

Koordinációs kémiai és homogénkatalitikus vizsgálatok ionfolyadékokban

PhD értekezés tézisei

Rangits Gábor

Témavezető:

Dr. Kollár László



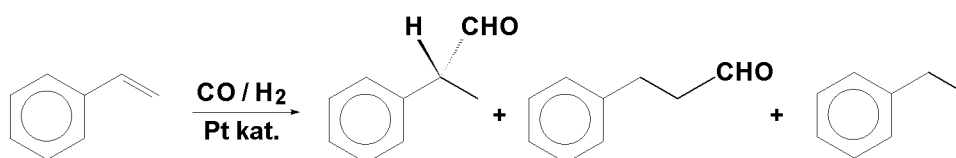
Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola

2008

1. Bevezetés

Az átmenetifém-komplexek által katalizált homogénkatalitikus reakciók során a karbonil-származékok igen széles skálája állítható elő laboratóriumi és ipari méretekben egyaránt. Utóbbira napjainkban is példaként említhetők a propén hidroformilezése során (évente kb. 4,5 millió tonna mennyiségben) nyert műanyagipari alapanyagok [1], míg laboratóriumban főként optikailag aktív aldehidek, karbonsavak, észterek, amidok kerülnek előtérbe, amelyek fontos intermedierként szerepelnek a gyógyszer- és növényvédőszer-kémiában és a preparatív kémia különböző területein.

A hidroformilezési reakció megvalósításához kezdetben kobalt-karbonil komplexeket használtak katalizátorként, később áttértek a ródiom-komplexek használatára az enyhébb reakciókörülmények és a kitűnő regioszelektivitás miatt. A hetvenes évek végétől egyre nagyobb figyelem irányult a platina - tercier foszfin - ón(II)klorid rendszerek katalitikus tulajdonságainak vizsgálatára. Bár ezen komplexek katalitikus aktivitása elmarad a ródiom tartalmú katalizátorokétól, aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban történő alkalmazásukkal azonban kitűnő optikai hozamok érhetők el.



1. ábra Sztírol hidroformilezése

A különböző típusú oldószerek alkalmazása mind a homogénkatalitikus reakciók mechanizmusának vizsgálata, mind technológiai szempontok miatt a kezdetektől az érdeklődés homlokterében áll [2, 3]. A kétfázisú folyadék-folyadék rendszerek alkalmazása már több évtizeddel ezelőtt felmerült.

A katalizátorként alkalmazott átmenetifém-komplexek viszonylag drágák, ezért a termékektől történő elválasztásuk, újrahasznosításuk érdekében újabb és újabb módszereket dolgoznak ki.

Egyik ilyen ígéretes kutatási irány az ionfolyadékok mint potenciális új oldószerek alkalmazása [4]. A különböző összetételű ionfolyadékok hallatlan előnye a szerves oldószerekkel szemben, hogy gyakorlatilag nincs mérhető gőznyomásuk, nem párolognak. E tulajdonságot kihasználva a termékek az ionfolyadékban oldott katalizátoroktól desztillációval könnyen elválaszthatók. A termék ezért tisztább, kinyerése gazdaságosabb. A katalizátort tartalmazó ionos fázis ezután újra felhasználható.

-
- [1] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Second Edition, Chapter 7, John Wiley & Sons: An Interscience Publication, New York, 2000.
 - [2] L. Markó, *Magyar Kémikusok Lapja* **54** (1999) 541.
 - [3] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **266** (1994) 72.
 - [4] Z. Finta, Z. Baán, I. Hermecz, in *A kémia újabb eredményei: Ionos folyadékok alkalmazása szerves kémiai reakciókban*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.

2. Célkitűzések

- Elsősorban a szerves kation szerkezetének módosítása révén új, szintézisekben használható ionfolyadékok előállítása, jellemzése.
- Néhány katalitikus szempontból jelentős, egyszerű katalizátorrendszer ionfolyadékokban való viselkedésének felderítése elsősorban ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR segítségével (koordinációs kémiai vizsgálatok).
- Homogénkatalitikus karbonilezési (hidroalkoxikarbonilezési és hidroformilezési) reakciók végrehajtása ionfolyadékokban.

3. Alkalmazott módszerek

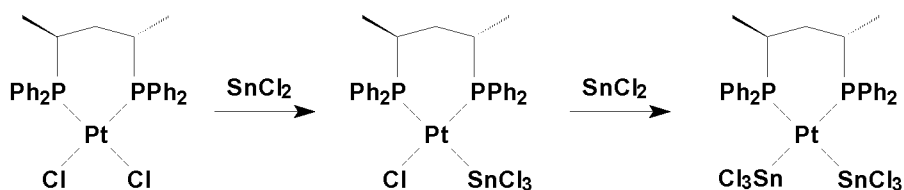
Laboratóriumi módszerek: inert Schlenk-technika, nagynyomású autokláv technika

Nagyműszeres analitikai módszerek: ^1H , ^{13}C és ^{31}P NMR, IR, GC-MS

4. Saját eredmények

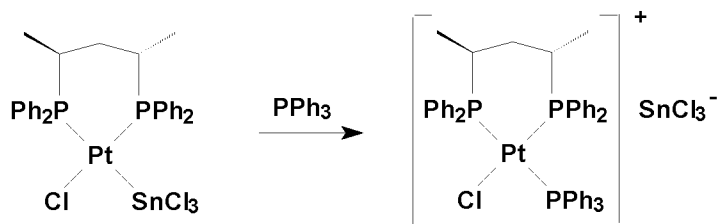
Munkám legfontosabb eredményei az alábbiakban foglalhatók össze.

