

DISS. ETH Nr. 16826

**Mechanismusbasierte Entwicklung eines
alternierenden
Metathese-Copolymerisations-Katalysators**

Abhandlung
zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

Vorgelegt von
Marc André Jean Bornand
Dipl. Chem., Universität Basel
geboren am 24. Mai 1976
von Basel (BS)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Peter Chen, Referent
Prof. Dr. Antonio Togni, Korreferent

Zürich, 2006

Abstract

Olefin metathesis is a very versatile reaction that found applications in many fields of chemistry. The detailed mechanism of this interesting transformation is still controversial. In the group of *Prof. Dr. Peter Chen* at the ETH Zurich the investigation of the mechanism in the gas phase and *in silico* has a long tradition. This thesis adds experiments in the liquid phase to this investigation. It is very important to check carefully the applicability of gas phase experiments and calculations to solution phase chemistry.

We present experiments with C_2 -symmetric phosphinin ligands. Those ligands however don't form stable and isolable complexes with a diversity of tested ruthenium precursors. With pseudo- C_2 -symmetrical phosphane ligands a stable carbene complex could be isolated. ^1H NMR experiments were performed to follow the catalytic reaction. The expected high metathesis activity of this new catalyst could not be observed.

A class of $\text{P}=\text{O}$ ligands so far not used in metathesis catalysis has been synthesised. We could isolate a couple of complexes with those ligands. The structure of those carbene complexes was determined by x-ray crystallography. In solution NOE measurements were performed to determine the solution structure as well.

The special properties of the new ligands were investigated in copolymerisation experiments with cyclic alkenes. Our studies show alternating copolymerisation of different monomers if the right combination of substituents on the $\text{P}=\text{O}$ ligand is chosen. The composition, mass and mass distribution of the regular polymers were determined by ^1H -, ^{13}C -NMR spectroscopy, GPC measurements and light scattering measurements. We could confirm that the presented new catalysts

build polymers by alternatingly choosing the monomers. Those are the first well defined systems which show such behaviour.

To check the applicability of the described catalysts to problematic ring closing metathesis reactions, several substrates have been synthesised. Unfortunately the catalysts are not active towards the ring extension of cyclobuten and norbornene derivatives nor the ring closing metathesis of silylenol ethers.

To rationalize the observed selectivity of the presented catalysts, some DFT calculations on the reaction intermediates have been performed. We could show by means of computational results, that the nature of the substituent on the P=O ligand is responsible for a energy difference of the occuring intermediates. Further investigations aim towards an increase of those differences and thereby increase of the selectivity. Eventually other applications of the presented concept could be found in the future.

Zusammenfassung

Die Olefin Metathese ist eine sehr vielseitige Reaktion, die in vielen Bereichen der Chemie ihre Anwendungen findet. Der Mechanismus dieser interessanten Transformation ist im Detail noch umstritten. Die Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Peter Chen* an der ETH Zürich untersucht seit geraumer Zeit den Metathesemechanismus in der Gasphase und *in silico*. Die vorliegende Arbeit erweitert diese Forschung um Experimente in der flüssigen Phase. Es ist oft von grossem Interesse, die Übertragbarkeit von Resultaten aus Gasphasenexperimenten und Berechnungen auf die in der Praxis meistens herrschenden Bedingungen in Lösung zu untersuchen.

Es wurden Versuche zur Synthese von C_2 -symmetrischen Phosphor gebundenen Phosphinin-Liganden gemacht. Diese bilden jedoch mit den untersuchten Ruthenium-Vorläufern keine stabilen, isolierbaren Komplexe. Mit pseudo- C_2 -symmetrischen Phosphor gebundenen Phosphan-Liganden konnte ein stabiler Carbenkomplex isoliert werden. Die erwartete hohe Metatheseaktivität dieses neuen Katalysators konnte in Polymerisationsexperimenten, welche mit 1H -NMR-Spektroskopie verfolgt wurden, nicht bestätigt werden.

Eine bisher in der Metathesekatalyse nicht verwendete Klasse von $P^{\wedge}O$ -Liganden wurde synthetisiert. Es konnte eine Reihe von Komplexen mit diesen Liganden hergestellt und isoliert werden. Die Struktur dieser Carbenkatalysatoren wurde mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Es wurden NOE-Messungen durchgeführt, um die Struktur der Komplexe auch in Lösung zu bestimmen.

Die besonderen Eigenschaften dieser Liganden sind in Kopolymerisationsex-

perimenten mit cyclischen Alkenen untersucht worden. Unsere Studien zeigen, dass bei geeigneter Auswahl der Substituenten am P⁺O-Liganden eine alternierende Kopolymerisation von unterschiedlichen Monomeren erfolgt. Die Zusammensetzung, die Masse und die Breite der Massenverteilung dieser regelmässigen Polymere wurde mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, GPC-Messungen sowie Lichtstreuungs-Messungen untersucht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren bauen abwechselnd unterschiedliche Monomere in die Polymerkette ein. Es sind die ersten wohldefinierten Systeme die dieses Verhalten zeigen.

Um die Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Katalysatoren auf problematische Ringschlussmetathesen zu untersuchen, wurden diverse Substrate hergestellt. Leider sind die Hoffnungen, ringförmige Produkte mit den neuen Katalysatoren effizienter herstellen zu können, nicht erfüllt worden. Das katalytische System erwies sich gegenüber der Ringerweiterungsmetathese von Cyclobuten und Norbornenderivaten sowie der Ringschlussmetathese von Silylenolethern als nicht aktiv.

Um die experimentell gefundenen Selektivitäten zu rationalisieren, wurden DFT-Berechnungen von Intermediaten, die während der Katalysereaktion auftreten, durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Art der Substituenten am P⁺O-Liganden für einen Unterschied in der Energie der auftretenden Intermediate verantwortlich ist. Zukünftige Forschungen beschäftigen sich mit der Vergrößerung dieser Unterschiede mit dem Ziel, die Selektivität der Katalysatoren zu erhöhen und möglicherweise noch andere Anwendungen des in dieser Arbeit vorgestellten Konzeptes zu eröffnen.