

**Università degli Studi di Salerno**  
**Dipartimento di Chimica e Biologia “A. Zambelli”**



PhD Thesis in Chemistry  
XXXV cycle

**Sustainable approaches for the synthesis and the  
chemical degradation of polyesters**

Tutors:

**Prof. Marina Lamberti**

**Prof. Mina Mazzeo**

Coordinator:

**Prof. Claudio Pellecchia**

PhD Student:

**Federica Santulli**

Academic Year 2022-2023

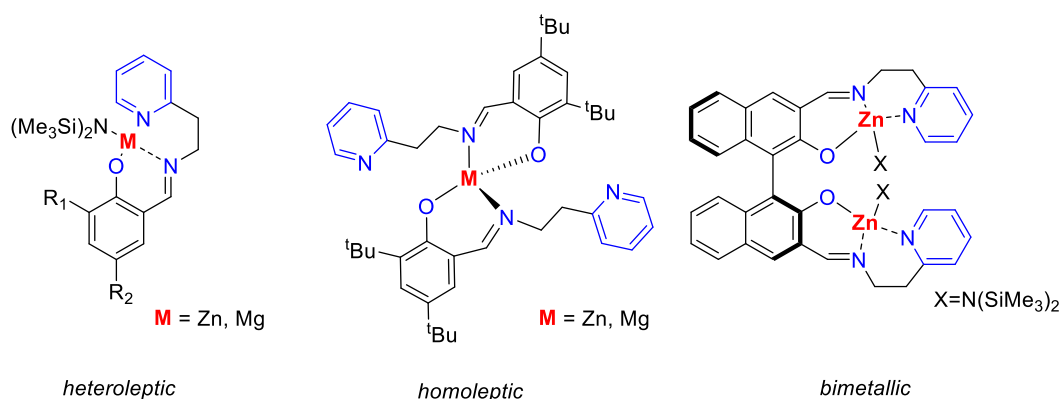
## Abstract

Le materie plastiche a base petrolchimica hanno un impatto significativo sulla società moderna, come sottolineato dalla loro elevata produzione e dalle innumerevoli applicazioni. Infatti, la produzione di materie plastiche è aumentata negli ultimi 50 anni, raggiungendo 390.7 milioni di tonnellate nel 2021.<sup>1</sup> Sebbene questi materiali siano stati progettati per durare nel tempo, ogni anno circa il 40% della produzione mondiale di plastica viene utilizzata nel campo degli imballaggi a breve termine e circa 50 milioni di tonnellate di rifiuti vengono accumulati nelle discariche o dispersi nell'ambiente.<sup>2</sup>

Le gravi conseguenze dovute all'accumulo di rifiuti di plastica hanno incoraggiato l'attuale ricerca scientifica a sviluppare nuove strategie per affrontare tali problemi. Alcuni esempi sono il riciclo chimico delle plastiche tradizionali, che ridurrebbe l'accumulo ed aiuterebbe il riutilizzo della materia prima,<sup>3</sup> ed anche l'introduzione di nuovi polimeri bio-based, per i quali si progetta *ab initio* un'efficace strategia di gestione dei rifiuti. Entrambi questi approcci sono coerenti con una visione di economia circolare, in cui il materiale conserva il suo valore anche dopo il suo utilizzo.<sup>4</sup>

In questo contesto, il polilattide (PLA) è considerato il materiale più promettente perché combina buone proprietà meccaniche, biodegradabilità e biocompatibilità. Sebbene queste caratteristiche lo disegnino come un materiale green, esistono alcuni punti deboli in termini di sostenibilità riguardo la sua produzione e la gestione dei rifiuti. Il catalizzatore utilizzato industrialmente per produrre PLA è lo stagno(II) bis(2-etilesanoato) [Sn(Oct)<sub>2</sub>], che è classificato come composto tossico, e la strategia di gestione dei rifiuti del PLA è ancora allineata ad un modello economico lineare. Un promettente percorso di fine vita per il PLA è il suo riciclo chimico attraverso l'alcolisi in cui il prodotto, alchil lattato, può essere convertito in lattide, realizzando così un processo di economia circolare, o utilizzato come solvente green nelle industrie.<sup>5</sup>

Lo scopo di questa tesi di dottorato è stato lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici in grado di sintetizzare e degradare chimicamente il PLA utilizzando metalli non tossici e sufficientemente robusti da resistere anche a condizioni di reazione rilevanti dal punto di vista industriale. Nello specifico, sono stati sintetizzati nuovi complessi eterolettici e omolettici di zinco e magnesio supportati da leganti piridil-fenossi-immina (*Figura 1*).



