



Doctoral Thesis

The coordination chemistry of ruthenium(II) with chain-like tridentate phosphine ligands and its applications in homogeneously catalyzed acetalization and hydrogenation reactions

Author(s):

Jiang, Qiongzong

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000954486> →

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](#).

Diss. ETH Nr. 10645

**The Coordination Chemistry of Ruthenium(II)
with Chain-like Tridentate Phosphine Ligands and its Applications
in Homogeneously Catalyzed Acetalization and Hydrogenation Reactions**

A Dissertation Submitted to the
**SWISS FEDERAL INSTITUTE of TECHNOLOGY
ZUERICH**

For the Degree of Doctor of Natural Science

presented by
Qiongzong Jiang
M.S. in Chemistry
Chengdu Institute of Organic Chemistry, China
born on December 28th 1957
citizen of China

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

Zürich, March 1994

Summary

This thesis describes a study of the coordination chemistry of ruthenium with chain-like tridentate phosphines and the use of ruthenium solvento complexes in homogeneous catalysis. It is subdivided into several sections.

Chapter 1 gives a brief review on the transition metal phosphine complexes, homogeneous asymmetric hydrogenation and the coordination chemistry of transition metal with chain-like triphosphines. In this chapter, the stress is placed on a comprehensive review of the synthesis of tridentate phosphines, including chain-like, tripod-like, branched and macrocyclic triphosphines, and of the metal-catalyzed acetalization.

Chapter 2 describes the syntheses of a series of new achiral chain-like tridentate phosphine ligands $\text{Ar}'\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PAR}_2)_2$ ($\text{Ar}' = \text{phenyl, mesityl}; \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-FC}_6\text{H}_4, P\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ or $\text{Ar}_2 = \text{PhEt}$), chiral triphosphines $\text{MenP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PAR}_2)_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ and $p\text{-FC}_6\text{H}_4$) and $(\text{R}_p, \text{R}_p)\text{-PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPhMen})_2$, as well as two chiral diphosphines $(\text{R}_p)\text{-}$ and $(\text{S}_p)\text{-PhMenPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. The coupling reaction between either $\text{Ar}'\text{PH}_2$ and $\text{Ar}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ or $\text{Ar}'\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ and Ar_2PH , catalyzed by a base, generally KOBu^t , or by free radicals, generated using AIBN, is commonly used. The latter method provide a more general and high-yield route, especially when the reaction was carried out at higher temperature and with the aid of irradiation of a UV lamp. Several related phosphine intermediates, such as MesPH_2 , MenPH_2 , $\text{MesP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{MenP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, as well as $(\text{R}_p)\text{-}$ and $(\text{S}_p)\text{-PhMenP}(\text{BH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ were also synthesized.

Chapter 3 and Chapter 4 report the coordination chemistry of ruthenium(II) with achiral chain-like triphosphines. A series of mononuclear $[\text{RuCl}_2(\text{L}_3)]$ ($\text{L}_3 = \text{TTP, MesETP}$ and MesETPF) and dinuclear *ec*- and *st*- $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{L}_3)]\text{Y}$ ($\text{L}_3 = \text{ETP, Y} = \text{Cl, CF}_3\text{SO}_3, [\text{BPh}_4], [\text{BH}_4], \text{camphorsulfonate}$; $\text{L}_3 = \text{ETPMe, ETPF, ETPOMe, MesETP}$ and $\text{MesETPF, Y} = \text{Cl, and/or CF}_3\text{SO}_3$) were synthesized and characterized. The reactions of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{L}_3)_2]\text{Cl}$ ($\text{L}_3 = \text{ETP, MesETP}$ and MesETPF) and $[\text{RuCl}_2(\text{L}_3)]$ ($\text{L}_3 = \text{MesETP}$ and MesETPF) with CO were studied. Solvento complexes of the general formulae $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n(\text{MeCN})_{3-n}(\text{L}_3)]\text{-}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2-n}$ ($n = 1$ or 0 ; $\text{L}_3 = \text{ETP, ETPF, ETPMe, ETPOMe}$ and MesETP), $[\text{RuY}_n(\text{MeCN})_{3-n}(\text{ETP})]\text{Y}_{2-n}$ ($n = 0, \text{Y} = [\text{BF}_4], [\text{PF}_6]$; $n = 0$ or $1, \text{Y} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3, \text{camphorsulfonate}$) and $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n(\text{S})_{3-n}(\text{ETP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2-n}$ ($n = 0$ or 1 ; $\text{S} = \text{H}_2\text{O, py, PhCN}$) were also synthesized and characterized. The crystal structures of compounds *st*- $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ETP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{ETP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ and *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{TTP})]$ were determined by X-ray diffraction.

The coordination chemistry of ruthenium(II) with the chiral tridentate phosphines *MenETP*, *MenETPF* and (*R_p*,*R_p*)-*ETPPhMen* is described in Chapter 5. The solvento complexes with these chiral triphosphines, i.e., $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{L}_3)]\text{-(CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{L}_3 = \text{MenETP, MenETPF and (R}_p\text{,R}_p\text{)-ETPPhMen}$), were shown to be active catalyst precursors for enantioselective hydrogenation of olefins and ketones.

In Chapter 6, using a series of solvento complexes described above, acetalization of a wide range of ketones and aldehydes, including acid-sensitive carbonyl derivatives, were studied. These solvento complexes can be used for diastereoselective synthesis of chiral acetals. The catalytic activities of these solvento complexes were also studied. It was found that the catalytic activity of these solvento complexes $[\text{Ru}(\text{S})(\text{L}_3)]\text{Y}_2$ depended on several factors, i.e., the tridentate phosphine ligand L_3 , the counteranion Y and the weakly coordinating ligand S .

