



Doctoral Thesis

Platin(0)-Alkene mit bidentaten Phosphinen und Platin(II)-Disolvenskomplexe als homogene Katalysatoren

Author(s):

Ciorciaro, Rocco

Publication Date:

1991

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000617820> →

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](#).

**Platin(0)-Alkene mit bidentaten Phosphinen und
Platin(II)-Disolvenskomplexe als homogene
Katalysatoren**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

vorgelegt von

ROCCO CIORCIARO

Dipl. Chem. ETH

geboren am 14. November 1962

von Braggio GR

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. L. M. Venanzi, Referent
Prof. Dr. G. Consiglio, Korreferent

Zürich 1991

L. M. Venanzi

Zusammenfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Chemie des Platins in den Oxidationsstufen (0) und (II). Sie ist in drei Teile gegliedert: Im ersten Teil werden Komplexe des Platins mit dem Phosphin 1,2-bis[(Diphenylphosphino)methyl]benzol, im folgenden kurz (PP) genannt, und verschiedenen Alkenen untersucht. Diese dienen als Ausgangskomplexe zur Synthese von Platin(II)-Alkyl Verbindungen, welche synthetisiert und charakterisiert wurden. Aus diesen wiederum, können Acylkomplexe gewonnen werden. Die genannten drei Klassen von Platin-Komplexen werden in der Hydroformylierung von Alkenen als Zwischenstufen postuliert. Die kinetische Stabilität dieser quadratisch planaren Komplexe erlaubt es, solche Zwischenprodukte zu isolieren und zu charakterisieren. Ihre bedeutsame Rolle in der Koordinationschemie ist damit begründet.

Die Hydroformylierung von Styrol mit Platin-Komplexen wurde bisher immer mit dem System Pt(II)/SnCl₂ durchgeführt. Im zweiten Teil dieser Dissertation werden die katalytischen Anwendungen von Platin-Komplexen besprochen. Dazu gehört die Hydroformylierung von Styrol ohne Verwendung von SnCl₂. [Pt(C₂H₄)(PP)]/CH₃SO₃H ist ein neues katalytisches System für die Hydroformylierung von Styrol. Ihre Durchführung lieferte Resultate, die mit den bereits bekannten Systemen [PtCl₂(LL)]/SnCl₂ (LL = chelierendes Phosphin) vergleichbar sind.

Eine weitere Reaktion, die von Platin(II) katalysiert wird, ist die Öffnung von Epoxiden durch Disolvenskomplexe mit chelierenden Phosphinen oder Stickstoffliganden. Diese wird im dritten Teil dieser Arbeit besprochen. Solvensmoleküle sind Wasser oder Acetonitril. Es werden an Modellverbindungen die katalytischen Eigenschaften von Platin(II)-Komplexen besprochen. Die Reaktion von Epichlorhydrin mit n-Butanol wurde – im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Ciba-Geigy Fribourg – besonders untersucht.

Summary

This thesis describes a study of the coordination chemistry of platinum in the oxidation state (0) and (II). It is subdivided in three sections:

the first section describes the complexes of platinum with various alkenes and 1,2-bis[(diphenylphosphino)methyl]benzene, (PP), as well as two chiral chelating diphosphines. The complexes, of the type $[\text{Pt}(\text{alkene})(\text{PP})]$, were described and characterized. These complexes were used as starting compounds for the synthesis of platinum(II)-alkyl derivatives which also were characterized. From the latter one can also obtain the corresponding acyl-complexes. All three classes of compounds mentioned above are thought to be important intermediates in the hydroformylation reaction.

The second part of this thesis describes the catalytic applications of platinum(II)-compounds. One of these applications is the hydroformylation of styrene. Up to now, the classic method for the hydroformylation of styrene using platinum-catalysts was the system $\text{Pt}(\text{II})/\text{SnCl}_2$. In this thesis a new catalytic system, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PP})]/\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, was found to be active without the use of SnCl_2 . The new catalyst gave results comparable with those of the system $[\text{PtCl}_2(\text{LL})]/\text{SnCl}_2$ (LL = chelate phosphine).

Another reaction catalyzed by platinum(II)-complexes, the ring-opening of epoxides, is discussed in the third part of the thesis. The synthesis of cationic bis(solvent) complexes of platinum(II) with bidentate phosphines and chelate nitrogen-ligands is described. The solvent molecules are water or acetonitrile.

A few model-reactions of epoxides were used to investigate the catalytic properties of the platinum(II)-bis(solvento)-complexes. The reaction of epichlorohydrin with n-butanol was investigated in detail in co-operation with Ciba-Geigy, Marly (FR).

Summarium

Hoc opusculum tractat chemiam platini in statibus oxidationis (0) et (II). In partes tres divisum est, quarum in prima examinantur coniunctiones platini cum phosphino 1,2-bis[(diphenylphosphino)methyl]benzenum, sive breviter (PP), atque cum diversis alcenis. Illae sunt fundamenta ad coniunctiones platini(II) cum alcyliis synthetizandas et describendas, ex quibus coniunctiones cum acylo confici possunt.

Tria genera coniunctionum platini supradicta gradus interpositos in hydroformylatione alcenorum esse ponuntur. Per illarum coniunctionum planarum quadratarumque stabilitatem cineticam tales gradus interpositi insulari et describi possunt, unde illarum significatio illustris in chimia coordinatorum confirmatur.

Hydroformylatio styreni per coniunctiones platini adhuc semper systemate Pt(II)/SnCl₂ peficiebatur. Secunda pars huius dissertationis tractat coniunctionum platini usus catalyticos, quorum unus est hydroformylatio styreni sine SnCl₂ adhibendo. [Pt(C₂H₄)(PP)]/CH₃SO₃H novum systema catalyticum ad hydroformylationem est. Ex hydroformylatione styreni sequebantur eventus comparabiles cum systematibus iam notis [PtCl₂(LL)]/SnCl₂ (LL = phosphinum chelans).

Tractat tertia huius opusculi pars aliam reactionem a platino(II) catalysatam, quae est reclusio oxiranorum, per coniunctiones phosphinorum vel nitrogenii ligandorum chelantium cum duabus moleculis solventis, aquae quidem acetonitrilive. Quarundam substantiarum exemplo naturae et facultates coniunctionum platini(II) tractantur. Praecipue examinabatur, Ciba-Geigy collaborante, reactio epichlorhydrini cum n-butanolo.