



Relazione scientifica sull'attività svolta dalla Dott. E. Polo presso il Pharmaceutical Engineering Institute for Process Engineering della University of Technology di Graz (Austria) nel gruppo coordinato dal Prof. Johannes Khinast.

Titolo del programma

Sintesi ed immobilizzazione di metalloceni del IV Gruppo graffati covalentemente a supporti solidi.

Il soggiorno è stato molto produttivo sia dal punto di vista scientifico che da quello dei rapporti in vista di future collaborazioni. L'Istituzione ospitante ha messo a disposizione non solo i laboratori, la strumentazione ed i reagenti per realizzare il progetto congiunto, ma anche due dottorande per sfruttare al massimo il poco tempo disponibile.

Nel corso delle tre settimane trascorse presso l'Istituzione straniera sono stati sintetizzati nuovi complessi di titanio forniti di una catena idrocarburica con terminale insaturo adatto all'aggancio mediante idrosililazione ad una fase solida (superfici di silicio o silice modificata). L'obiettivo è stato la preparazione di catalizzatori eterogenei stereospecifici che possano essere impiegati nella produzione di intermedi farmaceutici, polimeri e sviluppo di superfici multifunzionali.

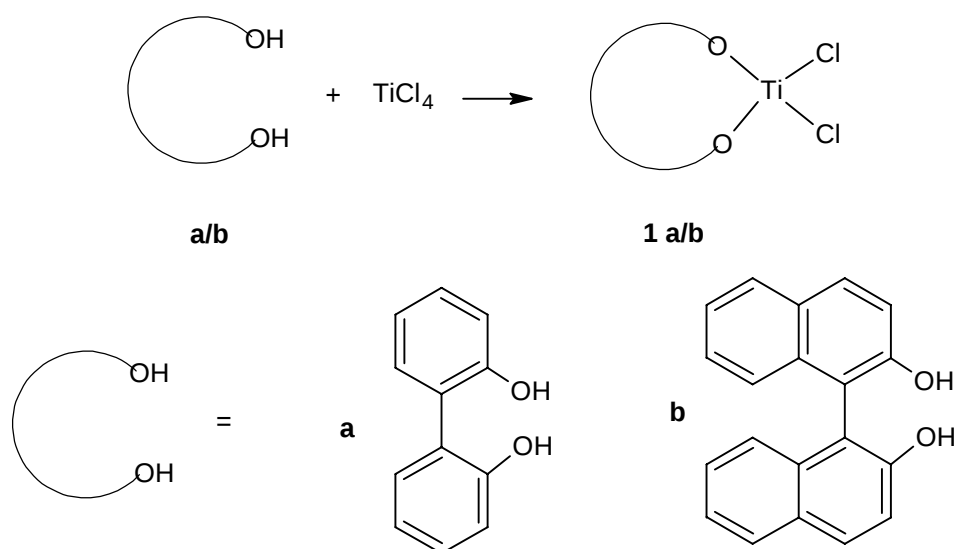
In questa fase esplorativa l'attività di ricerca si è concentrata sulla verifica della fattibilità dei processi di sintesi e sulla loro compatibilità con la reattività del centro metallico e con la funzionalità necessaria all'aggancio al supporto solido.

Attività svolta

a) Sintesi stereoselettiva di titanoceni impiegando 2,2'-bifenolo o 1,1'-binaftolo come template.

