

## Motivation

The production of over 80% of all manufactured goods and more than 90% of all commodity chemicals depend on the use of catalysts.<sup>[1]</sup> Therefore, catalysts play a critical role in modern industry. Olefin metathesis catalysts, in particular, are employed in important industrial processes such as the Phillips triolefin process, the Shell higher olefin process (SHOP) or the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of strained, cyclic olefins such as dicyclopentadiene (DCPD) that is obtained on a large scale as a byproduct from naphtha crackers.<sup>[2]</sup> From a historical perspective, ill-defined catalysts were the first employed in olefin metathesis. While those catalysts on account of their low price point remain relevant in industrial applications,<sup>[1]</sup> they were also the predecessors of *Grubbs*- and *Schrock*-type catalysts. Low productivity and, hence, high required catalyst loadings of the expensive ruthenium-based *Grubbs*-type catalysts as well as sensitivity of *Schrock*-type catalysts toward moisture, air and many functional groups restrict their use.<sup>[3]</sup>

Recently, our group reported on the synthesis of neutral and cationic group 6 imido/oxo alkylidene *N*-heterocyclic carbene (NHC) complexes that tolerate protic functional groups and aldehydes.<sup>[4]</sup> Unprecedented turnover numbers (TON) of up to  $1.2 \cdot 10^6$  were found for their silica-supported representatives.<sup>[5]</sup> Some group 6 alkylidene NHC complexes even display improved stability towards moisture and air.<sup>[4a, 6]</sup> Coordination of the NHC to tungsten imido bistriflate precursor complexes, however, can lead to undesired side-reactions.<sup>[7]</sup> Consequently, the aim of this work was to develop novel, more efficient routes to neutral and cationic group 6 imido/oxo alkylidene NHC complexes, thereby broadening the scope of synthetically accessible complexes and probing their reactivity. The isocyanate route for the synthesis of tungsten alkylidene complexes and the suitability of the resulting dichloro complexes to serve as precursors for cationic species was investigated. The possibility of directly inducing the  $\alpha$ -hydrogen abstraction by coordination of an NHC to bisalkyl precursor complexes was also studied. This approach combines the synthesis of an alkylidene complex and coordination of an NHC in one single step.

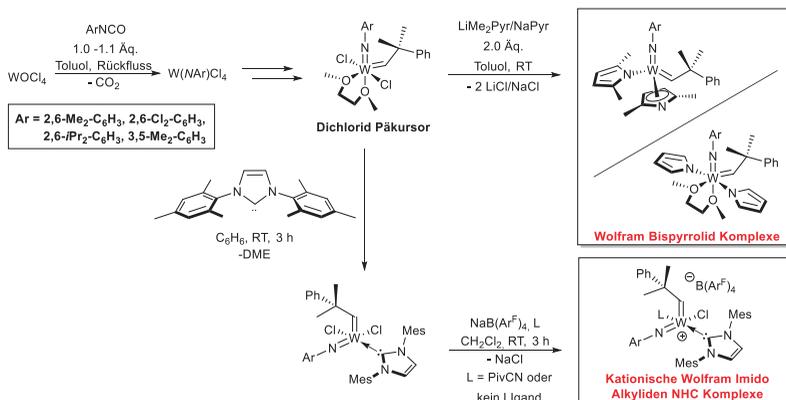
Another important question was to elaborate an economical synthesis route to tungsten(VI) bispyrrolide complexes. Tungsten(VI) monoaryloxide pyrrolide (MAP) complexes that are derived from bispyrrolide complexes display remarkable *Z*-selectivity in olefin metathesis.<sup>[8]</sup> The fields of applications include synthesis of potentially pharmaceutically active compounds,<sup>[9]</sup> macrocyclic natural products,<sup>[9]</sup> highly stereospecific ROMP<sup>[10]</sup> and ethenolysis of internal olefins, e.g. oleates.<sup>[11]</sup> Conventional routes to bispyrrolide complexes involve the

use of two equivalents of an aniline derivative, which can be prohibitively expensive. By exploiting the isocyanate route, in which only one equivalent of an isocyanate derivative is required, an atom-economical route to tungsten bispyrrolide complexes was envisaged.

