



Doctoral Thesis

Synthese von Dendrimeren mit chiralen Ferrocenyl-Liganden und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse

Author(s):

Köllner, Christoph

Publication Date:

1999

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-002045028> →

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](#).

Dissertation ETH Nr. 13087

**Synthese von Dendrimeren mit chiralen Ferrocenyl-Liganden
und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Christoph Köllner, Dipl. Chem. RWTH Aachen (Deutschland)
geboren am 11. August 1968
in Aachen, Deutschland

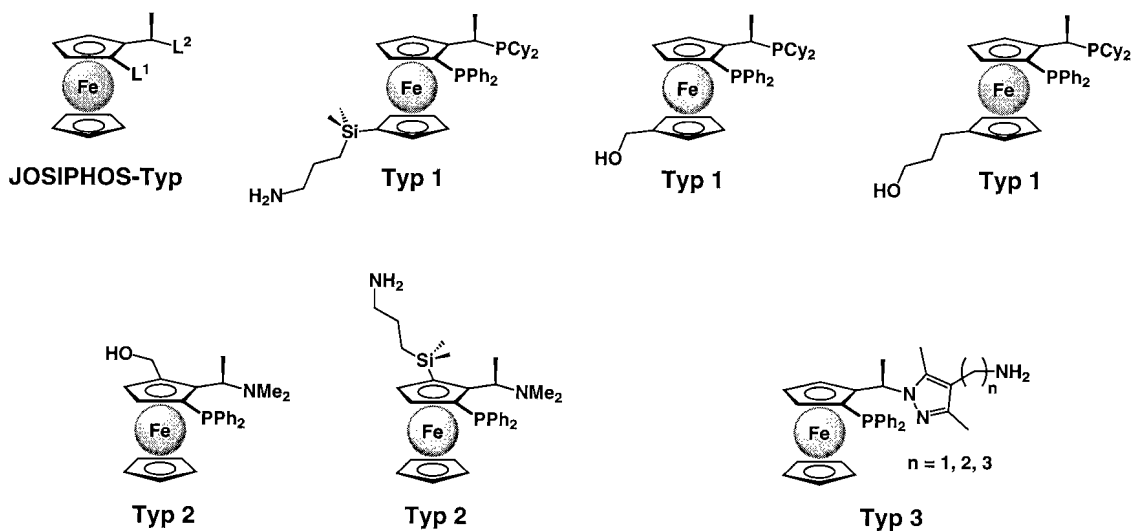
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Togni, Referent
Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent

Zürich 1999

Zusammenfassung

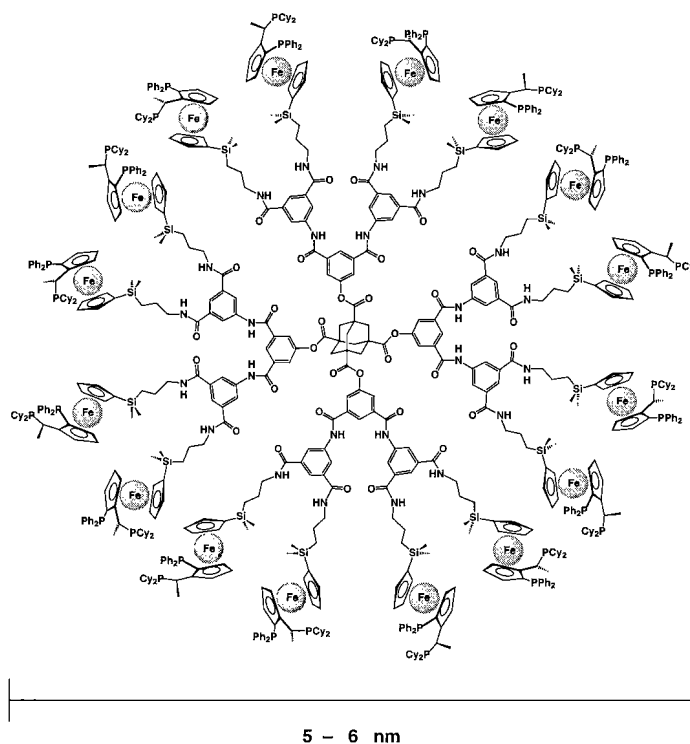
Die Synthese chiraler Ferrocen-Dendrimere und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse steht im Zentrum der vorliegenden Arbeit. Diese lässt sich thematisch in vier Teile gliedern, die in drei Kapiteln beschrieben werden.