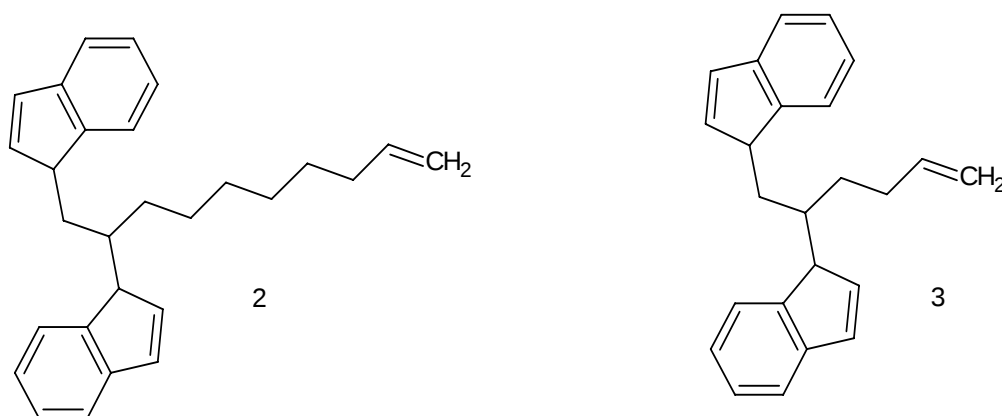
Uno dei problemi più delicati connessi alla sintesi dei complessi bisindenilici ad *ansa* è costituito dal fatto che nel corso della coordinazione al centro metallico si possono formare, in funzione della simmetria dei leganti, più metalloceni isomeri (per complessi a simmetria C_{2v} , una coppia *racema* ed un isomero *meso*). Nel caso della polimerizzazione stereoselettiva delle 1-olefine è necessario isolare la coppia *racema*, la sola in grado di produrre polimeri isotattici, mentre nelle sintesi enantioselettive di intermedi organici solo uno degli enantiomeri della coppia *racema* è in grado di produrre i prodotti desiderati. Nel corso degli ultimi vent'anni sono stati tentati vari approcci per cercare di risolvere questo problema, sia mettendo a punto tecniche di separazione degli isomeri, sia cercando di sintetizzare direttamente la coppia *racema* impiegando reattivi in grado di controllare, attraverso l'impedimento sterico, la coordinazione al centro metallico. A tutt'oggi non esiste un metodo valido di applicabilità generale, ma occorre procedere caso per caso.

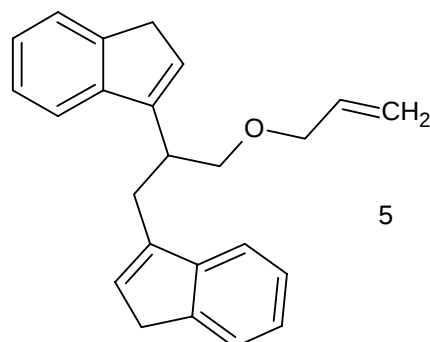
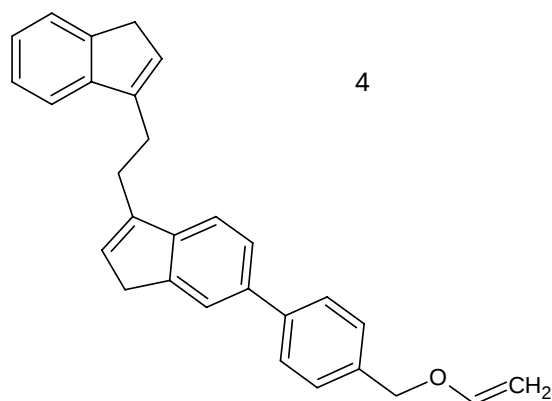
E' stato seguito il secondo tipo di approccio utilizzando 2,2'-bifenolo (**a**) e 1,1'-binaftolo (**b**), perché grazie alla loro struttura, una volta legati al titanio (IV) (Schema 1), dovrebbero imporre, a causa dell'ingombro sterico degli anelli aromatici, una disposizione *trans* delle unità indeniliche al legante ad *ansa* che si viene a coordinare successivamente (Schema 2).



