

Schema 1. In der Literatur beschriebene Typen der Polymerisation von Norbornen.

Polymerisationsmechanismen

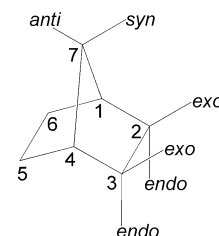
Metallozenkatalysierte C7-Verknüpfung in der Hydrooligomerisierung von Norbornen durch σ -Bindungs-Metathese: Einblick in die Mikrostruktur von Polynorbornen

Christos Karafilidis, Holger Hermann, Anna Ruffńska, Barbara Gabor, Richard J. Mynott, Georg Breitenbruch, Claudia Weidenthaler, Jörg Rust, Werner Joppek, Maurice S. Brookhart, Walter Thiel und Gerhard Fink*

Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) (NB) lässt sich mit vielen Katalysatoren polymerisieren; Polynorbornen hat industrielle Bedeutung. Von den drei in der Literatur beschriebenen Typen der NB-Polymerisation (Schema 1) wurde die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP)

am intensivsten untersucht.^[1] Die vinyliche Polymerisation von NB wurde ebenfalls eingehend studiert,^[2] aber nur wenig ist über die radikalische/kationische Polymerisation bekannt.^[3]

Viele Katalysatoren früher und später Übergangsmetalle, einschließlich (Ansa-)Zirconocenen, wurden in der vinylichen Polymerisation eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass die mit diesen Komplexen katalysierte Copolymerisation mit Ethylen über eine *cis-exo*-Insertion abläuft (Schema 2).^[5] Diese *cis-exo*-Insertion wurde auch für die NB-Homopolymerisation postuliert, ist aber bisher nicht eindeutig nachgewiesen.^[2] Die Mikrostruktur von Metallozen-katalysierten Polynorbornenen ist nicht eindeutig bekannt, da viele der Homopolymere auch bei hohen Temperaturen in chlorierten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Deshalb sind nur wenige NMR-Spektren publiziert,^[6] zumeist nur Festkörper-Spektren.^[7]



Schema 2. Nummerierung und stereochemische Orientierung bei einem substituierten Norbornan.^[4]

Bei der NB-Homopolymerisation mit dem Katalysatorsystem *rac*-[*i*Pr(Ind)₂ZrCl₂]/MAO (Ind = Indenyl, MAO = Methylalumoxan) fanden wir nun Polymere mit unerwarteten chemischen Verschiebungen und ungewöhnlich schmalen Linien in den ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren. Dies veranlasste uns, die Mikrostruktur dieser Polymere systematisch zu untersuchen. Dazu synthetisierten wir mit dem gleichen Katalysator Oligomere vom Dimer bis hin zum Pentamer und isolierten und charakterisierten diese. Erstaunlicherweise fanden wir eine neuartige Verknüpfung in den Tetra- und Pentameren. Abbildung 1 zeigt die Röntgenstruktur des Pentamers im Einkristall^[8] mit diesem neuen Strukturelement: Es handelt sich formal um eine 2-*exo*-7'-*syn*-Verknüpfung zwischen C11 und C33. Im Widerspruch zu den Vorschlägen in der Literatur^[2] ist demnach der Polymerisationsmechanismus nicht auf *cis-exo*-Insertionen beschränkt. Ein Pentamer mit analoger Struktur wurde 1998 von Arndt und Gosmann^[7] erwähnt, jedoch ohne einen weiteren Kommentar oder Erklärungsversuch.

Die Oligomere wurden durch Polymerisation von NB in Gegenwart von Wasserstoff hergestellt^[9] und durch Destilla-

[*] C. Karafilidis, Dr. H. Hermann, Dr. A. Ruffńska, B. Gabor, Dr. R. J. Mynott, G. Breitenbruch, Dr. C. Weidenthaler, J. Rust, W. Joppek, Prof. W. Thiel, Prof. G. Fink
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2980
E-mail: fink@mpi-muelheim.mpg.de

Prof. M. S. Brookhart
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill, CB#3290
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Versuchsdurchführungen, analytische Daten (NMR-Spektren, Gaschromatogramme, Röntgenstrukturen) und Daten aus den DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

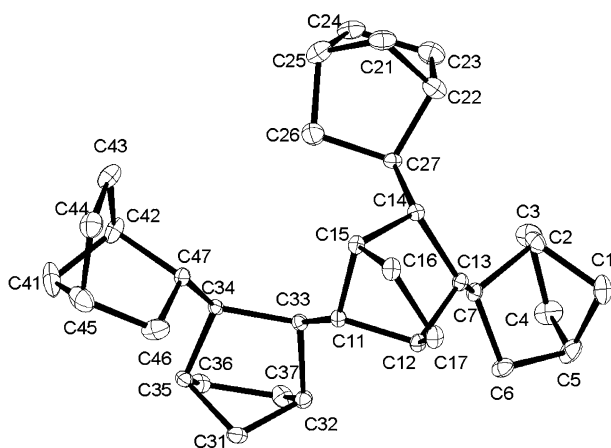


Abbildung 1. Struktur eines Norbornen-Pentamers im Einkristall.

