

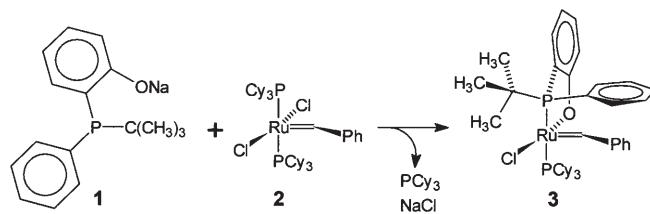
Mechanismus-basierte Entwicklung eines sequenzselektiven ROMP-Katalysators für die Copolymerisation von Alkenen

Marc Bornand und Peter Chen*

Wir berichten hier von der Entwicklung eines Katalysators für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP),^[1] der in einer Mischung von Cycloocten und Norbornen die Monomere vorzugsweise abwechselnd in die Polymerkette einbaut. Zwar gibt es bereits einige Berichte über gleichmäßige Copolymerisationen, aber außer in der Radikalcopolymerisation sind hoch selektive Systeme nur selten gefunden worden. Die Palladium-katalysierte Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid^[2] und die Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden mit Kohlendioxid^[3] sind bis heute die wahrscheinlich prominentesten Beispiele für diese Art der Selektivität.

Viele Eigenschaften von Biopolymeren, wie strukturelle und katalytische Funktionen von Polypeptiden, die Speicherung und Weitergabe von Information durch Polynukleotide oder molekulare Erkennung von Polysacchariden, basieren letztlich auf der sequenzselektiven Polymerisation der einfachen Monomereinheiten. Es ist zu erwarten, dass auch synthetische Polyolefine als Hochleistungsmaterialien deutlich verbessert werden können, wenn auch nur einfache sequenzselektive Copolymerisationen routinemäßig möglich sind. Dabei wird nicht Stereo- oder Regioselektivität, sondern in erster Linie Chemoselektivität angestrebt.

Mit der Synthese des Komplexes **3** ist es uns gelungen, den ersten chemoselektiven ROMP-Katalysator herzustellen. Die Sequenzinformation für den abwechselnden Monomereinbau in einem Zweikomponentensystem ist hier in den Substituenten des Liganden **1** enthalten. Dieser wurde durch sequentielle Alkylierung von Phenylidichlorphosphin mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid und *ortho*-Methoxyphenyllithium sowie anschließende Alkylaryletherspaltung durch Bortribromid und Deprotonierung mit Natriumhydrid erhalten. Wie in Schema 1 dargestellt, führte die Reaktion eines Äquivalents von **1** mit $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})]$, **2**, über Phosphinaustausch und Eliminierung von Natriumchlorid zum gewünschten Komplex **3**. Hoveyda et al. stellten auf diese Weise Metathesekatalysatoren mit zweizähnigen, über C- und O-Atome gebundenen *N*-heterocyclischen Carbenen her.^[4] Der Carbenkomplex **3** wurde anschließend durch



Schema 1. Synthese des chemoselektiven ROMP-Katalysators **3**. Cy = Cyclohexyl.

Säulenchromatographie unter Ausschluss von Sauerstoff von allen Spuren anderer eventuell katalytisch aktiver Spezies wie der Ausgangsverbindung **2** gereinigt. Details zur Synthese von **1** und **3** und analytische Daten finden sich in den Hintergrundinformationen.

Polymerisationsexperimente wurden durch Zugabe von 0.05 Mol-% Katalysator zu Cycloocten, Norbornen oder Mischungen beider Monomere unter wasserfreiem Stickstoff durchgeführt. Dabei wurden Dichlormethan oder Cycloocten als Lösungsmittel verwendet. Dagegen wurde Norbornen von beiden Katalysatoren bereits in weniger als einer Stunde mit vergleichbaren Geschwindigkeiten quantitativ polymerisiert. Bei einem Norbornen/Cycloocten-Verhältnis von 1:200 gelang nach 17 Stunden Reaktionszeit gar der quantitative Umsatz des Norbornens mit einer äquimolaren Menge Cycloocten, was gravimetrisch nachgewiesen wurde.

Vor der Analyse wurden die Polymere am Hochvakuum bei 0.01 mbar getrocknet, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr messbar war. Danach wurden die Produkte mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert. Durch Vergleichsmessungen an Referenzpolymeren, die mit **2** als Katalysator hergestellt wurden, und durch die Verwendung von Gruppenäquivalenten wurden die olefinischen ^{13}C -NMR-Signale zugeordnet. Außerdem wurde eine Relaxationszeit von fünf Sekunden gewählt, um aus den relativen Signalintensitäten quantitative Informationen zu erhalten.

