnale dovuto alla triade *ll* nella zona del carbonio *ipso*, e dai valori di attività ottica che rientrano nell'intervallo aspettato. Una variazione nella microstruttura dei polichetoni si ha, invece, quando la reazione di polimerizzazione viene condotta nel solvente alcolico. Nello spettro ^{13}C NMR dei copolimeri sintetizzati in TFE sono presenti i segnali relativi a tutte e quattro le triadi con diverse intensità. Il segnale più intenso è associato alle triade *ll*, pertanto il polichetone prodotto continua ad avere una struttura prevalentemente isotattica, anche se la stereoregolarità è inferiore a quella del copolimero sintetizzato in DCM (Tabella 5.6).

Tabella 5.6 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del solvente e dell'anione sulla stereochimica dei polichetoni.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{X}]$.

X	solvente	<i>ll</i>	<i>lu</i>	<i>ul</i>	<i>uu</i>	$[\alpha]_{25}^{\text{D}}$ ^{a)}
OTf e14T	CH_2Cl_2	>99%	0	0	0	n.d.
PF_6^- c14P	CH_2Cl_2	>99%	0	0	0	n.d.
BArF c14R	CH_2Cl_2	>99%	0	0	0	-352
OTf e14T	TFE	61%	14%	14%	10%	-238
PF_6^- c14P	TFE	74%	9%	9%	8%	-267
BArF c14R	TFE	76%	8%	8%	8%	-265

Condizioni di reazione: vedi Tabella 5.4.

^{a)} Attività ottica misurata in CHCl_3 , $c = 0.1$ g/100 mL

Si evidenzia inoltre un effetto dell'anione anche sulla tatticità del polichetone sintetizzato. Gli spettri ^{13}C NMR dei polimeri sintetizzati con i precursori **c14P** e **c14R** presentano una distribuzione delle triadi molto simile, mentre per il polichetone sintetizzato con il

precursore **e14T** il segnale della triade // risulta meno intenso rispetto a quello presente negli spettri degli altri polimeri, ma pur sempre maggioritario. Il valore dell'attività ottica è in accordo con la microtatticità analizzata tramite gli spettri NMR.

Pertanto cambiando il solvente da DCM a TFE si ottiene una parziale perdita del controllo della stereochimica della reazione, ma il copolimero sintetizzato è ancora prevalentemente isotattico.

Infine, il polichetone sintetizzato con il precursore catalitico **f14T** mostra una distribuzione delle triadi analoga a quella riportata per il polichetone sintetizzato con il precursore **e14T**, indicando che il rapporto N^*-N^*/Pd non ha effetto, in questo caso, sul controllo della stereochimica dell'inserzione (Tabella 5.5).

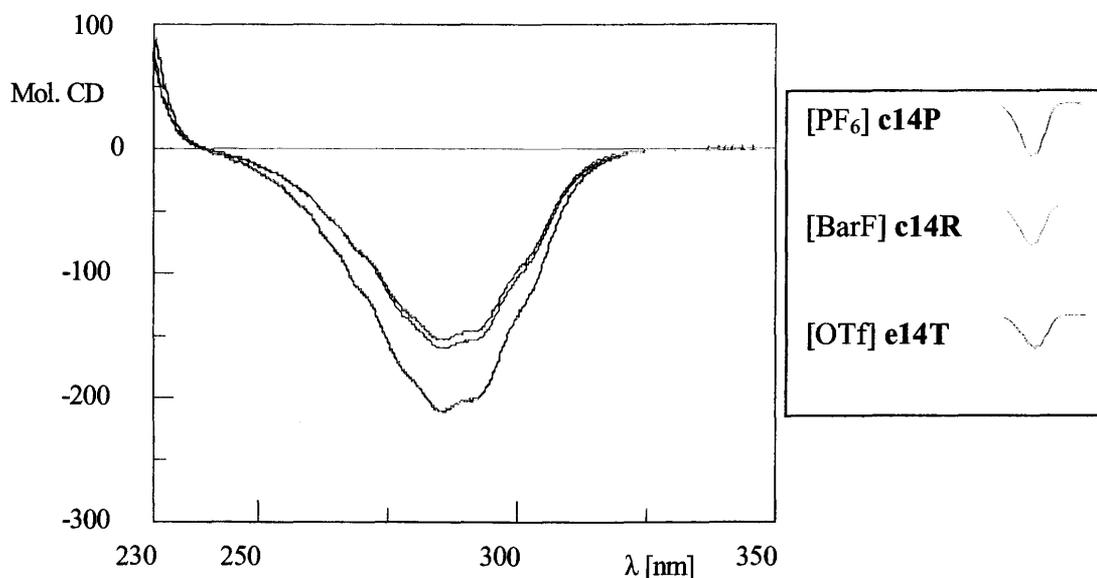


Figura 5.8 Condizioni di misura CD: solvente $CHCl_3$ (spettro sottratto al totale), concentrazione: 0,1g/100 mL, intervallo di misura 350-230 nm, $T = 25^\circ C$.

I polichetoni sintetizzati con i precursori **e14T**, **c14P** e **c14R** sono stati analizzati tramite dicroismo circolare sfruttando l'assorbimento nell'UV del gruppo carbonilico a circa 280 nm. Gli spettri risultanti, normalizzati con la molarità della soluzione, mostrano come sull'ampiezza del segnale non influisca solo la maggior stereoregolarità del polimero ma anche il valore di peso molecolare, ovvero il numero di centri stereogenici con uguale configurazione che si succedono in catena. (Figura 5.8). Il massimo di assorbimento si ha così per il polichetone sintetizzato con il precursore **c14P** con peso molecolare più alto ma che presenta una intensità della triade // intermedia rispetto agli altri due.

Dai risultati qui riportati e dalla letteratura recente [19, 20, 21] risulta chiaro che il controllo della stereochimica nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene non è solo

affidato alla simmetria del chelante bidentato azotato coordinato al palladio, ma è anche affetto da altri fattori come il solvente, l'anione, la natura del precursore catalitico, il rapporto legante/palladio. Mentre l'effetto di questi parametri, in particolare dell'anione, sulla stereochimica dei polimeri è stato studiato dettagliatamente per molti anni nella sintesi del polipropilene [22], nel caso della copolimerizzazione CO/stirene vi sono solo studi preliminari, la prima pubblicazione risale infatti al 2002 [19]. In tale pubblicazione è stato riportato da Consiglio come il complesso $[\text{Pd}(m\text{-Bz-BIOX})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_2$ ($m\text{-Bz-BIOX} = (4R,4'S)\text{-}2,2'\text{-bis}(4\text{-benzil-}4,5\text{-diidroossazolo})$) monochelato, dicationico, porti alla sintesi del polichetone isotattico, quando la reazione è condotta in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1; mentre il polimero ottenuto con lo stesso precursore è sindiotattico quando si usa come solvente il MeOH puro [19]. Inoltre cambiando l'anione del precursore, usando cioè BF_4^- o PF_6^- al posto del triflato [20] si ottiene ancora il polimero sindiotattico anche lavorando in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1. L'effetto dell'anione è stato studiato anche per le reazioni di copolimerizzazione promosse da complessi di palladio monochelati, monocationici, con lo stesso legante: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(m\text{-Bz-BIOX})][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$). In questo caso, in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1 si ottiene un copolimero sempre sindiotattico, ma con gradi diversi di stereoregolarità a seconda dell'anione. Il polichetone con il segnale NMR più intenso per la triade *uu* è stato sintetizzato con il precursore avente come anione il triflato [20]. Il triflato induce il controllo più efficace della stereoregolarità anche nella copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene promossa da $[\text{Pd}(\eta^1, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{OMe})(\text{N}'\text{-N}')][\text{X}]$ ($\text{N}'\text{-N}' = (2,6\text{-Me}_2\text{-Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{Me})=\text{N}\text{-}(2,6\text{-Me}_2\text{-Ph})$; $\text{X} = \text{OTf}, \text{PF}_6^-, \text{BARF}$), in CH_2Cl_2 [21]. A differenza dei precedenti lavori [20, 21], qui si è visto come in trifluoroetano il catalizzatore con l'anione triflato dia il polimero con la più bassa stereoregolarità.

In conclusione i risultati complessivi indicano che in DCM il miglior controllo della stereochimica si ha con il catalizzatore avente l'anione più coordinante, mentre nell'alcol fluorurato il miglior controllo della stereochimica si ottiene con l'anione meno coordinante.

Ulteriori tentativi di ottimizzazione della sintesi del polichetone isotattico CO/stirene sono stati condotti utilizzando il precursore **c14P**, diminuendo la quantità del benzochinone, prolungando il tempo di reazione e aumentando la pressione di CO. Per prima cosa è stato valutato il miglior rapporto $[\text{BQ}]/[\text{Pd}]$ a cui operare per ottimizzare il sistema catalitico (Figura 5.9). All'aumentare della concentrazione di benzochinone si assiste ad un marcato aumento della produttività, si passa da 30 g CP/g Pd in assenza di BQ a 310 g CP/g Pd con il rapporto 40/1 (usato normalmente). Si è osservato come la presenza dell'ossidante

contribuisca decisamente alla stabilità della specie cataliticamente attiva, si passa da tracce di polimero nere ad un polimero bianco senza segni di decomposizione del catalizzatore. L'effetto dell'incremento della concentrazione del BQ sui pesi molecolari evidenzia come, dopo un iniziale aumento dei valori di Mw, legato alla scarsa stabilità del sistema in assenza di ossidante, si ha una successiva, lenta diminuzione (Figura 5.9). Questo andamento era già stato riscontrato precedentemente [16], ma non era mai state chiarita sperimentalmente l'origine.

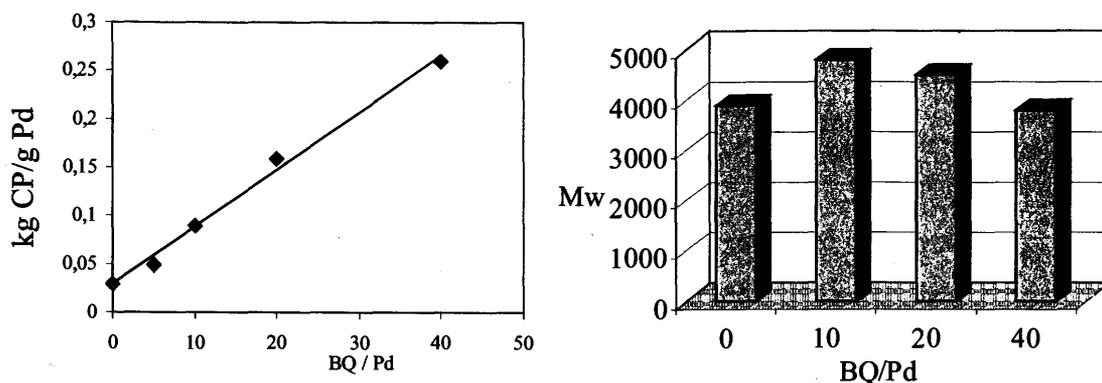


Figura 5.9 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto della concentrazione del benzochinone sulla produttività e sui pesi molecolari. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S,S-iPr-BIOX})][\text{PF}_6^-]$ **c14P**. Condizioni di reazione: vedi Tabella 5.4.

Successivamente è stato valutato il prolungamento del tempo di reazione, allo scopo di verificare la stabilità del sistema catalitico nel tempo. Tale studio è stato condotto in presenza di benzochinone e precisamente ad un rapporto $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$. In questo modo si è potuto aumentare la quantità di polichetone sintetizzato (Figura 5.10).

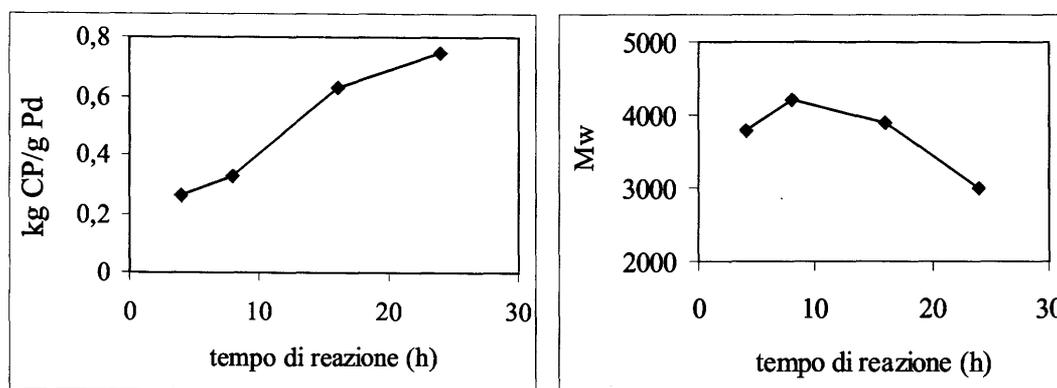


Figura 5.10 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del tempo di reazione sulla produttività del polichetone sintetizzato e sui pesi molecolari. Precursore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S,S-iPr-BIOX})][\text{PF}_6^-]$ **c14P**. Condizioni di reazione: vedi Tabella 5.4.

Ad un aumento del tempo di reazione corrisponde un aumento della produttività, che dopo 24 h raggiunge il valore di 0.75 kg CP/g Pd. Nonostante il polimero prodotto dopo le prime 4 h inizi a presentare tracce di Pd metallico, il sistema catalitico è comunque stabile e continua a promuovere efficacemente la reazione di polimerizzazione. Per quanto riguarda i pesi molecolari dopo un iniziale incremento, passando da 3900 sulle 4 h a 4200 sulle 8 h, si assiste ad una diminuzione graduale fino ad un valore di 3000 dopo 24 h (Figura 5.10).

Tabella 5.7 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del tempo di reazione sulla tatticità del copolimero. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S,S-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6^-]$ **c14P**.

Tempo di reazione [h]	kg CP/g Pd	% <i>ll</i>	% <i>lu</i>	% <i>ul</i>	% <i>uu</i>
4	0,26	74	9	9	8
8	0,33	73	9	9	9
16	0,63	72	10	10	8
24	0,75	71	10	10	9

Condizioni di reazione: vedi Tabella 5.4.

Per quanto riguarda la tatticità dei polichetoni sintetizzati, al variare del tempo di reazione si assiste ad una leggera diminuzione dell'intensità del segnale della triade *ll* con parallelo aumento delle altre triadi. Dopo 24 h, l'intensità della triade *ll* è comunque superiore al 70% ad indicare ancora un efficace stereocontrollo dell'inserzione dell'olefina da parte del catalizzatore.

Infine sono state condotte delle reazioni di polimerizzazione in autoclave, alla pressione di 10 e 20 atm di CO (Figura 5.11). In questo caso si è assistito ad una drammatica perdita di attività catalitica dovuta alla quasi totale decomposizione del catalizzatore all'aumentare della pressione di monossido di carbonio da 1 a 10 atm, che diventa ancora più evidente a 20 atm. Il polimero ottenuto in autoclave è nero a causa del palladio metallico formatosi in queste condizioni operative.

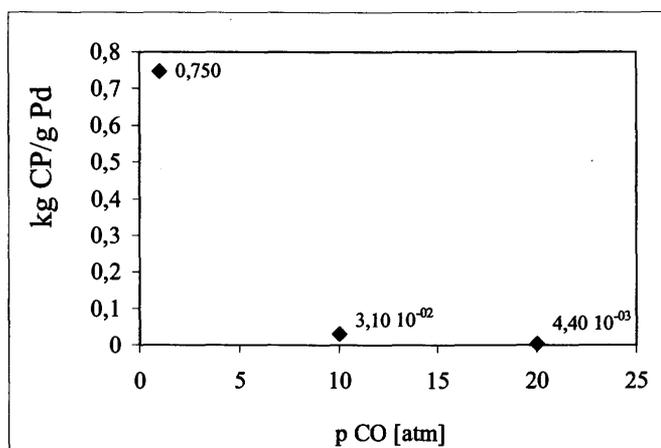


Figura 5.11 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto della pressione di CO sulla produttività. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{S,S-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6^-]$ **c14P**.

Condizioni di reazione: $[\text{Pd}] = 4,25 \cdot 10^{-5}$ M; TFE/stirene (V/V) = 2/1; $T = 30^\circ$; $t = 24$ h; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$; la reazione a 1 atm di CO è condotta in reattore di vetro con volume totale 30 mL; le altre in autoclave con volume totale 50 ml.

5.2.3 Studio del meccanismo di reazione.

Allo scopo di ottenere ulteriori informazioni sulle reazioni implicate negli stadi di iniziazione e di terminazione del ciclo catalitico in TFE si è proceduto ad analizzare la struttura dei copolimeri sintetizzati con i tre diversi precursori catalitici attraverso la spettroscopia di massa MALDI-TOF (vedi anche Capitolo 3). Si è studiata in particolare la zona dei pesi molecolari intermedi (Figura 5.12). Non sono state riscontrate differenze tra i tre spettri dei polichetoni sintetizzati con i tre precursori **c14T**, **c14P** e **c14R**.

Tutti gli spettri sono caratterizzati dalla presenza di molte serie di picchi, per i 4 segnali principali sono state proposte 5 catene polimeriche: a), b), c), d), e), mentre tra i segnali minoritari si trova quello aspettato relativo alla catena f) a 1595.15 (Figure 5.11 e 5.12). I sei diversi tipi di catene polimeriche: a, b, c, d, e, f sono tutti caricati positivamente da uno ione Na^+ . Le macromolecole differiscono tra di loro per i gruppi terminali, mentre l'unità ripetitiva (132 Da) si ripete perfettamente in tutti i sei diversi tipi di catena, ed è quanto aspettato per questo tipo di reazione di copolimerizzazione (Figura 5.13).

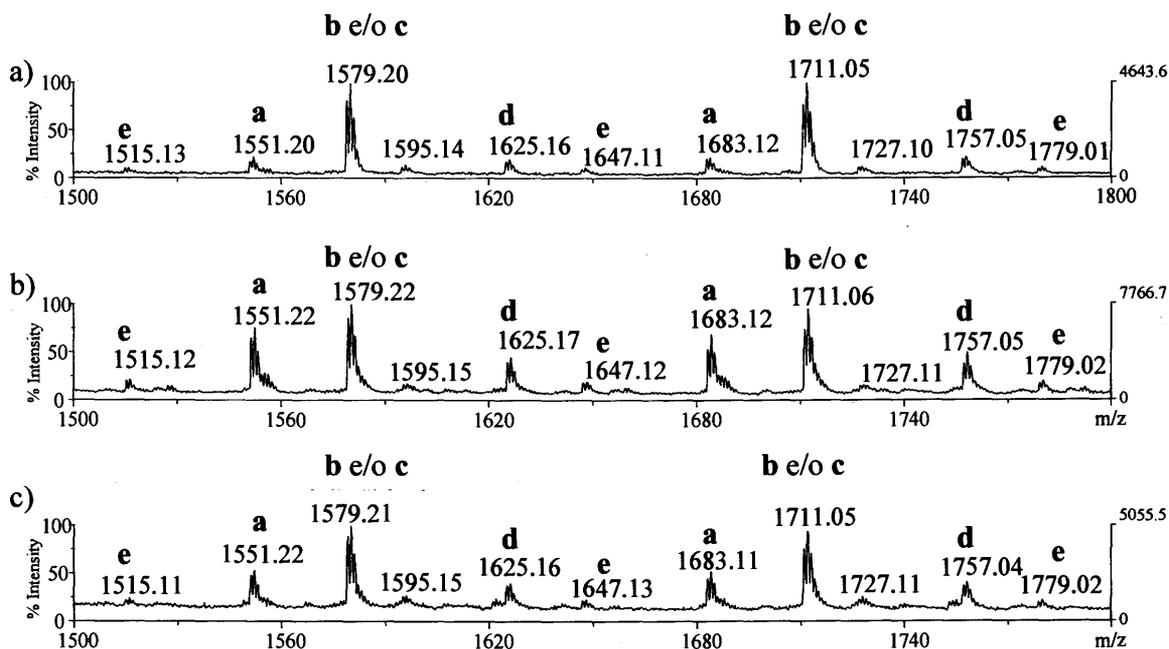


Figura 5.12 Particolare dello spettro MALDI-TOF dei copolimeri CO/stirene sintetizzati con i tre precursori aventi anioni diversi: a) BArF **c14R**, b) OTf **c14T**, c) PF₆⁻ **c14P**.

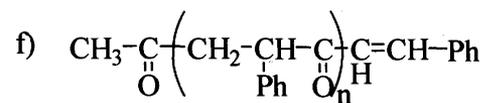
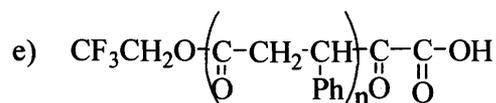
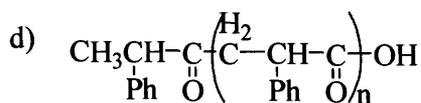
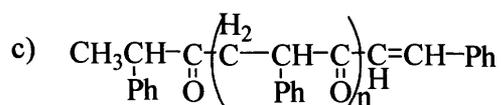
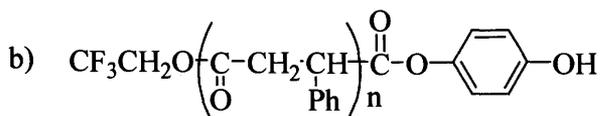
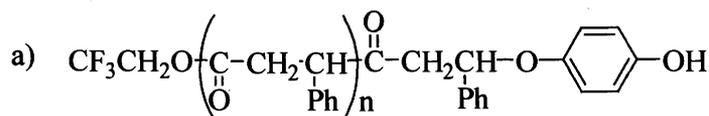
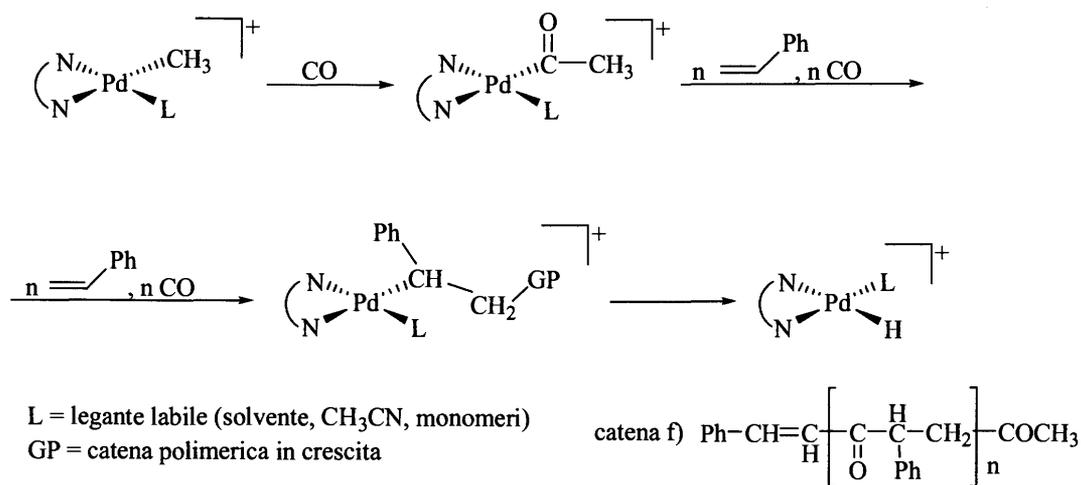


Figura 5.13 Tipi di catene polimeriche evidenziate dall'analisi MALDI-TOF.

Due catene hanno un gruppo terminale trifluorocarboalcoossidico ed entrambe terminano con un frammento organico derivante dall'idrochinone (Catene a) e b)) nella Figura 5.13). Altre due catene presentano un gruppo saturo ad una estremità, mentre differiscono per l'altra terminazione che è o un gruppo insaturo (catena c)), o un gruppo ossidrilico (catena d)) (Figura 5.13). E' importante notare come le catene b) e c) diano luogo nello spettro ad una serie di picchi che differiscono tra di loro, in termini di massa, troppo poco per poterli distinguere chiaramente con lo strumento utilizzato. La catena e) presenta alle estremità un gruppo acido carbossilico e un gruppo trifluorocarbossilico. Nonostante i diversi cluster di segnali delle diverse catene siano separati dalla massa dell'unità ripetitiva tipica, CO/stirene [24] (vedi Capitolo 3), la particolarità di questa catena è la presenza di un gruppo CO in più risultante da una reazione di doppia carbonilazione seguita dalla reazione di terminazione [23], dando un inaspettato gruppo terminale (Figura 5.13).

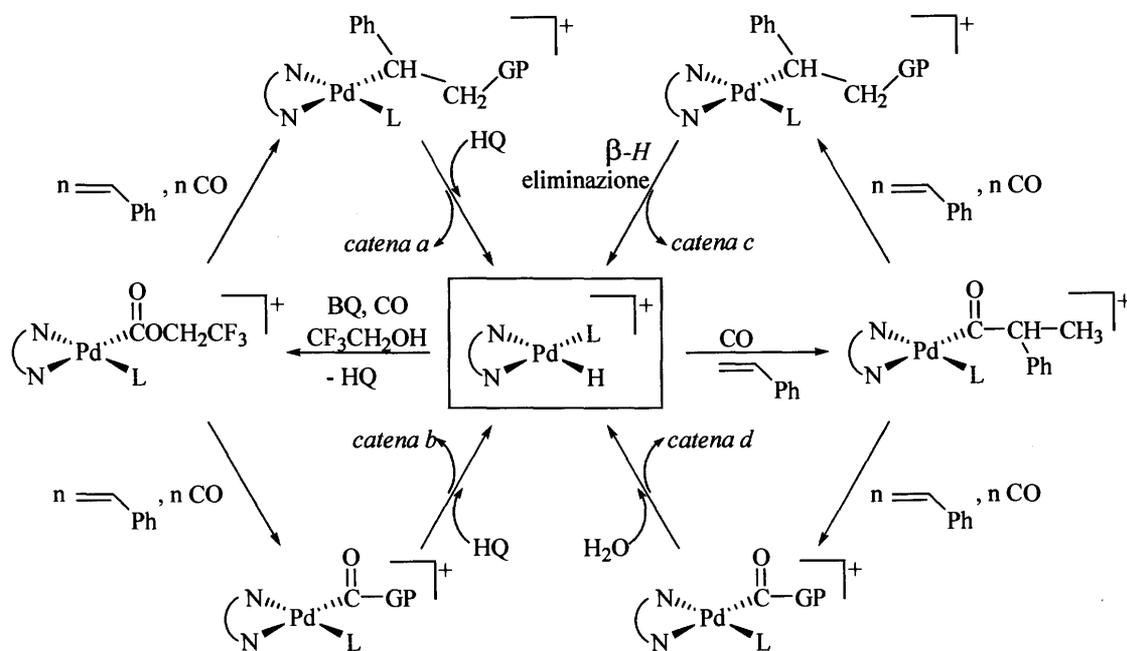
L'analisi MALDI-TOF effettuata su questi polichetoni delinea uno scenario molto più complicato di quello individuato dall'analisi dei polichetoni sintetizzati con i complessi di palladio bischelati con le fenantroline [24]. Lo stadio di attivazione consiste nella reazione di inserzione migratoria del gruppo Pd-CH₃ sul monossido di carbonio coordinato, seguita dalla reazione di propagazione della catena polimerica per successive inserzioni perfettamente alternate dei due comonomeri, e, infine, la reazione di terminazione via β-H eliminazione con formazione della catena f) e della specie intermedia Pd-H (Schema 5.1).



Schema 5.1 Copolimerizzazione CO/stirene: stadio di iniziazione sui precursori organometallici monochelati [Pd(CH₃)(L)((S-S)-iPr-BIOX)][X]

La specie Pd-idruro rappresenta la specie chiave per questa catalisi nonché lo stadio comune centrale di quattro diversi cicli catalitici (Schema 5.2).

Le precedenti ricerche effettuate dal nostro gruppo sul meccanismo della reazione di copolimerizzazione in TFE, in assenza di benzochinone, indicano che nell'alcool fluorurato non ha luogo la reazione di terminazione via alcolisi, e che la reazione di terminazione via β -H eliminazione sia l'unico processo di trasferimento di catena. Questi dati sono stati confermati da uno studio dettagliato sulla reazione di alcolisi che avviene sulla specie Pd-acile in diversi solventi alcolici [25]. Pertanto, il gruppo trifluorocarboalcoossidico delle catene a), b) ed e) deriva dalla reazione di iniziazione, che avviene sulla specie Pd-H per ossidazione del 1,4-benzochinone con la sua contemporanea riduzione a idrochinone. Questa è la tipica reazione di iniziazione che avviene quando la polimerizzazione è condotta in un mezzo alcolico in presenza dell'ossidante [26].



Schema 5.2 Copolimerizzazione CO/stirene: cicli catalitici che coinvolgono la specie Pd-H. HQ = 1,4-idrochinone, GP = catena polimerica in crescita.

Le catene a) e b) terminano con un frammento organico che è il risultato dell'attacco nucleofilo di una delle due funzioni idrossiliche dell'1,4-idrochinone (che entra nel ciclo catalitico in modo inatteso) sulla catena in crescita. In contrasto con la solita metanolisi, che avviene esclusivamente sulla specie Pd-acile, l'alcolisi da parte dell'1,4-idrochinone avviene sia sul legame Pd-alkile che Pd-acile originando rispettivamente le catene a), con un gruppo terminale etere, e b) con un gruppo terminale estereo. La formazione del gruppo funzionale aril-etero probabilmente avviene con un meccanismo analogo a quanto riportato in letteratura per la sintesi di eteri di-arilici catalizzata da complessi di palladio [27].

Nonostante il ruolo dell'1,4-idrochinone, e non dell'1,4-benzochinone, come regolatore dei pesi molecolari nella copolimerizzazione CO/ α -olefine sia stato ipotizzato alcuni anni fa [28], la sua presenza come gruppo terminale delle catene polimeriche non era mai stata osservata. Inoltre, alcuni esperimenti di carbonilazione dello stirene in metanolo, in presenza di basse concentrazioni di idrochinone, portano alla formazione di metil *p*-idrossifenil 2-fenil-butanodioato (Figura 5.14), indicando come l'alcolisi degli intermedi acilici è più rapida quando operata da fenoli piuttosto che da alcoli [28a]. I risultati riportati qui sono in perfetto accordo con questi studi precedenti, inoltre evidenziano la capacità dell'1,4-idrochinone di dare alcolisi anche sul legame Pd-alchile raddoppiando così la probabilità della reazione di trasferimento di catena.

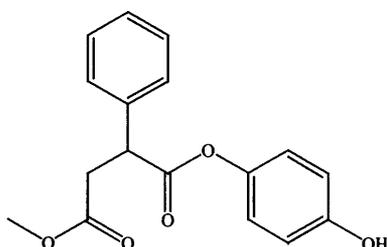


Figura 5.14 Metil *p*-idrossifenil 2-fenil-butanodioato [28 a)].

Questi risultati rappresentano la spiegazione sperimentale dell'effetto della concentrazione del benzochinone sui pesi molecolari: il derivato idrochinonico agisce come moderatore dei pesi molecolari in relazione alla sua concentrazione, che dipende non solo dalla concentrazione iniziale di BQ ma anche dal tempo di reazione. Con il progredire della reazione, infatti, si forma una quantità crescente di idrochinone e, come visto, i pesi molecolari decrescono (Figura 5.10).

La specie di palladio risultante dalla reazione di terminazione operata dall'idrochinone (sia nell'attacco nucleofilo al Pd-acile che al Pd-alchile) è nuovamente la specie Pd-H, questa può dare il via ad un nuovo ciclo catalitico attivandosi attraverso la via carboalcoossidica o attraverso l'inserzione di una molecola di stirene che porta poi alle catene c) e d) (Figura 5.13, Schema 5.2). Le reazioni di terminazione di queste catene possono essere la β -H eliminazione (catena c)) o l'idrolisi ad opera delle tracce d'acqua presenti nel solvente, e che porta alla catena d) con gruppo terminale acido carbossilico. Anche queste due reazioni di terminazione portano alla formazione della specie palladio-idruro, punto di partenza per i successivi cicli catalitici.

5.3 Conclusioni.

In questo capitolo è stata studiata la chimica di coordinazione al palladio del chelante bidentato, azotato, enantiomericamente puro (*S,S*)-*i*Pr-BIOX, evidenziando come, sia allo stato solido che in soluzione, siano presenti complessi mono e dinucleari a seconda dei controanioni. I complessi dinucleari rappresentano uno dei primi esempi di coordinazione a ponte per queste molecole di legante. Attraverso lo studio degli spettri ^1H NMR per questi complessi è stato possibile riconoscere come i protoni dei sostituenti isopropilici e quelli in posizione 4 degli anelli idrossazolinici possano essere utilizzati come “protoni sonda” per identificare il tipo di coordinazione della biossazolina. Il valore dei loro *chemical shift* è diverso a seconda che il legante sia a ponte tra due nuclei di palladio o cheli un solo centro metallico.

Era già noto dalla letteratura che il complesso **c14R** promuovesse la copolimerizzazione CO/stirene a dare un polichetone isotattico [5a]. In questo lavoro è stato evidenziato come le prestazioni di tale sistema catalitico possano essere aumentate di un ordine di grandezza conducendo la reazione in trifluoroetanolo. Allo stesso tempo si è però osservato come il cambio del mezzo solvente porti ad una diminuzione dello stereocontrollo della reazione con conseguente sintesi di un polichetone isotattico solo al 76%. Inoltre, grazie all'incremento della produttività realizzato in trifluoroetanolo, è stato possibile effettuare uno studio sull'effetto dell'anione nella catalisi, sia per quanto riguarda la produttività che lo stereocontrollo della reazione. L'origine dell'effetto dell'anione e del solvente sulla tatticità del copolimero non è stato ancora chiarito e sono in corso studi più approfonditi (vedi anche Capitoli 6 e 7).

L'analisi dei polichetoni sintetizzati con questi sistemi attraverso la spettroscopia di massa MALDI-TOF ha permesso di evidenziare chiaramente il ruolo dell'1,4-idrochinone nel sistema di reazione, confermando sperimentalmente il meccanismo delle reazioni di terminazione in cui è coinvolto.

Infine, è stata definitivamente confermata la capacità del TFE nello stabilizzare la specie Pd-H, intermedio chiave del processo catalitico.

5.4 Parte sperimentale

Il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ è stato ottenuto come donazione dalla Engelhard Italia ed è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni. Il legante azotato (*S,S*)-*i*Pr-BIOX, [29], e NaBARF [30], sono stati sintetizzati in accordo con la procedura pubblicata. Il 2,2,2-trifluoroetanolo (Aldrich) e i solventi di grado analitico (Carlo Erba) sono stati utilizzati senza ulteriori

purificazioni per usi sintetici, spettroscopici e catalitici. Il diclorometano usato nella sintesi dei complessi ed in catalisi è stato purificato attraverso distillazione su CaCl_2 e conservato in atmosfera di argon. Il CO (grado di purezza CP, 99,9%) è stato fornito dalla SIAD.

Gli spettri di massa dei complessi sono stati registrati con uno spettrometro ES-MS Perkin-Elmer API; con i campioni dissolti in DCM.

Gli spettri NMR del protone sono stati registrati a 400 MHz con uno strumento JEOL EX 400; la risonanza è stata riferita al picco del solvente contro TMS (CDCl_3 7.26 ppm, CD_2Cl_2 5.33 ppm). Gli spettri NMR del ^{13}C dei polichetoni sono stati registrati a 125 MHz con uno strumento Bruker AMX 500 MHz al Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (Politecnico Federale di Zurigo).

La misura dell'attività ottica dei polichetoni è stata eseguita con un polarimetro Perkin-Elmer 261 equipaggiato con una cella da 10 cm, su soluzioni di polimero con concentrazione nota circa 0.1 g/100 mL in CHCl_3 , utilizzando come lunghezza d'onda la riga D dello spettro del sodio e ad una temperatura costante di 25°C.

La misura di dicroismo circolare è stata eseguita con uno strumento Jasco J-710 su soluzioni a concentrazione nota circa 0.1 g/100 mL in CHCl_3 , alla temperatura costante di 25°C, nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 350 e 230 nm.

5.4.1 Sintesi dei complessi

Sintesi dei precursori neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-iPr-BIOX})]$ (**b14**) e $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\mu\text{-}(S,S)\text{-iPr-BIOX})]_2$ (**b''14**)

Tutte le procedure di sintesi sono state eseguite utilizzando la tecnica Schlenk standard, lavorando in atmosfera inerte di argon, a temperatura ambiente seguendo le procedure riportate in letteratura [11, 32].

Il primo dei quattro passaggi sintetici prevede la trasformazione del $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ nel complesso *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PhCN})_2]$ [31], successivamente le due molecole di benzonitrile sono sostituite con una di 1,5-cicloottadiene (COD), ottenendo $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$. Lo stadio successivo prevede la sostituzione di uno ione cloruro con formazione del frammento organometallico Pd- CH_3 , $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$ [32], da questo intermedio si ottiene il precursore neutro: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-iPr-BIOX})]$ **b14** seguendo la seguente procedura.

Il legante *(S,S)*-iPr-BIOX (0.23 g, 1.04 mmol) è stato aggiunto ad una soluzione di $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{COD})]$ (0.25 g, 0.94 mmol) in CH_2Cl_2 distillato ($V = 15$ mL). La soluzione è agitata per 1 h a temperatura ambiente e al buio. Si filtra quindi su celite lavando bene con DCM, si concentra sotto vuoto e si ottiene un olio giallo-arancio per aggiunta di dietil

etere. L'olio e la soluzione madre sono trattati con azoto liquido fino a congelamento, successivamente si sottopone a forte agitazione magnetica fino alla fusione del solvente. La procedura è ripetuta alcune volte fino ad ottenere un solido giallo che è filtrato sotto vuoto e lavato con n-esano.

I cristalli del composto **b14** si ottengono direttamente dalla sintesi. La ricristallizzazione di **b14**, realizzata sciogliendo in DCM e riprecipitando lentamente con un doppio strato di n-esano, porta alla formazione sia di cristalli gialli (la cui struttura risolta è la stessa di **b14**) sia di cristalli arancio che analizzati ai raggi X portano alla risoluzione della struttura di **b''14**. Resa media 92%.

b14 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) (m = multipletto; s = singoletto; br = segnale allargato, t = tripletto): $\delta = 0.84\text{-}0.94$ (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (s, 3H, Pd- CH_3), 2.26 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.74 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.26 (m, 1H, H^4), 4.37 (m, 1H, H^4), 4.53 (m, 2H, H^5), 4.74 (m, 2H, H^5);

analisi elementari calcolate (%) per $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$: C, 40.96; H, 6.08; N, 7.35; sperimentali: C, 41.7; H, 6.17; N, 7.32.

b''14 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.99$ (s, 3H, Pd- CH_3), 0.84-1.19 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.48 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.78 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.29 (m, 1H, H^4), 4.37-4.74 (m, 2H, H^5 and H^5), 5.10 (m, 1H, H^4);

analisi elementari calcolate (%) per $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2$: C, 40.96; H, 6.08; N, 7.35; sperimentali: C, 41.4; H, 6.26; N, 7.25.

Sintesi dei complessi cationici

Sintesi di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OTf})(\mu\text{-}(S,S)\text{-iPr-BIOX})]_2$ (**e14T**).

Una soluzione di AgOTf (0.113 g, 0.44 mmol) in acetonitrile anidro è stata aggiunta ad una sospensione del complesso **b14** (0.152 g, 0.40 mmol) in DCM (V = 10 mL). Dopo 30' di reazione la soluzione viene filtrata su celite per rimuovere i sali d'argento e concentrata sotto vuoto. L'aggiunta di etere dietilico provoca la precipitazione di un solido giallo che è filtrato, lavato con etere ed asciugato sotto vuoto. Dalle acque madri è stato possibile ottenere cristalli utili per l'analisi ai raggi X. Resa media: 93%.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.08$ (br, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (s, 6H, Pd- CH_3), 2.57 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.71 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.30 (m, 2H, H^4), 4.42-4.64 (m, 4H, H^5 e H^5), 4.82 (m, 2H, H^4);

^{19}F NMR (188.29 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -78.7$;

MS (60 eV): m/z (%) 991 (37) $[M]^+$, 975 (10) $[M-CH_3]^+$, 842 (27) $[M-OTf]^+$, 737 (100) $[M-2 CH_3- iPr-BIOX]^+$, 331 (15) $[M-2 CH_3- iPr-BIOX -2 OTf]^+$;

analisi elementari calcolate (%) per $C_{28}H_{46}F_6N_4O_{10}Pd_2S_2$: C, 33.98; H, 4.68; N, 5.66; sperimentali: C, 32.0 ; H, 3.73; N, 5.52.

Sintesi di $[Pd(CH_3)(CH_3CN)((S,S)-iPr-BIOX)][PF_6]$ (c14P).

Una soluzione di $AgPF_6$ (0.111 g, 0.44 mmol) in acetonitrile anidro viene aggiunta ad una sospensione del complesso **b14** (0.152 g 0.40 mmol) in CH_2Cl_2 (V = 10 mL). Dopo 30' la soluzione è filtrata su celite per rimuovere l' $AgCl$ formatosi, e concentrata fino a imminente precipitazione che è ottenuta per aggiunta di etere dietilico. Si ottiene un olio marrone che è trasformato in un solido giallo dopo trattamento con bagni di azoto liquido e forte agitazione. Il solido è successivamente filtrato, lavato con etere ed asciugato sotto vuoto. Resa media: 70%.

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 0.83-1.08 (m, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.10 (s, 3H, Pd- CH_3), 2.02-2.13 (m, $CH(CH_3)_2$), 2.24 (br, $CH(CH_3)_2$), 2.33 (s, CH_3CN), 2.38 (s, CH_3CN), 2.60 (m, $CH(CH_3)_2$), 4.22 e 4.31 (m, 1H, H^4 o $H^{4'}$) 4.51-4.80 (m, 5H, H^4 o $H^{4'}$ e H^5 , $H^{5'}$);

MS (60 eV): m/z (%) 676 (100) $[2M-CH_3-2CH_3CN]^{3+}$, 660 (70) $[2M-2CH_3-2CH_3CN]^{4+}$, 389 (20) $[M]^+$, 375 (26) $[M-CH_3CN]^+$;

analisi elementari calcolate (%) per $C_{15}H_{26}F_6N_3O_2PPd$: C, 33.88; H, 4.93; N, 7.90; sperimentali: C, 32.9; H, 5.14; N, 7.13.

Sintesi di $[Pd(CH_3)(CH_3CN)((S,S)-iPr-BIOX)][BARF]$ (c14A).

Una soluzione di $NaBARF$ (0.26 g, 0.30 mmol) in acetonitrile anidro viene aggiunta ad una sospensione del complesso **b14** (0.10 g 0.26 mmol) in 8 mL di CH_2Cl_2 distillato. Dopo 1 h la soluzione è filtrata su celite per rimuovere il $NaCl$ formatosi, e concentrata fino a imminente precipitazione che è completata per aggiunta di etere dietilico. Si ottiene un olio marrone scuro che è trasformato in un solido rosso mattone dopo trattamento con bagni di azoto liquido e forte agitazione. Il solido è successivamente filtrato, lavato con etere ed asciugato sotto vuoto. Resa media: 92%.

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 0.83-1.00 (m, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.11 (s, 3H, Pd- CH_3), 2.01 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 2.12 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 2.34 (s, 3H, CH_3CN), 4.22 (m, 2H, H^4 and $H^{4'}$), 4.59-4.83 (m, 4H, H^5 e $H^{5'}$), 7.73 (br, 4H, aromatici), 7.73 (m, 8H, aromatici);

MS (60 eV): m/z (%) 386 (100) $[M]^+$, 372 (10) $[M-CH_3]^+$, 345 (24) $[M-CH_3CN]^+$, 331 (90) $[M-CH_3-CH_3CN]^+$;

Analisi elementari calcolate (%) per $C_{47}H_{38}BF_{24}N_3O_2Pd$: C, 45.16; H, 3.06; N, 3.36; sperimentali: C, 44.3; H, 2.92; N, 3.49.

Sintesi di $[Pd(CH_3)((S,S)\text{-}iPr\text{-}BIOX)_2][OTf]$ (**f14T**).

Il legante $(S,S)\text{-}iPr\text{-}BIOX$ (0.10 g, 0.45 mmol) è stato aggiunto ad una soluzione di **e14T** (0,15 mmol) in diclorometano ($V = 15$ mL). Dopo 4 h di reazione la soluzione, è stata filtrata su celite, il solvente viene rimosso a pressione ridotta ottenendo, dopo l'aggiunta di n-esano, un olio arancione. L'olio è trasformato in un solido giallo utilizzando il trattamento a freddo visto nelle sintesi precedenti. Il solido è stato filtrato, lavato con n-esano ed asciugato alla pompa a vuoto. Resa media 74%.

1H NMR (CD_2Cl_2) δ 0.83-1.02 (m, 24H, $CH(CH_3)_2$), 1.26 (s, 3H, Pd- CH_3), 2.05 (br, 4H, $CH(CH_3)_2$), 4.25 (br, 4H, H^4 e H^4'), 4.52 (t, 4H, H^5 o H^5'), 4.67 (t, 4H, H^5 o H^5');

m/z : 569 $[M]^+$;

Analisi elementari calcolate (%) per $C_{26}H_{43}F_3N_4O_7PdS$: C, 43.43; H, 6.03; N, 7.79. sperimentali: C, 42.3; H, 6.07; N, 7.27.

5.4.2 Esperimenti NMR *in situ*

Si pesa nel tubo NMR da 5 mm il complesso ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmol), si scioglie in CD_2Cl_2 (0.75 mL) ottenendo così una soluzione 10 mmol. Quando richiesto il 2,2,2-trifluoroetanolo viene aggiunto in misura di 2.7 μ L. Il monossido di carbonio viene poi gorgogliato per 5' attraverso un ago infilato in un setto di gomma che chiude il tubo NMR. Il primo spettro NMR è registrato dopo 15'.

5.4.3 Determinazione delle strutture cristalline ai raggi X.

La risoluzione delle strutture attraverso le misure di diffrazione dei raggi X sui cristalli è stata effettuata dal Professor Zangrando del Gruppo di Strutturistica del Dipartimento di Scienze Chimiche. Le raccolte dei dati sono effettuate a temperatura ambiente su un sistema Nonius DIP-1030H con una radiazione Mo-K α ; $\lambda = 0.71073$ Å, 30 frames per ogni esperimento, con un tempo di esposizione di 15-20 minuti, un angolo di rotazione di circa 6° rispetto a φ , e con il rivelatore alla distanza dal cristallo di 80-90 mm.

5.4.4 Copolimerizzazione CO/stirene.

Le reazioni di copolimerizzazione CO/stirene, alla pressione di 1 atm., sono state condotte in un reattore di vetro incamiciato collegato ad un bagno termostatico ad acqua. All'interno

del reattore a 3 colli con fondo piatto l'agitazione è data da un'ancoretta magnetica, l'atmosfera di CO è mantenuta grazie ad un pallone in lattice da 4 L. Dopo aver introdotto il precursore catalitico, il benzochinone (quando richiesto), il solvente (20 mL), lo stirene (10 mL), l'aria all'interno del reattore è sostituita con il CO gorgogliando questo per 10', attraverso una cannula di vetro, nella soluzione termostata a 30°C. Al termine del gorgogliamento il reattore è sigillato e collegato al pallone in lattice riempito con 4 L di CO. Dopo che è trascorso il tempo di reazione indicato, il CO è allontanato dal sistema e la soluzione contenuta nel reattore, insieme al polimero già precipitato, viene versato in 100 mL di metanolo per bloccare la reazione e completare la precipitazione del polimero. La sospensione è agitata per 30' prima di essere filtrata in depressione, il polimero è lavato bene con metanolo ed asciugato sotto vuoto.

Le reazioni di polimerizzazione eseguite a pressioni più alte (10 e 20 atm) sono state effettuate in un reattore ad alta pressione in acciaio AISI, con un liner interno in teflon della capacità di 100 mL, equipaggiato con un agitatore magnetico ed un mantello riscaldante ad olio, termostato con termocoppia interna al reattore. All'interno del reattore è inserito un liner di teflon nel quale sono introdotti il catalizzatore, il benzochinone, l'olefina (16,6 mL) e il tutto è sciolto nel solvente (33.3 mL). Il reattore viene chiuso e l'aria all'interno viene allontanata facendo fluire CO per 10'. Si carica quindi l'autoclave alla pressione desiderata di CO e il reattore viene sigillato. Il sistema viene termostato a 30°C e la reazione è lasciata sotto agitazione magnetica per 24 h. Al termine di tale tempo, il monossido di carbonio residuo è allontanato e la miscela di reazione è versata in MeOH, si agita per 30' poi si filtra in depressione lavando con MeOH. Il polimero è asciugato a pressione ridotta fino a peso costante.

Ricristallizzazione del copolimero CO/stirene

I polichetoni CO/stirene sono stati ricristallizzati seguendo la seguente procedura. 100 mg di polimero sono sciolti in 250 ml di CHCl_3 , la soluzione ottenuta è filtrata su celite, si lava con lo stesso solvente, si concentra fino ad incipiente precipitazione e si riprecipita il polimero per aggiunta di etanolo, si filtra in depressione e si asciuga sotto vuoto.

5.4.5 Misure dei pesi molecolari dei polimeri.

I valori di peso molecolare dei polichetoni CO/stirene (M_w) e delle polidispersità (M_w/M_n) sono stati misurati dal gruppo della dottoressa Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di permeazione su gel, utilizzando come standard polistirene. Le analisi

sono state eseguite tramite HPLC utilizzando uno strumento Knauer HPLC (pompe K-501, detector UV K-2501) con un gel PL con diametro dei pori di 5 μm , con una colonna di 10^4 Å. Come eluente è stato utilizzato CHCl_3 con una velocità di flusso di 0.6 mL min^{-1} . I campioni sono stati preparati sciogliendo 2 mg del polichetone in 120 μL di HFIP ed aggiungendo CHCl_3 fino ad un volume di 10 mL.

5.4.6 Spettri di massa MALDI-TOF dei polimeri

Gli spettri di massa MALDI-TOF dei polichetoni sono stati registrati con uno strumento Voyager-DE PRO (Applied Biosystems, Foster City, CA, USA), operante in modalità “reflectron” con ioni positivi. Gli ioni sono formati grazie ad un singolo impulso LASER ad ultravioletti ($\lambda = 337 \text{ nm}$) ed accelerati a 20 keV. Come matrice di supporto per il campione è stato usato acido (2-(*p*-idrossi-fenilazo)benzoico (HABA), con una concentrazione di 10 mg/mL in CHCl_3 . 2 mg di polimero sono sciolti in 1 mL di CHCl_3 e aliquote da 5 μL di questa soluzione sono aggiunte ad un pari volume di soluzione della matrice. Circa 1 μL della soluzione totale è depositato sul portacampioni in acciaio inox e posto a seccare prima dell'introduzione nello spettrometro di massa. Per ogni campione si registrano 3 misure.

La calibrazione esterna della massa è stata eseguita utilizzando come standard la Miscela di Calibrazione 1 della Sequazyme Peptide Mass Standards Kit, basata sui valori monoisotopici di massa $[\text{M} + \text{H}]^+$ di: des-Arg¹-Bradykinin, Angiotensina I, Glu¹-Fibrinopeptide B e Neurotensina con valori di m/z 904.4681, 1296.6858, 1570.6774 e 1672.9175 rispettivamente.