Ein **erster Teil** (Kapitel 2) befasst sich mit der Modifizierung von chiralen PP- und PN-Ferrocenylliganden. Bei diesen Modifizierungen wurde stets ein Ligand synthetisiert, der eine Spacerkette mit einer funktionellen Gruppe enthielt. Diese Funktionalität sollte der späteren Anbindung an das Dendrimergerüst dienen. Verschiedene Spacerketten wurden an unterschiedlichen Stellen der Ferrocenylliganden angebracht, um abzuschätzen, wie weit der Spacer vom katalytisch aktiven Zentrum entfernt sein muss, damit die Katalyse nicht beeinflusst wird. So konnten ausgehend von JOSIPHOS-Liganden drei Typen von modifizierten Ferrocenylliganden synthetisiert werden.



Im **zweiten Teil** (Kapitel 3) wird beschrieben, wie mit diesen funktionalisierten Ferrocenen Dendrimere synthetisiert wurden. Dabei wurde stets nach der konvergenten Synthesestrategie vorgegangen, es wurden unterschiedliche Dendrimerkerne und Verzweigungseinheiten verwendet. Lediglich die Synthese von Dendrimeren mit Monomeren des Typs 2 gelang nicht, es entstanden dabei stets instabile Substanzen.

Mit den anderen Monomer-Ferrocenen konnte eine Reihe von ca. 25 Dendrimerliganden synthetisiert und charakterisiert werden. Die Ausbeuten bei den Dendrimer-synthesen waren meist gut und ihre Isolierung trotz der Grösse unproblematisch. Das grösste Dendrimer erreichte ein Molekulargewicht von 13'340 Da und eine ungefähre Grösse von 5 – 6 nm im Durchmesser.



Der **dritte Teil** (Kapitel 4) beschreibt den Einsatz der Dendrimerliganden in drei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Es konnte gezeigt werden, dass die Dendrimerliganden fast die gleiche Aktivität und Selektivität wie die Monomerliganden hatten.

In der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Dimethylitaconat blieb die Aktivität gegenüber den entsprechenden Monomerliganden erhalten, die Enantioselektivität sank geringfügig. In der Palladium-katalysierten Alkylierung von 1,3-Diphenylallylacetat mit Dimethylmalonat sank die Enantioselektivität bei gleichgebliebener Aktivität von 93% auf etwa 90% ee. In der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol mit Catecholboran sank die Aktivität wenig und die Enantioselektivität blieb in vielen Fällen erhalten.

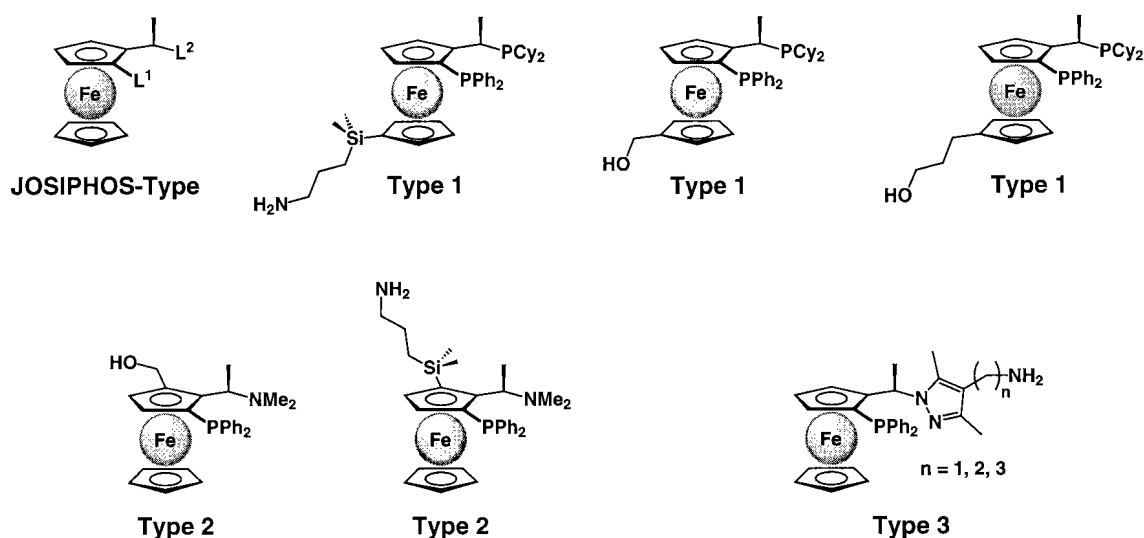
Ein **viertes Teil** (Kapitel 4.5) beschreibt die Versuche, die Dendrimerkatalysatoren mittels einer Nanofiltration zurückzuhalten. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Dendrimere ab der 1. Generation praktisch vollständig mit einer Nanofiltrationsmembran von kleineren Molekülen abgetrennt werden konnten. Während des Einsatzes der Dendrimerkatalysatoren in einem kontinuierlich betriebenen Membranreaktor stellte sich aber rasch eine Deaktivierung des Katalysators ein, deren Ursache noch nicht geklärt werden konnte.