*Figura 1.* Complessi di Zn e Mg sintetizzati in questo lavoro di tesi.

La famiglia dei complessi eterolettici di Zn ha mostrato le attività più elevate ed un buon controllo del processo di polimerizzazione, classificandosi tra i catalizzatori più efficienti riportati in letteratura e paragonabili al catalizzatore di stagno industriale.

<sup>1</sup> Plastics-the Facts 2022. Plastics Europe (2022). <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>

<sup>2</sup> Rabnawaz, M., Wyman, I., Auras, R., Cheng, S. *Green Chem* **2017** 19, 4737.

<sup>3</sup> Coates, G. W., Getzler, Y. D. Y. L. *Nature Reviews Materials* **2020** 5, 501.

<sup>4</sup> Kaur, G., Uisan, K., Ong, K. L., Ki Lin, C. S. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018** 9, 30.

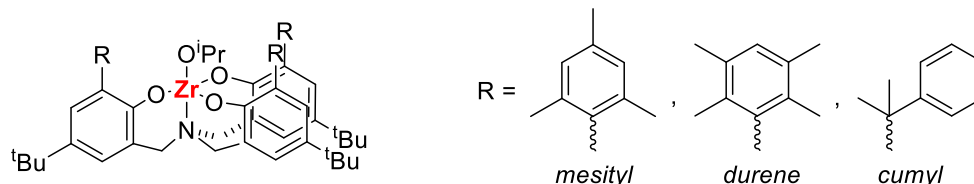
<sup>5</sup> Payne, J., McKeown, P., Jones, M. D. *Polymer Degradation and Stability* **2019** 165, 170.

Recenti studi di letteratura, hanno dimostrato che complessi bimetallici possono mostrare un comportamento catalitico peculiare rispetto agli analoghi monometallici, grazie ad effetti di cooperazione che si possono instaurare tra i due centri metallici. L'introduzione di uno scheletro binaftolo tra le due frazioni piridil-fenossi immina ha permesso di ottenere leganti esacoordinanti, che hanno promosso la sintesi di complessi bimetallici. Questi sistemi catalitici, oltre ad essere molto attivi nella polimerizzazione del lattide, mostrano un buon controllo della polimerizzazione ottenendo polimeri lineare con gruppi terminali attesi. Quando la reazione viene condotta ad alta temperatura, si ottiene selettivamente PLA ciclico.

Gli stessi complessi sono stati testati anche nella reazione di degradazione del PLA, mediante alcolisi. I complessi eteroletici di Zn hanno mostrato le più alte attività e da studi meccanicistici sono stati evidenziati due diversi percorsi in base alle condizioni di degradazione. In soluzione di THF, la degradazione avviene attraverso un processo a due stadi in cui la scissione casuale delle catene polimeriche comporta la formazione di oligomeri, che progressivamente convertono in alchil lattato. In assenza di solvente, la degradazione avviene attraverso una progressiva erosione della catena con la formazione diretta di alchil lattato.

Successivamente composti semplici e disponibili in commercio, come le ammidi di diversi metalli non tossici, sono stati esplorati nelle reazioni di degradazione del PLA e del polietilene tereftalato (PET), uno dei polimeri commercialmente più diffusi. Questo lavoro ha permesso di evidenziare le potenzialità di diversi metalli in queste reazioni ancora poco sviluppate. Ad esempio, l'ammido di Zr si è rivelata il miglior catalizzatore nella glicolisi del PET raggiungendo attività paragonabili alle migliori riportate in letteratura per i catalizzatori metallici (resa 78% di BHET in un'ora a 180 °C).

