

## 1 Summary

This thesis presents different possibilities to use late transition metal complexes as catalysts for the polymerisation of olefins, especially the homopolymerisation of bicyclo[2.2.1]hept-2-en (norbornene) and the copolymerisation of this strained cycloolefin to cycloolefincopolymers (COC).

Ni(II)- and Pd(II)-salts showed an activity for the homopolymerisation of norbornene of up to four magnitudes higher than for metallocenes in combination with methylaluminoxane (MAO) used as cocatalyst. Ni-catalysed polymers are soluble, whereas Pd-complexes generated insoluble products. Deeper investigation on the microstructure of this polynorbornene led to the conclusion that high isotacticity and partwise crosslinkage were the reason for the insolubility. The Ni-catalysed, atactic polynorbornene showed molar masses of more than  $10^6$  g/mol, bearing a polydispersity of 2.

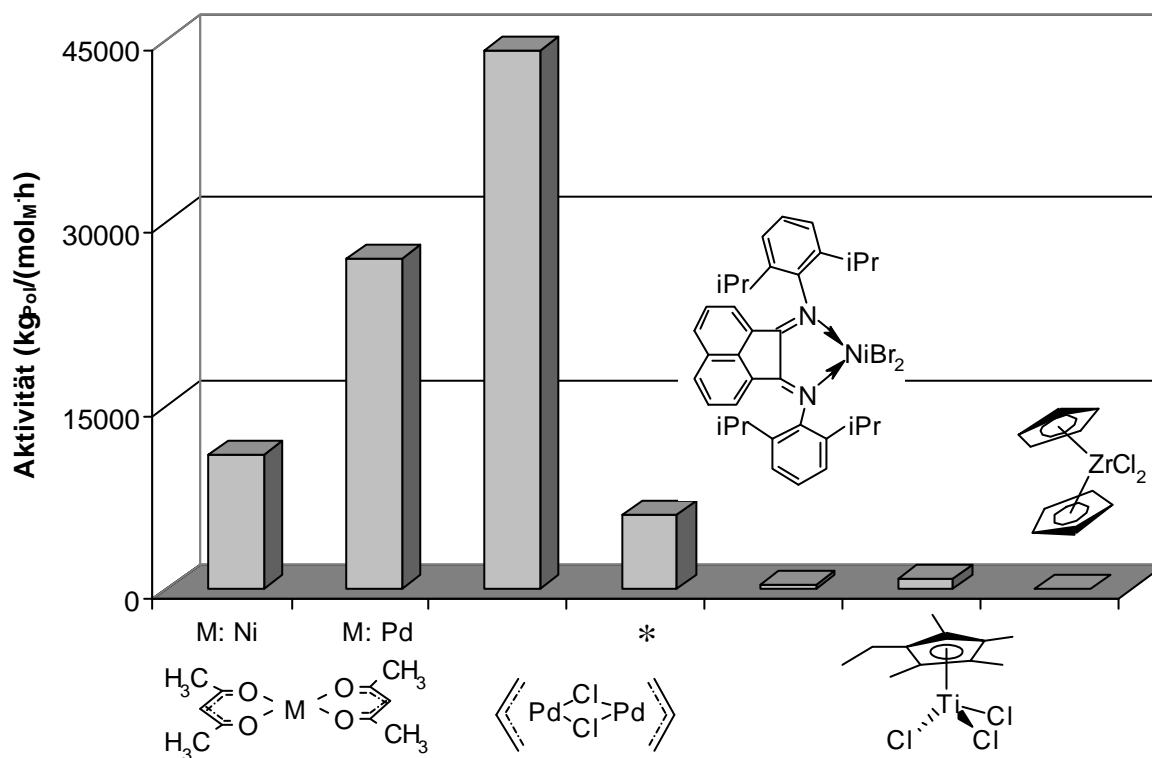


Figure 1.1: Activity of selected catalysts in the polymerisation of norbornene, activated with MAO (\* activation with  $\text{AgSbF}_6$ ).

Investigation on the mechanism of the polymerisation showed a cationic active species, due to the increase of activity in polar solvents.