1. A platina-bdpp-ón(II)klorid rendszerek esetén $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ionfolyadékban — a halogénezett oldószerekben hasonló körülmények között kizárólagosan keletkezett — $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{bdpp})$ mellett jelentős mennyiségben képződött a $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{bdpp})$ komplex is. Az egyensúlyi elegyben az ón(II)klorid Pt-Cl kötésbe történő kétszeres beékelődésével keletkező komplex mennyisége a hőmérséklet növelésével nő.



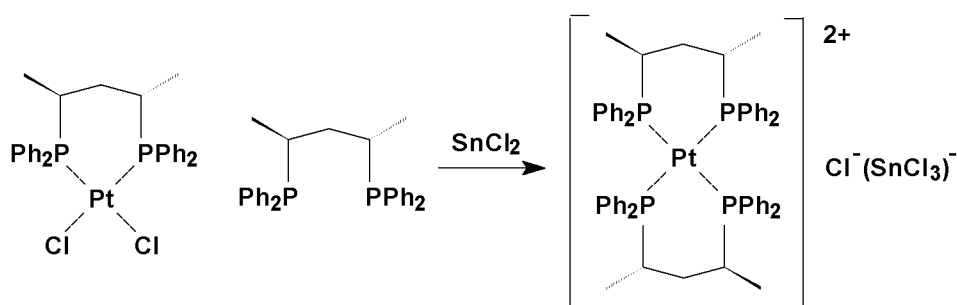
2. ábra Ón(II)-klorid beékelődése Pt-Cl kötésbe

2. A triklorosztannáto ligandum jó távozó-csoport sajátságának következtében a kétfogú (bdpp) és egyfogú (PPh_3) foszfint egyidejűleg tartalmazó rendszerben fő komponensként a $\text{PtCl}(\text{bdpp})(\text{PPh}_3)]\text{SnCl}_3$ keletkezik.



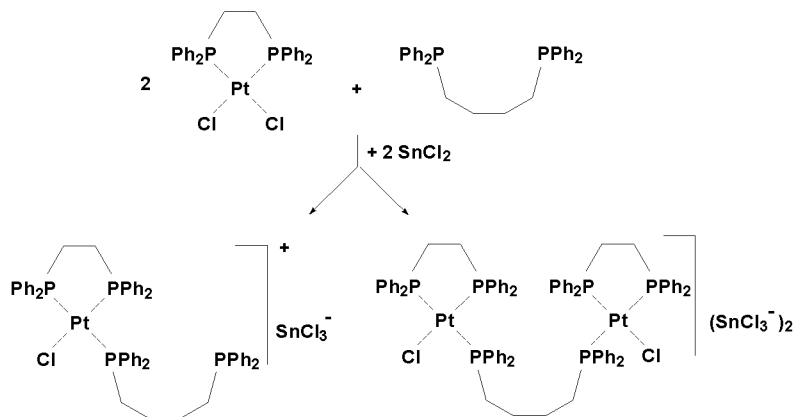
3. ábra Triklorosztannáto ligandum cseréje trifenil-foszfínra

3. A $[\text{Pt}(\text{difoszfín})_2]^{2+}$ komplex kation teljes átalakulással keletkezik $\text{PtCl}_2(\text{bdpp}) + \text{bdpp}$ rendszerben. Hasonló 'homo-difoszfínos', ám nem hattagú kelátgyűrűket eredményező esetekben a 'PtP₄' komplex csupán nyomokban keletkezett.



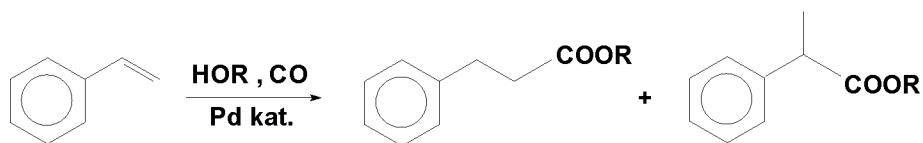
4. ábra 'PtP₄' komplex kation képződése

4. A két különböző difoszfint tartalmazó (pl. $\text{bdpp} + \text{dppb}$) rendszerekben kétmagvú, a 'belépő' ligandumot híd helyzetben tartalmazó $[\{\text{PtCl}(\text{bdpp})\}_2(\eta^1, \eta^1\text{-dppb})]^{2+}$ komplex kation képződése figyelhető meg. Ón(II)klorid jelenlétében - a szerves oldószerekben tapasztaltaktól eltérően - két, szerkezetileg hasonló 'PtP₃' komplex keletkezett. Az előbb említett komplex mellett egy másik is megjelenik, melyben a belépő második foszfín (dppb) egyfogú ligandumként koordinálódik, $[\text{PtCl}(\text{bdpp})(\eta^1\text{-dppb})]^+$ keletkezik.