Nel gruppo di ricerca del prof. Kol dell'Università di Tel Aviv, dove ho svolto il mio periodo di *visiting student*, hanno sintetizzato un nuovo complesso esacoordinato di Zr supportato da legante amminotris(fenolato), che ha mostrato la più alta attività mai registrata per i complessi metallici nella polimerizzazione del lattide in condizioni industrialmente rilevanti.<sup>6</sup> In questo contesto, il mio lavoro si è concentrato sulla sintesi di nuovi complessi di Zr con diversi sostituenti nelle porzioni fenossidiche (*Figura 2*) e lo studio del loro comportamento nella polimerizzazione stereoselettiva del PLA.



*Figura 2.* Complessi di Zr sintetizzati in questo lavoro di tesi.

<sup>6</sup> Hador, R., Shuster, M., Venditto, V., Kol, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022** 61, 2. Hador, R., Shuster, M., Lipstman, S., Kol, M. *ACS Catal.* **2022** 12, 4872.

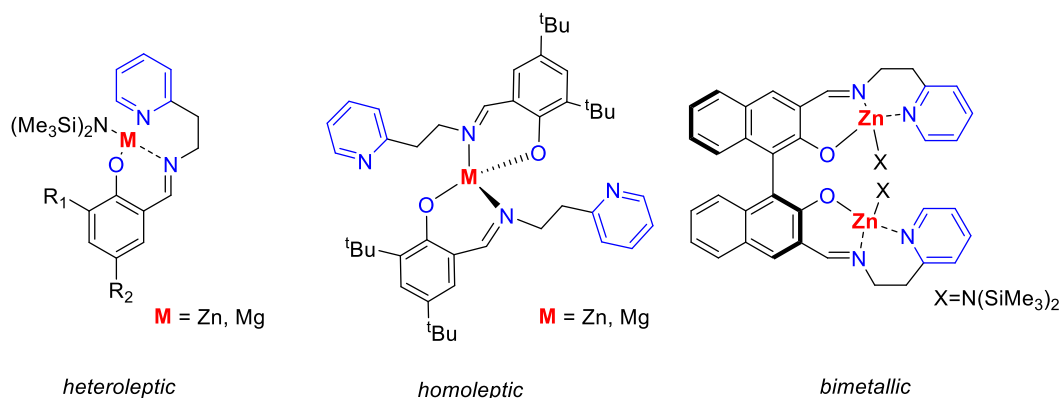
## Abstract

Petrochemical-based plastics have a significant impact on modern society, as underlined by their high production and countless applications. Indeed, the production of plastics has increased over the past 50 years, reaching 390.7 million tonnes in 2021.<sup>1</sup> Although these materials have been designed to last over time, every year around 40% of the world's plastic production is used in the short-term packaging field and about 50 million tons of plastic waste are retained in landfills or spread into the environment.<sup>2</sup>

Severe consequences due to the accumulation of plastic waste have encouraged current scientific research to develop new strategies to address these problems. Some examples are the chemical recycling of traditional plastics, which would reduce accumulation and help reuse the raw material,<sup>3</sup> but also the introduction of new bio-based polymers, for which an effective waste management strategy is defined beforehand. Both of these approaches are consistent with a circular economy vision, in which the material retains its value even after its use.<sup>4</sup>

In this context, polylactide (PLA) is considered the most promising material because it combines good mechanical properties, biodegradability and biocompatibility. Although these characteristics design it as a green material, there are some weaknesses in terms of sustainability regarding the production and management of waste. The catalyst used industrially to produce PLA is tin(II) bis(2-ethylhexanoate) [Sn(Oct)<sub>2</sub>], which is classified as a toxic compound, and the waste management strategy of PLA is still aligned with an economic model linear. A promising end-of-life path for PLA is its chemical recycling through alcoholysis in which the product, alkyl lactate, can be converted into lactide, thus realizing a circular economy process, or used as a green solvent in industries.<sup>5</sup>

The aim of this PhD thesis was the development of new catalytic systems able of synthesizing PLA using non-toxic and robust metals enough to withstand even industrially relevant reaction conditions. Specifically, new heteroleptic and homoleptic complexes of zinc and magnesium supported by pyridyl-phenoxy-imine ligands were synthesized (*Figure 1*).