As stated above, an industrially relevant topic is the ROMP of cyclic olefins. Thermally latent precursors for the synthesis of poly(DCPD) have gained attention since they allow for the use of “one-component systems” that simplify the handling and necessary equipment for processing *via* reaction injection molding (RIM).<sup>[12]</sup> The catalysts should be stable toward all components of the reaction mixture as well as toward moisture and air. Previous molybdenum alkylidene NHC complexes used for the thermally latent ROMP of DCPD showed the desired behavior but required high onset temperatures,  $T_{\text{onset}} > 140$  °C and displayed a temperature of the exotherm maximum of the polymerization,  $T_{\text{exo,max}} > 160$  °C, which is close to the cracking temperature of DCPD (170 °C).<sup>[6a]</sup> Tuning of ligand composition and substituents on the chelating alkylidene ligand allowed for precise adjustment and reduction of  $T_{\text{onset}}$ . Apart from the onset temperature in latent polymerizations, the tacticity of ROMP-derived polymers highly depends on the structure of the catalyst. Tacticity of a polymer influences melting temperature ( $T_m$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ), solubility and crystallinity. Hence, the synthesis of highly tactic precision polymers is still a great challenge in modern polymer synthesis.<sup>[13]</sup> Cationic tungsten imido/oxo alkylidene NHC complexes were employed in the polymerization of enantiomerically pure norbornene derivatives to yield *trans*-it polymers that are only rarely formed by the action of *Schrock*-type catalysts.<sup>[10e]</sup>

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung neuartiger Strategien für die Synthese von Olefinmetathesekatalysatoren und deren Verwendung in der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP). Der erste Teil der Dissertation setzt sich mit der Synthese von Wolfram Alkylden Bispyrrolid und NHC Komplexen auseinander. Ein praktikabler, atomökonomischer Syntheseweg zu Wolfram(VI) Bispyrrolid Komplexen wurde über die Isocyanatroute erreicht (Schema 1).



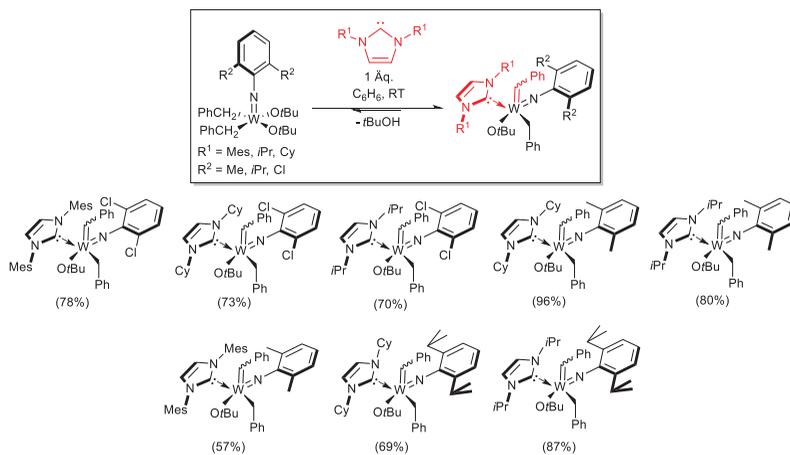
Schema 1. Isocyanatroute für die Synthese von Dichlorid Präkursor Komplexen des Typs  $\text{W}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})\text{Cl}_2(\text{DME})$ , aus denen sich Wolfram(VI) Bispyrrolid und kationische Wolfram(VI) Imido Alkylden NHC Komplexe herstellen lassen.

