



Polymergebundene Reagenzien

Jens Mohr

7.6.04

OCF-Seminar

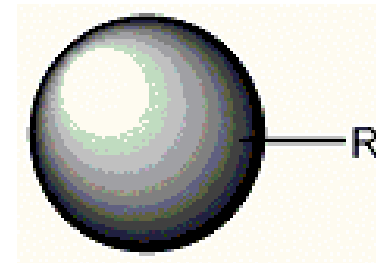


Gliederung

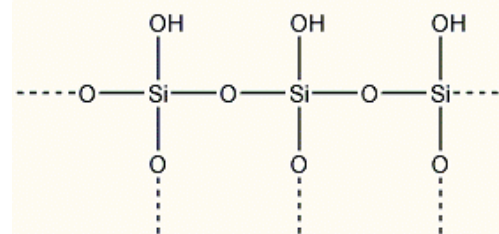
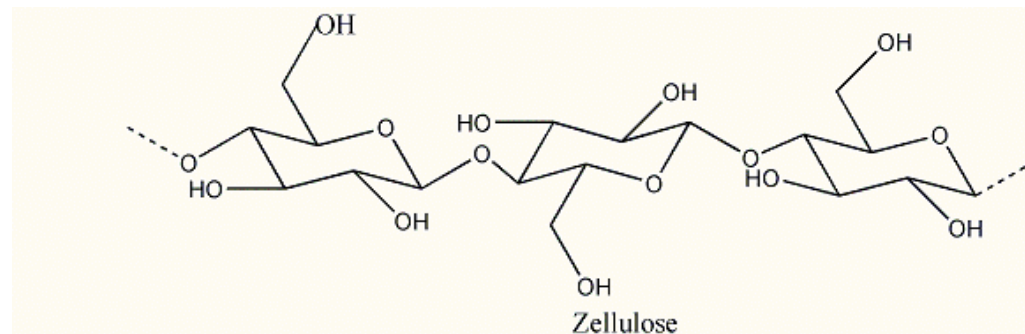
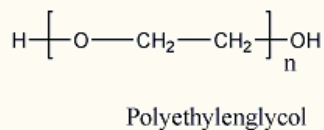
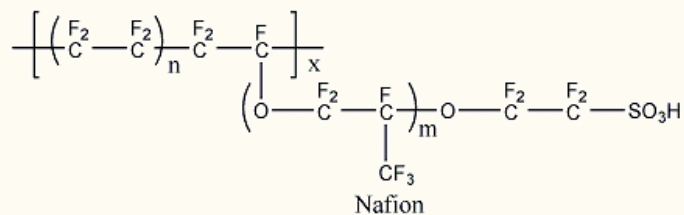
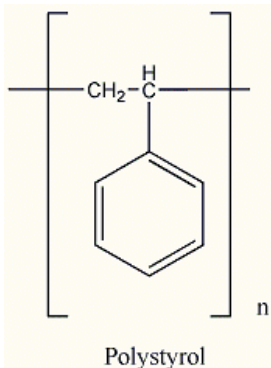
- Allg. Definition
- Liste von Polymeren
- Ionenaustauscher als bekanntes Beispiel
- Einteilung der Reagenzien im Rahmen von Synthesen / wichtige Begriffe
- Gebräuchliche Abkürzungen
- Beispiele
- Vorteile/Nachteile
- Literaturangaben

Was sind polymergebundene Reagenzien?

- Funktionelle organische oder anorganische Gruppen oder allg. reaktive Spezies, die an ein bestimmtes Polymer/ ein bestimmtes festes Trägermaterial gebunden sind.



Liste von Polymeren/Feststoff-Trägermaterialien in der organischen Synthese

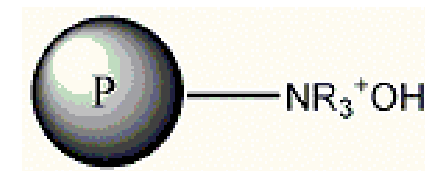
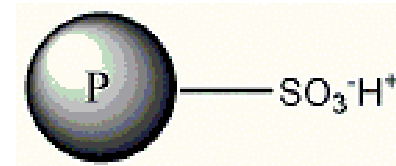