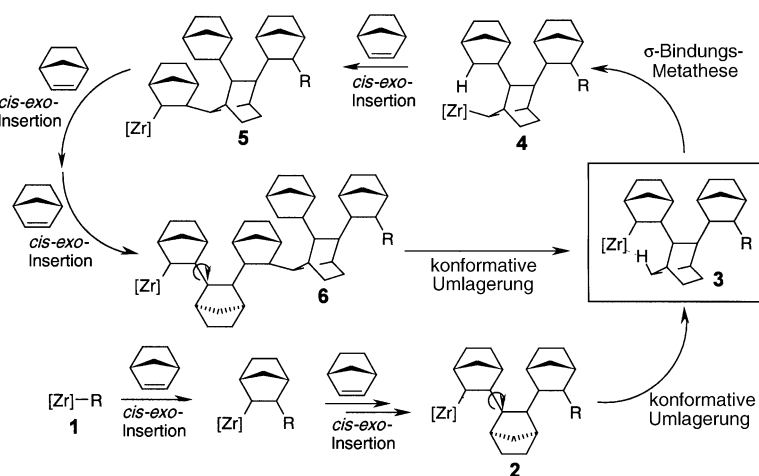
tion im Vakuum und präparative HPLC isoliert. Die Reinheit wurde gaschromatographisch geprüft und die Molmasse massenspektrometrisch bestimmt. Die Strukturen der Oligomere (mit Ausnahme des Tetramers) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen belegt; ferner wurden die Resonanzen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aller Oligomere, einschließlich des Tetramers, vollständig zugeordnet und deren Strukturen zusätzlich durch 2D-NMR-Spektroskopie ermittelt. Durch Pulverdiffraktometrie konnten wir sicherstellen, dass die für die Röntgenstrukturen verwendeten Einkristalle das Hauptprodukt und keine Nebenkomponenten waren. Röntgenkristallographie und NMR-Spektroskopie liefern übereinstimmend die gleichen Strukturen.

Alle mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-[iPr(Ind)}_2\text{ZrCl}_2\text{]}/\text{MAO}$ hergestellten Oligomere weisen *meso*-Verknüpfungen wie im Dimer auf (Schema 3) – formal 2-*exo*,2'-*exo*-Verknüpfungen nach Schema 2 –, außer eben der unerwarteten 2-*exo*,7'-*syn*-Verknüpfung in den Tetra- und Pentameren (Abbildung 1, C33 und C11). Als Nebenprodukte wurden auch solche mit *rac*-Verknüpfungen gefunden.

Um die 2-*exo*,7'-*syn*-Verknüpfung zu verstehen, nahmen wir zunächst einen radikalischen oder kationischen Polymerisationsschritt nach der Insertion des dritten NB-Moleküls an. Zwei Tatsachen sprechen jedoch eindeutig gegen diese Annahme: Das nächste zu inserierende Monomer ist *syn*- (Abbildung 1) und nicht *anti*-verknüpft, wie man es für eine radikalische oder kationische Polymerisation erwarten würde (Schema 1). Weiterhin ist im Pentamer das zuletzt inserierte Monomer *meso*-verknüpft. Beide Befunde machen

es erforderlich, dass bei allen Monomeranlagerungen der Metallocenkatalysator beteiligt ist.

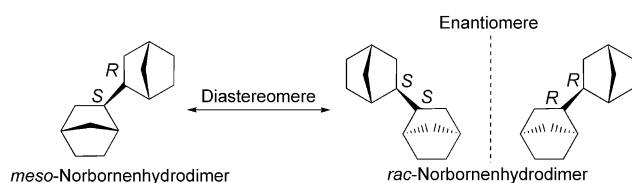
Auf der Grundlage dieser Ergebnisse formulieren wir die in Schema 4 gezeigte Reaktionsfolge. Die Ausgangsspezies ist im Falle der Hydrooligomerisierung ein Zr-Hydrid **1**. Wie die Strukturen des Di- und des Trimers verdeutlichen, werden die ersten drei Monomere durch *cis*-2,3-*exo*-Verknüpfung inseriert, wobei eine lineare Kette **2** resultiert. Diese Kette kann nun ihre Konformation so ändern, dass das *syn*-Wasserstoffatom an C7 (zur Nummerierung siehe Schema 2) des vorletzten inserierten Monomers mit dem Zr-Atom in **3** wechselwirken kann. Hierauf folgt eine σ -Bindungs-Metathese mit dem Ergebnis, dass das Zr-Atom nun *syn* an das C7-Atom des vorletzten inserierten Monomers gebunden ist. Dabei entsteht eine 2-*exo*,2'-*exo*-verknüpfte Mononorbonyl-Verzweigung in **4**. Weitere *cis*-2,3-*exo*-Insertionen führen