Der Imidoligand wurde selektiv durch Reaktion eines Äquivalents eines Isocyanatderivats mit  $\text{WOCl}_4$  in Toluol unter Rückfluss eingeführt und der Anwendungsbereich der Reaktion, der zuvor auf  $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  und  $2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  begrenzt war, wurde auf  $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  und  $2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  erweitert. In den folgenden Schritten wurden die Komplexe alkyliert und eine  $\alpha\text{-H}$ -Abstraktion mit  $\text{PCl}_5$  in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan (DME) induziert, um Wolfram Imido Dichlorid DME Präkursoren zu erhalten, die in einem einzigen Schritt in verschiedene Wolfram Imido Alkylden Bispyrrolid Komplexe überführt wurden. Dabei wird die herkömmliche Bistriflatroute zu Wolfram Bispyrrolid Komplexen mit einer verbesserten Gesamtausbeute von 42% bezogen auf  $\text{WOCl}_4$  im Vergleich zu den zuvor berichteten 39% ausgehend von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  in der Bistriflatroute, jeweils für  $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ , leicht übertroffen. Darüber hinaus ist die Syntheseroute atomökonomischer, da die Verwendung von zwei Äquivalenten eines

## Zusammenfassung

Anilinderivats in der Bistriflatroute umgangen werden kann und stattdessen ein Äquivalent eines Isocyanatderivats für die Einführung des Imidoliganden ausreicht. Des Weiteren erwiesen sich die Dichlorid Komplexe als hervorragende Vorstufen für die Koordination eines NHCs. Auch hier zeigten sich Vorteile gegenüber den üblicherweise verwendeten Bistriflat Präkursoren, da die unerwünschte Transmethylierung von DME zum NHC vermieden wurde und sich in Benzollösung die gewünschten pentakoordinierten Wolfram Imido Alkylden NHC Komplexe bildeten. Die Reaktion mit Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ( $\text{NaB}(\text{Ar}^f)_4$ ) führte zu hochaktiven, gegenüber funktionellen Gruppen toleranten, kationischen Wolfram Imido Alkylden NHC Komplexen.

Während der Arbeit an der Isocyanatrouten stellte sich die Frage, ob die  $\alpha$ -H-Abstraktion direkt durch die Koordination eines NHC an Wolfram Imido Bisalkyl Bis-*tert*-butoxid Komplexe des Typs  $\text{W}(\text{NAr})(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{O}t\text{Bu})_2$  induziert werden kann. In der Tat führte die Koordination verschiedener NHC Liganden an diese Komplexe zur Bildung von Alkyldenspezies in hoher isolierter Ausbeute von bis zu 96% (Schema 2).

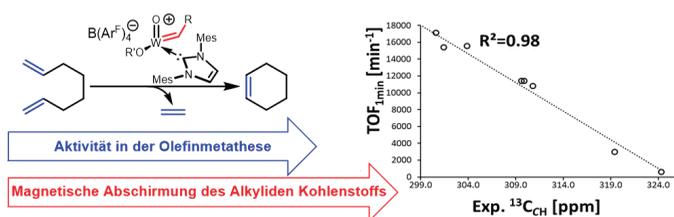


Schema 2. Verschiedene Imido- und NHC-Liganden, die in der NHC-induzierten, reversiblen  $\alpha$ -H-Abstraktion eingesetzt wurden.

Die Freisetzung von *t*-BuOH im Zuge der  $\alpha$ -H-Abstraktion ist ungewöhnlich, da normalerweise der basischere Alkylidengruppe das Proton aufnimmt. Zusätzlich wurde ein Gleichgewicht zwischen den gebildeten Alkyldenkomplexen mit *t*-BuOH und den Bisalkylkomplexen durch  $^1\text{H-NMR}$  Experimente nachgewiesen. Die Zugabe von *t*-BuOH zu einem isolierten Alkyldenkomplex führte zu dem erwähnten Gleichgewicht, wodurch die

Reversibilität der Reaktion nachgewiesen wurde. Es folgte eine mechanistische Studie unter Verwendung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE), um den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Dazu wurde ein Bisalkylkomplex synthetisiert, der Deuterium in der  $\alpha$ -Position besitzt. Die Kinetik für die Bildung des Alkyldenkomplexes wurde für den mit Deuterium markierten Komplex und sein nicht markiertes Gegenstück verglichen, was einen starken primären KIE von 4,2 ergab und zu dem Schluss führte, dass ein konzertierter Mechanismus vorliegt (d. h. es findet keine Vorkoordination des NHCs statt).