Al_2O_3
Alumina (Aluminiumoxid)

aber auch andere Stoffe wie Glas, Ton, Zeolith usw. können eingesetzt werden

Erstes (bekanntes) Beispiel

- Ionenaustauscher:
- Kationenaustauscher:
(z.B. sulfoniertes Polystyrol)
- Anionenaustauscher
(z.B. quartäre Ammoniumgruppen an Polystyrol)





Einteilung der Reagenzien und wichtige Begriffe 1

■ Supported reagents:

- Funktionelle Gruppen, die mit einem (polymeren) Trägermaterial verbunden sind und ein Substrat/mehrere Substrate in ein neues Produkt umwandeln
- Überschuß kann durch Filtration abgetrennt werden



Einteilung der Reagenzien und wichtige Begriffe 2

- **Supported catalysts:**

- Funktionelle Gruppen, die mit einem polymeren Trägermaterial verbunden sind und in katalytischen Mengen eingesetzt werden, um ein Substrat/mehrere Substrate in ein neues Produkt umwandeln zu können
- Überschuß kann durch Filtration wieder abgetrennt werden



Einteilung der Reagenzien und wichtige Begriffe 3

- **Scavengers, quenching agents, sequestering agents:**

- Funktionelle Gruppen, die mit einem polymeren Trägermaterial verbunden sind

- Sie können Nebenprodukte oder überschüssige Edukte während einer Reaktion selektiv aus dem Reaktionsgeschehen entfernen und durch Filtration abgetrennt werden.



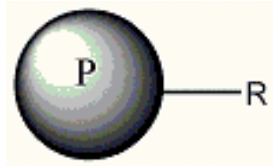
Einteilung der Reagenzien im Rahmen einer Synthese 4

- **Catch And Release/ Capture and Release**
(Synthesestrategie)

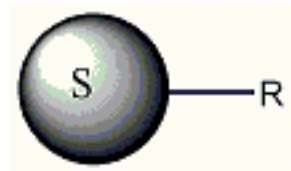
- Das in der flüssigen Phase vorliegende Produkt wird auf ein Polymer Material transferiert
- Eine anschließende Filtration (und anschließendes Waschen) entfernt Verunreinigungen.
- Produkt wird wieder vom Polymer entfernt und aufwendige Reinigungsschritte entfallen

Abkürzungen

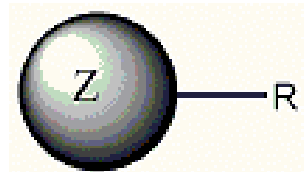
■ Polystyrol



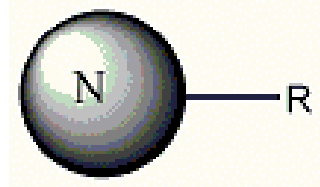
■ Silica



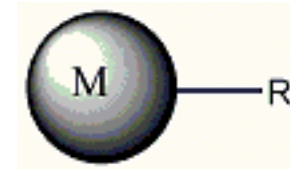
■ Zeolith



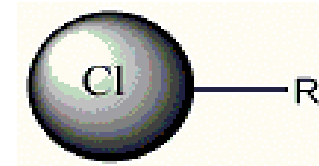
■ Nafion



MCM
(multiple chip
module)



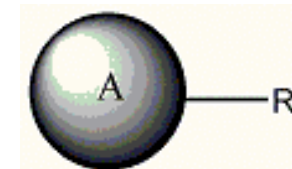
Clay = Ton



Carbon
(Graphit)



Aluminiumoxid



Beispiel-Reaktion zu „supported reagents“

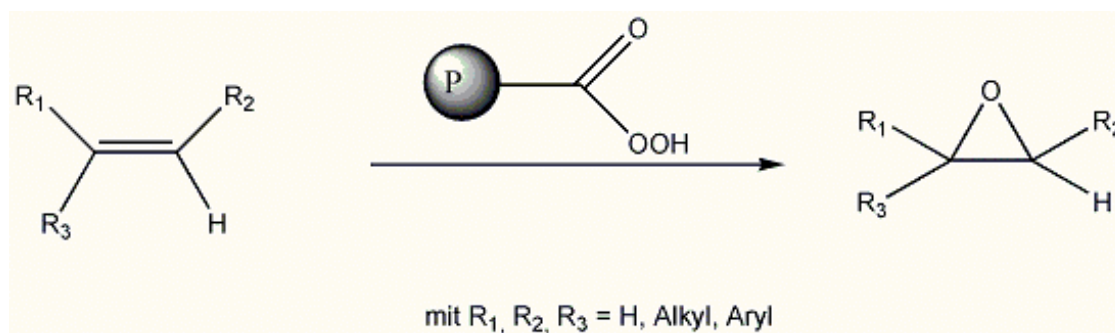
Prileschajew-Oxidation

Vorteile:

Polymergebundene Persäuren sind nicht explosiv und bei -20°C für lange Zeit stabil!

