



Doctoral Thesis

Ruthenium-Fluorokomplexe und Ruthenium-katalysierte asymmetrische Fluorierungsreaktionen

Author(s):

Becker, Claus

Publication Date:

2004

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004860770> →

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. 15699

**Ruthenium-Fluorokomplexe und Ruthenium-Katalysierte
Asymmetrische Fluorierungsreaktionen**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Claus Becker

Dipl. Chem. (Universität Würzburg)
geboren am 28.08.1975
in Rotenburg an der Fulda (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Togni, Referent
PD Dr. A. Mezzetti, Korreferent
Prof. Dr. L. H. Gade, Korreferent

Zürich 2004

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt neue Ruthenium-Fluorokomplexe sowie die Untersuchung von Ruthenium-katalysierten Fluorierungsreaktionen.

Kapitel 1 gibt eine Einführung in die beiden Elemente Ruthenium und Fluor. Dazu werden Entdeckung, Vorkommen, Eigenschaften sowie die Verwendung der beiden Elemente kurz dargestellt. Abschliessend wird die Zielsetzung und die Struktur dieser Arbeit definiert.

Kapitel 2 beschreibt die Synthese neuer Ruthenium-Fluorokomplexe und beschäftigt sich mit der theoretischen Betrachtung von Fluorokomplexen später Übergangsmetalle. Ausgehend von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ wurde der Komplex $[\text{Tl}(\mu\text{-F})_3\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**) synthetisiert, welcher als TlF-Addukt von $[\text{RuF}_2(\text{PPh}_3)_3]$ angesehen werden kann. Daneben konnte der mehrkernige Komplex $[\text{Tl}(\mu_3\text{-F})(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-F})(\text{PPh}_3)_4]$ (**2**) isoliert werden. Beide Komplexe wurden vollständig charakterisiert, einschliesslich Röntgenstrukturanalyse. Komplex **1** reagiert mit Wasserstoff unter Hydrogenolyse der Ru-F-Bindung zu dem bekannten Komplex $[\text{RuH}_2(\eta_2\text{-H}_2)(\text{PPh}_3)_3]$. Die Reaktion von **1** mit Bromodiphenylmethan führt zu dem dreikernigen Komplex $[\text{Tl}(\mu_3\text{-F})(\mu_2\text{-F})(\mu_2\text{-X})\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Br})(\mu_2\text{-F})(\text{PPh}_3)_4]$ ($X = \text{F}, \text{Br}$) (**3**), dessen Struktur analog zu der von **2** ist. Die Isolierung von **1** sowie die Publikation des Fluoro-verbrückten zweikernigen Kations $[\text{Ru}_2(\mu\text{-F})_3(\text{PEt}_3)_6]^+$ führte zu einer Neubetrachtung der M-F-Bindung in Fluorokomplexen später Übergangsmetalle. Es wurde ein allgemeineres Modell zum Verständnis der Stabilität von Fluorokomplexen entwickelt, das sowohl Metall-basierte (*push-pull*-Wechselwirkung und π -Effekte) als auch Ligand-basierte (terminale bzw. verbrückende Koordination) Faktoren berücksichtigt.

Kapitel 3 beschreibt Arbeiten zur katalytischen nucleophilen Fluorierung von Alkylhalogeniden. Es wurde gezeigt, dass die katalytische nucleophile Fluorierung von 1-Brom-1-phenylethan durch TlF mit $[\text{RuCl}_2(\text{PNNP})]$ ($\text{PNNP} = (1S,2S)\text{-}N,N'$ -Bis[2-(diphenylphosphano)benzyliden]diaminocyclohexan) als Katalysatorvorläufer über einen S_N1 -artigen Mechanismus verläuft. Andere Fluorierungsreagenzien erwiesen sich als weniger reaktiv und waren daher nicht geeignet für die katalytische Reaktion. Weitere Übergangsmetallkomplexe wurden als mögliche Katalysatoren für diese Reaktion untersucht.

