

Iron(II) in asymmetric hydrosilylation

Doctoral Thesis

Author(s):

Flückiger, Michelle

Publication date:

2011

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006666987>

Rights / license:

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

DISS. ETH No. 19862

Iron(II) in Asymmetric Hydrosilylation

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

For the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

Presented by

MICHELLE FLÜCKIGER

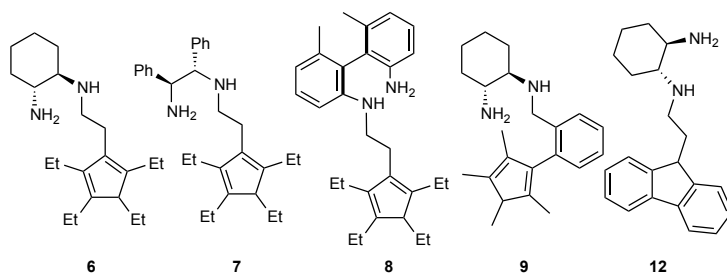
MSc in Chemistry ETH
Born on March 3rd, 1982
Citizen of Meilen (ZH)

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Antonio Togni, examiner
Prof. Dr. Gunnar Jeschke, co-examiner
Dr. Benoît Pugin, co-examiner

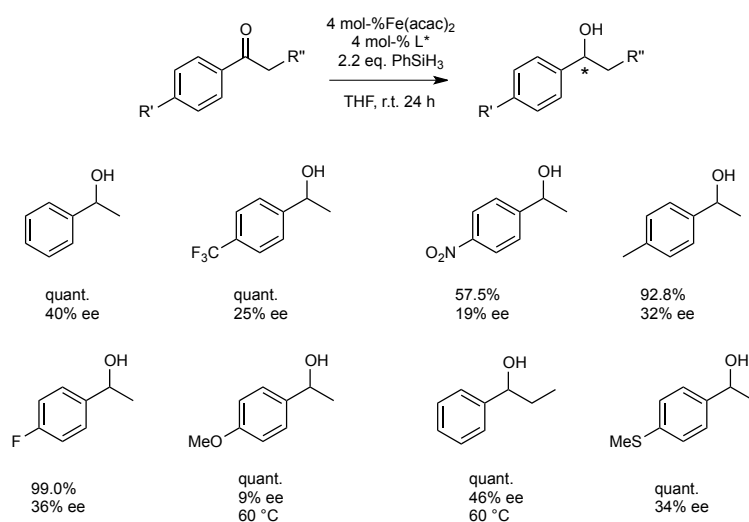
2011

Summary

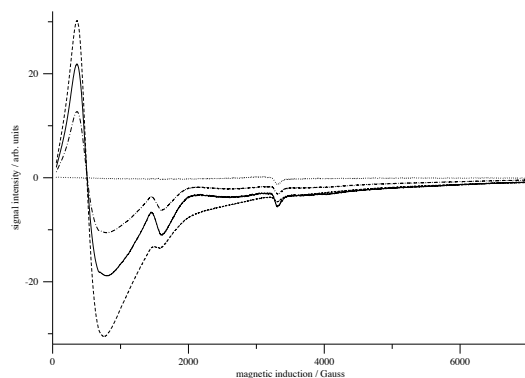
This thesis is concerned with the synthesis of pentasubstituted cyclopentadienyl ligands, tethered to a chiral diamine moiety (Chapter 2.1), their subsequent coordination to iron(II) (Chapter 2.2) and the application of the resulting complexes in asymmetric catalysis.



The isolation and characterisation of metal complexes coordinated by the newly synthesised ligands failed. Therefore, investigations of the system's catalytic potential proceeded by *in situ* mixing of the ligands with an iron(II) salt, resulting in the formation of a prospective catalyst (Chapter 2.3).