Einfachere Reinigung, da nur Filtration

(Bei Verwendung von MCPBA \rightarrow aufwendiges Ausschütteln notwendig!)

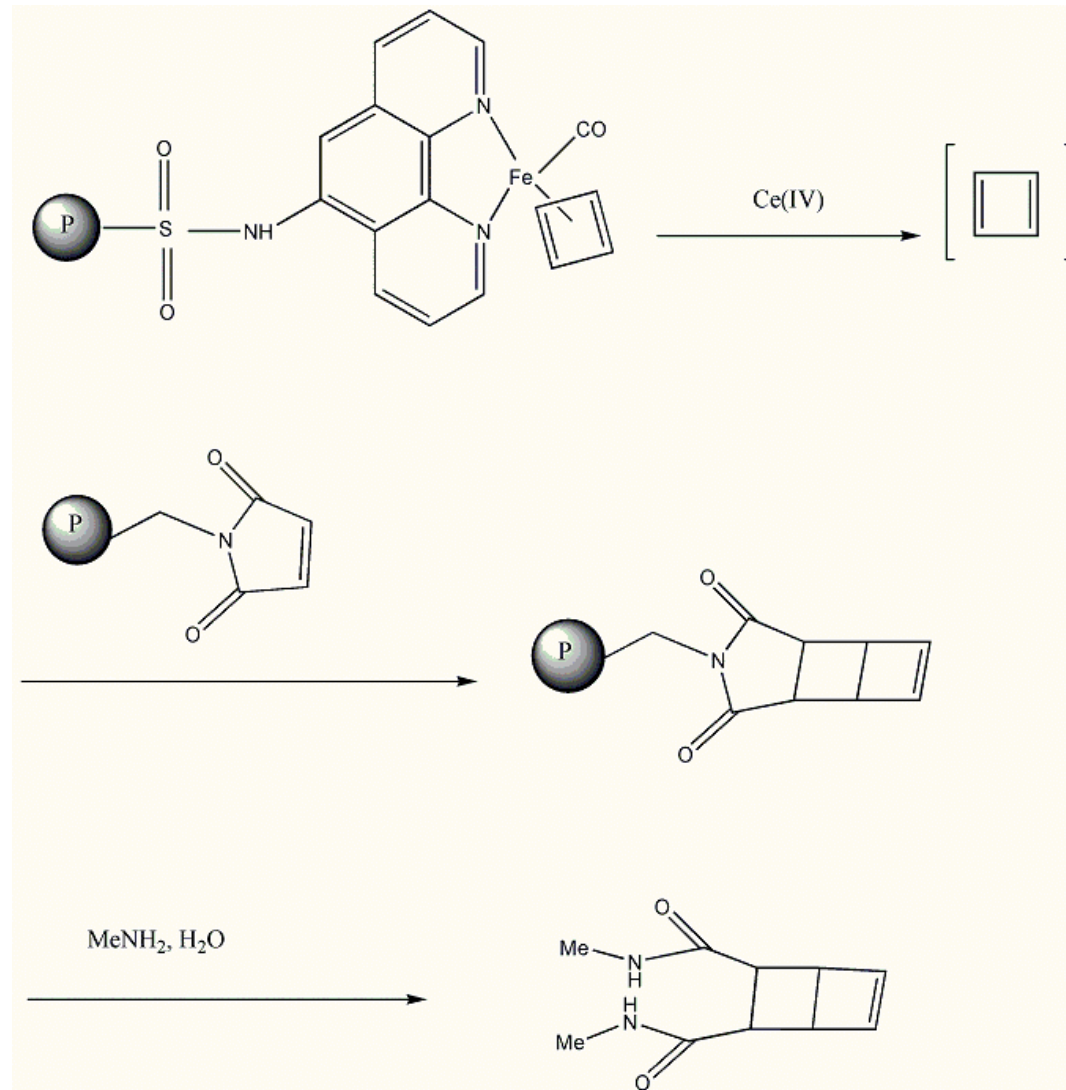


Ausbeute: bis zu 95%

Beispiel 2