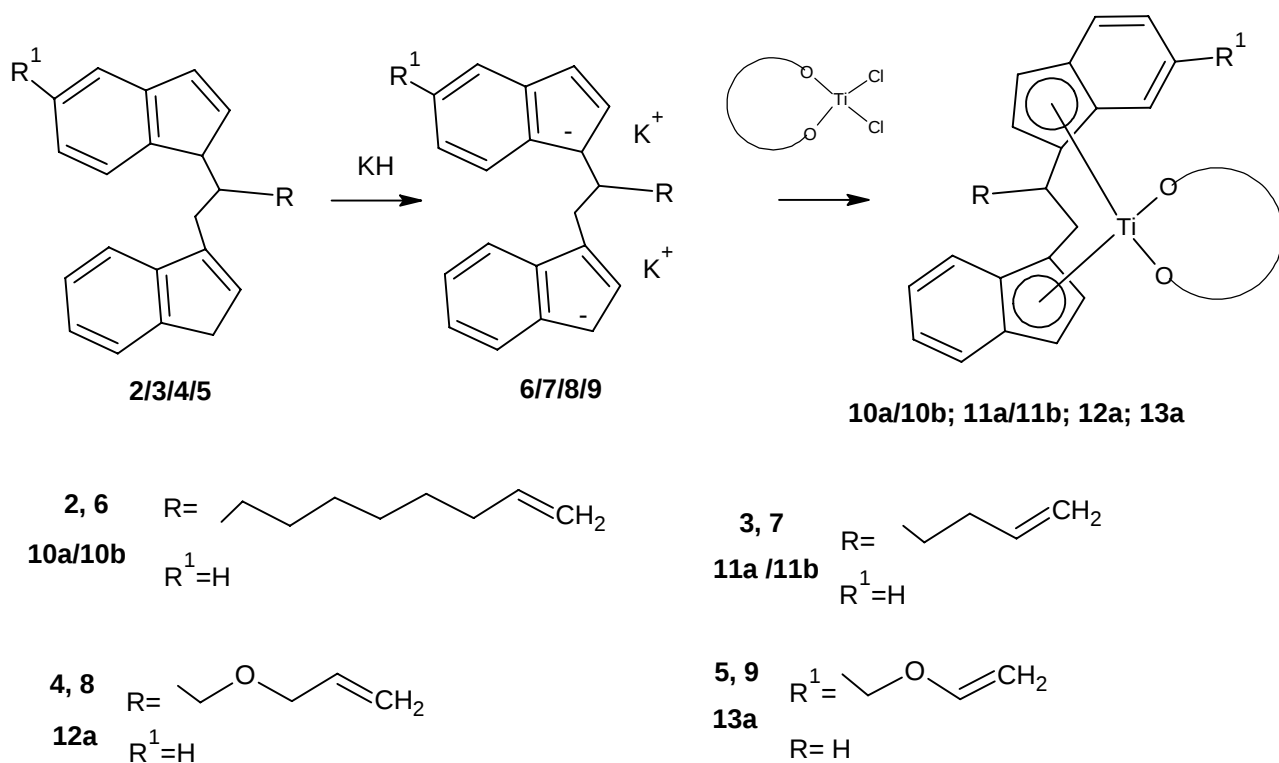
Schema 1

Il 2,2'-bifenolo (**a**) è un reattivo meno costoso, più solubile nei comuni solventi organici di (**b**), ma in grado di indurre la formazione della sola miscela racemica; è quindi più conveniente per preparare catalizzatori per polimerizzazione ed utile per mettere a punto la metodologia sintetica. Il 1,1'-binaftolo (**b**), pur essendo più costoso e meno solubile nei comuni solventi organici, è disponibile in commercio sia come miscela racemica che come singoli enantiomeri e quindi può portare alla preparazione dei singoli enantiomeri dei complessi di titanio; di conseguenza risulta più adatto alle sintesi organiche enantioselettive. Sono stati studiati i seguenti leganti:





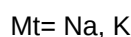
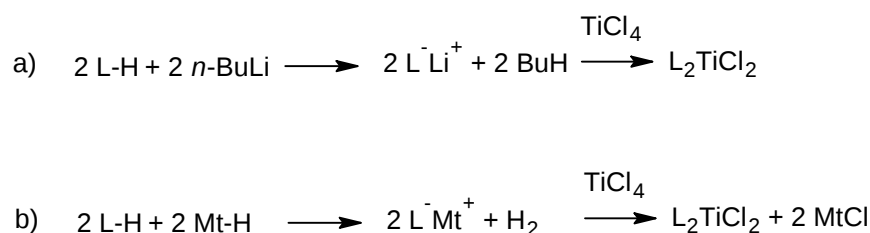
Dopo conversione nei rispettivi sali di potassio (**6**, **7**, **8**, **9**), per reazione diretta con **1a** e **1b**, hanno fornito i rispettivi titanoceni nella sola forma racema (Schema 2).



Schema 2

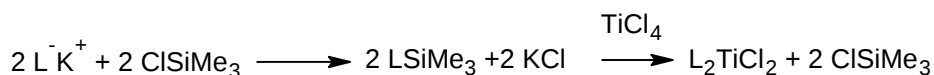
b) Sintesi di complessi di titanio via intermedi trimetilsililderivati con sintesi modificata.