Des Weiteren wurde die Synthese einer Reihe von Wolfram Oxo Alkylden NHC Komplexen und ihre strukturelle Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie angestrebt. Die Synthese von kationischen Wolfram Oxo Alkylden NHC Komplexen, die zuvor auf sterisch anspruchsvolle NHC Liganden eingeschränkt war, konnte um den Einsatz von 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (*i*Pr) und 1,3-Dimethyl-4,5-dichlorimidazol-2-yliden (IMeCl<sub>2</sub>) erweitert werden. Zwölf verschiedene kationische Wolfram Oxo Alkylden NHC Komplexe wurden umfassenden katalytischen Tests in der Homo-Metathese (HM) von nicht-funktionalisierten Olefinen und der Ringschlussmetathese (RCM) von 1,7-Octadien unterzogen. Durch den ausschließlichen Einsatz von Oxoliganden konnten etwaige sterische oder elektronische Einflüsse, die aus der Nutzung unterschiedlicher Imidoliganden resultieren, ausgeschlossen werden. Bei der RCM von 1,7-Octadien wurde eine gute lineare Korrelation ( $R^2 = 0,98$ ) zwischen der experimentell bestimmten Wechselzahl nach 1 min ( $TOF_{1min}$ ) und der chemischen Verschiebung der <sup>13</sup>C<sub>CH</sub>-NMR-Signale gefunden (Schema 3).

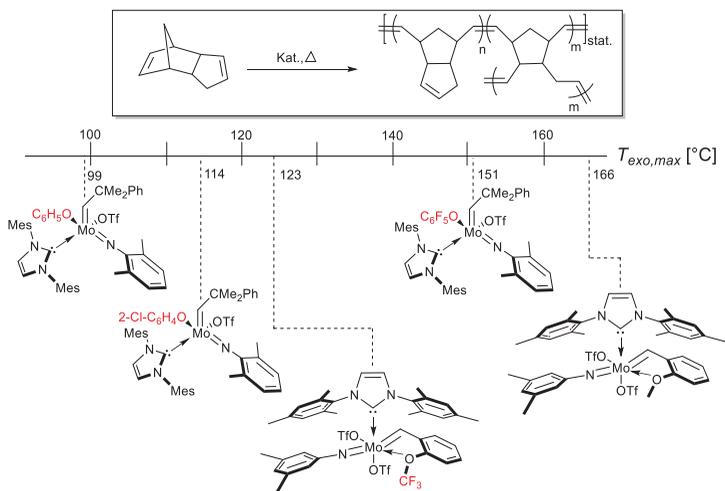


Schema 3. Korrelation der Aktivität in der Olefinmetathese und der magnetischen Abschirmung des Alkyldenkohlenstoffs von kationischen Wolfram Oxo Alkylden NHC Komplexen in der RCM von 1,7-Octadien.

Die Korrelation der Verschiebung des Alkyldenkohlenstoffs im <sup>13</sup>C-NMR und des  $TOF_{1min}$  in der HM von 1-Octen bzw. 1-Dodecen führte zu ähnlich signifikanten linearen Korrelationen ( $R^2 = 0,93$  und  $0,97$ ). Daraus lassen sich präzise Vorhersagen für die  $TOF_{1min}$

in der RCM und der HM aus der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{C}_{\text{CH}}$ -NMR Signale treffen. Die Ergebnisse wurden durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) gestützt.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Anwendung von neutralen und kationischen Gruppe 6 Imido/Oxo Alkylden NHC Komplexen in der ROMP von cyclischen Olefinen. Verschiedene pentakoordinierte und chelatbildende, hexakoordinierte Molybdän Imido Alkylden NHC Komplexe wurden synthetisiert und als thermisch latente Initiatoren für die ROMP von DCPD getestet und die Polymerisation durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) überwacht (Schema 4).