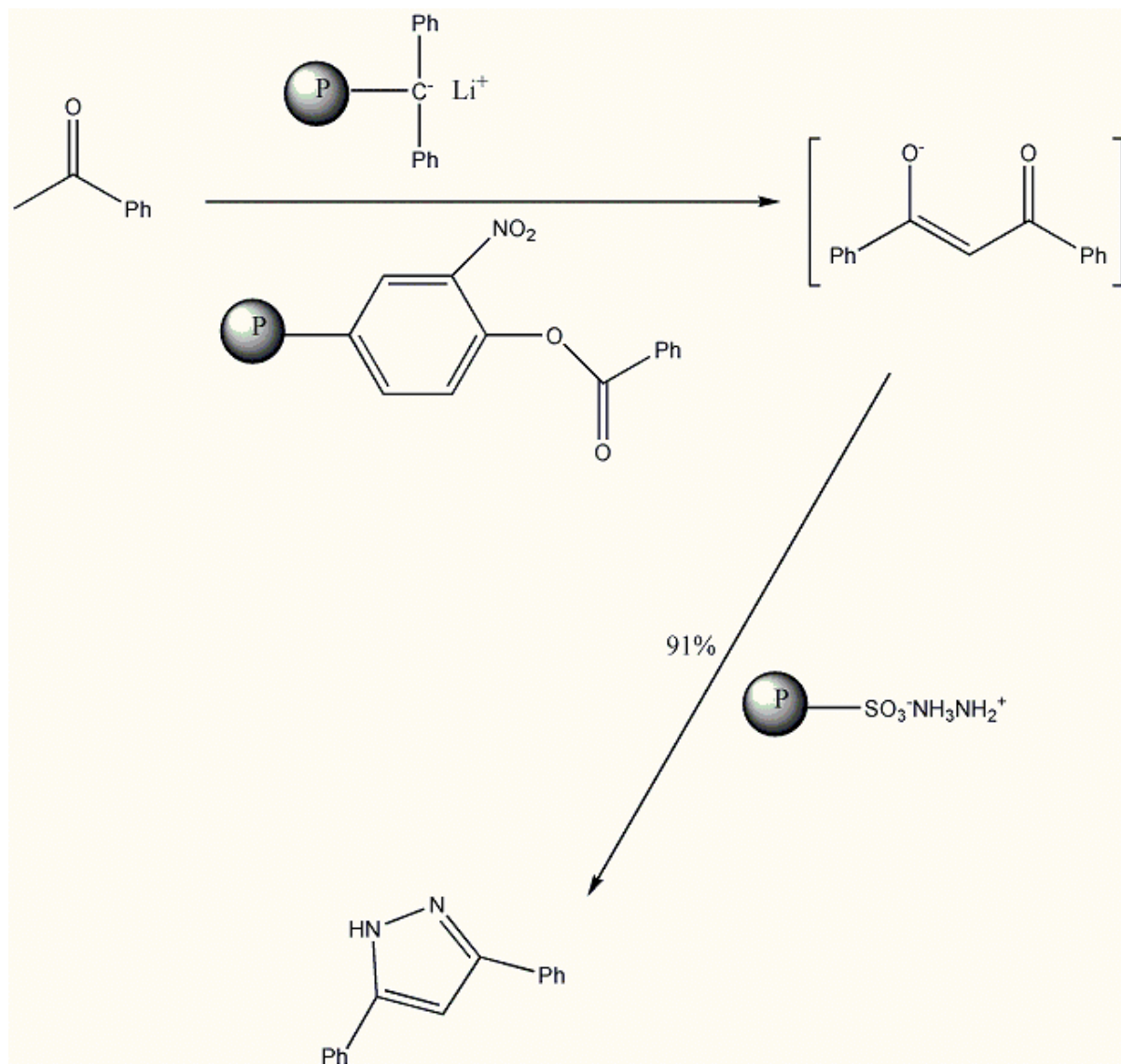
Diels Alder

Reaktion: 1974,
Rebek



Beispiel 3

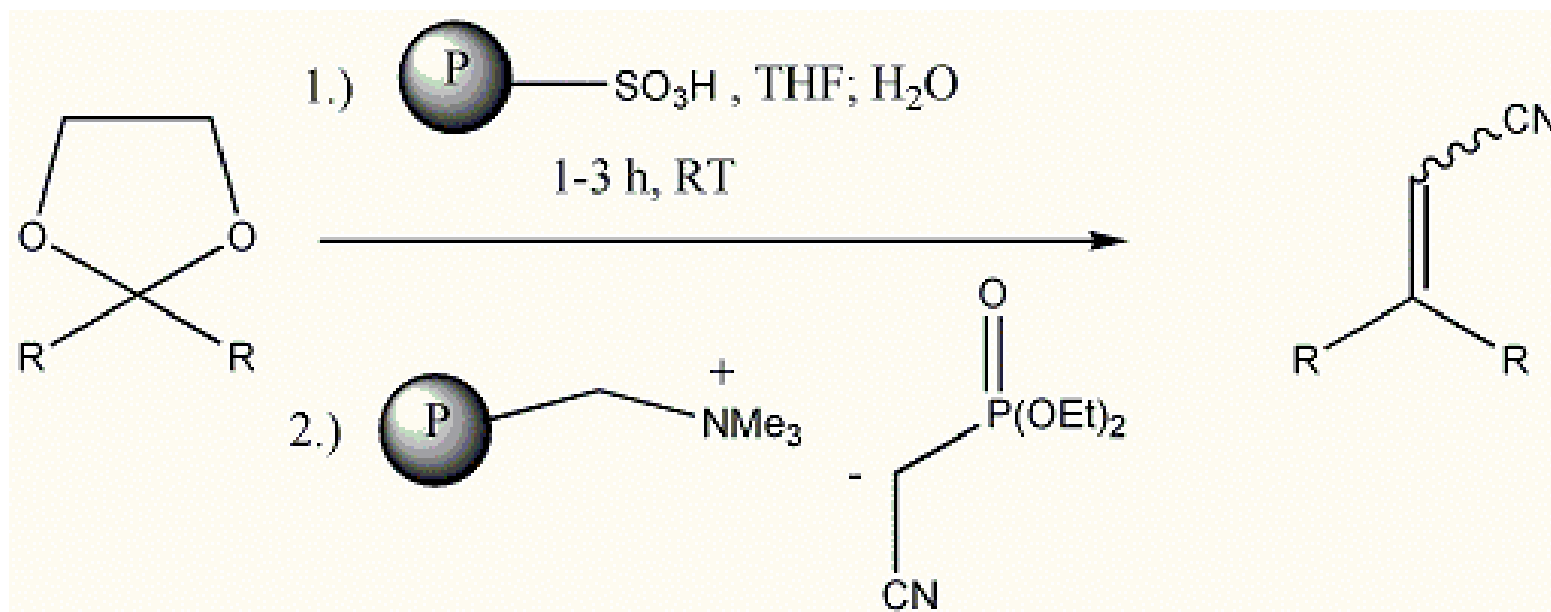
„wolf and lamb“-
Reaktion,
Cohen-Group, 1977



Jens Mohr, polymergebundene