5.5 Bibliografia.

- [1] a) G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236; b) J. Tiang, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3626.
- [2] Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349.
- [3] K. Nozaki, in *Catalytic Synthesis of Carbon Monoxide/Alkenes Copolymers and Cooligomers*, (Ed.: A. Sen), Kluwer Academy, Dordrecht, **2003**, pp. 217.

- [4] a) M. Brookhart, M. I. Wagner, A. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641; b) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7219.
- [5] a) S. Bartolini, C. Carfagna, A. Musco, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 9; b) B. Binotti, C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, L. Mosca, C. Pettinari, *Organometallics* **2003**, *22*, 1115.
- [6] a) G. Consiglio, B. Milani, in *Catalytic Synthesis of Carbon Monoxide/Alkenes Copolymers and Cooligomers*, (Ed.: A. Sen), Kluwer Academy, Dordrecht, **2003**, pp. 189; b) M. T. Reetz, G. Haderlein, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 996-999; c) A. Bastero, C. Claver, A. Ruiz, S. Castellón, E. Daura, C. Bo, E. Zangrando, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 3747.
- [7] K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911
- [8] a) M. Sperrle, A. Aeby, G. Consiglio, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1387; (b) A. Aeby, G. Consiglio, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 45.
- [9] A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, B. Milani, S. Gladiali, C. Carfagna, B. Binotti, S. Bronco, T. Gragnoli, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2106.
- [10] H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151 e riferimenti qui riportati
- [11] a) R. E. Rülke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769; b) J. H. Goren, J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 68; c) B. Milani, A. Marson, E. Zangrando, G. Mestroni, J. M. Ernesting, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 188.
- [12] A. Bastero, A. Ruiz, C. Claver, B. Milani, E. Zangrando, *Organometallics* **2002**, *21*, 5820.
- [13] a) G. K. Patra, I. Goldberg, S. K. Chowdhury, B. C. Maiti, A. Sarkar, P. R. Bangal, S. Chakravorti, N. Chattopadhyay, D. A. Tocher, M. G. B. Drew, G. Mostafa, S. Chowdhury, D. Datta, *New J. Chem* **2001**, *25*, 1371; b) G. K. Patra, I. Goldberg, A. Sarkar, S. Chowdhury, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *344*, 7.
- [14] a) D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, A. J. Clark, M. C. Crossman, D. Kukulj, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 315; b) R. E. Marsh, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2001**, *57*, 800.
- [15] A. K. El-Qisairi, H. A. Qaseer, P. M. Henry, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 168.

- [16] a) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 945; b) G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, C. E. Housecroft, T. Kulke, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 1862; c) V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, E. Roboli, M. Zema, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5803; d) H. Mürner, A. von Zelewsky, G. Hopfgartner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 36; e) O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 289.
- [17] A. Macchioni, G. Bellachioma, G. Cardaci, M. Travaglia, C. Zuccaccia, B. Milani, G. Corso, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, *Organometallics* **1999**, *18*, 3061.
- [18] A. Gsponer, Dissertation ETH Nr. 14698.
- [19] A. Gsponer, B. Milani, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 4074.
- [20] D. Sirbu, G. Consiglio, B. Milani, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, S. Gischig, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2254.
- [21] B. Binotti, C. Carfagna, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Commun.* **2005**, 92.
- [22] M.-C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4605 e riferimenti qui riportati.
- [23] a) J.-T. Chen, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1506; b) M. Sperrle, G. Consiglio, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 177
- [24] B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, R. Seraglia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3435.
- [25] P. W. N. M. van Leeuwen, M. A. Zuideveld, B. H. G. Swennenhuis, Z. Freixa, P. C. J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5523.
- [26] a) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663; b) B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, *16*, 5064.
- [27] a) G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224; b) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369.
- [28] a) C. Pisano, S. C. A. Nefkens, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1975; b) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 989.

- [29] a) S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A.-M. Faucher, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375; b) H.Fritschi, U.Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1005; c) A. Pfaltz, *Chimia* **1990**, *44*, 202; d) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655.
- [30] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [31] L. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.
- [32] R. E. Rülke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769.

6 Complessi di palladio con chelanti bidentati con anelli diidroossazolinici: effetto del ponte sulla sintesi stereocontrollata di polichetoni.

A. Scarel, A. Schaetz, E. Zangrando, B. Binotti, C. Carfagna, A. Gisslib, O. Reiser, B. Milani, *Angew.Chem.* In preparazione.

6.1 Introduzione.

Nel capitolo precedente è stato riportato lo sviluppo di un sistema catalitico che permette la sintesi del polichetone CO/stirene isotattico con buone rese ma pesi molecolari ancora bassi. In realtà la stereochimica del polichetone sintetizzato con tale sistema risente di un effetto solvente che limita la percentuale della triade isotattica *II* a circa il 76%. Nel capitolo precedente è stato affrontato, e risolto, il problema della stabilità dei catalizzatori per la sintesi del polichetone isotattico, in questo capitolo sono riportati gli sviluppi successivi tesi ad arrivare alla sintesi in alte rese di un polichetone completamente isotattico, tentando di aumentare anche i valori di peso molecolare.

Il precursore catalitico utilizzato nel Capitolo 5 deriva da quello utilizzato dalla dottoressa Carfagna nel 1995 per la prima sintesi dei polichetoni isotattici CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene (*p*-Me-stirene = *p*-metil-stirene), $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}^*-\text{N}^*)][\text{BArF}]$ ($\text{N}^*-\text{N}^* = (4S,4'S)\text{-}2,2'\text{-bis}(4\text{-}i\text{-propil-}4,5\text{-diidroossazolo})$, (*S,S*)-*i*Pr-BIOX, **14**; BArF = B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄⁻) [1]. L'anno precedente, nel primo lavoro apparso in letteratura sulla sintesi del polichetoni CO/*p*-*t*Bu-stirene completamente isotattico, Brookhart aveva utilizzato la stessa specie monochelata, monocationica, ma con un altro legante enantiomericamente puro con simmetria C₂, il 2,2-bis[2-[4(*S*)-(R)-1,3 ossazolinil]-propano ((*S,S*)-R-BIS-OX; R = Me, *i*Pr) [2].

I due leganti a simmetria C₂ utilizzati in questi lavori sono molto simili, entrambi infatti presentano due anelli diidroossazolinici uniti in due modi diversi: nel primo caso i due anelli sono legati insieme direttamente **14**, mentre nel secondo caso sono uniti da un ponte comprendente un atomo di carbonio quaternario recante due gruppi metilici **15** (Figura 6.1). Se si considera poi solo il legante di Brookhart che ha dato il risultato migliore, cioè la (*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX **15** (0.18 g CP/g Pd contro 0.10 g CP/g Pd ottenuti con la (*S,S*)-Me-BIS-OX) nella copolimerizzazione CO/*p*-*t*Bu-stirene anche i gruppi sugli atomi di carbonio stereogenici sono uguali (Figura 6.1a e Figura 6.1b). Il sistema con la (*S,S*)-*i*Pr-BIOX della

Dottoressa Carfagna presenta, invece, una attività maggiore pari a 31 g di CP/g Pd [1a], e 82 g CP/g Pd in diclorometano (copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene) [1b].

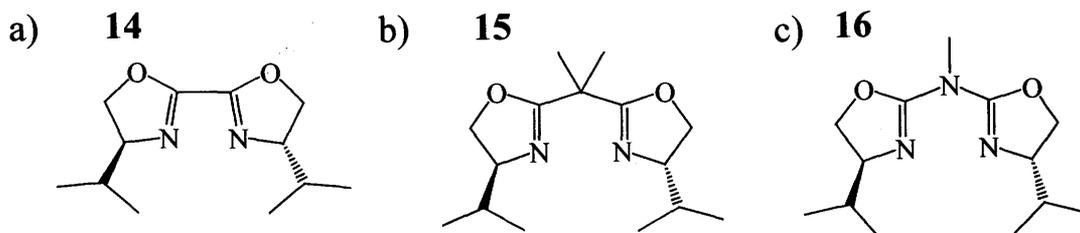


Figura 6.1 Leganti a scheletro bis-diidroossazolinico: a) (*S,S*)-*iPr*-BIOX **14**, b) (*S,S*)-*iPr*-BIS-OX **15**, c) (*S,S*)-*iPr*-AZABOX **16**.

In analogia con il lavoro di ottimizzazione del sistema catalitico svolto con la (*S,S*)-*iPr*-BIOX, **14** (Capitolo 5 [3]), si è pensato di studiare l'effetto del 2,2,2 trifluoroetanolio anche sul catalizzatore con il legante (*S,S*)-*iPr*-BIS-OX, **15**.

Inoltre, in collaborazione con il professor Reiser, è stato utilizzato per confronto un nuovo legante a struttura molto simile, (Figura 6.1c) la bis[4,5-diidro-1,3-ossazolo-2-il)ammina ((*S,S*)-*iPr*-AZABOX) (Figura 6.1c) **16** [4]. L'unica differenza strutturale rispetto alla (*S,S*)-*iPr*-BIS-OX risiede nel ponte che collega i due anelli dididroossazolinici che in questo caso è costituito da un atomo di azoto amminico terziario recante un gruppo metilico. Questo legante di sintesi molto recente (riportato per la prima volta nel 2000) non è mai stato utilizzato nelle reazioni di polimerizzazione, inoltre anche la sua chimica di coordinazione al palladio non è mai stata studiata.

In questo capitolo verrà trattata la chimica di coordinazione dei tre leganti azotati, enantiomericamente puri a simmetria C_2 , **14**, **15** e **16**, verso il palladio. Saranno inoltre valutate le prestazioni catalitiche di tali complessi nella sintesi del polichetone CO/stirene variando vari parametri, quali: la natura del solvente, la presenza di ossidante, il tempo di reazione, la temperatura e la pressione di CO.

6.2 Risultati e discussione

6.2.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[Pd(CH_3)(NCCH_3)((N^+-N^*))][PF_6^-]$ **c14P**, **c15P**, **c16P**.

I complessi di palladio monochelati, monocationici, di formula generale $[Pd(CH_3)(NCCH_3)(N^+-N^*)][PF_6^-]$, **c14P**, **c15P**, **c16P**, sono stati sintetizzati seguendo la procedura di letteratura in 5 stadi già riportata nei Capitoli 4 e 5 [5]. A partire dal palladio

acetato dopo 4 reazioni si ottiene l'intermedio monochelato neutro $[Pd(CH_3)(Cl)(N^*-N^*)]$ **b14**, **b15**, **b16**.

Sintesi e caratterizzazione dei complessi neutri $[Pd(CH_3)(Cl)(N^-N^*)]$ **b14**, **b15**, **b16**.*

Nel caso del legante **14** per l'ultimo stadio di reazione è stata utilizzata sia la procedura standard [5] che quella riportata in letteratura [2] che prevede l'uso di toluene come solvente al posto del diclorometano, 2 ore di tempo di reazione e l'uso di n-esano per precipitare il complesso. Le due procedure utilizzate portano allo stesso prodotto con rese comparabili. Nel caso del legante (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX, il prodotto **b16** risulta solubile in etere dietilico e pertanto si usa n-esano per precipitarlo.

I tre composti di coordinazione sono stati completamente caratterizzati allo stato solido ed in soluzione. E' stato infatti possibile ottenere cristalli singoli utili per l'analisi di diffrazione dei raggi X per tutti e tre i precursori (Figura 6.2). I cristalli del complesso **b14** si ottengono direttamente dalla sintesi e sono già stati descritti nel Capitolo 5. I cristalli del complesso **b15** sono stati ottenuti da una sua soluzione in CH_2Cl_2 per lento mescolamento con n-esano. I cristalli di **b16** sono stati ottenuti direttamente nel tubo NMR dalla soluzione di CD_2Cl_2 per aggiunta di n-esano e lento mescolamento in frigo. E' importante notare come pur aggiungendo il n-esano come solvente precipitante, per i complessi **b15** e **b16** non siano state ottenute, accanto al complesso mononucleare, specie di nucleari, a differenza di quanto trovato per la specie **b14** (Capitolo 5).

Le distanze e gli angoli di legame più caratteristici delle tre strutture sono riportati in Tabella 6.1. In questi composti il palladio presenta, allo stato solido, una geometria planare quadrata con distanze di legame Pd-N che dipendono dalla natura del legante, in particolare il legame Pd-N in *trans* al gruppo metilico risente maggiormente delle differenze tra i leganti, mentre le variazioni di quello in *cis* rientrano nell'errore sperimentale. La distanza di coordinazione più lunga è quella del legante **15** pari a 2.202(3) Å, il complesso **b14** presenta il valore intermedio, 2.189(3) Å, mentre il valore più corto si ha per il legante **16**, 2.101(6) Å. La variazione tra la specie **15** e **16** è di circa 0.1 Å, valore significativo che può essere messo in relazione con la maggiore capacità coordinante del legante AZABOX rispetto alla BIS-OX come già evidenziato su complessi di rame dal gruppo del professor Reiser [6]. Un andamento opposto si osserva Pd-CH₃ la cui distanza aumenta passando dal complesso **b14** al complesso **b15** al **b16** il quale presenta il valore maggiore pari a 2.091 Å (Tabella 6.1)

Dal confronto tra le tre strutture si nota, inoltre, come il valore dell'angolo di legame N–Pd–N sia simile e vicino all'idealità (90°) per i composti con il palladaciclo a 6 termini (**15** e **16**) mentre, sia significativamente inferiore a 90° nel caso della BIOX che forma un palladaciclo a 5 termini (Tabella 6.1).

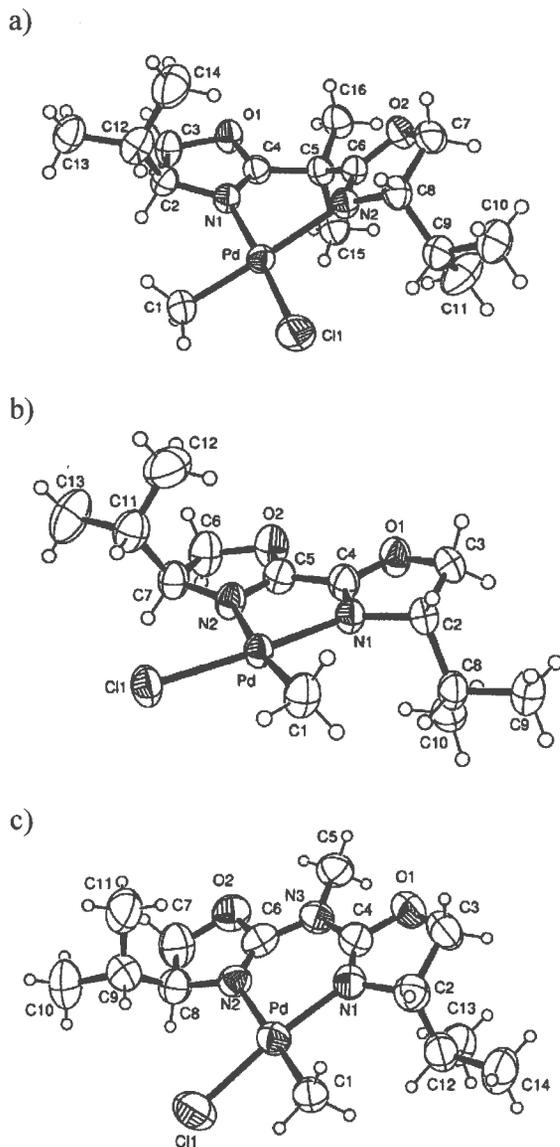


Figura 6.2 ORTEP dei complessi monochelati monocationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N}^*-\text{N}^*)]$: $\text{N}^*-\text{N}^* = (S,S)\text{-iPr-BIS-OX}$ **b15** a); $(S,S)\text{-iPr-BIOX}$ **b14** b); $(S,S)\text{-iPr-AZABOX}$ **b16** c).

Osservando i complessi dal piano di coordinazione e guardando lungo l'asse bisecante l'angolo Cl–Pd–CH₃, si può notare come nel complesso **b14** i due anelli diidrossazolinici si dispongano perfettamente sul piano di coordinazione (Figura 6.2b), mentre nel

complesso **b15** i due eterocicli si trovano completamente fuori dal piano ragionevolmente a causa a causa dell'ibridizzazione sp^3 del carbonio del ponte (Figura 6.2a).

Tabella 6.1 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b14**.

legame	Lunghezza [Å]	angolo	Ampiezza [°]
Pd-C(1)	2.017(4)	C(1)-Pd-N(1)	93.8(2)
Pd-N(1)	2.059(4)	C(1)-Pd-N(2)	171.6(2)
Pd-N(2)	2.189(3)	N(1)-Pd-N(2)	77.88(15)
Pd-Cl(1)	2.3021(15)	C(1)-Pd-Cl(1)	91.50(16)
		N(1)-Pd-Cl(1)	174.67(11)
		N(2)-Pd-Cl(1)	96.79(11)

Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b15**.

legame	Lunghezza [Å]	angolo	Ampiezza [°]
Pd-C(1)	2.027(4)	C(1)-Pd-N(1)	90.55(15)
Pd-N(1)	2.060(3)	C(1)-Pd-N(2)	177.12(14)
Pd-N(2)	2.202(3)	N(1)-Pd-N(2)	86.64(11)
Pd-Cl(1)	2.306(1)	C(1)-Pd-Cl(1)	86.07(13)
		N(1)-Pd-Cl(1)	176.32(9)
		N(2)-Pd-Cl(1)	96.76(8)

Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b16**.

legame	Lunghezza [Å]	angolo	Ampiezza [°]
Pd-C(1)	2.091(6)	C(1)-Pd-N(1)	94.7(3)
Pd-N(1)	2.051(7)	C(1)-Pd-N(2)	174.1(3)
Pd-N(2)	2.101(6)	N(1)-Pd-N(2)	86.3(3)
Pd-Cl(1)	2.303(3)	C(1)-Pd-Cl(1)	83.1(2)
		N(1)-Pd-Cl(1)	173.78(19)
		N(2)-Pd-Cl(1)	96.50(18)

Infine la struttura di **b16** mostra una disposizione degli anelli biossazolinici più simile a quella trovata in **b14**, vi è infatti un angolo molto piccolo tra questi e il piano di coordinazione. Inoltre l'atomo di azoto a ponte è planare suggerendo quindi una ibridizzazione più sp^2 che sp^3 , con una conseguente delocalizzazione del doppietto di non legame sugli atomi di azoto degli anelli verso il palladio, coinvolgendo probabilmente anche gli atomi di ossigeno.

I tre composti di coordinazione sono stati caratterizzati in soluzione attraverso la spettroscopia ^1H NMR in CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente. Il numero dei segnali e la loro integrazione è in accordo con una coordinazione del legante in un intorno non simmetrico. L'assegnazione segnale/protone in CDCl_3 per il complesso con il legante (S,S) -*iPr*-BIOX, **b14**, è già stata riportata nel Capitolo 5. Qui è riportato lo spettro in CD_2Cl_2 per confronto, con quello del composto **b15**, già caratterizzato completamente in precedenza [2a] (Figura 6.3).

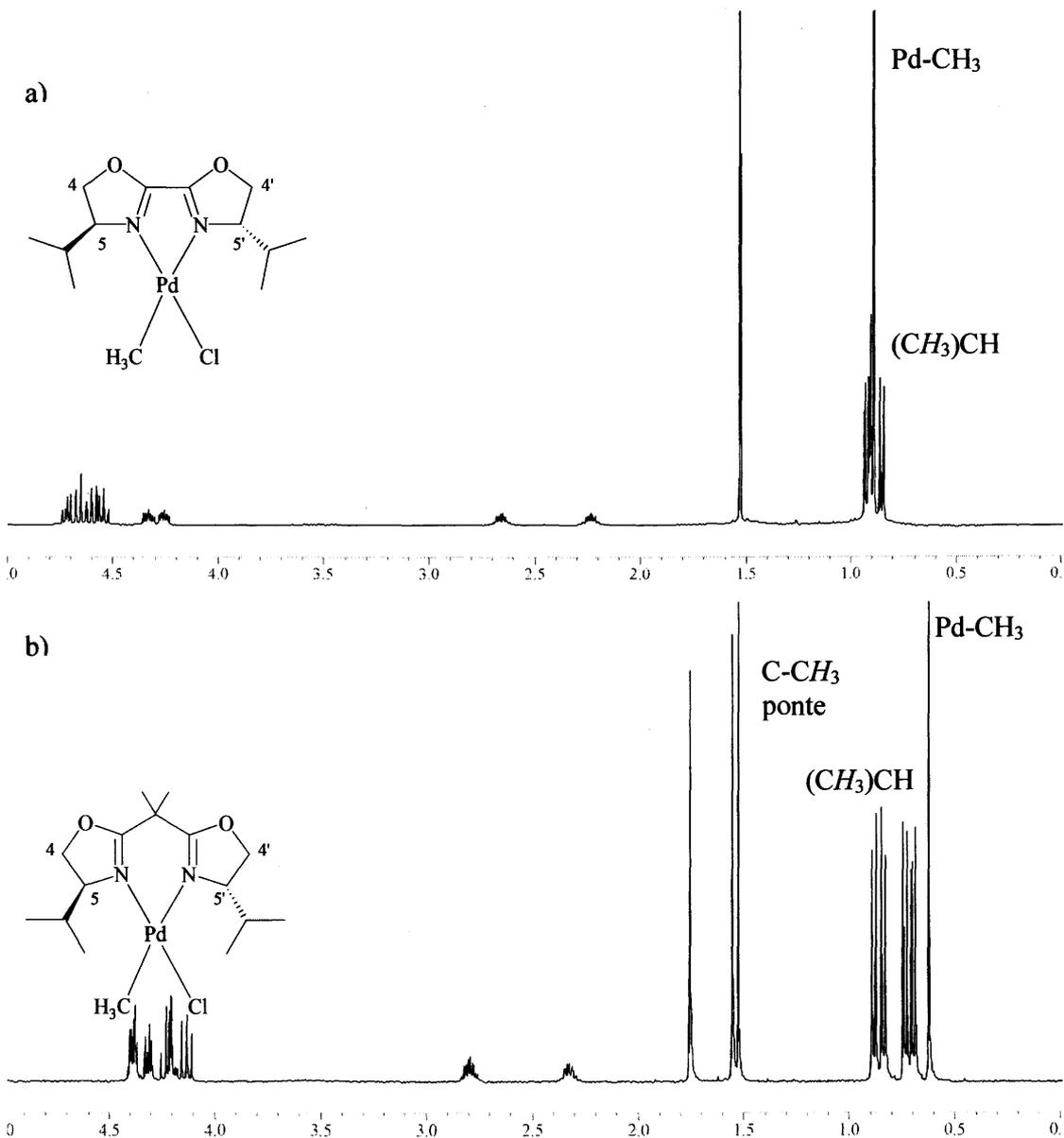


Figura 6.3 Spettri ^1H -NMR in CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente, dei cloro-derivati neutri: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-iPr-BIOX})]$ **b14**; b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-iPr-BIS-OX})]$ **b15**.

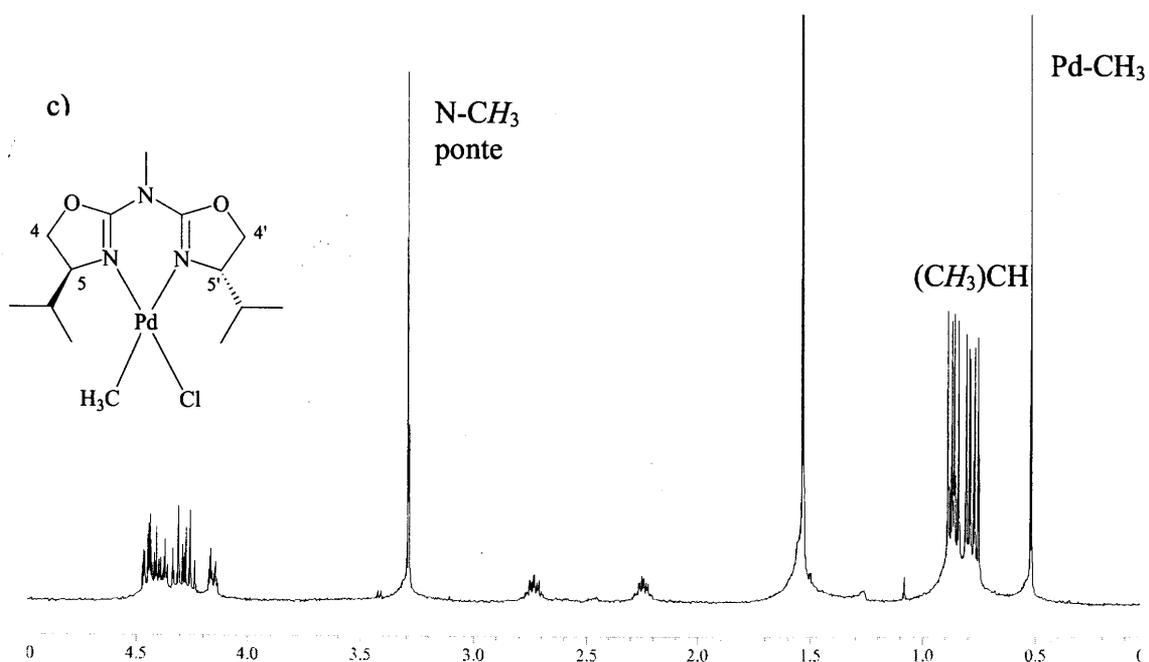


Figura 6.4 Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente, del cloro-derivato neutro: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{S},\text{S}-i\text{Pr-AZABOX})]$ **b16**.

Il composto **b16** è stato sintetizzato per la prima volta in questo lavoro e le attribuzioni sono state possibili per confronto con gli spettri degli altri due complessi e con lo spettro del legante libero (Figura 6.4).

I segnali dei protoni degli anelli eterociclici per **b15** e **b16** cadono nell'intervallo di frequenze compreso tra 4.50 e 4.10 ppm, mentre per quanto riguarda lo spettro di **b14** si trovano nello stesso intervallo solo i segnali relativi ai protoni $\text{H}^{4,4'}$ (più precisamente tra 4.36 e 4.24 ppm) i segnali relativi agli $\text{H}^{5,5'}$ sono a campi più bassi, tra 4.75 e 4.52 ppm. Pertanto il confronto tra gli spettri dei tre complessi mostra come i segnali dei protoni degli anelli diidroossazolinici $\text{H}^{4,4'}$, $\text{H}^{5,5'}$, arrivino a sovrapporsi nel caso dei complessi **b15** e **b16** rispetto a quanto osservato per **b14**, dove la separazione è netta e permette una chiara assegnazione. Per quanto riguarda i protoni del ponte che unisce gli anelli diidroossazolinici, nel complesso con il legante AZA-BOX il segnale relativo al metile legato all'azoto cade a 3.30 ppm, nel complesso con il legante BIS-OX i due metili risuonano a 1.74 e 1.54 ppm, rispettivamente. I due settupletti relativi ai protoni CH dei sostituenti *iso*-propilici variano di poco da un legante all'altro, tra i due quello a campi più bassi sembra essere il maggiormente influenzato dalla natura del legante: nel complesso **b15** è centrato a 2.78 ppm, passa a 2.70 ppm nel complesso **b16** e cade a 2.66 ppm per il complesso **b14**. Questo multipletto è assegnato al protone CH del gruppo *iso*-propilico in *cis* al legame Pd-Cl. E' noto dalla letteratura [5] che lo ione cloruro descherma

significativamente i protoni dei gruppi in *cis* ad esso. E' ragionevole che il segnale di questo protone sia quello che risente di più della natura del legante, in quanto appartiene all'anello idrossazolinico in *trans* al Pd-CH₃ che delle due metà del legante è quella più influenzata dalla coordinazione al palladio.

Il segnale che più risente della diversità dei leganti è il singoletto relativo al metile legato al palladio (Figura 6.5).

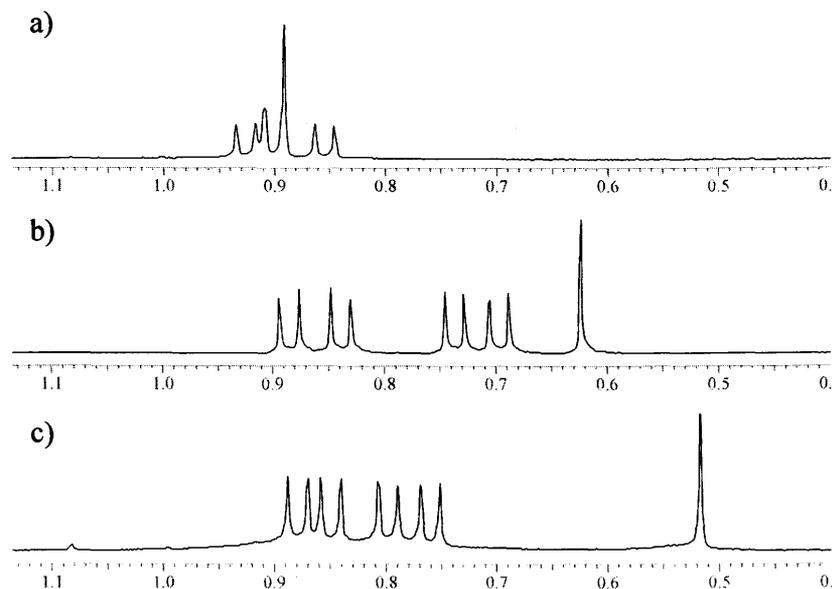


Figura 6.5 Spettri ¹H-NMR in CD₂Cl₂, a temperatura ambiente, dei cloro-derivati neutri, zona dei gruppi metilici: a) [Pd(CH₃)(Cl)((*S,S*)-*i*Pr-BIOX)] **b14**; b) [Pd(CH₃)(Cl)((*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX)] **b15**; c) [Pd(CH₃)(Cl)(*S,S*-*i*Pr-AZABOX)] **b16**.

Dall'analisi degli spettri si vede come questo segnale risuoni a frequenze via via minori passando dal complesso **b14**, al **b15** e al **b16** spostandosi quindi verso una direzione di maggiore schermo dei relativi protoni. Questo spostamento è in accordo con la variazione della distanza di legame Pd-CH₃ che aumenta nello stesso senso. Questo andamento suggerisce che, all'aumentare della basicità di Lewis del legante, vi sia una minore σ -donazione dal gruppo metilico al palladio con conseguente indebolimento del legame Pd-CH₃.

Sintesi e caratterizzazione dei complessi [Pd(CH₃)(NCCH₃)(N^{}-N^{*})] [PF₆], **c14P**, **c15P**, **c16P**.*

I precursori neutri **b14**, **b15** e **b16**, sono dealogenati con AgPF₆ in presenza di acetonitrile a dare i complessi monocationici **c14P**, **c15P**, **c16P**, utilizzati come precursori catalitici.

I tre composti di coordinazione sono stati caratterizzati attraverso la spettroscopia ^1H NMR in CD_2Cl_2 . Come visto nel Capitolo 5, lo spettro del composto **c14P**, presenta due set di segnali indicativi della presenza in soluzione di due isomeri uno mononucleare e l'altro dinucleare con due molecole di legante bidentato a ponte tra i due centri metallici ed una molecola di acetonitrile coordinata ad ogni atomo di palladio. Lo spettro del complesso **c15P** è stato caratterizzato sulla base di quanto riportato in letteratura per la specie monocationica avente come anione il BArF [2]. Lo spettro del complesso **c16P**, sintetizzato per la prima volta, è qui discusso in dettaglio e confrontato con gli altri. L'assegnazione dei segnali ai relativi protoni è stata possibile per confronto con lo spettro del precursore neutro, **b16** e degli altri due complessi cationici, in particolare con quello di **c15P**. Gli spettri dei due complessi con il legante con un atomo a ponte sono molto simili, in particolare lo sono i segnali dei protoni degli anelli diidrossazolinici e dei gruppi *iso*-propilici. Il numero dei segnali, il loro aspetto e la loro integrazione sono in perfetto accordo con la stechiometria proposta, e, a differenza del complesso **c14P**, non ci sono segnali relativi a specie dinucleari (Figura 6.6).

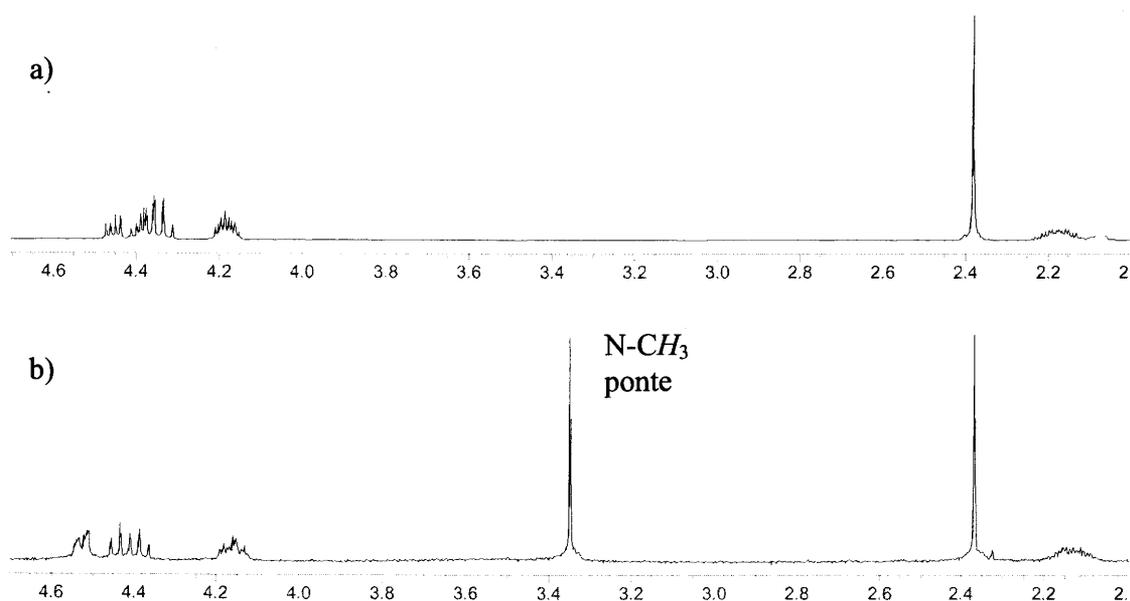


Figura 6.6 Spettri ^1H -NMR in CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente, dei complessi cationici, zona dei protoni osazolinici e acetonitrile: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIS-OX})][\text{PF}_6]$ **c15P**; b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(S,S\text{-}i\text{Pr-AZABOX})][\text{PF}_6]$ **c16P**.

Per entrambe le specie **c15P** e **c16P** i segnali relativi ai protoni $\text{H}^{5,5'}$ cadono a campi più alti rispetto a quelli dei protoni $\text{H}^{4,4'}$ (4.55-4.30 ppm vs 4.22 e 4.12 ppm). Nel complesso con la AZABOX il metile legato all'azoto a ponte risuona a 3.30 ppm, invariato rispetto al

corrispondente complesso neutro. I due singoletti relativi ai metili legati al ponte carbonio che collega i due eterocicli cadono rispettivamente a 1.89 e 1.50 ppm (1.74 e 1.54 ppm nel complesso neutro).

Il singoletto del metile dell'acetonitrile coordinato al palladio non presenta significative variazioni nei tre complessi, nel complesso **c14P** vi sono i segnali relativi alle due specie che cadono rispettivamente a 2.33 e 2.39 ppm, nel complesso **c15P** il singoletto risuona a 2.37 ppm e infine nel derivato con il legante AZABOX il segnale cade a 2.36 ppm.

Per quanto riguarda i segnali relativi ai gruppi *isopropilici*, i due settupletti relativi al CH risuonano alla stessa frequenza e questo accade in entrambi i complessi **c15P** e **c16P**, ovvero nell'intervallo 2.25-2.05 ppm (Figura 6.6), i doppietti relativi ai CH₃ dei due gruppi *iso-propilici* cadono tutti nell'intervallo 0.95-0.75 ppm in entrambe le specie (Figura 6.7), nel caso del complesso **c14P**, come visto, tali intervalli sono più allargati a causa della compresenza delle due specie (Figura 5.4).

Anche nei complessi cationici il segnale che risente maggiormente del diverso intorno chimico del metallo è il singoletto del metile legato al palladio. Questo segnale nel complesso **c14P** cade a 1.10 ppm, nel caso del complesso **c15P** risulta più schermato e cade a 0.79 ppm, un ulteriore spostamento a frequenze più basse si ha nel complesso **c16P**, 0.70 ppm. Questo andamento è in perfetto accordo con quanto riportato per i corrispondenti derivati neutri.

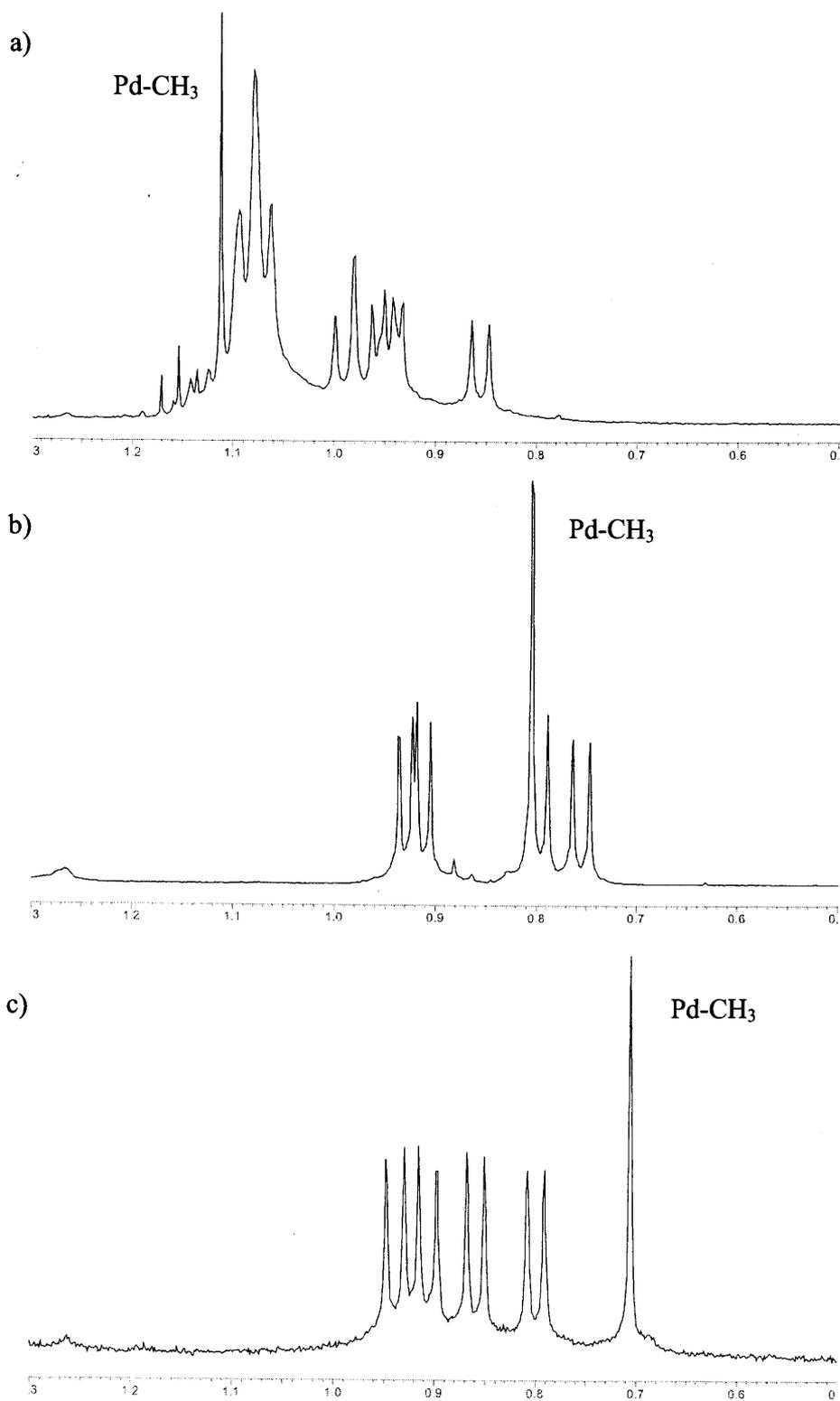


Figura 6.7 Spettri $^1\text{H-NMR}$ in CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente, dei complessi cationici, zona dei gruppi metilici: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-iPr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c14P**; b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-iPr-BIS-OX})][\text{PF}_6]$ **c15P**; c) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(S,S)\text{-iPr-AZABOX})][\text{PF}_6]$ **c16P**.

6.2.2 Reazione di copolimerizzazione CO/stirene.

I tre composti di coordinazione **c14P**, **c15P** e **c16P** sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene. Le condizioni di reazione utilizzate sono le stesse riportate nei Capitoli 4 e 5. Le reazioni sono state condotte in un reattore di vetro a tre colli termostato, collegato ad un pallone in lattice contenente il monossido di carbonio. Come mezzo di reazione è stato utilizzato sia il diclorometano che il trifluoroetano, i risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 6.2.

Tabella 6.2 Copolimerizzazione CO/stirene.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}^+-\text{N}^*)][\text{PF}_6]$.

Legante N^+-N^*	Solvente	resa [mg]	produttività [g CP/ g Pd]	M_w (M_w/M_n)	% II	$[\alpha]_D^{25}$ [dm ⁻¹ g ⁻¹ cm ³]
BIOX	CH ₂ Cl ₂	Tracce (Pdm) ^a	n.d. ^b	n.d.	>99%	n.d.
	TFE	1 013	750	3 000 (1.3)	75%	-263°
BIS-OX	CH ₂ Cl ₂	Tracce (Pdm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	TFE	120	88	n.d.	>99%	-290°
AZABOX	CH ₂ Cl ₂	5	3.7	n.d.	>99%	n.d.
	TFE	285	210	22 000 (1.2)	>99%	-363°

Condizioni di reazione: $n \text{ Pd} = 1.275 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$; $n \text{ BQ} = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $p \text{ CO} = 1 \text{ atm}$;

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{stirene } V = 10 \text{ mL}$; $\text{solvente TFE} = 20 \text{ mL}$; $t = 24\text{h}$; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$.

^{a)} Pdm = Palladio metallico.

^{b)} n.d. = non determinato.

In analogia con quanto riportato nel Capitolo 5 ed in letteratura [1, 2, 3], quando la reazione è condotta in cloruro di metilene si ottengono solo tracce di polichetone nero a causa dell'elevato contenuto di Pd metallico derivante dalla decomposizione del catalizzatore, instabile in tale ambiente di reazione. Quando viene utilizzato l'alcool fluorurato come mezzo di reazione si ottiene invece una produttività più alta dovuta alla maggiore stabilità del catalizzatore che non si decompone visibilmente nelle condizioni di reazione. Confrontando le produttività dei tre catalizzatori in TFE si vede come il valore massimo sia stato ottenuto con il legante BIOX, l'uso della BIS-OX comporta una

significativa perdita di produttività, che passa da 750 a 88 g CP/g Pd, come già dimostrato dalla dottoressa Carfagna conducendo la reazione sia in assenza di solvente [1] che in DCM. I risultati ottenuti con il complesso **c16P** contenente il legante AZABOX, utilizzato per la prima volta in questa reazione, mostrano una produttività intermedia, pari a 210 g CP/g Pd. Inoltre i valori dei pesi molecolari ottenuti con questo complesso sono di quasi un ordine di grandezza superiore rispetto a quelli ottenuti con il complesso **c14P** (22000 contro 3000).

L'analisi dei polichetoni sintetizzati con i tre diversi complessi attraverso la spettroscopia ^{13}C NMR mostra come i polichetoni sintetizzati in CH_2Cl_2 siano completamente isotattici, in accordo con i dati di letteratura e con quanto riportato nel Capitolo 5.

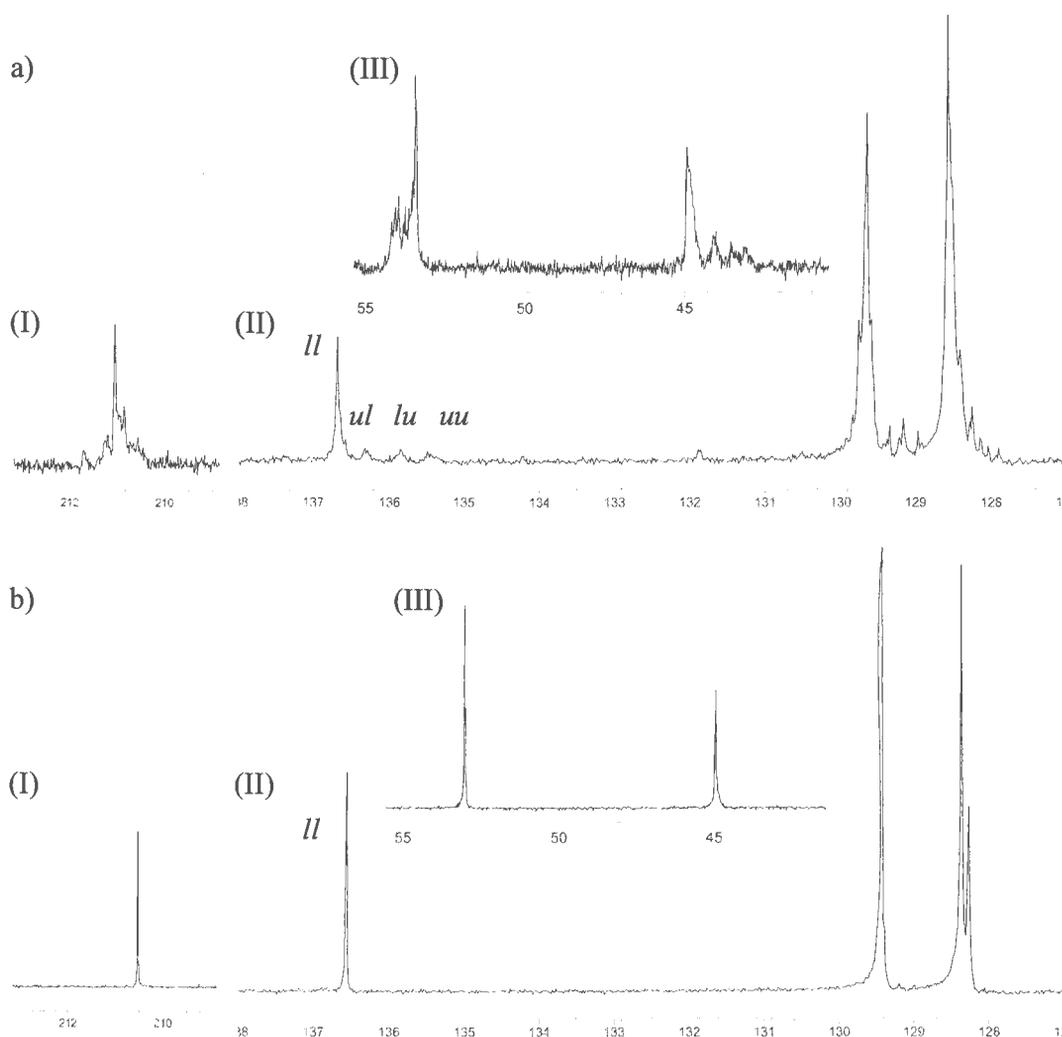


Figura 6.8 Spettri ^{13}C NMR dei polichetoni sintetizzati in TFE con i precursori $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}^*-\text{N}^*)][\text{PF}_6]$, zona del carbonile (I), dei carboni aromatici (II) e dei carboni alifatici (III): a) $\text{N}^*-\text{N}^* = 14$; b) $\text{N}^*-\text{N}^* = 16$.

I polichetoni sintetizzati in TFE con i complessi **c15P** e **c16P** danno uno spettro ^{13}C NMR corrispondente ad una struttura completamente isotattica (Figura 6.8b). Nella zona del carbonio *ipso* è visibile chiaramente il solo segnale relativo alla triade *ll*, anche i segnali relativi agli altri atomi di carboni sono estremamente affilati, a differenza di quelli presenti nello spettro dei polichetoni sintetizzati sempre in TFE ma con il precursore **c14P** (Figura 6.8a). Pertanto in questo caso, rispetto a quanto trovato con la BIOX, l'uso dell'alcool fluorurato come solvente non comporta una perdita del controllo della stereochimica dell'inserzione dell'olefina, durante la crescita della catena polimerica.

Visti i risultati incoraggianti in termini di produttività, stereochimica e peso molecolare ottenuti utilizzando il catalizzatore con il legante AZABOX si è proceduto ad uno studio dell'ottimizzazione del sistema catalitico. Per prima cosa è stato valutato l'effetto del rapporto $[\text{BQ}]/[\text{Pd}]$ per verificare se il sistema rimanesse stabile sulle 24 h anche a concentrazioni più basse di ossidante (Figura 6.9).

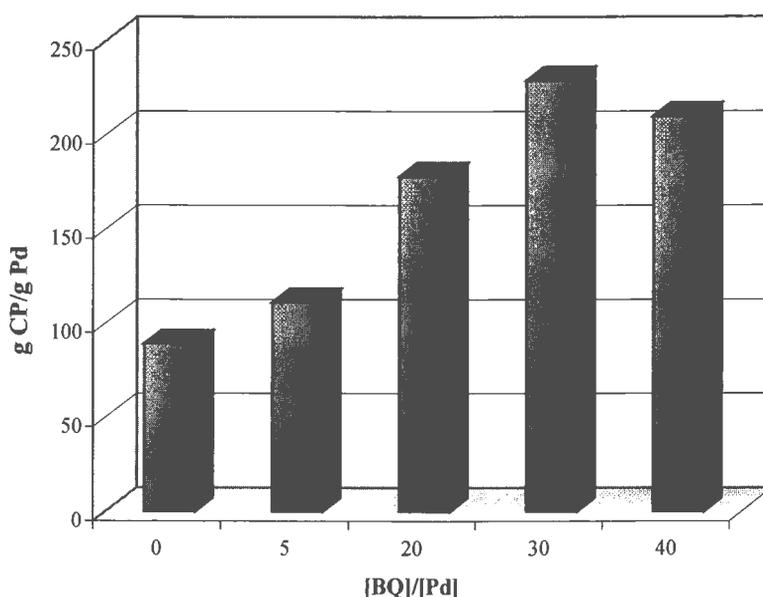


Figura 6.9 Copolimerizzazione CO/stirene, effetto del rapporto $[\text{BQ}]/[\text{Pd}]$ sulla produttività del sistema catalitico. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(S,S\text{-}i\text{Pr-AZABOX})][\text{PF}_6]$ **c16P**.

Condizioni di reazione: vedi Tabella 6.2.

