1. Zusammenfassung

Die ringöffnende metathetische Polymerisation von Cycloolefinen (ROMP) liefert ein Produktspektrum, das aus linearen Ketten und Ringen besteht. Führt man ROMP unter thermodynamischer Kontrolle durch, so stellt sich ein komplexes, gekoppeltes Gleichgewichtssystem ein. Neben dem Ring-Kettengleichgewicht liegen ein Gleichgewicht für Ketten unterschiedlicher Länge, ein Gleichgewicht für Ringe unterschiedlicher Größe ferner ein Konfigurationsgleichgewicht für die Ketten und ein individuelles Konfigurationsgleichgewicht für jeden einzelnen Ring vor.

In unserem Arbeutskreis konnte für das C_4-System außerdem ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht nachgewiesen werden.

Um zu klären, ob dieses neuentdeckte Gleichgewicht nur für das C_4-System existiert, wurden im ersten Teil dieser Arbeit drei ROMP-Gleichgewichtssysteme (das C_5-, das C_7- und das C_8-System) auf das Vorhandensein eines eventuellen Lösungs-Fällungs-Gleichgewichts hin untersucht.

Weiterhin wurde die metathetische Umsetzbarkeit von Cyclohexen mit einem Schrockalkyliden-Komplex geprüft.

- **Cyclopenten (C_5-System)**

  Für das C_5-System wurde in dem untersuchten Temperaturbereich (+20°C bis -60°C) in Methylcyclohexan kein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht beobachtet. Die vorhandenen Literaturdaten für die temperaturabhängige Cyclopentenkonzentration wurden um den Bereich 0°C bis -60°C ergänzt.

- **Cyclohepten (C_7-System)**

  Die Gleichgewichtszusammensetzung des C_7-Systems wurde für zwei verschiedene Lösungsmittel, Methylcyclohexan und Chloroform, bei drei verschiedenen Temperaturen (0°C, 25°C und 40°C) ermittelt. In diesem Temperaturbereich wurde kein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht in einem der beiden Lösungsmittel beobachtet. Es wurde zum ersten Mal die Gleichgewichtszusammensetzung für die Ringe von n = 1 bis n = 3 ermittelt. Die thermodynamischen Daten für die Monomergleichgewichtskonzentration sowie das Konfigurationsgleichgewicht des Dimers wurden bestimmt. Tieftemperaturversuche bei -40°C zeigten für die beiden verwendeten Lösungsmittel ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht im C_7-System. Die Mikrostrukturunterschiede zwischen dem ausgefällten und dem löslichen Polyheptenamer wurden mit Hilfe der ^{13}C-NMR-

Spektroskopie, der IR-Spektroskopie, der DS-Kalorimetrie und der Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Es wurde ein trans-Anteil oberhalb von 95 % für das ausgefällte Polymer sowie ein höherer kristalliner Anteil im Vergleich zu löslichem Polyheptenamer gefunden. Die thermodynamischen Daten für das Konfigurationsgleichgewicht der Ketten wurde bestimmt.

- **Cycloocten (C_8-System)**

  Das C_8-System zeigte bei den Untersuchungen zur Gleichgewichtszusammensetzung in Methylcyclohexan bei 25°C ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht des entstehenden Polymers. Die kritische Temperatur für dieses Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht konnte mit 30°C in Methylcyclohexan bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Gleichgewichts wurde in zwei Lösungsmitteln, Methylcyclohexan und Chloroform, bei zwei Temperaturen, 25°C und 40°C, bestimmt. Das entstandene Polyoctenamer wurde mit Hilfe der DS-Kalorimetrie und der Pulverröntgendiffraktometrie auf seine Mikrostruktur untersucht. Analog zu den Ergebnissen mit Polyheptenamer ergab sich für das ausgefällte Polyoctenamer ein trans-Anteil oberhalb von 95 % und ein erhöhter kristalliner Anteil im Vergleich zu löslichen Polyoctenamerproben.

- **Cyclohexen (C_6-System)**

  In der Literatur gibt es widersprüchliche Daten über die metathetische Umsetzbarkeit von Cyclohexen. Mit Hilfe eines Schrockalkyliden-Komplexes wurde versucht Cyclohexen metathetisch bei -68°C umzusetzen. Die Katalysatoraktivität bei der tiefen Temperatur wurde durch die Umsetzung von Cyclooctadien unter identischen Bedingungen kontrolliert. Die Umsetzung von Cyclohexen erfolgte nicht. Es konnten keine Produkte nachgewiesen werden. Anschließend wurden zwei Versuche mit klassischen Katalysatorsystemen unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen konnte keine Produktbildung nachgewiesen werden. Cyclohexen erwies sich im untersuchten Temperaturbereich als metathetisch inert.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Untersuchungen der substratspezifischen Reaktivitätsunterschiede der verwendeten Schrockalkyliden-Komplexe mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Untersucht wurden Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten, c/t-2-Penten, Allyltrimethylsilan, 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol und 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol.