Reagenzien, SS04

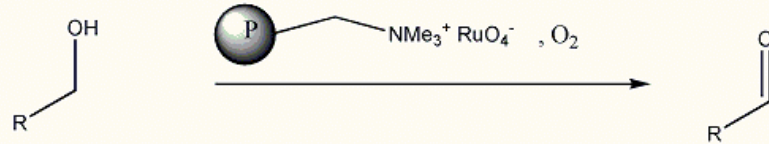
Beispiel 4

Cainelli, 1979



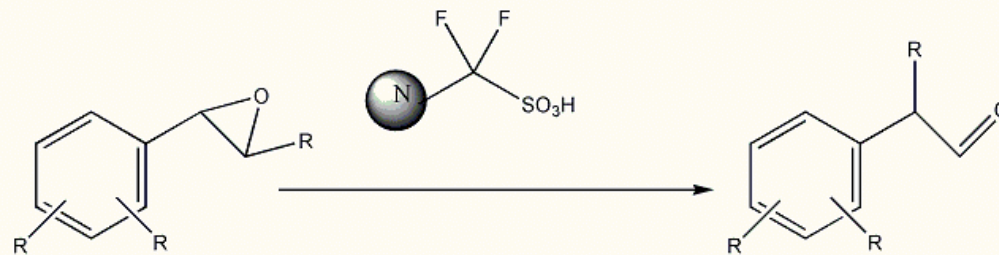
Ausbeute bis zu 98%

Weitere kurze Beispiele (nur Transformationen)