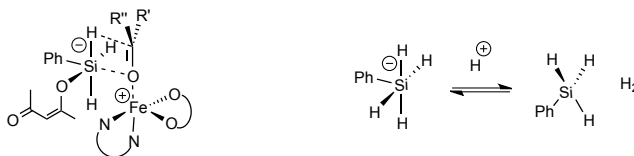
Among the three catalytic reactions tested - hydrogenation with H_2 , hydrogen transfer in $iPrOH$ and hydrosilylation with phenylsilane - only the last one proved compatible with the *in situ* formed iron(II) system. Quantitative conversion of a variety of differently substituted ketones to the corresponding alcohols has been achieved with enantioselectivities up to 46% at ambient or slightly elevated temperature within 24 hours.



Closer investigations of the catalytic system by EPR revealed an iron(II) high spin species, which is crucial for successful hydrosilylation reactions. The observation of such a species by EPR is rather difficult and similar studies are rare in the literature. The cause for this lack of studies lies in the exceptional zero field splitting of iron(II) high spin species and their fast spin relaxation rates.

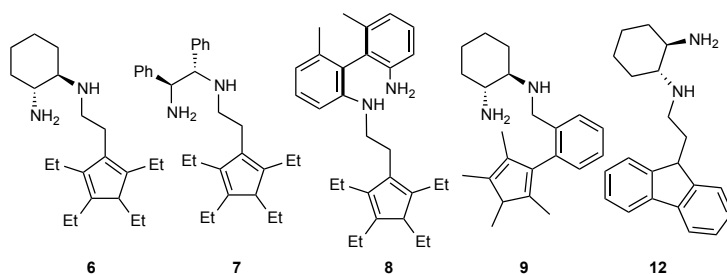
The selection rules applying to common experimental setups actually forbid any observable transition. Nevertheless, the presence of an $S = 2$ system could be demonstrated, measuring at X-band and $\approx 4K$. (Chapter 2.4.4).

In addition, a pressure effect on the reaction was also found to be of critical importance. Extended studies by NMR and IR (Chapter 2.4) as well as parallel experiments with simplified model systems of the presumed catalyst and a series of blank experiments finally led to the conclusion that a Lewis acid/base system is operating (Chapter 2.5). By releasing an oxygen Lewis base from the iron precursor the phenylsilane is converted to a catalytically active hypervalent silicate with the chiral iron cation in close proximity. Activation of the substrate via the cationic iron might be possible, followed by a hydride transfer from the silicate to the carbonyl bond and formation of an energetically favored Si-O bond. Reduced overall pressure, presumably favors the reversible formation of H_2 by protonation of the hypervalent silicate, rendering the system catalytically less active.