Different ways to generate the cationic active species have been investigated. Highest activities have been found for the activation of the catalysts when using MAO, because it is the biggest and weakest coordinating anion. Silver salts like  $\text{AgSbF}_6$  proved to be powerful cocatalysts for the abstraction of chloride in  $(\text{Pd-allyl-Cl})_2$ . Activities of up to  $75000 \text{ kg}_{\text{Pol}}/(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})$  have been obtained. A direct coherence between preparation of the active species and the resulting activity was found. Moreover the obtained polymers were soluble, although a Palladium catalyst was used. Pd-nitriles like  $(\text{CNCH}_3)_4\text{PdCl}_2$  did not need a cocatalyst due to the labile Pd-Cl bond. Insoluble polymers were received.

By using methods of solid state analysis like  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR or WAXS, it was shown that the structure of polynorbornene depends on the catalyst system used. A classification into five types was advanced.

To improve the processing of soluble polynorbornenes, the molar mass has been regulated by using  $\alpha$ -olefins as chain transfer agents (CTA). Less than 5 mol % of CTA in the polymerisation reactor divides the molar mass by two. Using ethene as a CTA led to a decrease of the molar mass as well and generated vinylterminated oligomers, which can be used as interesting macromonomers in further copolymerisations.

In a co-operation with the Hercules AG in Middelburg / NL it was tried to apply the results from the polymerisation of norbornene to polymerize dicyclopentadiene and to use the doublebond of the monocycle to regulate the molar mass to obtain oligomers for the application of adhesives. The vinyl polymerisation of dicyclopentadiene was accompanied by cationic polymerisation, which was initiated by the cocatalyst MAO. Nevertheless there has been an increase of activity due to the use of metal salts, but this did not lead to the expected product. The use of the MAO free catalyst system  $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2/\text{AgSbF}_6$  led to the pure vinyl polymer with the desired molar mass, but the activity has still to be increased.

A copolymerisation of ethene and norbornene is only possible if chelating ligands are applied. In this thesis it was tried to sketch a systematic effect of the ligand structure on the resulting copolymer by using methods of the combinatorial chemistry. Diimine ligands, known from ethene polymerisation by Brookhart, as well as diphosphino ligands and derivated salicylaldehyde compounds have been applied.

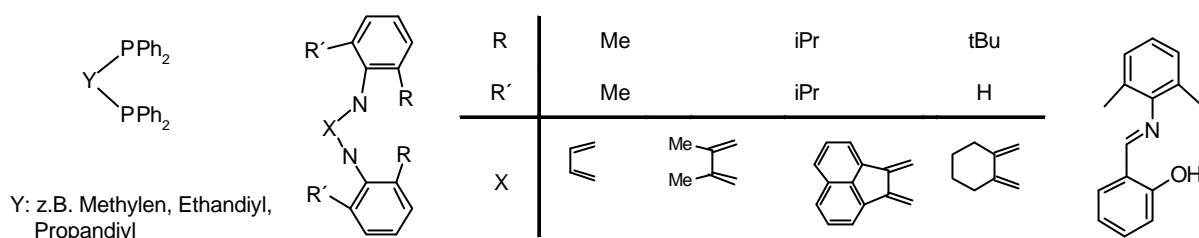


Figure 1.2: Molecular structures of selected chelating ligands used for the copolymerisation of ethen with norbornene.

A ligand screening was done for the diimines, varying the bridge between the two nitrogen atoms, as well as the substituents of the phenyl rings. The active species was obtained by reacting a diimine *in situ* with  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  and a borane before adding the two monomers to start the copolymerisation. The resulting copolymers were analysed regarding their molar mass, glass transition temperature, microstructure and their composition. A type of microstructure was found, which was yet known from the terpolymerisation of ethene, norbornene and an  $\alpha$ -olefines: alkyl branching in the methene chain. The variation of the bridge showed the highest influence on all mentioned polymer characteristics. For almost all *in situ* generated catalysts a high incorporation relative to the amount of norbornene in the reactor was found. It was possible to generate copolymers containing up to 52 mol % norbornene at 33 mol % norbornene in the reactor. The resulting high glass transition temperatures lead to interesting technical applications.

To receive more information about the active species involved during the screening, three catalysts were synthesized as defined, monomethylated species  $[\text{Diimine}]\text{PdMeCl}$ . For the copolymerisation they have been activated with  $\text{AgSbF}_6$ .