Während der bekannte Rutheniumcarbenkomplex **2** Norbornen und Cycloocten sehr effizient polymerisiert, zeigte **3** nahezu keine Aktivität gegenüber Cycloocten, und auch nach 17 Stunden konnten nur Spuren von Polycycloocten isoliert werden. Dagegen wurde Norbornen von beiden Katalysatoren bereits in weniger als einer Stunde mit vergleichbaren Geschwindigkeiten quantitativ polymerisiert. Viel interessanter sind aber die Ergebnisse der Copolymerisationsexperimente. Dabei wurden Norbornen und Cycloocten in verschiedenen Verhältnissen gemischt und 0.05 Mol-% der Katalysatoren **2** oder **3** zugegeben. Nach einer Stunde war das Norbornen quantitativ polymerisiert. Wurde das Verhältnis von Cycloocten zu Norbornen erhöht, entstanden bei Verwendung von **3** immer längere Kettenabschnitte mit einem abwechselnden Einbau der beiden Monomere. Bei einem Norbornen/Cycloocten-Verhältnis von 1:200 gelang nach 17 Stunden Reaktionszeit gar der quantitative Umsatz von Norbornen mit einer äquimolaren Menge Cycloocten, was gravimetrisch nachgewiesen wurde.

GPC-Analysen zeigten, dass es sich bei diesen Polymeren ($M_w \approx 10^6$, $M_w/M_n \approx 5$) nicht um Mischungen der beiden Homopolymere handelt: Die Messungen des Viskositäts- und

[*] M. Bornand, P. Chen
Laboratorium für Organische Chemie
ETH Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-632-21280
E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

des Brechungsindex zeigen ein einziges Signal bei der gleichen Retentionszeit. Reines Polynorbornen liefert dagegen in unserem GPC-System mit 1,3,5-Trichlorbenzol als Laufmittel keine Signale im Brechungsindexdetektor, da das Brechungsindexinkrement von Polynorbornen in diesem Laufmittel nahezu verschwindet, und reines Cycloocten wird vom Katalysator unter den Reaktionsbedingungen nicht polymerisiert. Die ^{13}C -NMR-Messungen (Abbildung 1) zeigen deutlich, dass bei den von **3** katalysierten Reaktionen bei steigender Konzentration von Cycloocten der abwechselnde Einbau von Cycloocten und Norbornen immer stärker bevorzugt wird, während der Katalysator **2** nach Verbrauch des Norbornens lediglich steigende Mengen an Cycloocten-Homopolymer erzeugt. Die Signale von Polynorbornen verschwinden dabei wegen der steigenden Intensität der Polycyclooctensignale.

Mit dem Katalysator **3** wurden unter den optimalen Bedingungen Copolymeren erzeugt, in denen bis zu zwei Drittel des Polymers aus alternierenden Einheiten bestehen. Kontrollexperimente mit einem symmetrischen Katalysator **4**, der anstelle der *tert*-Butyl- und Phenylgruppe zwei *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom des Liganden trägt, zeigten, dass dieser Norbornen zwar gut, aber Cycloocten kaum polymerisiert.

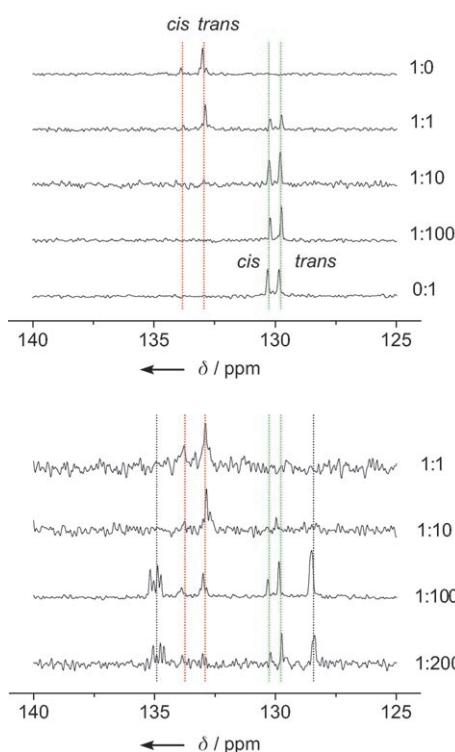
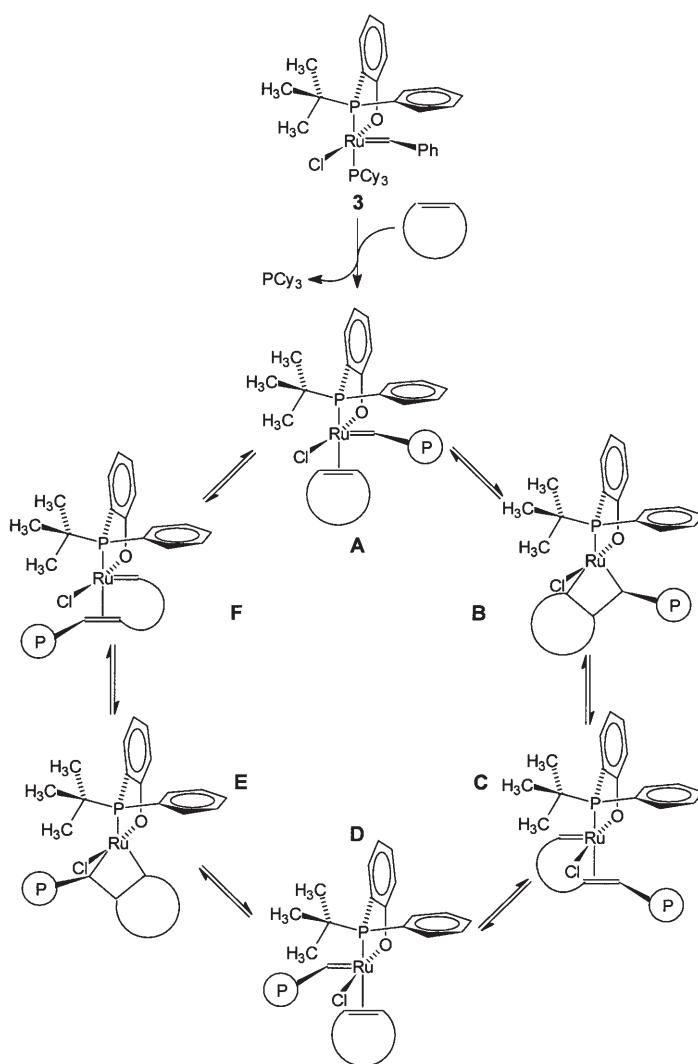


