



Doctoral Thesis

"Synthesis and characterization of poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene)"

Author(s):

Barsacchi, Marco

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001362029> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 10 640

**"SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF
POLY(1-OXO-2-PHENYLTRIMETHYLENE)"**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCE

presented by
Marco Barsacchi
Dottore in Chimica Industriale, Università di Pisa
born December 29, 1964
in Piombino (LI), ITALY

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. U.W.Suter, examiner
Prof. Dr. G.Consiglio, co-examiner

Zürich 1994

Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde die Copolymerization von Kohlenmonoxyd mit Styrol unter Verwendung von Palladiumkatalysatoren untersucht. Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Untersuchung der Stereochemie und des Reaktionsmechanismus.

Syndiotaktisches Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) wurde durch einen Palladium-Katalysator mit stickstoffhaltigen Liganden hergestellt und mittels NMR und UV Spektroskopie charakterisiert. Die Berechnung der Syndiotaktizität erfolgte durch Zuordnung der 1-C Atome der Phenylringe zu den entsprechenden triaden (r Diadenkonzentration > 90%), und durch Messung der UV Spektren ($\epsilon = 407 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$). Weiter wurde ein Mark-Houwink-artige Zusammenhang zwischen Staudinger-Index und numerischem Molekulargewichtsmittel \overline{M}_n abgeleitet.

Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wurde vor allem im Bezug auf das Molekulargewicht untersucht. Syndiotaktische Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen)-Copolymere mit M_n bis zu 40'000 wurden erhalten. Es wurde gezeigt, dass Phenantrolin oder Bypiridin Liganden, welche an der 3 und/oder 9 Stellung Substituenten tragen, die Copolymerization inhibieren und dass mit Phenantrolin-Liganden eine höhere Ausbeute erzielt wird. Palladium-*bis*(*p*-Toluensulfonat)(1,10-Phenantroline) zeigte eine ähnliche Aktivität zu dem *in situ* gebildeten Katalysator auf und gab Copolymere mit einem \overline{M}_n bis zu 33'500.

Durch Verwendung von Liganden mit zwei Stickstoffatomen und chiralen Substituenten konnten optisch aktive syndiotaktische Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen)-Copolymere synthetisiert werden ($\Delta\epsilon = 0.1 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$), was aus der Nähe der Liganden zum Pd-Atom der katalytischen Spezies hinweist. Durch optisch aktive Säuren modifizierten Katalysatoren liefern dagegen Copolymere die keine optische Aktivität aufweisen. Diese Beobachtung stimmt mit der Tendenz des sauren Gegenions überein, sich in der zweiten Koordinationssphäre zu befinden.

Als Endgruppen für syndiotaktisches Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) wurden ($\text{CH}_3\text{O-CO-CH}_2\text{-CH(Ph)-}$), $\text{CH}_3\text{O-CO-CH(Ph)-CH}_2\text{-}$ und $\text{CH(Ph)=CH-CO-CH(Ph)-CH}_2\text{-}$) identifiziert. Es konnte davon abgeleitet werden, dass a) die Initiationreaktion durch eine sekundäre Insertion des Styrols in eine Pd-Carbomethoxy-Bindung erfolgt; b) die Kettenwachstumsreaktion aus einer alternierenden Insertion von CO und Styrol

besteht; c) die Kettenabbruchreaktion durch eine Alkoholyse eines Pd-Acyl Spezies oder durch ein β -Wasserstoffabspaltung erfolgt.

Die basekatalysierte Epimerisation von syndiotaktischem Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen)-Copolymer führte ohne Nebenreaktionen zur Bildung von ataktischem Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen). Die Veränderung der Stereochemie konnte an Hand des ^{13}C -NMR Signals des 1-C-Atoms der Phenyringe verfolgt werden. Eine Gleichgewichtskonzentration der Triaden von 1:1:1 wurde ermittelt, was auf eine willkürliche stereochemische Verteilung der absoluten Konfiguration der asymmetrischen Zentren zurückzuführen ist. Für die ataktische Copolymer, welches bessere Löslichkeit aufwies, wurde ein \overline{M}_w von 37930 mit monomodaler Verteilung von $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.81$ gemessen. Polymere mit teilweise syndiotaktischer Konfiguration wurden ebenfalls erhalten. An Hand dieser Polymere konnte nachgewiesen werden, dass die T_g unabhängig von der Stereoregularität ist.