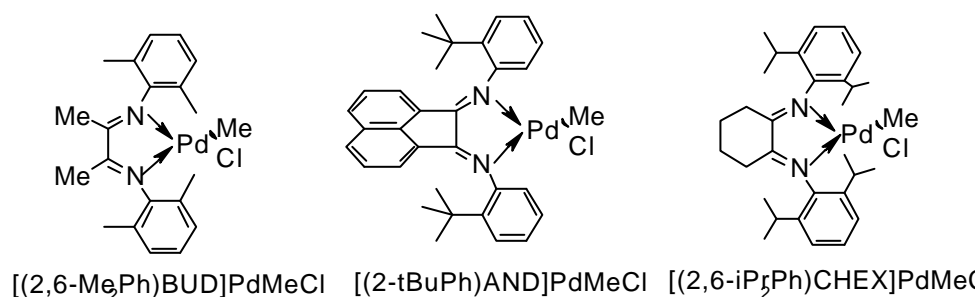


Figure 1.3: Molecular structures of three synthesized diimine-Pd-catalysts.

It was shown that all catalysts support a defected alternating copolymerisation. Nevertheless it was obvious that the results from the ligand screening only prove to be right compared to the defined species when the same reaction conditions are applied.

The investigated diphosphino ligands were reacted with Pd(acetate)<sub>2</sub> as well, but due to the stronger metal-ligand linkage an activation with MAO was possible. The resulting copolymers show an incorporation of norbornene of 50 mol % which seemed to be independent by the amount of norbornene in the reactor, accompanied by low molar masses. For a few copolymers a semicrystallinity was detected. Investigations on the copolymerisation with [diphenyldiphosphinoethane]PdCl<sub>2</sub>/MAO showed that this type of ligand supports a strictly alternating copolymerisation, regardless the amount of norbornene in the reactor. The copolymers are erythroatactic and unbranched.

Three N-O-ligands have been investigated by reacting with Ni(cod)<sub>2</sub> to generate the active species. An incorporation of norbornene up to 23 mol % was found. These ethene-norbornene-copolymers were similar to those formed with metallocenes, because they showed a low norbornene content and they were unbranched.

Polymerisation of polar monomers with MAO as cocatalyst are difficult, because it is reacting with the polar substituents. In this thesis copolymerisations of ethene with different norbornene derivatives were performed for the two methylated catalysts ([ (2,6-Me<sub>2</sub>Ph)BUD]PdMeCl/AgSbF<sub>6</sub>) and ([diphenyldiphosphinobenzyle]PdMeCl/AgSbF<sub>6</sub>). The measured glass transition temperatures show that copolymers have been formed, but exact explanation of the microstructure prove to be difficult and further investigations have to be carried out.

## 2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Komplexen der späten Übergangsmetalle als Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der vinylicen Homopolymerisation des Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen) und der Copolymerisation dieses gespannten Cycloolefins mit Ethen zu so genannten Cycloolefincopolymeren (COC).

Für die Homopolymerisation von Norbornen wird gezeigt, daß Ni(II)- und Pd(II)-Salze, in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator, eine im Vergleich zu Metallocen-Katalysatoren um bis zu vier Größenordnungen höhere Aktivität aufweisen. Die durch Nickel-Katalysatoren hergestellten Polymere sind löslich, wohingegen Pd-Komplexe unlösliche Produkte liefern. Eingehende Untersuchungen zur Mikrostruktur dieser Polynorbornene legen den Schluß nahe, daß eine hohe Isotaktizität und teilweise Vernetzung Ursache der Unlöslichkeit ist. Die durch Nickel-Katalysatoren erzeugten, ataktischen Polymere weisen extrem hohe Molmassen von weit über  $10^6$  g/mol, bei Polydispersität um 2, auf.