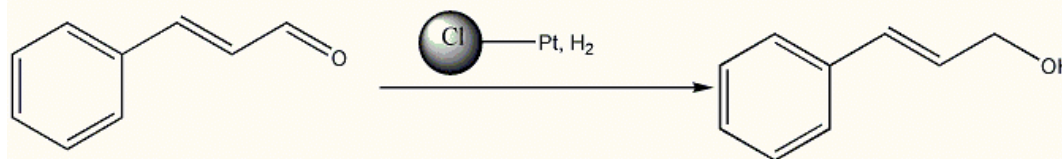


primäre Alkohole werden selektiv bei Anwesenheit von sek. Alkoholen oxidiert, Ausbeute bis zu 95%, beachte Vorteile im Vergleich zu TPAP ($\text{nPr}_4\text{N}^+ \text{RuO}_4^-$):

- höhere Selektivität
- viel leichter zu entfernen durch Filtration



kein Keton als Produkt erkannt, Ausbeute bis zu 98%



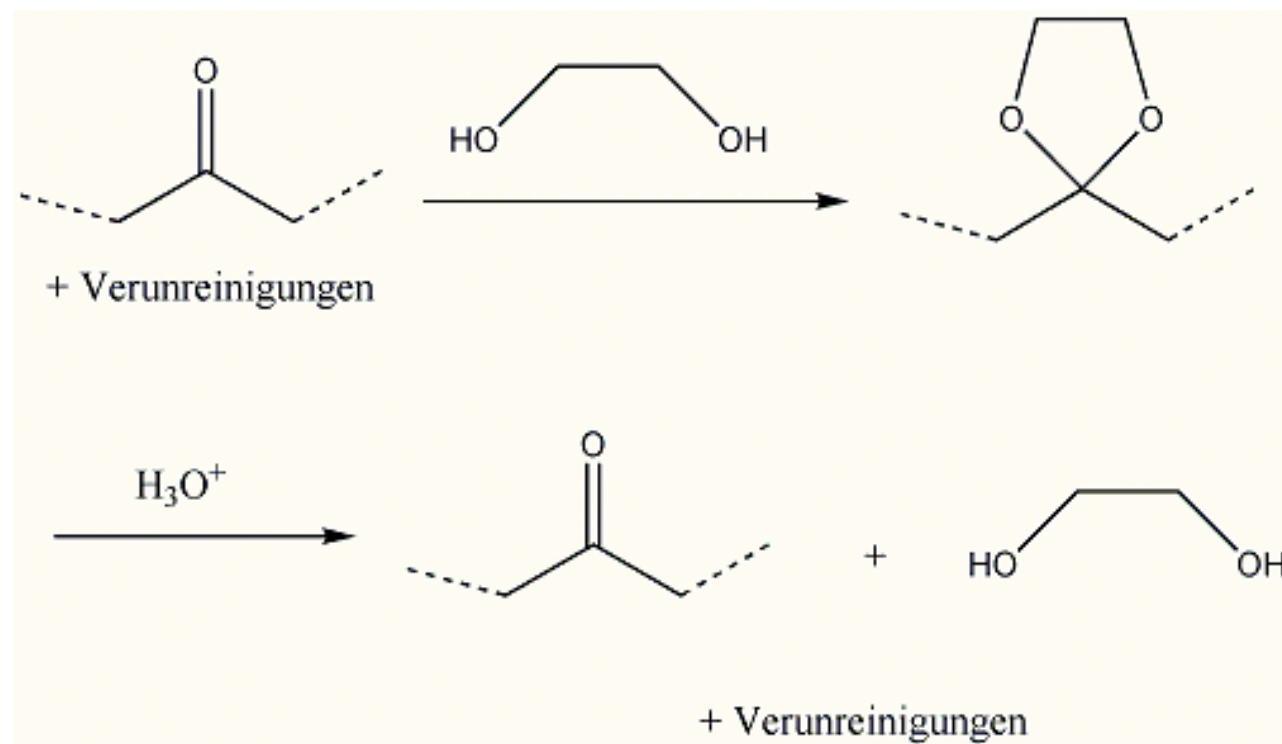
Ausbeute 70% , aber Reinheit 99%, gute Alternative zur Luche-Reduktion: ($\text{CeCl}_3/\text{NaBH}_4$)