Il metodo più usato per preparare complessi di titanio consiste nella formazione di sali di metalli alcalini (Li, K, Na) dei leganti (L), seguita dalla reazione in solvente etero con TiCl_4 o TiCl_3 (e successiva ossidazione a Ti (IV)) (Schema 3a)



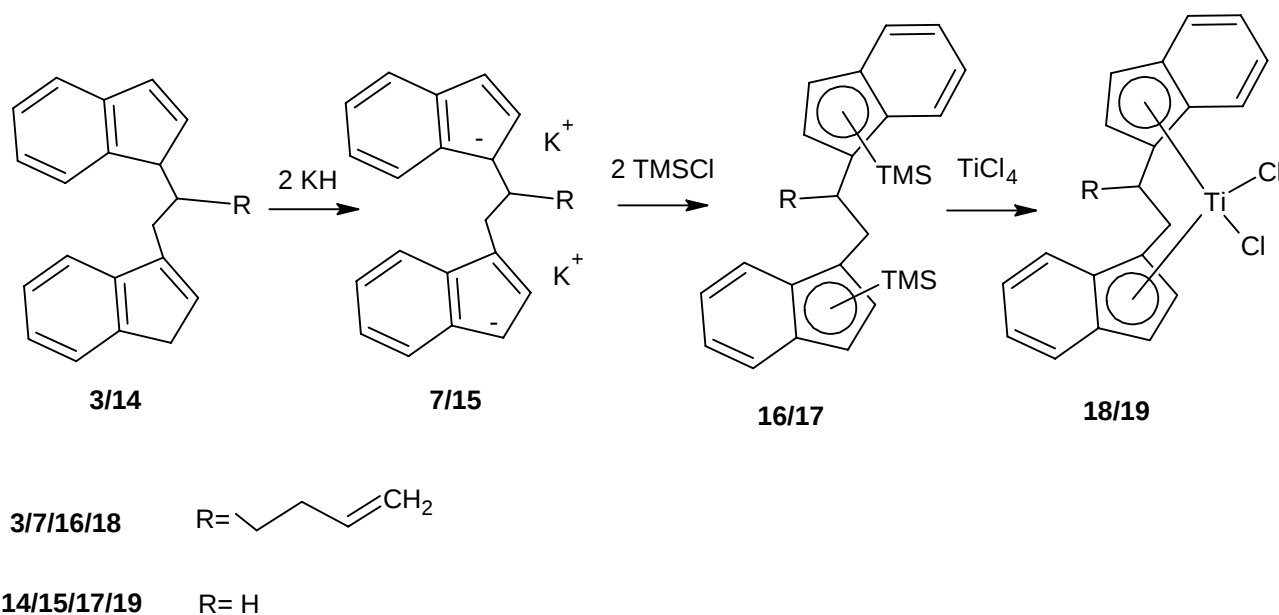
Schema 3

Tuttavia, le rese risultano spesso inferiori rispetto a quelle ottenute con i corrispondenti zirconoceni ed i prodotti sono più difficili da purificare. Una valida alternativa (Schema 3b) è costituita dalla reazione dei sali metallici con trimetilclorosilano (TMCS) in eccesso per dare i trimetilsiliderivati, stabili all'aria, che danno i titanoceni per reazione con TiCl_4 in diclorometano (Schema 4). Anche se questa procedura comporta un passaggio in più, le rese finali sono maggiori ed i prodotti più puliti.



Schema 4

Tuttavia, la normale procedura di sintesi dei trimetilsiliderivati prevede l'uso di un eccesso di TMCS, che viene solitamente decomposto con acqua, producendo HCl. Nel caso dei leganti forniti di un alchene terminale questo fatto costituisce un grosso problema, perché il doppio legame è molto sensibile alla presenza di acidi che ne possono innescare la polimerizzazione.