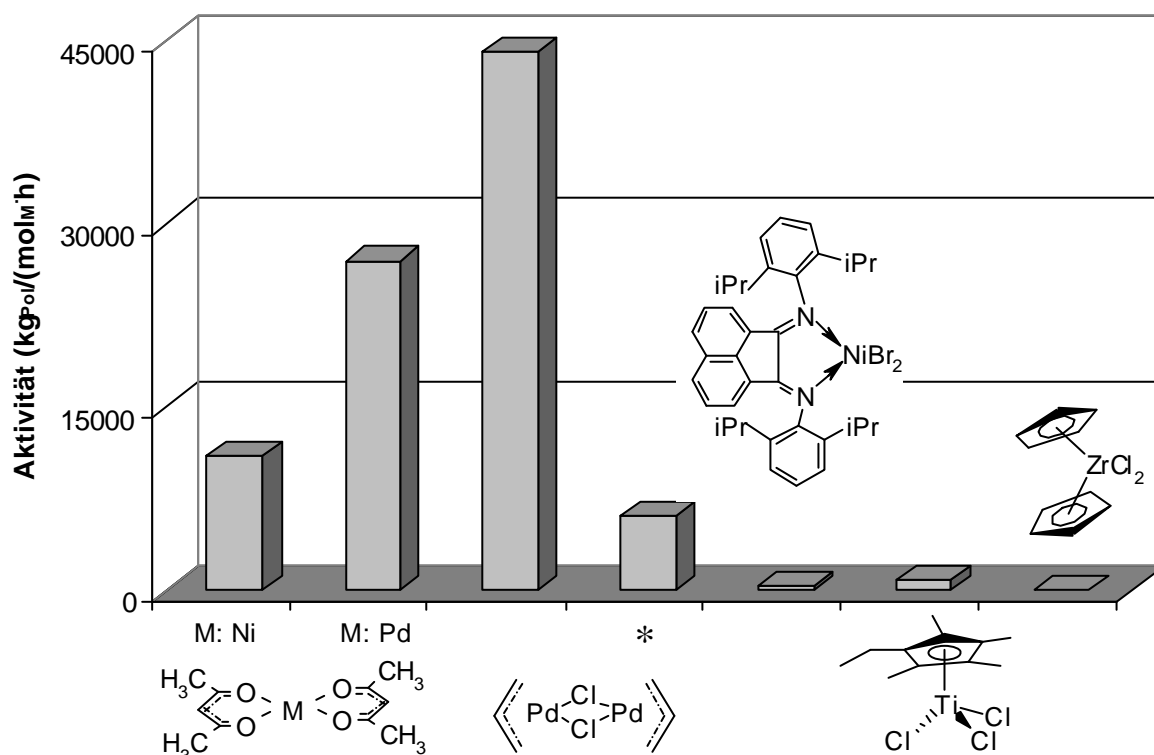


Abbildung 2.1: Aufstellung der Aktivität einiger Katalysatoren in der Polymerisation von Norbornen. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 5.1. Aktivierung mit MAO (\* Aktivierung mit  $AgSbF_6$ ).

Untersuchungen zum Mechanismus der Polymerisation zeigen, daß die aktive Spezies kationisch vorliegt, da in polaren Lösungsmitteln eine beachtliche Aktivitätssteigerung erzielt wurde.

Es wurden mehrere Wege zur Bildung der kationischen, aktiven Spezies untersucht. Zum einen das schon erwähnte MAO, das für alle Katalysatoren die höchsten Aktivitäten liefert, da es das größte und am schwächsten koordinierende Anion ist. Zum anderen erweisen sich Silbersalze wie z.B.  $\text{AgSbF}_6$  als leistungsstarke Cokatalysatoren für die Chlorabstraktion von  $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2$ . Es werden Aktivitäten von bis zu  $75000 \text{ kg}_{\text{pol}}/(\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})$  erreicht. Hierbei konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Präparation und der Aktivität der resultierenden aktiven Spezies gefunden werden. Zudem wurden trotz eines Palladiumzentralatoms lösliche Polymere erhalten. Pd-Nitrile (z.B.  $(\text{CNCH}_3)_4\text{PdCl}_2$ ) benötigen aufgrund der labilen Pd-Cl-Bindung keinen Cokatalysator zur Aktivierung und liefern unlösliche Polymere.

Mit Hilfe von Festkörperanalysenmethoden wie  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR oder Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) konnte gezeigt werden, daß die Struktur der Polynorbornene von den eingesetzten Katalysatoren abhängt. Es wurde eine Klassifizierung in fünf Typen erstellt.

