

Dissertation ETH Nr. 12768

Synthese und Charakterisierung chiraler, immobilisierter Katalysatoren

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Ivo Steiner, Dipl. Chem. ETH
geboren am 19. Oktober 1969
von Sursee LU

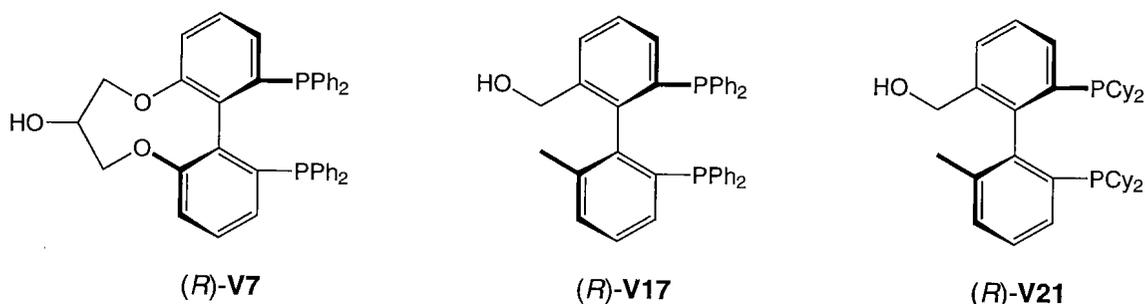
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Togni, Referent
Prof. Dr. R. Nesper, Korreferent
Dr. B. Pugin, Korreferent
Dr. H. Rügger, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Funktionalisierte und immobilisierte Katalysatoren stehen im Zentrum der vorliegenden Arbeit. Diese lässt sich thematisch in drei Teile gliedern; jedem davon ist ein eigenes Kapitel gewidmet.

Ein **erster Teil** (Kap. 2) befasst sich mit der Funktionalisierung der Verbindungen MeO-BIPHEP und BIPHEMP zu den Liganden **V7** und **V17**. Die Biarylvorstufe des Liganden **V17** erlaubt zudem auf einfache Weise die Herstellung einer ganzen Palette solcher funktionalisierter Liganden durch Einführung verschiedener Phosphine. Als Beispiel wurde der Ligand **V21** synthetisiert. Durch Vergleich der Röntgenstrukturen der Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{V7})][\text{BF}_4]$ und $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{V17})][\text{BF}_4]$ mit den entsprechenden Referenzkomplexen $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{MeO-BIPHEP})][\text{BF}_4]$ und $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BIPHEMP})][\text{BF}_4]$ konnte gezeigt werden, dass diese sehr ähnlich sind. Die funktionalisierten Liganden konnten über einen aus $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ stammenden Linker auf Silikagel und über eine auf Toluylen-2,4-diisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat basierende Verbindungseinheit auf Polymeren immobilisiert werden.



Im **zweiten Teil** (Kap. 3) wird berichtet, wie diese funktionalisierten und immobilisierten Liganden in der asymmetrischen, rhodiumkatalysierten Hydrierung von α -Amidozimtsäure-methylester (MAC) getestet werden. Katalysatoren mit den funktionalisierten Liganden **V7** und **V17** erreichten einen Enantiomerenüberschuss von ca. 40 %, und sind damit den Referenzsubstanzen MeO-BIPHEP und BIPHEMP leicht überlegen. Das beste Resultat wurde mit dem Liganden **V21** erhalten (94 % ee). Die Aktivität der immobilisierten Katalysatoren, ausgenommen jene der polystyrolfixierten Komplexe, war in den Hydrierungen vergleichbar mit derjenigen der entsprechenden homogenen Referenzsubstanzen. Der erhaltene Enantiomerenüberschuss der fixierten Katalysatoren war jedoch leicht höher als jener der entsprechenden funktionalisierten

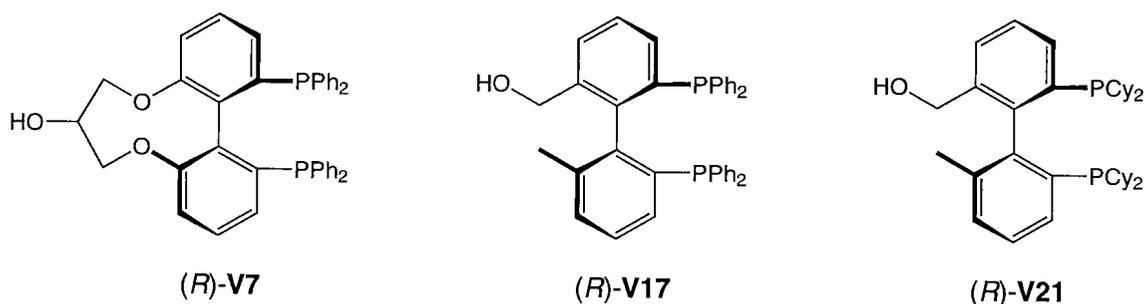
Verbindungen und derjenige der Referenzkomplexe. Ein Wiedereinsatz der immobilisierten Katalysatoren war möglich, jedoch wurde bei den silikagelfixierten Komplexen eine leichte und bei den polymerfixierten eine beträchtliche Desaktivierung festgestellt.