- **Cycloalkene**

  - **Cyclohexen** (Temperaturbereich: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C und -70°C)

    Bis auf Cyclohexen konnten bei allen verwendeten Cycloalkenen Wechselwirkungen mit den verwendeten Schrockalkyliden-Komplexen nachgewiesen werden. Die metathetische Inertheit des Cyclohexens wurde in den ^{1}H-NMR-Spektren bestätigt. Es konnten in den Spektren keine Zwischenstufen der Olefinmetathese, Anlagerungskomplexe, Metallacyclobutanspezies oder Austauschalkylidenspezies detektiert werden.

  - **Cyclopenten** (Temperaturbereich: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C und -70°C)

    Bei der Verwendung von Cyclopenten als Substrat konnte die Bildung von Austauschalkylidenspezies nachgewiesen werden. Die Ausgangsalkylidenspezies wird mit fortschreitender Reaktionszeit komplett ausgetauscht. Ab einer Temperatur von -30°C wurden ferner quadratisch-pyramidale Metallacyclobutanspezies nachgewiesen.

  - **Cyclohepten** (Temperaturbereich: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C und -70°C)

    Cyclohepten zeigte über den gesamten Temperaturbereich Wechselwirkungen mit dem verwendeten Schrockalkyliden-Komplex. Bei Raumtemperatur kann eine Austauschalkylidenspezies und zum ersten Mal die anti-Form des Schrockalkyliden-Komplexes $Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF_3)_2]_2$ beobachtet werden. Neben dieser Alkylidenspezies lassen sich trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies nachweisen. Die Spektren verändern sich nicht über den gemessenen Temperaturbereich. Ferner ist in allen Spektren die Ausgangsalkylidenspezies zu detektieren. Das bedeutet, daß im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Cyclopenten als Substrat kein vollständiger Alkylidenaustausch stattfindet.

  - **Cycloocten** (Temperaturbereich: 40°C, 25°C und 0°C)

    Die Untersuchungen mit Cycloocten als Substrat wurden bei höheren Temperaturen durchgeführt als bei den anderen untersuchten Cycloalkenen, um einer Fällung des entstehenden Polymers vorzubeugen. Bei 40°C konnten neben der Ausgangs-alkylidenspezies zwei Austauschalkylidenspezies detektiert werden. Aufgrund der Signalverbreiterung konnten diese nicht eindeutig zugeordnet werden. Dieser Effekt

ging bei 25°C zurück, eines der beiden Signale konnte der Austauschalkylidenspezies zugeordnet werden. Metallacyclobutanspezies wurden nicht nachgewiesen.

- **c/t-2-Penten**

Bei der Verwendung von Molybdänschrockalkyliden-Komplexen, die am Imidoliganden zwei Isopropylgruppen tragen, zeigt sich bei der Umsetzung interner cis- und trans-Olefine ein beträchtlicher Aktivitätsunterschied. Trans-ständige Olefine werden langsamer umgesetzt als cis-ständige und zeigen vor allem bei Raumtemperatur eine lange Induktionsphase. Es gelang der Nachweis, daß die sich bildende Austausch-alkylidenspezies beim Einsatz von cis-2-Penten eine kürzere Lebensdauer hat, als wenn trans-2-Penten als Substrat eingesetzt wird.

- **Allyltrimethylsilan**

Allytrimethylsilan zeigt in Abhängigkeit von der Wahl des Zentralatoms entweder eine Verlangsamung der Olefinmetathese (Molybdän als Zentralatom) oder deren Hemmung (Wolfram als Zentralatom) in Vergleich zu terminalen Olefinen die kein Heteroatom enthalten. Die ^{1}H-NMR-Untersuchungen analoger Schrockalkyliden-Komplexe des Typs $M(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (M: W oder Mo) mit Allyltrimethylsilan als Substrat erbrachten keine Hinweise auf diesen Reaktivitätsunterschied.

- **2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol**

Beim Übergang von Alkyl- zu Alkyloxy-Seitengruppen von Divinylbenzolen verringert sich die Umsatzgeschwindigkeit der acyclischen Dienmetathese. Diese Verringerung wird mit der Koordination des Sauerstoffatoms an das Zentralatom des Schrockalkyliden-Komplexes erklärt. Durch den Nachweis der Sauerstoffkoordination im Reaktionssystem 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/$W(NAr^{iPr2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ konnte im Rahmen dieser Arbeit dieser Erklärungsansatz gestützt werden.