Abbildung 1. Olefinregion des ^{13}C -NMR-Spektrums der aus Norbornen/Cycloocten-Mischungen unterschiedlicher Molverhältnisse erzeugten Polymere. Oben: mit Katalysator **2**; unten: mit Katalysator **3**.: olefinische Signale von Polynorbornen;: Signale von Polycycloocten;: Signale des Copolymers. Die beiden hochfeldverschobenen Copolymersignale stammen von den Kohlenstoffatomen des ehemaligen Cyclooctens in *cis*- und *trans*-Konfiguration, die vier tieffeldverschobenen Signale von den Kohlenstoffatomen, die aus Norbornen hervorgegangen sind. Hier scheinen auch die *cis*- und *trans*-Konfigurationen der benachbarten Doppelbindungen des Polymers zu einer weiteren Signalauflösung zu führen.

risiert. Dieser Katalysator bildet in den Reaktionen mit Polymermischungen auch kein Copolymer. Informationen zu Synthese und Eigenschaften von **4** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Das Konzept zur Synthese des Katalysators **3** stammt aus unseren früheren mechanistischen Untersuchungen der Olefinmetathese. In der Gasphase gemessene sekundäre Deuteriumisotopeneffekte ließen die Metallacyclobutanstruktur als geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand der Metathesereaktion mit dem Katalysator **2** vermuten.^[5] DFT-Rechnungen von unserer Arbeitsgruppe^[6,7] sowie von anderen Gruppen^[8,9] ergaben allerdings Energieminima für die Metallacyclobutanstrukturen. Die experimentelle Beobachtung des Olefin- π -Komplexes durch Snapper und Mitarbeiter^[10] sowie eines Metallacyclobutans durch Piers^[11] stützen die Resultate dieser Rechnungen. Unsere Rechnungen ergaben außerdem, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der durch **2** katalysierten Olefinmetathese die Rotation des Tricyclohexylliganden in der Metallacyclobutanstruktur ist.^[6] Dies ist in Einklang mit den anderen Rechnungen sowie den Experimenten zum sekundären Deuteriumisotopeneffekt und den Beobachtungen in der flüssigen Phase. In einer degenerierten Metathesereaktion muss der Ligand wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität rotieren. Notwendigerweise findet sich der Carbenrest nach der Reaktion auf der anderen Seite des Zentralatoms. Bei Komplexen wie **2**, die symmetrische und/oder frei drehbare Liganden enthalten, ist dieser Zustand vom Ausgangszustand nur durch die verlängerte Polymerkette zu unterscheiden. Wenn nun die Rotation verhindert wird und der Ligand gleichzeitig zwei unterschiedliche Substituenten trägt, treten beim Hin- und Herschwingen des Carbenliganden zwei unterscheidbare Zustände auf. Ist die sterisch oder elektronisch bedingte Energiedifferenz dieser beiden Zustände groß genug, tritt in einer geeigneten Mischung zweier Substrate Chemoselektivität auf.