Zusammenfassung

Diese Dissertation beschreibt eine koordinationschemische Untersuchung von Ruthenium mit kettenartigen tridentaten Phosphinen und die Anwendung der Ruthenium-Solventokomplexe in der homogenen Katalyse. Sie ist in mehrere Kapitel unterteilt.

In Kapitel 1 wird kurz über die Uebergangsmetall-Phosphinkomplexe, die homogene asymmetrische Hydrierung und die Koordinationschemie der Uebergangsmetalle mit kettenartigen Triphosphinen gesprochen. In diesem Kapitel liegt das Hauptgewicht auf einer ausführlichen Zusammenfassung der Synthese von dreizähligen Phosphinen, einschliesslich kettenartigen, "tripod"-artigen, verzweigten und makrozyklischen Triphosphinen, und deren metallkatalysierten Acetalisierung.

In Kapitel 2 wird die Synthese einer Reihe neuer achiraler kettenartiger dreizähliger Phosphinliganden, $\text{Ar}'\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PAR}_2)_2$ ($\text{Ar}' = \text{Phenyl}$, Mesityl ; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ oder $\text{Ar}_2 = \text{PhEt}$), chiraler Triphosphine, $\text{MenP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PAR}_2)_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ und $p\text{-FC}_6\text{H}_4$) und $(\text{R}_p, \text{R}_p)\text{-PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPhMen})_2$, als auch zweier chiraler Diphosphine $(\text{R}_p)\text{-}$ und $(\text{S}_p)\text{-PhMenPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Die Kopplungsreaktion von $\text{Ar}'\text{PH}_2$ und $\text{Ar}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ oder von Ar_2PH und $\text{Ar}'\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ kann durch Basen, z.B. KOBUt , oder durch Radikale, z.B. durch AIBN , katalysiert werden. Die zweite Methode ermöglichte höhere Ausbeuten, besonders bei höherer Reaktionstemperatur und unter UV Bestrahlung. Die entsprechenden Phosphinzwischenstufen, wie MesPH_2 , MenPH_2 , $\text{MesP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{MenP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, und $(\text{R}_p)\text{-}$ oder $(\text{S}_p)\text{-PhMenP}(\text{BH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)$ wurden ebenfalls hergestellt.

Kapitel 3 und 4 behandeln die Koordinationschemie von $\text{Ru}(\text{II})$ mit achiralen kettenartigen Triphosphinen. Eine Reihe von mononuklearen Komplexen, $[\text{RuCl}_2(\text{L}_3)]$ ($\text{L}_3 = \text{TTP}$, MesETP und MesETPF) und dinuklearen Komplexen, $ec\text{-}$ und $st\text{-}[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{L}_3)_2]\text{Cl}$ ($\text{L}_3 = \text{ETP}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, CF_3SO_3 , $[\text{BF}_4]$, $[\text{BH}_4]$, camphersulfonate; $\text{L}_3 = \text{ETPMe}$, ETPF , ETPOMe , MesETP und MesETPF , $\text{Y} = \text{Cl}$, und/order CF_3SO_3) wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Reaktionen von $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{L}_3)_2]\text{Cl}$ ($\text{L}_3 = \text{ETP}$, MesETP und MesETPF) und $[\text{RuCl}_2(\text{L}_3)]$ ($\text{L}_3 = \text{MesETP}$ und MesETPF) mit CO wurden untersucht. Ebenfalls wurden Solventokomplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n(\text{MeCN})_{3-n}(\text{L}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2-n}$ ($n = 1$ oder 0 ; $\text{L}_3 = \text{ETP}$, ETPF , ETPMe , ETPOMe und MesETP), $[\text{RuY}_n(\text{MeCN})_{3-n}(\text{ETP})]\text{Y}_{2-n}$ ($n = 0$, $\text{Y} = [\text{BF}_4]$, $[\text{PF}_6]$; $n = 0$ or 1 , $\text{Y} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, camphersulfonate) und $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n(\text{S})_{3-n}(\text{ETP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2-n}$ ($n = 0$ oder 1 ; $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$, py , PhCN) hergestellt und charakterisiert. Die Kristallstrukturen der Rutheniumkomplexe $st\text{-}[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ETP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$,

$[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{ETP})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{TTP})]$ wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Die Koordinationschemie von Ru(II) mit den chiralen dreizähligen Phosphinen MenETP, MenETPF and (R_p, R_p) -ETPPhMen wird in Kapitel 5 besprochen. Die Solventokomplexe, z.B. $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{L}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($\text{L}_3 = \text{MenETP}$, MenETPF und (R_p, R_p) -ETPPhMen), erwiesen sich als aktive Katalysatorvorläufer für die enantioselektive Hydrierung von Olefinen und Ketonen.

In Kapitel 6 wird eine Reihe der oben beschriebenen Solventokomplexe, $[\text{Ru}(\text{S})_3(\text{L}_3)]\text{Y}_2$, als Katalysatoren für die Acetalisierung einer breiten Palette von Ketonen und Aldehyden, einschliesslich säuresensibler Carbonylderivate, eingesetzt. Diese Solventokomplexe können auch für die diastereoselektive Synthese von chiralen Acetalen eingesetzt werden. Die relative katalytische Aktivität dieser Komplexe wurde ebenfalls untersucht. Es wurde festgestellt, dass diese von verschiedenen Faktoren, d.h. dem dreizähligen Phosphinliganden L_3 , dem Gegenion Y und dem schwach koordinierenden Liganden S, abhängen.