ETH zürich

ETH Library

Stereokontrolle bei der Copolymerisation von Styrol mit Kohlenmonoxid

Doctoral Thesis

Author(s):
Gsponer, Achim

Publication date:
2002

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004447534

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.

Dissertation ETH Nr. 14698

Stereokontrolle bei der Copolymerisation von Styrol mit Kohlenmonoxid

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Achim Gsponer
Dipl. Chem. ETH
geboren am 24. November 1973
von Ausserberg VS

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Giambattista Consiglio, Referent
Prof. Dr. Antonio Togni, Korreferent

Zürich 2002

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Copolymerisationsreaktion von Styrol mit Kohlenmonoxid unter Verwendung kationischer Palladiumkomplexe untersucht.
Im ersten Teil wurden Palladiumkomplexe, die mit *NN*-Liganden modifiziert sind, als Katalysatoren eingesetzt. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Aktivität des katalytischen Systems und die Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte untersucht. Unter Verwendung von (*S*)-4-Benzyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (Bn-Pyox) als Ligand wurden hohe Produktivitäten erreicht. Es wurde festgestellt, dass sich die Änderung des CO-Druckes vorallem auf die Aktivität auswirkt, während Änderungen der Konzentration des Oxidationsmittels die Katalysatorstabilität beeinflussen. Die Zugabe von einem Äquivalent an freiem Liganden zur Reaktionslösung bewirkt sowohl eine weitere Erhöhung der Produktivität als auch eine geringfügige Erhöhung des Molekulargewichts der Polymere. Der Einsatz von Dichlormethan anstelle von Methanol als Lösungsmittel resultierte in der Abnahme der Produktivität und der Molekulargewichte. Der Palladiumkomplex mit diesem chiralen *NN*-Liganden führte bei der Copolymerisationsreaktion von Styrol mit Kohlenmonoxid zu Poly[1-oxo-2-phenylpropan-1,3-diyl] mit einer mehrheitlich syndiotaktischen Mikrostruktur. Die Stereokontrolle bei der Copolymerisationsreaktion ist mit diesem Katalysatorvorläufer demnach vor allem durch den Einfluss des Kettenendes bedingt. Wie Terpolymerisationsreaktionen mit diesem Katalysatorvorläufer und Modelluntersuchungen mit dem Palladiummethyl-Komplex mit diesem Liganden ergaben, wird das Olefin hauptsächlich in *trans*-Stellung zum Oxazolin-*N*-Atom koordiniert, wodurch die enantiomorphe Stelle des Liganden keinen Einfluss auf die Stereokontrolle mehr hat.
Bei Copolymerisationsreaktionen mit Palladium-Komplexen, die mit 2,2'-Bis(4-benzyl-4,5-dihydrooxazol)-Liganden (Biox), modifiziert sind, wurde eine grosse Abhängigkeit der Produktivität von der Wahl des Reaktionsmediums beobachtet. Während diese Katalysatorvorläufer in Dichlormethan immerhin eine moderate Produktivität zeigten, sank die Produktivität im polaren Lösungsmittel (MeOH) drastisch ab. Während mit dem chiralen Liganden (*S,S*)-Biox sowohl im apolaren als auch im polaren Reaktionsmedium isotaktische Copolymere erhalten werden, so hängt die Taktizität beim Einsatz der entsprechenden *meso*-Form (*R,S*)-Biox von der Polarität des Reaktionsmediums ab. Bei der Copolymerisationsreaktion in Dichlormethan wird mit diesem Liganden iso-

taktisches Poly[1-oxo-2-phenylpropan-1,3-diyl] erhalten, während in Methanol mehrheitlich syndiotaktische Copolymere erhalten werden.

Die Anwesenheit eines zusätzlichen Äquivalents an freiem *NN*-Liganden führt bei diesen Katalysatorsystemen zu einer drastischen Erniedrigung der Produktivität und zu einer Änderung der Taktizität von isotaktischen Copolymeren zu einer ataktischen bzw. syndiotaktischen Mikrostruktur.

