

DISS. ETH. NO 20775

Catalytic Alcohol Dehydrogenations with Rhodium(I) Amino Olefin Complexes using O₂, N₂O and Nitrosoarenes as Hydrogen Acceptors

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Samuel Philipp Annen

Master of Science ETH in Chemie, ETH Zürich

born 07th October 1984

citizen of Schwyz (Sz)

Accepted on the recommendation of

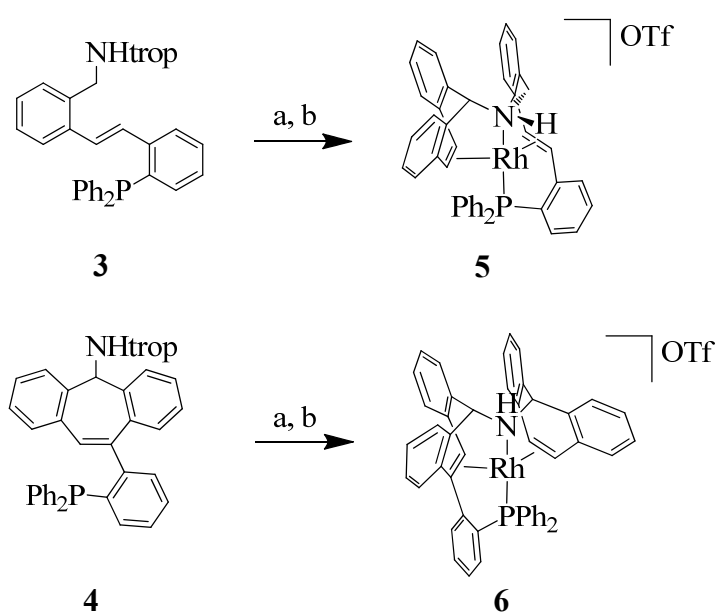
Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner

Prof. Dr. A. Togni, co-examiner

Zürich, 2012

Abstract

This work addresses the problem of the deactivation of the successful transfer hydrogenation catalyst $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(ax\text{-PPh}_3)]$ **1** (trop=5-H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5yl). In order to prevent isomerisation of the amino hydride complex $[\text{Rh}(eq\text{-H})(\text{trop}_2\text{NH})(ax\text{-PPh}_3)]$ **2**, which is intermediately formed in the catalytic cycle, two tetradentate ligands, **3** and **4** (Scheme 1), which has the phosphane donor bound to the *bis*-olefin amine moiety, were produced. The successful synthesis of **3** and **4** from easily accessible starting material is achieved by several standard organic reactions, which were generally performed in high to excellent yields.



Scheme 1: Synthesised tetradentate ligands, **3** and **4**, and their coordination to rhodium. Reagents: a) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$; b) AgOTf .

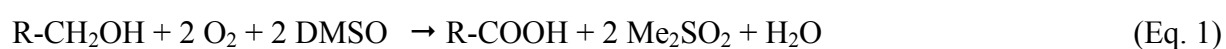
The rhodium complexes of both ligands were used as catalysts for transfer hydrogenation reactions and dehydrogenative coupling reactions. $[\text{Rh}(\text{tropNHStilbPPh}_2)]\text{OTf}$ **5** showed a high initial rate of conversion but was deactivated during the course of the catalytic reaction. $[\text{Rh}(\text{tropNHtropPhPPh}_2)]\text{OTf}$ **6** proved to be a stable catalyst and achieved turn over numbers (TON) up to $9 \cdot 10^5$ in the transfer hydrogenation of acetophenone.

Transfer hydrogenation catalysts of the type $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{L}_\text{A})]\text{OTf}$ (L_A = axial ligand) also catalyse the dehydrogenative coupling reaction of primary alcohols with water, methanol and amines to carboxylic acids, methyl esters and amides respectively. The flaw of these reactions is a low atom efficiency caused by the need of an excess of hydrogen acceptor, such as cyclohexanone or methyl methacrylate (MMA). Molecular oxygen was successfully applied as an alternative hydrogen acceptor. In order to prevent contact between the air sensitive catalyst **1** and oxygen, the reaction was performed in the two separated compartments of a fuel cell. The advantages of this system are the production of electric energy and the physical separation of the oxidation of the amino hydride complex **2** to the amido complex **1** and to protons and the reduction of oxygen to water. The molecular catalyst was deposited on carbon black and served as anode catalyst.

