

DISS. ETH No. 21870

Structure – Reactivity Relationships in Novel Ruthenium and Rhenium Olefin Metathesis Catalysts

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARIJA JOVIĆ

Dipl. Ing, University of Belgrade, Serbia

born on 28.11.1983.

citizen of Serbia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner

Prof. Dr. Christophe Copéret, co-examiner

2014

Abstract

Fine-tuning of the steric properties of the bidentate phosphine/phenolate ligand of ruthenium complexes for alternating ring-opening metathesis polymerization of norbornene and cyclooctene resulted in an optimized catalyst with high chemoselectivity. Subsequent replacement of the chloride with a more bulky sulfonate anion gave rise to stereoselectivity (reaching a *cis*-content of 51%). Still, undesired dissociation of the anion occurs, causing lower selectivity when the catalysis was done with isolated rather than *in situ* prepared catalysts or with even more bulky anions.

The first part of this thesis presents the synthesis of thiosulfonate and thiolate ruthenium complexes as anions that would bind more strongly to the ruthenium center compared to sulfonate ones. In the case of thiosulfonate complexes, increase in stereoselectivity for polymerization of norbornene as well as alternating polymerization is indeed observed. In the case of thiolate complexes, on the contrary, no control of stereoselectivity is noted, most probably due to steric overcrowding around the ruthenium center. Both thiosulfonate and thiolate complexes show decreased reactivity compared to the parent complexes bearing chloride and sulfonate anions.

In further screening studies for possible anions that would serve as a replacement for the chloro ligand, six novel ruthenium metathesis catalysts containing oxyanions as ligands were synthesized. A drop in chemoselectivity and/or reactivity in alternating ring-opening metathesis polymerization for catalysts with nitrate, acetate, and benzoate ligands compared to the parent complex bearing chloride as a ligand was observed, while catalysts with trifluoroacetate, methylbenzoate, and triisopropylbenzoate ligands exhibit the expected activities and chemoselectivities. A model accounting for the aforementioned observations is presented based on a chelating effect of the oxyanion ligands in these complexes. Through comparison of selectivity and reactivity in copolymerizations with NMR and X-ray structures of the complexes,

it was possible to uncover the correlations that might serve as predictive tools for future catalyst design.

The second part of this thesis is devoted to a novel, robust rhenium-alkylidene complex, $\text{Cp}^*\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{Cl}$. The complex was initially synthesized in the reaction of Cp^*ReO_3 with $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{CHCMe}_3)$ and $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}_2$ in pentane. However, due to low yields of the reaction, tedious purification methods, and problems with scalability, a new synthesis of the compound was developed based on chloride exchange from the complex $[\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{Cl}_2]_n$ with $\text{Cp}^*\text{MgCl}\cdot\text{THF}$ in presence of Bu_4NCl .

The complex $\text{Cp}^*\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{Cl}$, being a 18-electron d^0 complex with bulky ligands, shows high thermal stability, as well as moderate stability to air and moisture. The complex catalyzes the isomerization reaction of terminal olefins efficiently, and in the presence of functional groups such as esters. The reaction proceeds to completion due to its high selectivity to terminal olefins only.

Kinetic studies on the activation of the catalyst allowed the identification of two different activation pathways, presumably 1) heterolysis of rhenium-chloride bond and 2) haptotropic rearrangement of the Cp^* ligand with concerted olefin coordination. It can be assumed that the initiation reaction is followed by much faster propagation. The observed decomposition is proposed to come from a heterolysis pathway and follows second order decay, which is in agreement with the known bimolecular decomposition of rhenium(VII) species.

Based on these results, the key to an improved macroscopic activity and stability of rhenium(VII) species might come from an acceleration of ring-slip accompanied by a suppression of heterolytic ligand cleavage. With the fine tuning of X and Y ligands in the family of $\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{XY}$ complexes, it should be possible to find a catalyst with the desired behavior. The first attempts in this direction are presented.