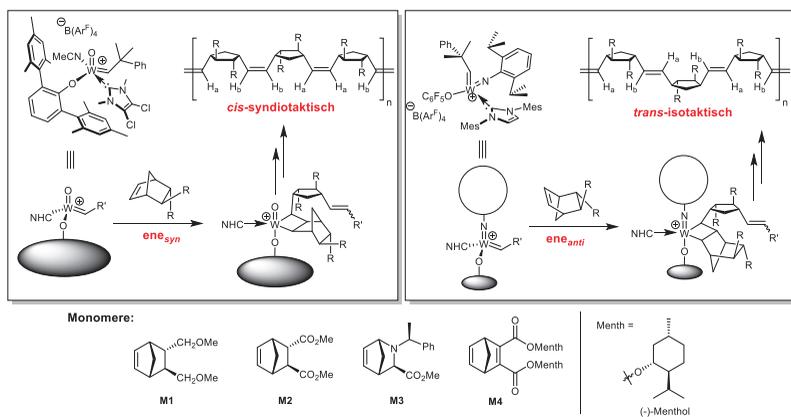


Schema 4. Beispiele für pentakoordinierte und chelatbildende hexakoordinierte Molybdän Imido Alkylden NHC Komplexe, die in der ROMP von DCPD verwendet wurden, und Temperatur des exothermen Maximums der Polymerisation,  $T_{\text{exo,max}}$ , ermittelt durch DSC.

Die Strategie umfasste die Synthese von *O*-chelatisierenden Komplexen, die sich für mindestens 12 Stunden als luftstabil und latent erwiesen. Durch den Einbau einer Trifluormethylgruppe am chelatbildenden Heteroatom konnte  $T_{\text{exo,max}}$  erheblich von 166 auf 123 °C gesenkt werden. Die Trifluormethylgruppe destabilisiert durch ihre elektronenziehende Wirkung die Chelatbildung und verringerte daher sowohl  $T_{\text{onset}}$  als auch  $T_{\text{exo,max}}$ , während die Luftstabilität erhalten blieb. Beim zweiten Katalysatordesign wurden keine chelatbildenden Liganden benötigt, sondern pentakoordinierte Molybdän Imido Alkylden NHC Komplexe wurden bei erhöhten Temperaturen durch Triflat-Dissoziation aktiviert. In diesem Fall spielt der Alkoxidligenand eine entscheidende Rolle; die Verwendung von Phenoxid im Vergleich zu Pentafluorphenoxid führt zu einem elektronenreicheren

Metallzentrum, fördert die Triflat-Dissoziation und die Bildung einer kationischen Spezies, was durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie bei variabler Temperatur nachgewiesen wurde. Für den entsprechenden Komplex wurden ein  $T_{\text{exo,max}}$  von  $99\text{ }^\circ\text{C}$  und ein  $T_{\text{onset}}$  von  $52\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen, was als sehr nahe am niedrigstmöglichen  $T_{\text{onset}}$  für Komplexe dieses Typs angesehen werden kann, da sich die Viskosität des Katalysator/DCPD-Gemischs bei Raumtemperatur bereits nach 3 Stunden erhöhte und damit eine Latenz des Systems bei diesen tiefen Temperaturen kaum noch gewährleistet war.

Schließlich wurde die Selektivität kationischer Wolfram Imido/Oxo Alkylden NHC Komplexe für die Bildung stereoregulärer Polymere durch ROMP getestet. Die Polymerisation von vier enantiomerenreinen Norborn-2-en-, 5-Azanorborn-2-en- und Norbornadienderivaten wurde unter Verwendung von 28 verschiedenen kationischen Wolfram Imido/Oxo Alkylden NHC Komplexen untersucht. Ein Überblick über die Monomere und mechanistische Details sind in Schema 5 dargestellt.