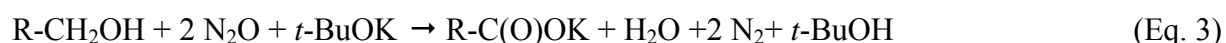
Power densities up to 24 mW cm^{-2} were obtained at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ using an ethanol (10%), KOH (2 M) solution as fuel. However the performance of the fuel cell decreased rapidly. The reason for the activity loss was found to be the formation of crystalline $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)]$ **7** which is still an active catalyst but the formation of crystals up to $1 \text{ }\mu\text{m}$ in diameter decreased the catalytically active surface. The formation of crystalline complexes deposited on the carbon support was suppressed by exchanging the phosphane ligand PPh_3 with $\text{P}(p\text{-BuPh})_3$ ($\text{P}(p\text{-BuPh})_3$ = tris(4-butylphenyl)phosphane) and using a carbon support with a fivefold higher surface.

The improved fuel cell showed a much better recyclability (only 14% activity loss over 3 cycles) and the catalyst loading could be reduced to 0.1 mg cm^{-2} . Specific activities up to 10^4 A g^{-1} (Rh) were measured, which is the highest value ever reported for ethanol electrooxidation.

Beside the successful application of molecular oxygen as hydrogen acceptor in a fuel cell, O_2 from air was also applied as hydrogen acceptor in homogeneous catalysis using the oxygen tolerant catalyst $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{TMIY})]\text{OTf}$ **8**. A series of primary alcohols were dehydrogenatively coupled with water in the presence of **8** to the carboxylic acids. It was found that one oxygen atom from O_2 is converted to water while the other one is transferred to DMSO, which served both; as oxygen acceptor and solvent, to yield Me_2SO_2 . Hence, the following net reaction was found for this dehydrogenative coupling reaction (Eq. 1),

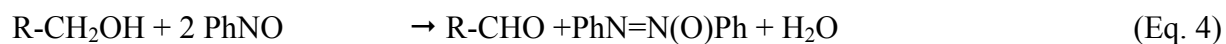


As described above, O₂ required an oxygen acceptor in order to be successfully applied as hydrogen acceptor. As alternative to oxygen, nitrous oxide (N₂O) was used, which was cleanly converted to molecular nitrogen and water when used as hydrogen acceptor. The formed water could be removed with molecular sieves from the reaction mixture. Under these conditions two primary alcohols were coupled together to esters (Eq. 2). If the reaction was run without molecular sieves but with 1 equivalent of base, primary alcohols were converted to the corresponding carboxylates (Eq. 3).



Various primary alcohols were used as substrates for both catalytic protocols. The corresponding esters and carboxylates were isolated in yields up to 98%.

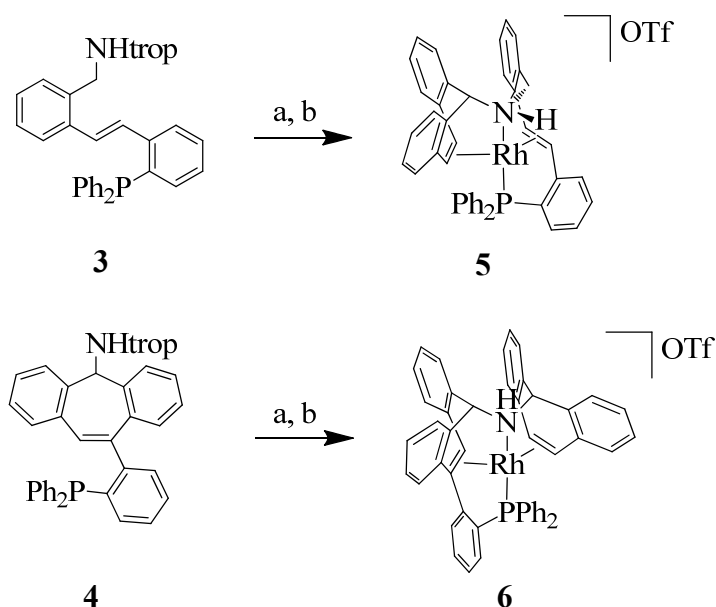
So far, acids, esters and amides have to date been the only obtained products from the dehydrogenation of primary alcohols with [Rh(trop₂N)(L_A)] type complexes. However, using 2 equivalents of nitrosobenzene as a hydrogen acceptor, the aldehydes could be isolated in up to 96% yield with substrate to catalyst ratio of up to 1000. Nitrosobenzene was found to be reductively coupled to azoxybenzene under the reaction conditions (Eq. 4).