Quando si lavora in assenza di benzochinone il sistema non è stabile e si decompone rapidamente; dopo 24 h si ottiene comunque una quantità di copolimero ponderabile grazie all'effetto stabilizzante del solvente. L'introduzione del cocatalizzatore consente di aumentare la stabilità della specie attiva e la sua produttività aumenta in modo

praticamente lineare con l'aumento della concentrazione del benzochinone (Figura 6.9). Il valore di produttività massimo, lavorando a 30°C, si ottiene con un rapporto [BQ]/[Pd] pari a 30', un ulteriore incremento di concentrazione provoca invece una diminuzione della resa. E' stato anche effettuato uno studio sulla temperatura a cui effettuare la reazione, a diverse concentrazioni di benzochinone (Figura 6.10; Tabella 6.5). Nelle condizioni di reazione a cui sono state condotte le copolimerizzazioni le variazioni sia del rapporto [BQ]/[Pd] che della temperatura influenzano significativamente la produttività del sistema, mentre l'effetto è più modesto sui valori di peso molecolare dei polichetoni sintetizzati, inoltre i due parametri sembrano essere correlati tra di loro (Figura 6.10; Tabella 6.5). In generale, l'incremento di temperatura da 30 a 45°C comporta un aumento della produttività del sistema ad ogni rapporto [BQ]/[Pd] utilizzato. Alla temperatura di 30°C il massimo valore di produttività, a cui corrisponde anche il più alto valore di Mw, si ottiene al rapporto [BQ]/[Pd] = 30; mentre lavorando a 45°C il massimo di produttività, ma non di Mw si ha al rapporto [BQ]/[Pd] = 40. Ulteriori incrementi di temperatura portano ad una diminuzione della stabilità delle specie attive e, a 56°C, si ottiene un polimero grigio con una produttività di 74 g CP/g Pd lavorando con 30 equivalenti di BQ rispetto al palladio (Tabella 6.3). L'incremento di temperatura da 30 a 45°C comporta un leggero aumento della lunghezza delle catene polimeriche quando si lavora a [BQ]/[Pd] = 20 o 30; mentre lavorando con un rapporto pari a 40 si ha una diminuzione dei valori di Mw. E' da notare che l'incremento di temperatura comporta in tutti i casi un aumento significativo della polidispersità. Una possibile razionalizzazione dell'effetto della temperatura sul peso molecolare dei polichetoni può essere fatto considerando che la lunghezza delle catene polimeriche dipende dal rapporto tra la velocità di propagazione e la velocità di terminazione della reazione di polimerizzazione. E' noto dalla letteratura che un aumento di temperatura da 60 a 80°C comporta una diminuzione del peso molecolare delle catene polimeriche a causa di un significativo aumento della velocità di terminazione rispetto a quella di propagazione [7]. Il caso più semplice si ha lavorando a [BQ]/[Pd] = 40, dove l'aumento di temperatura comporta un aumento di produttività associato ad una diminuzione di peso molecolare, indicando quindi che l'aumento di resa è dovuto ad un aumento delle catene polimeriche e non ad un incremento della loro lunghezza. Pertanto in queste condizioni si riflette in un prevalente aumento della velocità di terminazione. Quando, invece, si opera a rapporti [BQ]/[Pd] inferiori a 40, passando da 30°C a 40°C si ha sia un aumento della produttività che del peso molecolare, suggerendo quindi che in questo

caso l'incremento di temperatura comporta sia un aumento della velocità di propagazione che di quella di terminazione.

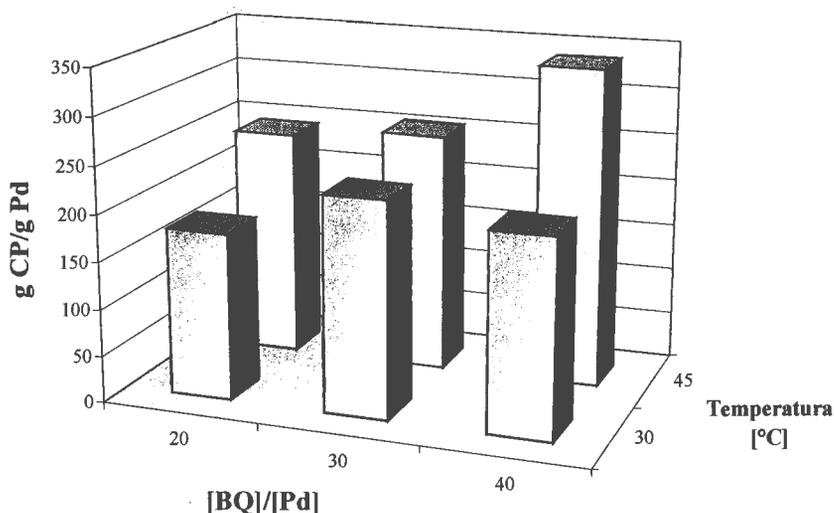


Figura 6.10 Copolimerizzazione CO/stirene, effetto del rapporto [BQ]/[Pd] e della temperatura sulla produttività del sistema catalitico. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(S,S\text{-}i\text{Pr-AZABOX})][\text{PF}_6]$ **c16P**.

Condizioni di reazione: vedi Tabella 6.2.

Tabella 6.3 Copolimerizzazione CO/stirene, effetto del rapporto [BQ]/[Pd] e della temperatura sulla produttività del sistema catalitico, precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(S,S\text{-}i\text{Pr-AZABOX})][\text{PF}_6]$ **c16P**.

[BQ]/[Pd]	T (°C)	resa (g)	produttività g CP/g Pd	Mw (Mw/Mn)
20	30	0.240 ^{b)}	180	24 000 (1.2)
20	45	0.330 ^{b)}	244	30 000 (1.7)
30	30	0.310 ^{b)}	228	27 000 (1.4)
30	45	0.340 ^{b)}	250	28 000 (1.6)
40	30	0.210 ^{b)}	150	22 000 (1.2)
40	45	0.458 ^{b)}	338	18 000 (1.9)

Condizioni di reazione: vedi Tabella 6.2.

^{b)} = bianco

^{g)} = grigio

E' stato anche investigato l'effetto della pressione di CO sul sistema catalitico conducendo la reazione di copolimerizzazione in autoclave a diverse pressioni. La reazione è stata condotta alla temperatura di 50°C e con un rapporto [BQ]/[Pd] pari a 20, condizioni che permettono la perfetta omogeneità della soluzione visti i rapporti olefina/solvente 30/20 che si usano in questo caso.

Da questo studio è emerso come la produttività decresca all'aumentare della pressione di monossido di carbonio (Figura 6.11). Per quanto riguarda l'aspetto dei polimeri sintetizzati essi sono sempre bianchi, mentre sulle pareti del reattore è presente uno strato di palladio metallico che deriva dalla decomposizione del catalizzatore, la quantità di metallo formatasi diminuisce all'aumentare della pressione e a 40 atm non vi è più nessuna traccia di decomposizione. Il CO, pertanto, consente di incrementare la stabilità del sistema catalitico, ma ha anche un effetto inibitore, ad alte pressioni la specie prevalente dovrebbe essere il Pd-acil-carbonile, che è il "resting state" della reazione.

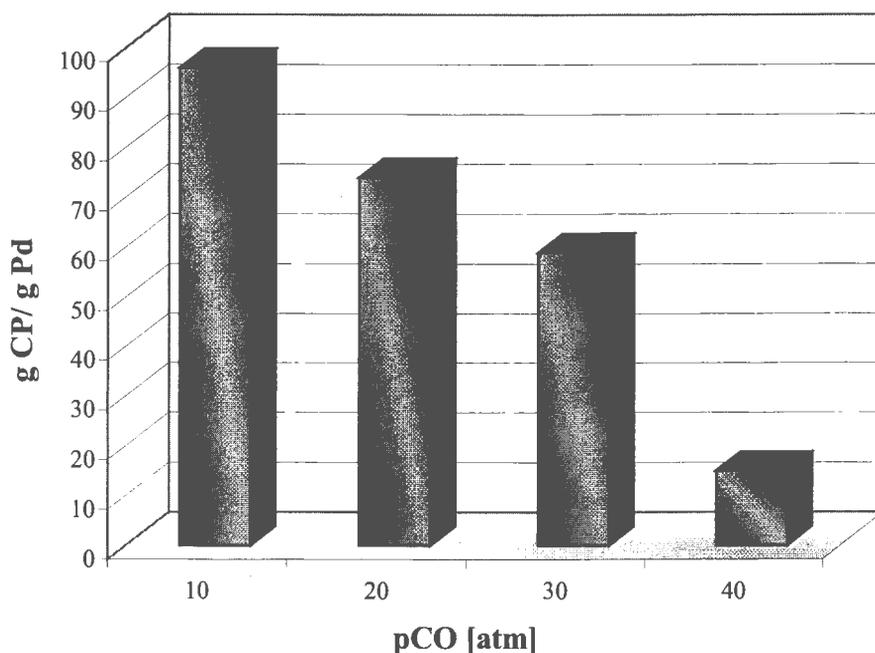


Figura 6.11 Copolimerizzazione CO/stirene, effetto della pressione di CO sulla produttività del sistema catalitico. Precursore catalitico: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(S,S)\text{-}i\text{Pr-AZABOX}][\text{PF}_6]$ **c16P**.

Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 1.275 \cdot 10^{-5}$ mol, $t = 24$ h, $T = 50^\circ\text{C}$, stirene: $V = 30$ mL, TFE: $V = 20$ mL; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 20$.

Per quanto riguarda i pesi molecolari dei polichetoni sintetizzati in autoclave si vede come il ruolo stabilizzante della pressione consenta di ottenere polichetoni a peso molecolare più alto a discapito della temperatura operativa, 50°C. Quando si opera a sole 10 atm di CO si ottiene un valore di Mw pari a 11 000 ($M_w/M_n = 2.1$), mentre a 30 atm di CO si ottiene un valore di Mw pari a 36 000 ($M_w/M_n = 1.4$), tra i più alti riportati in letteratura per i copolimeri di tipo isotattico [8].

6.2.3 Reazione di copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene.

Il precursore catalitico con il legante (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX è stato testato per la prima volta anche nella reazione di copolimerizzazione del CO con il *p*-Me-stirene. Operando nelle stesse condizioni riportate in Tabella 6.2 è stato possibile sintetizzare, con una produttività di 273 g CP/g Pd, un polichetone di massa molecolare pari a 17 000 ($M_w/M_n = 1.7$). Anche in questo caso il *p*-Me-stirene mostra una reattività maggiore rispetto allo stirene (210 g CP/g Pd) attribuita al doppio legame maggiormente attivato dall'effetto elettronico del sostituente metilico [9]. I pesi molecolari sono invece inferiori a causa della maggior velocità di terminazione per questa olefina, già osservata in precedenza [8].

Lo studio dello spettro ^{13}C NMR del polichetone ha permesso di verificare anche in questo caso una microstruttura perfettamente isotattica (Figura 6.12).

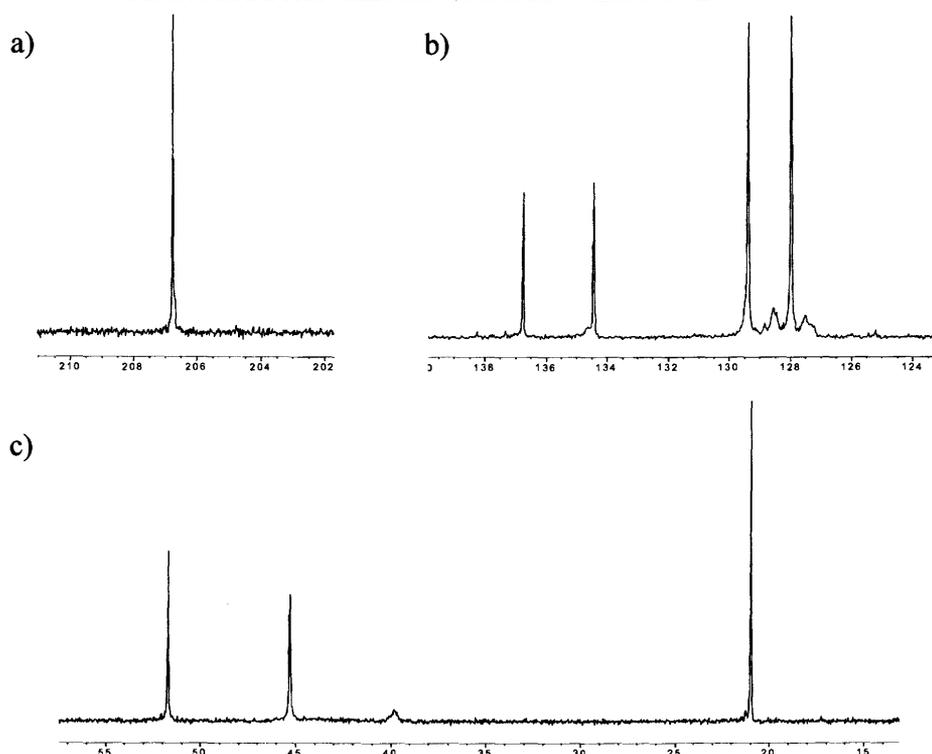


Figura 6.12 Copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene: spettro ^{13}C NMR in CDCl_3 del copolimero: a) zona del carbonile; b) dei carboni aromatici; c) dei carboni alifatici.

6.3 Conclusioni.

In questo capitolo sono stati studiati tre diversi leganti enantiomericamente puri, a simmetria C_2 , caratterizzati da una struttura contenente due anelli diidrossazolinici sostituiti in posizione 4 da gruppi *iso*-propilici, e differenziati tra loro dalla diversa connessione tra questi anelli. La presenza o meno di un atomo a ponte tra gli anelli e la natura di questo atomo, carbonio o azoto, conferisce delle diverse proprietà al legante nella coordinazione al palladio che sono state qui per la prima volta confrontate in dettaglio sia allo stato solido che in soluzione. Tale diversità si riflette anche in un diverso comportamento catalitico, in parte già studiato [1, 2, 3], nella copolimerizzazione CO/ α -olefine aromatiche, per quanto riguarda i leganti (*S,S*)-*i*Pr-BIOX e (*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX. Qui per la prima volta sono stati saggiati nelle stesse condizioni sperimentali questi due leganti ed è inoltre stato impiegato per la prima volta in questa reazione il chelante (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX. Sfruttando la capacità del trifluoroetanolo di stabilizzare il sistema catalitico, è stato possibile evidenziare chiaramente le differenze, in termini di prestazioni catalitiche, dei diversi complessi (produttività, controllo del peso molecolare e controllo della stereochimica dell'inserzione). L'analisi dei dati ha permesso di confermare come il complesso con la BIOX presenti una produttività nettamente superiore a quello con la BIS-OX. Molto probabilmente tale effetto è imputabile alla maggior stabilità del complesso grazie al vantaggio entropico derivante dalla formazione di un palladaciclo a 5 termini anziché a 6 [1b, 10]. Analogamente la AZABOX che forma un ciclo a 6 termini presenta una attività catalitica inferiore alla BIOX, ma superiore alla BIS-OX. Quest'ultimo dato potrebbe essere correlato al fatto che l'atomo di azoto a ponte rispetto all'atomo di carbonio porta all'ottenimento di un legame di coordinazione Pd-N più stabile, come indicato dalle distanze di legame, e questa maggior stabilità a livello del precursore potrebbe riflettersi in una maggiore stabilità del catalizzatore e quindi in una sua maggiore produttività [6, 9]

Il comportamento catalitico diverso dei precursori fa sì che anche i pesi molecolari dei polichetoni sintetizzati con il catalizzatore avente il legante AZABOX siano di un ordine di grandezza superiori a quelli ottenuti con la BIOX.

L'uso della AZABOX permette inoltre, in TFE, un controllo della stereochimica dell'inserzione dell'olefina più efficace rispetto alla BIOX [3], portando all'ottenimento di un copolimero completamente isotattico.

6.4 Parte sperimentale.

Il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ è stato ricevuto dalla Engelhard Italia come donazione ed è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni. Il legante azotato (*S,S*)-*i*Pr-BIOX, **14**, è stato sintetizzato in accordo con la procedura pubblicata [11]. I leganti (*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX, **15** [12] e (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX, **16** [4] sono stati sintetizzati dal gruppo del Professor Reiser dell'Università di Regensburg seguendo la procedura sintetica di letteratura. Il 2,2,2-trifluoroetano, lo stirene ed il *p*-Me-stirene (Aldrich) e i solventi di grado analitico (Carlo Erba) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni per usi sintetici, spettroscopici e catalitici. Il diclorometano, usato nella sintesi dei complessi ed in catalisi, è stato purificato attraverso distillazione su CaCl_2 e conservato in atmosfera di argon. Il CO (grado di purezza CP, 99,9%) è stato fornito dalla SIAD.

Gli spettri ^1H e ^{13}C NMR sono stati registrati rispettivamente a 400 MHz e a 100 MHz con uno strumento JEOL EX 400; la risonanza è stata riferita al picco del solvente contro TMS (^1H : CDCl_3 7.26 ppm, CD_2Cl_2 5.33 ppm; ^{13}C : CDCl_3 77.0 ppm).

La misura dell'attività ottica dei polichetoni è stata eseguita con un polarimetro Perkin-Elmer 261 munito di una cella da 10 cm, su soluzioni di polimero con concentrazione nota circa 0.1 g/100 mL in CHCl_3 (preventivamente sciolti in 0.1 mL di 1,1,1,3,3,3-esafluoro-*iso*-propanolo, e portati a volume in 10 mL di CHCl_3), utilizzando come lunghezza d'onda la riga D dello spettro del Na, ($\lambda = 581 \text{ nm}$) a temperatura ambiente.

6.4.1 Sintesi dei complessi

Sintesi dei precursori neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N}^+-\text{N}^*)]$ (**b14**, **b15**, **b16**)

Tutte le procedure di sintesi sono state eseguite utilizzando la tecnica Schlenk standard, lavorando in atmosfera inerte di Argon, a temperatura ambiente seguendo le procedure riportate in letteratura [3, 5] (Capitolo 4).

La sintesi e la caratterizzazione del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((\text{S,S})\text{-iPr-BIOX})]$ **b14** sono già state riportate nel Capitolo 5.

La sintesi del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((\text{S,S})\text{-iPr-BIS-OX})]$ **b15**, è analoga a **b14** fino alla sintesi del precursore $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$, per quanto riguarda l'ultimo stadio di reazione è stata seguita sia la procedura riportata precedentemente in letteratura [2] sia la procedura classica utilizzata con gli altri complessi neutri [5]. Nella sintesi riportata da Brookhart [2] 0.33 mmol di legante sono disciolte in atmosfera di argon in 5 mL di toluene. A questa soluzione sono aggiunte 0.29 mmol di precursore $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$, sciolte in 5 mL di

toluene caldo. Dopo 2 ore di reazione la soluzione è filtrata a dare un solido verde che è lavato con n-esano per 3 volte.

Il complesso è stato sintetizzato anche seguendo la procedura standard riportata per **b14**, che prevede l'uso di DCM come solvente e di etere dietilico come cosolvente. Le due procedure di sintesi portano allo stesso prodotto, un solido bianco leggermente giallo, con rese comparabili (resa media 80%). E' stato possibile ottenere i cristalli del complesso **b15** da una sua soluzione in CH_2Cl_2 , per lento mescolamento con n-esano stratificato sopra la soluzione, in frigorifero.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 4.42\text{-}4.07$ (m, 6 H, $\text{H}^{4,4'}$, $\text{H}^{5,5'}$), 2.78 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.31 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (s, 3 H, gem. $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (s, 3 H, gem. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 0.88-0.80 (dd, 6 H, $J = 18.5, 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74-0.66 (dd, 6 H, $J = 15.9, 7.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.61 (s, 3 H, PdCH_3).

Analisi elementari teoriche (%) per $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$: C, 45.40; H, 6.91; N, 6.62; sperimentali: C, 45.9; H, 6.17; N, 6.32.

Nel caso del legante (*S,S*)-*i*Pr-AZABOX, il complesso neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((\text{S,S})\text{-iPr-AZABOX})]$ **b16** è stato sintetizzato per la prima volta, secondo la procedura vista in precedenza per **b14**, ma con una differenza dovuta al fatto che il prodotto finale risulta solubile in etere di etilico, e pertanto si usa n-esano per precipitarlo. Il prodotto è un solido giallo molto chiaro; resa media 88%.

I cristalli di **b16** sono stati ottenuti direttamente nel tubo NMR, dalla soluzione di CD_2Cl_2 , per aggiunta di n-esano e lento rimescolamento in frigorifero.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 4.45\text{-}4.12$ (m, 6 H, CH_2CH), 3.3 (s, 3 H, NCH_3), 2.7 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.2 (m, 1 H, gem. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.89-0.82 (dd, 6 H, $J = 11.8, 7.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.8-0.73 (dd, 6 H, $J = 15.2, 6.8$ Hz, gem. $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.5 (s, 3 H, PdCH_3).

Analisi elementari teoriche (%) per $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Pd}$: C, 40.99; H, 6.39; N, 10.24; sperimentali: C, 39.9; H, 6.96; N, 9.45.

Sintesi dei complessi cationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N}^+\text{-N}^+)][\text{PF}_6]$ (**c14P**, **c15P**, **c16P**).

Il precursore neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N}^+\text{-N}^+)]$ (0.152 g 0.40 mmol) è sciolto in CH_2Cl_2 sotto argon. Alla soluzione ottenuta viene aggiunta una soluzione di AgPF_6 in CH_3CN , provocando la precipitazione immediata di AgCl . Dopo 30' la soluzione viene filtrata su Celite[®] per rimuovere il sale di argento. La soluzione è poi concentrata ed è aggiunto il cosolvente opportuno per precipitare il complesso cationico: nel caso di **c14P** si aggiunge

etere dietilico, nel caso di **c15P** e **c16P** si utilizza n-esano. Si ottengono dei solidi gialli con rese rispettivamente: **c14P** = 70%; **c15P** = 81%; **c16P** = 82%.

Caratterizzazione:

[Pd(CH₃)(CH₃CN)((*S,S*)-*i*Pr-BIOX)][PF₆] **c14P**

Vedi Capitolo 5.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)((*S,S*)-*i*Pr-BIS-OX)][PF₆] **c15P**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 4.47-4.14 (m, 6 H, CH₂CH), 2.37 (s, 3 H, CH₃CN), 2.16 (m, 2 H, CH(CH₃)₂), 1.89 (s, 3 H, gem. C(CH₃)₂), 1.50 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 0.92-0.89 (dd, 6 H, *J* = 7.1, 5.4 Hz, CH(CH₃)₂), 0.79 (s, 3 H, PdCH₃), 0.79-0.72 (dd, 3 H, *J* = 10, 6.8 Hz gem. CH(CH₃)₂).

Analisi elementari teoriche (%) per C₁₈H₃₂N₃O₂PdPF₆: C, 37.67; H, 5.62; N, 7.32; sperimentali: C, 38.0; H, 6.96; N, 7.15.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)((*S,S*)-*i*Pr-AZABOX)][PF₆] **c16P**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.55-4.1 (m, 6 H, CH₂CH) 3.3 (s, 3 H, NCH₃), 2.36 (s, 3 H, CH₃CN), 2.11 (m, 2 H, CH(CH₃)₂), 0.95-0.87 (dd, 6 H, *J* = 13, 7.2 Hz, CH(CH₃)₂), 0.85 (d, 3 H, *J* = 6.8 Hz, gem. CH(CH₃)₂), 0.79 (d, 3 H, *J* = 6.8 Hz, gem. CH(CH₃)₂), 0.7 (s, 3 H, PdCH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₁₆H₂₉N₄O₂PdPF₆: C, 34.27; H, 5.21; N, 9.99; sperimentali: C, 33.3; H, 4.24; N, 9.42.

6.4.2 Determinazione delle strutture cristalline ai raggi X.

Le strutture dei complessi neutri allo stato solido sono state risolte attraverso le misure di diffrazione dei raggi X sui cristalli singoli, effettuate dal Professor Zangrando del Gruppo di Strutturistica del Dipartimento di Scienze Chimiche. Le raccolte dei dati sono state effettuate a temperatura ambiente, su un sistema Nonius DIP-1030H, con una radiazione Mo-Kα; λ = 0.71073 Å, 30 frames per ogni esperimento, con un tempo di esposizione di 15-20 minuti, un angolo di rotazione di circa 6° rispetto a φ, e con il rivelatore alla distanza dal cristallo di 80-90 mm.

6.4.3 Copolimerizzazione CO/stirene e CO/*p*-Me-stirene.

Le reazioni di copolimerizzazione CO/olefina aromatica, a pressione di 1 atm, sono state condotte in un reattore a tre colli di vetro con camicia collegata ad un bagno termostatico ad acqua. Nel caso delle reazioni condotte a temperatura di 40°C e 56°C su uno dei tre colli è stato montato un refrigerante a bolle. All'interno del reattore a fondo piatto l'agitazione è assicurata da un'ancoretta magnetica; l'atmosfera di CO è mantenuta grazie ad un pallone in lattice da 2 L collegato alla parte superiore del refrigerante. Dopo aver introdotto il precursore catalitico, il benzochinone (quando richiesto), il solvente (20 mL), l'olefina (10 mL), l'aria all'interno del reattore è sostituita con il CO gorgogliando quest'ultimo nella soluzione termostata per 10', attraverso una cannula di vetro. Al termine del gorgogliamento il reattore è sigillato e collegato al pallone in lattice riempito con 2 L di CO. Dopo che è trascorso il tempo di reazione indicato, il CO è allontanato dal sistema e la soluzione contenuta nel reattore, insieme al polimero già precipitato, sono versati in 100 mL di metanolo per bloccare la reazione e completare la precipitazione del polimero. La sospensione è agitata per 30' prima di essere evaporata in depressione. Il gel giallo ottenuto è trattato con metanolo fino ad ottenere un solido vetroso bianco-giallo trasparente che è filtrato in depressione, lavato con MeOH ed asciugato sotto vuoto.

Le reazioni di polimerizzazione eseguite ad alta pressione (10, 20, 30 e 40 atm) sono state effettuate in un reattore ad alta pressione in acciaio AISI, con un liner di teflon interno della capacità di 100 mL, equipaggiato con un mantello riscaldante ad olio termostato con termocoppia interna al reattore ed agitazione magnetica. All'interno del reattore sono introdotti il catalizzatore, il benzochinone, l'olefina (20 mL) e il tutto è sciolto nel solvente (30 mL). Il reattore viene chiuso e l'aria all'interno viene allontanata facendo fluire CO per 10', dopodiché si carica l'autoclave alla pressione desiderata di CO e il reattore viene chiuso. Il sistema è termostato a 30°C e la reazione è lasciata sotto agitazione magnetica per 24 h. Al termine di tale tempo il monossido di carbonio residuo è allontanato e la miscela di reazione è versata in MeOH, si agita per 30', poi si filtra in depressione lavando con MeOH. Il polimero è asciugato a pressione ridotta fino peso costante.

Ricristallizzazione del copolimero CO/olefina aromatica.

I polichetoni CO/stirene sono stati ricristallizzati secondo la seguente procedura. 50 mg di polimero sono sciolti in 300 ml di CHCl₃, la soluzione ottenuta è filtrata su Celite[®] eliminando così l'eventuale palladio metallico; si lava con lo stesso solvente, si concentra

fino ad incipiente precipitazione e si riprecipita il polimero per aggiunta di etanolo, si filtra in depressione e si asciuga sotto vuoto. Resa di ricristallizzazione media 40%.

6.4.4 Misure dei pesi molecolari dei polimeri.

I valori di peso molecolare dei polichetoni CO/stirene (M_w) e delle polidispersità (M_w/M_n) sono stati misurati dal gruppo della dottoressa Carla Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di permeazione su gel, utilizzando come standard polistirene. Le analisi sono state eseguite tramite HPLC utilizzando uno strumento Knauer HPLC (pompe K-501, detector UV K-2501) con un gel PL con diametro dei pori di 5 μm , con una colonna di 10^4 Å. Come eluente è stato utilizzato CHCl_3 con una velocità di flusso di 0.6 mL min^{-1} . I campioni sono stati preparati sciogliendo 2 mg del polichetone in 120 μL di 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (HFIP) ed aggiungendo CHCl_3 fino ad un volume di 10 mL.

6.5 Bibliografia.

- [1] a) S. Bartolini, C. Carfagna, A. Musco, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 9; b) B. Binotti, C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, L. Mosca, C. Pettinari, *Organometallics* **2003**, *22*, 1115.
- [2] a) M. Brookhart, M. I. Wagner, A. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641; b) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7219.
- [3] A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, L. Mosca, R. Seraglia, G. Consiglio, B. Milani, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 6014.
- [4] a) M. Glos, O. Reiser, *Organic Let.* **2000**, *2* (14), 2045; b) H. Werner, R. Vicha, A. Gissibl, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (26), 10166.
- [5] a) R. E. Rülke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769; b) J. H. Goren, J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, *16*, 68; c) B. Milani, A. Marson, E. Zangrando, G. Mestroni, J. M. Ernesting, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 188.
- [6] J. M. Fraile, J. L. Garcia, C. I. Herrerias, J. A. Mayoral, O. Reiser, A. Socuellamos, H. Werner, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 2997.

- [7] B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, *16*, 5064.
- [8] M. T. Reetz, G. Haderlein, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 996.
- [9] a) B. Milani, A. Scarel, G. Mestroni, S. Gladiali, R. Taras, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2002**, *21*, 1323; b) A. Scarel, B. Milani, E. Zangrando, M. Stener, S. Furlan, G. Fronzoni, G. Mestroni, S. Gladiali, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2004**, *23*, 5593.
- [10] E. K. Cope-Eatough, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Polyhedron* **2003**, *11*, 1447.
- [11] S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A.-M. Faucher, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375.
- [12] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339.



7 Complessi di palladio con bi-ossazoline enantiomericamente pure e *meso* per la sintesi stereocontrollata di polichetoni.

A. Scarel, E. Zangrado, C. Carfagna, G. Consiglio, B. Milani, **in preparazione**.

7.1 Introduzione.

Come riportato nel Capitolo 1, nel caso della polimerizzazione del propilene promossa da catalizzatori metallocenici è possibile individuare delle relazioni ben precise tra la simmetria del legante e la tatticità del polimero prodotto [1]. Nonostante sia stata sviluppata tutta una serie di catalizzatori di palladio con chelanti azotati per la sintesi di polichetoni stereoregolari, i fattori che determinano la discriminazione della faccia prochirale dell'olefina durante la copolimerizzazione non sono stati ancora del tutto compresi [2, 3].

E' già stato riportato nei capitoli precedenti come leganti a simmetria C_{2v} portino all'ottenimento di polichetoni sindiotattici [4], mentre leganti enantiomericamente puri a simmetria C_2 consentano di ottenere polichetoni completamente [5] o prevalentemente isotattici [6]. Inoltre l'aggiunta nell'ambiente di reazione di un equivalente dello stesso legante libero, enantiomericamente puro, ma di configurazione opposta a quello presente inizialmente nel catalizzatore, consente la sintesi di un polichetone sindiotattico [7]. Se il legante aggiunto ha invece la stessa configurazione di quello coordinato al metallo, il polichetone sintetizzato è sempre isotattico [7]. E' interessante notare come l'uso del racemo dei chelanti a simmetria C_2 nella sintesi del catalizzatore porti, poi in catalisi, alla sintesi di un polichetone isotattico, non otticamente attivo, a causa della formazione, in ugual misura, di catene polimeriche con centri asimmetrici di configurazione opposta [7].

Utilizzando, invece, catalizzatori con leganti a simmetria C_s e struttura bi-ossazolinica, analoghi a quelli impiegati nella sintesi dei polichetoni isotattici, ma nella forma *meso*, si ottengono polichetoni con microstruttura isotattica o sindiotattica, in relazione alle condizioni di reazione [8]. In particolare, utilizzando in CH_2Cl_2 un precursore catalitico monochelato dicationico, $[Pd(meso-N^*-N^*)(H_2O)_2][OTf]_2$, è stato ottenuto un polichetone a struttura prevalentemente isotattica, analogo a quello ottenuto con il diastereoisomero *S,S* dello stesso legante [8a]. L'aggiunta al sistema di reazione di un equivalente di legante libero porta alla sintesi di un polichetone sindiotattico quando il chelante è la specie *meso*, mentre quando il chelante è la specie chinale, il polichetone sintetizzato è atattico [8a]. Inoltre, nello stesso lavoro, è stato riportato come il catalizzatore contenete il legante *meso*

consenta la sintesi di un polichetone sindiotattico quando si utilizza come solvente una miscela di CH_2Cl_2 e CH_3OH in rapporto 9/1 [8a]. Ulteriori studi effettuati sullo stesso sistema hanno mostrato anche un effetto della natura dell'anione e del precursore catalitico sulla tatticità dei polichetoni sintetizzati [8b]. Utilizzando complessi dicationici, $[\text{Pd}(\text{meso-N}^*\text{-N}^*)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{X}]_2$, in miscele $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 9/1 la natura dell'anione X influenza la tatticità del polichetone. Precisamente quando il precursore ha come anione il triflato si ottiene un polimero isotattico, mentre il precursore che ha come anione il PF_6^- o il BF_4^- porta ad un polichetone prevalentemente sindiotattico [8b]. Inoltre, se si utilizza come catalizzatore un complesso monocationico, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{meso-N}^*\text{-N}^*)][\text{X}]$ avente sempre lo stesso legante *meso*, nella stessa miscela di solventi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 9/1, si ottiene sempre il polichetone sindiotattico indipendentemente dalla natura dell'anione.

Le differenze di tatticità dei polimeri sintetizzati in relazione agli anioni, al solvente e ai leganti labili del precursore possono venire tentativamente spiegate in termini di interazioni catione/anione [8].

In questo Capitolo è stato approfondito lo studio degli effetti dei leganti *meso* nelle reazioni di copolimerizzazione CO/stirene. In particolare, grazie all'elevata stabilità delle specie catalitiche in 2,2,2-trifluoroetano lo è possibile evidenziare meglio l'effetto degli anioni e della simmetria dei leganti, sia sulla produttività del sistema che sulla stereochimica e sul peso molecolare dei polichetoni sintetizzati. In particolare, è stato studiato il legante (*R,S*)-*i*Pr-BIOX, **17**, ovvero il diastereoisomero *meso* del legante già studiato nei Capitoli 5 e 6 (isomero (*S,S*)).

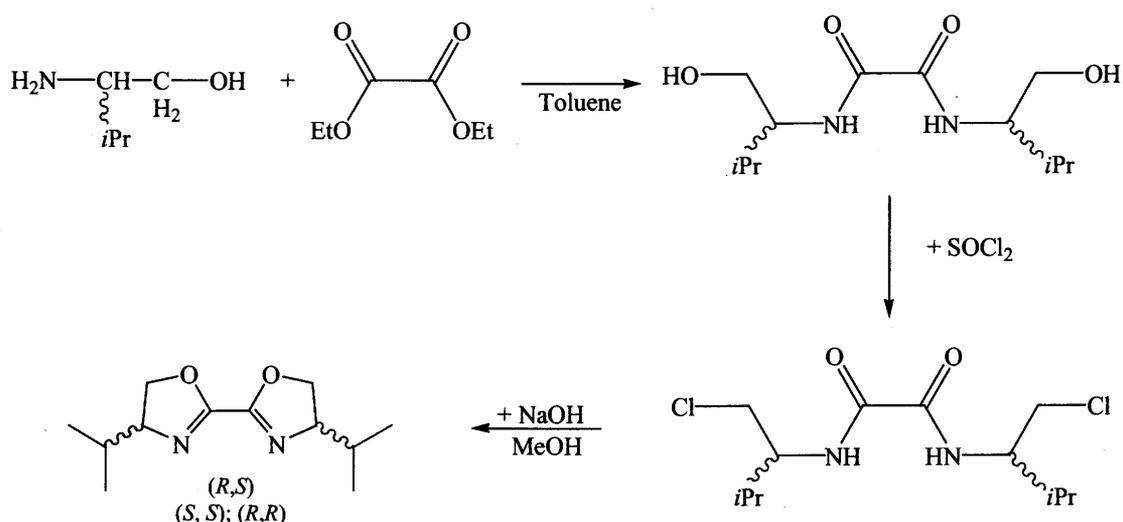
E' stato anche approfondito lo studio degli effetti dell'aggiunta dei corrispondenti leganti liberi al sistema catalitico.

7.2 Risultati e discussione

7.2.1 Sintesi e caratterizzazione del legante (4*R*,4'*S*)-2,2'-bis(4-*iso*-propil)-4,5-diidroossazolo ((*R,S*)-*i*Pr-BIOX), **17**.

Il legante *i*Pr-BIOX nella forma *meso* non è mai stato riportato in letteratura; in questo lavoro è stato sintetizzato per la prima volta, caratterizzato e ne è stata studiata la chimica di coordinazione al palladio. In generale, dei leganti a struttura bi-ossazolinica è sempre stato utilizzato il diastereoisomero otticamente attivo [5, 9, 10], al meglio delle nostre conoscenze solo due lavori riportano l'uso di specie *meso* [8] e proprio nel campo della copolimerizzazione CO/stirene. In questi casi era stata utilizzata la bi-ossazolina sostituita in posizione 4, 4' da gruppi benzilici.

Il legante ($4R,4'S$)-2,2'-bis(4-*iso*-propil)-4,5-diidroossazolo ((R,S) -*iPr*-BIOX), **17**, è stato sintetizzato con una procedura più semplice rispetto a quella riportata in letteratura per l'analogo legante con i sostituenti benzilici, utilizzando reagenti più economici e più stabili. Viene infatti seguita una procedura a tre stadi, analoga a quella utilizzata per la sintesi del legante nella forma enantiomericamente pura (Schema 7.1) [9, 10], ma che parte dalla miscela racemo dell'amminoalcol anziché dall'enantiomero puro.



Schema 7.1 Sintesi del legante ((R,S) -*iPr*-BIOX), **17**.

Il terzo ed ultimo stadio della sintesi porta all'ottenimento di un solido bianco che è una miscela del racemo più il legante nella forma *meso*. La separazione del diastereoisomero *meso* dagli altri due diastereoisomeri R,R e S,S avviene tramite cromatografia su colonna, stadio previsto anche nella procedura di sintesi in più stadi di letteratura [8].

Il legante è stato caratterizzato tramite spettroscopia ^1H NMR, il numero di segnali e la loro integrazione sono in perfetto accordo con la stechiometria proposta. Lo spettro inoltre risulta molto simile a quello del diastereoisomero S,S ; le uniche differenze si riscontrano nei segnali relativi ai protoni degli anelli diidroossazolinici (Figura 7.2).

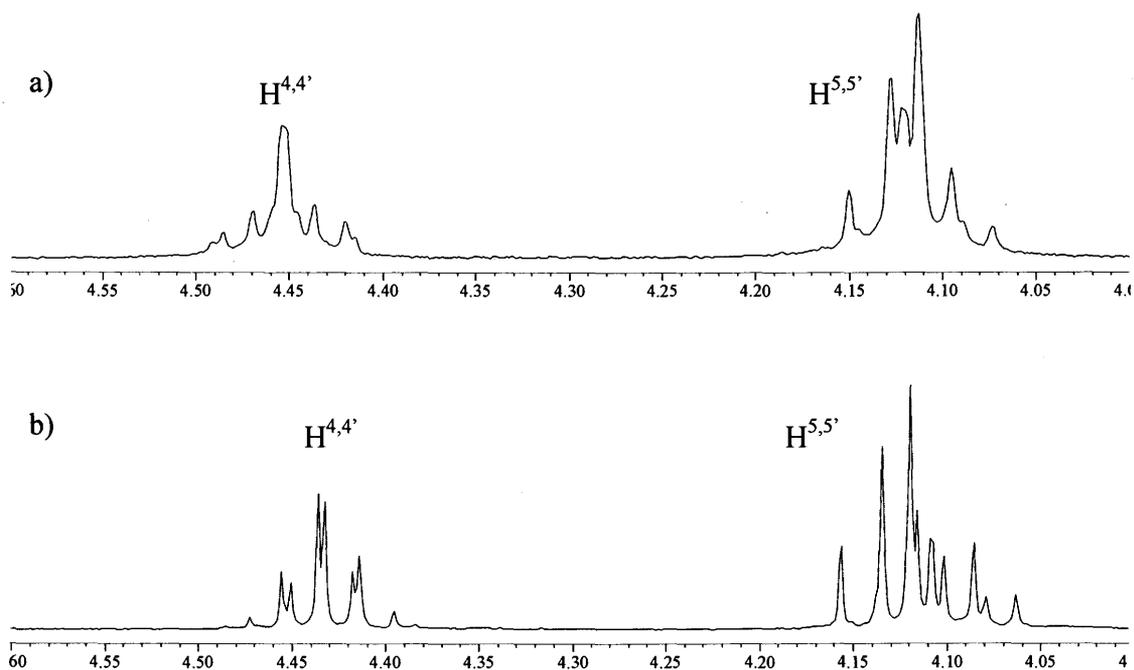


Figura 7.2 Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , a temperatura ambiente dei leganti bidentati azotati; zona dei protoni degli anelli eterociclici: a) (R,S) -*iPr*-BIOX **17**; b) (S,S) -*iPr*-BIOX **14**.

Nel legante chirale **14** i segnali relativi ad $\text{H}^{4,4'}$ hanno l'aspetto di un doppio tripletto centrato a 4.43 ppm, rispetto al segnale dello stesso protone nella forma *meso* **17** che ha un aspetto più allargato ed è centrato a 4.45 ppm. Anche i segnali di $\text{H}^{5,5'}$ sono diversi nei due diastereoisomeri: in **17** i segnali sono più larghi e spostati a campi leggermente più bassi (Figura 7.2). I segnali dei protoni dei gruppi *iso*-propilici sono invece uguali nei due leganti.

7.2.2 Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)((R,S)\text{-iPr-BIOX})][\text{X}]$ **c17P**, **c17T**.

La via di sintesi dei complessi monochelati, monocationici,, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(R,S)\text{-iPr-BIOX}][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$ **c17P**, OTf ($\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) **c17T**) è la stessa utilizzata per il diastereoisomero chirale del medesimo legante, **14** (Capitolo 5) [6, 11], che porta all'ottenimento del precursore neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(R,S)\text{-iPr-BIOX}]$ **b17**, che costituisce il substrato comune utilizzato nella sintesi dei prodotti finali.

*Sintesi e caratterizzazione del precursore neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(R,S)\text{-iPr-BIOX}]$ **b17**.*

Il complesso neutro **b17** viene sintetizzato aggiungendo il legante (R,S) -*iPr*-BIOX **17** ad una soluzione di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$ in CH_2Cl_2 , seguendo la stessa procedura vista nella

sintesi di **b14**. Il complesso neutro, monochelato, ottenuto $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}]$ **b17**, è un solido giallo pallido del tutto simile a **b14**.

Da una soluzione del complesso in CH_2Cl_2 per lento mescolamento in frigo con una soluzione di esano è stato possibile ottenere dei cristalli utilizzabili per la risoluzione della struttura attraverso la diffrazione dei raggi X (Figura 7.3).

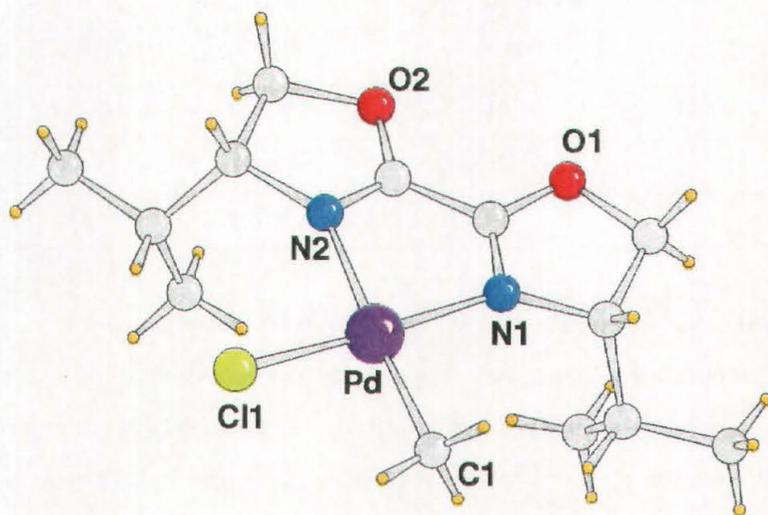


Figura 7.3 Struttura del complesso neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}]$ **b17**.

Dalla struttura ai raggi X, il complesso risulta mononucleare, nonostante i cristalli siano stati ottenuti nelle stesse condizioni che, nel caso del legante chinale, avevano portato all'ottenimento dei cristalli della specie dinucleare **b''14**. Nel complesso neutro **b17** il metallo presenta una geometria planare quadrata leggermente distorta con il legante in posizione *cis* costretta; il frammento organometallico e l'atomo di cloro occupano gli altri due siti di coordinazione. Nella Tabella 7.1 sono riportati i valori delle distanze e degli angoli di legame più significativi, per confronto sono riportati anche gli analoghi valori della specie **b14** che è il corrispondente derivato mononucleare con la forma (*S,S*) del chelante.

Nel confronto tra le distanze di coordinazione (ma anche degli angoli di legame) bisogna tener conto che l'affinamento dei dati della specie **b17** è stato fatto considerando per il gruppo metilico un parziale (30%) contributo di un atomo di cloro, molto probabilmente nel cristallo sono infatti copresenti sia la specie **b17** che una specie di-cloro **b'17** in cui il gruppo metilico è stato sostituito da uno ione cloruro, come già osservato in precedenza (Capitolo 4). Nella specie **b17** le distanze di legame Pd-N(1) e Pd-N(2): 2.100(4) e 2.177(5) Å, rispettivamente, sono tra di loro meno diverse rispetto a quanto osservato in **b14**, molto probabilmente a causa di questo contributo del secondo cloruro.

Tabella 5.1 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per le strutture **b17** e **b14**.

legame	lunghezza [Å]		angolo	ampiezza [°]	
	b17	b14		b17	b14
Pd-C(1)	2.119(4)	2.017(4)	C(1)-Pd-N(1)	97.73(18)	93.8(2)
Pd-N(1)	2.100(4)	2.059(4)	C(1)-Pd-N(2)	175.51(17)	171.6(2)
Pd-N(2)	2.177(5)	2.189(3)	N(1)-Pd-N(2)	77.91(18)	77.88(15)
Pd-Cl(1)	2.257(2)	2.3021(15)	C(1)-Pd-Cl(1)	84.64(15)	91.50(16)
			N(1)-Pd-Cl(1)	177.38(14)	174.67(11)
			N(2)-Pd-Cl(1)	99.74(15)	96.79(11)

Allo stesso modo il legame Pd-CH₃ è sensibilmente più lungo in **b17** rispetto a **b14**.

Anche gli angoli che comprendono il legame Pd-CH₃ risentono probabilmente dell'effetto del contributo del cloruro visto che sono diversi da quelli della specie **b14**. L'angolo dei legami di coordinazione al chelante N(1)-Pd-N(2) è invece molto simile in **b17** e in **b14**: 77.91(18)° vs 77.88(15)°. I due piani contenenti gli anelli idrossazolinici sono praticamente coplanari, analogamente a quanto osservato nel complesso con il chelante chirale (Figura 7.4).

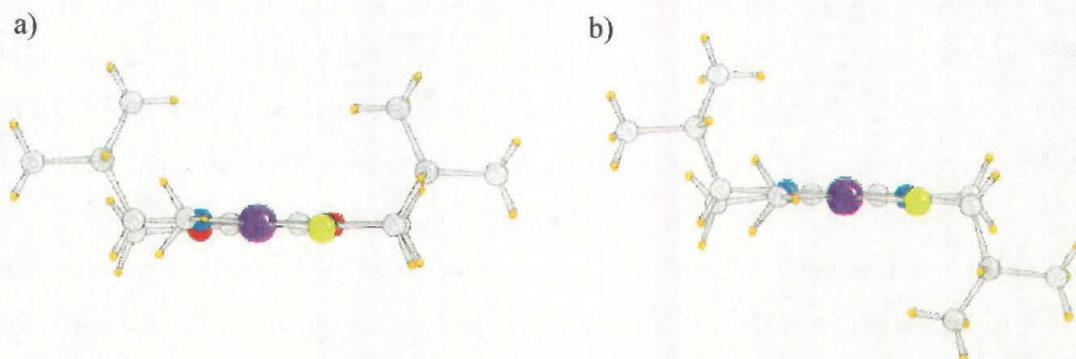


Figura 7.4 Vista lungo il piano di coordinazione dei complessi neutri [Pd(CH₃)(Cl)(*i*Pr-BIOX)],: a) (*R,S*)-*i*Pr-BIOX) **b17**; b) (*S,S*)-*i*Pr-BIOX) **b14**.

Come atteso, il confronto tra le due strutture evidenzia come nella specie con il legante *meso* i due gruppi *iso*-propilici si dispongano dallo stesso lato del piano di coordinazione, mentre nella specie con il legante otticamente attivo i due gruppi si trovino da parti opposte. In questo modo le zone di spazio sopra e sotto il piano di coordinazione risultano ingombrate in modo significativamente diverso e questo potrebbe riflettersi sulla attività

catalitica delle corrispondenti specie attive. Dalla Figura 7.4 si nota come, nel complesso **b14**, gli atomi di ossigeno (in rosso) siano completamente eclissati dagli atomi di azoto (in blu) e dal cloro, mentre nella struttura di **b17** (Figura 7.4) gli atomi di ossigeno sono visibili a causa di una leggera minor distorsione del legante.

Il complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}]$ è stato caratterizzato in soluzione attraverso la spettroscopia $^1\text{H NMR}$. Il confronto con lo spettro del complesso **b14**, registrato anch'esso in cloroformio, mostra un aspetto dei segnali molo simile, che conferma la natura mononucleare del complesso con il legante *meso* anche in soluzione, non sono infatti presenti i segnali tipici della specie dinucleare (Capitolo 4).

I segnali dei protoni degli eterocicli nei due complessi sono molto simili e hanno gli stessi valori di chemical shift. I segnali dei gruppi *iso*-propilici sono invece leggermente diversi: i CH nel complesso **b17** danno due multipletti centrati a 2.25 e 2.52 ppm (Figura 7.5a), i corrispondente CH *iso*-propilici del complesso **b14** danno due multipletti centrati a 2.26 e 2.74 ppm (Figura 7.5b). I gruppi metilici dei sostituenti *iso*-propilici dei due complessi presentano un set di segnali diverso: in particolare nel complesso con il legante *meso* i segnali sono più netti, ed assumo la forma di due doppi doppietti (uno dei quali presenta i segnali centrali sovrapposti a dare uno pseudotripletto) centrati rispettivamente a 0.93 e a 0.85 ppm. Nel complesso con il legante chirale invece tali segnali sono più allargati e confusi, formano un multipletto compreso tra 1.04 e 0.85 ppm. Infine il singoletto relativo al Pd-CH₃ non risente della diversa configurazione degli stereocentri del chelante, infatti risuona a 1.01 ppm nel caso di **b17**, e a 1.02 ppm nel caso di **b14**.