Kapitel 4 beschreibt die Entwicklung einer Ruthenium-katalysierten elektrophilen Fluorierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen. Dazu wurden zunächst Ruthenium-BINAP-Komplexe als Katalysatoren verwendet. Diese führten zwar zu guten Umsätzen, ergaben aber keine asymmetrische Induktion. Bessere Ergebnisse wurden mit $[\text{RuCl}_2(\text{PNNP})]$ als Katalysatorvorläufer erreicht. Auf diese Weise konnten β -Ketoester, β -Ketoamide und 1,3-Diketone stereoselektiv fluoriert werden. Es wurden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 92 % ee erzielt. Die Ausbeuten waren dagegen nur moderat bis gut. Die experimentellen Befunde belegen die Vorstellung von einem Mechanismus, bei dem das Substrat zunächst chelierend am Metallzentrum koordiniert und anschliessend der Fluortransfer von dem Fluorierungsreagenz erfolgt. Dabei können sowohl ein Ru(II) als auch ein Ru(III)-Komplex als katalytisch aktive Spezies auftreten. Es konnte sowohl ein Ru(II)- als auch ein Ru(III)-Komplex mit einem koordinierten β -Ketoester isoliert werden.

Abstract

This work describes new ruthenium fluoro complexes and the study of ruthenium-catalysed fluorination reactions.

Chapter 1 gives an introduction into the elements ruthenium und fluorine. The discovery, the deposit, the properties and the applications of these two elements are briefly described. Finally, the target and the structure of this work are defined.

Chapter 2 describes the synthesis of new ruthenium fluoro complexes and deals with theoretical considerations concerning fluoro complexes of late transition metals. Starting from $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ the complex $[\text{Tl}(\mu\text{-F})_3\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**) was synthesised. This complex can be considered a TIF adduct of $[\text{RuF}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Additionally, the polynuclear complex $[\text{Tl}(\mu_3\text{-F})(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-F})(\text{PPh}_3)_4]$ (**2**) was isolated. Both complexes were fully characterized, including X-ray structure determinations. Complex **1** reacts with dihydrogen to form the known hydride complex $[\text{RuH}_2(\eta_2\text{-H}_2)(\text{PPh}_3)_3]$. The reaction of complex **1** with bromodiphenylmethane gives the trinuclear complex $[\text{Tl}(\mu_3\text{-F})(\mu_2\text{-F})(\mu_2\text{-X})\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Br})(\mu_2\text{-F})(\text{PPh}_3)_4]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) (**3**), the structure of which closely resembles that of **2**. The isolation of **1** and the publication of the fluoro-bridged dinuclear cation $[\text{Ru}_2(\mu\text{-F})_3(\text{PEt}_3)_6]^+$ led to a new view on the M–F bond in late transition metals. A more general model for understanding was developed including both metal-based (push-pull interactions and π effects) and ligand-based (terminal vs bridging coordination mode) arguments.

Chapter 3 describes contributions to catalytic nucleophilic fluorination of alkyl halides. It was shown that the catalytic nucleophilic fluorination of 1-bromo-1-phenylethane by TIF with $[\text{RuCl}_2(\text{PNNP})]$ ($\text{PNNP} = (1S,2S)\text{-}N,N'\text{-Bis[2-(diphenylphosphino)benzylidene]diaminocyclohexane}$) as catalyst precursor proceeds via a $\text{S}_{\text{N}}1$ -like mechanism. Other fluorinating agents than TIF were less reactive and hence not practical in the catalytic reaction. Other transition metal complexes were tested as potential catalysts for this reaction.

Chapter 4 describes the development of a ruthenium-catalysed electrophilic fluorination of 1,3-dicarbonyl compounds. First, ruthenium BINAP complexes were applied as catalysts and gave good conversions. However, no asymmetric induction was achieved with these complexes. Better results were obtained with $[\text{RuCl}_2(\text{PNNP})]$ as the catalyst precursor. β -ketoesters, β -ketoamides and 1,3-diketones were fluorinated stereo-

selectively. Enantiomeric excesses of up to 92 % ee were obtained. However, isolated yields were only moderate to good. The experimental results support a mechanism in which the substrate coordinates to the metal center, followed by the fluorine transfer from the fluorinating agent. Either a Ru(II) or a Ru(III) complex might be involved as the catalytic active species. Ru(II) and Ru(III) complexes with a coordinated β -ketoester were isolated.