With ethanol as hydrogen donor, several nitrosobenzene derivatives were coupled to the symmetrically substituted azoxybenzene derivatives which were isolated in generally high yields after 2 to 4 hours reaction time using a low catalyst loading.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Problem der Deaktivierung des ansonsten sehr erfolgreichen Transferhydrierungskatalysators $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(ax\text{-PPh}_3)]$ **1** (trop =5-H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5yl). Um die Isomerisierung des Amino Hydrid Komplexes $[\text{Rh}(eq\text{-H})(\text{trop}_2\text{NH})(ax\text{-PPh}_3)]$ **2**, welcher Teil des katalytischen Zyklus ist, zu verhindern, wurden zwei tetradentate Liganden **3** und **4** (Schema 1), in welchen der Phosphan Donor an den bis-Olefin Amin Teil gebunden ist, hergestellt. Die erfolgreiche Synthese von **3** und **4** aus einfachen Ausgangsstoffen wurde durch mehrere organische Standardreaktionen, welche generell mit exzellenten Ausbeuten durchgeführt wurden, erreicht.



Schema 1: Synthetisierte tetradentate Liganden, **3** und **4** und deren Koordination an Rhodium. Reagenzien: a) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$; b) AgOTf .

Die Rhodium Komplexe beider Liganden wurden als Katalysatoren für die Transferhydrierung und dehydrierende Kopplungsreaktionen verwendet. $[\text{Rh}(\text{tropNHStilbPPh}_2)]\text{OTf}$ **5** zeigte zu Beginn der Reaktionen eine hohe Umsatzgeschwindigkeit, jedoch wurde die Deaktivierung von **5** im Verlauf der katalytischen Reaktion beobachtet. $[\text{Rh}(\text{tropNHtropPhPPh}_2)]\text{OTf}$ **6** ist ein stabiler Katalysator, welcher Umsatzzahlen (englisch: turn over numbers; TON) bis $9 \cdot 10^5$ in der Transferhydrierung von Acetophenon erreichte.

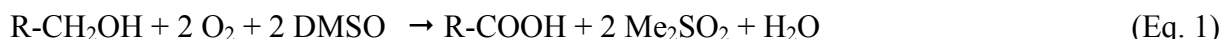
Transferhydrierungskatalysatoren des Typs $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{L}_A)]\text{OTf}$ (L_A = axialer Ligand) katalysieren auch die dehydrierende Kopplungsreaktion von primären Alkoholen mit Wasser, Methanol und Aminen zu den jeweiligen Carbonsäuren, Methylestern und Amiden. Der Makel dieser Reaktionen ist die tiefe Atomeffizienz, welche durch den benötigten Überschuss an Wasserstoffakzeptor, zum Beispiel Cyclohexanon oder Methylmethacrylat (MMA), verursacht wird. Als alternativer Wasserstoffakzeptor wurde molekularer Sauerstoff erfolgreich eingesetzt. Um den Kontakt zwischen dem luftempfindlichen Katalysator **1** und Sauerstoff zu vermeiden, wurde die Reaktion in den getrennten Kompartimenten einer Brennstoffzelle ausgeführt. Die Vorteile dieses Vorgehens sind die Produktion von elektrischer Energie und die räumliche Trennung der Oxidation des Amino Hydrid Komplexes **2** zu Amido Komplex **1** und der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser. Der molekulare Katalysator wurde auf Aktivkohle abgeschieden und diente als Anodenkatalysator.

Leistungsdichten bis 24 mW cm^{-2} wurden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung aus Ethanol (10%) und KOH (2 M) als Brennstoff erreicht. Die Leistung der Brennstoffzelle nahm jedoch schnell ab. Der Grund für den Aktivitätsverlust ist die Bildung von kristallinem $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)]$ **7**. **7** selbst ist ein aktiver Katalysator aber die Bildung von Kristallen von bis zu $1 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser reduziert die katalytisch aktive Oberfläche. Die Bildung von kristallinen Komplexen auf der Oberfläche des Kohlenstoff Supports wurde durch den Austausch des Phosphan Liganden PPh_3 mit $\text{P}(p\text{-BuPh})_3$ ($\text{P}(p\text{-BuPh})_3$ = *tris*(4-Butylphenyl)phosphan) und den Einsatz eines Kohlenstoff Supports mit fünfmal grösserer Oberfläche vermieden.

