



Doctoral Thesis

Variations in C_3 symmetry coordination chemistry and catalytic properties of fac-.Rh(TRIPOD)..-complexes

Author(s):

Ward, Thomas R.

Publication Date:

1991

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000612000> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

18. Nov. 1991

Diss. ETH Nr. 9513

VARIATIONS IN C_3 SYMMETRY

Coordination Chemistry and Catalytic Properties
of
fac-{Rh(TRIPOD)}-Complexes

A Dissertation Submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZUERICH

For the Degree of Doctor of Natural Sciences

presented by
Thomas R. Ward
Dipl. Chem.
University of Fribourg (i. Ue.)
born on January 8th 1964
from Fribourg (i. Ue.)

Accepted on the Recommendation of
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Referee
Prof. Dr. D. Seebach, Co-referee

Zürich 1991

L. M. Venanzi

Summary

A new concept in metal catalyzed enantioselective reactions is presented in this thesis. The C_2 model, which is based on square planar and tetrahedral geometries, was extended to octahedral geometries, by synthesizing a facially coordinating tripodal C_3 symmetric ligand, TRIPOD. Attempts to achieve enantioselective acetalization reactions catalyzed by cationic $\{Rh(III)(TRIPOD)\}$ -complexes are reported.

The synthesis and coordination chemistry of $MeC(CH_2PMePh)_3$ **2**, PPP^* , are described. However, it was not possible to obtain either the ligand or any of its complexes in enantiomerically pure form.

A novel route was developed to prepare TRIPOD ligands in enantiopure form. With this methodology, (RRR) - $MeSi(CH_2P(t-Bu)Ph)_3$ **24**, SILIPHOS, was synthesized and its coordination properties were tested.

Although no enantioselective acetalization reactions with $\{Rh(III)(SILIPHOS)\}$ -complexes could be achieved, the catalytic activity of cationic $\{Rh(III)(TRIPOD)\}$ -complexes ($TRIPOD = MeC(CH_2PPh_2)_3$ **32**, **24** and **2**) was tested in acetalization reactions. In many cases, the superiority of these systems over Brønsted acids was demonstrated. Depending on reaction conditions, two mechanisms are proposed for the $\{Rh(III)(TRIPOD)\}$ -catalyzed acetalization reaction.

Résumé

Le présent travail rapporte le développement d'un nouveau concept en catalyse homogène énantiosélective. Le modèle C_2 , conçu pour des géométries quadratiques planaires ou tétraédrales, a été élargi aux géométries octaédriques. Ceci a été accompli en synthétisant un ligand tridenté de symétrie C_3 , TRIPOD. Les tentatives de parvenir à une réaction d'acétalisation énantiosélective catalysée par des complexes optiquement actifs du type $\{Rh(III)(TRIPOD)\}$ sont présentées.

La synthèse et les propriétés de coordination du ligand $MeC(CH_2PMePh)_3$ **2**, PPP*, sont décrites. Néanmoins, il ne fut pas possible d'obtenir soit le ligand, soit des composés de coordination de ce même ligand PPP* **2**, sous forme optiquement pure.

Par conséquent, une nouvelle synthèse a été développée, en vue d'obtenir un ligand du type TRIPOD par une route stéréoconvergente. Ainsi, le ligand (*RRR*)- $MeSi(CH_2P*t*-BuPh)_3$ **24**, SILIPHOS, fut préparé et ses propriétés de coordination étudiées.

Bien qu'aucune réaction d'acétalisation énantiosélective ne put être atteinte avec des complexes du type $\{Rh(III)[(RRR)-SILIPHOS]\}$, l'activité catalytique de complexes $\{Rh(III)(TRIPOD)\}$ (TRIPOD = $MeC(CH_2PPh_2)_3$ **32**, **24** and **2**), a été testée rigoureusement. Dans bon nombre de cas, ces catalyseurs se sont montrés supérieurs aux acides de Brønsted. Suivant les conditions réactionnelles, deux mécanismes sont avancés pour ces acétalisations catalysées par les complexes cationiques $\{Rh(III)(TRIPOD)\}$.