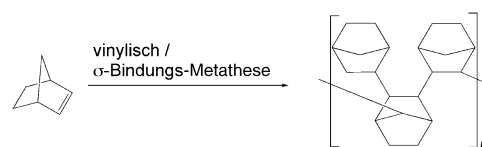
Schema 4. Vorgeschlagerener Mechanismus der Homopolymerisation von NB mit vinylicher Insertion und σ -Bindungs-Metathese mit ausschließlich *meso*-Verknüpfungen. R = Polymer, CH_3 , H; $[\text{Zr}] = \text{rac-[iPr(Ind)}_2\text{Zr}]^+$.

dann zu dem beobachteten Tetramer **5** und zum Pentamer (Abbildung 1). Es ist vorstellbar, jedoch noch nicht experimentell bewiesen, dass die Polymerisation mit einer weiteren *cis*-2,3-*exo*-Insertion zu **6** fortschreitet, das ein Analogon zu **2** ist und daher eine weitere σ -Bindungs-Metathese eingehen kann. Dieser Mechanismus würde zu einem Polynorbornen mit alternierenden 2-*exo*,7'-*syn*- und 2-*exo*,2'-*exo*-Verknüpfungen in der Hauptkette und 2-*exo*,2'-*exo*-verknüpften Norbornyl-Verzweigungen führen (Schema 5).

Bei der Entwicklung des Reaktionsschemas wurden Literaturbefunde zu intermolekularen^[10] und intramolekularen^[11] σ -Bindungs-Metathesereaktionen berücksichtigt; diese



Schema 3. *meso*- und *rac*-Verknüpfungen in Norbornenhydrodimeren.



Schema 5. Norbornen-Polymerisation mit vinylicher Insertion und σ -Bindungs-Metathese.

betreffen aber nur kleine Alkylgruppen und sind bisher nicht auf polymere Systeme ausgeweitet worden. Anhand von DFT-Rechnungen^[12] wurde für die Polymerisation von Ethylen durch Ti-Katalysatoren mit „constrained geometry“ eine σ -Bindungs-Metathese als möglicher, aber nicht wahrscheinlicher Mechanismus für eine Langkettenverzweigung postuliert. Diese Art der Alkyl- σ -Bindungs-Metathese^[12] wurde jedoch noch nicht experimentell nachgewiesen. Sie würde außerdem statistisch und nicht – wie in unserem Fall vermutet – periodisch nach einer festgelegten Zahl von Insertionen stattfinden.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus zu bekräftigen, haben wir DFT-Rechnungen mit dem BPW91-Funktional und einem Basissatz von wenigstens Double- ζ -Qualität mit Polarisationsfunktionen durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). Die Verbindungen **3** und **4** wurden durch Komplexe modelliert, in denen Dinorbornyl-Struktureinheiten an ein methylenverbrücktes Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Zentrum gebunden sind (Abbildung 2). Gemäß den

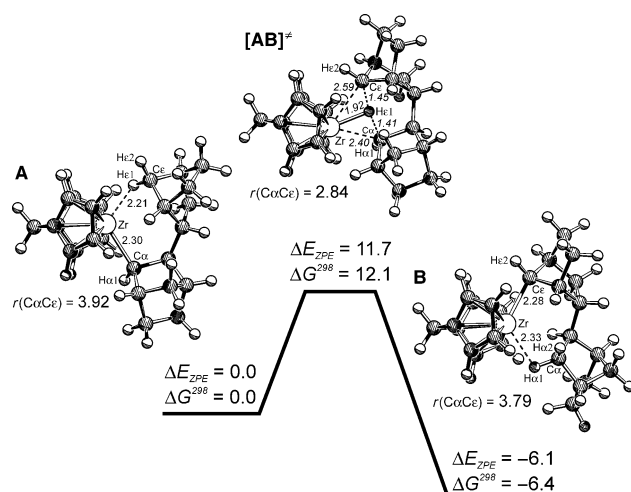


Abbildung 2. Modellkatalysator mit einer Dinorbornyl-Kette: ϵ -agostischer Reaktant (**A**), Übergangszustand (**[AB]**[‡]) für σ -Bindungs-Metathese und Produkt (**B**). Relative Energien mit Nullpunktsenergiekorrekturen (E_{ZPE}) und Gibbs-Energien (ΔG_{298}) in kcal mol⁻¹, Abstände in Å, Ergebnisse der DFT-Rechnungen.