*Figure 1.* Zn and Mg complexes synthesized in this thesis work.

The family of Zn heteroleptic complexes showed the highest activities and a good control of the polymerization process, ranking among the most efficient catalysts reported in the literature and comparable to the industrial tin catalyst.

Recent literature studies have shown that bimetallic complexes can show a peculiar catalytic behavior compared to monometallic analogues, thanks to cooperation effects that can be established between the two

<sup>1</sup> Plastics-the Facts 2022. Plastics Europe (2022). <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>

<sup>2</sup> Rabnawaz, M., Wyman, I., Auras, R., Cheng, S. *Green Chem* **2017** 19, 4737.

<sup>3</sup> Coates, G. W., Getzler, Y. D. Y. L. *Nature Reviews Materials* **2020** 5, 501.

<sup>4</sup> Kaur, G., Uisan, K., Ong, K. L., Ki Lin, C. S. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018** 9, 30.

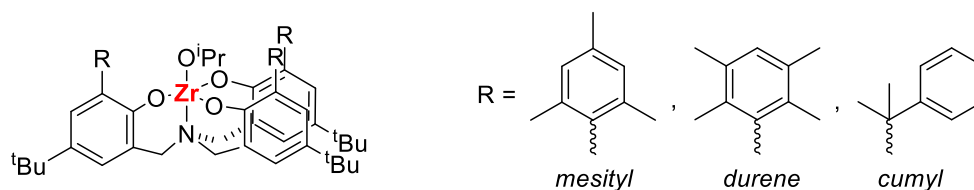
<sup>5</sup> Payne, J., McKeown, P., Jones, M. D. *Polymer Degradation and Stability* **2019** 165, 170.

metal centers. The introduction of a binaphthol backbone between the two pyridyl-phenoxy-imine moieties allowed to obtain hexacoordinate ligands, which promoted the synthesis of bimetallic complexes. These catalytic systems, in addition to being highly active in the lactide polymerization, showed a good control of the polymerization obtaining linear polymers with expected end groups. When the reaction is carried out at high temperature, cyclic PLA is selectively obtained.

The same complexes were also used in the degradation reaction of PLA, by alcoholysis. The Zn heteroleptic complexes showed the highest activities and from mechanistic studies two different pathways were highlighted according to the degradation conditions. In THF solution, the degradation occurred through a two-step process in which the random scission of the polymer chains leads to the formation of oligomers, which progressively convert into alkyl lactate. Under solvent-free conditions, the degradation occurred through a progressive erosion of the chain-end with the direct formation of alkyl lactate.

Subsequently simple and commercially available compounds, such as amides of various non-toxic metals, have been explored in the degradation reactions of PLA and polyethylene terephthalate (PET), one of the most commercially widespread polymers. This work has allowed us to highlight the potential of different metals in these still underdeveloped reactions. For example, Zr amide proved to be the best catalyst in PET glycolysis reaching activities comparable to the best reported in the literature for metal catalysts (78% BHET yield within one hour at 180°C).

Kol's research group of Tel Aviv University, where I carried out a visiting research period, had synthesized a new hexacoordinate complex of Zr supported by aminotris(phenolate) ligand, which showed the highest activity ever recorded for metal complexes in lactide polymerization under industrial conditions.<sup>6</sup> In this context, my work has focused on the synthesis of new Zr complexes with different substituents in the phenoxy moieties (*Figure 2*) and the study of their behavior in the stereoselective polymerization of PLA.



*Figure 2.* Zr complexes synthesized in this thesis work.

<sup>6</sup> Hador, R., Shuster, M., Venditto, V., Kol, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022** 61, 2. Hador, R., Shuster, M., Lipstman, S., Kol, M. *ACS Catal.* **2022** 12, 4872.