Jens Mohr, polymergebundene Reagenzien, SS04

Beispiel für „Catch and Release“ 1

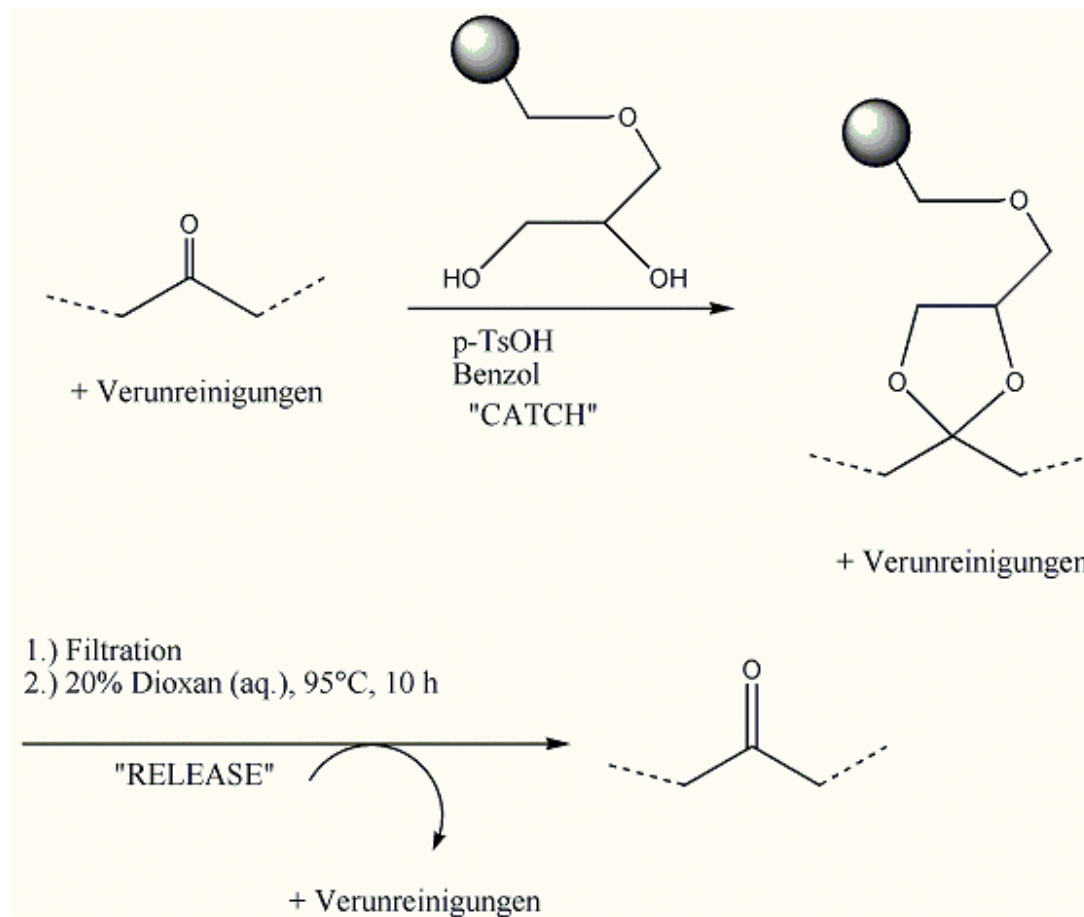
- 1,3 Doxan- Schutzgruppe für Ketone – ein Vergleich

