

# University of Salerno

Department of Chemistry  
and Biology



PhD Thesis in Chemistry  
XXXVIII Cycle

*Recyclable and bio-based polyesters and polycarbonates enabled by  
biocompatible metal catalysts*

**Tutors**

Prof. Marina Lamberti

Prof. Mina Mazzeo

**Coordinator**

Prof. Alessandra Lattanzi

**PhD Student**

Federica Tufano

Academic Year 2024-2025

# Abstract

Plastic has become irreplaceable in our daily lives thanks to its multiple advantages. On the other hand, problems related both to the employment of non-renewable raw materials and to the disposal of the final products at the end of their life cycle, have arisen a growing interest in the development of more sustainable alternative polymers. Among them, aliphatic polyesters and polycarbonates have attracted significant attention as they can be derived from renewable resources and are biodegradable. Currently, the industrial production of these polymers relies largely on toxic tin-based catalysts. To preserve the greenness of the productive process, research is shifting toward the development of catalytic systems based on abundant non-toxic and abundant metals. In this context, the aim of this doctoral thesis was to develop new complexes based on biocompatible metals, such as zinc and magnesium, able to promote the synthesis of the targeted polymers, employing diverse classes of ancillary ligands to modulate the reactivity of the metal centre.

The study initially focused on a N-heterocyclic carbene zinc complex, with *syn*-phenyl groups on the backbone and N-tolyl groups, applied in the polymerization of trimethylene carbonate (TMC) and its alkyl derivatives, synthesized via sustainable procedures starting from CO<sub>2</sub> and 1,3-diols. The zinc complex, in combination with an alcohol as the initiator, demonstrated a high level of control of the polymerization process, which was subsequently exploited for the synthesis of PTMC block copolymers with polylactide (PLA) and polyethylene glycol (PEG) through two different synthetic strategies. Subsequently, the research was extended to zinc and magnesium complexes, using NHC ligands with *syn*- or *anti*-phenyl groups on the backbone. All catalysts proved active in both the polymerization of various cyclic esters and cyclic carbonates and the methanolysis of PLLA. Interestingly, the activity of the complexes is strongly influenced by the nature of the metal and of the monomer.

In a second phase of the project, attention shifted to novel heteroleptic zinc and magnesium complexes supported by tridentate naphthoxy-imino-pyridine ligands. These new complexes were applied in the homopolymerization of various bioderived cyclic monomers (both esters and carbonates), where the zinc complex demonstrated a significantly higher catalytic activity and, simultaneously, better control than magnesium analogue. Finally, the performance of the zinc complex was also evaluated in the depolymerization of PTMC and its copolymers, utilizing microwaves as a more sustainable alternative to conventional heating methods.

The final part of the doctoral project focused on the development of polynuclear catalytic systems using multinucleating ligands, designed to position metal centers at optimal interatomic distances. First, sulfur-functionalized salen ligands were synthesized to prepare mono- and bimetallic zinc complexes. Although their effectiveness in the ROCOP Ring-Opening COPolymerization (ROCO) of CO<sub>2</sub> with epoxide was already known,

this work evaluated their performance in the ring-opening polymerization of cyclic esters and the ring-opening copolymerization of epoxides and anhydrides. Subsequently, we introduced a new variant of hexadentate salen ligands, functionalized with amino pendants *ortho* to phenol to create a coordination pocket for a second metal. The synthetic strategy and preliminary studies on the corresponding homo- and heterodinuclear complexes in ROCOP reactions are described. To further explore heterometallic cooperativity, the study was extended to include heterotrimetallic complexes based on zinc and alkali metals, supported by apentadentate ProPhenol ligand. We presented the application of these systems to the polymerization of cyclic carbonates and macrolactones, representing, to our knowledge, the first evaluation of such complexes with these specific classes of monomers.

