

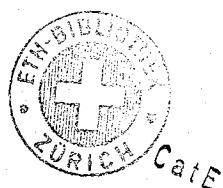
Diss. ETH ex. B

**Copolymerization and co-oligomerization
of cyclic olefins
and carbon monoxide
with palladium catalysts**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

Presented by
Esther Mathilde Amevor-Stiefel
Dipl. chem. University of Zurich
born 1 April 1966
from Illnau-Effretikon, Switzerland

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



Zurich, 1995

Summary

The strictly alternating copolymerization of cyclopentene with carbon monoxide using palladium catalyst systems of the type $[PdX_2(L_2)]$ (where (L_2) is a diphosphine or dinitrogen ligand, X is a weakly coordinating or non-coordinating anion) is reported. High yields of the copolymer (up to $7.86 \text{ kg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{Pd})$) can be obtained in spite of the rather low catalytic activity (up to $140 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}(\text{Pd})\cdot\text{h}^{-1}$) of these systems. With molecular masses up to $8'500 \text{ g/mol}$ the chains of these copolymers are short. The enchainment of the olefin comonomer occurs seemingly statistically by 1,2- and 1,3-insertion, the latter insertion type being normally prevailing. Under appropriate conditions, 95% regioselectivity towards the 1,3-addition product has been achieved, whereby copolymers with higher contents of 1,3-insertion usually show the lower molecular weights. The highest content of 1,2-addition obtained was 54%. The $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of these copolymers are in most of the cases rather simple even in the region of the carbonyl signal, which is quite sensitive to the stereoregularity for other copolymers. This region of the spectra does not seem to be particularly sensitive to the regiochemistry of the copolymer. Its narrowness is taken as an indication of stereoregularity of the copolymers. Since systems with chiral ligands produce the same copolymers as those with achiral ligands, it is most probable that the copolymers are isotactic. However, conditions could be found, under which completely atactic copolymers were formed.

Attempts were made to possibly identify the enantiomer discriminating ability of the catalytic systems used. For this reason 3-methylcyclopentene and 5,5-dimethyl-2-norbornene were used as substrates.

In the copolymerization of 3-methylcyclopentene the obtained rates were very low. This substrate is probably sterically too demanding to be copolymerized in high yields. Due to these low yields also analysis was difficult. A terpolymer of cyclopentene and 3-methylcyclopentene was prepared, in which 18% of the olefin units stem from 3-methylcyclopentene (from a 1:1 mixture). A discrimination of the two enantiomers of 3-methylcyclopentene by chiral catalysts could not be observed. However, since yields are normally very low, much of the olefin remains unreacted, so that if there is enrichment of one enantiomer, it could hardly have been detected. For the chiral substrate 5,5-dimethyl-2-norbornene the rates and yields were much better than for 3-methylcyclopentene. This is probably due

to the ring strain in this molecule. However, the rates were much lower than those observed with norbornene. The molecular weights of these copolymers were very low (up to 850 g/mol). The copolymers could be determined as having partly a polyspiroketal instead of a polyketone structure. Although for this monomer higher yields are achieved (up to 40%), no enantiomer discrimination has been observed.

Since no enantiomer discrimination was observed, it is assumed that it is probably not the nature of the chelating ligand that determines the stereochemical course of the reaction. Therefore also in the copolymerization of cyclopentene, where catalytic systems with chiral and achiral ligands are able to produce stereoregular copolymers, it is probably not the catalyst which induces stereoregularity, but the growing polymer chain.