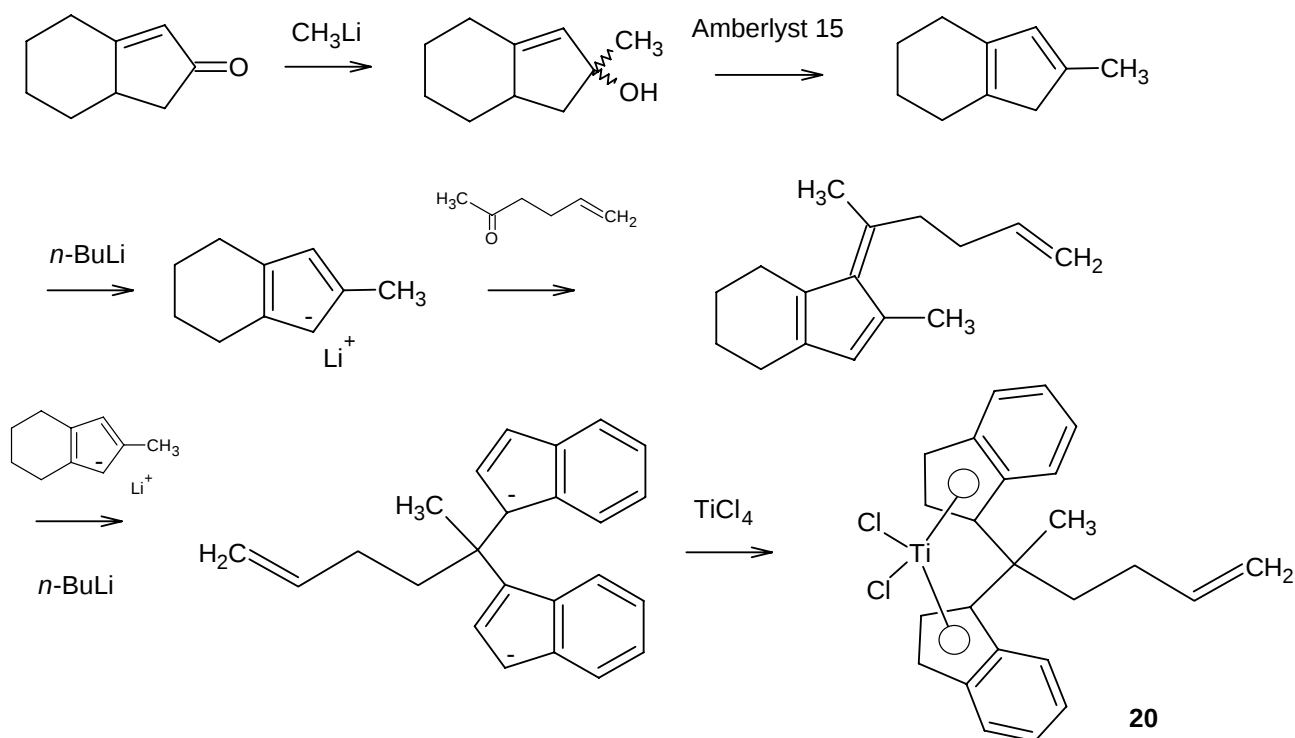


Schema 5

E' stata quindi elaborata una procedura modificata (Schema 5) che evita la produzione di HCl ed è stata provata sul legante bisindeniletano (**14**, preso come riferimento) e sul legante **3**. Il prodotti ottenuti sono in fase di purificazione.

c) Sintesi di un nuovo legante con ponte ad un carbonio via fulvene e sua metallazione con titanio

Da calcoli teorici (DFT) è risultato che fra i metalloceni ad *ansa* quelli più efficienti nelle reazioni di idrosililazione dovrebbero essere complessi con il ponte ad un solo atomo di carbonio. Si è quindi deciso di studiare un nuovo legante bistetraidroindenilico fornito di una insaturazione sul ponte e basato su unità tetraidroindeniliche sostituite sintetizzate in precedenza dalla Dr. Polo. Il legante tetraidroindenilico, oltre ad essere più stabile del corrispondente indenile e più solubile, dovrebbe anche rendere più agevoli i processi di separazione e purificazione. La sintesi (Schema 6) prevede la formazione di intermedi fulvenici.

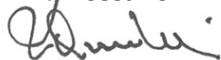


Schema 6

Il prodotto finale (**20**) è attualmente in fase di purificazione e caratterizzazione.

Il Proponente

Dr. Rossano Amadelli



Il Fruitore

Dr. Eleonora Polo