Zusammenfassung

Optimierung der sterischen Eigenschaften eines an Ruthenium gebundenen zweizähligen Phosphin/Phenolat- Liganden für alternierend ringöffnende metathetische Polymerisation von Norbornen und Cycloocten, ergab einen Katalysator mit hoher Chemoselektivität. Anschliessender Austausch des Chloroliganden durch ein sperriges Sulfonatanion machte die Reaktion stereoselektiv (51% *cis*-Anteil). Dissoziation dieses Liganden führt zu geringerer Selektivität, was sich bemerkbar macht wenn der Katalysator isoliert eingesetzt wird, und dabei im Gegensatz zur *in situ* Herstellung kein Überschuss an Liganden vorliegt, oder bei sperrigen Liganden.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Synthese von Thiosulfonat und Thiolat- Komplexen, das sind Anionen die stärker an das Ruthenium-Zentrum binden. Für Thiosulfonat Komplexe, wurde eine höhere Stereoselektivität in der Polymerisation von Norbornen zum alternierenden Polymer beobachtet. Für Thiolat-Komplex hingegen, ist keine Kontrolle der Stereoselektivität beobachtet worden, wahrscheinlich liegt dies an zu engen Raumverhältnissen am Rutheniumzentrum. Thiosulfonat und Thiolat-Komplexe zeigen Abnahme der Reaktivität im Vergleich zu den Stammverbindungen mit Chlorid- und Sulfonatliganden.

Nebst den Thiosulfonat und Thiolat-Anionen, wurde der Chloroligand auch durch sechs Oxyanionen ersetzt. Ein Rückgang der Chemoselektivität und/oder Reaktivität in alternierend ringöffnender metathetischer Polymerisation für Katalysatoren mit Nitrat, Acetat und Benzoat Liganden im Vergleich zu der Stammverbindung mit Chlorid als Liganden wurde beobachtet, während Katalysatoren mit Trifluoracetat, Methylbenzoat und Triisopropylbenzoate Liganden die Aktivitäten und Chemoselektivität kaum beeinflussen. Ein Modell das die oben genannten Beobachtungen erklärt, basiert auf dem Chelateffekt der Oxyanionliganden in diesen Komplexen. Die Beziehung zwischen der

Selektivität respektive Reaktivität in Copolymerisationen und Struktur (gemessen durch NMR und Röntgenbeugung), könnte als Leitlinie zum Katalysatordesign dienen.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit einem neuen und robusten Rhenium-alkylydenkomplex, $\text{Cp}^*\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{Cl}$. Der Komplex wurde zunächst durch Reaktion von Cp^*ReO_3 mit $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{CHCMe}_3)$ oder $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}_2$ in Pentan synthetisiert. Doch aufgrund von zu geringen Ausbeuten, mühsamen Reinigungsverfahren und Problemen mit der Skalierbarkeit, wurde eine neue Synthese für die Verbindung entwickelt. Diese basiert auf einer Substitution von Chlorid im Komplex $[\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{Cl}_2]_n$ mit Cp^* aus $\text{Cp}^*\text{MgCl}\cdot\text{THF}$ in Anwesenheit von Bu_4NCl .

$\text{Cp}^*\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{Cl}$, ist ein 18-Elektronen d^0 Komplex mit sperrigen Liganden. Der Komplex zeigt eine hohe thermische Stabilität, und ist stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Der Komplex katalysiert die Isomerisierung terminaler Olefine effizient, und toleriert funktionelle Gruppen wie Ester. Die Reaktion verläuft vollständig und zeigt hohe Selektivität für endständige Olefine.

Kinetische Studien zur Aktivierung des Katalysators erlaubt die Identifizierung von zwei möglichen Aktivierungswegen: Heterolyse der Rhenium-Chlor Bindung und Wechsel der Haptizität des Cp^* Liganden die gleichzeitig mit der Olefin Koordination abläuft. Es kann angenommen werden, dass auf die Aktivierung eine viel schnellere Umsetzung folgt. Der Komplex zerfällt vermeintlich durch Heterolyse, nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Dies ist im Einklang mit der bereits beschriebenen bimolekularen Zersetzung von Rhenium(VII) Verbindungen.

Auf dieser Grundlage, könnte der Schlüssel zu einer verbesserten Aktivität und Stabilität von Rhenium (VII) Verbindungen in einer Beschleunigung der Haptizitätsänderung und Unterbindung heterolytischen Abspaltung des Liganden liegen. Durch eine Abstimmung der Liganden X und Y, in der Familie der $\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})\text{XY}$ Komplexe aufeinander, wäre es möglich, eine bessere Kombination als Cp^*/Cl zu finden. Erste solche neuen Komplexe wurden synthetisiert.