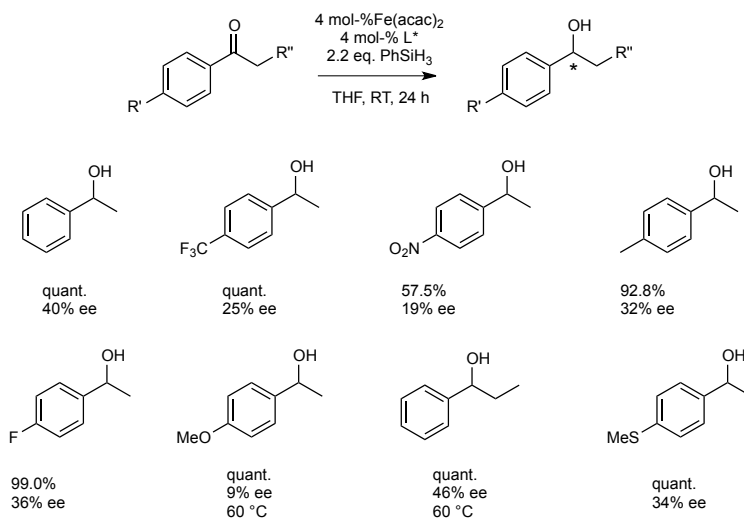


Zusammenfassung

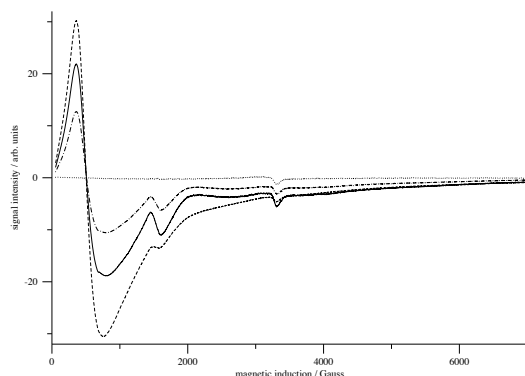
Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese pentasubstituierter Cyclopentadienyl-Liganden, welche mit einer chiralen Diamin-Einheit verknüpft sind (Kapitel 2.1), deren nachfolgenden Koordination an Eisen(II) (Kapitel 2.2) und der möglichen Anwendung der resultierenden Komplexe in der asymmetrischen Katalyse.



Das Isolieren und die Charakterisierung der an ein Metallzentrum koordinierten Liganden schlug fehl. Aus diesem Grund wurde der potentielle Katalysator durch das Mischen der Liganden mit einem Eisen(II)salz *in situ* hergestellt und auf seine Anwendbarkeit hin untersucht (Kapitel 2.3).



Von den drei getesteten Katalysen - Hydrogenierung mit H_2 , Wasserstoff-Transfer-Reaktion in $iPrOH$ und Hydrosilylierung mit Phenylsilan - liess sich einzig die zuletzt genannte durch das *in situ* gebildete Eisen(II) System katalysieren. Eingesetzt bei Raumtemperatur oder unter leichtem Erwärmen liess sich so eine Reihe unterschiedlich substituierter Ketone innert 24 h quantitativ in ihre entsprechenden Alkohole mit Enantioselektivitäten bis zu 46% überführen.



Bei der näheren Betrachtung des katalytischen Systems mittels EPR (X-band, ≈ 4 K), bestätigte sich die aus Experimenten gewonnene Vermutung, ein paramagnetischer Eisen(II) Komplex sei zwingend für die erfolgreiche Durchführung der Hydrosilylierung.

Beobachtungen solcher Eisen(II) Hochspinsysteme sind schwierig zu bewerkstelligen und es finden sich nur wenige entsprechende Beispiele in der Literatur. Gründe dafür sind die charakteristisch grosse Null-Feld-Aufspaltung und die schnelle Spin-Relaxations-Rate. In einem herkömmlichen EPR Experimentaufbau verbieten die Auswahlregeln die Beobachtung sämtlicher Übergänge. Trotz dieser Erschwernisse gelang es, die Gegenwart eines $S = 2$ Systems zu belegen. (Kapitel 2.4.4).

Des weiteren zeigte sich, dass der Gesamtdruck über der Reaktion ebenfalls von signifikanter Wichtigkeit ist. NMR and IR Studien (Kapitel 2.4) so wie Parallelexperimente mit einem vereinfachten Modellsystem des mutmasslichen Katalysators und eine Serie Blindversuche führten schliesslich zum Schluss, dass es sich im vorliegenden System um eine Lewis Säure/Base Katalyse handelt (Kapitel 2.5). Der Eisenvorläufer gibt eine Sauerstoff Lewis Base ab, welche an das Phenylsilan addiert und so ein katalytisch aktives hypervalentes Silikat bildet. Das chirale Eisen-Kation bleibt als Gegenion nahe beim Silikat und kann nun als Substrat-Aktivator wirken. Im Folgenden wird ein Hydrid vom Silikat auf die Carbonylbindung übertragen und eine energetisch begünstigte Si-O Bindung geschaffen. Es wird vermutet, dass durch die Erniedrigung des Gesamtdruckes die Bildung von H_2 begünstigt wird. Dieser könnte durch die Protonierung des Silikats gebildet werden, was zu einer katalytisch inaktiven Spezies führen würde.

