

Title: Stereoselective (Co)Polymerization of Bio-Based Conjugated Dienes Derived from Natural Aldehydes Using [OSSO]-Titanium Catalysts

Abstract (English):

The transition toward a sustainable polymer industry requires the design of new materials derived from renewable resources, capable of combining high performance with environmental responsibility. In this context, this work focuses on the synthesis and stereoselective polymerization of novel bio-based conjugated dienes obtained from natural aldehydes such as cinnamaldehyde, perillaldehyde, and citral. Specifically, three monomers, *trans*-1-phenyl-1,3-butadiene (1PB), *S*-4-isopropenyl-1-vinyl-1-cyclohexene (IVC), and (*E*)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene (DMNT), were synthesized and subsequently polymerized under optimized conditions using titanium [OSSO]-type complexes bearing different substituents on the aromatic rings of the ligand backbone.

All polymerizations afforded highly regio- and stereoregular polymers with remarkable isotacticity, high yields, and significant molecular weights. The resulting polymers were thoroughly characterized by NMR spectroscopy as well as thermal and mechanical analyses to elucidate the relationships between microstructure and properties. Moreover, the monomers were copolymerized either among themselves or with two linear terpenes, β -myrcene and β -ocimene, to obtain fully renewable copolymers exhibiting tunable elastomeric behavior. These copolymerizations were performed employing the same catalytic systems under the optimal conditions identified for the homopolymerizations.

Owing to the presence of residual carbon-carbon double bonds in the polymer backbone, poly(IVC) was used as a model polymer to investigate both reversible and irreversible cross-linking reactions aimed at enhancing mechanical performance. In addition, kinetic studies and monomer reactivity order analyses were conducted for each homo- and copolymerization system through *in situ* NMR techniques, providing insight into the mechanistic aspects of the polymerization processes.

Overall, this research demonstrates the potential of titanium [OSSO]-catalyzed stereoselective polymerization as a powerful strategy for converting natural building blocks into high-performance, renewable polymers, paving the way toward sustainable elastomeric materials with controlled microstructures and tailored properties.

Abstract (Italiano):

La transizione verso un'industria dei polimeri sostenibile richiede la progettazione di nuovi materiali derivati da risorse rinnovabili, in grado di coniugare elevate prestazioni e responsabilità ambientale. In questo contesto, il presente lavoro è incentrato sulla sintesi e sulla polimerizzazione stereoselettiva di nuovi dieni coniugati bio-based ottenuti da aldeidi naturali quali cinnamaldeide, perillaldeide e citrale. In particolare, tre monomeri, *trans*-1-fenil-1,3-butadiene (1PB), *S*-4-isopropenil-1-vinil-1-cicloesene (IVC) ed (E)-4,8-dimetil-1,3,7-nonatriene (DMNT), sono stati sintetizzati e successivamente polimerizzati in condizioni ottimizzate utilizzando complessi di titanio con leganti di tipo [OSSO], caratterizzati da differenti sostituenti sugli anelli aromatici dello scheletro del ligando.

Tutte le polimerizzazioni hanno portato a polimeri altamente regio- e stereoregolari, con notevole isotatticità, elevate rese e significativi pesi molecolari. I polimeri ottenuti sono stati ampiamente caratterizzati mediante spettroscopia NMR, nonché tramite analisi termiche e meccaniche, al fine di chiarire le relazioni tra microstruttura e proprietà. Inoltre, i monomeri sono stati copolimerizzati sia tra loro sia con due terpeni lineari, β -mircene e β -ocimene, per ottenere copolimeri completamente rinnovabili con comportamento elastomerico modulabile. Tali copolimerizzazioni sono state condotte impiegando gli stessi sistemi catalitici e le condizioni ottimali individuate per le omopolimerizzazioni.

Grazie alla presenza di doppi legami carbonio-carbonio residui nella catena polimerica, il poli(IVC) è stato utilizzato come polimero modello per studiare reazioni di reticolazione sia reversibili sia irreversibili, finalizzate al miglioramento delle prestazioni meccaniche. Inoltre, per ciascun sistema di omo- e copolimerizzazione sono stati condotti studi cinetici e analisi dell'ordine di reattività dei monomeri mediante tecniche di NMR *in situ*, fornendo indicazioni sugli aspetti meccanicistici dei processi di polimerizzazione.

Nel complesso, questa ricerca dimostra il potenziale della polimerizzazione stereoselettiva catalizzata da complessi di titanio [OSSO] come strategia efficace per convertire building block naturali in polimeri rinnovabili ad alte prestazioni, aprendo la strada allo sviluppo di materiali elastomerici sostenibili con microstrutture controllate e proprietà su misura.