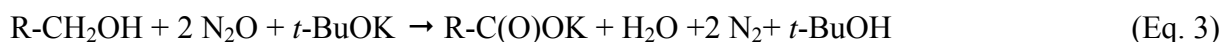
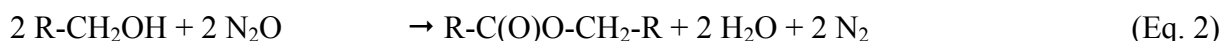
Die verbesserte Brennstoffzelle zeigte eine viel bessere Rezyklierbarkeit (nur 14% Aktivitätsverlust bei 3 Zyklen) und die Katalysatormenge konnte auf 0.1 mg cm^{-2} reduziert werden. Spezifische Aktivitäten bis 10^4 A g^{-1} (Rh) wurden gemessen, dies sind die höchsten Werte die je für die Ethanol Elektrooxidation berichtet wurden.

Neben der erfolgreichen Anwendung von molekularem Sauerstoff in einer Brennstoffzelle wurde O_2 aus der Luft als Wasserstoffakzeptor in der homogenen Katalyse mit dem Sauerstofftoleranten Katalysator $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{TMIY})]\text{OTf}$ **8** eingesetzt. Eine Serie von primären Alkoholen wurde mit Wasser in Gegenwart von **8** dehydrierend zu Carbonsäuren gekoppelt. Ein Sauerstoff Atom von O_2 wurde zu Wasser konvertiert während das andere Sauerstoff Atom zu DMSO, welches sowohl als Sauerstoffakzeptor als auch als

Lösungsmittel dient, transferiert; es bildete sich Me₂SO₂. Daher wurde die folgende netto Reaktionsgleichung für diese dehydrierende Kopplungsreaktion gefunden (Eq. 1):

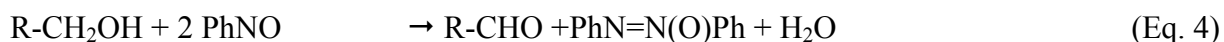


Wie oben beschrieben benötigt O₂ einen Sauerstoff Akzeptor um erfolgreich als Wasserstoffakzeptor eingesetzt werden zu können. Als Alternative zu Sauerstoff wurde Lachgas (N₂O) verwendet, welches, als Wasserstoffakzeptor eingesetzt, sauber zu molekularem Stickstoff und Wasser reagierte. Das gebildete Wasser konnte mit Molekularsieb aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Unter diesen Bedingungen wurden zwei primäre Alkohole zum Ester gekoppelt (Eq. 2). Wenn die Reaktion ohne Molekularsieb aber in Gegenwart von einem Äquivalent Base durchgeführt wurde, reagierten primäre Alkohole zu den Carboxylaten (Eq. 3).



Verschiedene primäre Alkohole wurden als Substrate mit beiden katalytischen Protokollen umgesetzt. Die entsprechenden Ester und Carboxylate wurden generell in hohen Ausbeuten bis 98% isoliert.

Bisher waren Carbonsäuren, Carbonsäureester und Amide die einzigen Produkte die durch die Dehydrierung mit [Rh(trop₂N)(L_A)] Komplexen erhalten wurden. Wenn jedoch 2 Äquivalente Nitrosobenzol als Wasserstoffakzeptor verwendet wurden, konnten die Aldehyde in bis 96% Ausbeuten mit einem Substrat zu Katalysator Verhältnis von bis zu 1000 isoliert werden. Nitrosobenzol wurde unter den Reaktionsbedingungen reaktiv zu Azoxybenzol gekoppelt (Eq. 4).



Mit Ethanol als Wasserstoffdonor wurden diverse Nitrosobenzol Derivate zu den symmetrisch substituierten Azoxybenzolen gekoppelt. Die Azoxybenzole konnten meist in hohen Ausbeuten bei kleinen eingesetzten Katalysatormengen nach 2 bis 4 Stunden Reaktionszeit isoliert werden.