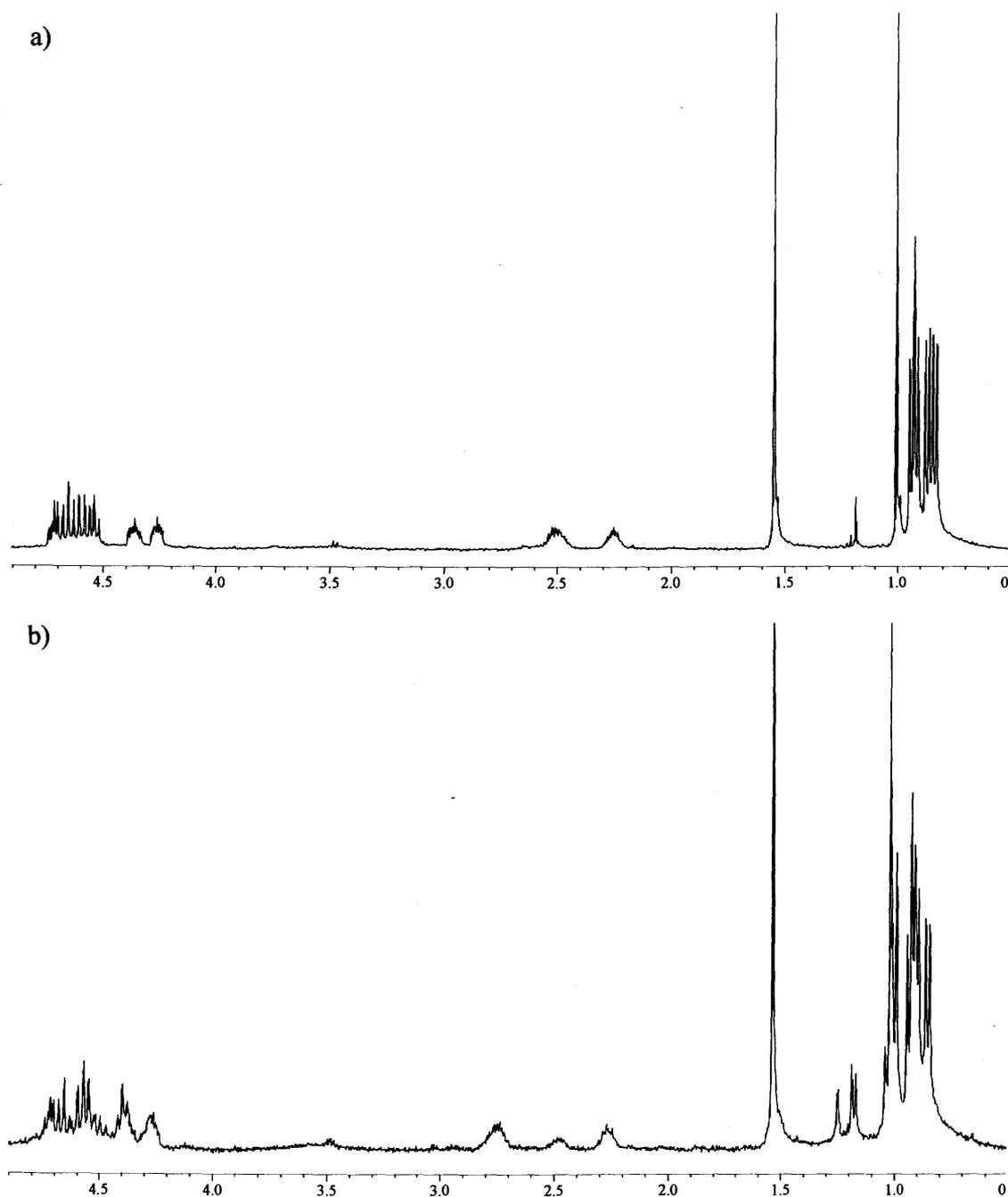


Figura 7.4 Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , a temperatura ambiente, del cloro-derivato neutro: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})]$ **b17**; b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})]$ **b14**.

*Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{NCCH}_3)((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][X]$ **c17P**, **c17T**.*

Il precursore neutro **b17** è stato trasformato nelle specie monochelate, monocationiche, **c17T-P** per trattamento con il sale d'argento del relativo anione non coordinante: OTf (**T**) e PF_6^- (**P**), in presenza di acetonitrile.

La caratterizzazione in soluzione è stata effettuata attraverso la spettroscopia ^1H NMR. Gli spettri dei complessi **c17T**, **c17P** sono diversi in relazione alla natura dell'anione (Figura 7.5).

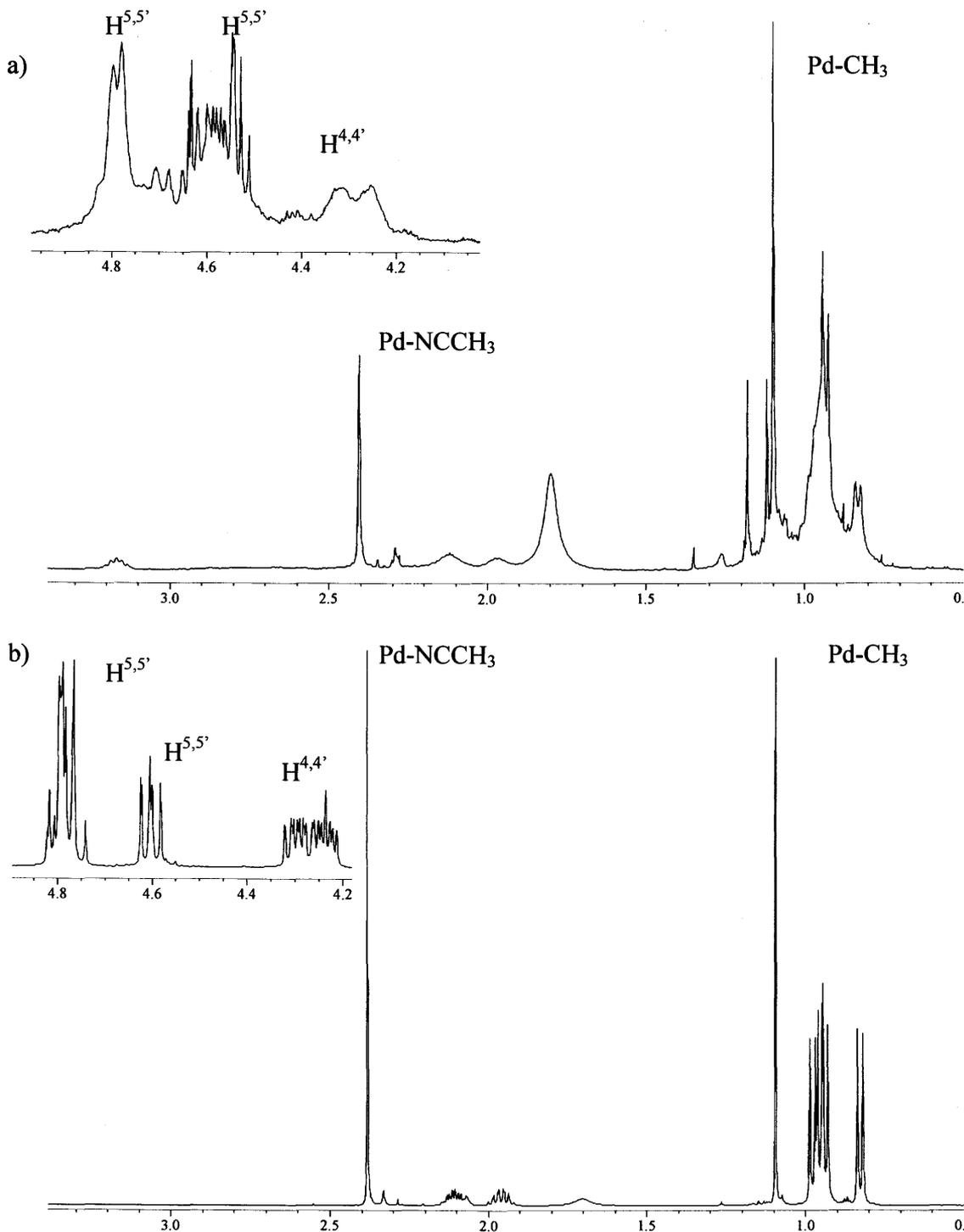


Figura 7.5 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 dei complessi: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{OTf}]$ **c17T**, b) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c17P**.

Nello spettro del composto di coordinazione $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(R,S)\text{-iPr-BIOX}][\text{PF}_6]$, **c17P** (Figura 7.5b), il numero di segnali e la loro integrazione sono in perfetto accordo con la stechiometria proposta per il complesso mononucleare. In base al confronto con gli spettri dei complessi cationici con il legante chirale e del complesso neutro con il legante *meso* è stato possibile effettuare l'assegnazione segnale protone. Il multipletto tra 4.82 e 4.74 ppm è stato assegnato a tre dei quattro protoni $\text{H}^{5,5'}$ degli anelli bi-ossazolinici, il quarto dà il doppio doppietto a 4.60 ppm. I due multipletti localizzati nell'intervallo tra 4.32 e 4.21 ppm sono assegnati ai due protoni $\text{H}^{4,4'}$. Il singoletto del gruppo metilico dell'acetonitrile coordinato al palladio cade a 2.38 ppm. I due multipletti centrati a 2.10 ppm e 1.96 ppm sono dovuti alla risonanza dei protoni CH dei gruppi *iso*-propilici. Il metile legato al palladio dà un singoletto a 1.09 ppm. I 12 protoni dei metili degli *iPr* formano due gruppi di segnali: un multipletto tra 0.99 e 0.92 ppm che integra per 10 protoni, e un doppietto a 0.83 ppm corrispondente a 2 protoni.

Nello spettro relativo al composto $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(R,S)\text{-iPr-BIOX}][\text{OTf}]$, **c17T**, i segnali appaiono più allargati, meno definiti, tra cui si individuano i segnali analoghi a quelli dello spettro di **c17P** e altri appartenenti ad una specie diversa. Il confronto con gli spettri dei complessi cationici con il legante **14** permette di dire che oltre alla specie aspettata mononucleare **c17T**, vi sia molto probabilmente l'isomero dinucleare $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{X})((R,S)\text{-iPr-BIOX})_2][\text{OTf}]_y$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}$ e $y = 2$; $\text{X} = \text{OTf}$ e $y = 0$) con due molecole di chelante a ponte tra i due centri metallici e un metile ed una molecola di anione o di acetonitrile (X) ad occupare gli altri due siti di coordinazione di ogni palladio (Figura 7.5) ed eventualmente l'anione non coordinato a neutralizzare la carica. I segnali dei protoni degli anelli bi-ossazolinici danno un insieme di multipletti allargati nella zona compresa tra 4.8 e 4.2 ppm. Per confronto con gli spettri del composto neutro, di **c17P** e dei complessi cationici con il legante $(S,S)\text{-iPr-BIOX}$, è possibile assegnare i due picchi allargati a 4.31 e 4.25 ppm ai protoni $\text{H}^{4,4'}$ della specie mononucleare. Il multipletto a 3.17 ppm è molto probabilmente dovuto al protone CH di uno dei due gruppi *iso*-propilici della specie dimerica, lo spostamento a campi bassi è in questo complesso molto più grande rispetto al complesso dimerico con il legante chirale, dove questo protone risuonava a 2.57 ppm. Il segnale dovuto all'altro protone CH del dimerico risuona a 2.29 ppm, mentre gli stessi protoni nel monomero danno dei picchi allargati a 2.12 e 1.96 ppm. Il singoletto del metile del CH_3CN risuona a 2.41 ppm. Per quanto riguarda i protoni dei metili dei gruppi *iPr* questi danno una serie di segnali allargati tra 1.2 e 0.8 ppm. Spicca tra essi il singoletto

a 1.10 ppm del metile legato al metallo. Dalle integrazioni dei segnali dello spettro ^1H NMR risulta che l'isomero mononucleare costituisce il 70% della miscela.

La presenza e la natura della specie dinucleare sono state confermate dalla spettrometria di massa ESI (vedi parte sperimentale), infatti in tale spettro mancano i segnali relativi a dimeri contenenti molecole di acetonitrile, per tanto la specie dinucleare risulta essere: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{OTf})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})]_2$, **e17T**, analogamente a quanto osservato per **e14T**.

Prendendo in considerazione i risultati ottenuti con il legante enantiomericamente puro $(S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ (Capitolo 5), si può riassumere quanto segue:

- i. nel caso dei derivati neutri con il legante $(S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ si è ottenuta una miscela delle specie mono e dinucleari;
- ii. nel caso dei derivati neutri con il legante $(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ si è ottenuta soltanto la specie mono nucleare;
- iii. nel caso dei derivati cationici con il legante $(S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ si è ottenuta esclusivamente la specie dinucleare quando l'anione è il triflato e una miscela dimero/monomero quando l'anione è l'esafluorofosfato;
- iv. nel caso dei derivati cationici con il legante $(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ si è ottenuta la miscela dimero/monomero con il triflato e la sola specie mononucleare con l'esafluorofosfato.

Da questa analisi si può pertanto concludere che, a parità di anione, il legante *meso* mostra una minore tendenza, rispetto al legante enantiomericamente puro, a dare specie di nucleari; mentre per entrambi i leganti le specie di nucleari si formano preferenzialmente con anioni coordinanti come il cloruro o il triflato.

7.2.3 Reazioni di copolimerizzazione CO/stirene.

I composti di coordinazione **c17T** e **c17P** sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene, lavorando nelle stesse condizioni di reazione riportate nei Capitoli 4 e 5, e precisamente, conducendo la reazione in un reattore di vetro, ad 1 atm di pressione di CO, in presenza di 1,4-benzochinone come cocatalizzatore (ossidante), per 4h. Inizialmente è stato valutato anche in questo caso l'uso del 2,2,2-trifluoroetano in sostituzione al diclorometano (Tabella 7.2).

Tabella 7.2 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del solvente.

 Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{OTf}]$: **c17T**.

solvente	g CP ^{a)}	g CP/g Pd	Mw (Mw/Mn)
CH ₂ Cl ₂	0.030 (n)	22	n.d.
TFE	0.300 (b)	220	4300 (1.5)

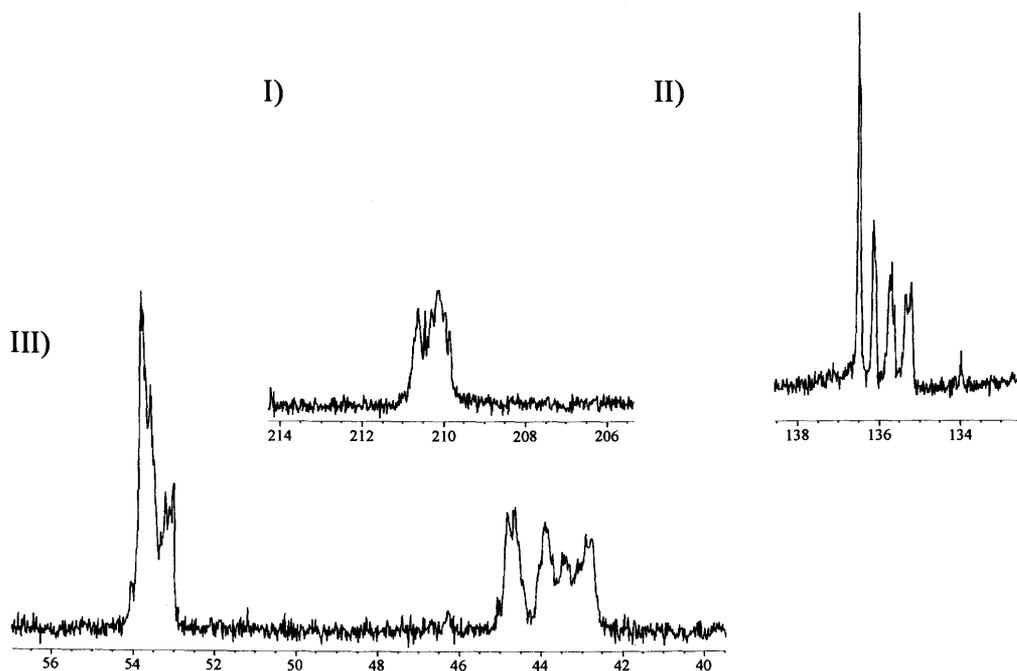
 Condizioni di reazione: $n \text{ Pd} = 1.275 \cdot 10^{-5}$ mol; $n \text{ BQ} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ mol; $p \text{ CO} = 1$ atm;

 $T = 30$ °C; $\text{stirene } V = 10$ mL; $\text{solvente} = 20$ mL; $t = 4$ h; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$.

^{a)} colore del polimero: b = bianco, n = nero.

^{b)} n.d. = non determinato.

Anche con i leganti a simmetria C_s, come evidenziato con i leganti a simmetria C₂, le specie cataliticamente attive vengono stabilizzate dall'uso del TFE, consentendo di incrementare la produttività di un fattore 10. Gli spettri ¹³C NMR dei polichetoni sintetizzati nei due solventi non presentano differenze; si tratta in entrambi i casi di polichetoni atattici, non statistici. L'intensità delle 4 triadi è diversa: la triade // presenta una intensità doppia rispetto alle altre 3 triadi che hanno invece la stessa intensità (Figura 7.6).


Figura 7.6 Spettri ¹³C NMR dei polichetoni sintetizzati in TFE con il precursore $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{OTf}]$ **c17T**, zona del carbonile (I), del carbonio *ipso* (II) e dei carboni alifatici (III).

Grazie all'uso del trifluoroetano è stato possibile condurre uno studio comparativo tra i due diastereoisomeri del legante *iPr*-BIOX: **14** e **17** (Tabella 7.3).

Le produttività ottenute con i quattro diversi catalizzatori sono grossomodo le stesse; il catalizzatore **c17P** si discosta leggermente dando un valore di produttività più alto rispetto agli altri tre. In particolare, si nota come nei precursori con il legante *meso* quello con l'anione esaflufosfato **c17P** sia più attivo di quello con il triflato **c17T**, come già osservato anche nel caso degli analoghi complessi con la bi-ossazolina sostituita con i gruppi benzilici [8, 12, 13]. Quanto osservato potrebbe essere collegato con la diversa natura dei due complessi e con il fatto che la specie cataliticamente attiva è una specie mononucleare. Il complesso **c17P** è mononucleare e di fatto rappresenta direttamente la specie attiva, in quanto può dare inserzione del CO nel legame Pd-CH₃ iniziando la crescita della catena polimerica. Invece il complesso **c17T** è una miscela delle specie mono e dinucleare, per cui solo una parte di esso è immediatamente disponibile per la catalisi; la specie dinucleare, infatti, deve prima trasformarsi nella mononucleare per poter diventare cataliticamente attiva.

Per quanto riguarda i pesi molecolari, i polichetoni sintetizzati con i catalizzatori aventi il legante *meso* **17** hanno un peso molecolare superiore di circa 1000 unità. L'influenza dell'anione sui pesi molecolari è meno evidente nei polimeri sintetizzati con il legante *meso*, rispetto al legante (*S,S*), ma si conferma la tendenza di pesi molecolari maggiori ottenuti grazie all'uso dello ione PF₆⁻ [12].

Tabella 7.3 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto dell'anione e della simmetria del legante.

Precursore del catalizzatore: [Pd(CH₃)(CH₃CN)(*iPr*-BIOX)][X].

<i>iPr</i> -BIOX	X	g CP	g CP/g Pd	Mw (Mw/Mn)
(<i>R,S</i>)	OTf c17T	0.30	221	4300 (1.5)
(<i>R,S</i>)	PF ₆ ⁻ c17P	0.38	280	4500 (1.5)
(<i>S,S</i>)	OTf e14T	0.33	243	3500 (1.4)
(<i>S,S</i>)	PF ₆ ⁻ c14P	0.31	228	3900 (1.4)

Condizioni di reazione: nPd = 1.275 · 10⁻⁵ mol; nBQ = 5.1 · 10⁻⁴ mol; pCO = 1 atm; T = 30 °C; stirene V = 10 mL; solvente: TFE = 20 mL; t = 4h; [BQ]/[Pd] = 40.

Per quanto riguarda la stereochimica dei polichetoni sintetizzati in TFE con i quattro complessi, negli spettri ¹³C NMR si notano, nella zona del carbonio *ipso*, i segnali relativi a

tutte e quattro le triadi, con quello attribuito alla triade *ll* più intenso rispetto agli altri: molto più intenso nel caso del legante enantiomericamente puro **14** (>60%) e di poco nel caso del legante *meso* (<40%) (Tabella 7.4).

Tabella 7.4 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto dell'anione e della simmetria del legante sulla stereochimica dei polichetoni.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(i\text{Pr-BIOX})][\text{X}]$.

<i>iPr</i> -BIOX	X	<i>ll</i>	<i>ul</i>	<i>lu</i>	<i>uu</i>	$[\alpha]_{25}^D$
(<i>R,S</i>)	OTf c17T	39	20	20	21	n.d.
(<i>R,S</i>)	PF ₆ ⁻ c17P	35	20	20	25	n.d.
(<i>S,S</i>)	OTf e14T	61	14	14	10	-238
(<i>S,S</i>)	PF ₆ ⁻ c14P	73	9	9	9	-267

Condizioni di reazione: vedi tabella 7.3.

Si nota, inoltre, come vi sia un significativo effetto dell'anione sulla stereochimica nel caso del legante chirale: l'intensità del segnale della triade *ll* aumenta passando dal polichetone sintetizzato con il catalizzatore avente il triflato a quello ottenuto con il catalizzatore avente l'esafuorofosfato. Nel caso dei polichetoni preparati con il catalizzatore contenente il legante *meso*, l'effetto dell'anione è molto meno pronunciato.

Il confronto tra i dati relativi alla stereochimica ottenuti con il legante (*S,S*) (Tabella 5.6), e quelli ottenuti con il legante *meso* (Figura 7.6) evidenzia che con la specie attiva contenente il legante (*S,S*) il controllo della stereochimica è notevolmente influenzato dal solvente, mentre non è questo il caso quando la specie attiva contiene il legante nella forma *meso*.

Assumendo che passando dalla miscela CH₂Cl₂/MeOH 9/1 al solo CH₂Cl₂ l'effetto sul controllo della stereochimica da parte del solvente sia trascurabile, è possibile confrontare i dati ottenuti con le due bi-ossazoline recanti una i gruppi *iso*-propilici e l'altra il gruppo benzilico [8b] sui carboni stereogenici. Il complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-Bz-BIOX})][\text{OTf}]$ permette di ottenere un polichetone sindiotattico, mentre lo stesso complesso ma con il legante (*R,S*)-*iPr*-BIOX porta all'ottenimento di un polichetone attattico con prevalenza della triade *ll*. Per quanto riguarda l'origine dello stereocontrollo da parte di questi catalizzatori è ragionevole ipotizzare che sia di tipo "misto", cioè che vi sia un contributo sia da parte della catena polimerica in crescita sia del sito enantiomorfo.

Se si assume l'esistenza di un solo fattore che determina la selezione di enantiofaccia durante la crescita della catena è possibile, applicando la statistica Bernoulliana, calcolare dalla distribuzione delle triadi l'entità dell'origine del controllo dell'enantioselezione [14]. Ad esempio nel caso del catalizzatore **c17T** si ha un controllo del 73% da parte del sito enantiomorfo anche se il catalizzatore contiene un legante *meso*.

Pertanto nel caso delle bi-ossazoline sostituite con gruppi *iso*-propilici l'*enantiomorphic site control* è comunque prevalente rispetto al *chain end control* permettendo quindi di ottenere in TFE polichetoni con una distribuzione delle triadi dove la *ll* risulta maggioritaria.

Per cercare di comprendere meglio i fattori che determinano il controllo dell'inserzione dell'olefina è stato studiato l'effetto dell'introduzione di legante libero nel sistema catalitico. Inizialmente è stato condotto uno studio sul catalizzatore avente il legante a simmetria C_2 **14** utilizzando il precursore avente come anione il PF_6^- , **c14P**. Le polimerizzazioni CO/stirene sono state condotte nelle solite condizioni operative introducendo quantità crescenti di legante libero uguale a quello presente sul precursore (Figura 7.7).

L'aggiunta di legante libero, anche in rapporto $\frac{1}{4}$ con il catalizzatore porta all'ottenimento di polichetone con una produttività sensibilmente inferiore, 130 g CP/g Pd, che diminuisce con ulteriori aggiunte di legante fino ad arrivare a 90 g CP/g Pd quando se ne aggiunge un equivalente (Figura 7.7 e Tabella 7.5). Per quanto riguarda i pesi molecolari questi sono più elevati quando si aggiunge il legante libero, il valore massimo, $M_w = 4800$, si ottiene con 0.25 equivalenti, mentre per aggiunte maggiori è leggermente inferiore.

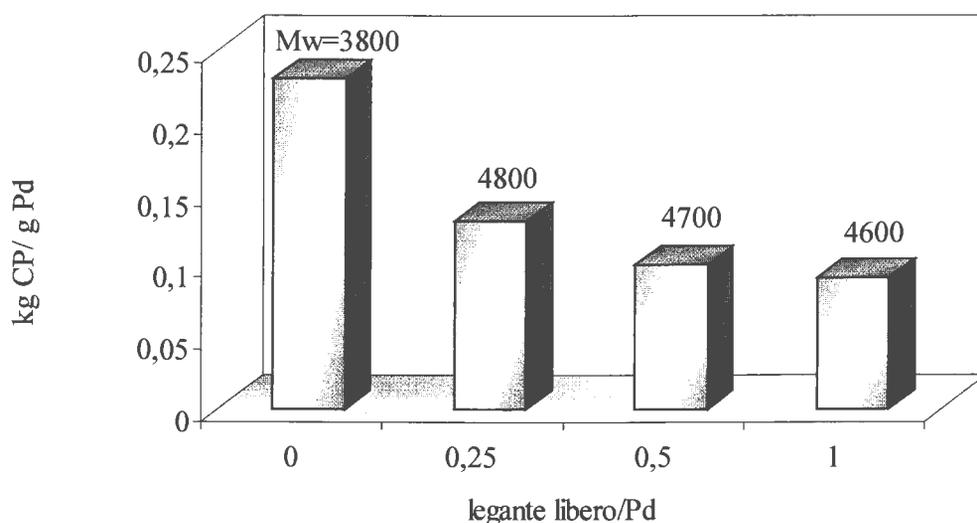


Figura 7.7 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto dell'aggiunta di legante libero della stessa simmetria sulla produttività e sui pesi molecolari.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-iPr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c14P** + $(S,S)\text{-iPr-BIOX 14}$. Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 1.275 \cdot 10^{-5}$ mol; $n_{\text{BQ}} = 5.1 \cdot 10^{-4}$ mol; $p_{\text{CO}} = 1$ atm; $T = 30$ °C; $\text{stirene } V = 10$ mL; $\text{solvente: TFE} = 20$ mL; $t = 24$ h; $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 40$.

Per quanto riguarda la stereochimica dei polichetoni sintetizzati, in presenza di legante libero, non è stata riscontrata nessuna apprezzabile differenza rispetto a quella del polichetone sintetizzato senza l'aggiunta di legante libero. Il risultato conferma quanto osservato con il precursore $[\text{Pd}(\text{CH}_3)((S,S)\text{-iPr-BIOX})_2][\text{OTf}]$ **f14T** nel Capitolo 5. Con tale catalizzatore la presenza della seconda molecola di chelante provoca una diminuzione della resa, ma la stereochimica del polichetone risulta invariata rispetto al polimero sintetizzato con il precursore senza aggiunte di legante libero (Tabella 7.5) [7].

Da questi risultati è chiaro che la seconda molecola di $\text{N}^*\text{-N}^*$ va a coordinarsi al palladio competendo per il quarto sito di coordinazione, da un lato con i comonomeri entranti e diminuendo quindi la produttività, e dall'altro con l'atomo di idrogeno derivante dalla $\beta\text{-H}$ eliminazione che viene quindi rallentata producendo polimeri a più alto peso molecolare. Infine non c'è nessun effetto dell'aggiunta dello stesso legante libero a simmetria C_2 sulla stereochimica dell'inserzione (Tabelle 7.4 e 7.5).

Tabella 7.5 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto dell'anione e dell'aggiunta di 1 equivalente di legante libero, della stessa simmetria, sulla produttività e sulla stereochimica dei polichetoni.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(i\text{Pr-BIOX})][\text{X}] + 1$ eq. $i\text{Pr-BIOX}$.

Cat + legante libero	X	Resa (g)	g CP/g Pd	Mw (Mw/Mn)
e14T + $(S,S)\text{-iPr-BIOX 14}^{\text{a}}$	OTf	0.18	130	5000 (1.4)
c14P + $(S,S)\text{-iPr-BIOX 14}$	PF_6^-	0.12	88	4600 (1.3)
c17T + $(R,S)\text{-iPr-BIOX 17}$	OTf	0.32	240	5300 (1.6)
c17P + $(R,S)\text{-iPr-BIOX 17}$	PF_6^-	0.27	200	5400 (1.5)

Cat + legante libero	X	<i>ll</i>	<i>ul</i>	<i>lu</i>	<i>uu</i>	$[\alpha]_{25}^{\text{D}}$
e14T + $(S,S)\text{-iPr-BIOX 14}^{\text{a}}$	OTf	65	14	11	10	-239
c14P + $(S,S)\text{-iPr-BIOX 14}$	PF_6^-	76	8	8	8	n.d.
c17T + $(R,S)\text{-iPr-BIOX 17}$	OTf	11	21	22	45	n.d.
c17P + $(R,S)\text{-iPr-BIOX 17}$	PF_6^-	10	18	18	54	n.d.

Condizioni di reazione: vedi tabella 7.3; n.d. = non determinato.

^{a)} catalizzatore preformato: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)((S,S)\text{-iPr-BIOX})_2][\text{OTf}]$ **f14T**

Quando un equivalente dello stesso legante viene aggiunto al sistema catalitico contenente il chelante (*R,S*)-*i*Pr-BIOX **17**, l'effetto sulla produttività e sui pesi molecolari dipende dall'anione del catalizzatore (Tabelle 7.3 e 7.5). Nel caso del precursore con l'anione esafluorofosfato l'aggiunta del legante libero *meso* **17** provoca una diminuzione della produttività, mentre nel caso del catalizzatore con l'anione triflato si ha un leggero aumento di produttività. Per entrambi i precursori l'aggiunta di legante libero porta ad un incremento dei pesi molecolari dei polichetoni sintetizzati, in accordo con quanto osservato conducendo lo stesso studio sul catalizzatore con il legante (*S,S*).

L'apparente effetto opposto del legante libero che si ha sulla produttività, cambiando il precursore del catalizzatore, può essere spiegato prendendo nuovamente in considerazione la diversa natura dei due precursori, **c17T** e **c17P**, e ricordando che la specie attiva è una specie mononucleare. Il derivato con l'esfluorofosfato, **c17P**, può essere considerato direttamente la specie attiva, su cui quindi l'aggiunta di legante libero ha un effetto inibitore analogo a quello visto per **c14P**. Il derivato con il triflato **c17T** è invece una miscela delle specie mono e dinucleari. Esperimenti NMR *in situ* sul complesso **c14T**, che è la sola specie dinucleare, hanno dimostrato come l'aggiunta di legante libero favorisca la formazione del derivato mononucleare (Capitolo 5). Si ha pertanto che l'aggiunta del legante libero alla soluzione di **c17T** favorisce la formazione della specie attiva con conseguente aumento della produttività.

Per quanto riguarda la stereochimica dei polichetoni sintetizzati con i precursori contenenti il legante **17**, l'aggiunta di un equivalente dello stesso legante si riflette significativamente sulla tatticità dei polimeri (Tabelle 7.4 e 7.5). Si ha infatti che i polichetoni ottenuti con un rapporto legante/Pd pari a 2 hanno una microstruttura sempre di tipo atattico, ma ora il segnale prevalente è relativo alla triade *uu* e non più alla triade *ll*, suggerendo che l'enantioselezione dell'olefina è ora dettata dal *chain end control* piuttosto che dall'*enantiomorphic site control*.

Infine è stato studiato l'effetto della aggiunta di un equivalente di legante a simmetria diversa da quello coordinato al palladio. La reazione di copolimerizzazione è stata eseguita nelle condizioni abituali utilizzando come precursori catalitici i complessi con il legante *meso* **c17T** e **c17P**, e ad essi è stato aggiunto un equivalente di legante libero del diastereoisomero (*S,S*), **14** (Tabella 7.6). Inoltre, per confronto, al sistema del precursore catalitico **c14P** contenente il chelante chirale, è stato aggiunto un equivalente di legante *meso* **17**.

Tabella 7.6 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto dell'anione, e dell'aggiunta di 1 equivalente di legante libero di simmetria diversa, sulla produttività e sulla stereochimica dei polichetoni.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(i\text{Pr-BIOX})][\text{X}]^+ i\text{Pr-BIOX}$.

Cat + legante libero	X	Resa (g)	g CP/g Pd	Mw (Mw/Mn)
c17T + (<i>S,S</i>)- <i>iPr-BIOX 14</i>	OTf	0.20	150	5400 (1.6)
c17P + (<i>S,S</i>)- <i>iPr-BIOX 14</i>	PF ₆ ⁻	0.36	270	5400 (1.5)
c14P + (<i>R,S</i>)- <i>iPr-BIOX 17</i>	PF ₆ ⁻	0.38	280	4300 (1.4)

Cat + legante libero	X	<i>ll</i>	<i>ul</i>	<i>lu</i>	<i>uu</i>	$[\alpha]_{25}^D$
c17T + (<i>S,S</i>)- <i>iPr-BIOX 14</i>	OTf	22	16	17	45	-125
c17P + (<i>S,S</i>)- <i>iPr-BIOX 14</i>	PF ₆ ⁻	24	18	18	40	-133
c14P + (<i>R,S</i>)- <i>iPr-BIOX 17</i>	PF ₆ ⁻	20	19	19	37	n.d.

Condizioni di reazione: vedi tabella 7.3.

n.d. = non determinato

Rispetto alla polimerizzazione condotta in assenza di legante libero, con i catalizzatori con il legante **17** coordinato (Tabella 7.3), l'introduzione di un equivalente del diastereoisomero chirale **14** comporta una diminuzione della produttività, che è più marcata nel caso del complesso con l'anione triflato. Invece i pesi molecolari crescono sensibilmente di circa 1000 unità, in accordo con quanto osservato introducendo un equivalente di legante uguale a quello già presente nella sfera di coordinazione del palladio, indipendentemente dalla simmetria del legante stesso.

Per quanto riguarda il catalizzatore con il legante **14**, l'introduzione del legante *meso* **17** comporta un aumento della produttività, che raggiunge un valore analogo a quello trovato con il solo complesso contenente il legante *meso* **17**. Anche il valore del peso molecolare è molto simile. Questi dati sembrano suggerire che quando si introduce il legante libero nella forma *meso* al sistema catalitico contenente il complesso con il legante chirale si abbia uno scambio completo dei due leganti, portando alla specie attiva con il solo legante *meso* legato al palladio. Invece quando il legante chirale viene aggiunto al sistema catalitico contenente il complesso con il legante *meso*, i dati suggeriscono che entrambe le molecole di chelante siano presenti nella prima sfera di coordinazione del palladio.

Lo studio della microstruttura dei polichetoni sintetizzati con la contemporanea presenza nel sistema dei due leganti evidenzia l'ottenimento di copolimeri sostanzialmente atattici,

non statistici, dove la triade *uu* presenta una intensità di circa 40%, mentre le altre tre triadi hanno una intensità di circa 20%.

Inoltre è importante sottolineare che i copolimeri ottenuti introducendo il legante libero chirale al sistema catalitico contenente il precursore con il legante *meso* sono otticamente attivi, confermando quindi la coordinazione del legante chirale al palladio.

La distribuzione delle triadi è significativamente diversa sia da quella dei polimeri ottenuti con il catalizzatore contenente il solo legante chirale (Tabella 7.4) sia da quella dei polimeri sintetizzati con il catalizzatore contenente il solo legante *meso*. E' invece simile a quella riscontrata nei copolimeri preparati con il sistema catalitico contenente due equivalenti di legante *meso* (Tabella 7.5). Questi dati sostengono l'ipotesi che lo stereocontrollo sia di tipo "misto".

7.2.4 Esperimenti *in situ*.

Per cercare delle conferme sperimentali alle ipotesi fatte per spiegare i risultati catalitici, sono stati condotti degli esperimenti in tubo NMR *in situ* sui precursori dei catalizzatori.

Alla soluzione in CD_2Cl_2 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6]$, **c14P**, è stato aggiunto un equivalente di legante libero (*R,S*)-*iPr*-BIOX **17**. Lo spettro ^1H NMR (Figura 7.8) registrato dopo 20' indica che la reazione è completa: vi è il segnale del solo acetonitrile libero in soluzione. Nello spettro non sono presenti segnali relativi ai leganti azotati liberi, inoltre l'aspetto dei segnali dei protoni dei due leganti è compatibile con un intorno simmetrico indicando l'equivalenza dei due leganti coordinati al palladio. E' ragionevole ipotizzare che una delle due molecole di legante sia coordinata in modo bidentato e l'altra agisca come legante monodentato e che in soluzione sia presente un equilibrio di scambio che le renda equivalenti. La velocità di questo equilibrio è alta sulla scala dei tempi NMR. La presenza di tali equilibri è già stata dimostrata in complessi analoghi contenenti o leganti fenantrolinici [15] o leganti bi-ossazolinici [8a].

Il protone che più risente della simmetria del legante, ovvero il CH *iso*-propilico presenta nello spettro del prodotto un unico segnale allargato che cade a 2.06 ppm. Anche i protoni $\text{H}^{4,4'}$ dei due leganti danno un unico segnale allargato a 4.19 ppm. Il segnale del gruppo metilico legato al palladio nella nuova specie risuona a campi più alti rispetto al precursore **c14P**, 0.81 ppm rispetto a 1.10 ppm.

Un esperimento analogo è stato eseguito sui complessi $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c17P** e $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{OTf}]$ **c17T**. L'aggiunta di un equivalente di legante libero (*R,S*)-*iPr*-BIOX **17** porta nei due complessi alla rapida

formazione della stessa specie. Gli spettri dei due complessi dopo 20' dall'aggiunta del legante sono sovrapponibili, non vi è alcuna differenza dettata dalla diversa natura dell'anione.

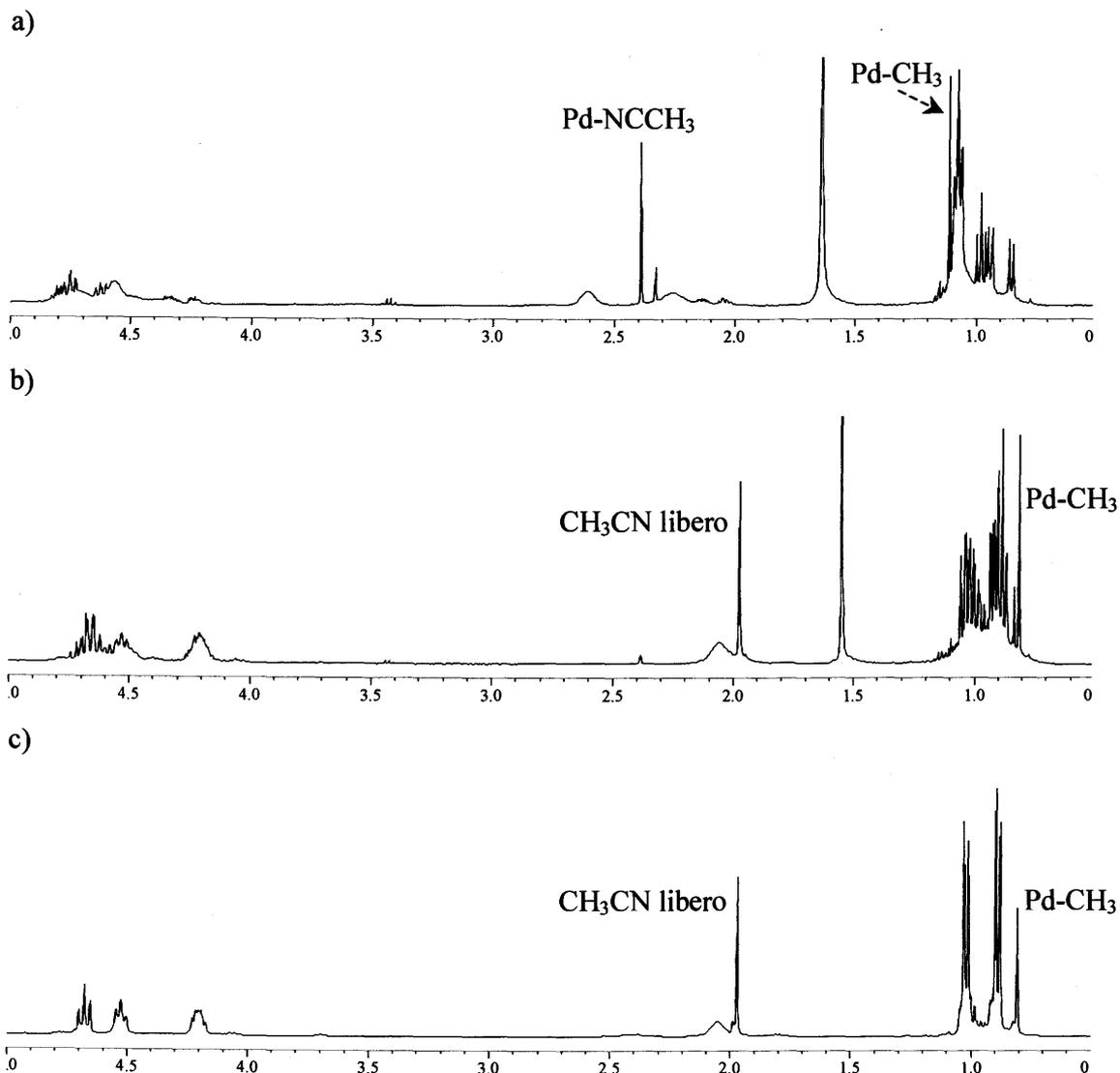


Figura 7.8 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 dei complessi: a) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((S,S)\text{-iPr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c14P**; b) **c14P** + 1 equivalente di legante $(R,S)\text{-iPr-BIOX}$ **17**, dopo 20'; c) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-iPr-BIOX})][\text{PF}_6]$ **c17P** + 1 equivalente $(R,S)\text{-iPr-BIOX}$ **17**, dopo 20'.

L'aspetto e l'intensità dei segnali indicano, inoltre che in soluzione si è formata la stessa specie ottenuta nel precedente esperimento; in questo caso, dato che i due leganti coordinati al palladio sono la stessa molecola, si hanno dei segnali più affilati e netti in

particolar modo per quanto riguarda i metili dei sostituenti *iso*-propilici. E' stato possibile attribuire i protoni relativi a tutti i segnali dello spettro. I due tripletti a 4.68 e 4.53 ppm sono stati attribuiti a due gruppi di 4 protoni ciascuno relativi agli H^{5,5'} mentre il multipletto a 4.21 ppm è stato assegnato ai 4 protoni H^{4,4'}. Il singoletto dell'acetonitrile libero si trova a 1.97 ppm. I segnali relativi ai gruppi *iso*-propilici delle due molecole di legante sono così assegnati: i protoni CH danno un segnale allargato a 2.05 ppm, mentre i CH₃ danno due doppietti a 1.02 e 0.89 ppm. Infine il singoletto del CH₃ legato al palladio risuona a 0.81 ppm

Il confronto con lo spettro del complesso [Pd(CH₃)((*S,S*)-*i*Pr-BIOX)₂][OTf] **f14T** riportato nel Capitolo 5, mostra uno spettro pressoché identico confermando la natura della specie che si forma come un complesso di palladio monocationico con due molecole di chelante ed il frammento metilico che completa la sfera di coordinazione. Mentre i dati NMR relativi agli esperimenti sul complesso **c17P** + 1 equivalente di **17** sono in accordo con le ipotesi avanzate per spiegare gli andamenti catalitici, i risultati NMR relativi agli esperimenti sul complesso **c14P** + 1 equivalente di **17** sono apparentemente in contraddizione con le ipotesi avanzate. E' necessario però sottolineare che in presenza di monossido di carbonio le posizioni degli equilibri in soluzione possono cambiare significativamente.

Dal tubo NMR utilizzato per l'esperimento di scambio [Pd(CH₃)(CH₃CN)((*R,S*)-*i*Pr-BIOX)][PF₆] **c17P** + 1 equivalente (*R,S*)-*i*Pr-BIOX **17**, per aggiunta di etere etilico e dopo 2 settimane in frigorifero, si ottengono dei cristalli utili per la risoluzione della struttura. Nonostante le integrazioni dei segnali di tutti gli spettri NMR siano relativi a dei complessi in cui vi sono due molecole di chelante bidentato per ogni gruppo metilico, e quindi per ogni atomo di palladio, la struttura risolta è relativa ad una specie con un rapporto legante/palladio 3/2 (Figura 7. 9). Precisamente corrisponde ad una specie bi-metallica con tre molecole di legante coordinate, due come chelante bidentato per ciascun metallo, e la terza con geometria *trans*, a ponte tra i due centri metallici.

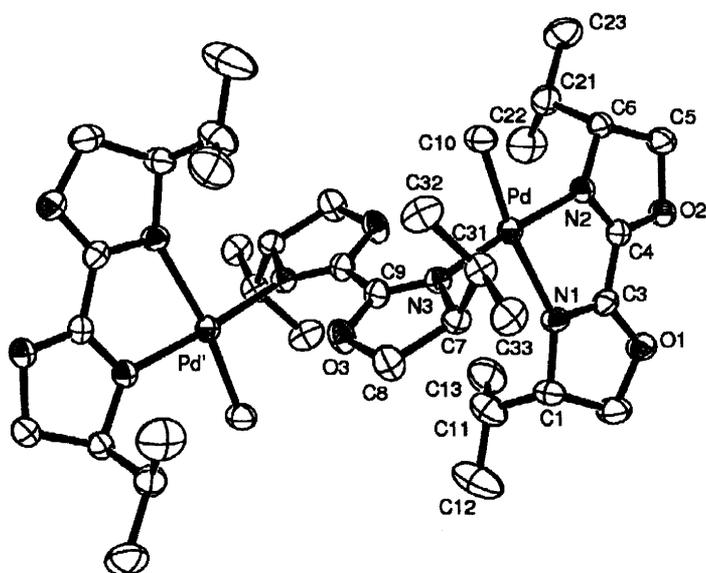


Figura 7.9 ORTEP del catione del complesso dimerico $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_2((R,S)\text{-iPr-BIOX})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$, i protoni sono stati omessi per chiarezza.

Il dicatione risulta essere centrosimmetrico, con il centro di simmetria localizzato a metà del legame che unisce i due anelli eterociclici della molecola di legante a ponte. I due centri metallici hanno una geometria planare quadrata leggermente distorta. La distanza Pd-Pd' è di 6.389(4) Å, l'angolo di torsione N(1)-C(3)-C(4)-N(2) = 5.1(8)°, mentre i due eterociclici della molecola di (R,S)-iPr-BIOX a ponte, situata su un centro di inversione, risultano complanari. I gruppi metilici legati al palladio si dispongono in direzioni opposte rispetto al piano in cui giace il legante a ponte. Gli angoli e le lunghezze dei legami di coordinazione sono riportati nella Tabella 7.7. Dal confronto delle lunghezze di legame Pd-N si vede chiaramente come la distanza del legame in *trans* al gruppo metilico sia nettamente più lunga rispetto alle altre due che sono comparabili.

Tabella 7.7 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per la struttura: della specie $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_2((R,S)\text{-iPr-BIOX})_3][\text{PF}_6]_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd-C(10)	2.018(5)	C(10)-Pd-N(1)	171.4(2)
Pd-N(1)	2.193(4)	C(10)-Pd-N(2)	93.7(2)
Pd-N(2)	2.053(4)	N(1)-Pd-N(2)	78.44(16)
Pd-N(3)	2.044(4)	C(10)-Pd-N(3)	90.4(2)
		N(1)-Pd-N(3)	97.41(16)
		N(2)-Pd-N(3)	175.74(16)

La formazione, allo stato solido, di una specie dinucleare con tre molecole di legante e la minor tendenza a dare dimeri con due molecole di chelante rispetto alle specie con il legante (*S,S*)-*iPr*-BIOX, sono da mettere molto probabilmente in relazione con la diversa configurazione dei centri stereogenici.

7.3 Conclusioni.

In questo capitolo è stata studiata la chimica di coordinazione al palladio del chelante bidentato azotato a simmetria C_s (*R,S*)-*iPr*-BIOX, **17**, analogamente a quanto fatto sullo stesso legante enantiomericamente puro (*S,S*)-*iPr*-BIOX, **14**, nel Capitolo 5. Il confronto tra i due diastereoisomeri ha permesso di individuare una minor tendenza da parte della specie *meso*, rispetto al diastereoisomero otticamente attivo a dare con il palladio delle specie dinucleari, molto probabilmente a causa della diversa disposizione spaziale dei gruppi *iso*-propilici che ostacolano la disposizione a ponte del legante. E' stato comunque confermato quanto già osservato nel Capitolo 5 in merito alla influenza dell'anione sulla capacità di formare dimeri, lo ione triflato predilige infatti coordinarsi direttamente al metallo in una specie dimerica, mentre l'esafluorofato rimane nella sfera esterna di coordinazione in specie monomeriche.

Era già noto dalla letteratura come catalizzatori di palladio con leganti a simmetria C_s promuovessero la copolimerizzazione CO/stirene per dare un polichetone di tipo isotattico o sindiotattico in relazione al solvente e alla natura del precursore [8]. In questo lavoro è stata studiata tale reazione in trifluoroetanolo, ottenendo produttività più elevate di un ordine di grandezza. Allo stesso tempo si è però osservato come il cambio del mezzo solvente porti in questo caso ad un polimero con una microstruttura completamente diversa: atattico con una intensità della triade *ll* di circa 40%, indipendentemente dall'anione del precursore.

E' stato anche studiato l'effetto dell'introduzione di legante libero nell'ambiente di reazione, inizialmente della stessa simmetria di quello coordinato sul precursore catalitico. Nel caso del legante a simmetria C_2 , **14**, è stato confermato quanto già riportato in letteratura [7], anche in trifluoroetanolo si ottiene un polichetone la cui microstruttura è indipendente dal rapporto legante/Pd, mentre la produttività decresce all'aumentare di questo rapporto.

Nel caso i leganti abbiano simmetria C_s si ottiene sempre un copolimero atattico non statistico, ma con una distribuzione delle 4 triadi completamente diversa. In questo caso, infatti, la triade più intensa è quella relativa ad una microstruttura sindiotattica, *uu*.

L'aggiunta nell'ambiente di reazione del legante a simmetria diversa da quello coordinato al precursore permette di ottenere un polichetone con microstruttura analoga a quella ottenuta con due equivalenti di legante *meso*.

Questi risultati permettono di concludere che entrambi i leganti si trovano nella sfera di coordinazione del palladio e scambiano durante la reazione di copolimerizzazione inducendo la sintesi di un polichetone atattico con relativamente bassa attività ottica.

7.4 Parte sperimentale

Il $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (Engelhard Italia) ed è stato utilizzato per la sintesi dei complessi senza ulteriori purificazioni. Il legante azotato (*S,S*)-*i*Pr-BIOX è stato sintetizzato seguendo la procedura pubblicata [10]. Il 2,2,2-trifluoroetanololo (Aldrich) e i solventi di grado analitico (Carlo Erba) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni per usi sintetici, spettroscopici e catalitici. Il diclorometano usato nella sintesi dei complessi ed in catalisi è stato preventivamente distillato su CaCl_2 in atmosfera di argon; il toluene utilizzato nella sintesi del legante è stato distillato su Na in corrente di Argon.

Il CO (SIAD, grado di purezza CP 99,9%) è stato utilizzato senza pretrattamenti.

Gli spettri di massa dei complessi sono stati ottenuti con uno spettrometro ES-MS Perkin-Elmer AP1 con i campioni dissolti in CH_2Cl_2 .

Gli spettri ^1H NMR sono stati registrati a 400 MHz, gli spettri ^{13}C NMR dei polichetoni sono stati registrati a 100 MHz con uno strumento JEOL EX 400; le risonanze sono state riferite al picco del solvente rispetto a TMS (CDCl_3 7.26 ppm, CD_2Cl_2 5.32 ppm per ^1H e CDCl_3 77.0 ppm per ^{13}C).