Mit Hilfe von 1,2-bis(Ethylthio)ethan, *meso* und (\pm)-2,3-bis(Ethylthio)butan als Liganden wurde ataktisches Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) synthetisiert, stereochemisch analog dem epimerisierten Copolymer. Mit der *racemischen* Liganden wurde jedoch teilweise syndiotaktisches Polymer erhalten.

Eine Analyse der Konformation (Computer Modeling) wurde an den Modellverbindung 3-Phenyl-2-pentanon, 4-Phenyl-2-pentanon und 2-Phenyl-3-pentanon durchgeführt. Die erhaltenen Konformationsenergiewerte wurden zur RIS Berechnung für des Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) verwendet, wobei die berechneten Werte gut mit den experimentellen Messungen übereinstimmten.

Abstract

In this thesis the formation reaction of CO-styrene copolymers using palladium based catalysts has been investigated, devoting particular attention to its stereochemical and mechanistic aspects.

Syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) produced using palladium based catalysts with dinitrogen ligands has been characterized, calculating the degree of syndiotacticity through the assignments of the 1-C atom of the phenyl ring to the corresponding triads (concentration of the *r* diads > 90%), measuring the UV spectrum which give a $\epsilon = 407 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ and deriving a Mark-Houwink like relationship between intrinsic viscosity and number-averaged molecular weight \bar{M}_n .

The effects of the various reaction parameters, especially on molecular weight, have been examined and syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) copolymers with molecular weight \bar{M}_n up to about 40000 have been obtained. It has been found that phenantroline or bipyridine ligands substituted in 3 and/or 9 position inhibit the copolymerization reaction and that phenantroline ligands give higher yields in copolymer. (1,10-phenantroline)*bis*(*p*-toluensulfonate)palladium has been synthesized; its activity towards the copolymerization reaction has revealed to be analogous to the *in situ* formed catalysts, giving copolymers with a molecular weight \bar{M}_n up to 33500.

Using dinitrogen ligands with chiral substituents, optically active syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) copolymers have been synthesized ($\Delta\epsilon = 0.1 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$), suggesting that the dinitrogen ligands are placed in the vicinity of the palladium atom in the active catalytic species. On the contrary with optically active acids the obtained copolymers showed no optical activity, in accordance with the tendency for the acid counterion to locate in the second coordination sphere.

Syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) end groups have been identified and quantitatively determined, being namely $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$, $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$ and $\text{CH}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-$. Hence it has been possible to deduce that: a) the initiation reaction consists in a secondary styrene

insertion on a palladium-carbomethoxy bond, b) the propagation reaction consists of an alternating series of CO insertions and styrene secondary insertions, c) termination reaction consists both in an alcoholysis of a palladium-acyl species and in a hydrogen β -elimination reaction.

Base catalyzed epimerization reaction of syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) copolymer, has led to the formation of atactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) without side-reactions. The changes in the stereochemistry of the copolymers can be detected most easily by the ^{13}C -NMR signals of the 1-C atom of the phenyl ring. The equilibrium concentration of the four different triads has been 1:1:1:1, showing therefore a random stereochemical distribution of the asymmetric centers absolute configurations along the chain at the thermodynamic equilibrium. The improved solubility of the atactic copolymer has allowed the first measurement of $\bar{M}_w = 37930$, with a corresponding polydispersity value $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.81$, and of the molecular weights distribution curve which has shown to be monomodal. Partially syndiotactic copolymers have been obtained too, and it has been shown that the T_g of the copolymer is independent from the stereoregularity degree.

The use of 1,2-bis(ethylthio)ethane, *meso* and (\pm)-2,3-bis(ethylthio)butane as ligands has allowed the direct synthesis of atactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene), stereochemically analogue to the epimerized copolymers in the case of the first two compounds; in the case of the racemic ligand, however, a partial syndiotacticity has been observed.

Conformational analysis *via* computer modeling of the model compounds 3-phenyl-2-pentanone, 4-phenyl-2-pentanone and 2-phenyl-3-pentanone has been performed. The conformational energy data thereof derived have been used in a RIS model calculation for poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) copolymers, that has shown good agreement with experimental viscosity data.