

DISSERTATION ETH Nr. 12441

**NMR-Studien an chiralen Ru(II)-, Pd(II)-,
Pd(0)- und Rh(I)-Komplexen**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Gerald Trabesinger, Dipl. Chem. ETH
geboren am 9. Oktober, 1968
aus Österreich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P.S. Pregosin, Referent
Prof. Dr. A. Togni, Korreferent

Zürich, 1997

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung summary

1	Einführung	1
1.1	Ein paar Worte zur Geschichte der enantioselektiven Katalyse	1
1.2	Die Rh-katalysierte Hydrierung	5
1.3	Die Ru-katalysierte Hydrierung	7
1.4	Die Heck-Katalyse	9
1.5	Die Pd-katalysierte nukleophile allylische Substitution	11
1.6	Aufgabenstellung der Dissertation	12
1.7	Referenzen zu Kapitel 1	13
2	NMR-Spektroskopie an Metall-Komplexen	17
2.1	Die Overhauser-Effekt-Spektroskopie	17
2.2	Die NOESY-Spektroskopie	18
2.3	Die ROESY-Spektroskopie	21
2.3.1	Einleitung	21
2.3.2	Schwierigkeiten der ROESY-Spektroskopie	24
2.3.3	"Falsche" ROE-Signale durch Hartmann-Hahn-Transfer...	28
2.3.4	... und wie sie sich für die Struktur-Aufklärung ausnützen lassen	28
2.4	DQF-COSY	32
2.5	Die ^{31}P , ^1H -Korrelation (Invers-COSY)	34
2.6	Die ^{13}C , ^1H -Korrelation (HMQC)	37
2.7	Die ^{13}C , ^1H -longrange-Korrelation (HMBC)	39
2.7.1	Prinzip	39
2.7.2	Anwendung zur Detektion quaternärer Kohlenstoff-Zentren	39
2.7.3	Anwendung der ^{13}C , ^1H -long-range-Korrelation zur Konformationsanalyse	42
2.8	Referenzen zu Kapitel 2	43
3	NMR-Studien an Ru(II)-Komplexen	47
3.1	Einleitung	47
3.2	Struktur von $[\text{RuH}(\text{p-Cymen})\{(\text{S})\text{-MeO-BIPHEP}\}]\text{BF}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50
3.3	$[\text{Ru}(\text{Ti}^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\{(\text{S})\text{-MeO-BIPHEP}\}]\text{BF}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ru}(\text{Ti}^5\text{-C}_8\text{H}_{11})\{(\text{S})\text{-}(iso\text{-Propyl})_4\text{-MeO-BIPHEP}\}]\text{BF}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	54
3.3.1	Struktur in Lösung	54
3.3.2	Kristallstruktur von 4Fe	66
3.4	$[\text{Ru}(\text{Pyrrolyl})\{(\text{S})\text{-MeO-BIPHEP}\}]\text{BF}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{S})\text{-MeO-BIPHEP}\}]\text{BF}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	68

3.5	[Ru(Cp) ₂ {(fl)-BINAP}]CF ₃ SO ₃ 8 und [Ru(Neomenthyl-Cp){(R)-BINAP}]BF ₄ 9	70
3.6	[Ru(CH ₃) ₂ {(fl)-MeO-BIPHEP}] 10	76
3.7	Referenzen zu Kapitel 3	79

NMR-Studien an Pd(II)-jt-Allyl-Komplexen 83

4.1	Einleitung	83
4.2	Pd-Komplexe mit T)-allylisch komplexierten Naturstoffen	83
4.2.1	[Pd(Ti ³ -Carvon){P,P}]-Komplexe 12 und 1_3	83
4.2.2	tPd(Ti ³ -4-Androsten-3,17-dion){P,P}]-Komplexe 1 j i u n c l l 5	87
4.2.3	[Pd(ri ³ -4-Androsten-3,17-dion){N,N}]-Komplexe l f i u n d 1 _ 9	93
4.2.4	Schlussfolgerungen	96
4.3	[Pd(7t-Diphenylallyl){P,N}]-Komplexe 24 und 2_5	96
4.3.1	Einleitung	96
4.3.2	Lösungsstruktur von 2_4 und 2_5	98
4.3.3	Schlussfolgerung	103
4.4	[Pd(n-Diphenylallyl){N,S-Oxazolin}]-Komplexe 2_g, 2J7 und 2J	104
4.4.1	Einleitung	104
4.4.2	Strukturelle Aspekte	105
4.4.3	Dynamik der Komplexe	109
4.5	[Pd(7t-Diphenylallyl){P,S}]-Komplex 29	113
4.5.1	Einleitung	113
4.5.2	Lösungsstruktur von 2_9	114
4.6	Die ¹³ C-NMR-Spektroskopie zur Detektion elektronischer Effekte	118
4.6.1	Erklärungen	118
4.6.2	Voraussage der Produkt-Bildung in Katalysen	119
4.6.3	¹³ C-NMR-Spektroskopie an [Pd(7t-Diphenylallyl){(S)-MeO-BIPHEP}]PF ₆ 3jO	122
4.7	Referenzen zu Kapitel 4	127

NMR-Studien an Pd(0)-Komplexen 131

5.1	Einleitung	131
5.2	Kristallstruktur von [Pd(0)(Benzochinon){P,S}] 32_	132
5.3	Lösungsstruktur von [Pd(0)(Cyclo-Pent-4-en-1,3-dion){P,S}] 3JL und [Pd(0)(Benzochinon){P,S}] 32	135
5.4	Referenzen zu Kapitel 5	141

6 Der Effekt der 3,5-Dialkyl-Substitution in den P-Arylen 143

6.1	Einleitung	143
6.2	Erfassung der Dynamik mittels NMR-Spektroskopie	143
6.3	Ermittlung der Rotationsaktivierungs-Energien der P-Arylringe	145
6.4	MM3* Berechnungen	149
6.5	Schlussfolgerung	151
6.6	Abhängigkeit der Rotations-Barrieren vom koordinierten Substrat und vom η^1 -Bindungsmodus	151
6.7	Auswirkungen der 3,5-Dialkyl-Substitution in den P-Arylen auf die Katalyse	154
6.8	[Pd(0)(dba){(fi)-MeO-BIPHEP}] 3_§ und [Pd(0)(Cyclopent-4-en-1,3-dion{(7)-MeO-BIPHEP}] 3_6	158
6.9	Schlussfolgerungen	163
6.10	Referenzen zu Kapitel 6	166

7 NMR-Studien an Rh(I)-Komplexen 169

7.1	Einleitung	169
7.2	Struktur von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ mit t-LANOP in Lösung	170
7.3	Dynamik von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ mit t-LANOP	176
7.4	Schlussfolgerung	180
7.5	Referenzen zu Kapitel 7	182

8 Experimenteller Teil 183

8.1	Chemikalien, Lösungsmittel und Analytik	183
8.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	183
8.1.2	IR-Spektren	183
8.1.3	FAB-Massenspektren	184
8.1.4	Elementaranalysen	184
8.1.5	Röntgenstrukturanalysen	184
8.1.6	MM3*-Berechnungen	184
8.2	Technische Daten zu den NMR-Geräten	185
8.2.1	Geräte	185
8.2.2	Messfrequenzen in MHz und Referenzverbindungen	185
8.3	Probenvorbereitung	186
8.4	Erklärungen zu den Messungen	186
8.5	1-D-NMR-Messungen	186
8.6'	2-D-NMR-Messungen ohne ROESY	187
8.7	Messung der ROESY-Spektren	188
8.7.1	Erklärungen	188
8.7.2	Bestimmung des optimalen $\tau_c/2$ -Pulses	188
8.7.3	"Richtiges" Setzen der Einstrahlfrequenz ν_0	189
8.7.4	ROESY-Messungen an Metall-Hydriden	190
8.7.5	ROESY mit absichtlich herbeigeführtem Hartmann-Hahn-Transfer	190
8.8	Linienformanalyse	193
8.9	Berechnungen mit dem Programm MEX	194

8.9.1	Das Programm MEX	194
8.9.2	Vorgehen	194
8.9.3	Kommentar zu den Berechnungen	195
8.10	Synthesen	196
8.10.1	Herstellung von $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	196
8.10.2	Synthese von $[\text{Pd}(\eta^2\text{-Cl})(\text{Ti}^3\text{-Carvon})]_2$	197
8.10.3	Synthese von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Carvon})(\text{P,P})\text{CF}_3\text{SO}_3]_{12}$ und <u>1_3</u>	198
8.10.4	Synthese von $[\text{Pd}(\eta^2\text{-Cl})(\text{Ti}^3\text{-Androsten})]_2$	200
8.10.5	Synthese von $[\text{Pd}(\text{Ti}^3\text{-Androsten})(\text{P,P})\text{PF}_6]_{1_4}$ und <u>1_5</u>	201
8.11	Referenzen zu Kapitel 8	202

9 Anhang 205

9.1	NMR-Daten	205
9.2	Kristallstruktur-Daten	233
9.3	Daten zur Linienform-Analyse	234

Lebenslauf