- **2-Heptyl-1,4-divinylbenzol**

Das Reaktionsverhalten von einfach substituiertem Alkyldivinylbenzol im Vergleich zu disubstituiuertem Dialkyldivinylbenzol wurde durch den Einsatz von 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol als Substrat untersucht. Untersuchungen von Kraxner ergaben, daß Dialkyldivinylbenzole bei der Umsetzung mit Schrockalkyliden-Komplexen stabile, am β-Kohlenstoffatom unsubstituierte Metallacyclobutanspezies bilden. Einfach substituierte

Alkyldivinylbenzole bevorzugen Metallacyclobutanspezies die am β-Kohlen-stoffatom substituiert sind und im Vergleich instabiler sind. Der fehlende sterische Einfluß der zweiten Substitution konnte hier nachgewiesen werden.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde der kommerziell erhältliche Rutheniumalkylidenkomplex $RuCl_2$(=CHPhenyl)(P(Cyclohexyl)$_3$) auf sein Potential für die Olefinmetathese untersucht. Der Rutheniumkatalysator zeigt eine hohe Selektivität zwischen terminalen und innerständigen Olefinen. Terminale Olefine werden schneller umgesetzt als cis-ständige interne Olefine. Dieses Reaktionsverhalten spiegeln die Untersuchungen an ROMP-Gleichgewichtssystemen mit Cycloocten wider. Das thermodynamische Gleichgewicht stellte sich bei der Verwendung des Rutheniumkatalysators nicht ein. Zusammenfassend ist der handelsübliche „Grubbskatalysator“ auf Rutheniumbasis nur für die Umsetzung von α-Olefinen oder für die Ringschlußmetathese (RCM) gut geeignet, nicht aber für Gleichgewichtsuntersuchungen.

Summary

The **r**ing **o**pening **m**etathesis **p**olymerization (ROMP) yields a spectrum of products which contains linear chains and rings. A complex coupled system of equilibria appears when ROMP is practised under thermodynamic control. Besides the chain-ring-equilibrium a number of further equilibria exists: an equilibrium of the chains with variable lenghts, an equilibrium of the rings with variable sizes, a configuration-equilibrium of the chains and a configuration-equilibrium of every individual ring.

In addition to these equilibria a solution-precipitate-equilibrium for the C_4-system has been shown to exist. In order to find out whether this recently discovered equilibrium exists only for the C_4-system, three further ROMP-equilibrium systems (C_5-, C_7-, and C_8-system) were analysed in the first part of this work focussing on the existence of a possible solution-precipitate-equilibrium.

Furthermore the metathetical reactivity of cyclohexene was examined with a schrockalkylidene-complex.

- **Cyclopentene (C_5-system)**

  In the analysed temperature range (+20°C to –60°C) no solution-precipitate-equilibrium has been found. The existing literature data for the concentration of cyclopentene as a function of the temperature were extended to the range of 0°C to -60°C.

- **Cycloheptene (C_7-system)**

  The composition of the equilibrium of the C_7-system was determined for two solvents, namely methylcyclohexane and chloroform, at three temperatures (0°C, 25°C and 40°C). A solution-precipitate-equilibrium has not been found in this temperature range for neither one of the two solvents. For the first time, the composition of the equilibrium of the rings with n = 1 to n = 3 was determined. The thermodynamic data for the concentration of the monomer in the equilibrium as well as the configuration equilibrium of the dimer was determined. For the C_7-system a solution-precipitate-equilibrium was found in both solvents at low temperature (-40°C). The different microstructures of the precipitated and the soluble polymers were analysed using ^{13}C-NMR-spectroscopy, IR-spectroscopy, DS-calorimetry and powder X-ray diffraction. A trans over cis ratio of larger than 0.95 was found for the precipitated polymer together with a higher crystallinity compared to the soluble polyheptenamer. Thermodynamic data for the equilibrium of the configuration of the chains were determined.

- **Cyclooctene (C_8-system)**

  While investigating the composition of the equilibrium in methylcyclohexane at 25° C, the C_8-system showed a solution-precipitate-equilibrium of the polymer produced. The critical temperature of this solution-precipitate-equilibrium could be determined to be 30°C in this solvent. The composition of the equilibrium was analysed in two solvents, namely methylcyclohexane and chloroform, at two temperatures, 25°C and 40°C. The microstructure of the polyoctenamer produced was analysed using DS-calorimetry and powder X-ray diffraction. For this system analogous findings like for the polyheptenamer have been made regarding the trans over cis ratio (≥ 0.95) and the higher crystallinity of the precipitated polyoctenamer versus the soluble polyoctenamer.