Der **dritte Teil** (Kap. 4) beschäftigt sich mit der NMR-spektroskopischen Untersuchung der auf Silikagel und auf Polymer immobilisierten PPM- und MeO-BIPHEP-Rhodiumkomplexe. Es zeigte sich, dass die Suspension-NMR-Spektroskopie im Vergleich zur herkömmlichen Festkörper-NMR-Spektroskopie einige Vorteile besitzt: i) Die Rotationsseitenbanden verschwinden fast gänzlich, ii) die Linienbreite ist kleiner und iii) die Katalysatoren werden unter realistischen Bedingungen getestet. Die auf Polymer fixierten, löslichen Komplexe konnten gut mit herkömmlicher NMR-Spektroskopie in der Lösungsphase untersucht werden. Für silikagel- und polymerfixierte Katalysatoren wurde gezeigt, dass diese ähnliche Strukturen besitzen wie ihre freien Analoga. Die auf Silikagel immobilisierten Katalysatoren verhielten sich im wesentlichen wie in Lösung. Ein möglicher Grund für die geringere Aktivität der polymerfixierten im Vergleich zu den freien und den auf Silikagel fixierten Komplexen war, dass diese mit dem Polymer zu reagieren vermochten. Es wurden Arenkomplexe gebildet, was mit einigen Modellkomplexen gut illustriert werden konnte. Im Fall von PPM konnte die Bildung dieser Arenkomplexe durch Zugabe von wenig Methansulfonsäure verhindert werden, wobei Rh(III)-Hydridkomplexe entstanden. Diese Rh(III)-Komplexe reagierten nicht mehr mit dem Polymer und besaßen weiterhin gute katalytische Eigenschaften. Die MeO-BIPHEP-Komplexe reagierten ebenfalls mit Methansulfonsäure. Hier wurde aber ein Gemisch von vielen, verschiedenen Rh(III)-Hydridkomplexen gebildet, und es wurde kein "Säureeffekt" beobachtet wie für PPM.

Abstract

The present thesis focuses on functionalized and immobilized catalysts. It is organized in three major parts, each of which is presented in a separate chapter.

A **first part** (chapter 2) deals with the functionalization of MeO-BIPHEP and BIPHEMP to the ligands **V7** and **V17**, respectively. Furthermore, the synthesis of the ligand system **V7** gives access to a broad range of modified ligands by variation of the substituents at the phosphorus atom. As an example, the ligand **V21** was prepared. X-ray crystallographic analyses showed very similar structural features for $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{V7})][\text{BF}_4]$ and $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mathbf{V17})][\text{BF}_4]$ and their corresponding reference complexes $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{MeO-BIPHEP})][\text{BF}_4]$ and $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BIPHEMP})][\text{BF}_4]$. It was possible to immobilize the modified ligands to silica, using a 3-isocyanatopropyltriethoxysilane as a linker and with toluylene-2,4-diisocyanate or hexamethylenediisocyanate linkers to polymer, respectively.



The **second part** (chapter 3) describes how the modified and immobilized ligands were used in the asymmetric Rh-catalyzed hydrogenation of methylacetamidocinnamate (MAC). The catalysts with the functionalized ligands **V7** and **V17** gave enantioselectivities of about 40 % and thus being slightly superior, as compared to the reference ligands MeO-BIPHEP and BIPHEMP. The best result was obtained with ligand **V21** (94 % ee). The activity of the immobilized catalysts, except for complexes attached to polystyrene, was comparable with that of the free analogues. The enantioselectivities obtained with the heterogeneous catalysts were higher than those achieved with the functionalized and the reference complexes. Reuse of the immobilized catalysts was possible. However, catalysts anchored to silica gel showed a small, and catalysts attached to polymer a considerable deactivation.

In a **third part** (chapter 4), PPM- and MeO-BIPHEP-Rh-complexes immobilized on silica gel were characterized by NMR spectroscopy. It was observed, that the measurements of suspended catalysts offered some advantages, as compared to

conventional solid-state NMR measurement: i) rotational side bands vanish more or less ii) line widths are smaller and iii) the catalysts are probed under more realistic conditions. The complexes attached to soluble polymers were characterized by conventional NMR spectroscopy in solution. It could be shown that the three-dimensional structures of immobilized catalysts and of their homogeneous counterparts were comparable. The complexes anchored to silica gel behaved more or less as in solution. A possible explanation for the lower activity of polymer-supported catalysts, as compared to complexes attached to silica gel or free catalysts, could be the fact that the former can react with the polymer backbone creating arene complexes. This was demonstrated with several model complexes. The formation of arene complexes could be suppressed by adding methane sulfonic acid, whereby rhodium(III)-hydride complexes resulted. These rhodium(III)-complexes did no longer undergo any reaction with the polymer backbone and they still showed good catalytic properties. MeO-BIPHEP complexes reacted also with methane sulfonic acid to give a mixture of many different rhodium(III)-hydride complexes. Here, no "acid effect" could be observed as in the case of PPM.