Es konnte aber gezeigt werden, dass prinzipiell eine kontinuierlich durchgeführte Reaktion mit diesen neuen homogen gelösten Dendrimerkatalysatoren möglich ist.

Abstract

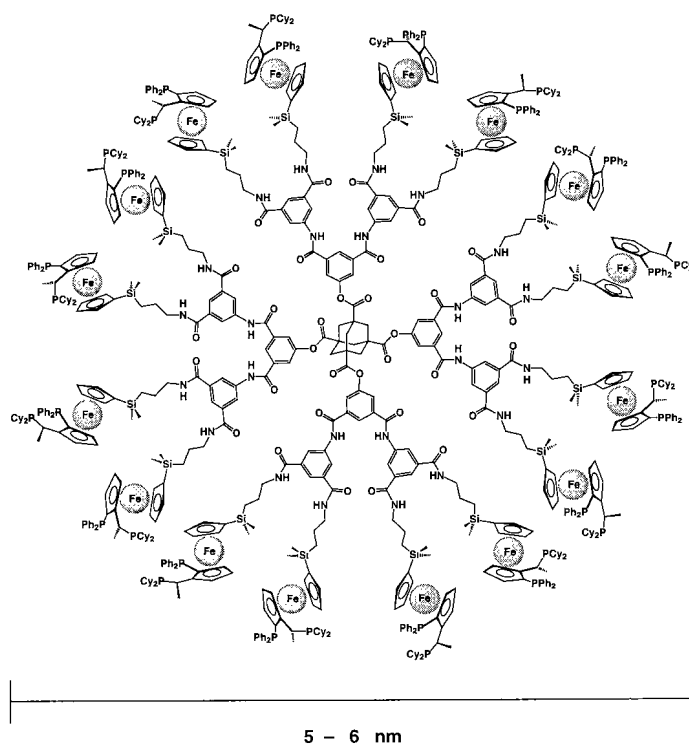
The present thesis is focused on the synthesis of chiral ferrocenyl dendrimers and their application in asymmetric catalysis. It is organised in four major parts which are described in three chapters.

The **first part** (chapter 2) deals with the modification of chiral PP- and PN-ferrocenyl ligands. The aim of these modifications was the preparation of ligands containing a spacer chain with a functional group at the end. This functionality fulfilled the purpose to binding the ligands to the dendrimers. Different spacer chains were attached to the ferrocenyl ligands in different parts of the molecule. This was done in order to evaluate the effect of the spacer length and position on the catalytic behavior. Starting with JOSIPHOS derived ligands three types of modified ferrocenyl ligands were prepared.



Part two (chapter 3) describes the way by which these functionalized ferrocenes were connected to dendrimers. The synthesis were performed with different dendrimer cores and branching points using the convergent strategy. Only the synthesis of dendrimers with type **2** monomers failed, because of the instability of the precursors.

With all other monomeric ferrocenes a series of ca. 25 dendritic ligands were synthesized and characterized. The yields of the synthesis were in most cases good and the isolation of the dendrimers was straightforward, despite their size. The largest dendrimer reached a molecular weight of 13'340 Da and an approximate size of 5 – 6 nm in diameter.



Part three (chapter 4) describes the use of the dendritic ligands in three transition-metal-catalysed reactions. It was shown that the dendritic ligands afforded nearly the same activity and selectivity, as compared to the corresponding monomeric ligands.

This was particularly the case in the rhodium-catalysed hydrogenation of dimethyl itaconate where the enantioselectivity dropped only slightly. Palladium-catalysed alkylations of 1,3-diphenyl-3-acetoxypropene with dimethyl malonate were performed with the same activity, but the enantioselectivity dropped from 93% to 90% ee. The activity in the rhodium-catalysed hydroboration of styrene with catecholborane dropped slightly, while the enantioselectivity was maintained in most cases.

A **fourth part** (chapter 4.5) describes experiments aimed at separating these dendritic catalysts via nanofiltration methods. It was possible to separate dendritic complexes of the 1. generation nearly completely from smaller molecules using a nanofiltration membrane. During the use of these dendritic catalysts in a continuous membrane reactor a not yet understood deactivation of the catalyst was observed.

Nevertheless it was shown that it is in principle possible to run a continuous process with these new homogeneous dendritic catalysts.