Schema 2 zeigt den Katalyzyklus für ROMP von Cycloalkenen mit dem Katalysator **3**. Der Carbenligand der propagierenden Spezies zeigt nun entweder auf die rechte Seite wie in Spezies **A** oder auf die linke Seite wie in Spezies **D**. An Molekülmodellen wird deutlich, dass **A** und **D** unterschiedliche sterische Hinderungen und damit thermodynamische Stabilitäten aufweisen. So werden die im Falle von frei drehbaren oder symmetrischen Liganden degenerierten Zustände **A** und **D** energetisch unterscheidbar, wobei **A** sterisch weniger gehindert und damit stabiler als **D** ist. Wenn der Katalysator **3** den Zyklus der ROMP-Reaktion **A** \rightarrow **B** \rightarrow **C** \rightarrow **D** \rightarrow **E** \rightarrow **F** \rightarrow **A** durchläuft und jeder Schritt reversibel ist, erwartet man, dass die Reaktionsfolge **A** \rightarrow **B** \rightarrow **C** nur durchlaufen wird, wenn das eingebaute Monomer bei der Ringöffnung **B** \rightarrow **C** viel Ringspannungsenergie verliert. Nur dann wird **B** vorzugsweise **C** bilden, anstatt zum stabileren **A** zurückzureagieren. Die Reaktion **D** \rightarrow **E** \rightarrow **F** findet dagegen unabhängig von der Art des Monomers statt, da **E** bevorzugt das sterisch weniger gehinderte Carben **F** bildet. Als Folge davon baut **3** im Zustand **A** nur Norbornen in die wachsende Polymerkette ein, während Spezies **D** beide Monomere öffnen kann. Daher liefert die Reaktion des Katalysators **3** in einer verdünnten Lösung von Norbornen in Cycloocten als



Schema 2. Katalysezyklus für ROMP von Cycloalkenen mit dem Katalysator 3.

Lösungsmittel bevorzugt das 1:1-Copolymer mit alternierenden Monomereinheiten.

Der Komplex 3 ist das einfachste Beispiel für das allgemeine Konzept eines Katalysators, der abwechselnd zwei katalytisch aktive Zustände mit unterschiedlicher Reaktivität durchläuft, von denen einer chemoselektiv reagiert. In Kombination mit einem großen Konzentrationsunterschied der vorgelegten Monomere führt dies zum abwechselnden Einbau der beiden Substrate. Auch durch die langsame Zugabe des reaktiveren Monomers zu einer Lösung des Katalysators im weniger reaktiven Monomer sollten sich alternierende 1:1-Copolymeren herstellen lassen. Ideal wäre die Einführung orthogonaler Selektivitäten auf beiden Seiten des Katalysators, die die großen Konzentrationsunterschiede

unnötig machen würden. Entsprechende Experimente werden von uns zurzeit durchgeführt.

Wir hätten ähnliches Verhalten auch von einem unsymmetrisch substituierten N-heterocyclischen Carbenkomplex von Mol et al. erwartet,^[12] der aber wegen des zu großen Adamantylsubstituenten sogar reines Norbornen schlecht polymerisiert. Allerdings ist dieses System noch längst nicht mit allen denkbaren Substituenten getestet worden. Des Weiteren soll erwähnt werden, dass unser Konzept eines Katalysators mit alternierender Selektivität schon bei der Synthese von syndiotaktischem Polypropylen mit C_1 - oder C_s -symmetrischen Metallocenkatalysatoren Anwendung fand.^[13] In diesen Systemen polymerisiert der Katalysator die Monomere abwechselnd von der *re*- und von der *si*-Seite. Es wurde aber nie über chemoselektive Copolymerisation mit diesen Katalysatoren berichtet.

Das Konzept der alternierenden Chemoselektivität macht weitere Anwendungen wie die selektive Oligomerisation und selektive Ringschlussmetathese vorstellbar. Katalysator 3 zeigt zwar bereits die gewünschte Selektivität, jedoch muss angemerkt werden, dass noch keinerlei Optimierung stattgefunden hat. Wir arbeiten momentan an der Verbesserung der Katalysatorselektivität sowie weiteren Anwendungen.

Eingegangen am 25. Juli 2005

Stichwörter: Alkene · Copolymerisationen · Homogene Katalyse · Metathese · Ruthenium

- [1] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, **1997**.
- [2] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235.
- [3] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155.
- [4] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502.
- [5] C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204.
- [6] C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4484.
- [7] C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496.
- [8] L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8965.
- [9] S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962.
- [10] J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157.
- [11] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032.
- [12] M. B. Dinger, P. Nieczypor, J. C. Mol, *Organometallics* **2003**, *22*, 5291.
- [13] Y. van der Leek, K. Angermund, M. Reffke, R. Kleinschmidt, R. Goretzki, G. Fink, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 585.