Im zweiten Teil wurden Palladiumkomplexe als Katalysatoren untersucht, die mit achiralen oder atropoisomeren *PN*-Liganden modifiziert sind. Dabei wurde der Einfluss der Geometrie der Liganden sowohl auf die Taktizität der produzierten Copolymere als auch auf die Produktivitäten untersucht. Weiter wurde die Abhängigkeit der Produktivitäten von den Substituenten am *P*-Atom des Liganden untersucht. Es zeigte sich, dass sowohl die Taktizität als auch die Produktivität stark vom dihedralen Winkel der eingesetzten Liganden abhängt. Beim Einsatzt achiraler Liganden erhielt man in hohen Ausbeuten mehrheitlich syndiotaktische Copolymere. Die Stereokontrolle kann in diesem Falle hauptsächlich dem Einfluss der wachsenden Polymerkette zugeschrieben werden. Bei den atropoisomeren *PN*-Liganden kommt mit zunehmendem dihedralen Winkel der Einfluss der Chiralität des Liganden auf die Enantioseitenkontrolle zum tragen, was an den höheren Konzentrationen an *l*-Diaden in der Polymerkette festgestellt wurde. Es wurde aber auch eine abnehmende Produktivität bei grösser werdenden dihedralen Winkeln festgestellt.

Bei achiralen Liganden, die mit elektronenziehenden Substituenten am *P*-Atom modifziert sind, wurde eine deutliche Erhöhung der Produktivität festgestellt, während elektronenliefernde Substituenten die Produktivität drastisch erniedrigen. Bei atropoisomeren *PN*-Liganden wurde festgestellt, dass Substituenten in *meta*-Position zum *P*-Atom die Produktivität verringern können.

Abstract

This thesis describes the copolymerization of styrene and carbon monoxide using cationic palladium complexes.

First, palladium complexes, modified by *NN*-ligands, were used as the catalysts. The influence of different reaction parameters on the activity of the catalytic system and the properties of the formed reaction products were investigated. Using (*S*)-4-Benzyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazoline (Bn-Pyox) as the ligand, high productivities were obtained. Changing the CO pressure mainly influences the activity, whereas a change in the concentration of the oxidant leads to different catalyst stability. The addition of an equivalent of a free ligand to the reaction mixture results in higher productivity as well as in a small increase in the molecular weight of the produced polymers. Using dichloromethane instead of methanol as the solvent lowers the productivity and the molecular weight. The palladium complex modified with this chiral *NN*-ligand produces poly[1-oxo-2-phenylpropane-1,3-diyl] with a prevailingly syndiotactic microstructure. This indicates that the growing polymer chain is mainly responsible for the enantioface discrimination during the copolymerization reaction with this catalyst precursor. Terpolymerization reactions and model studies with palladium complexes suggest that, with this *NN*-ligand, the olefin is mainly coordinated in a *trans* position to the oxazoline *N*-atom. Therefore, the chirality of the ligand has only a slight effect on enantioface selection.

Copolymerization reactions catalyzed by palladium complexes modified by 2,2'-bis(4-benzyl-4,5-dihydrooxazole) ligands (Biox) are strongly affected by the solvent. In dichloromethane moderate productivity was obtained with these catalyst precursors, whereas in polar solvents (MeOH) productivity decreases dramatically. With the chiral ligand (*S*,*S*)-Biox, copolymers with an isotactic microstructure were obtained in polar as well as in apolar solvents. When the corresponding (*R*,*S*)-Biox is used as the ligand, the tacticity of the produced copolymer depends strongly on the polarity of the solvent. When the reaction is carried out in dichloromethane, isotactic poly[1-oxo-2-phenyl-propane-1,3-diyl] is produced, whereas methanol leads to a mainly syndiotactic copolymer.

The presence of an additional equivalent of the *NN*-ligand results in a much lower productivity and in a change in tacticity from isotactic copolymers to an atactic or to a syndiotactic microstructure.

The second part of the thesis deals with palladium complexes, modified by achiral or atropoisomeric *PN*-ligands, used as catalyst precursors. The influence of the geometry of the ligand on the productivity and tacticity of the produced copolymers and the influence of different substituents at the phosphorus atom on the activity of the corresponding catalytic systems were investigated. The productivity and tacticity strongly depend on the dihedral angle of the used ligands. The use of achiral ligands results in the synthesis of syndiotactic copolymers with high productivity. In this case enantioface selection is due mainly to the influence of the growing polymer chain. With increasing dihedral angle of the atropoisomeric *PN*-ligands, the chirality of the ligand increasingly influences enantioface selection, as shown by the higher concentration of *l*-dyads in the polymer chain. On the other hand, a decrease in productivity with increasing dihedral angle was observed.

Achiral ligands, modified by electron-withdrawing substituents at the phosphorus atom, clearly increase productivity, whereas electron-pushing substituents drastically lower productivity. Low productivity was observed with atropoisomeric *PN*-ligands, the substituents of which were in *meta*-position with respect to phosphorus.