Um die Verarbeitbarkeit der löslichen Polynorbornene zu verbessern, kann die Molmasse durch  $\alpha$ -Olefine als Kettenübertragungsagencien (CTA) gesteuert werden. Dabei reichen wenige ( $<5$ ) mol % eines Kettenübertragungsagens im Ansatz der Polymerisation um die Molmasse zu halbieren. Der Einsatz von Ethen als Kettenübertragungsagens bei der Katalyse mit Ni- oder Pd-Salzen führt ebenfalls zu einem Absinken der Molmasse. Diese vinylterminierten Oligomere sind interessante Makromonomere für weiterführende Copolymerisationen.

In einer Kooperation mit der Hercules AG in Middelburg / NL wurde versucht, die Ergebnisse aus der Polymerisation des Norbornens auf das Dicyclopentadien zu übertragen und die Doppelbindung des Monozyklus zur Molekulargewichtsregulierung zu nutzen um so Oligomere für die Anwendung in Klebstoffen zu erhalten. Die vinylische Polymerisation des Dicyclopentadien wird begleitet von einer durch den Cokatalysator MAO initiierten kationischen Polymerisation. Zwar ist eine Aktivitätssteigerung mit Metallsalzen zu verzeichnen, doch führt dies nicht zu den gewünschten Produkten. Der Einsatz des MAO-freien Systems  $(\text{Pd-Allyl-Cl})_2/\text{AgSbF}_6$  liefert das rein vinylische Produkt mit den gewünschten niedrigen Molmassen, doch muß hier die Aktivität noch gesteigert werden.

Eine Copolymerisation von Ethen und Norbornen ist nur möglich, wenn chelatisierende Liganden eingesetzt werden.<sup>1</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, eine systematische Struktur-Wirkungs-Beziehung dieser Liganden und der resultierenden Copolymere mit den Methoden der Kombinatorischen Chemie aufzustellen. Hierfür wurden zum einen die aus der

Ethenpolymerisation bekannten Diimin-Liganden von Brookhart, aber auch Diphosphinoliganden und derivatisierte Salicylaldimin-Verbindungen (N-O-Liganden), verwendet.

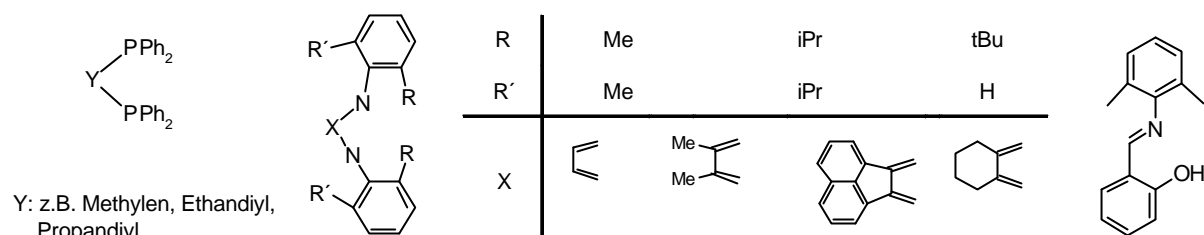


Abbildung 2.2: Darstellung einiger verwendeter Chelatliganden für die Ethen/Norbornen-Copolymerisation.

Für die Diimin-Liganden wurde ein Screening unternommen, bei dem sowohl die Brücke zwischen den Stickstoffatomen als auch die Substituenten an den Phenylringen systematisch variiert wurden. Diese Liganden wurden *in situ* mit Pd(acetat)<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>AlCl und einem Boran in Parallelversuchen zur katalytisch aktiven Spezies in der Ethen/Norbornen-Polymerisation umgesetzt. Die dargestellten Copolymere wurden hinsichtlich ihrer Molmassen und ihres Glasübergangspunktes, sowie ihrer Mikrostruktur und Zusammensetzung untersucht. Es wurde ein Mikrostrukturtyp, der bisher nur aus der Terpolymerisation von Ethen/Norbornen und einem  $\alpha$ -Olefin bekannt war, gefunden; Alkylverzweigungen in der Methylenkette. Für alle eben genannten Polymereigenschaften gilt, daß die Art der Brücke den größten Einfluß hat. Für fast alle *in situ* erzeugten Katalysatoren wurde ein im Verhältnis zu dem im Ansatz vorliegenden Monomerverhältnis hoher Einbau an Norbornen gefunden. So konnte bis zu 52 mol % Norbornen ins das Copolymer eingebaut werden, bei einer Monomierzusammensetzung im Ansatz von 33 mol %. Die hieraus resultierenden hohen Glasübergangspunkte lassen auf interessante technischen Anwendungen schließen.