La misura dell'attività ottica dei polichetoni è stata eseguita con un polarimetro Perkin-Elmer 261 equipaggiato con una cella da 10 cm, su soluzioni di polimero con concentrazione nota circa 0.1 g/100 mL in CHCl_3 , utilizzando come lunghezza d'onda la riga D dello spettro del sodio ($\lambda = 581$ nm) e ad una temperatura costante di 25°C.

7.4.1 Sintesi del legante (4*R*,4'*S*)-2,2'-bis(4-*iso*-propil)-4,5-diidroossazolo ((*R,S*)-*i*Pr-BIOX), 17.

Il legante (4*R*,4'*S*)-2,2'-bis(4-*iso*-propil)-4,5-diidroossazolo ((*R,S*)-*i*Pr-BIOX), 17, è stato sintetizzato con una procedura in tre stadi analoga a quella utilizzata per la sintesi del legante 14 (Schema 7.1) [9, 10], ma utilizzando come reagente di partenza la miscela racemo dell'amminoalcol anziché l'enantiomero puro.

Nel primo stadio della sintesi 5 g di (\pm) valinolo sono sciolti in 75 mL di toluene a caldo; sotto flusso di argon vengono aggiunti 3.29 mL di di-etil-ossalato. La soluzione è lasciata a riflusso per 3 ore sotto forte agitazione per impedire l'aggregazione del solido bianco cristallino che precipita durante la reazione. Al termine della reazione la soluzione viene raffreddata e concentrata in depressione. Si aggiungono 60 mL di *n*-esano freddo e si filtra su filtro di vetro sinterizzato lavando bene con esano (150 mL). Si secca sotto vuoto e si conserva in frigorifero. Resa: 99%.

Nel secondo stadio il solido bianco ottenuto viene sciolto in SOCl_2 , 5 g in 30 mL, e lasciato a riflusso in atmosfera di argon per 3 ore; trascorse le quali il SOCl_2 è allontanato per evaporazione in depressione. Il solido giallo ottenuto è sciolto in CH_2Cl_2 , lavato con una soluzione di NaOH 20% in H_2O , 2 volte per 100 ml, poi con una soluzione satura di NaHCO_3 , 2 volte per 100 mL. Il solido bianco ottenuto è asciugato sotto vuoto e conservato in frigo. Resa 95%.

Il terzo stadio della reazione prevede la dissoluzione di 6 g del precursore ottenuto nel secondo stadio in una soluzione di NaOH in MeOH (1.80 g in 150 mL), la soluzione ottenuta è lasciata a riflusso per 2 h, poi raffreddata e concentrata. Si aggiungono 150 ml di H_2O e si estrae la miscela dei tre diastereoisomeri del legante con CH_2Cl_2 (4 volte per 100 mL). Dall'evaporazione del diclorometano si ottiene un olio giallo che viene ricristallizzato da *n*-pentano caldo/freddo. Resa 98% (*rac* + *meso*).

Dopo il terzo stadio di sintesi la separazione del diastereoisomero *meso* dagli altri due diastereoisomeri *R,R* e *S,S* avviene tramite cromatografia su colonna di gel di silice (230÷400 mesh) usando come eluente una miscela *n*-esano/acetato di etile 1:1. Resa (*R,S*)-*iPr*-BIOX: 44%. Resa totale: 42%.

^{17}H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) (m = multipletto; s = singoletto; d = doppietto): δ = 0.92 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.85 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.11 (m, 4H, $\text{H}^{5,5'}$), 4.45 (m, 2H, $\text{H}^{4,4'}$);

analisi elementari teoriche (%) per $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 64.26; H, 8.99; N, 12.49; sperimentali: C, 62.6; H, 9.42; N, 12.0.

7.4.2 Sintesi dei complessi

Sintesi dei precursori neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((S,S)\text{-iPr-BIOX})]$ (**b14**) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((R,S)\text{-iPr-BIOX})]$ (**b17**)

Tutte le sintesi sono state eseguite utilizzando la tecnica Schlenk standard, lavorando in atmosfera inerte di Argon, in cloruro di metilene distillato, a temperatura ambiente,

seguendo le procedure riportate in letteratura analoghe a quelle riportate nei precedenti Capitoli [11]. La sintesi e la caratterizzazione del complesso **b14** sono riportate nel Capitolo 5.

Dall'intermedio $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$ si ottiene il precursore neutro $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})]$ **b17**, sintetizzato qui per la prima volta, seguendo la seguente procedura.

Il legante $(R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX}$ (0.46 g, 2.08 mmol) è stato aggiunto ad una soluzione di $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{COD})]$ (0.50 g, 1.88 mmol) in CH_2Cl_2 distillato ($V = 25$ mL). La soluzione è agitata per 1 h a temperatura ambiente e al buio. Dopodiché si filtra su Celite[®] lavando bene con DCM, la soluzione viene concentrata sotto vuoto ottenendo, per aggiunta di *n*-esano un solido giallo, che si filtra sotto vuoto su filtro di vetro sinterizzato e si lava con *n*-esano. I cristalli del composto **b17** sono stati ottenuti da una soluzione del complesso in DCM per lento mescolamento in frigo con *n*-esano. Resa media 95%.

b17 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) (m = multipletto; s = singoletto; br = segnale allargato, t = tripletto, d = doppietto, dd = doppio doppietto): $\delta = 0.86$ (dd, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (t, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (s, 3H, Pd- CH_3), 2.25 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.52 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.25 (m, 1H, H^4), 4.36 (m, 1H, $\text{H}^{4'}$), 4.52-4.74 (m, 4H, $\text{H}^{5,5'}$);
analisi elementari teoriche (%) per $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Pd}$: C, 40.96; H, 6.08; N, 7.35; sperimentali: C, 41.4; H, 6.18; N, 7.30.

Sintesi dei complessi cationici

La sintesi e la caratterizzazione dei complessi **e14T** e **c14P** sono riportate nel Capitolo 5.

Sintesi di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})((R,S)\text{-}i\text{Pr-BIOX})][\text{OTf}](\text{c17T})$.

Una soluzione di AgOTf (0.115 g, 0.45 mmol) in 7 mL di acetonitrile anidro è stata aggiunta ad una sospensione del complesso **b17** (0.15 g, 0.39 mmol) in CH_2Cl_2 ($V = 10$ mL). Dopo 30 minuti di reazione la soluzione viene filtrata su Celite[®] per rimuovere i sali d'argento. Il solvente è evaporato completamente sotto vuoto fino ad ottenere una schiuma giallo-marrone. Il trattamento della schiuma con *n*-pentano sotto forte agitazione, con cicli ripetuti di congelamento e rifusione porta all'ottenimento di un solido giallo-ocra, che è filtrato in depressione e lavato con etere dietilico. Resa media 70%.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 0.80$ -1.20 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (s, 3H, Pd- CH_3), 1.96 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.12 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.41 (s, 3H, CH_3CN), 4.25 (m, 1H, $\text{H}^{4\text{ o }4'}$), 4.31 (m, 1H, $\text{H}^{4\text{ o }4'}$), 4.50-4.80 (m, 4H, $\text{H}^{5,5'}$);

MS (60 eV): m/z (%) 991 (10) $[\text{2M-2CH}_3\text{CN}]^+$, 975 (5) $[\text{2M-2CH}_3\text{CN-CH}_3]^+$, 664 (15) $[\text{2M-2CH}_3\text{CN-2CH}_3\text{-2CF}_3\text{SO}_3]^+$; 388 (80) $[\text{M}]^+$; 370 (30) $[\text{M-CH}_3]^+$;

analisi elementari calcolate (%) per $C_{16}H_{26}F_3N_3O_5PdS$: C, 35.86; H, 4.89; N, 7.84; sperimentali: C, 34.0; H, 4.73; N, 7.52.

Sintesi di $[Pd(CH_3)(CH_3CN)((R,S)\text{-}iPr\text{-}BIOX)] [PF_6]$ (**c17P**).

Una soluzione di $AgPF_6$ (0.090 g, 0.37 mmol) in acetonitrile anidro viene aggiunta ad una sospensione del complesso **b17** (0.130 g 0.34 mmol) in CH_2Cl_2 ($V = 8$ mL). Dopo 30' la soluzione è stata filtrata su Celite[®] per rimuovere l'AgCl formatosi, e concentrata fino ad imminente precipitazione che è ottenuta per aggiunta di *n*-esano. Si ottiene un olio giallo-marrone che è trasformato in un solido marrone chiaro dopo trattamento con bagni di azoto liquido e forte agitazione. Il solido è successivamente filtrato, lavato con esano ed asciugato sotto vuoto. Resa media 72%.

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 0.83$ (d, 2H, $CH(CH_3)_2$), 0.99 (m, 10H, $CH(CH_3)_2$), 1.09 (s, 3H, Pd- CH_3), 1.96 (m, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 2.10 (m, $CH(CH_3)_2$), 2.38 (s, 3H, CH_3CN), 4.21-4.32 (m, 2H, $H^{4,4'}$), 4.60 (dd, 1H, $H^{5,5'}$), 4.74-4.82 (m, 3H, $H^{5,5'}$);

analisi elementari calcolate (%) per $C_{15}H_{26}F_6N_3O_2PPd$: C, 33.88; H, 4.93; N, 7.90; sperimentali: C, 32.2; H, 5.08; N, 7.41.

7.4.3 Esperimenti NMR *in situ*

Si pesa nel tubo NMR da 5 mm il complesso ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmol), si scioglie in CD_2Cl_2 (0.75 mL) ottenendo così una soluzione 10 mmol. Si aggiunge 1 equivalente di legante libero ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmol). Si registra lo spettro a intervalli di 20'.

7.4.4 Determinazione delle strutture cristalline ai raggi X.

La risoluzione delle strutture attraverso le misure di diffrazione dei raggi X sui cristalli sono state effettuate dal Professor Zangrando del Gruppo di Strutturistica del Dipartimento di Scienze Chimiche. Le raccolte dei dati sono effettuate a temperatura ambiente su un sistema Nonius DIP-1030H con una radiazione Mo-K α ; $\lambda = 0.71073$ Å, 30 frames per ogni esperimento, con un tempo di esposizione di 15-20 minuti, un angolo di rotazione di circa 6° rispetto a φ , e con il rivelatore alla distanza dal cristallo di 80-90 mm.

7.4.5 Copolimerizzazione CO/stirene.

Le reazioni di copolimerizzazione CO/stirene a pressione di 1 atm sono state condotte in un reattore di vetro a tre colli con camicia collegata ad un bagno termostatico ad acqua. All'interno del reattore a fondo piatto l'agitazione è assicurata da un'ancoretta magnetica,

l'atmosfera di CO è garantita da un pallone in lattice da 4 L. Dopo aver introdotto il precursore catalitico, il benzochinone, il solvente (20 mL), lo stirene (10 mL), l'aria all'interno del reattore viene rimossa gorgogliando CO per 10', attraverso una cannula di vetro, nella soluzione termostata a 30°C. Al termine del gorgogliamento il reattore è collegato al pallone in lattice riempito con 4 L di CO. Dopo che è trascorso il tempo di reazione indicato, 4h, il CO è allontanato dal sistema e la soluzione contenuta nel reattore, insieme al polimero già precipitato, sono versati in 100 mL di metanolo per bloccare la reazione e completare la precipitazione del polimero. Il polimero appiccicato alle pareti del reattore è sciolto in CHCl_3 e riunito alla sospensione in MeOH. La sospensione è agitata per 1h prima di essere filtrata in depressione; il polimero è lavato bene con MeOH ed asciugato sotto vuoto fino a peso costante.

Ricristallizzazione del copolimero CO/stirene

I polichetoni CO/stirene sono stati ricristallizzati seguendo la seguente procedura. 100 mg di polimero sono sciolti in 250 ml di CHCl_3 , la soluzione ottenuta è filtrata su Celite[®], si lava con lo stesso solvente, si concentra fino ad incipiente precipitazione e si riprecipita il polimero per aggiunta di etanolo, si filtra in depressione e si asciuga sotto vuoto.

7.4.6 Misure dei pesi molecolari dei polimeri.

I valori di peso molecolare dei polichetoni CO/stirene (M_w) e delle polidispersità (M_w/M_n) sono stati misurati dal gruppo della dottoressa Carla Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di permeazione su gel, utilizzando come standard polistirene. Le analisi sono state eseguite tramite HPLC utilizzando uno strumento Knauer HPLC (pompe K-501, detector UV K-2501) con un gel PL con diametro dei pori di 5 μm , con una colonna di 10^4 Å. Come eluente è stato utilizzato CHCl_3 con una velocità di flusso di 0.6 mL min^{-1} . I campioni sono stati preparati sciogliendo 2 mg del polichetone in 120 μL di 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (HFIP) ed aggiungendo CHCl_3 fino ad un volume di 10 mL.

7.5 Bibliografia.

- [1] a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6255; b) J. A. Ewen, L. Haspeslagh, M. J. Elder, J. L. Atwood, H. Zhang, H. N. Cheng, in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* Ed.: W. Kaminsky, H.

- Sinn, Springer-Verlag Berlin, **1988**, pg 281; c) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 253; d) W. Kaminsky, K. Kulper, H. Brintzinger, F. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 6355.
- [2] J. Durand, B. Milani, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 542.
- [3] a) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663-681; b) C. Bianchini, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 35; c) G. P. Belov, E. V. Novikova, *Russian Chem. Rev.* **2004**, 73 (3), 267; d) G. Consiglio, B. Milani, in *Catalytic Synthesis of Carbon Monoxide/Alkenes Copolymers and Cooligomers*, Ed. A. Sen, Capitolo 6, pg 189, Kluwer Academy **2003**.
- [4] a) C. Pisano, A. Mezzetti, G. Consiglio, *Organometallics* **1992**, 11, 20; b) M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3641; c) B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, 16, 5064; d) C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, C. Pettinari, *Organometallics* **2001**, 20, 2175.
- [5] a) S. Bartolini, C. Carfagna, A. Musco, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 9; b) M.T. Reetz, G. Haderlein, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 996.
- [6] A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, L. Mosca, R. Seraglia, G. Consiglio, B. Milani, *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, 6014.
- [7] M. Brookhart, M. I. Wagner *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7219.
- [8] a) A. Gsponer, B. Milani, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 4074; b) D. Sirbu, G. Consiglio, B. Milani, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, S. Gischig, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2254
- [9] a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1005; b) A. Pfaltz, *Chimia* **1990**, 44, 202; c) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339.
- [10] S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A.-M. Faucher, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3375.
- [11] a) R. E. Rülke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5769; b) J. H. Goren, J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Organometallics* **1997**, 16, 68; c) B. Milani, A. Marson, E. Zangrando, G. Mestroni, J. M. Ernesting, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 327, 188.

- [12] A. Macchioni, G. Bellachioma, G. Cardaci, M. Travaglia, C. Zuccaccia, B. Milani, G. Corso, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, *Organometallics* **1999**, *18*, 3061.
- [13] A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *6*, 2039.
- [14] M. Barsacchi, A. Batistini, G. Consiglio, U. W. Suter, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3604.
- [15] B. Milani, A. Marson, E. Zangrando, G. Mestroni, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 188

8 Reazione di copolimerizzazione CO/stirene: effetti sterici ed elettronici dei sostituenti in *meta* sui leganti Ar-BIAN.

A. Scarel, E. Zangrando, M. Gasperini, F. Ragaini, A. M. Kluwer, C. J. Elsevier, B. Binotti, C. Carfagna, R. Seraglia, B. Milani, in preparazione.

8.1 Introduzione.

Le α -diimine recanti gruppi arilici sugli atomi di azoto rappresentano una classe di leganti molto studiata negli ultimi anni nelle reazioni di polimerizzazione e che ha dato di recente risultati molto interessanti in termini di attività, selettività nonché controllo della stereochimica. Questa classe di leganti, di sintesi molto facile, offre la possibilità di una ampia scelta di sostituenti sugli atomi di azoto coordinanti, sia alifatici che aromatici, con diverse proprietà steriche ed elettroniche.

In particolare, a metà degli anni '90 Brookhart introdusse l'uso dei leganti α -diiminici *iso*-DAB (*iso*-DAB = ArN=C(CH₃)-C(CH₃)=NAr (Ar = 2,6-(R)₂-Ph); R = CH₃, *i*Pr (11 Capitolo 4)) su complessi di palladio nella reazione di omopolimerizzazione dell'etilene, trovando come l'ingombro sterico sulle posizioni in *orto* agli atomi di azoto (R) influisse sulla produttività dei catalizzatori (vedi Capitolo 4) [1]. In tale lavoro fu anche riportato come anche i complessi di nichel con il legante più rigido Ar-BIAN (Ar-BIAN = bis(arilimmino)acenaftenchinone) fossero attivi ma con rese più basse. Questa classe di leganti portò successivamente anche alla sintesi di copolimeri di etilene e propilene con monomeri polari (come metil acrilato, *tert*-butil acrilato, metil vinil chetone ecc.) [2]. Per la copolimerizzazione di etilene e monomeri polari Brookhart e collaboratori hanno osservato come ad un aumento della basicità di Lewis del legante corrisponda un incremento della incorporazione delle olefine polari [3]. Grazie a questi risultati e alla facilità di sintesi e versatilità di questi leganti sono state sviluppate delle librerie di leganti α -diiminici per complessi di nichel e palladio testate nelle reazioni di omo e copolimerizzazione di olefine [4].

Nonostante questi studi, solo recentemente è stata riportata una analisi sistematica degli effetti sterici [5] ed elettronici [6] dei sostituenti su leganti diiminici nei catalizzatori per le reazioni di omo- e co-polimerizzazione dell'etilene. Sono stati utilizzati complessi di palladio (II), coordinati da una serie di leganti α -diiminici con gli atomi di azoto recanti anelli fenilici sostituiti in posizione *orto* e *para* da gruppi con diversi effetti sterici ed elettronici.

Nella copolimerizzazione del propilene sono stati studiati in dettaglio catalizzatori di nichel con leganti Ar-BIAN sostituiti sulle due posizioni *orto* e sulla posizione *para* con gruppi di diversa natura, e quindi con diversa simmetria del legante [7]. E' stato evidenziato un interessante effetto dei sostituenti e della simmetria del legante sulla tatticità del polipropilene sintetizzato, evidenziando in particolare la copresenza dei due meccanismi di controllo dell'inserzione, "chain end control", isoselettivo, e "enantiomorphic site control", sindioselettivo, che prevalgono l'uno sull'altro in relazione ai sostituenti presenti sulle posizioni in *orto*. In particolare il legante a simmetria C_2 con sostituenti meno ingombrati in *orto* (2-*i*Pr, 6-Me) permette di ottenere polipropilene con una intensità della triade *ll* superiore rispetto ai catalizzatori con stessa simmetria ma con sostituenti più ingombrati (2-*t*But, 6-Me). Inoltre i leganti a simmetria C_2 portano alla sintesi di polipropilene isotattico, mentre gli isomeri a simmetria C_s portano alla sintesi di polipropilene sindiotattico.

I leganti α -diimminici, in particolare quelli derivanti dalla condensazione o del di-acetile (diacetil-2,3 butandione), o dell'aldeide ossalica, o del più rigido acenaftenchinone con ammine, sono stati utilizzati anche nello studio della reazione di copolimerizzazione CO/olefine aromatiche allo scopo di valutare come l'ingombro sterico sopra e sotto il piano di coordinazione possa influenzare il sistema catalitico. Il complesso di palladio monocationico $[Pd(CH_3)(CH_3CN)(1,4\text{-di-}iPr\text{-}1,4\text{-diazabut-}1,3\text{-diene})][BARF]$ permette di copolimerizzare il CO con lo stirene o il *p*-Me-stirene in condizioni blande, ottenendo un polichetone altamente sindiotattico [8]. Nella reazione di copolimerizzazione CO/*p*-Me-stirene sono stati utilizzati anche altri leganti di tipo α -diimminico, sia a scheletro acenaftenico che diazobutadienico [9]. E' stato evidenziato come la presenza di gruppi *iso*-propilici sulle posizioni *orto* degli anelli fenilici legati all'azoto impedisca la copolimerizzazione, permettendo di ottenere solo tracce di omopolimero. Nello stesso studio è emerso che lo stesso legante a struttura diazobutadienica non sostituito in *orto* porta alla sintesi di polichetone a microstruttura atattica non statistica [9].

Leganti di questa famiglia con sostituenti in posizione *orto* e *para* sono stati utilizzati anche nella copolimerizzazione con apertura di anello di alcheni costretti come il metilene-2-fenil-ciclopropano [10] o il 7-metilenebicyclo(4,10)eptano [11].

I composti della famiglia Ar-BIAN sono noti da molto tempo [12], ma sono stati portati all'attenzione generale da Elsevier e collaboratori agli inizi degli anni '90 [13]. Da allora i corrispondenti complessi di palladio, nichel e rutenio hanno trovato larga applicazione in molti campi della catalisi omogenea. Oltre alla polimerizzazione e copolimerizzazione di

olefine, come riportato sopra, tali leganti hanno trovato impiego anche nei catalizzatori per tutta una serie di reazioni [14].

L'uso dei leganti Ar-BIAN nell'ambito delle reazioni di copolimerizzazione CO/olefine risale a più di 10 anni fa, quando questo tipo di chelanti è stato utilizzato per dimostrare la perfetta alternanza dell'inserzione dei due comonomeri [15]. In particolare, sui complessi neutri di palladio fu possibile isolare e caratterizzare i composti derivanti dalle reazioni di inserzione, alternate e successive, di CO e norbornadiene, mentre sui relativi complessi cationici fu evidenziata la formazione della specie acil-carbonilica, *resting state* della reazione. Successivamente complessi di palladio, monochelai, neutri e cationici con tali leganti sono stati utilizzati in ulteriori studi cinetici e meccanicistici [16]. Su complessi di palladio e platino con chelanti α -diiminici, tra cui le Ar-Bian, sono stati fatti anche studi sulla struttura in soluzione delle coppie ioniche [9]. Più di recente gli stessi autori hanno riportato per questi leganti un effetto dei sostituenti in *orto* anche sul controllo della stereochimica [17]. In questo lavoro è stato per la prima volta impiegato un catalizzatore di palladio monochelato, monocationico, con un chelante Ar-BIAN per la sintesi del polichetone CO/*p*-Me-stirene. Il legante utilizzato presenta sulle posizioni *orto* dei gruppi metilici; il polimero è stato però ottenuto in miscela insieme con la corrispondente poliolefina (CP = 69%). Il risultato più importante riguarda la microstruttura di tale polichetone che è risultata prevalentemente isotattica con una distribuzione delle 4 triadi: $ll:(ul + lu):uu = 68:29:3$) indicativa di un polichetone a stereoblocchi isotattici di configurazione opposta, nonostante il legante presenti una simmetria C_{2v} .

Tutti gli studi riportati fino ad ora in letteratura sull'uso dei leganti Ar-BIAN hanno sempre riguardato chelanti recanti gruppi arilici sostituiti sulle posizioni *orto* e *para*, mai in *meta*. Inoltre non sono mai stati riportati risultati di catalisi sulla copolimerizzazione CO/stirene, solo pochi dati con il *p*-Me-stirene dove, probabilmente a causa dell'ingombro sulla posizione *orto*, ad eccezione di un caso [17], sono sempre state ottenute solamente tracce di omopolimeri.

La sintesi dei leganti Ar-BIAN è stata negli ultimi 10 anni estesa a nuove possibili architetture, prima Elsevier [13a] e poi Ragaini [14, 18, 19, 20] hanno introdotto degli Ar-BIAN variamente sostituiti, anche in modo non simmetrico e molto recentemente con anelli alifatici [20]. Ragaini ha mostrato, in una serie di lavori, come la capacità σ -donatrice del legante nei confronti del Pd(II) sia influenzata dall'introduzione sugli anelli fenilici di sostituenti elettron-donatori o elettron-accettori [18, 19].

In questo lavoro, vista la disponibilità di nuovi leganti a scheletro acenaftenico sostituiti in *meta*, si è deciso per la prima volta di indagare gli effetti sterici ed elettronici di sostituenti in questa posizione, sintetizzando e caratterizzando i complessi di Pd(II) cationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ar-BIAN})][\text{PF}_6]$, alcuni dei quali riportati qui per la prima volta. Tali complessi sono stati usati per la prima volta quali catalizzatori per la copolimerizzazione CO/stirene. I polimeri sintetizzati sono stati completamente caratterizzati grazie anche alla spettrometria di massa MALDI-TOF.

8.2 Risultati e discussione.

I leganti Ar-BIAN, sostituiti sulle posizioni *meta* da uno o due gruppi CH_3 o CF_3 , utilizzati in questo studio, sono riportati nella Figura 8.1, insieme al nuovo legante Cypr-BIAN, primo esempio di questo tipo di leganti con gruppi alchilici sugli atomi di azoto [20].

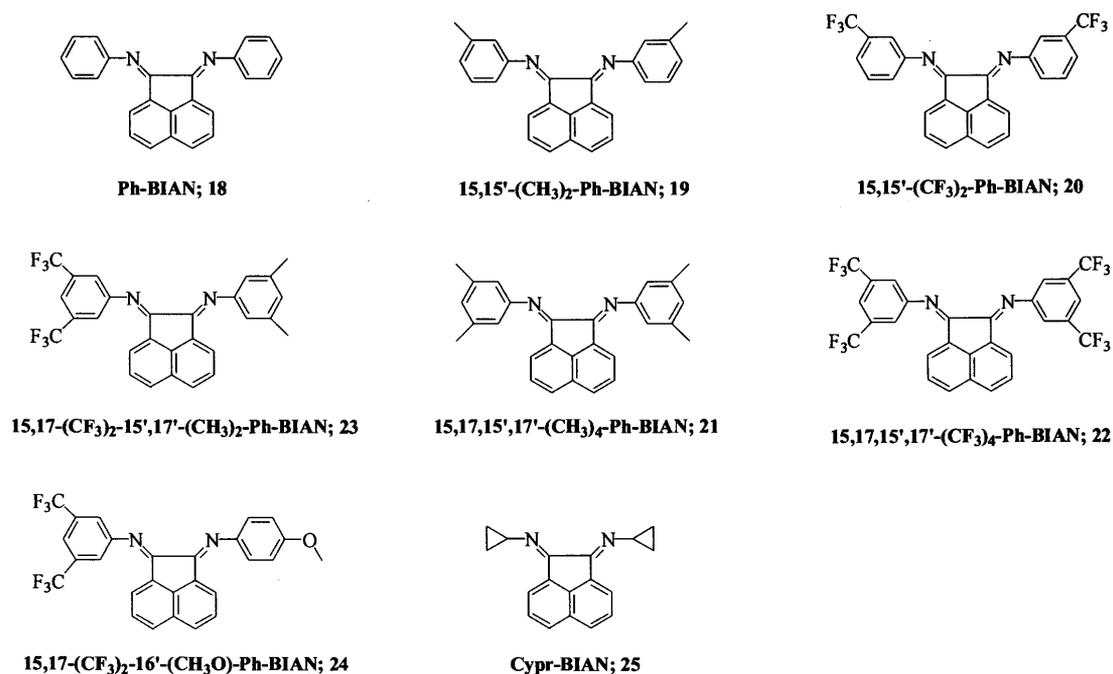


Figura 8.1 I leganti Ar-BIAN e Cypr-BIAN studiati, loro nomenclatura e numerazione.

I leganti utilizzati presentano delle simmetrie diverse in relazione al numero e tipo di sostituenti presenti sugli anelli fenilici; inoltre bisogna tener conto che sia nella struttura allo stato solido che in soluzione [7, 13a], gli anelli fenilici sono disposti in un piano quasi perpendicolare a quello dello scheletro acenaftenico dei leganti.

In dettaglio, il legante di riferimento non sostituito, **18**, ha simmetria C_{2v} , la stessa dei leganti **21** e **22** con 4 sostituenti uguali sulle 2 posizioni *meta* di ciascun anello, e del legante **25** con i gruppi rigidi ciclopropilici. Per quanto riguarda i leganti con un solo sostituito su una delle due posizioni *meta* di entrambi gli anelli, **19** e **20**, la simmetria è variabile, sono infatti possibili due stereoisomeri con diversa simmetria: C_s quando i sostituenti sono rivolti nella stessa direzione, isomero *sin*; C_2 quando sono rivolti in direzioni opposte, isomero *anti* [7]. E' stato inoltre riportato [13a] che, a causa dell'ingombro sterico del residuo acenaftenico, per i fenili sostituiti in posizione *orto* e *meta* con gruppi ingombrati la libera rotazione attorno al legame azoto-fenile non sia possibile e che l'interconversione degli isomeri *sin* e *anti* passi attraverso una precedente isomerizzazione *cis/trans* possibile solo nel legante non coordinato. Per quanto riguarda i leganti con i due anelli fenilici sostituiti in modo diverso, **23** e **24**, a causa della loro non planarità l'unico elemento di simmetria è il piano dello scheletro acenaftenico, pertanto la simmetria è C_s .

I leganti Ar-BIAN sono stati in parte sintetizzati nei laboratori del Professor Elsevier nell'Università di Amsterdam, **18**, **22**, in parte nei laboratori del Professor Ragaini nell'Università di Milano, **20**, **23**, **24**, **25**, seguendo le procedure sintetiche da loro messe a punto [13a, 14, 18, 19, 20]. I leganti **19** e **21** sono stati sintetizzati a Trieste seguendo una procedura semplificata rispetto a quanto riportato in letteratura [13a] (vedi parte sperimentale).

8.2.1 Sintesi e caratterizzazione dei complessi $[Pd(CH_3)(CH_3CN)(Ar-BIAN)][PF_6]$ **c18P-c24P** e $[Pd(CH_3)(CH_3CN)(Cypr-BIAN)][PF_6]$ **c25P**.

I complessi di palladio monochelati, monocationici, con i chelati bidentati Ar-BIAN e Cypr-BIAN $[Pd(CH_3)(CH_3CN)(N-N)][PF_6]$ (N-N = Ph-BIAN, **c18P**; 15,15'-(CH₃)₂-Ph-BIAN, **c19P**; 15,15'-(CF₃)₂-Ph-BIAN, **c20P**; 15,17,15',17'-(CH₃)₄-Ph-BIAN, **c21P**; 15,17,15',17'-(CF₃)₄-Ph-BIAN, **c22P**; 15,17-(CF₃)₂-15',17'-(CH₃)₂-Ph-BIAN, **c23P**; 15,17-(CF₃)₂-16'-(CH₃O)-Ph-BIAN, **c24P**; Cypr-BIAN, **c25P**) sono stati sintetizzati in accordo con la procedura sintetica di letteratura riportata nei capitoli precedenti che porta dapprima all'ottenimento dei precursori neutri $[Pd(CH_3)(Cl)(N-N)]$ **b18-b25**, dai quali si ottengono i prodotti finali per dealogenazione (Capitolo 4) [16b, 21].

Sintesi e caratterizzazione dei precursori neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$ **b18-b25**.

I complessi neutri si ottengono dal precursore $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{COD})]$ per sostituzione del cicloottadiene con l'opportuno legante **18-25**. Il complesso di palladio è precipitato dalla soluzione di CH_2Cl_2 per aggiunta di etere dietilico e si presenta come un solido con colori che vanno dal rosso-arancio al rosso scuro in relazione ai sostituenti presenti sugli anelli fenilici (i colori più scuri si hanno con leganti sostituiti da gruppi elettron-donatori). Fa eccezione il complesso **b25** con il legante Cypr-BIAN che è giallo-arancio.

Per alcuni dei complessi sintetizzati è stato possibile ottenere dei cristalli singoli utilizzati per la risoluzione della struttura allo stato solido.

I cristalli utili per la risoluzione della struttura del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,17,15',17'-(\text{CF}_3)_4\text{-Ph-BIAN})]$, **b22** (Figura 8.2, Tabella 8.1) sono stati ottenuti direttamente dalla sintesi.

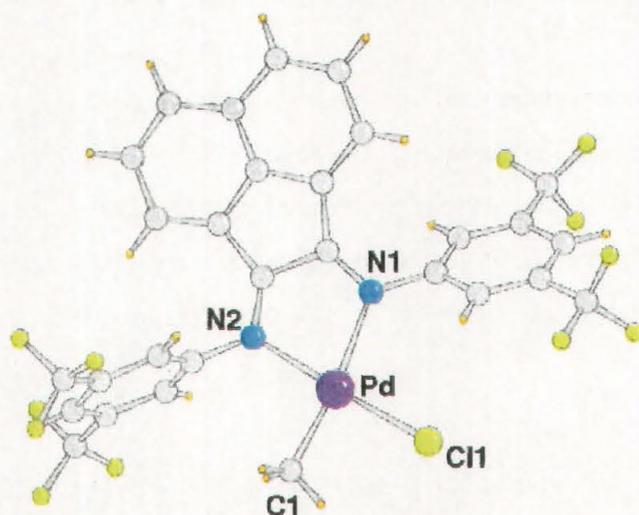


Figura 8.2 Struttura del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,17,15',17'-(\text{CF}_3)_4\text{-Ph-BIAN})]$, **b22**.

Il palladio presenta una geometria di coordinazione planare quadrata. Lo scheletro acenaftefenico giace sul piano di coordinazione, mentre i due anelli fenilici si trovano fuori da esso con angoli tra il piano contenente la struttura acenaftefenica e gli anelli fenilici rispettivamente di $54.1(2)$ e $79.3(2)^\circ$. La disposizione degli anelli fenilici fuori dal piano di coordinazione è tipica per questi leganti, sia liberi che coordinati al metallo, in tutte le strutture riportate in letteratura [7, 13a, 16a, 14, 22], grazie al minor ingombro sterico che si ha con questa orientazione. Le distanze di coordinazione Pd-N sono diverse, quella in *trans* al metile risulta più lunga, come già riportato negli analoghi complessi di palladio con altri chelanti azotati (vedi Capitolo 4, 5, 6, 7 e riferimenti lì riportati).

Tabella 8.1 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b22**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd-C(1)	1.997(7)	C(1)-Pd-N(1)	171.8(3)
Pd-N(1)	2.222(6)	C(1)-Pd-N(2)	94.2(3)
Pd-N(2)	2.073(5)	N(1)-Pd-N(2)	77.6(2)
Pd-Cl(1)	2.282(2)	C(1)-Pd-Cl(1)	88.7(2)
		N(1)-Pd-Cl(1)	99.47(16)
		N(2)-Pd-Cl(1)	176.97(18)

Per il complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,15'-(\text{CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$, **b19**, è stato possibile ottenere i cristalli singoli dalla soluzione in CDCl_3 utilizzata per l'analisi ^1H NMR, per lento mescolamento con *n*-esano. Nella stessa cella elementare sono state trovate due diverse strutture, una relativa all'isomero *sin*, con i due gruppi metilici sui fenili orientati dalla stessa parte rispetto al piano di coordinazione, l'altra relativa all'isomero *anti* con i due gruppi metilici orientati in direzione opposta (Figura 8.3) (Tabella 8.2). Le strutture di entrambi gli isomeri si presentano con il palladio in una geometria planare quadrata. Nell'isomero *sin* la sfera di coordinazione del palladio è completata dal gruppo metilico e dal cloro. I due anelli fenilici del legante giacciono anche in questo caso fuori dal piano di coordinazione, con angoli rispetto a questo di $88.1(2)^\circ$, $79.7(2)^\circ$. Le distanze di coordinazione Pd-N anche in questo caso sono diverse: la più lunga è quella in *trans* al gruppo metilico, $2.169(5)$ Å. Il confronto con la stessa distanza di legame del complesso **b22**, $2.222(6)$ Å (Tabella 8.1) dimostra come il legante con i sostituenti in *meta* elettrondonatori, **19** si coordini più fortemente al palladio rispetto al legante con gruppi elettroneattrattori, **22**.

Per quanto riguarda la struttura dell'isomero *anti*, a causa della presenza di un asse cristallografico C_2 e della probabile copresenza di molecole dove il gruppo metilico è stato sostituito da un secondo atomo di cloro (a causa dello stesso fenomeno riportato nel Capitolo 4), la struttura risolta appare come metà del complesso ed è stata completata dal programma in modo simmetrico. Dall'affinamento dei dati è risultato che l'atomo coordinato al palladio è un ibrido tra il carbonio del gruppo metilico e il cloro, che essendo più pesante, porta alla risoluzione di una struttura per il complesso: $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(15,15'-(\text{CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$ **b'19**, (Figura 8.3b).

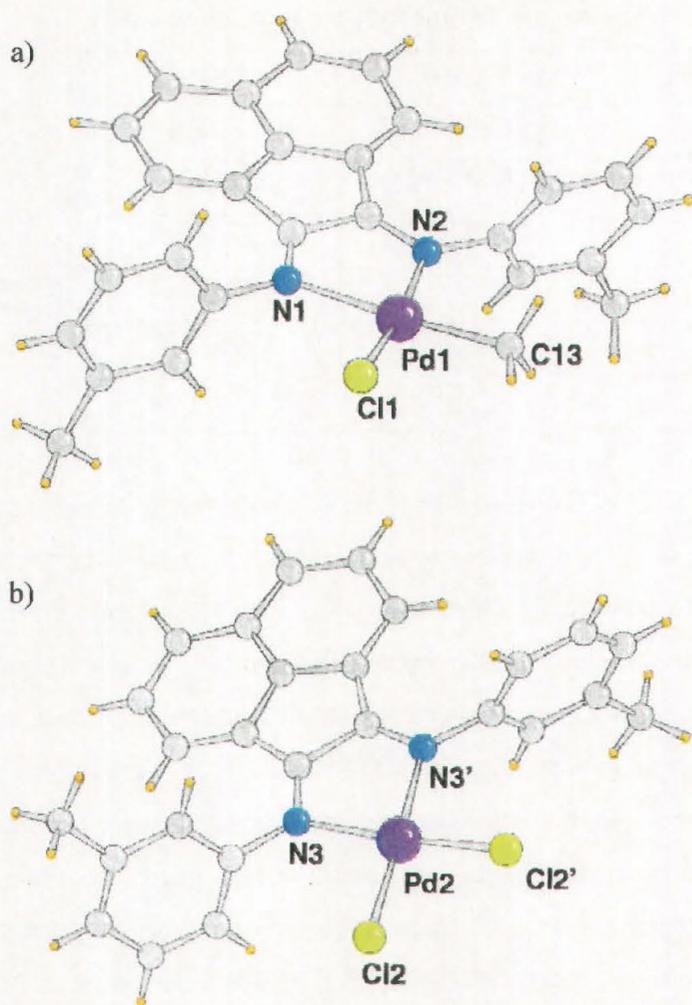


Figura 8.3 Struttura delle due molecole cristallograficamente indipendenti del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,15'\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$, **b19** e $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(15,15'\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$ **b'19**: a) *sin*, b) *anti*.

Tabella 8.2 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per i complessi **b19** e **b'19**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
b19			
Pd(1)-C(13)	2.058(7)	C(13)-Pd(1)-N(1)	175.3(3)
Pd(1)-N(1)	2.169(5)	C(13)-Pd(1)-N(2)	95.0(3)
Pd(1)-N(2)	2.036(5)	N(1)-Pd(1)-N(2)	80.41(19)
Pd(1)-Cl(1)	2.257(2)	C(13)-Pd(1)-Cl(1)	89.8(2)
		N(1)-Pd(1)-Cl(1)	94.75(15)
		N(2)-Pd(1)-Cl(1)	171.76(14)
b'19			
Pd(2)-Cl(2)	2.210(3)	Cl(2')-Pd(2)-N(3)	175.52(15)
Pd(2)-N(3)	2.126(5)	Cl(2')-Pd(2)-N(3')	97.46(15)
		N(3)-Pd(2)-N(3')	79.1(3)
		Cl(2)-Pd(2)-Cl(2')	86.15(16)

Sono stati ottenuti cristalli anche del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(15,15'\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$, **b'20** per lento mescolamento in frigorifero di una sua soluzione in CH_2Cl_2 con etere dietilico. Anche in questo caso il gruppo metilico è stato sostituito da un atomo di cloro derivante dal solvente.

Tale struttura presenta però un elevato grado di disordine per i gruppi CF_3 ed è possibile fare solo dei confronti qualitativi con le altre strutture ottenute. Il legante presenta la stessa disposizione spaziale già vista per gli altri complessi, con il piano dell'acenaftene che grossomodo coincide con il piano di coordinazione ed i due anelli fenilici fuori dal piano, con i due gruppi CF_3 rivolti nella stessa direzione in una geometria *sin*. Non è stato, invece, trovato il corrispondente isomero *anti* (Figura 8.4).

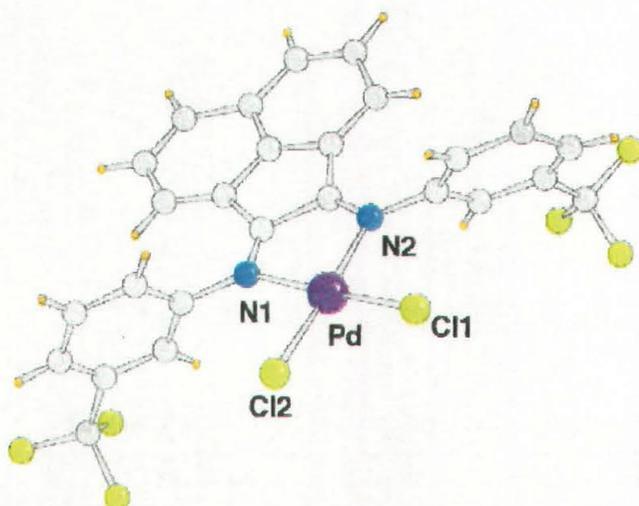


Figura 8.4 Struttura del complesso $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(15,15'\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{-Ph-BIAN})]$, **b'20** (gruppi CF_3 molto disordinati).

La sintesi del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25** porta alla formazione di un solido cristallino, e da uno di questi cristalli è stato possibile risolvere la struttura (Figura 8.5) (Tabella 8.3). Il palladio presenta la geometria planare quadrata usuale, ma in questo caso il piano medio del legante forma con il piano di coordinazione del palladio un angolo di $14.03(6)^\circ$. I due gruppi ciclopropilici, anch'essi fuori dal piano di coordinazione, si trovano rispetto a quest'ultimo in direzione opposta rispetto a quella dello scheletro acenaftenico; inoltre la rotazione attorno al legame C-N è sensibilmente diversa per i due anelli. Le distanze di legame e gli angoli di coordinazione sono riportati in Tabella 8.3. Il confronto con le lunghezze di legame riportate per gli analoghi complessi con i leganti Ar-BIAN permette di dire che le distanze sono comparabili, nonostante studi sulla capacità di

coordinazione al palladio di questo legante abbiano mostrato come sia circa 200 volte più donatore degli altri Ar-BIAN, e più donatore anche della 1,10-fenantrolina [20].

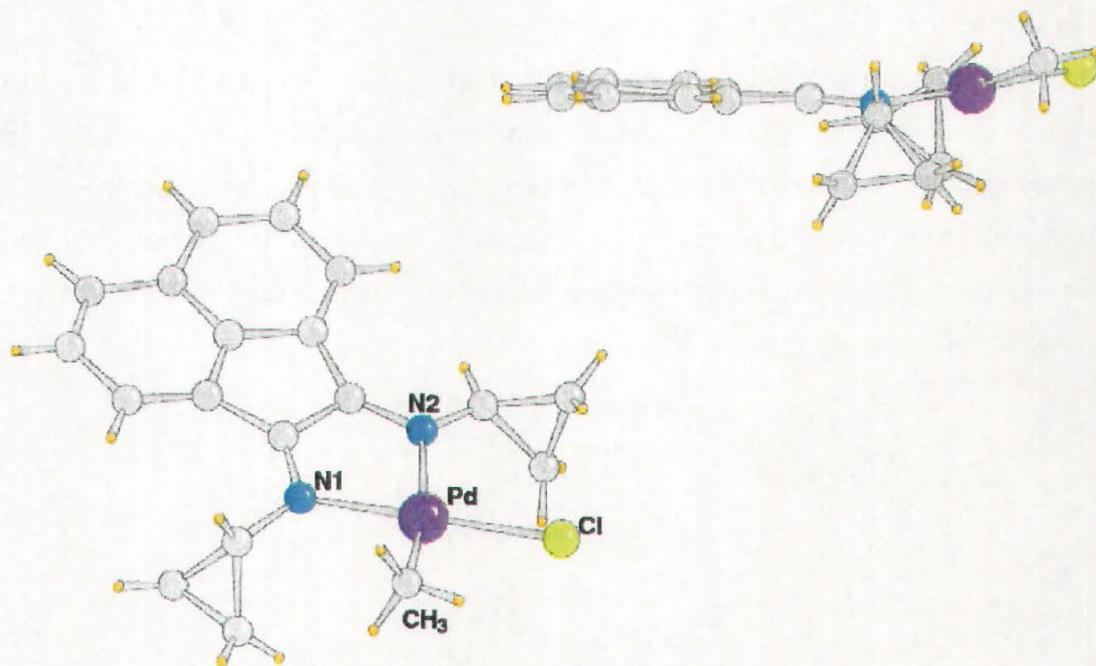


Figura 8.5 Struttura del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$, **b25**.

Tabella 8.3 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per il complesso **b25**.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd-CH ₃	2.037(6)	CH ₃ -Pd-N(1)	92.6(2)
Pd-N(1)	2.060(5)	CH ₃ -Pd-N(2)	169.1(2)
Pd-N(2)	2.239(4)	N(1)-Pd-N(2)	78.80(15)
Pd-Cl(1)	2.316(2)	CH ₃ -Pd-Cl(1)	86.49(19)
		N(1)-Pd-Cl(1)	178.74(11)
		N(2)-Pd-Cl(1)	102.02(11)

I complessi monochelati neutri **b18-b25** sono stati caratterizzati in soluzione tramite la spettroscopia ^1H NMR. Tutti gli spettri sono stati registrati in CDCl_3 , ad eccezione di quelli relativi alle specie **b22**, **b24** e **b25** che risultano insolubili in tale solvente, pertanto questi spettri sono stati registrati in CD_2Cl_2 (anche in tale solvente il complesso **b22** risulta solo leggermente solubile [18]), come pure gli spettri registrati a bassa temperatura.

Di seguito verranno trattati i complessi della serie omologa **b18-b24**, a parte verrà invece trattato il complesso **b25** con i gruppi alchilici sugli atomi di azoto coordinanti.

Il numero dei segnali e le loro integrazioni sono in accordo con la coordinazione del legante in una specie non simmetrica, pertanto le due metà del legante non risultano chimicamente equivalenti. I segnali delle due diverse metà del chelante sono stati attribuiti grazie all'uso delle tecniche NOE e HH COSY. Gli spettri dei leganti liberi presentano segnali allargati indicando quindi che la rotazione degli anelli fenilici attorno al legame azoto-carbonio *ipso* non è libera [13a].

Grazie all'uso della tecnica NOE, irradiando i segnali relativi agli $H^{14,18}$ e $H^{14',18'}$ è stato possibile distinguere i segnali relativi ai protoni delle due metà del legante. Lo schema di numerazione dei complessi neutri e cationici, riportato in Figura 8.6 prevede che i protoni del fenile in *cis* al CH_3 -Pd siano contrassegnati dagli apici, mentre il protone in *cis* sullo scheletro acenaftenico sia H^{10} . Nella Figura 8.7 sono riportati come esempi gli spettri DIF NOE per il complesso **b21** ottenuti irradiando i singoletti relativi ai protoni in *orto* agli anelli fenilici.

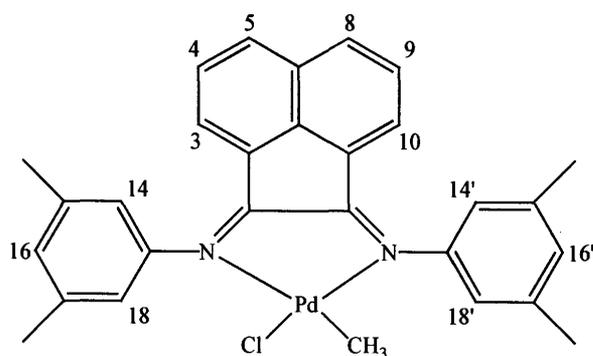


Figura 8.6 Schema di numerazione del complesso $[Pd(CH_3)(Cl)(15,17,15',17'-(CH_3)_4-Ph-BIAN)]$ **b21**.

Irradiando il singoletto a 6.81 ppm si ottiene uno spettro DIF NOE (Figura 8.7b) dove si vede chiaramente uno scambio con il segnale a 6.95 ppm relativo alla stessa coppia di protoni in *orto* dell'altro fenile, ad indicare uno scambio del legante lento sulla scala dei tempi NMR. E' possibile distinguere un debole segnale dovuto al doppietto a 6.62 ppm, mentre nello stesso spettro non si vede nessun segnale relativo al doppietto a 7.16 ppm. Nella zona dei protoni alifatici dello spettro DIF NOE si vede chiaramente il segnale dovuto al gruppo CH_3 -Ph a campi più bassi (2.41 ppm). Anche il segnale del metile legato al palladio risente della saturazione del segnale relativo a $H^{14',18'}$ permettendo quindi di assegnare questi segnali ai protoni della metà del legante in *cis* al palladio metile.