- **Cyclohexene (C_6-system)**

  In the literature contradictory data for the metathetic conversion of cyclohexene can be found. In this thesis it has been attempted to convert cyclohexene metathetically with the help of a schrockalkylidene-complex at -68°C. At this low temperature the activity of the catalyst was checked by the conversion of cyclooctadiene under identical conditions. The conversion of cyclohexene was not successfull. No products could be detected. Afterwards two experiments with classical catalyst systems under the conditions described in the literature were carried out. These experiments showed no product formation. Cyclohexene has been proven to be inert against metathetic conversion in the investigated temperature range.

The second part of this work dealt with the investigation of the substrate specific difference of the reactivity of the schrockalkylidene complex using ^{1}H-NMR-spectroscopy.

- **Cycloalkene**

  - **Cyclohexene** (temperatures: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C and -70°C)

    Except for cyclohexene all cycloalkenes used showed interactions with the schrockalkylidene-complexes. The metathetical inertia of cyclohexene was confirmed in the ^{1}H-NMR-spectra. No intermediates of the olefin metathesis, olefin coordination complexes, metallacyclobutane species or exchange alkylidene species could be detected in the spectra.

- **Cyclopentene** (temperatures: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C and -70°C)

  Using cyclopentene as a substrate the built-up of the exchange alkylidene species could be proven. The starting alkylidene species is completely exchanged in the course of the reaction time. At temperatures below -30°C square-pyramidal metallacyclobutane species could be detected additionally.

- **Cycloheptene** (temperatures: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C and -70°C)

  In the complete temperature range cycloheptene showed interactions with the schrockalkylidene complex used. At room temperature the exchange alkylidene species and, for the first time, the anti form of the schrockalkylidene complex $Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF_3)_2]_2$ could be observed. Apart from these alkylidene species square-pyramidal metallacyclobutane species have been detected. The spectra did not change in the measured temperature range. In all spectra the starting alkylidene species could be detected. This shows, that no complete alkylidene exchange did occur in contrast to the investigation with cyclopentene as substrate.

- **Cyclooctene** (temperatures: 40°C, 25°C and 0°C)

  In order to prevent the polymer from precipitating the investigations with cyclooctene as a substrate were carried out at higher temperature than those with the other cycloalkenes. At 40°C two exchange alkylidene species could be detected besides the starting alkylidene species. Because of the signal broadening these species could not be assigned clearly. This effect decreased at 25°C. At this temperature one of the two signals could be assigned to the exchange alkylidene species. Metallacyclobutane species could not be detected.

- **c/t-2-Pentene**

  Using molybdenumschrockalkylidene complexes carrying two isopropyl groups at the imidoligand a difference in the activity of the conversion of internal cis- and trans-olefins is demonstrated. Trans-olefins are converted slowlier than cis-olefins and show a long induction period especially at room temperature. The lifetime of the exchange alkylidene species produced with cis-2-pentene is shorter than using trans-2-pentene as the substrate.

- **Allyltrimethylsilane**

  Dependent on the choice of the central atom allyltrimethylsilane shows either a deceleration of the olefin metathesis (molybdenum as central atom) or a hindrance of it (tungsten as central atom) compared to terminal olefins that contain no heteroatom. The ^{1}H-NMR investigations of analogous schrockalkylidene complexes of the type $M(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (M: W or Mo) with allyltrimethylsilane as a substrate did not yield information about these differences in reactivity.

- **2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propene)-benzene**

  In the course of the transition from alkyl- to alkyloxy-side groups of divinylbenzenes the reaction rate of the acyclic dien metathesis reduces. This reduction is explained by the coordination of the oxygen atom to the central atom of the schrockalkylidene complex. This explanation could be supported by the detection of the oxygen coordination in the reaction system 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propene)benzene/$W(NAr^{iPr2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$.

- **2-Heptyl-1,4-divinylbenzene**

  The reaction behaviour of single substituted alkyldivinylbenzene in comparison to double substituted dialkylvinylbenzene was investigated using 2-Heptyl-1,4-divinylbenzene as the substrate. Investigations of Kraxner showed that dialkyldivinylbenzenes reacting with schrockalkylidene complexes build stable metallacyclobutane species being unsubstituted at the β-carbon atom. Single substituted alkyldivinylbenzenes prefer metallacyclobutane species that are substituted at the β-carbon atom being unstable compared to the unsubstituted species. The absent sterical influence could be demonstrated.

In the last chapter of this work the commercially available rutheniumalkylidene complex $RuCl_2(=CHPhenyl)(P(Cyclohexyl)_3)$ was investigated focussing on its potential for olefin metathesis. The ruthenium based catalyst showed a high selectivity between terminal and internal olefins. This reaction behaviour reflects the investigation of the ROMP equilibrium system with cyclooctene. The thermodynamic equilibrium could not be attained using the ruthenium based catalyst. Briefly, it can be said that the commercially available „Grubbs catalyst“ based on ruthenium is a good catalyst for the reaction of α-olefins and the ring closing metathesis (RCM) but not for the investigation of equilibrium systems.