a) „normal“

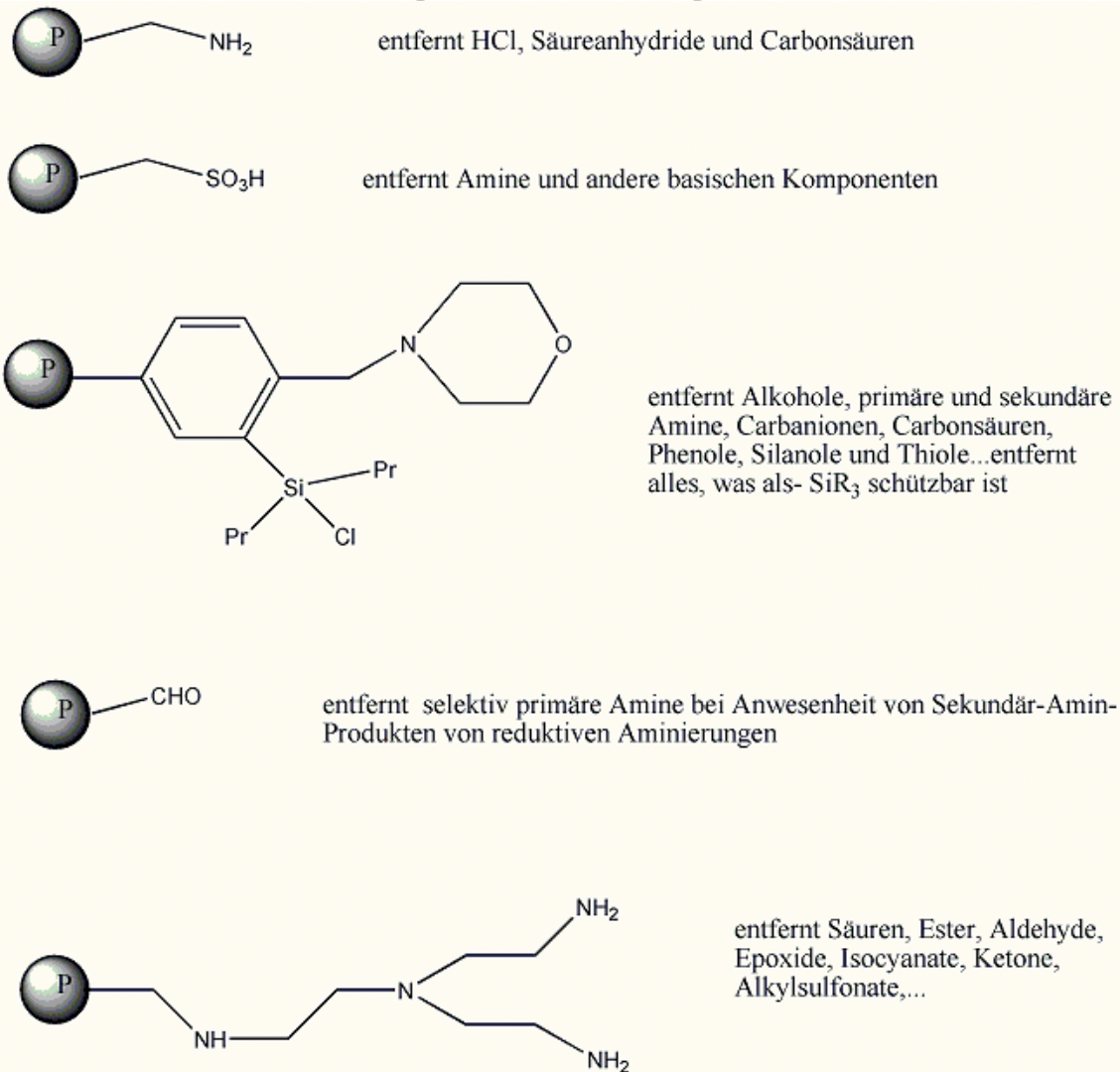


Beispiel für „Catch and Release“ 2

■ b) alternativ:



Liste von Scavenger-Reagenzien



Jens Mohr, polymergebundene
Reagenzien, SS04



Nachteile der polymergebundenen Reagenzien

- Sehr teure Reagenzien!
- Polymergeb. Reagenzien oftmals weniger reaktiv als die klassischen Reagenzien
- Falls keine selektive Methode zum Abtrennen des gewünschten Produktes vorhanden ist → Produktgemische



Vorteile der polymergebundenen Reagenzien

- Quantitative Reaktionen infolge der Verwendung von Reagenzien im Überschuß
- Hohe Ausbeuten und Reinheit
- Einfache, effektive und schnelle Reinigung während der Synthese durch einfaches Abfiltrieren der polymergebundenen Reagenzien

(z.B. überschüssige polymergeb. Reagenzien einfach abfiltrieren, keine zeitaufwendigen Reinigungsschritte notwendig)



Literaturangaben

- S.V.Ley et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans 1,2000, 3815ff
- S.V.Ley „Plicamine“ , 2002