Zusammenfassung

Die streng alternierende Copolymerisation von Cyclopenten und Kohlenmonoxid mittels Palladium Katalysatoren des Typs $[PdX_2(L_2)]$ (wo (L_2) ein Diphosphin oder Distickstoff-Ligand und X ein schwach oder nicht koordinierendes Anion darstellt) wird beschrieben. Obwohl die katalytische Aktivität dieser Systeme tief ist (bis zu $140\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}(\text{Pd})\cdot\text{h}^{-1}$), konnten dennoch hohe Ausbeuten erreicht werden (bis zu $7.86\text{ kg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{Pd})$). Die mittleren Molekulargewichte sind mit maximal $8'500\text{ g/mol}$ eher klein. Die Verknüpfung des olefinischen Comonomers erfolgt scheinbar statistisch durch eine 1,2- und 1,3-Insertion, wobei letztere normalerweise überwiegt. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen konnte eine Regioselektivität von 95% (1,3-Addition) erreicht werden. Der höchste Anteil von 1,2-Addukt, der mit diesen Systemen erreicht worden ist, ist 54%. Die Regioselektivität zu 1,3-Addukt konnte in der Regel auf Kosten der Molekulargewichte erhöht werden. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind in der Regel, speziell auch in der Carbonyl-Region, sehr einfach. Diese Region scheint nicht sehr empfindlich zu sein auf regiochemische Unregelmässigkeiten der Copolymeren. Dass die Linien sehr schmal sind,

ist ein Indiz dafür, dass die Copolymeren stereochemisch sehr regelmässig sind. Da die Katalysator-Systeme mit chiralen und achiralen Liganden dieselben Polymeren liefern, wird angenommen, dass es sich um isotaktische Polyketone handelt. Auf der anderen Seite konnten auch Reaktionsbedingungen gefunden werden, unter denen vollkommen ataktische Copolymeren gebildet werden.

Es wurde versucht, mögliche enantiomeren-diskriminierende Eigenschaften der benutzten Katalysator-Systeme zu erkennen. Zu diesem Zwecke wurden 3-Methylcyclopenten und 5,5-Dimethyl-2-norbornen als Substrate benutzt.

In der Copolymerisation von 3-Methylcyclopenten wurden nur sehr kleine Raten erreicht. Wahrscheinlich ist dieses Substrat sterisch zu gehindert, um in hohen Ausbeuten copolymerisiert zu werden. Wegen der kleinen Ausbeuten war auch die Analyse dieser Polymeren schwierig. Es wurde auch ein Terpolymer von Cyclopenten und 3-Methylcyclopenten hergestellt, in dem 18% der olefinischen Monomeren aus 3-Methylcyclopenten besteht. Eine Diskriminierung zwischen den beiden Enantiomeren des Racemats konnte nicht beobachtet werden. Dies könnte jedoch auch auf den geringen Umsatz zurückgeführt werden, da der grösste Teil des Monomeren nicht reagierte, so dass allfällige kleine Anreicherungen eines Enantiomers nicht ins Gewicht fallen.

Das chirale Substrat 5,5-Dimethyl-2-norbornen lieferte, wahrscheinlich dank der vorhandenen Ringspannung, Polymeren in viel höheren Ausbeuten, obwohl diese nicht mit denjenigen von Norbornen vergleichbar sind. Die Molekulargewichte dieser Copolymeren waren jedoch so niedrig (bis zu 850 g/mol), dass auch hier die Analysen schwierig waren. Trotzdem konnte festgestellt werden, dass die Polymeren teilweise in einer Spiroketal-Struktur vorliegen. Obwohl in den Copolymerisationen Umsätze bis zu 40% des Monomeren erreicht wurden, konnte auch hier keine Anreicherung eines Enantiomers im unreaktierten Substrat gefunden werden.

Da in all diesen Fällen keine Enantiomeren-Diskriminierung beobachtet wurde, wird angenommen, dass die Natur des Chelat-Liganden keinen wesentlichen Einfluss auf die Stereochemie der Reaktion hat. Deshalb wird wohl auch beim Cyclopenten, wo Katalysatoren mit chiralen und achiralen Liganden fähig sind, stereoreguläre Copolymeren zu bilden, die Stereokontrolle nicht vom Katalysator, sondern eher durch die wachsende Polymerkette bestimmt.