DFT-Rechnungen kann das γ -agostische Konformer, das bei der Insertion des zweiten NB-Monomers gebildet wird, leicht durch eine interne Rotation in ein ϵ -agostisches Konformer **A** niedriger Energie überführt werden. Dieses hat eine für die σ -Bindungs-Metathese geeignete Orientierung. Die Reaktion verläuft über einen Übergangszustand **[AB]**[‡] mit einem kleinen Zr-H-Abstand (1.92 Å) und einer Barriere von ca. 12 kcal mol⁻¹. Das Metathese-Produkt **B** ist ca. 6 kcal mol⁻¹ stabiler als der Reaktant **A**. Die berechnete Barriere der σ -Bindungs-Metathese liegt in unserem Modellsystem in derselben Größenordnung wie bei der NB-Insertion während des Kettenwachstums.^[13] Diese Ergebnisse belegen, dass die σ -Bindungs-Metathese vor allem bei sterisch anspruchsvollen Katalysatoren ein konkurrierender Reaktionspfad sein kann. Somit ist die σ -Bindungs-Metathese gemäß den DFT-Rechnungen sowohl kinetisch als auch thermodynamisch möglich.

Zusammengefasst haben wir bei der Homopolymerisation von NB mit einem bekannten Metallocen/MAO-Katalysatorsystem eine neue Verknüpfungsart nachgewiesen. Laufende Untersuchungen an höheren Oligomeren sollen die Frage klären, ob dieser σ -Bindungs-Metathese-Schritt in der wachsenden Kette repetierend ist. Naturgemäß interessieren uns auch die Eigenschaften von Polynorbornenen mit solchen regelmäßig *meso*- und 2-*exo*,7'-*syn*-verknüpften Strukturelementen.

Eingegangen am 3. Dezember 2003 [Z53454]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Metathese · Oligomerisierungen · Polynorbornen · Zirconocene

- [1] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**, S. 407.
- [2] M. Arndt, W. Kaminsky, *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 225.
- [3] N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, K. Martan, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1977**, 11, 1053.
- [4] J. Rigaudy, S. P. Klesney, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1979**.
- [5] a) W. Kaminsky, A. Bark, M. Arndt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 83; b) C. H. Bergström, B. R. Sperlich, J. Ruotoistenmäki, J. V. Seppälä, *J. Polym. Sci. A* **1998**, 36, 1633.
- [6] a) A. S. Abu-Surrah, U. Thewalt, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 58; b) S. Borkar, P. K. Saxena, *Polym. Bull.* **2000**, 44, 167.
- [7] M. Arndt, M. Gosmann, *Polym. Bull.* **1998**, 41, 433.
- [8] Pentamer: Kristallabmessungen 0.20 × 0.14 × 0.08 mm³, monoklin, *P*₂/c, (Nr. 14), *a* = 10.52540(10), *b* = 19.4137(2), *c* = 13.90550(10) Å, α = 90°, β = 110.56°, γ = 90°, 2660.42(4) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.180 Mg m⁻³, θ = 4.14–31.62°, MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å), CCD- ω -Scans, *T* = 100 K, gemessene Reflexe 66040, unabhängige Reflexe 8897 (*R*_{int} = 0.0891), zur Strukturlösung herangezogene Reflexe 7097, $-15 \leq h \leq 15$, $-28 \leq k \leq 28$, $-20 \leq l \leq 20$, Absorptionskorrektur mit Gaussian, μ = 0.065 mm⁻¹, max./min. Transmission = 1.00/0.98; Strukturlösung mit: G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Verfeinerung mit: G. M. Sheldrick, SHELXL-97; 316 Parameter, H-Atome angerechnet, *R* = 0.0636, *wR*² = 0.2110; Verfeinerung gegen *F*² („full-matrix least-squares“), Restelektrendichte: 1.062, -0.389 e Å⁻³.
- [9] M. Arndt, R. Engehausen, W. Kaminsky, K. Zoumis, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 101, 171.
- [10] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.
- [11] J. W. Bruno, T. J. Marks, V. W. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7357.
- [12] T. K. Woo, P. M. Margl, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *Organometallics* **1997**, 16, 3454.
- [13] DFT-Rechnungen für die zweite Insertion von Norbornen in ein methylenverbrücktes Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Kation ([CH₂Cp₂ZrNBMe⁺]) ergeben abhängig von der Orientierung des Norbornens Barrieren von 5–10 kcal mol⁻¹ (H. Hermann, W. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse).