

Chirale Katalysatoren gebunden auf anorganischen Trägermaterialien (Supported Chiral Catalysts on Inorganic Materials)

Seminar zum OCF-Praktikum WS 03/04

Irina Grasmück

18.02.2004

Literatur

Song, C.E.; Lee, S. Chem. Rev. 2002, 102, 3495-3524

Gliederung

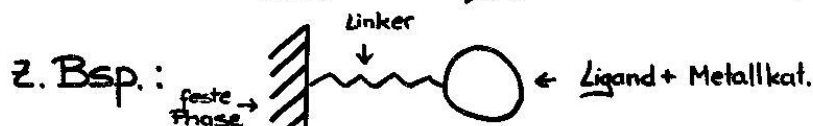
- Einführung
- Anwendungsbeispiele der Katalysatoren für Reaktionen wie
 - katalytische Hydrierung von C=C-Bindungen
 - katalytische Hydrierung von C=O-Bindungen
 - Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen
 - Enantioselektive Addition von Dialkylzink mit Aldehyden
 - Diels-Alder Reaktion
 - Michael-Addition
 - Asymmetrische allylische Substitution
- Literatur

Einführung

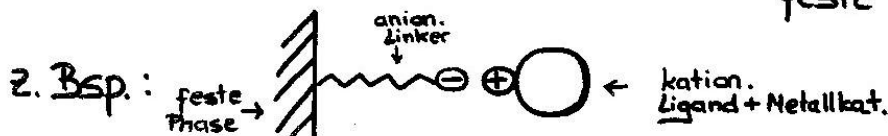
- asymmetrische Katalyse → wichtige Methode zur selektiven Herstellung einzelner Enantiomere
 - homogene Katalysatoren: hohe Effizienz und Selektivität, aber Problem der Isolierung des Katalysators vom Reaktionsgemisch
 - ⇒ Lösung:
 - heterogenisierte Katalysatoren
- eine Möglichkeit zur Herstellung von heterogenisierten Katalysatoren: Immobilisierung von homogenen chiralen Katalysatoren auf anorganischen Trägermaterialien

Methoden zur Immobilisierung von homogenen chiralen Kat's:

- kovalente Bindung eines Liganden an die feste Phase



- Adsorption oder Ionenpaar-Bindung eines Liganden an die feste Phase



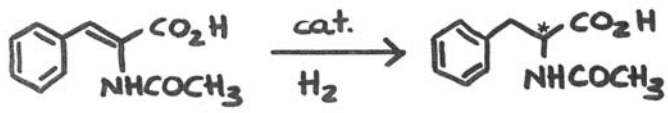
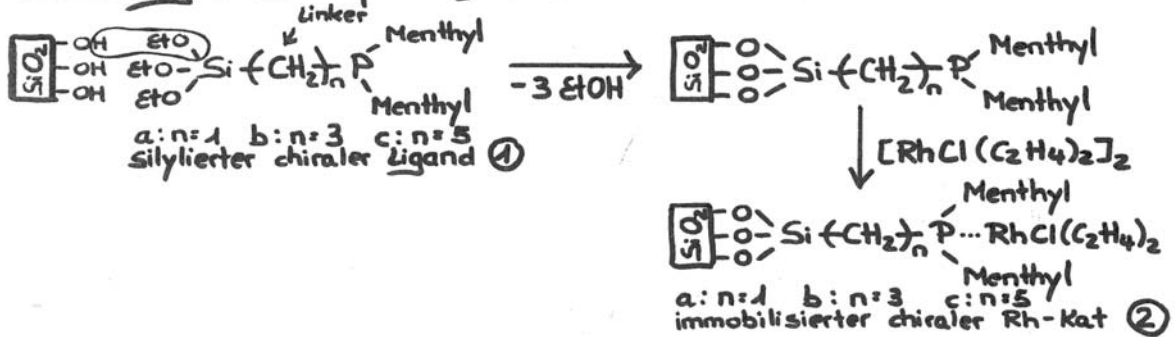
- Einbettung bzw. Einschluß



Asymmetrische Reduktion

Asymmetrische katalytische Hydrierung von C=C-Bindungen

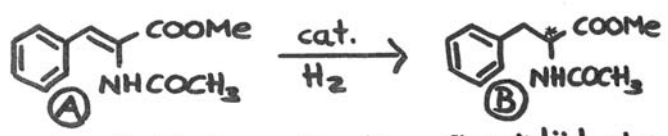
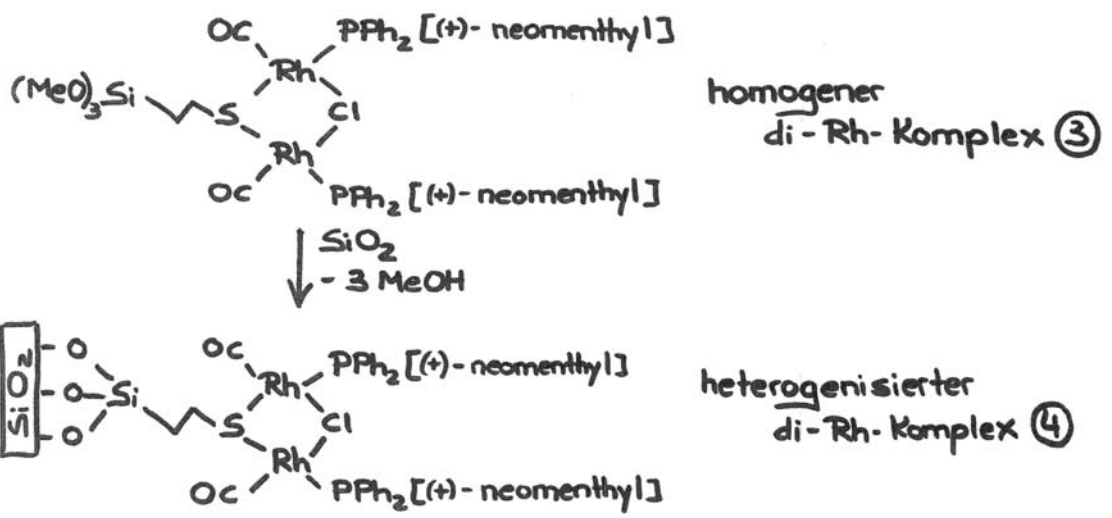
→ Herstellung eines auf SiO₂ immobilisierten chiralen Rh-Kat's:



mit Rh-① a:	23 h, 54 % ee
mit Rh-① b:	9,5 h, 80 % ee
mit ② a:	14,5 h, 67 % ee
mit ② b:	5 h, 80 % ee
mit ② c:	3 h, 87 % ee

→ site-isolation

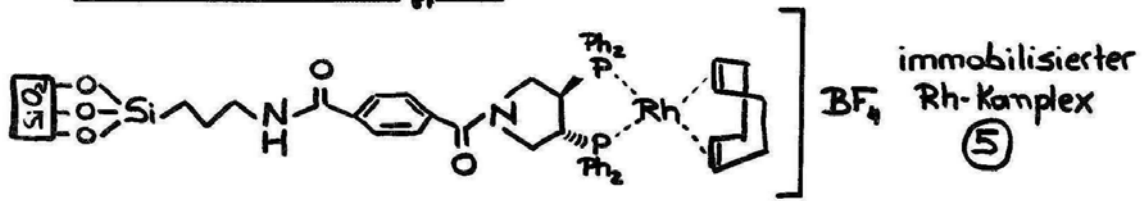
Beispiel für unterschiedliche Katalysemechanismen



mit ③: rechtsdrehendes Produkt (97% ee)
 mit ④: linksdrehendes Produkt (95% ee)

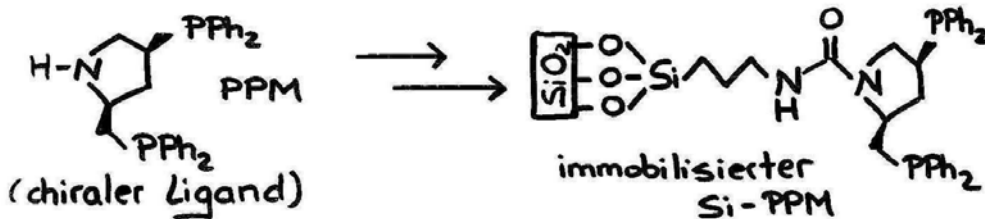
→ Einfluß auf die Chiralität der Produkte

→ constraint - Effekt



mit Kat (5) auf SiO_2 (4nm) : $\approx 100\%$ ee
 mit Kat (5) auf SiO_2 (10nm) : $\approx 89\%$ ee

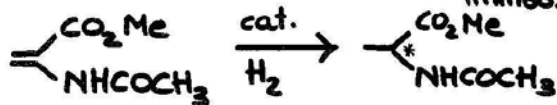
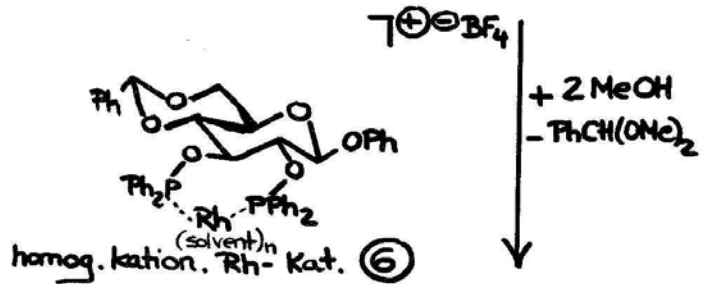
→ site - isolation



→ immobilisierte kation. Rh-Komplexe weisen (trotz hoher Beladung) keine site-isolation auf

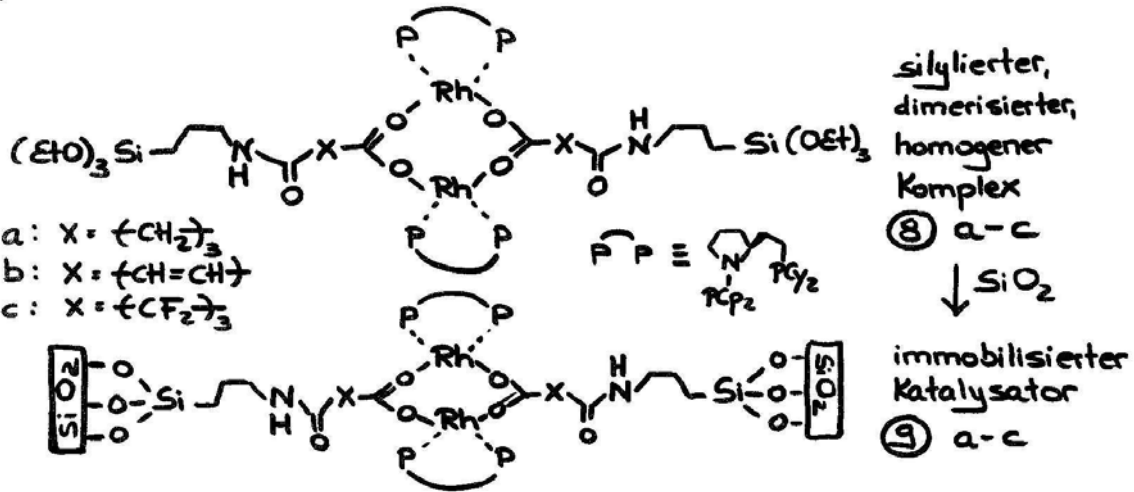
mögliche Metallkat's:
 - $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ ionisch
 - $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ neutral $_7$

Immobilisierung durch ionische Wechselwirkungen

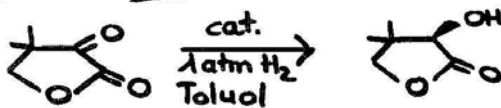


mit (6) : 91% ee
 mit (7) : 95% ee

Asymmetrische katalytische Reduktion von C=O-Bindungen



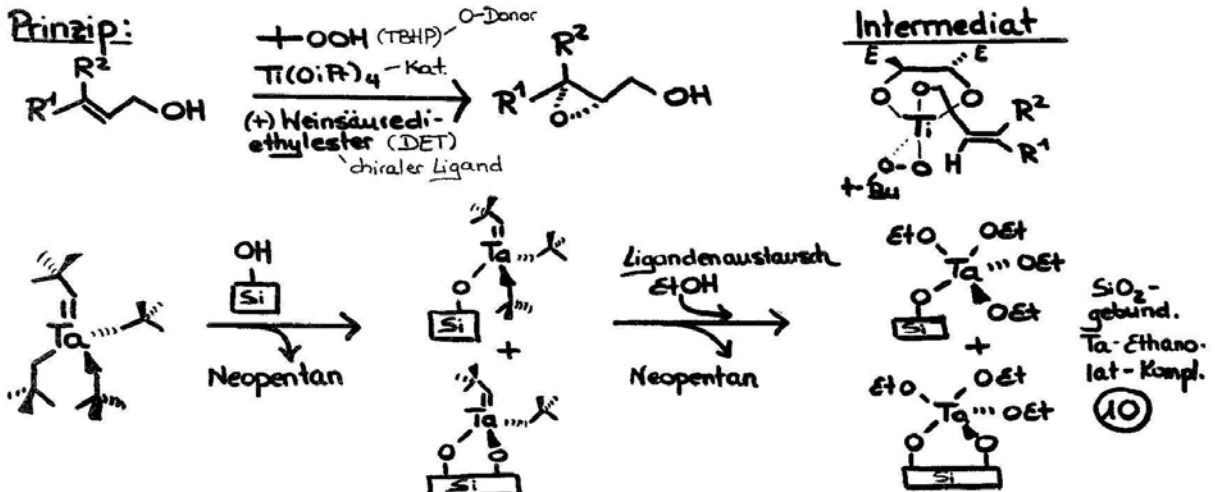
Hydrierung von α -Ketoestern



Katalysator	Umsatzung	ee
mit 8a	77%	84% ee
mit 8b	100%	85% ee
mit 8c	100%	91% ee
mit 9b	1) 100% 2) 22%	81% ee 57% ee
mit 9c	1) 100% 2) 27% 3) 4%	91% ee 86% ee 79% ee

Asymmetrische Oxidation

Asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen (Sharpless-Epoxidierung)

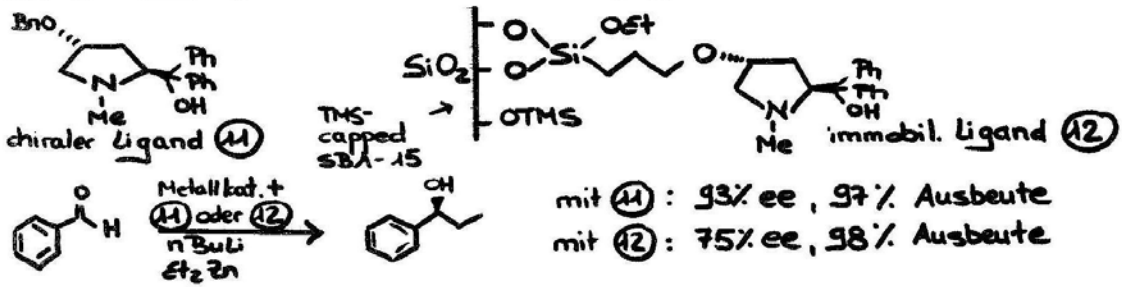


Ti-Komplexe werden ausgehend von Ti(OiPr)₄ auf ähnliche Weise hergestellt

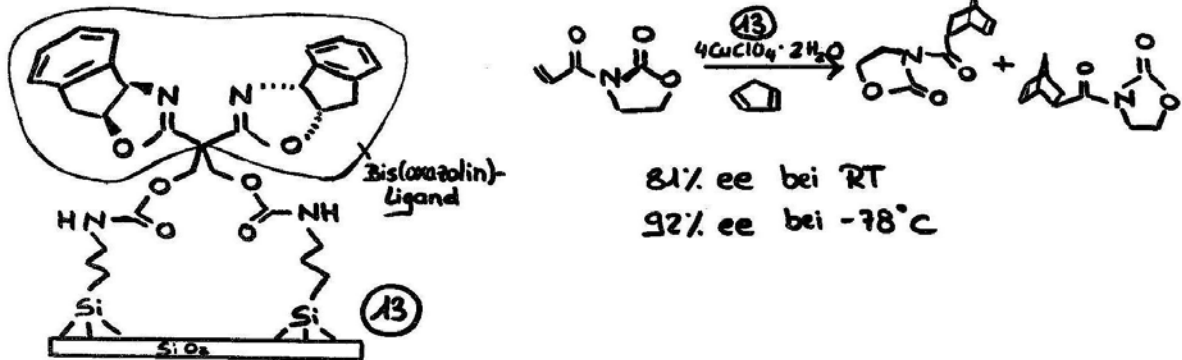


Asymmetrische C-C-Knüpfung

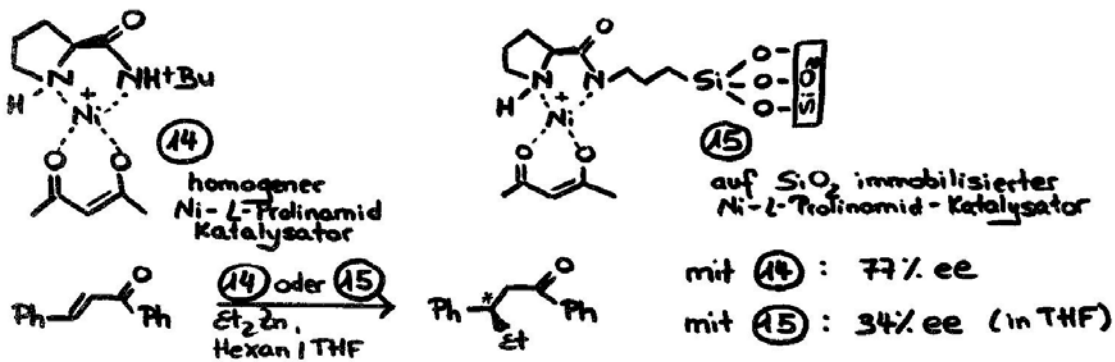
Enantioselective Addition von Dialkylzink mit Aldehyden



Diels-Alder Reaktion



Michael-Addition



Pd-katalysierte asymmetrische allylische Substitutionen