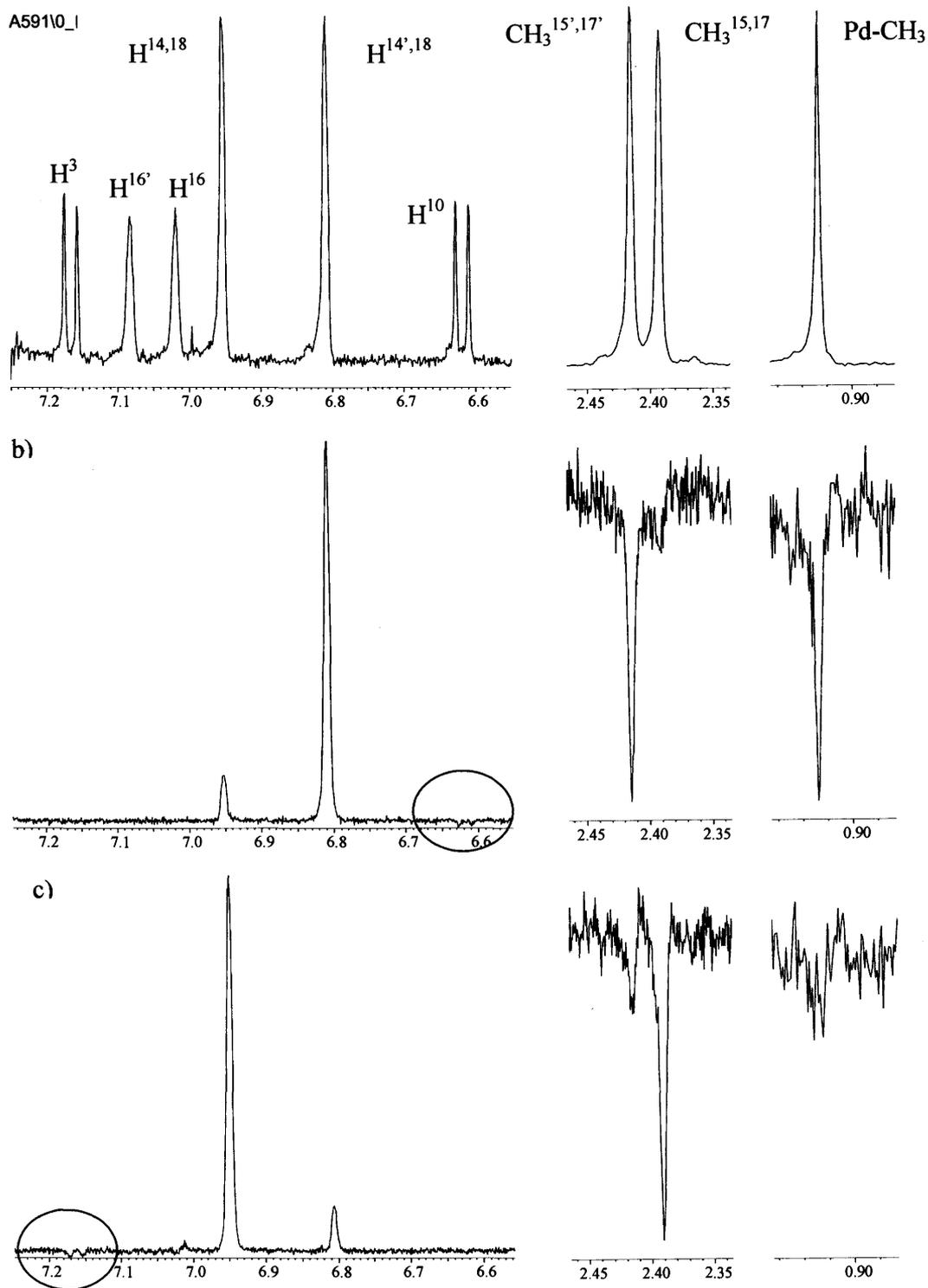


Figura 8.7 Spettri ^1H NMR in CDCl_3 , a temperatura ambiente del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,17,15',17'-(\text{CH}_3)_4\text{-Ph-BIAN}]$ **b21**: a) spettro ^1H NMR ; b) DIF NOE saturato il segnale a 6.81 ppm; c) DIF NOE saturato il segnale a 6.95 ppm.

A conferma di ciò nello spettro DIF NOE ottenuto saturando il segnale a 6.95 ppm (Figura 8.7c), si ottengono le correlazioni spaziali con il doppietto a 7.16 ppm, con il singoletto a 2.39 ppm e solo una debolissima interazione, dovuta quindi al processo di scambio, con il CH₃-Pd.

La scarsa interazione che si ottiene nello spettro DIF NOE irradiando i protoni H^{14,18} e H^{14',18'} con il segnale relativo ai protoni H³ e H¹⁰ conferma che anche in soluzione, come visto allo stato solido, gli anelli fenilici si dispongono preferenzialmente in modo perpendicolare al piano di coordinazione. Infine, grazie all'accoppiamento *long range* tra i protoni in *orto* e il protone in *para* degli anelli fenilici, evidente negli spettri HH COSY, è possibile dire che i segnali dei protoni in posizione *para* dell'anello fenilico in *cis* al gruppo CH₃-Pd sono a campi più bassi rispetto a quelli dell'altro fenile (H^{16'} 7.08; H¹⁶ 7.02 ppm).

Sulla base delle considerazioni su riportate sono state fatte tutte le attribuzioni segnale/protone per tutti i complessi **b18-b24**. Di seguito viene commentato a titolo di esempio lo spettro del complesso con il legante capostipite non sostituito (Figura 8.8).

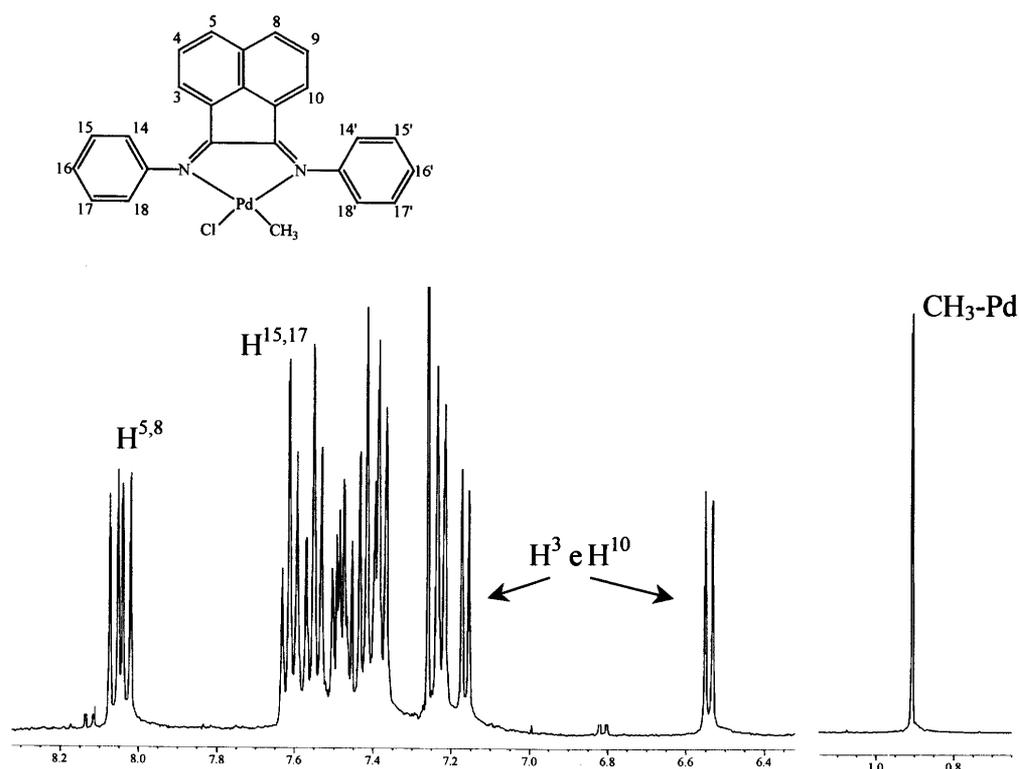


Figura 8.8 Spettro ¹H NMR in CDCl₃ del complesso [Pd(CH₃)(Cl)(Ph-BIAN)] **b18** e relativo schema di numerazione dei protoni.

Nello spettro del complesso **b18** si evidenziano alcune caratteristiche comuni anche agli spettri degli altri complessi **b19-b24**.

Il segnale a campi più bassi, 8.04 ppm, presenta l'aspetto di un doppio doppietto, ed è stato attribuito agli $H^{5,8}$, nel legante libero tale segnale si trova a campi leggermente più alti, 7.88 ppm, ed ha l'aspetto di un doppietto [13a]. Negli altri complessi tale segnale presenta sempre il più alto valore di chemical shift, variabile nell'intervallo 8.22 (**b22**) e 8.03 (**b21**) ppm, in relazione agli effetti elettronici dei sostituenti, ed ha sempre l'aspetto di un doppio doppietto. Anche gli altri protoni dello scheletro acenaftenico sono poco sensibili ai sostituenti; gli $H^{4,9}$ danno nel complesso **b18** un doppio tripletto nell'intervallo 7.51-7.40 ppm che si sovrappone al segnale dei protoni $H^{16,16'}$. Nel legante libero si ha uno pseudotripletto a 7.37 ppm [13a]. Negli altri complessi tale segnale presenta sempre l'aspetto di un doppio tripletto (che in **b19** comprende i due tripletti degli $H^{17,17'}$), tranne nel caso di **b20** dove il segnale è allargato e si separa a dare due tripletti solo registrando lo spettro a -30°C . Nel caso di **b24** i due tripletti si fondono a dare un quintupletto. Il valore di chemical shift per questo segnale in tutti i complessi cade nell'intervallo 7.60-7.40 ppm. I segnali relativi ai due protoni H^3 e H^{10} presentano l'aspetto di due doppietti ben distinti e cadono a campi più alti rispetto agli altri protoni aromatici, in particolare uno dei due (7.16 e 6.54 ppm). Il segnale di questi protoni nel legante libero (simmetrico) si trova ad un valore di chemical shift intermedio tra i due, 6.84 ppm [13a]. In tutti i complessi neutri tali segnali presentano sempre tale aspetto. Il loro valore di chemical shift non sembra però essere dipendente solo dal tipo di sostituenti ma anche dal loro numero (Tabella 8.4).

Nel complesso **b18** i protoni dei fenili danno luogo ad una serie di segnali così distribuiti: i protoni in *meta* ($H^{15,17}$ e $H^{15',17'}$) danno due tripletti a 7.51 e 7.55 ppm; a campi leggermente più alti (intervallo 7.51-7.45 condiviso con gli $H^{4,9}$) risuonano i protoni in *para* (H^{16} e $H^{16'}$); mentre i protoni in *orto* ($H^{14,18}$ e $H^{14',18'}$) danno per i due anelli due doppietti ben separati, uno a 7.38 pm e uno a 7.23 ppm.

Come regola generale si può dire che sostituenti elettron donatori (CH_3 , CH_3O) sui fenili provocano shift a campi alti per i segnali di tutti i protoni del legante, mentre sostituenti elettron attrattori (CF_3) provocano shift a campi bassi. Tali spostamenti sono più marcati nel caso dei protoni sugli anelli fenilici, e sono più pronunciati quando i gruppi introdotti sono due.

Per i leganti con gruppi di diversa natura sui due anelli, **b23** e **b24**, si possono chiaramente individuare i protoni dei due anelli, infatti quelli degli anelli che portano i CF_3 cadono a frequenze ben più alte rispetto ai protoni dei fenili che portano i gruppi CH_3 (Figura 8) o CH_3O .

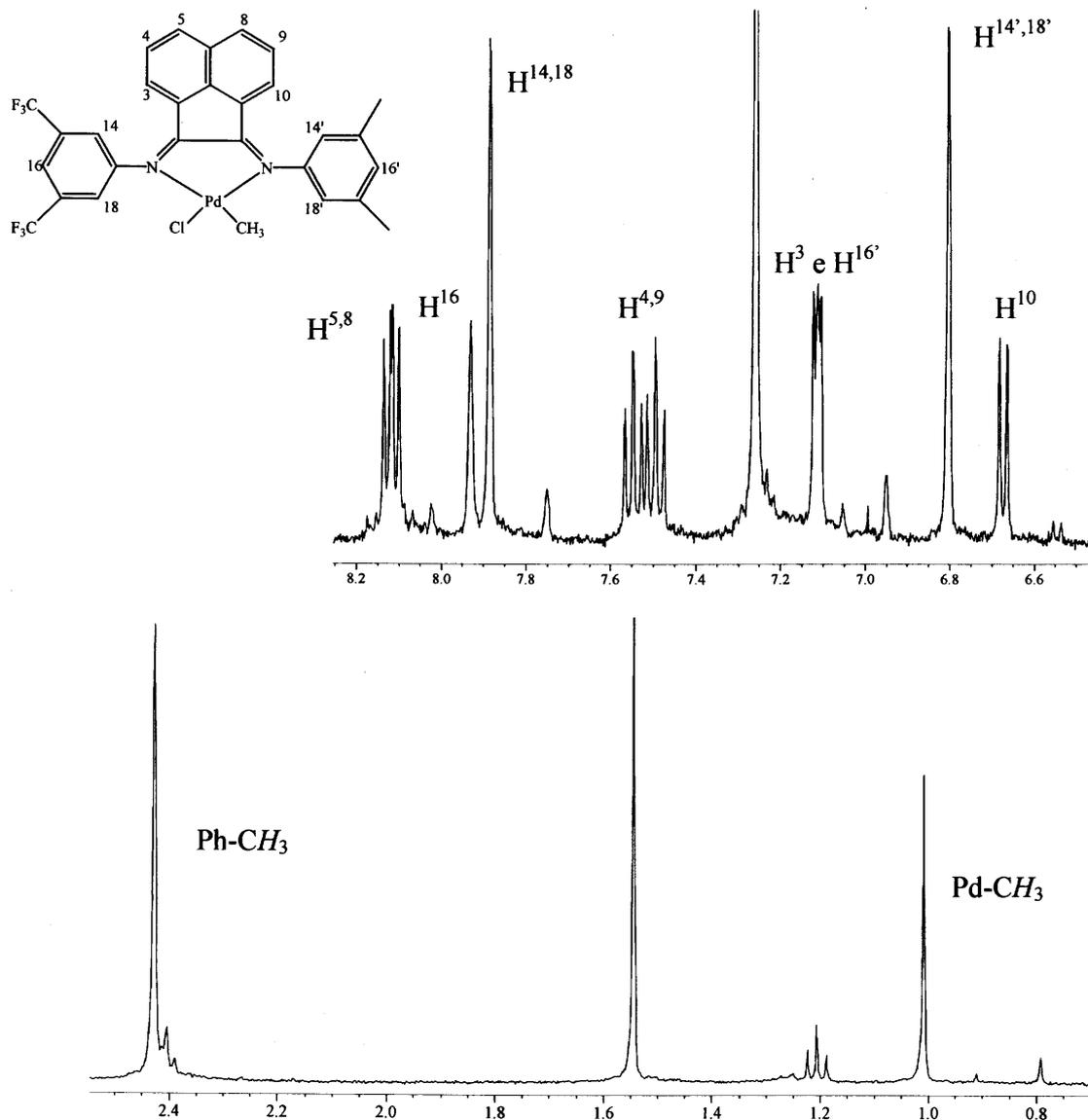


Figura 8.9 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,17\text{-(CF}_3)_2\text{-15',17'-(CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN)}]$ **b23**.

Nello spettro ^1H NMR del complesso **b23** (Figura 8.9), ad esempio, si vede come H^{16} e $\text{H}^{14,18}$, protoni fenilici dell'anello con i gruppi CF_3 , risuonino rispettivamente a 7.93 e 7.89 ppm, mentre $\text{H}^{16'}$ e $\text{H}^{14',18'}$, protoni del fenile con i gruppi CH_3 , risuonano rispettivamente a ~7.11 e 6.81 ppm. Nella Figura 8.9 sono presenti dei segnali di bassa intensità riconducibili

ad un altro isomero minoritario. La caratterizzazione degli isomeri per i complessi neutri e cationici ottenuti con i leganti asimmetrici verrà discussa in dettaglio in seguito.

I segnali dei protoni dei gruppi metilici legati agli anelli fenilici sono dei singoletti e presentano frequenze nell'intervallo 2.47-2.39 ppm, mentre il singoletto relativo al gruppo $\text{CH}_3\text{-O}$ è localizzato a 3.93 ppm.

I singoletti dei protoni del metile legato al palladio risentono molto poco dei diversi sostituenti sul legante. Il metile più schermato è quello del complesso **b23**, 1.01 ppm, mentre il metile maggiormente deschermato è quello del complesso **b22**, 0.77 ppm, tutti gli altri si attestano attorno a 0.90 ppm (Tabella 8.4).

Lo spettro del complesso con il legante **25** con i sostituenti alchilici presenta per i protoni dello scheletro acenaftenico un aspetto completamente diverso rispetto a quello tipico dei complessi con gli Ar-BIAN. A temperatura ambiente tutti i segnali risultano allargati ad eccezione del metile legato al palladio (Figura 8.10).

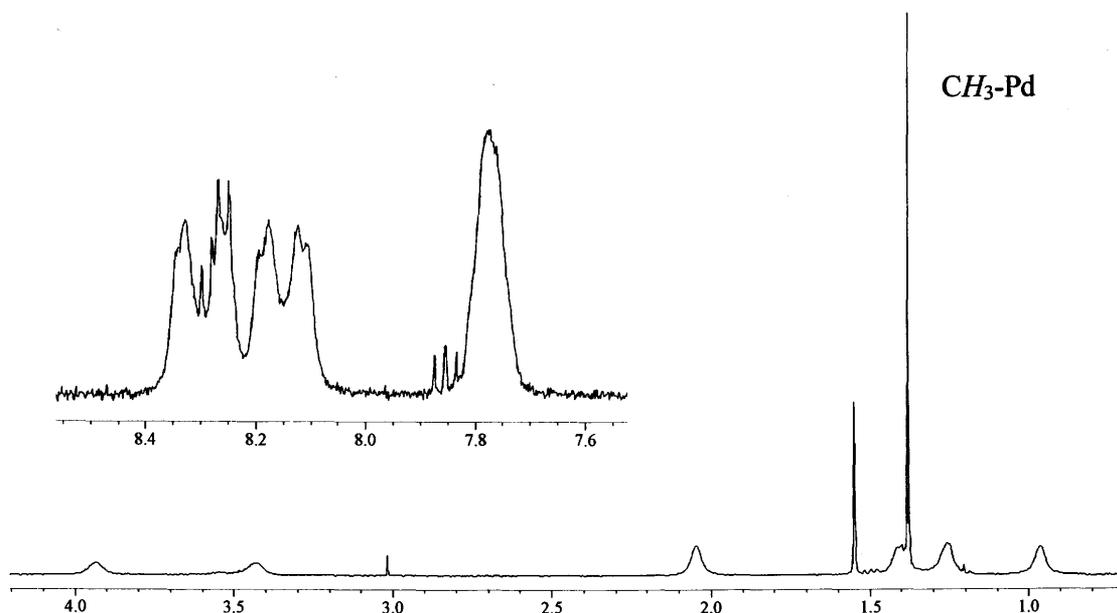


Figura 8.10 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25** registrato a temperatura ambiente.

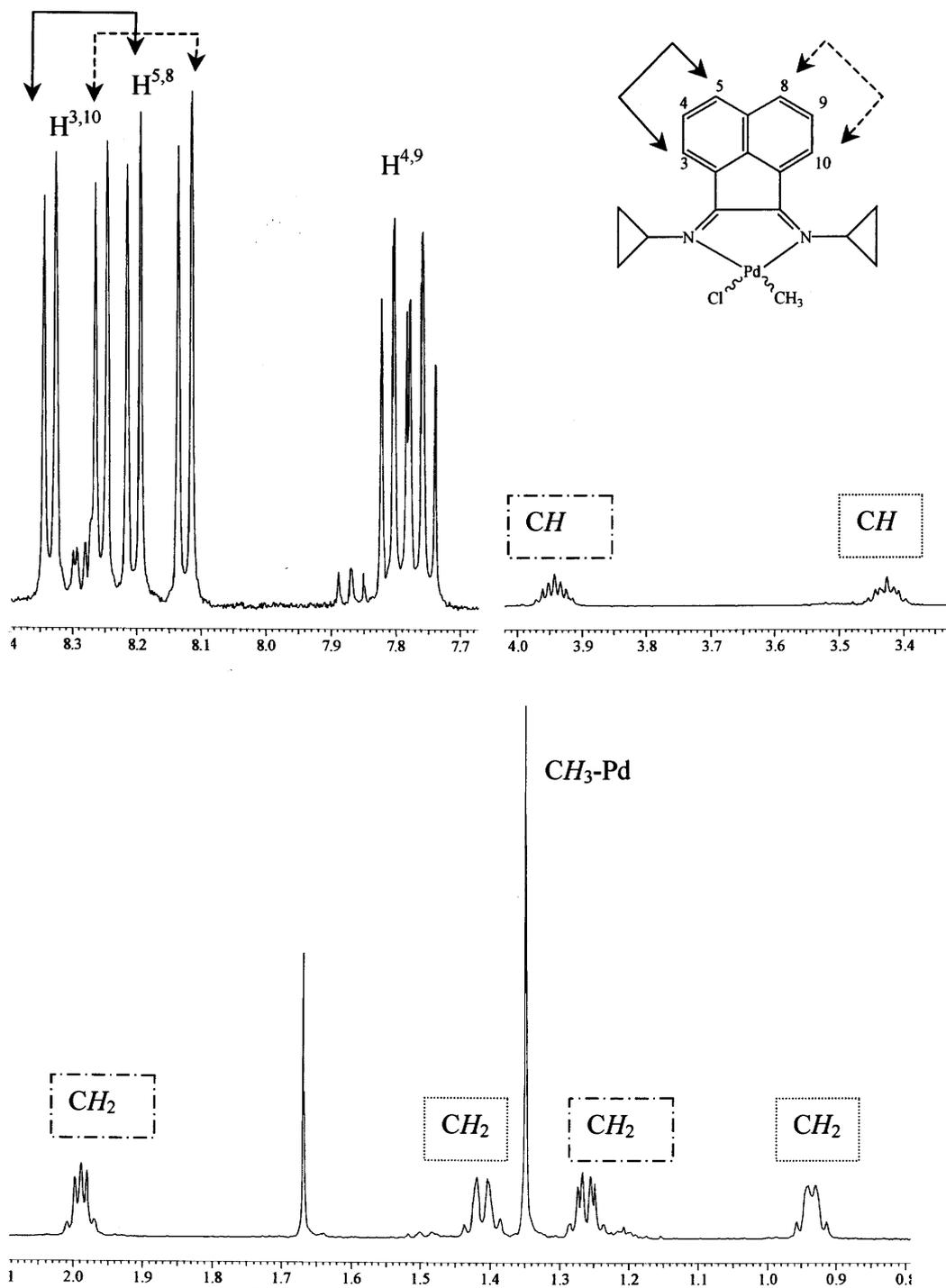


Figura 8.11 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25** registrato a -20°C , e relativo schema di numerazione e correlazione dei protoni.

La registrazione dello spettro del protone, esperimenti di HH COSY ed NOE, a bassa temperatura (-20°C), permettono di assegnare i segnali ai relativi protoni (Figura 8.11). Il segnale che a temperatura ambiente è allargato nella zona 8.40-8.07 ppm, a -20°C si risolve in 4 doppietti, uno per ognuno dei protoni: 8.34 e 8.26 ppm per $\text{H}^{3,10}$, 8.21 e 8.13 ppm per $\text{H}^{5,8}$, mentre i protoni $\text{H}^{4,9}$ danno origine ad un segnale a 7.77 ppm costituito da

due tripletti centrati rispettivamente a 7.80 e 7.76 ppm (Figura 8.11). Allo stesso modo anche i protoni dei gruppi ciclopropilici a bassa temperatura si presentano come dei multipletti.

Dagli spettri di correlazione protone-protone è possibile capire quali siano i segnali dei protoni di ciascuna metà dello scheletro acenaftenico e di ciascun anello ciclopropilico. Invece per quanto riguarda la relazione spaziale rispetto alla posizione dei gruppi Pd-CH₃ e Pd-Cl ci si basa sulla osservazione che il cloro provoca un significativo spostamento a campi bassi dei segnali dei protoni in *cis* ad esso [23], per cui i multipletti a 3.94, 2.00 e 1.27 ppm vengono assegnati all'anello ciclopropilico in *cis* al legame Pd-Cl. Lo spettro DIFF-NOE, ottenuto irradiando il segnale a 3.42 ppm, relativo ad uno dei due gruppi CH dei cicli alifatici, presenta un picco con la stessa fase in corrispondenza del segnale a 3.94 ppm relativo al gruppo CH dell'altro anello ciclopropilico, indicando che i due gruppi sono in scambio tra di loro (a -20°C) (Figura 8.12). La velocità di questo processo di scambio è bassa sulla scala dei tempi NMR. Tale fenomeno dinamico, osservato anche con i leganti Ar-BIAN, potrebbe consistere nella rottura di un legame Pd-N, rotazione intorno al legame Pd-N restante e riformazione del legame Pd-N. Questo processo porterebbe infatti allo scambio delle posizioni relative delle due metà del legante.

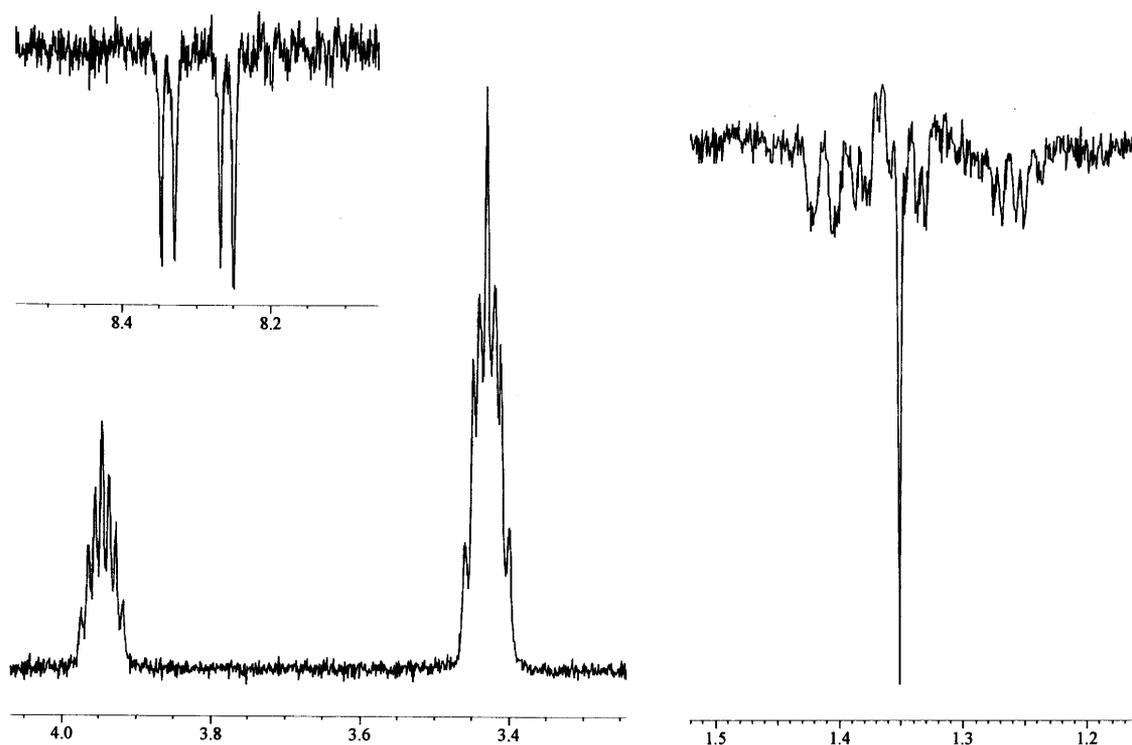


Figura 8.12 Esperimento NOE sul complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25** in CDCl_3 ; registrato a -20°C ; irradiato il segnale a 3.4 ppm.

Dalla mancanza di effetto NOE con i multipletti a 2.00 e 0.93 ppm è invece possibile dire che questi protoni, relativi ai gruppi CH_2 degli anelli ciclopropilici, si trovano dalla parte opposta del piano del ciclo a 3 termini.

Per quanto riguarda i protoni dello scheletro acenaftenico è interessante notare come, rispetto ai corrispondenti complessi con gli Ar-BIAN, i protoni $\text{H}^{3,10}$ siano significativamente spostati a campi più bassi, i loro segnali si trovano a valori di chemical shift superiori agli $\text{H}^{4,9}$. Inoltre anche le differenze tra H^3 e H^{10} in termini di chemical shift sono nettamente inferiori, nel complesso **b25** sono infatti di 0.08 ppm per entrambi (a -20°C), mentre nei complessi con gli Ar-BIAN tali differenze erano molto più marcate, sempre attorno a 0.5 ppm (Tabella 8.4) (spettri registrati a RT). Queste differenze sono molto probabilmente da imputare all'effetto del cono di schermo degli anelli fenilici che sposta il segnale del protone H^{10} a campi più alti e che viene a mancare in **b25**.

Il singoletto relativo al Pd-CH_3 si trova a 1.38 ppm (a RT, 1.35 ppm a -20°C), i protoni di questo gruppo sono molto più deschermati qui rispetto a quelli dei complessi con gli Ar-BIAN (Tabella 8.4).

Tabella 8.4 Valori di chemical shift per i protoni più caratteristici. Spettri ^1H NMR in CDCl_3 , a RT, dei leganti liberi **18,19**, [13a], **20, 21, 22**, [18], **23, 24** [14], **25** [20] registrati a 300 MHz; dei complessi neutri $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{N-N})]$ **b18-b25** e dei complessi cationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})][\text{PF}_6]$ **c18P-c25P** registrati a 400 MHz.

Specie	H^3	H^{10}	$\Delta\delta \text{H}^{3,10}$	Pd-CH_3	CH_3CN
18	6.84		-	-	-
b18	7.16	6.54	0.62	0.91	-
c18P	7.30	6.54	0.76	0.81	2.14
19	6.86		-	-	-
b19	7.01	6.58	0.43	0.91	-
c19P	7.03	6.57	0.46	0.83	2.16
20	6.86		-	-	-
b20	7.16	6.56	0.60	0.90	-
c20P	7.25	6.51	0.74	0.80	2.14
21	6.92		-	-	-
b21	7.16	6.62	0.54	0.91	-
c21P	7.32	6.61	0.71	0.84	2.17
22	6.89		-	-	-
b22 ^{a)}	7.21	6.63	0.58	0.77	-
c22P ^{a)}	7.26	6.57	0.69	0.86	2.17
23	6.81	7.01	0.20	-	-
b23 ^{b)}	7.11	6.67	0.44	1.01	-
c23P ^{b)}	7.22	6.60	0.62	0.96	2.17
24	6.81	7.12	0.31	-	-
b24 ^{a) b)}	7.20	6.77	0.43	0.86	-
c24P ^{a) b)}	7.25	6.75	0.50	0.98	2.16
25	8.27		-	-	-
b25 ^{c)}	8.34, 8.26		0.08	1.35	-
c25P ^{a)}	8.40-8.20		n.d. ^{d)}	1.33	2.45

a) spettro registrato in CD_2Cl_2 ;

b) 2 isomeri presenti, riportati solo i dati relativi all'isomero maggioritario;

c) spettro registrato a -20°C ;

d) non determinabile.

Sintesi e caratterizzazione dei complessi cationici [Pd(CH₃)(CH₃CN)(N-N)][PF₆] c18P-c25P.

Dai cloro-derivati neutri si ottengono i complessi monocationici per sostituzione dello ione cloruro con l'anione esafluorofosfato in presenza del legante labile CH₃CN che si coordina al metallo nella posizione lasciata vacante dall'alogeno. La sintesi è analoga a quella riportata nei precedenti capitoli ed in letteratura [16b, 21].

Per il complesso con il legante di riferimento, non sostituito, [Pd(CH₃)(CH₃CN)(Ph-BIAN)][PF₆] c18P è stato possibile ottenere dei cristalli singoli da una sua soluzione in CH₂Cl₂ per lento mescolamento con etere dietilico in frigorifero. Tali cristalli sono stati analizzati attraverso la diffrazione dei raggi X ottenendo la risoluzione della struttura riportata in Figura 8.14.

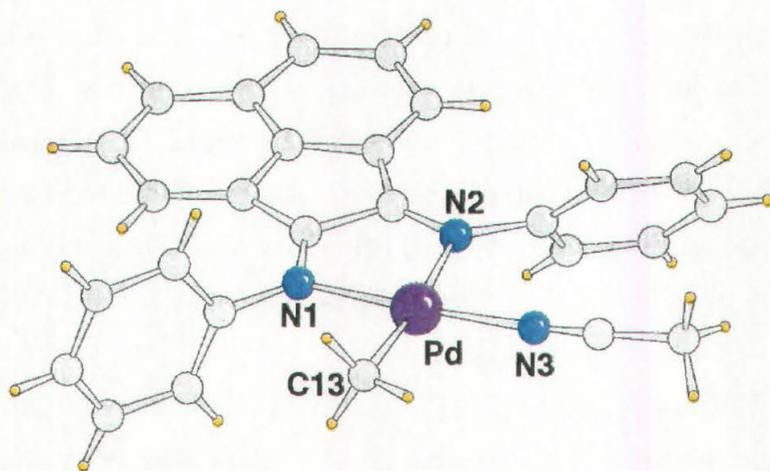


Figura 8.14 Struttura del complesso [Pd(CH₃)(CH₃CN)(Ph-BIAN)][PF₆] c18P.

Tabella 8.5 Lunghezze ed angoli di legame più significativi per la struttura del complesso c18P.

legame	lunghezza [Å]	angolo	ampiezza [°]
Pd-C(13)	2.013(10)	C(13)-Pd-N(1)	92.0(4)
Pd-N(1)	2.061(7)	C(13)-Pd-N(2)	172.0(4)
Pd-N(2)	2.187(8)	N(1)-Pd-N(2)	80.1(3)
Pd-N(3)	2.047(9)	C(13)-Pd-N(3)	89.4(4)
		N(1)-Pd-N(3)	177.3(3)
		N(2)-Pd-N(3)	98.6(3)

Il palladio si trova in una geometria planare quadrata leggermente distorta con il legante coordinato nella stessa disposizione spaziale vista per i complessi neutri: lo scheletro

acenaftenico che giace praticamente sul piano di coordinazione mentre gli anelli fenilici escono nettamente dal piano a dare con la parte rigida del legante angoli di $89.2(3)^\circ$ e $60.8(3)^\circ$ rispettivamente per l'anello in *cis* e *trans* al metile.

Gli angoli e le lunghezze dei legami di coordinazione sono riportati nella Tabella 8.5.

Anche i complessi cationici sono stati caratterizzati completamente in soluzione attraverso la spettroscopia ^1H NMR in CDCl_3 , tranne che i complessi **c22P**, **c24P** e **c25P** che sono insolubili in tale solvente e i cui spettri sono stati registrati in CD_2Cl_2 . I valori di chemical shift per i protoni più caratteristici sono riportati nella Tabella 8.4, mentre nella parte sperimentale è stata riportata la caratterizzazione completa.

Nella Figura 8.15 è riportato lo spettro del complesso con il legante **18** $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph-BIAN})][\text{PF}_6]$. Lo spettro del complesso cationico non presenta sostanziali differenze rispetto allo spettro del complesso neutro: il numero, l'aspetto, la frequenza e l'integrazione dei segnali del legante rimangono pressoché invariati, e questa caratteristica è comune per tutti i complessi **c18P-c24P**. I segnali del legante sono generalmente più larghi nei complessi cationici rispetto a quelli neutri probabilmente per l'insorgere di reazioni di equilibrio di dissociazione dell'acetonitrile, legante più labile del cloruro. La presenza di questi processi dissociativi rende più difficile anche l'uso della tecnica NOE.

In generale si nota in tutti i complessi per il segnale di H^3 uno spostamento a campi più bassi di alcuni decimi di ppm, con contemporaneo shift a campi più alti per il segnale relativo al protone H^{10} . Il risultato è un aumento del valore di $\Delta\delta \text{H}^{3,10}$; tale incremento non sembra dipendere dal numero e tipo di sostituenti sugli anelli fenilici (Tabella 8.4).

Le variazioni di chemical shift per i segnali degli altri protoni del legante sono meno evidenti.

Per quanto riguarda il segnale relativo all'acetonitrile coordinato il valore di chemical shift non è molto diverso nei complessi **c18P-c24P**, il singoletto risuona nell'intervallo 2.14-2.17 ppm. Per quanto riguarda il singoletto relativo al metile legato al palladio il passaggio dalla specie neutra a quella cationica provoca uno shift di circa 0.1 ppm a campi alti nella maggior parte dei casi, ad eccezione dei complessi con i leganti **22** e **24**, dove c'è un aumento della frequenza a cui risuonano tali protoni nel complesso cationico. Tale effetto in controtendenza è forse correlato al fatto che gli spettri dei complessi con questi due leganti sono stati registrati in CD_2Cl_2 anziché in CDCl_3 . Il segnale del gruppo metilico è, infatti l'unico che risente del cambio di solvente quando si registrano gli spettri dello stesso complesso in CDCl_3 e CD_2Cl_2 , ad esempio per **b20** il segnale del $\text{CH}_3\text{-Pd}$ nei due solventi

risuona rispettivamente a 0.75 e 0.90 ppm, tutti gli altri segnali presentano minime variazioni con $\Delta\delta$ inferiore a 0.02 ppm.

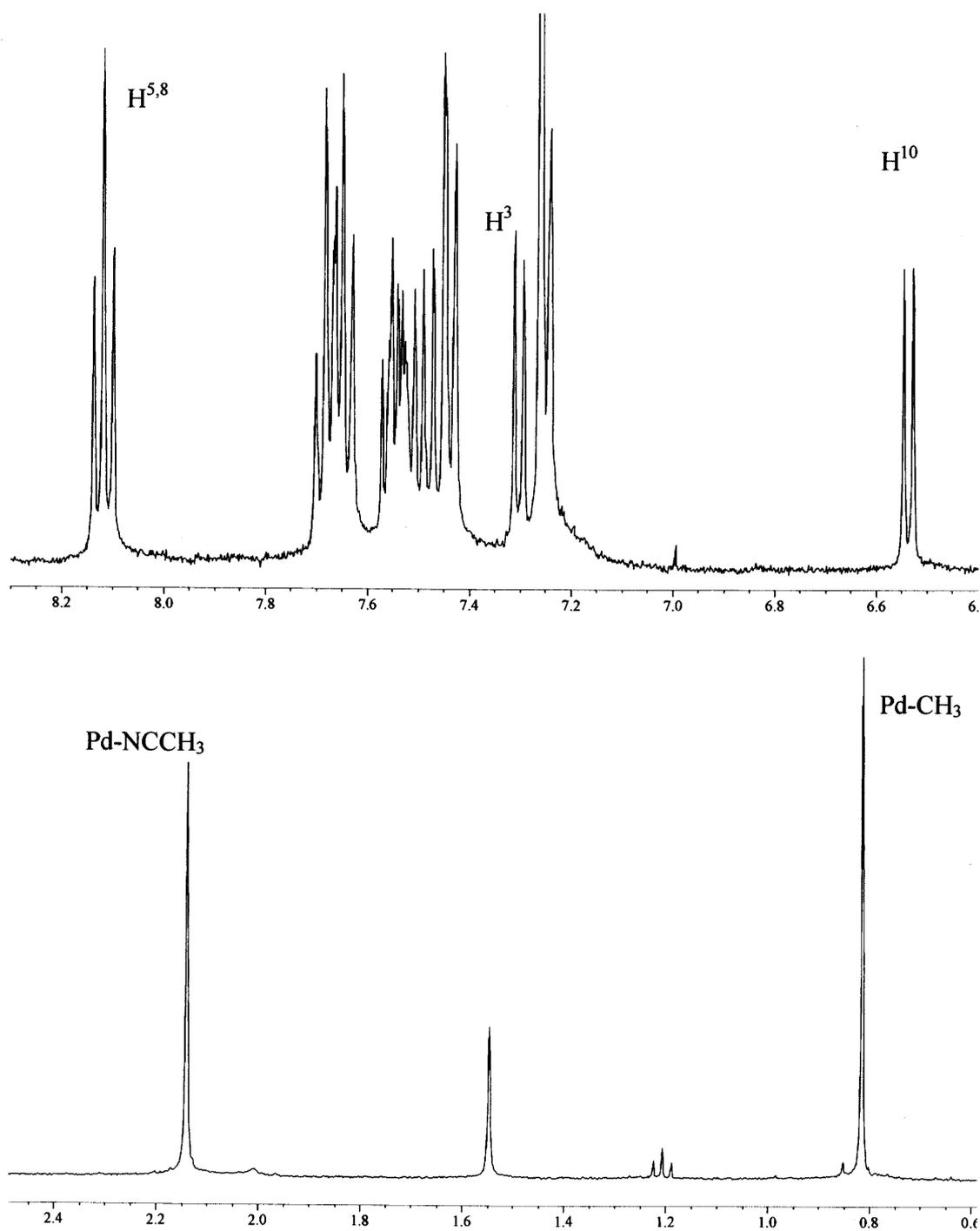


Figura 8.15 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph-BIAN})][\text{PF}_6]$ **c18P**, registrato a temperatura ambiente.

Isomeria sin ed anti in soluzione.

A causa dei processi dinamici presenti in soluzione, nei complessi **b19**, **c19P** e **b20**, **c20P** sono presenti i segnali relativi ad una sola specie, mentre allo stato solido era stata riscontrata la presenza dei due isomeri *sin* e *anti* (è stato possibile ottenere le strutture dei due isomeri solo per il complesso **b19**, ma è logico pensare che la situazione sia la stessa anche per gli altri). Gli spettri di tali complessi registrati a bassa temperatura presentano segnali più affilati, rispetto a quelli registrati a temperatura ambiente, per tutti i protoni aromatici, anche quelli dello scheletro acenaftenico. Si è cioè riusciti a rallentare i processi dinamici in soluzione, ma non si ottengono segnali relativi a due specie diverse a causa dell'equivalenza chimica e magnetica dei protoni nei due isomeri *sin* e *anti* (Figura 8.17).

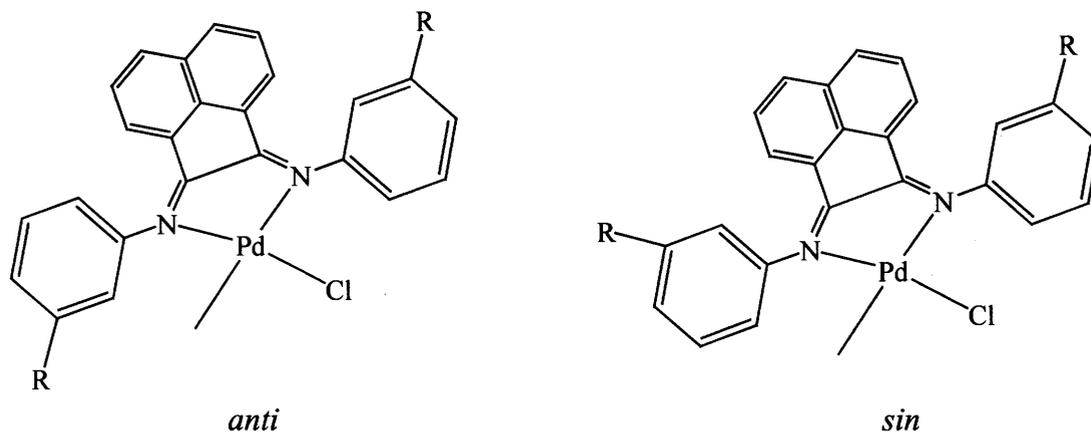


Figura 8.16 Isomeri *sin* ed *anti* per il complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,15'\text{-(R)}_2\text{-Ph-BIAN)}]$ **b19** e **b20** ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$).

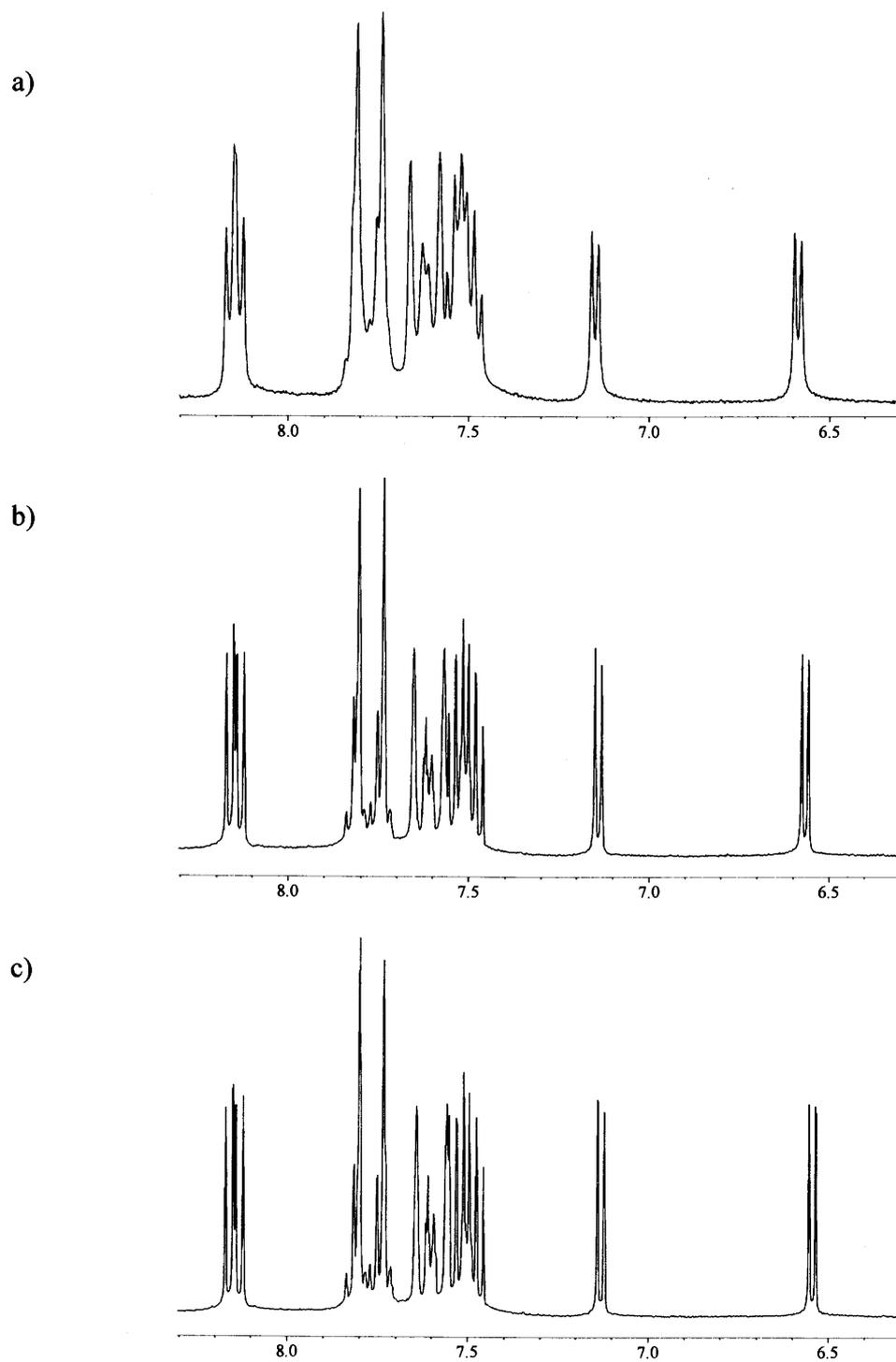


Figura 8.17 Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(15,15'\text{-(CF}_3)_2\text{-Ph-BIAN)}]$ **b20**: a) spettro registrato a RT; b) spettro registrato a 0°C ; c) spettro registrato a -20°C ; zona dei protoni aromatici.

Isomeri *cis* e *trans* in soluzione.

Per i leganti asimmetrici sono possibili due diversi isomeri, uno in cui il gruppo metilico è in *trans* al fenile con i due gruppi CF_3 , l'altro con il metile in *cis* a tale anello. Tali isomeri sono presenti in soluzione sia per il complesso neutro (Figura 8.9) che cationico (Figura 8.18). La registrazione dello spettro ^1H NMR a diversi tempi dopo la dissoluzione del campione indica che il rapporto tra le due specie non cambia nel tempo.

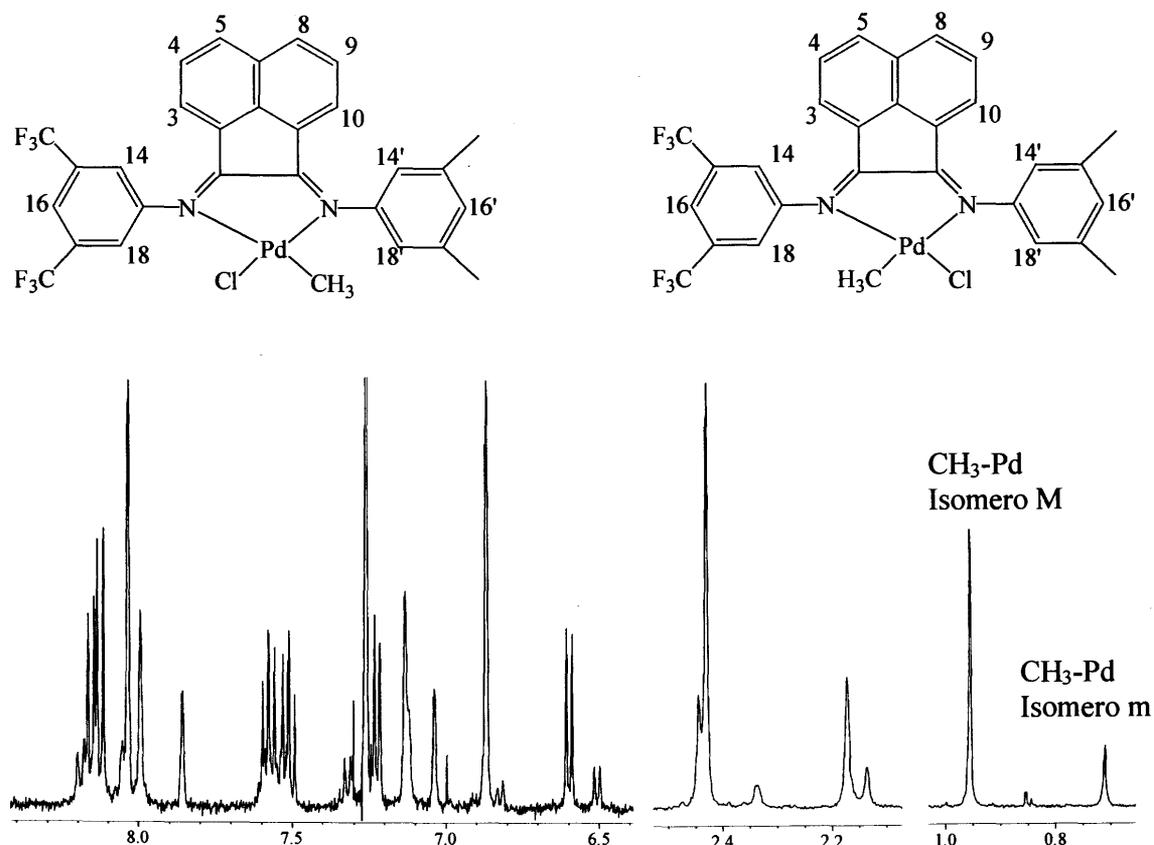


Figura 8.18 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(15,17\text{-(CF}_3)_2\text{-15',17'-(CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN)}][\text{PF}_6]$ **c23P**. Isomeri *cis* e *trans*.

Per confronto con gli spettri dei complessi con i leganti simmetrici e attraverso la registrazione di spettri HH COSY ed NOE è stato possibile caratterizzare i due isomeri presenti in soluzione, sia per la specie neutra che cationica. Per prima cosa è stata caratterizzata la specie che origina i segnali più intensi. Per i complessi con il legante **23** il singoletto a 6.81 ppm nel neutro e a 6.87 nel cationico è stato attribuito ai protoni $\text{H}^{14',18'}$ in analogia con il legante simmetrico con i 4 CH_3 sugli anelli, **21**. Analogamente il singoletto a 7.89 ppm nel complesso neutro e a 8.04 ppm nel complesso cationico è stato attribuito ai

protoni $H^{14,18}$ in analogia con i complessi aventi il legante **22**. Grazie ad un esperimento DIF NOE realizzato irradiando il segnale relativo ai protoni $H^{14',18'}$ è stato possibile individuare la correlazione tra $H^{14',18'}$ e il gruppo CH_3 -Ph dell'isomero maggioritario, confermando così l'attribuzione. Inoltre nello stesso spettro è visibile una correlazione con il segnale relativo al CH_3 -Pd, che quindi si trova nell'isomero maggioritario in *cis* al fenile recante i due gruppi metilici. Nello spettro DIF NOE ottenuto saturando la frequenza del segnale relativo agli $H^{14,18}$ non è presente nessuna correlazione con il gruppo CH_3 -Pd.