La plastica è diventata insostituibile nella nostra vita quotidiana grazie ai suoi molteplici vantaggi. D'altro canto, le problematiche legate sia all'impiego di materie prime non rinnovabili sia allo smaltimento dei prodotti finali al termine del loro ciclo di vita hanno suscitato un crescente interesse nello sviluppo di polimeri alternativi più sostenibili. Tra questi, i poliesteri alifatici e i policarbonati alifatici hanno attirato notevole attenzione in quanto possono essere derivati da risorse rinnovabili e sono biodegradabili. Attualmente, la produzione industriale di questi polimeri si basa in gran parte su catalizzatori tossici a base di stagno. Per preservare l'ecosostenibilità del processo produttivo, la ricerca si sta spostando verso lo sviluppo di sistemi catalitici basati su metalli abbondanti, non tossici e abbondanti. In questo contesto, l'obiettivo di questa tesi di dottorato era quello di sviluppare nuovi complessi a base di metalli biocompatibili, come zinco e magnesio, in grado di promuovere la sintesi dei polimeri target, impiegando diverse classi di leganti ausiliari per modulare la reattività del centro metallico. Lo studio si è inizialmente concentrato su un complesso N-eterociclico di carbene e zinco, con gruppi *sin*-fenilici sullo scheletro e gruppi N-tolilici, applicato nella polimerizzazione del trimetilencarbonato (TMC) e dei suoi derivati alchilici, sintetizzati con procedure sostenibili a partire da CO<sub>2</sub> e 1,3-dioli. Il complesso di zinco, in combinazione con un alcol come iniziatore, ha dimostrato un elevato livello di controllo del processo di polimerizzazione, che è stato successivamente sfruttato per la sintesi di copolimeri a blocchi PTMC con polilattide (PLA) e polietilenglicole (PEG) attraverso due diverse strategie sintetiche. Successivamente, la ricerca è stata estesa a complessi di zinco e magnesio, utilizzando leganti NHC con gruppi *sin*- o *anti*-fenilici sullo scheletro. Tutti i catalizzatori si sono dimostrati attivi sia nella polimerizzazione di vari esteri e carbonati ciclici, sia nella metanolisi del PLLA. È interessante notare che l'attività dei complessi è fortemente influenzata dalla natura del metallo e del monomero. In una seconda fase del progetto, l'attenzione si è spostata su nuovi complessi eterolettici di zinco e magnesio supportati da leganti naftossi-immينو-piridina tridentati. Questi nuovi complessi sono stati applicati nell'omopolimerizzazione di vari monomeri ciclici bioderivati (sia esteri che carbonati), dove il complesso di zinco ha dimostrato un'attività catalitica significativamente più elevata e, contemporaneamente, un controllo migliore rispetto all'analogo del magnesio. Infine, le prestazioni del complesso di zinco sono state valutate

anche nella depolimerizzazione di PTMC e dei suoi copolimeri, utilizzando le microonde come alternativa più sostenibile ai metodi di riscaldamento convenzionali.

L'ultima parte del progetto di dottorato si è concentrata sullo sviluppo di sistemi catalitici polinucleari utilizzando leganti multinucleanti, progettati per posizionare i centri metallici a distanze interatomiche ottimali. In primo luogo, sono stati sintetizzati leganti salen funzionalizzati con zolfo per preparare complessi di zinco mono- e bimetallici. Sebbene la loro efficacia nella polimerizzazione ad apertura d'anello ROCOP (ROCOP) di CO<sub>2</sub> con epossido fosse già nota, questo lavoro ne ha valutato le prestazioni nella polimerizzazione ad apertura d'anello di esteri ciclici e nella copolimerizzazione ad apertura d'anello di epossidi e anidridi. Successivamente, abbiamo introdotto una nuova variante di leganti esadentati di salene, funzionalizzati con pendenti amminici orto al fenolo per creare una tasca di coordinazione per un secondo metallo. Vengono descritti la strategia sintetica e gli studi preliminari sui corrispondenti complessi omo- ed eterodinucleari nelle reazioni ROCOP. Per esplorare ulteriormente la cooperatività eterometallica, lo studio è stato esteso per includere complessi eterotrimetallici a base di zinco e metalli alcalini, supportati dal legante apentadentato ProPhenol. Abbiamo presentato l'applicazione di questi sistemi alla polimerizzazione di carbonati ciclici e macrolattoni, rappresentando, a nostra conoscenza, la prima valutazione di tali complessi con queste specifiche classi di monomeri.