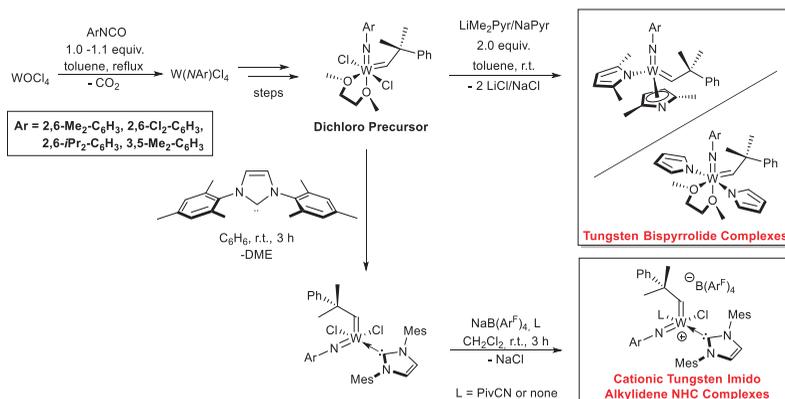
Schema 5. *Cis*-syndiotaktische (*cis*-st) und *trans*-isotaktische (*trans*-it) Polymere hergestellt mittels ROMP von Norbornenderivaten durch den Einsatz kationischer Wolfram Imido/Oxo Alkylden NHC Komplexe in Abhängigkeit der sterischen Eigenschaften der Liganden und Übersicht über die in der Studie verwendeten Monomere.

Kationische Wolfram Imido Alkylden NHC Komplexe ermöglichten die Synthese von bis zu 95% *trans*-it Polymeren, was einer höheren *trans*-Isospezifität war als bei einem kationischen Molybdän Imido Alkylden NHC Referenzinitiator entsprach und ebenfalls nicht mit neutralen *Schrock*-Typ Katalysatoren erreicht werden konnte. Eine starke Korrelation zwischen dem sterischen Bedarf der Liganden und der Selektivität wurde festgestellt: sterisch anspruchsvolle Imidoliganden, vorzugsweise der 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> Imidoligand in Kombination mit einem kleinen Alkoxid- oder Pyrrolidliganden, führten zu

hohen *trans*-it Selektivitäten. Daraus kann abgeleitet werden, dass eine *ene<sub>anti</sub>*-Addition des Norbornenderivats an den Metallkomplex stattfindet. Nach der [2+2]-Cycloaddition "klappt" das Metallacyclobutan durch eine Turnstile-Umlagerung (die eher aus einer Reihe von Berry-Pseudorotationen besteht) um, was dann zur Bildung von *trans*-it Polymeren führt. Durch den Austausch des sterisch anspruchsvollen 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> Imidoliganden gegen einen kleinen Oxoliganden und durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Alkoxids konnte die Selektivität beeinflusst werden und es wurden – erstmals unter Verwendung von nicht-chelatierenden kationischen Gruppe 6 Alkylden NHC Initiatoren - ausgezeichnete *cis*-Syndiospezifitäten von bis zu 98% erzielt. In diesem Fall führt eine *ene<sub>syn</sub>*-Addition des Norbornenderivats zu einem Metallacyclobutanintermediat, bei dem alle Substituenten vom sterisch anspruchsvollen Alkoxid wegweisen und schließlich die Bildung *cis*-st Polymere zur Folge hat.

## Abstract

This work addresses the development of novel strategies for the synthesis of olefin metathesis catalysts and their use for stereospecific and thermally latent ROMP. The first part of the dissertation focuses on the synthesis of tungsten alkylidene bispyrrolide and NHC complexes. A viable, atom-economic route to tungsten(VI) bispyrrolide complexes was established utilizing the isocyanate route (Scheme 1).