Anche nei complessi cationici la specie maggioritaria risulta essere quella in cui il CH_3 -Pd si trova in *cis* al fenile sostituito con i due gruppi CH_3 . Di conseguenza in entrambi i casi la specie minoritaria risulta essere quella con il gruppo CH_3 -Pd in *trans* al fenile recante i gruppi CH_3 .

E' stata così confermata la maggior tendenza, già riscontrata in altri lavori, dei chelanti bidentati con atomi di azoto non equivalenti elettronicamente a coordinarsi al palladio in modo che l'atomo di azoto più elettrone-ricco sia in *cis* al gruppo CH_3 -Pd.

Il rapporto tra i due isomeri dei complessi con il legante **23**, ricavato tramite l'integrazione dei segnali relativi ai protoni del CH_3 -Pd, mostra come nel complesso neutro il rapporto tra le specie *cis/trans* sia 10/1, mentre nel complesso cationico scenda a 3/1.

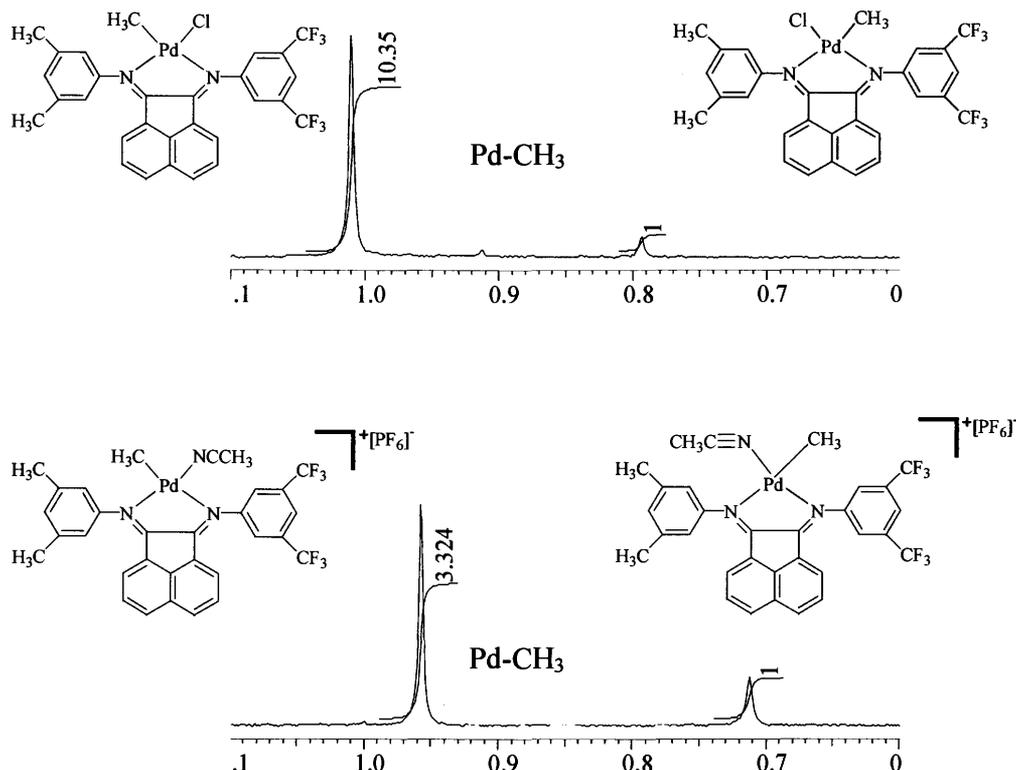


Figura 8.19 Rapporto tra le intensità relative dei segnali dei gruppi CH_3 -Pd nei due diversi isomeri del complesso neutro **b23** e cationico **c23P**.

La tendenza del legante non simmetrico a coordinarsi selettivamente al palladio in relazione alla posizione del gruppo metilico è perciò inferiore nel complesso cationico rispetto a quello neutro.

Per quanto riguarda il legante **24** a causa di una maggior tendenza a dare processi di equilibrio di scambio non è stato possibile ottenere risultati utili dalla tecnica NOE. Pertanto è stato possibile attribuire i segnali delle due specie in soluzione ai due diversi isomeri solo per confronto con gli spettri dei complessi del legante **23**. Anche in questo caso l'isomero maggioritario è risultato essere quello con il metile in *cis* all'atomo di azoto più basico, però il rapporto tra i due isomeri è risultato più basso sia nel complesso neutro che cationico (Figura 8.20).

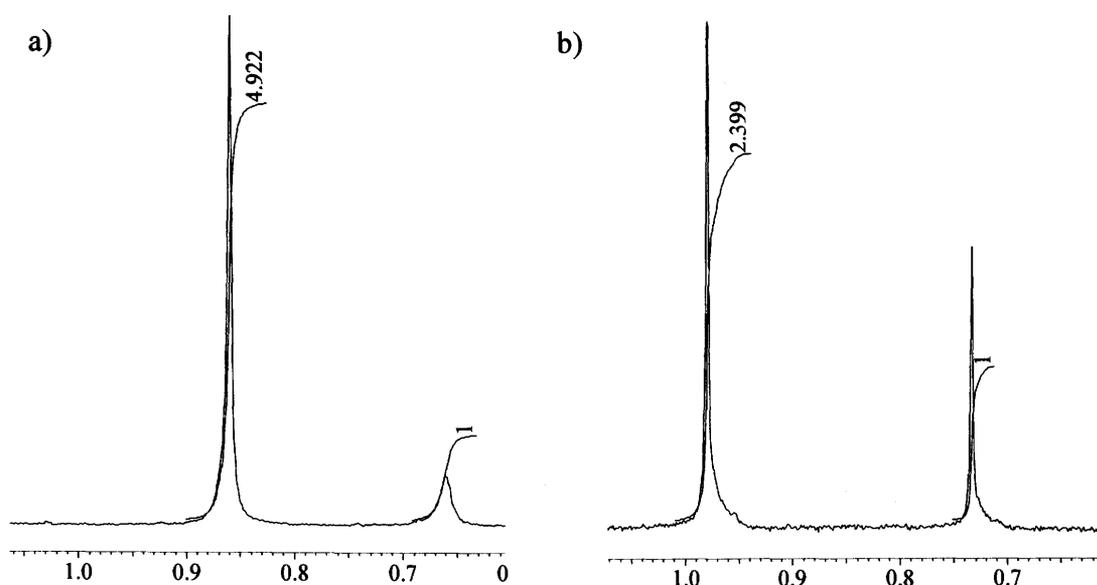


Figura 8.20 Rapporto tra le intensità relative dei segnali dei gruppi $\text{CH}_3\text{-Pd}$ nei due diversi isomeri dei complessi: a) neutro **b24**; b) cationico **c24P**.

Nel complesso cationico **c25P**, analogamente a quanto visto per il complesso neutro con lo stesso legante, **b25**, i singoletti relativi ai protoni dei metile dell'acetonitrile e di quello legato al palladio ricadono a campi decisamente più bassi rispetto a quanto riscontrato nei complessi con gli Ar-BIAN (Tabella 8.4). A differenza di quanto osservato con gli altri leganti in questo caso non vi è un cambiamento molto pronunciato per il valore di chemical shift per il $\text{CH}_3\text{-Pd}$ nel complesso neutro e cationico, ma gli spettri dei due complessi sono stati registrati in diversi solventi a causa della loro diversa solubilità (il complesso **c25P** è completamente insolubile in CDCl_3 e risulta poco solubile anche in CD_2Cl_2).

I segnali relativi al legante sono molto allargati anche per il complesso cationico, come già osservato per il derivato neutro, mentre i singoletti dei metili, CH_3CN e $\text{CH}_3\text{-Pd}$, risultano affilati.

Grazie alla registrazione dello spettro HH COSY del complesso è stato possibile anche in questo caso distinguere i segnali relativi ai protoni dei due distinti anelli a tre termini, ma non le loro posizioni rispetto ai gruppi CH_3 e CH_3CN sul palladio.

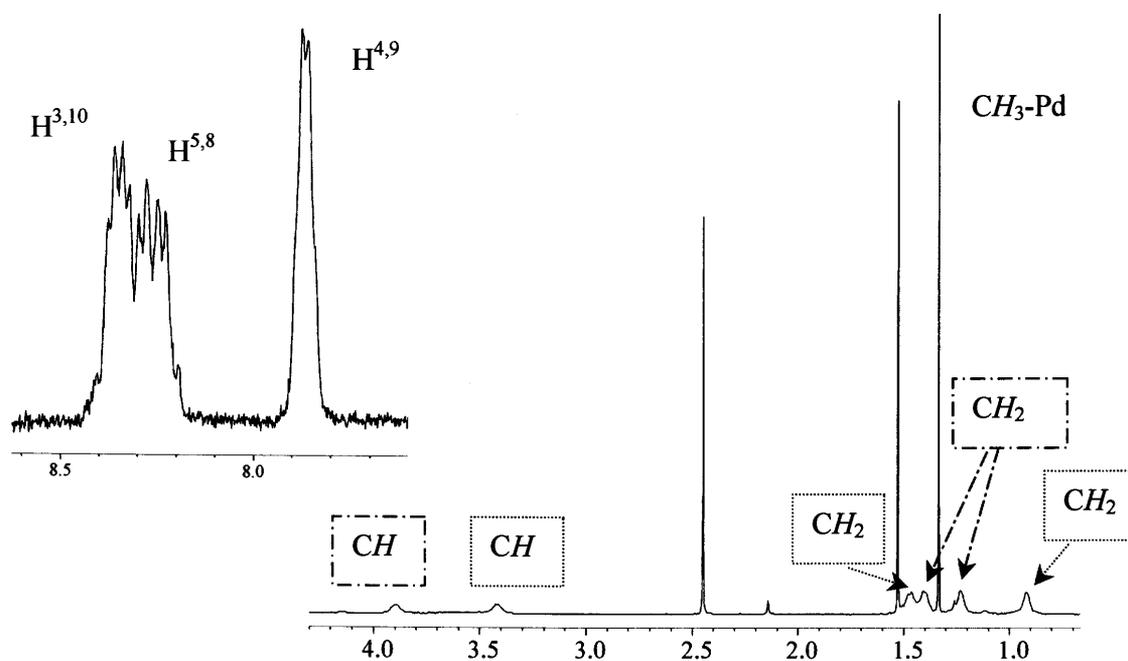


Figura 8.21 Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 a RT del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Cypr-BIAN})][\text{PF}_6]$ c25P.

8.2.2 Reattività in tubo NMR

Per meglio comprendere la natura dei processi di scambio in soluzione dei complessi, in particolare dei derivati cationici, è stata condotta una serie di esperimenti in tubo NMR.

In un primo esperimento è stato aggiunto 1 equivalente di CH_3CN libero alla soluzione di c22P; lo spettro ^1H NMR registrato dopo 10^7 mostra la completa formazione di una nuova specie (Figura 8.22). Nella nuova specie i segnali relativi al chelante sono larghi, il loro numero indica una specie simmetrica, e non sono presenti quelli tipici del legante libero. Il segnale relativo ai protoni $\text{H}^{3,10}$ è molto allargato nella zona 7.4-6.4 ppm. Il segnale relativo al $\text{CH}_3\text{-Pd}$ risulta affilato e il suo chemical shift rimane praticamente invariato (da 0.86 a 0.85 ppm). Tutti questi dati indicano che la presenza di acetonitrile in soluzione fa

aumentare la velocità di scambio del legante, che rimane comunque nella sfera di coordinazione del metallo.

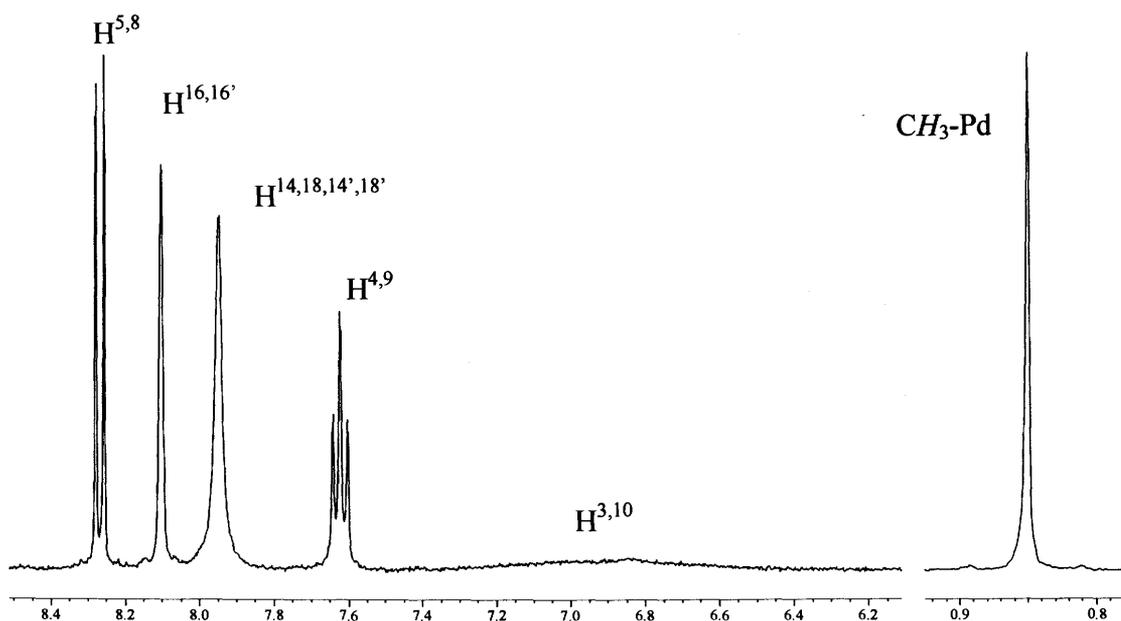


Figura 8.22 Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 , a RT, del complesso $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(15,17,15',17'-(\text{CF}_3)_4\text{-Ph-BIAN})][\text{PF}_6]$ **c22P** + 1 equivalente di CH_3CN .

L'aggiunta di un equivalente di legante libero alla soluzione del complesso contenente lo stesso legante (**c18P** + **18** o **c21P** + **21**) provoca la formazione di una nuova specie in cui i segnali del legante risultano allargati, e il loro numero indica che sono in un intorno simmetrico. Non sono presenti invece i segnali relativi al legante libero.

La presenza del segnale dell'acetonitrile libero e del $\text{CH}_3\text{-Pd}$ (che varia anche in questo caso di poco) indicano che entrambe le molecole di chelante sono coordinate, una che agisce come legante bidentato e l'altra come legante monodentato. Visti i segnali ^1H NMR dei loro protoni queste due molecole sono in rapido scambio tra di loro (Figura 8.23).

Esperimenti di scambio con leganti più coordinanti come la 1,10-fenantrolina, **1**, hanno confermato la labilità dei leganti Ar-BIAN già evidenziata con esperimenti di questo tipo [14,18,19]. Il legante più basico infatti si coordina rapidamente, mentre il legante labile si comporta come monodentato sostituendo l'acetonitrile.

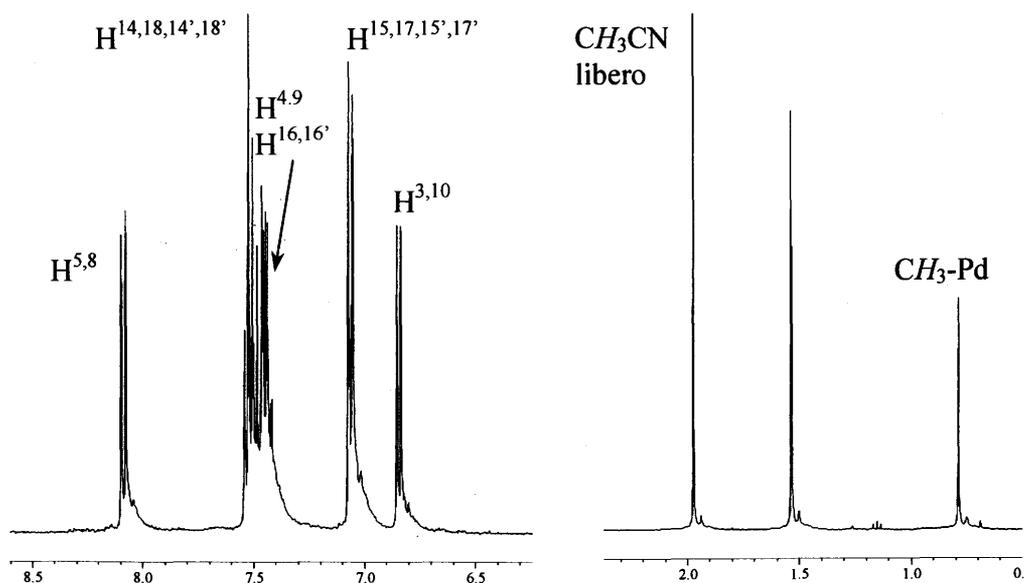


Figura 8.23 Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ph-BIAN})][\text{PF}_6]$ **c18P** + 1 equivalente di Ph-BIAN **18**.

Questa prima serie di esperimenti NMR conferma l'estrema labilità del legame Pd-N di questi leganti che facilmente, in soluzione, danno luogo a processi flussionali.

Sul complesso **c23P** con il legante asimmetrico è stata anche testata la reattività con il CO, in analogia con quanto riportato in letteratura per i leganti simmetrici [15b]. Il complesso reagisce rapidamente con il gas e dopo 10' la reazione è completa. Si ha la formazione di una specie in cui i segnali delle due metà del legante sono equivalenti fatta eccezione per i segnali relativi ai protoni $\text{H}^{3,10}$ che danno due doppietti molto allargati e vicini a 6.98 e 6.92 ppm (Figura 8.24). Nella zona dei protoni alifatici si riconosce il singoletto relativo al CH_3CN libero a 1.98 ppm. Il segnale relativo al gruppo $\text{CH}_3\text{-Pd}$ non è più presente, indicando che il complesso iniziale ha reagito completamente con il CO; il segnale relativo al $\text{CH}_3\text{-CO-Pd}$ cade allo stesso valore di chemical shift del $\text{CH}_3\text{-Ph}$, ma è possibile riconoscerlo dai valori di integrazione dei segnali e da uno spettro HC COSY. Pertanto la specie che si forma completamente è la specie acil-carbonilica, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{-CO})(\text{CO})(15,17\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{-15',17'-(CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN})][\text{PF}_6]$ già evidenziata in altri esperimenti di questo tipo su leganti simmetrici [15b].

E' interessante notare come non siano più visibili i segnali relativi ai due isomeri dovuti alla non simmetria del legante che invece erano presenti nel complesso iniziale **c23P**. Probabilmente nel derivato acil-carbonilico i processi di scambio con il legante sono più veloci a causa della presenza del CO in eccesso, l'aspetto molto allargato dei segnali conferma questa ipotesi, rendendo così impossibile distinguere i segnali dei due isomeri.

Un'altra ipotesi è che la coordinazione e/o l'inserzione del CO siano sito-selettive e portino alla formazione di un solo isomero.

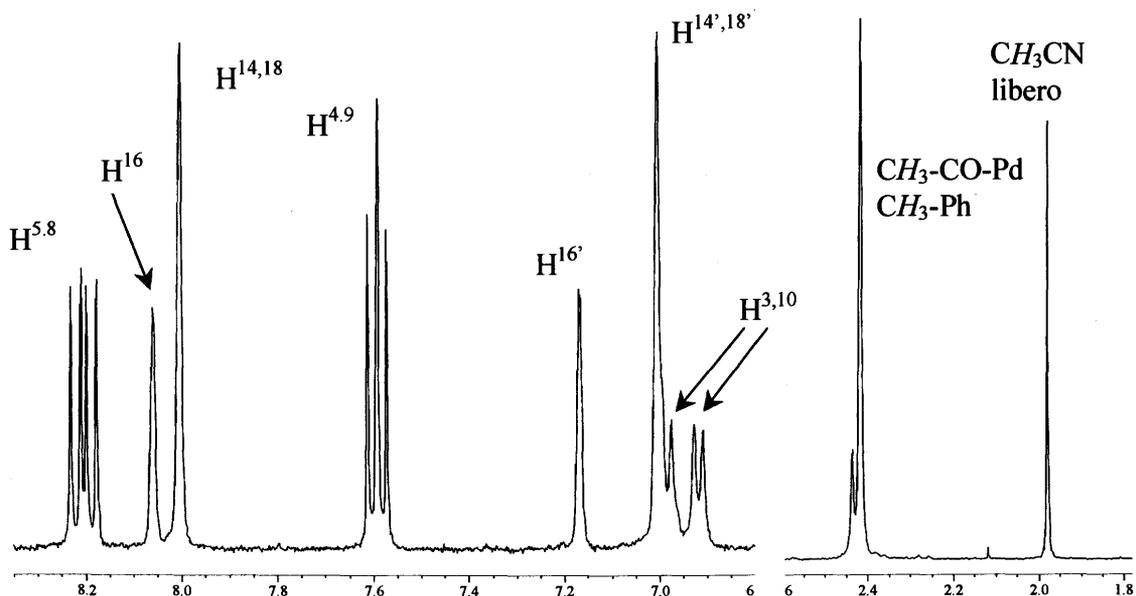


Figura 8.24 Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(15,17\text{-(CF}_3)_2\text{-15',17'-(CH}_3)_2\text{-Ph-BIAN)}][\text{PF}_6]$ **c23P** + CO.

Sui nuovi complessi con i sostituenti alchilici sugli atomi di azoto, **b25** e **c25P** è stata testata la reattività con i monomeri tipici delle reazioni di omo e copolimerizzazione: CO, etilene, stirene e *p*-Me-stirene.

La reazione di **b25** con il CO è rapida e completa; si ottiene una nuova specie in cui i segnali relativi al legante sono tipici per una sua coordinazione in un intorno simmetrico, inoltre ad eccezione dei protoni dei gruppi CH dei ciclopropili tutti gli altri segnali sono affilati, mentre nel complesso di partenza, come visto in precedenza, a causa di processi di scambio i segnali sono allargati a temperatura ambiente e diventano affilati solo a bassa temperatura (Figura 8.25). Non sono presenti i segnali relativi al legante libero.

Il segnale relativo ai protoni $\text{CH}_3\text{-Pd}$ non è più presente, mentre appare ora un singoletto a 2.68 ppm che viene attribuito, grazie ad un esperimento di HC COSY utilizzando ^{13}C O, ai protoni del gruppo metilico dell'acile legato al palladio.

La specie formatasi molto probabilmente è una specie acil-carbonilica $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{-CO})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{Cyp-BIAN)}][\text{PF}_6]$ in cui il chelante si comporta da legante monodentato, ed è coinvolto in equilibri di scambio che rendono chimicamente equivalenti i protoni delle sue due metà.

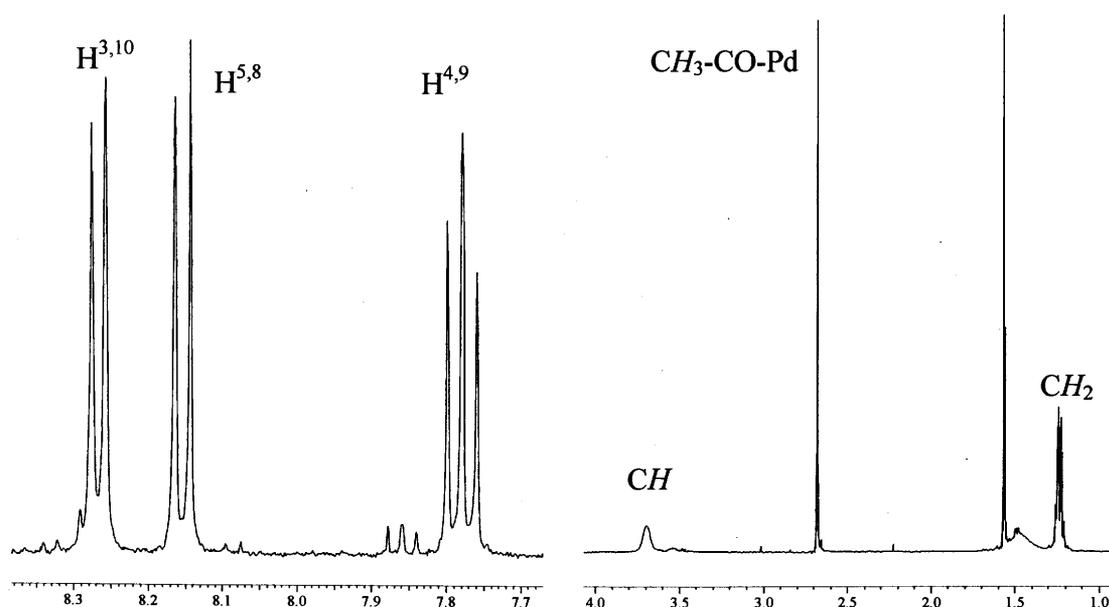


Figura 8.25 Spettro ^1H NMR in CDCl_3 di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25** + CO.

Sulla specie ottenuta dopo l'inserzione del CO è stato aggiunto anche un equivalente di stirene ma non è stata osservata nessuna reazione di inserzione.

Sulla specie cationica **c25P** è stata studiata la reazione con il *p*-Me-stirene, olefina come visto più reattiva dello stirene (Capitolo 2), si assiste solo alla coordinazione dell'olefina con i segnali del legante coordinato che assumo lo stesso aspetto visto in precedenza (Figura 8.26): affilati e relativi ad una specie simmetrica. Non vi è però nessuna indicazione relativa ad una reazione di inserzione dell'olefina sul legame Pd-CH₃.

Sul complesso **c25P** è stata anche studiata la reattività con l'etilene, facendo gorgogliare l'olefina nella soluzione del complesso in CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente per 5'. Nello spettro registrato dopo 10' segnali del legante indicano la presenza di una specie simmetrica, l'acetonitrile non è più coordinato ed il singoletto a 1.33 ppm relativo al CH₃-Pd non è più presente, mentre appare ora un tripletto a 0.93 ppm, ed un multipletto a 2 ppm relativi al frammento CH₃CH₂ coordinato al metallo (Figura 8.26).

Sono presenti i segnali relativi ad altre specie in soluzione. A 5.38 ppm spicca il segnale molto intenso dell'etilene disciolto, tutta una serie di segnali appaiono poi sia nella zona dei protoni olefinici che alifatici. Un multipletto allargato copre l'intervallo 5.75 ÷ 5.88 ppm, nell'intervallo 5.4-5.5 ppm è presente un multipletto molto intenso, mentre una serie di 4 multipletti più piccoli occupano la zona attorno a 4.95 ppm. Nella zona dei protoni alifatici una serie di multipletti occupa la zona tra 1.35 e 1.75 ppm, tra cui spicca un segnale estremamente intenso centrato a 1.55 ppm.

Seguendo la reazione nel tempo si assiste alla progressiva scomparsa del segnale dovuto all'etilene libero che scompare completamente dopo 30'. Contemporaneamente crescono di intensità alcuni dei multipletti, in particolare quelli più intensi già dopo 10' a 5.4-5.5 ppm e 1.55 ppm. In analogia con quanto riportato in letteratura [24], il complesso di palladio **c25P** catalizza la dimerizzazione dell'etilene a 1-butene, e successiva isomerizzazione dell'olefina terminale ad una miscela di *cis* e *trans* 2-butene (segnali a 5.4-5.5 ppm e 1.55 ppm nello spettro ^1H NMR). Il complesso contenente il frammento $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Pd}$ costituisce il *resting state* della reazione.

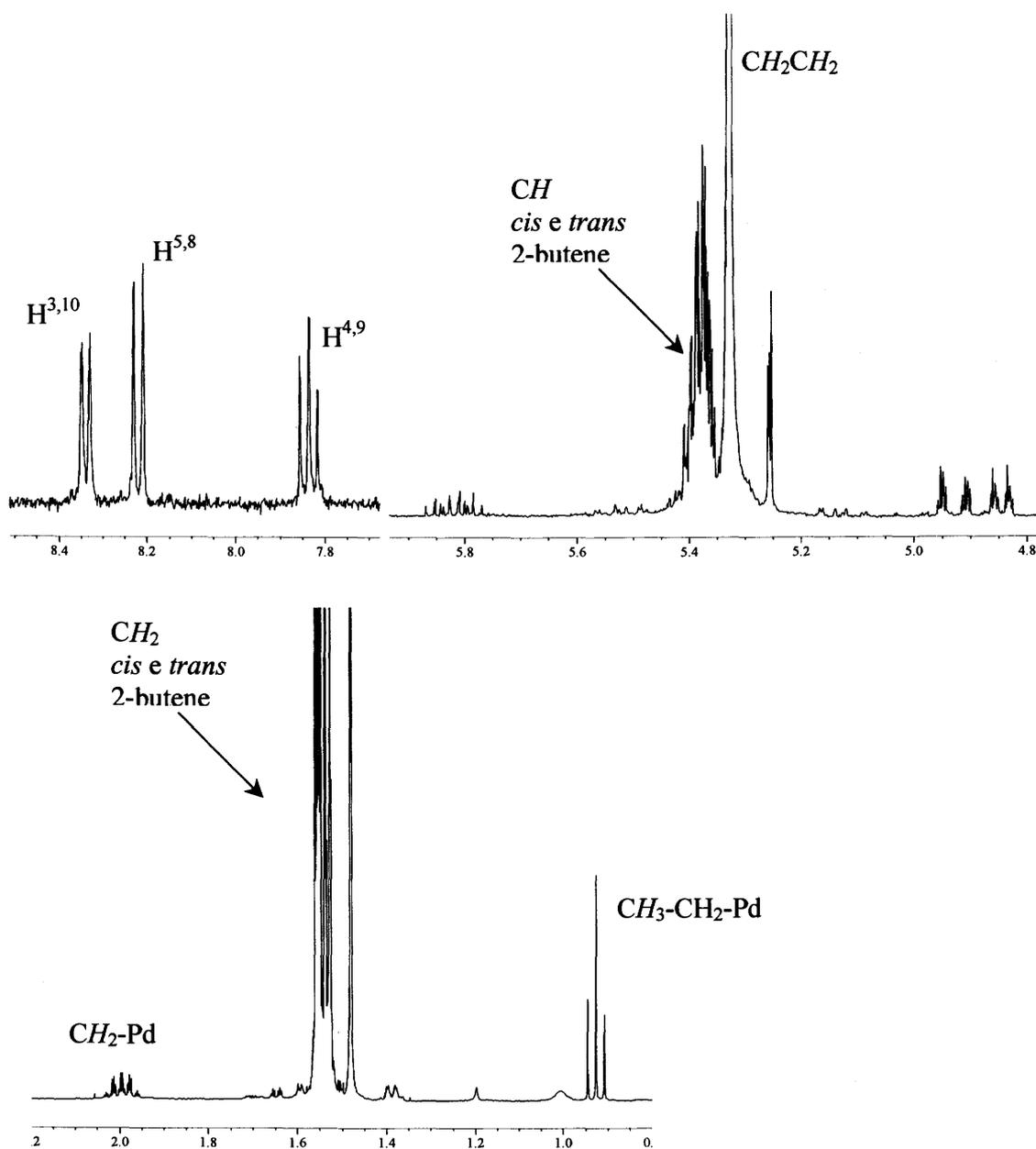


Figura 8.26 Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 di $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{Cypr-BIAN})]$ **b25** + CH_2CH_2 , dopo 10' di reazione.

8.2.3 Reazioni di copolimerizzazione CO/stirene

I precursori catalitici monocationici $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{Ar-Bian})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{PF}_6]$ **c18P-c24P** sono stati testati nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene nelle usuali condizioni operative messe a punto per i precursori catalitici monochelati monocationici (Capitolo 4). Inizialmente la copolimerizzazione è stata condotta in assenza di benzochinone per tempi di reazione di 4 e 24 h. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 8.27.

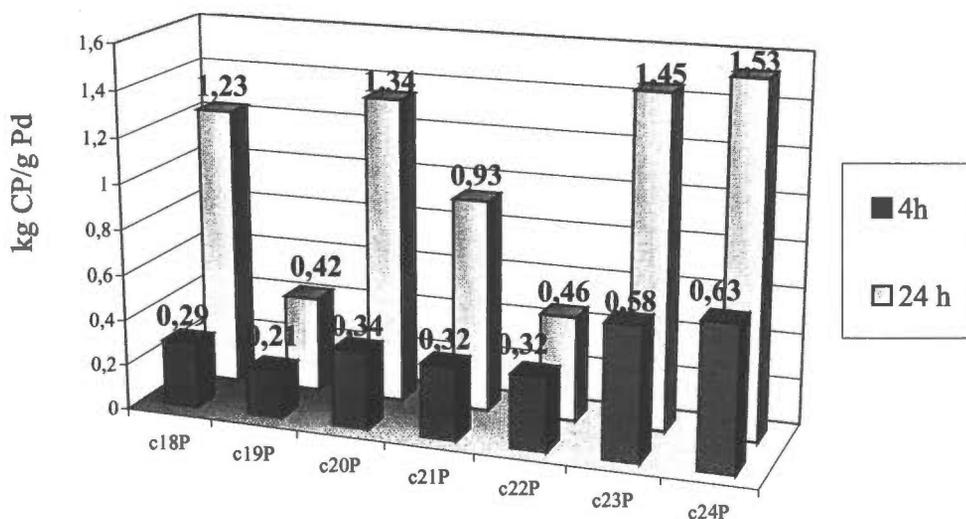


Figura 8.27 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del legante e del tempo di reazione.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Ar-BIAN})][\text{PF}_6]$, **c18P-c24P**.

Condizioni di reazione: $n_{\text{Pd}} = 1,275 \cdot 10^{-5}$ mol; solvente TFE = 20 ml; stirene = 10 mL; P CO = 1 atm; T = 30 °C; BQ assente.

L'analisi dei dati mostra che la produttività cresce notevolmente dalle 4 alle 24 h, per tutti i catalizzatori testati, inoltre il polimero prodotto dopo 24 h presenta solo tracce di palladio metallico indicando che il sistema catalitico si mantiene stabile, in assenza di ossidante, anche dopo 24 h di reazione. Le differenze tra le prestazioni dei diversi precursori catalitici sono più evidenti dopo 24 h di reazione. I risultati indicano che, rispetto al catalizzatore avente il legante di riferimento non sostituito, **c18P**, l'introduzione di un gruppo CH_3 su una delle posizioni *meta* degli anelli fenilici, **c19P**, provoca una diminuzione della produttività, mentre l'introduzione di un gruppo CF_3 , **c20P**, consente di ottenere un aumento. Se si introducono gli stessi sostituenti su entrambe le posizioni *meta* la produttività decresce, rispetto al legante di riferimento, indipendentemente dalla natura del sostituente. In questo caso però il derivato con 4 gruppi CH_3 , **c21P**, presenta una produttività maggiore rispetto a quello con 4 gruppi CF_3 , **c22P**. I valori di produttività

migliori sono stati ottenuti con i leganti asimmetrici, ed il migliore in assoluto pari a 1.53 kg CP/g Pd, con il legante dove gli effetti elettronici sugli atomi di azoto sono più diversi, **c24P**.

Vista la stabilità del catalizzatore in assenza di benzochinone anche sulle 24 ore si è deciso di testare l'effetto della concentrazione dell'ossidante (Figura 8.28). Come precursore è stato scelto il complesso **c22P**, che nel precedente grafico mostra il minor aumento di produttività passando dalle 4 alle 24 ore di reazione, 0.32 vs 0.46 kg CP/g Pd.

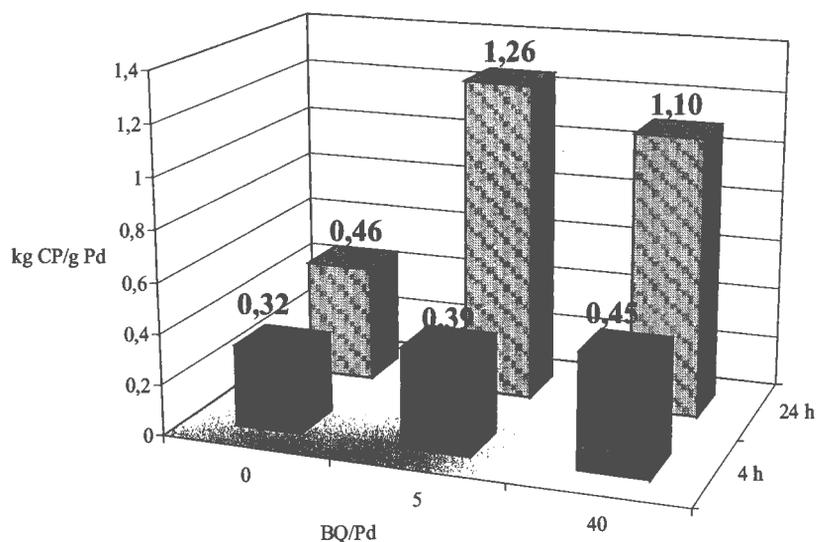


Figura 8.28 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto della concentrazione del benzochinone e del tempo di reazione sulla produttività, precursore catalitico **c22P**. Condizioni di reazione: vedi Figura 8.27.

L'introduzione di 5 equivalenti di benzochinone rispetto al metallo consente di incrementare la produttività del sistema e tale aumento è più evidente per lunghi tempi di reazione (Figura 8.28). Se la quantità di ossidante introdotta pari a 40 equivalenti non si ha nessun beneficio su tempi di reazione di 24 ore, per cui si è deciso di lavorare con 5 equivalenti di benzochinone e di testarne l'effetto su tutti i catalizzatori. L'introduzione del co-catalizzatore consente di aumentare in tutti i casi la stabilità e quindi la produttività del sistema. I polichetoni sintetizzati in presenza dell'ossidante sono completamente bianchi senza la minima traccia di decomposizione. Confrontando i diversi leganti rispetto a quello di riferimento non sostituito è stato ritrovato un andamento identico a quello riscontrato in assenza di BQ (Figura 8.29). L'introduzione di un gruppo CH_3 su una posizione *meta* di ogni anello comporta una diminuzione netta della produttività, mentre si ha un deciso incremento quando il gruppo introdotto è il CF_3 . Se si introducono 2 sostituenti su ogni

anello invece le produttività diminuiscono rispetto al legante non sostituito e il legante con 4 gruppi metilici consente un miglior risultato rispetto all'altro.

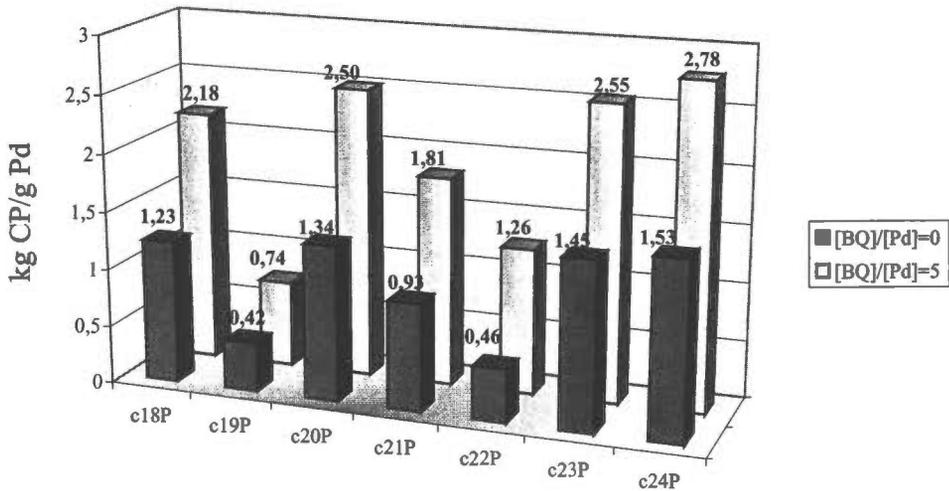


Figura 8.29 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto della concentrazione del benzochinone sulla produttività, precursori catalitici c18P-c24P.

Condizioni di reazione: vedi Figura 8.27; t = 24 h.

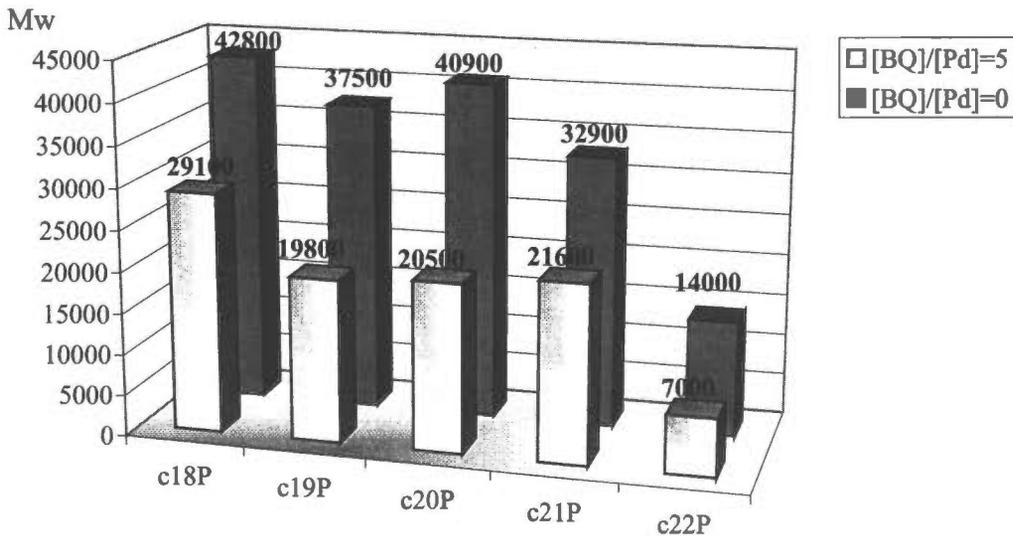


Figura 8.30 Copolimerizzazione CO/stirene, effetto della concentrazione di benzochinone sui pesi molecolari, precursori catalitici c18P-c22P.

Condizioni di reazione: vedi Figura 8.27; t = 24 h.

I leganti asimmetrici danno il valore di produttività più elevato anche in questo caso. Il catalizzatore con il legante **24**, con una differenza di carica sui due atomi di azoto coordinanti più pronunciata, presenta il valore più alto pari a 2.78 kg CP/g Pd.

Per quanto riguarda i valori di peso molecolare dei polichetoni sintetizzati ad un tempo di reazione di 24 h, anche in questo caso come osservato in precedenza negli altri capitoli, la presenza del benzochinone influisce negativamente sul peso molecolare, (Figura 8.30). I valori di peso molecolare ottenuti con il complesso con il legante non sostituito, **18**, sono i più alti sia operando in assenza che in presenza di 5 equivalenti di benzochinone, 29100 e 42800 rispettivamente. Per quanto riguarda i polimeri sintetizzati con gli altri complessi si assiste ad una diminuzione dei pesi molecolari che è più evidente con il complesso **c22P**.

Per il complesso con il legante di riferimento non sostituito, **c18P**, è stato studiato in dettaglio l'effetto del benzochinone e del tempo di reazione sulla stabilità e quindi sulla produttività del sistema catalitico. Una serie di reazioni di copolimerizzazione è stata condotta a crescenti tempi di reazione da 4 a 48 h, sia in assenza di benzochinone che in presenza di 5 equivalenti di ossidante. I dati sono riportati nella Figura 8.31.

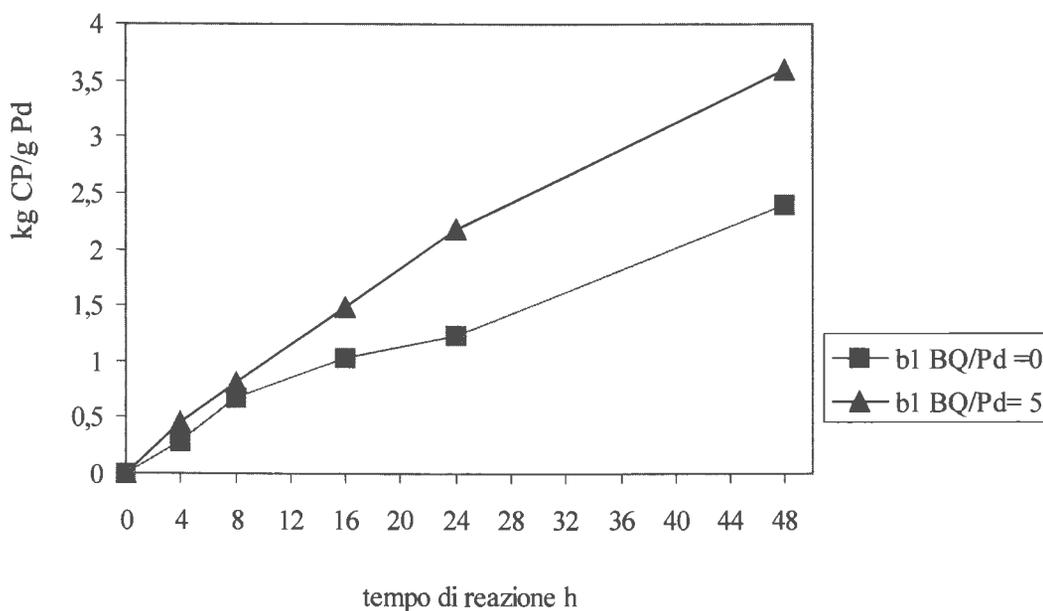


Figura 8.31 Copolimerizzazione CO/stirene: effetto della concentrazione del benzochinone e del tempo di reazione.

Precursore del catalizzatore: **c18P**.

Condizioni di reazione: vedi tabella 8.27.

In assenza di ossidante il catalizzatore tende a disattivarsi con l'aumentare del tempo di reazione: dopo 16 h iniziano a formarsi delle tracce di Pd metallico che diventano più

evidenti a tempi di reazione più lunghi; il polimero che si ottiene dopo 48 ore è grigio. L'incremento di produttività che si ottiene passando dalle 24 alle 48 ore di reazione, da 1.23 a 2.40 kg CP/g Pd, praticamente un raddoppio, suggerisce che il legante libero proveniente dalla decomposizione di una parte del catalizzatore contribuisca alla stabilità della specie attiva, riconducendo il sistema catalitico ad una situazione analoga a quella che si ha quando come precursori si usano i derivati bischelati $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ (capitoli 2 e 3, [25]). Inoltre, quando la reazione di copolimerizzazione viene condotta in presenza del cocatalizzatore, la produttività cresce linearmente nel tempo. La leggera flessione che si osserva passando dalle 24 alle 48 h è probabilmente dovuta alla grossa quantità di polimero presente nel reattore che ne ostacola il mescolamento e la diffusione dei monomeri verso il catalizzatore. Il polimero ottenuto in questa seconda serie di reazioni è sempre bianco, anche dopo 48 h, quando si ha una produttività di 3.6 kg CP/g Pd.

Per la reazione di copolimerizzazione CO/stirene con il complesso **c20P**, è stato anche testato l'effetto della pressione del monossido di carbonio. La reazione è stata condotta in reattore di acciaio alla pressione di 10 e 20 atm, il volume del reattore, pari a 750 mL è maggiore di quello in vetro utilizzato a basse pressioni, e richiede quantità maggiori di olefina e solvente, 20 e 30 mL rispettivamente, nonché catalizzatore, $5.4 \cdot 10^{-6}$ mol; pertanto si può confrontare con il dato ottenuto alla pressione operativa di una atmosfera solo in termini qualitativi, Figura 8.32.

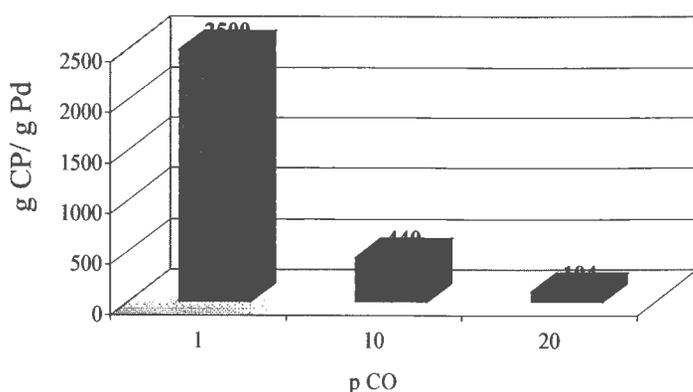


Figura 8.32 Copolimerizzazione CO/stirene, effetto della pressione di CO sulla produttività. Precursore catalitico **c20P**.

Condizioni di reazione: a) vedi Figura 8.2, $t = 24$ h, $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 5$; b) $n \text{ Pd} = 5.4 \cdot 10^{-6}$ mol, $t = 24$ h, solvente TFE = 20 ml, stirene = 30 mL, $T = 30$ °C, $[\text{BQ}]/[\text{Pd}] = 5$.

L'aumento della pressione di CO da 1 a 10 atmosfere provoca una drastica diminuzione della produttività del sistema che è ancora più marcata passando a 20 atm. I polimeri sintetizzati ad alta pressione di CO sono completamente bianchi, pertanto la minor produttività del sistema non è da imputare alla decomposizione delle specie cataliticamente attive bensì ad un forte effetto inibitore del monossido di carbonio. In analogia a quanto riportato da Elsevier e collaboratori [15] la bassa produttività è sicuramente da attribuire alla formazione del *resting state* $[\text{Pd}(\text{COCH}_3)(\text{CO})(\text{N-N})][\text{PF}_6]$. Come evidenziato negli studi meccanicistici precedenti [15], tale specie è inattiva nei confronti dell'inserzione dell'olefina e la sua formazione è sicuramente favorita dall'aumento della pressione di CO. Pertanto questi dati confermano come con questi complessi monochelati sia preferibile lavorare a basse pressioni di CO.

E' possibile confrontare i risultati ottenuti con il precursore catalitico contenente il legante di riferimento non sostituito, **c18P**, con un analogo precursore avente come chelante bidentato la 1,10-fenantrolina, **c1P**. Entrambi i leganti possiedono simmetria C_{2v} . In base ai risultati ottenuti da Ragaini e collaboratori sulla misura della capacità coordinante di questi legante è noto che la phen, **1**, si coordina con una costante di equilibrio che è più di 100 volte più forte del Ph-BIAN, **18** [18]. In Figura 8.33 è riportato l'andamento della produttività in funzione del tempo per i due complessi. Tali valori sono stati ottenuti nelle usuali condizioni di reazione (vedi Figura 8.27) in assenza di benzochinone per valutare la diversa stabilità dei due sistemi.

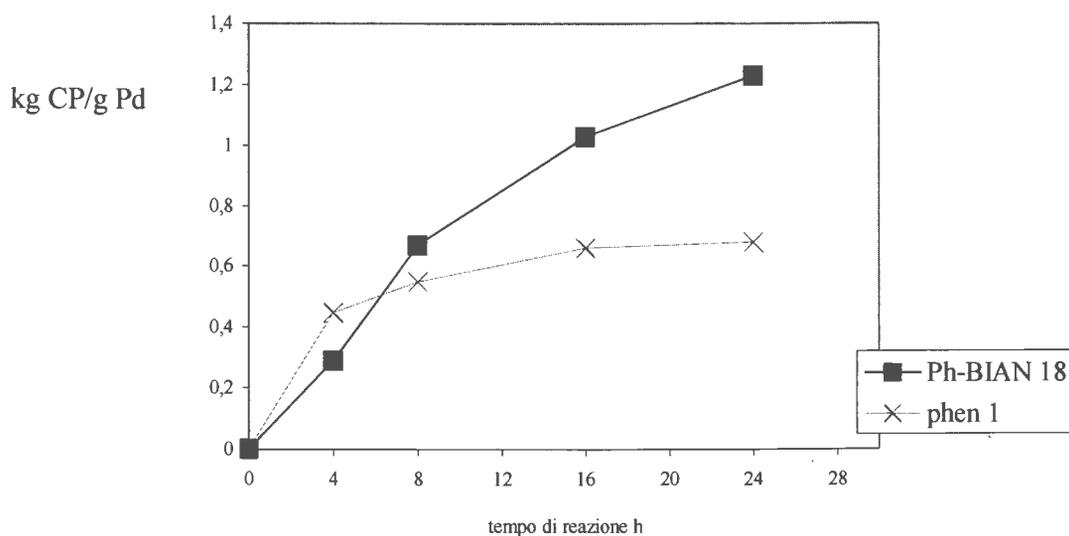


Figura 8.33. Copolimerizzazione CO/stirene: effetto del tempo di reazione.