Um Informationen über die aktive Spezies während des Screenings zu erhalten, wurden drei Katalysatoren als isolierte, monomethylierte Spezies [Diimin]PdMeCl synthetisiert und für die Copolymerisation mit AgSbF<sub>6</sub> aktiviert.

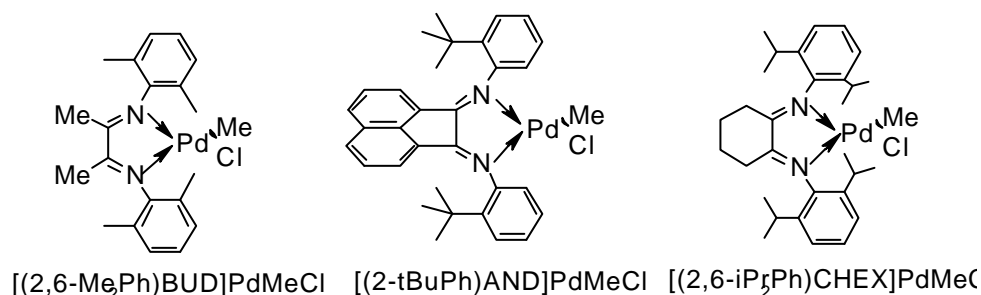


Abbildung 2.3: Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diimin-Pd-Katalysatoren.

Es zeigt sich, daß alle Katalysatoren eine tendenziell alternierende Ethen/Norbornen-Copolymerisation unterstützen. Allerdings wurde auch erkennbar, daß die Ergebnisse aus

dem Screening nur unter den dort gewählten Bedingungen standhalten und Veränderungen zu erwarten sind, wenn die Art der Aktivierung geändert wird.

Die untersuchten Diphosphinliganden wurden ebenfalls mit Pd(acetat)<sub>2</sub> umgesetzt. Die starke Metall-Ligand-Bindung erlaubt eine Aktivierung mit MAO. Die erhaltenen Ethen/Norbornen-Copolymere zeigen einen nahezu vom Liganden unabhängigen Norborneneinbau von 50 mol %, bei zum Teil sehr geringen Molmassen. Ebenso konnte für einige Copolymere eine Teilkristallinität nachgewiesen werden. Untersuchungen zur Copolymerisation mit [Diphenylphosphinoethan]PdCl<sub>2</sub>/MAO zeigen, daß dieser Ligandentyp eine streng alternierende Copolymerisation über den gesamten Copolymerisationsbereich bewirkt. Die erhaltenden Copolymere sind erythroataktisch und unverzweigt.

Drei N-O-Liganden wurden *in situ* mit Ni(cod)<sub>2</sub> zur aktiven Spezies umgesetzt. Es wurde ein Norborneneinbau von bis zu 23 mol % gefunden. Diese Copolymere ähneln stark den Ethen/Norbornen-Copolymere aus der Metallocen-Katalyse, da sie wie diese unverzweigt sind und einen geringeren Norbornengehalt aufweisen.

Die Polymerisation polarer Monomere mit dem Cokatalysator MAO erweist sich als sehr schwierig, da dieser mit den polaren Gruppen reagiert. In dieser Arbeit wurde exemplarisch für je einen methylierten Diimin-Palladium- ([ (2,6-Me<sub>2</sub>Ph)BUD]PdMeCl/AgSbF<sub>6</sub>) und einen Diphosphin-Palladium-Katalysator ([Diphenyldiphosphinobenzyl]PdMeCl/AgSbF<sub>6</sub>) eine Copolymerisation von mehreren Norbornenderivaten und Ethen durchgeführt. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen, zeigen, daß Copolymerisate entstanden sind. Die Aufklärung der Struktur erweist sich als schwierig, so daß weiterführende Untersuchungen nötig sind.