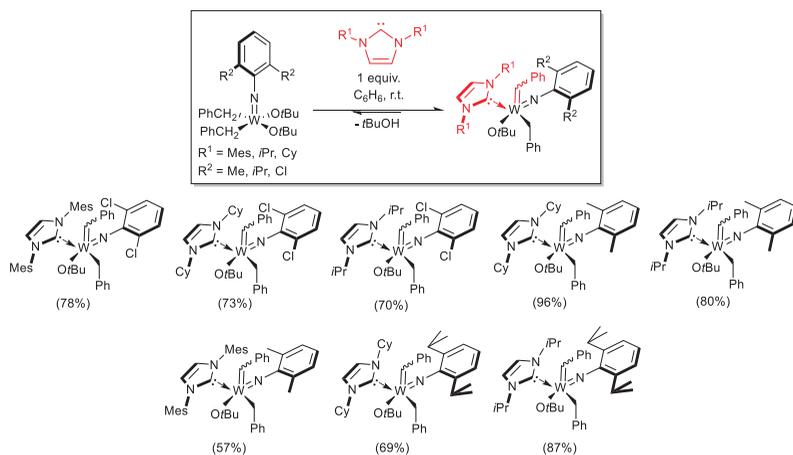


Scheme 1. Isocyanate route for the synthesis of dichloro precursor complexes of the type  $W(NAr)(CHCMe_2Ph)Cl_2(DME)$  from which tungsten(VI) bispyrrolide and cationic tungsten(VI) imido alkylidene NHC complexes are accessible.

By refluxing one equivalent of an isocyanate derivative with  $WOCl_4$  in toluene, the imido ligand was introduced selectively and the scope of the reaction that was previously limited to  $Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3$  and  $2,6-Pr_2-C_6H_3$  was extended to  $Ar = 3,5-Me_2-C_6H_3$  and  $2,6-Cl_2-C_6H_3$ . In the following steps, the compounds were alkylated and  $\alpha$ -hydrogen abstraction was induced using  $PCl_5$  in the presence of 1,2-dimethoxyethane (DME) to yield versatile tungsten imido dichloro DME precursors that were transformed to various tungsten imido alkylidene bispyrrolide complexes in one single step. Thereby, the conventional bistriflate route to tungsten bispyrrolide complexes is rivaled with an improved overall yield of 42% starting from  $WOCl_4$  (compared to previously reported 39% from  $WOCl_2$  in the bistriflate route, both for  $Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3$ ). In addition, the route can be considered more atom-economic since the use of two equivalents of an aniline derivative in the bistriflate route was circumvented and, instead, one equivalent of an isocyanate derivative was sufficient for the introduction of the imido ligand. On the other hand, the dichloro complexes proved to serve

as excellent precursors for the coordination of an NHC. Again, advantages over the commonly used bistriflate precursors were apparent since undesired transmethylation from DME to the NHC was avoided and five-coordinate tungsten imido alkylidene NHC complexes formed cleanly in benzene solution. Treatment with sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ( $\text{NaB}(\text{Ar}^t)_4$ ) yielded highly active, functional group tolerant cationic tungsten imido alkylidene NHC complexes.

While investigating the isocyanate route, the question arose whether  $\alpha$ -hydrogen abstraction could be induced directly through coordination of an NHC to tungsten bisalkyl complexes of the type  $\text{W}(\text{NAr})(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{O}t\text{Bu})_2$ . Indeed, the coordination of different NHCs led to the formation of an alkylidene species in a high isolated yield of up to 96% (Scheme 2).



Scheme 2. Scope of the NHC-induced, reversible  $\alpha$ -hydrogen abstraction.

The release of  $t\text{BuOH}$  in the course of the  $\alpha$ -hydrogen abstraction is highly uncommon since usually the more basic alkyl ligand is prone to take up the proton. In addition, the presence of an equilibrium between the formed alkylidene complexes with  $t\text{BuOH}$  and the bisalkyl complexes was indicated by  $^1\text{H}$  NMR experiments. Reversibility of the reaction was then proved by the addition of  $t\text{BuOH}$  to an isolated alkylidene complex, which resulted again in the aforementioned equilibrium. This was followed by a mechanistic study utilizing the kinetic isotope effect (KIE) to elucidate the reaction mechanism. Therefore, a bisalkyl complex was synthesized that bears deuterium in the  $\alpha$ -position. Kinetics for the formation of the alkylidene complex were compared for the deuterium-labeled complex and its non-labeled counterpart, which revealed a strong primary KIE of 4.2 and led to the