Precursore del catalizzatore: $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{N-N})][\text{PF}_6]$.

Condizioni di reazione: vedi Figura 8.27.

Dopo 4 ore di reazione il precursore catalitico **c1P** presenta una produttività più elevata, pari a 0.45 kg CP/g Pd, di quella del precursore **c18P**, che è di 0.29 kg CP/g Pd. L'aspetto dei due polimeri è però diverso: quello ottenuto con il complesso contenente la fenantrolina è leggermente grigio, mentre quello ottenuto con il Ph-BIAN è bianco. La maggior stabilità del sistema con il legante **18** risulta più evidente con l'aumento del tempo di reazione. Già dopo 8 h i valori di produttività sono invertiti: con il precursore **c18P** si ottengono 0.67 kg CP/g Pd contro i 0.55 kg CP/g Pd ottenuti con **c1P**. La decomposizione del sistema catalitico **c1P** è piuttosto rapida, i valori di produttività per tempi di reazione superiori crescono molto poco, ed il polimero si presenta sempre più grigio a causa della crescente quantità di palladio metallico. Dopo 24 h il sistema si presenta completamente nero con una produttività di 0.68 kg CP/g Pd, valore che è praticamente uguale a quello ottenuto dopo 16 h: 0.66 kg CP/g Pd. Infine il sistema catalitico con il precursore **c18P** è molto più stabile in assenza di benzochinone, la produttività continua a crescere con il tempo di reazione e, come riportato nella Figura 8.31, il sistema è attivo anche dopo 48 ore di reazione. Apparentemente questi risultati sembrano essere in contrasto con l'ipotesi che il legante libero contribuisca favorevolmente alla stabilità del catalizzatore. In realtà gli equilibri acido-base presenti in soluzione potrebbero svolgere un ruolo determinante a questo livello: la fenantrolina è una base significativamente più forte del Ph-BIAN e quindi una volta uscita dalla sfera di coordinazione del palladio potrebbe trovarsi preferenzialmente sottoforma di legante protonato $[(phen)H^+]$. Il legante Ph-BIAN, invece, potrebbe essere principalmente presente come tale e quindi essere disponibile per la coordinazione al Pd(II) dando specie del tipo $[Pd(Ph-BIAN)_2(GPC)]^+$ dove GPC rappresenta la catena polimerica in crescita e in cui una molecola di Ph-BIAN si comporta da legante bidentato e l'altra da legante monodentato.

Per quanto riguarda la stereochimica dei polichetoni sintetizzati con i precursori **c18P-c24P**, negli spettri ^{13}C NMR si evidenzia un set di segnali nella zona del carbonio *ipso* del tutto inatteso. Solitamente, infatti, utilizzando i leganti a simmetria C_{2v} , come la 1,10-fenantrolina, si ottiene la tipica distribuzione dei segnali relativa ad un polichetone sindiotattico con errori di inserzione (Figura 8.34a). Invece per i polichetoni sintetizzati con i precursori catalitici con gli Ar-BIAN aventi la stessa simmetria della phen, nello spettro ^{13}C NMR sono presenti i segnali di tutte e quattro le triadi con uguale intensità, distribuzione tipica per un polichetone atattico statistico (Figura 8.34b).

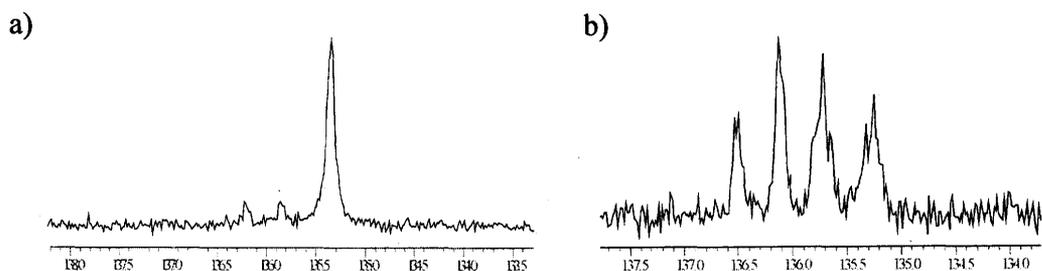


Figura 8.34 Spettri ^{13}C NMR dei polichetoni CO/stirene in HFIP/ CDCl_3 : zona del carbonio *ips*: a) polichetone prevalentemente sindiotattico; b) polichetone atattico.

Questa è la prima volta che con un legante a simmetria C_{2v} si ottiene tale stereochimica per il polichetone CO/stirene; mentre era già stata riportata di recente per il polichetone CO/*p*-Me-stirene [17]. Inoltre tale set di segnali è identico per tutti i polichetoni sintetizzati con tutti i diversi precursori, indipendentemente dalla simmetria del legante. Molto probabilmente durante il ciclo catalitico gli anelli fenilici del legante sono in grado di ruotare attorno al legame C-N, ostacolando il “*chain end control*”.

Il precursore catalitico **c25P** testato nelle stesse condizioni degli altri precursori con i leganti Ar-BIAN, è risultato completamente inattivo, non ha portato cioè alla sintesi del polichetone CO/stirene.

8.2.4 Caratterizzazione dei copolimeri attraverso la spettrometria MALDI-TOF.

I polichetoni CO/stirene sintetizzati con i precursori Ar-BIAN sono stati analizzati anche attraverso la spettrometria di massa MALDI-TOF. Tutti i polimeri analizzati che comprendono i polichetoni sintetizzati sia in presenza che in assenza di benzochinone, presentano lo stesso spettro di massa caratterizzato dalla presenza di due serie di segnali. Per ogni serie i singoli cluster sono separati da una unità ripetitiva CO/stirene. Le due serie derivano dalla diversa ionizzazione del polimero durante l'analisi, i segnali più intensi sono relativi a catene polimeriche ionizzate con lo ione sodio, mentre i segnali meno intensi derivano da catene ionizzate con il potassio. Entrambe le serie che si differenziano per i gruppi terminali (Figura 8.35): la catena a) è caratterizzata dalla presenza di un gruppo trifluoroalcoossidico e da una terminazione *para*-idrossifenolica; la catena b) presenta un gruppo terminale saturo ed uno insaturo. Queste due catene sono caratterizzate da una differenza in massa troppo piccola per poter essere distinta con lo strumento impiegato e quindi danno luogo ad un'unica serie di picchi.

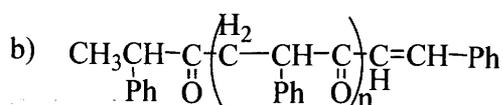
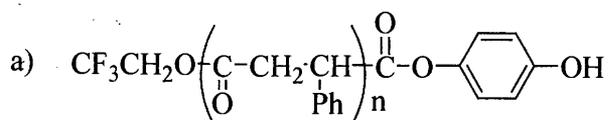
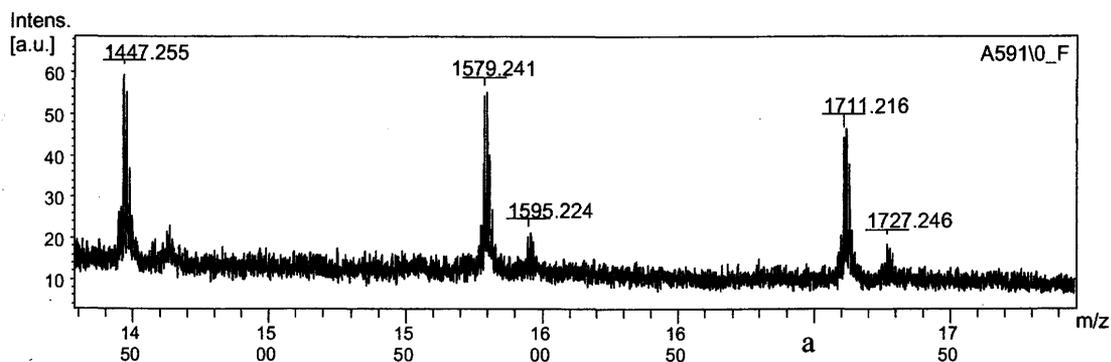
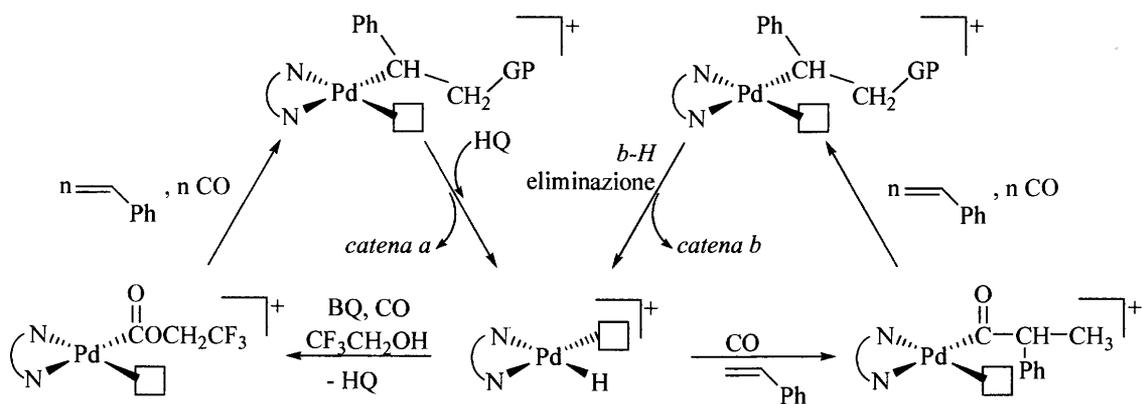


Figura 8.35 Spettro MALDI-TOF dei polichetoni CO/stirene sintetizzati con i catalizzatori con leganti Ar-BIAN e relative formule delle catene polimeriche corrispondenti ai valori di m/z.

La presenza della catena b) indica che la reazione di iniziazione avviene via inserzione dello stirene nel legame Pd-idruro e che la reazione di terminazione della crescita della catena polimerica è la β -H eliminazione (Schema 8.1).



Schema 8.1 Cicli catalitici proposti per la reazione di copolimerizzazione promossa dai precursori c18P-c24P.

La catena a) è invece originata dalla reazione di iniziazione che deriva dall'ossidazione dell'intermedio Pd-H ad opera del benzochinone che è contemporaneamente ridotto ad

idrochinone e da una reazione di terminazione che è il risultato dell'attacco nucleofilo di una delle due funzioni alcoliche dell'idrochinone sulla catena in crescita (Schema 8.1). Il ruolo dell'idrochinone come agente di trasferimento di catena permette di spiegare l'ottenimento di polimeri a più basso peso molecolare quando la catalisi è condotta in presenza di benzochinone rispetto a quelli prodotti quando l'ossidante non è aggiunto al sistema catalitico. Ovviamente i polichetoni sintetizzati in assenza di benzochinone sono formati solamente da catene di tipo b).

Non sono evidenti segnali relativi a catene che derivano da altri meccanismi di iniziazione o terminazione. Al momento non è chiaro se la prima catena polimerica sintetizzata abbia un gruppo terminale chetonico dovuto all'inserzione del CO sul legame Pd-CH₃, successiva crescita della catena e terminazione via β-H eliminazione o se l'attivazione del precursore catalitico preveda una sua trasformazione a palladio idruro prima dell'inizio della sintesi della prima catena polimerica. Dati i bassi valori di numero di turn over, compresi tra 1 e 4, nello spettro MALDI-TOF dovrebbero, infatti, essere evidenti i segnali relativi ad entrambe le catene polimeriche.

8.3 Conclusioni.

Nel lavoro riportato in questo Capitolo sono stati per la prima volta utilizzati complessi di palladio con i leganti Ar-BIAN (e Cypr-BIAN) come precatalizzatori nella reazione di copolimerizzazione CO/stirene. In particolare, è stato riportato l'effetto dei sostituenti, aventi proprietà elettroniche opposte, sulle posizioni *meta*. Dai risultati si è potuto vedere come tutti questi complessi presentino una elevata stabilità nelle diverse condizioni di reazione, sia in presenza che in assenza di benzochinone. Grazie a questa elevata stabilità è stato possibile ottenere valori elevati di produttività che sono tra i più alti ottenuti nelle stesse condizioni con altri catalizzatori di questo tipo (Capitolo 4). Lo studio dei sostituenti sulle posizioni *meta* ha evidenziato una tendenza non omogenea che indica la contemporanea presenza di effetti sterici ed elettronici. In particolare tra i leganti con gli anelli recanti gli stessi sostituenti il complesso più produttivo è risultato essere **c20P**, mentre il meno produttivo **c19P**, rispettivamente con un gruppo CF₃ ed un gruppo CH₃ su una sola delle posizioni *meta* di ciascun anello. I complessi con i leganti sostituiti su entrambe le posizioni *meta* si sono dimostrati meno produttivi, ma in questo caso quello con i gruppi CH₃, **c21P**, ha dato una produttività maggiore rispetto a quello con i gruppi CF₃, **c22P**.

I complessi con i leganti aventi i due fenili sostituiti con gruppi diversi hanno mostrato valori di produttività più elevati, ad indicare come uno sbilanciamento di carica sugli atomi di azoto coordinanti il palladio favorisca la reazione di copolimerizzazione.

Dall'analisi ^{13}C NMR dei polichetoni sintetizzati è emerso come la stereochimica dell'inserzione dell'olefina prochirale non risenta di nessun controllo né da parte della catena in crescita né da parte del sito di coordinazione; il risultato è la sintesi di un polichetone atattico statistico.

L'analisi dei polichetoni attraverso la spettroscopia MALDI-TOF ha permesso di riconoscere le reazioni coinvolte negli stadi di iniziazione e terminazione della crescita della catena polimerica.

8.4 Parte sperimentale.

I complessi di coordinazione del palladio sono stati sintetizzati a partire da $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (Engelhard Italia), senza nessuna purificazione. I leganti azotati **18**, **22**, sono stati sintetizzati ad Amsterdam nei laboratori del Professor Elsevier in accordo con le procedure riportate in letteratura [13a], i leganti **20**, **23**, **24**, **25**, sono stati sintetizzati a Milano dal gruppo del Professor Ragaini seguendo la procedura riportata in letteratura [14, 18, 19, 20]. I leganti **19** e **21** sono stati sintetizzati a Trieste su indicazione del Professor Elsevier, il primo seguendo una nuova procedura, semplificata rispetto a quanto riportato in letteratura [13a], ed utilizzata anche per il legante **21**.

Il 2,2,2-trifluoroetano (Aldrich) e i solventi di grado analitico (Carlo Erba) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni per usi sintetici, spettroscopici ed catalitici. Il diclorometano usato nella sintesi dei complessi è stato preventivamente distillato su CaCl_2 in atmosfera di argon. Il THF utilizzato nella sintesi dei chelante azotato **19** è stato distillato su sodio metallico in atmosfera protettiva di argon. Nella sintesi dei leganti sono stati impiegati acenaftenchinone, 3-metil anilina, 3,5-dimetil anilina e ZnCl_2 (Aldrich) senza nessuna purificazione.

Il CO (SIAD, grado di purezza CP, 99,9%) è stato utilizzato senza pretrattamenti.

Gli spettri ^1H NMR sono stati registrati a 400 MHz, gli spettri ^{13}C NMR dei polichetoni sono stati registrati a 100 MHz con uno strumento JEOL EX 400; la risonanza è stata riferita al picco del solvente rispetto a TMS (CDCl_3 7.26 ppm, CD_2Cl_2 5.32 ppm).

8.4.1 Sintesi e caratterizzazione del legante 15,15'-(CH₃)₂-Ar-BIAN, **19**.

Rispetto alla sintesi riportata in letteratura [13a], non si fa uso di templante (ZnCl₂) né di acido acetico, pertanto non sono necessari gli stadi successivi di decoordinazione del legante dallo zinco né di deprotonazione degli atomi di azoto. Il legante è sintetizzato in un unico stadio che prevede la dissoluzione in atmosfera di argon dell'acenaftenchinone, 2 mmol, in 40 mL di THF distillato. In presenza di Na₂SO₄ anidro si aggiunge la 3-metil anilina (*m*-toluidina), 9 mmol pari a 4.5 equivalenti. La sospensione ottenuta è portata a 50°C per 1 h fino a completa dissoluzione dei reagenti, dopodiché la temperatura è alzata a 70-75 °C. Un campione della soluzione è prelevato ogni giorno ed analizzato tramite cromatografia su strato sottile fino alla scomparsa della macchia relativa al reagente limitante, acenaftenchinone. Dopo una settimana la reazione è completa, la soluzione concentrata è versata direttamente in testa ad una colonna cromatografica. Il legante diminico **19** si separa dall'eccesso di *m*-toluidina e del derivato acenaftenchinonico monosostituito (cheto-immina) per cromatografia su gel di silice (230÷400 mesh) utilizzando come eluente una miscela così costituita: 50% CH₂Cl₂, 44% *n*-esano, 5% Et₂O, 1% Et₃N. Il legante è poi ricristallizzato da *n*-esano per aggiunta di *n*-pentano. Resa 70%.

19 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) (m = multipletto; s = singoletto; d = doppietto, pst = pseudotripletto): δ = 7.88 (d, 8.3 Hz, 2H, H^{5,8}), 7.38 (pst, 2H, H^{4,9}), 7.35 (pst, 2H, H^{17,17'}), 7.07 (d, 7.6 Hz, 2H, H^{5,8}), 6.95 (s, 2H, H^{18,18'}), 6.92 (d, 8.3 Hz, 2H, H^{16,16'}), 6.86 (d, 7.2 Hz, 2H, H^{3,10}), 2.39 (s, 6H, CH₃).

analisi elementari teoriche (%) per C₂₆H₂₀N₂: C, 86.64; H, 5.59; N, 7.77; sperimentali: C, 86.9; H, 5.42; N, 7.40.

8.4.2 Sintesi dei complessi

Sintesi dei precursori neutri [Pd(CH₃)(Cl)(N-N)] (**b18-b25**)

Tutte le procedure di sintesi sono state eseguite utilizzando la tecnica Schlenk standard, lavorando in atmosfera inerte di Argon, a temperatura ambiente seguendo le procedure riportate in letteratura (Capitolo 4) [16b,21]. A 0.40 mmol di precursore [Pd(CH₃)(Cl)(COD)] sciolto in DCM si aggiungono 1.1 equivalenti di legante a temperatura ambiente, la reazione è completa dopo 1 h, il prodotto si precipita per aggiunta di etere dietilico. Si ottengono dei solidi rosso-arancioni con rese medie del 94%.

Caratterizzazione:

[Pd(CH₃)(Cl)(Ph-BIAN)] b18

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.04 (dd, 13.2 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.61 (t, 7.8 Hz, 2 H, H^{15',17'}), 7.55 (t, 7.3 Hz, 2 H, H^{15,17}), 7.51-7.40 (m, 4H, H^{4,9} e H^{16,16'}), 7.38 (d, 7.3 Hz, 2 H, H^{14,18}), 7.23 (d, 7.3 Hz, 2 H, H^{14',18'}), 7.16 (d, 7.3 Hz, 1 H, H³), 6.54 (d, 7.3 Hz, 1 H, H¹⁰), 0.91 (s, 3 H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₅H₁₉ClN₂Pd: C, 61.37; H, 3.91; N, 5.73; sperimentali: C, 59.8; H, 2.78; N, 4.56.

[Pd(CH₃)(Cl)(15,15'-(CH₃)₂-Ph-BIAN)] b19

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.04 (dd, 13.7 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.50-7.41 (m, 4 H, H^{4,9} e H^{17,17'}), 7.29-7.14 (m, 5 H, H^{16,18,16',18'} e H¹⁴), 7.01 (m, 2 H, H^{14'} e H³), 6.58 (d, 7.3 Hz, 1 H, H¹⁰), 2.47 (s, 3 H, CH₃-Ph), 2.44 (s, 3 H, CH₃-Ph), 0.91 (s, 3 H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₇H₂₃ClN₂Pd: C, 62.68; H, 4.48; N, 5.41; sperimentali: C, 58.9; H, 5.30; N, 4.67.

[Pd(CH₃)(Cl)(15,15'-(CF₃)₂-Ph-BIAN)] b20

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.16 (dd, 13.9 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.80-7.46 (m, 6 H, e H^{16,17,18,16',17',18'}), 7.64 (s, 2 H, H^{14,14'}), 7.53-7.46 (m, H^{4,9}), 7.16 (d, 7.3 Hz, 1 H, H³), 6.56 (d, 6.8 Hz, 1 H, H¹⁰), 0.90 (s, 3 H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₇H₁₇ClN₂PdF₆: C, 51.86; H, 2.74; N, 4.48; sperimentali: C, 52.60; H, 2.09; N, 3.90.

[Pd(CH₃)(Cl)(15,17,15',17'-(CH₃)₄-Ph-BIAN)] b21

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.03 (dd, 13.9 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.45 (dt, 18 Hz, 2 H, H^{4,9}), 7.16 (d, 7.3 Hz, 1 H, H³), 7.08 (s, 1 H, H^{16'}), 7.02 (s, 1 H, H¹⁶), 6.95 (s, 2 H, H^{14,18}), 6.81 (s, 2 H, H^{14',18'}), 6.62 (d, 7.3 Hz, 1 H, H¹⁰), 2.41 (s, 6 H, 15',17'-(CH₃)₂-Ph), 2.39 (s, 6 H, 15,17-(CH₃)₂-Ph), 0.91 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₉H₁₅ClN₂PdF₆: C, 45.75; H, 1.99; N, 3.68; sperimentali: C, 45.7; H, 1.66; N, 3.12.

[Pd(CH₃)(Cl)(15,17,15',17'-(CF₃)₄-Ph-BIAN)] **b22**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8.22 (dd, 12.2 Hz, 2 H, H^{5,8}), 8.09 (s, 1 H, H^{16'}), 8.01 (s, 1 H, H¹⁶), 7.92 (s, 2 H, H^{14,18}), 7.83 (s, 2 H, H^{14',18'}), 7.58 (dt, 22 Hz, 2 H, H^{4,9}), 7.21 (d, 7.3 Hz, 1H, H³), 6.63 (d, 7.3 Hz, 1H, H¹⁰), 0.77 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₉H₂₁ClN₂PdF₆: C, 53.31; H, 3.24; N, 4.29; sperimentali: C, 52.5; H, 2.96; N, 3.92.

[Pd(CH₃)(Cl)(15,17-(CF₃)₂-15',17'-(CH₃)₂-Ph-BIAN)] **b23**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.12 (dd, 8.1 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.93 (s, 1 H, H¹⁶), 7.89 (s, 2 H, H^{14,18}), 7.52 (dt, 21.0 Hz, 2 H, H^{4,9}), 7.11 (m, 2 H, H^{16'} e H³), 6.81 (s, 2 H, H^{14',18'}), 6.67 (d, 6.8 Hz, 1 H, H¹⁰), 2.43 (s, 6 H, 15',17'-(CH₃)₂-Ph), 1.01 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₉H₂₁ClN₂PdF₆: C, 53.31; H, 3.24; N, 4.29; sperimentali: C, 52.5; H, 2.96; N, 3.92.

[Pd(CH₃)(Cl)(15,17-(CF₃)₂-16'-(CH₃O)-Ph-BIAN)] **b24**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8.15 (dd, 7.8 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.97 (s, 1 H, H¹⁶), 7.91 (s, 2 H, H^{14,18}), 7.57-7.46 (m, 2 H, H^{4,9}), 7.21-7.09 (m, 5 H, H^{14',15',17',18'} e H³), 6.77 (d, 7.8 Hz, 1 H, H¹⁰), 3.93 (s, 3 H, CH₃O-Ph), 0.86 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₈H₁₉ClN₂PdOF₆: C, 51.32; H, 2.92; N, 4.27; sperimentali: C, 52.0; H, 2.12; N, 4.03.

[Pd(CH₃)(Cl)(Cypr-BIAN)] **b25**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.40-8.07 (br, 4 H, H^{3,10,5,8}), 7.77 (br, 2 H, H^{4,9}), 3.94 (br, 1 H, CH), 3.43 (br, 1 H, CH), 2.05 (br, 2 H, CH₂), 1.40 (br, 1 H, CH), 1.38 (s, 3 H, CH₃-Pd), 1.26 (br, 1 H, CH), 0.96 (br, 1 H, CH).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, -20°C): δ = 8.34 (d, 7.33 Hz, 2 H, H^{3,10}), 8.26 (d, 7.33 Hz, 2 H, H^{5,8}), 7.80 (t, 8.3 Hz, 1 H, H⁴ o H⁹), 7.76 (t, 7.3 Hz, 1 H, H⁴ o H⁹), 3.94 (m, 1 H, CH), 3.43 (m, 1 H, CH), 2.00 (m, 2 H, CH₂), 1.41 (m, 1 H, CH), 1.35 (s, 3 H, CH₃-Pd), 1.27 (m, 1 H, CH), 0.93 (m, 1 H, CH).

Analisi elementari teoriche (%) per C₁₉H₁₉ClN₂Pd: C, 54.69; H, 4.69; N, 6.71; sperimentali: C, 53.9; H, 3.43; N, 6.53.

Sintesi dei complessi cationici [Pd(CH₃)(CH₃CN)(N-N)][PF₆] (c18P-c25P).

I precursori neutri [Pd(CH₃)(Cl)(N-N)] (0.40 mmol) è sciolto in CH₂Cl₂ sotto argon, ed alla soluzione ottenuta viene addizionata una soluzione di AgPF₆ in CH₃CN (1.1 equivalenti in 6 mL), provocando la precipitazione immediata di AgCl. Dopo 30' la soluzione viene filtrata su Celite[®] per rimuovere il sale di argento. La soluzione è poi concentrata ed è aggiunto etere dietilico. Si ottengono dei solidi gialli con rese medie del 90%.

Caratterizzazione:

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(Ph-BIAN)][PF₆] **c18P**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.12 (pst, 2 H, H^{5,8}), 7.68 (t, 7.8 Hz, 2 H, H^{15',17'}), 7.65 (t, 7.3 Hz, 2 H, H^{15,17}), 7.57-7.45 (m, 4H, H^{4,9} e H^{16,16'}), 7.43 (d, 7.8 Hz, 2 H, H^{14,18}), 7.30 (d, 7.3 Hz, 1H, H³), 7.25 (d, 7.3 Hz, 2 H, H^{14',18'}), 6.54 (d, 7.3 Hz, 1H, H¹⁰), 2.14 (s, 3 H, CH₃CN), 0.81 (s, 3H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₇H₂₂N₃PdPF₆: C, 50.68; H, 3.47; N, 6.57; sperimentali: C, 51.9; H, 2.81; N, 6.59.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(15,15'-(CH₃)₂-Ph-BIAN)][PF₆] **c19P**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.12 (pst, 2 H, H^{5,8}), 7.58-7.47 (m, 4 H, H^{4,9} e H^{17,17'}), 7.34-7.21 (m, 5 H, H^{16,18,16',18'} e H¹⁴), 7.03 (m, 2 H, H^{14'} e H³), 6.57 (d, 7.3 Hz, 1 H, H¹⁰), 2.49 (s, 3H, 15,15'-(CH₃)₂-Ph), 2.16 (s, 3 H, CH₃CN), 0.83 (s, 3 H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₉H₂₆N₃PdPF₆: C, 52.15; H, 3.92; N, 6.29; sperimentali: C, 53.5; H, 3.27; N, 6.30.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(15,15'-(CF₃)₂-Ph-BIAN)][PF₆] **c20P**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.15 (pst, 2 H, H^{5,8}), 7.91-7.48 (m, 8 H, e H^{16,17,18,16',17',18'} e H^{14,14'}), 7.63-7.48 (m, H^{4,9}), 7.25 (br, H³), 6.51 (d, 7.3 Hz, 1H, H¹⁰), 2.14 (s, 3 H, CH₃CN), 0.80 (s, 3H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₉H₂₀N₃PdPF₁₂: C, 44.89; H, 2.60; N, 5.42; sperimentali: C, 43.7; H, 1.70; N, 4.62.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(15,17,15',17'-(CH₃)₄-Ph-BIAN)][PF₆] **c21P**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.12 (pst, 2 H H^{5,8}), 7.57 (pst, 1 H, H⁴), 7.50 (pst, 1 H, H⁹), 7.32 (d, 7.3 Hz, 1 H, H³), 7.14 (s, 1 H, H^{16'}), 7.13 (s, 2 H, H¹⁶), 6.98 (s, 2 H, H^{14,18}),

6.81 (s, 2 H, H^{14',18'}), 6.61 (d, 6.8 Hz, 1 H, H¹⁰), 2.45 (s, 3 H, 15',17'-(CH₃)₂-Ph), 2.44 (s, 3 H, 15,17-(CH₃)₂-Ph), 2.17 (s, 3 H, CH₃CN), 0.84 (s, 3 H, CH₃-Pd).

Analisi elementari teoriche (%) per C₂₉H₂₆N₃PdPF₆: C, 52.15; H, 3.92; N, 6.29; sperimentali: C, 52.2; H, 4.28; N, 6.47.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(15,17,15',17'-(CF₃)₄-Ph-BIAN)][PF₆] **c22P**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8.27 (dd, 8.1 Hz, 2 H, H^{5,8}), 8.13 (s, 1 H, H^{16'}), 8.09 (s, 1 H, H¹⁶), 8.02 (s, 2 H, H^{14,18}), 7.88 (s, 2 H, H^{14',18'}), 7.63 (dt, 26.4 Hz, 2 H, H^{4,9}), 7.26 (d, 6.8 Hz, 1H, H³), 6.57 (d, 7.3 Hz, 1H, H¹⁰), 2.17 (s, 3 H, CH₃CN), 0.86 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₃₁H₁₈N₃PdPF₆: C, 40.83; H, 1.99; N, 4.61; sperimentali: C, 39.6; H, 1.68; N, 4.65.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(15,17-(CF₃)₂-15',17'-(CH₃)₂-Ph-BIAN)][PF₆] **c23P**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.14 (dd, 12.2 Hz, 2 H, H^{5,8}), 8.04 (s, 2 H, H^{14,18}), 8.00 (s, 1 H, H¹⁶), 7.54 (dt, 26.4 Hz, 2 H, H^{4,9}), 7.22 (d, 7.3 Hz, 1 H, H³), 7.14 (br, H^{16'}), 6.87 (s, 2 H, H^{14',18'}), 6.60 (d, 7.3 Hz, 1H, H¹⁰), 2.43 (s, 6 H, 15',17'-(CH₃)₂-Ph), 2.17 (s, 3 H, CH₃CN), 0.96 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₃₁H₂₄N₃PdPF₆: C, 46.31; H, 3.01; N, 5.23; sperimentali: C, 47.1; H, 2.11; N, 5.28.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(15,17-(CH₃)₂-16'-(CH₃O)-Ph-BIAN)][PF₆] **c24P**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8.26-8.19 (m, 2 H, H^{5,8}), 8.08 (s, 1 H, H¹⁶), 7.96 (s, 2 H, H^{14,18}), 7.65-7.54 (m, 2 H, H^{4,9}), 7.25 (d, 7.3 Hz, 1 H, H³), 7.17 (s, 4 H, H^{14',15',17',18'}), 6.75 (d, 7.3 Hz, 1 H, H¹⁰), 3.94 (s, 3 H, CH₃O-Ph), 2.16 (s, 3 H, CH₃CN), 0.98 (s, 3 H, Pd-CH₃).

Analisi elementari teoriche (%) per C₃₀H₂₂N₃PdOPF₆: C, 44.71; H, 2.75; N, 5.21; sperimentali: C, 45.2; H, 2.12; N, 4.68.

[Pd(CH₃)(CH₃CN)(Cypr-BIAN)][PF₆] **c25P**

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8.40-8.20 (br, 4 H, H^{3,10,5,8}), 7.90-7.84 (br, 2 H, H^{4,9}), 3.90 (br, 1 H, CH), 3.42 (br, 1 H, CH), 2.45 (s, 3 H, CH₃CN), 1.48 (br, 2 H, CH₂), 1.41 (br, 2 H, CH₂), 1.33 (s, 3 H, Pd-CH₃), 1.23 (br, 2 H, CH₂), 0.92 (br, 2 H, CH₂).

Analisi elementari teoriche (%) per $C_{21}H_{22}N_3PdPF_6$: C, 44.42; H, 3.91; N, 7.40; sperimentali: C, 44.43; H, 2.98; N, 7.35.

8.4.3 Esperimenti NMR *in situ*.

Si pesa nel tubo NMR da 5 mm il complesso ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmol), si scioglie in CD_2Cl_2 (0.75 mL) ottenendo così una soluzione 10 mmol. Si aggiunge 1 equivalente di reagente ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmol), quando questo è ponderabile ovvero nei vari casi: CH_3CN , legante libero, stirene, *p*-Me-stirene. Quando la quantità di reagente non è possibile da determinare, CO e CH_2CH_2 , si gorgoglia il gas per 5' direttamente nella soluzione del complesso. Si registra lo spettro a intervalli di 20'.

8.4.4 Determinazione delle strutture cristalline ai raggi X.

Le strutture sono state risolte grazie alla tecnica di diffrazione dei raggi X su cristalli singoli dei complessi. Le analisi sono state effettuate dal Professor Zangrando del Gruppo di Strutturistica dell'Università di Trieste. Le raccolte dei dati sono registrate a temperatura ambiente su un sistema Nonius DIP-1030H con una radiazione Mo-K α ; $\lambda = 0.71073$ Å, 30 frames per ogni analisi, con un tempo di esposizione di 15-20 minuti, un angolo di rotazione di circa 6° rispetto a φ , e con il rivelatore alla distanza dal cristallo di 80-90 mm.

8.4.5 Copolimerizzazione CO/stirene.

La sintesi dei copolimeri CO/stirene alla pressione di 1 atm di monossido di è stata eseguita in un reattore di vetro a fondo piatto, a tre colli, incamiciato e collegato ad un bagno termostatico ad acqua. La pressione di CO è mantenuta costante da un palloncino in lattice da 4 L. L'agitazione all'interno del reattore è possibile grazie ad una ancorotta magnetica. Si introducono nel reattore il precursore catalitico, il benzochinone (quando previsto), il TFE (20 mL), lo stirene (10 mL). Dopodiché l'aria all'interno del reattore viene rimossa gorgogliando CO per 10', attraverso una cannula di vetro, nella soluzione termostata a 30°C. Al termine del gorgogliamento il reattore è collegato al pallone in lattice riempito con 4 L di CO. Dopo che è trascorso il tempo di reazione indicato, il CO è allontanato dal sistema e la soluzione contenuta nel reattore, insieme al polimero già precipitato, è versato in 100 mL di metanolo per bloccare la reazione e completare la precipitazione del polimero. Il polimero appiccicato alle pareti è lavato con metanolo e riunito alla sospensione, che è agitata per 1h prima di essere filtrata in depressione. Il

polimero viene lavato sul filtro con metanolo fino alla completa rimozione dello stirene. Si asciuga alla pompa a vuoto fino a peso costante.

Ricristallizzazione del copolimero CO/stirene

I polichetoni CO/stirene atattici sono stati ricristallizzati secondo la seguente procedura. 100 mg di polimero sono sciolti in 100 ml di CHCl_3 , la soluzione ottenuta è filtrata su Celite[®], si lava con lo stesso solvente, si concentra fino ad incipiente precipitazione e si riprecipita il polimero per aggiunta di etanolo, si filtra in depressione e si asciuga sotto vuoto.

8.4.6 Misure dei pesi molecolari dei polichetoni.

I valori di peso molecolare dei polichetoni CO/stirene (M_w) e delle polidispersità (M_w/M_n) sono stati misurati dal gruppo della dottoressa Carla Carfagna dell'Università di Urbino, tramite cromatografia di permeazione su gel, utilizzando come standard polistirene. Le analisi sono state eseguite tramite HPLC utilizzando uno strumento Knauer HPLC (pompe K-501, detector UV K-2501) con un gel PL con diametro dei pori di 5 μm , con una colonna di 10^4 Å. Come eluente è stato utilizzato CHCl_3 con una velocità di flusso di 0.6 mL min^{-1} . I campioni sono stati preparati sciogliendo 2 mg del polichetone in 120 μL di 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (HFIP) ed aggiungendo CHCl_3 fino ad un volume di 10 mL.

8.4.7 Spettri di massa MALDI-TOF dei polichetoni.

Gli spettri di massa MALDI-TOF dei polichetoni sono stati registrati con uno strumento Voyager-DE PRO (Applied Biosystems, Foster City, CA, USA), operante in modalità "reflectron" con ioni positivi. Gli ioni sono formati grazie ad un singolo impulso LASER ad ultravioletti ($\lambda = 337 \text{ nm}$) ed accelerati a 20 keV. Come matrice di supporto per il campione è stato usato acido 2-(*p*-idrossi-fenilazo)benzoico (HABA), con una concentrazione di 10 mg/mL in CHCl_3 . 2 mg di polimero sono sciolti in 1 mL di CHCl_3 e aliquote da 5 μL di questa soluzione sono aggiunte ad un pari volume di soluzione della matrice. Circa 1 μL della soluzione totale è depositato sul portacampioni in acciaio inox e posto a seccare prima dell'introduzione nello spettrometro di massa. Per ogni campione si registrano 3 misure.

La calibrazione esterna della massa è stata eseguita utilizzando come standard la Miscela di Calibrazione 1 della Sequazyme Peptide Mass Standards Kit, basata sui valori

monoisotopici di massa $[M + H]^+$ di: des-Arg¹-Bradykinin, Angiotensina I, Glu¹-Fibrinopeptide B e Neurotensina con valori di m/z 904.4681, 1296.6858, 1570.6774 e 1672.9175 rispettivamente.

8.5 Bibliografia.

- [1] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [2] S. Mecking, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- [3] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888.
- [4] a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem Rev.* **2000**, *100*, 1169; b) M. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, A. M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, WO Patent Application 9623010 DuPont, **1995**; b) T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner, V. Murphy, T. S. Murphy, T. S. Powers, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3272.; c) W. Weinberg, E. Mc Farland, I. Goldwasser, T. Boussie, H. Turner, J. A. M. Van Beek, V. Murphy, T. S. Powers (Symyx), WO Patent Application 9803521, **1998**; *Chem. Abs.* *128*, 141 181h.
- [5] J. Kiesewetter, W. Kaminsky, *Chem. Eur. J.* **2003**, 1750.
- [6] C. Popeney, Z. Guan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1145.
- [7] D. Pappalardo, M. Mazzeo, S. Antinucci, C. Pellecchia, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9483.
- [8] a) C. Carfagna, M. Formica, G. Gatti, A. Musco, A. Pierleoni, *Chem Comm.* **1998**, 1113; b) C. Carfagna, G. Gatti, D. Martini, C. Pettinari, *Organometallics* **2001**, *20*, 2175.
- [9] G. Bellachioma, B. Bigotti, G. Cardaci, C. Carfagna, A. Macchioni, S. Sabatini, C. Zuccaccia, *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, *330*, 44.
- [10] S. Kim, D. Takeuchi, K. Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 762.
- [11] D. Takeuchi, A. Yasuda, K. Osakada, *Dal ton Trans* **2003**, 2029.
- [12] a) M. Dvolaitzky, M. H. Normant, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **1969**, *268*, 1811; b) M. Dvolaitzky, M. H. Normant, *Chem. Abstr.* **1969**, *71*, 61566b; c) I. Matei, T. Lixandru, *Bull. Ist. Politeh. Iasi* **1967**, *13*, 245; d) I. Matei, T. Lixandru, *Chem. Abstr.* **1969**, *70*, 3623m.

- [13] a) R. Van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1994**, *113*, 88; b) R. Van Asselt, C. J. Elsevier *Organometallics* **1992**, *11*, 1999; c) R. Van Asselt, C. J. Elsevier *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L13.
- [14] M. Gasperini, F. Ragaini, E. Gazzola, A. Caselli, P. Macchi, *Dalton Trans.* **2004**, 3376, e riferimenti qui riportati.
- [15] a) R. Van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rulke, C. J. Elsevier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1203; b) R. Van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rulke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 977.
- [16] a) J. H. Groen, C. J. Elsevier, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 3445; b) J. H. Groen, J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen and K. Vrieze, *Organometallics*, **1997**, *16*, 68.
- [17] B. Binotti, C. Carfagna, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Commun.* **2005**, *1*, 92.
- [18] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics* **2002**, *21*, 2950.
- [19] M. Gasperini, F. Ragaini, *Organometallics* **2004**, *23*, 995.
- [20] F. Ragaini, M. Gasperini, E. Gallo, P. Macchi, *Chem. Commun.* **2005**, (8), 1031.
- [21] a) R. E. Rülke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769; b) B. Milani, A. Marson, E. Zangrando, G. Mestroni, J. M. Ernesting, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 188.
- [22] a) I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, O. V. Rassadin, G. K. Fukin, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11* (19), 5749; b) H. Schumann, M. Hummert, A. N. Lukoyanov, I.L. Fedushkin, *Organometallics* **2005**, *24* (16), 3891; c) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, G. K. Fukin, M. Hummert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem* **2005**, *12*, 2332; d) I. L. Fedushkin, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Rus. Chem. Bull.* **2004**, *53* (12), 2744; e) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, V. A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Rus. Chem. Bull.* **2004**, *53* (12), 2751; f) I. L. Fedushkin, N. M. Khvoynova, A. Yu. Baurin, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (24), 7807; g) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Polyhedron* **2004**, *23* (17), 2789; h) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, A. Yu. Baurin, S. Decher, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3714; i) U. El-Ayaan, F. Murata, S. El-Derby, Y. Fukuda, *J. Molec. Struct.* **2004**, *692*, 209; l) I. L.

- Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2, 388; m) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, S. Dechert, H. Schumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 18, 3336; n) U. El-Ayaan, A. Paulovicova, S. Yamada, Y. Fukuda, *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 373.
- [23] R. E. Rulke, J. M. Ernesting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5769.
- [24] B. Milani, A. Marson, A. Scarel, G. Mestroni, J. M. Ernesting, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2004**, 23, 1974 e riferimenti qui riportati.
- [25] a) B. Milani, G. Corso, G. Mestroni, C. Carfagna, M. Formica, R. Seraglia, *Organometallics* **2000**, 19, 3435; b) B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, 16, 5064; c) A. Sommazzi, F. Garbassi, G. Mestroni, B. Milani, *U.S. Pat.* 5 310 871, **1994**.

Acknowledgements.

I would like to thank all the people that helped me during this thesis work, most of them are reported already as authors in the single chapter but for me is important to stress that they greatly contributed to this work both in scientific and human terms. To work together doesn't only mean to reach a target but also to share ideas and enrich ones mind, not only scientifically.

First of all, I want to say thank you very much to Barbara for offering me the possibility to do my PhD in her group, a great life experience, more than a certificate.

Another person that helped me in Trieste and I'm very grateful to is Jerome, without him my work would be very different.

All the crystal structures reported in this thesis were solved by Professor Ennio Zangrando, so if I can show some beautiful pictures in between of the boring discussion it's due to his work.

Many thanks to Professor Mestroni, he retired before I finished my thesis, but all our group exists thanks to him, and all our work follows his own, so I want to thank him for all what he taught me in these years.

To say that Carla Carfagna and her group, Barbara Binotti, Luca Mosca, measured "only" all the hundreds of polyketons molecular weights is not enough. At every meeting or congress Carla started helpful discussions different catalysis fields.

During these discussions were often present two other people that I would like to thank: Professor Gladiali and Professor Consiglio, their contribution was fundamental to my research, and was for me a big honor to have their names in my papers.

It was a pity that I could not collaborate with Professor Macchioni, but I'm anyway grateful to him for all the discussions we had in many occasions.

The MALDI analysis of the polyketones were done by Dr. Seraglia, in most cases these results led to very important discoveries.

In the polyethylene characterization, a new field for our group, the contribute of Dr. Bronco and Dr. Gragnoli was very precious.

During the 14th International Symposium on Homogeneous Catalysis in Munich I met an old friend, Anja, and with a stroke of luck after one week, in Montpellier, her mentor: Professor Reiser. They synthesized a new ligand, the AZABOX, just the one I was looking for. From then we started a very fruitful collaboration. In particular Alexander Schaez from Reiser group come to Trieste and helped me a lot.

In the last year we started a collaboration with two other groups, the one of Professor Elsevier and the one of Professor Ragaini. Thanks to their help the work led to the results reported in Chapter 8. A great help also came from Dr. Kluwer and Dr. Gasperini, they synthesized the most of the Ar-BIAN ligands.

Indice.

Abstract.	3
Lista delle abbreviazioni utilizzate.	8
1. Introduzione.	9
1.1 Reazioni di polimerizzazione e catalisi omogenea.	9
1.2 Polimerizzazione dell'etilene e sviluppo dei catalizzatori "single site".	11
1.3 La reazione di polimerizzazione del propilene e lo studio della stereochimica.	14
1.4 I polichetoni.	22
1.5 La stereochimica dei copolimeri CO/olefine aromatiche.	
1.6 Il meccanismo della reazione di copolimerizzazione ed il controllo della stereochimica.	37
1.7 Riferimenti bibliografici.	47
2 Complessi di palladio con 1,10 fenantrolina sostituite in posizione 3 da gruppi alchilici: effetto del legante ancillare nella copolimerizzazione CO/olefine.	51
2.1 Introduzione.	51
2.2 Risultati e discussione.	53
2.3 Conclusioni.	70
2.4 Parte sperimentale.	71
2.5 Bibliografia.	75
3 La spettrometria di massa MALDI-TOF nello studio dei terpolimeri CO/olefine aromatiche.	77
3.1 Introduzione.	77
3.2 Risultati e discussione.	78
3.3 Conclusioni.	82
3.4 Parte sperimentale	83
3.5 Bibliografia.	84
4 Il ruolo chiave del trifluoroetanolo nelle reazioni di polimerizzazione catalizzate da palladio.	87
4.1 Introduzione.	87
4.2 Risultati e discussione.	89

4.3	Conclusioni.	109
4.4	Parte sperimentale.	109
4.5	Bibliografia.	113
5	Complessi di palladio mono e dinucleari con bi-ossazoline per la sintesi stereocontrollata di polichetoni.	115
5.1	Introduzione.	115
5.2	Risultati e discussione.	117
5.3	Conclusioni.	142
5.4	Parte sperimentale.	142
5.5	Bibliografia.	148
6	Complessi di palladio con chelani bidentati con anelli diidrossazolinici: effetto del ponte sulla sintesi stereocontrollata dei polichetoni.	153
6.1	Introduzione.	153
6.2	Risultati e discussione.	154
6.3	Conclusioni.	171
6.4	Parte sperimentale.	172
6.5	Bibliografia.	176
7	Complessi di palladio con bi-ossazoline enantiomericamente pure e <i>meso</i> per la sintesi stereocontrollata dei polichetoni.	179
7.1	Introduzione.	179
7.2	Risultati e discussione.	180
7.3	Conclusioni.	201
7.4	Parte Sperimentale.	202
7.5	Bibliografia.	206
8	Reazione di copolimerizzazione CO/stirene: effetti sterici ed elettronici dei sostituenti in <i>meta</i> sui leganti Ar-BIAN.	209
8.1	Introduzione.	209
8.2	Risultati e discussione.	212
8.3	Conclusioni.	252
8.4	Parte sperimentale.	253
8.5	Bibliografia.	261
	Acknowledgements.	264

Pubblicazioni scientifiche.

- 1) B. Milani, **A. Scarel**, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, B. Binotti, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 592-602.
- 2) B. Milani, **A. Scarel**, J. Durand, G. Mestroni, R. Seraglia, C. Carfagna, B. Binotti, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6295-6297.
- 3) B. Milani, A. Marson, **A. Scarel**, G. Mestroni, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Organometallics* **2004**, *23*, 1974-1977.
- 4) **A. Scarel**, B. Milani, E. Zangrando, M. Stener, S. Furlan, G. Fronzoni, G. Mestroni, S. Gladiali, C. Carfagna, L. Mosca, *Organometallics* **2004**, *23*, 5593-5605.
- 5) **A. Scarel**, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, B. Milani; S. Gladiali; C. Carfagna, B. Binotti; S. Bronco, T. Gragnoli, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2106-2120.
- 6) **A. Scarel**, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, C. Carfagna, L. Mosca, R. Seraglia, G. Consiglio, B. Milani; *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 6014-6023.

Vorrei qui ringraziare quanti il cui nome spesso non compare negli autori dei vari capitoli ma il loro contributo è stato comunque fondamentale in quanto mi hanno aiutato e/o intralciato in questi lunghi 3 anni di dottorato: prima di tutti ovviamente Barbara M. per avermi offerto la possibilità di imbarcarmi in quella che è stata una mirabolante avventura; Jerome per avermi sempre offerto appoggio, consiglio e caos; Elisabetta per l'aiuto, l'allegria e gli ordini di vetreria; Enzo per l'organizzazione delle uscite e per i fondi propri e scientifici; il prof. Mestroni per le lezioni di scienza e vita; Barbara S. per tutte le dritte; Marco per tutto l'aiuto nella lotta contro l'entropia; Fabio per la lotta a favore dell'entropia; il perito-Dr Max per la manutenzione dei sistemi informatici, meccanici e idraulici; Sofia per avermi sopportato e complicato il lavoro; Niksa per aver portato una ventata finale di buona volontà; e tutti gli altri che sono passati solo per brevi periodi nei laboratori e che sarebbe troppo lungo qui ricordare, grazie.

Here I want to thanks all the people that help and/or hamper me in this three long years, thank you to Alex, for your help, beer and your German sense of life, to Joannis (or something like that) for the discussion, your humor and your Greek sense of life, to Steffy for the chili, the wine and your sense of humor. Thanks to the ones pass just for few time in the lab, Antonio, Sebastien, Sheeba, and so on, without you my work would have been very boring.

Thank you guys.

Aqui quiero agradecer todos los amigos de Zaragoza, lastima que en my tesis doctoral no hay nada de lo que he echo allà, pero mucho de lo que he aprendido en los laboratorios del Professor Luis Oro han sido muy utiles en my trabajo doctoral. Y mas toda la amistad que he recibido en my año de Marie Curie seran siempre en my memoria.

Muchas gracias Santi, Olga, Marta, Eduardo, Jesus, Viky, Jantet, Pablo, Josè, Ana, Karol, Gustavo y todos los chicos y las chicas de la unidad dos.

Infine un grazie di cuore alla persona che in questi tre anni mi è stata più vicina e mi ha aiutato e sostenuto in tutti i momenti più duri e che ha condiviso con me le soddisfazioni di questo lavoro, consigliandomi e aiutandomi, sempre, grazie Ilaria.