5. ábra $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$ komplex reakciója dppb ligandummal SnCl_2 jelenlétében

5. Az eddigi közlemények által nem említett mellékreakciót fedeztünk fel a [BMIM][PF₆] esetén, mely — a korábban rendkívüli stabilitásúként leírt — [PF₆][−] komplex anion 'PF₂' származékokká történő bomlásával magyarázható. A bomlás már víznyomok jelenlétében is lejátszódik, ón(II)klorid fokozza ezt a nem kívánt mellékreakciót.
7. Az irodalmi analógiák alapján előállított BMIM-ionfolyadékok mellett szintetizáltam és oldószerként alkalmaztam az új tetraklorogallát származékot, a [Bu₄N][GaCl₄]-et. A leglényegesebb különbség a BMIM típusú oldószerekhez képest, hogy az ón(II)klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődése egyáltalán nem játszódik le.
8. A Pt-bdpp-ón(II)klorid rendszerekkel végzett sztirol hidroformilezési reakcióban szembeűnő a regioszelektivitás gyengébb hőmérsékletfüggése. A jelenség a Pt-kelátgyűrű flexibilitásának, valamint a szubsztrátumot *re*, illetve *si* enantiooldalról koordináló átmeneti állapotok reakcióinak kisebb hőmérsékletfüggésével magyarázható.
9. A különböző ionfolyadékokban végzett palládium-katalizált hidroetoxi-karbonilezési reakciók vizsgálataiból megállapíthatjuk, hogy imidazólium-ion alapú ionfolyadékokban sztirolból közepes regioszelektivitással keletkezik 2-fenilpropionsav-etilészter és 3-fenilpropionsav-etilészter. A regioszelektivitást döntően a foszfin (mono, ill. difoszfin) jellege, valamint az imidazólium-kation szubsztituense határozza meg. Kiemelkedő értékek érhetőek el a szubsztrátummal kölcsönhatás kialakítására képes acetoni- és benzil-szubsztituált imidazólium-származékokkal. Kelátképző difoszfinok hatására főként a lineáris észter, monofoszfinokkal (PPh₃) az elágazó észter regioizomer képződik.



6. ábra Sztirol hidroalkoxi-karbonilezése

11. A hidroalkoxi-karbonilezési reakciók során az ionfolyadék erőteljesen befolyásolja a regioszelektivitást. Míg [BMIM][BF₄] ionfolyadékban főként elágazó, addig [BMIM][PF₆] ionfolyadékban lineáris észter képződése figyelhető meg.

5. Tudományos közlemények, előadások

A PhD értekezés alapjául szolgáló tudományos közlemények

G. Rangits, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
NMR investigation of platinum-diphosphine complexes in [BMIM][PF₆] ionic liquid.
Inorg. Chim. Acta 353 (2003) 301-305. IF.: 1,578

G. Rangits, Z. Berente, T. Kégl, L. Kollár
The formation of Pt(diphosphine-I)(η¹-diphosphine-II)Cl]⁺ cationic species in [BMIM][PF₆] ionic liquid: an NMR study.
J. Coord. Chem. 58 (10) (2005) 869-874. IF.: 1,003

G. Rangits, L. Kollár:
Palladium catalysed hydroalkoxycarbonylation of styrene in [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] ionic liquids.
J. Mol. Catal. A. Chem. 242 (1-2) (2005) 156-160. IF.: 2,348

G. Rangits, L. Kollár:
Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium- based ionic liquids.
J. Mol. Catal. A. Chem. 246 (2006) 59-64. IF.: 2,348

Egyéb tudományos közlemények

A. Kuik, R. Skoda-Földes, A. C. Bényei, **G. Rangits, L. Kollár:**
Formation of intramolecular hydrogen bonds in heterodisubstituted ferrocene diamides with a primary and secondary amido group.
J. Organomet. Chem. 691 (2006) 3037-3042 IF.: 2,025

P. Ács, E. Müller, **G. Rangits, T. Lóránd, L. Kollár:**
Palladium-catalysed carbonylation of 4-substituted 2-iodo-aniline derivatives: carbonylative cyclization and aminocarbonylation.
Tetrahedron 62 (2006) 12051-12056 IF.: 2,817

G. Petőcz, **G. Rangits, M. Shaw, H. de Bod, D. B. G. Williams, L. Kollár:** Platinum complexes of malonate-derived monodentate phosphines and their application in the hydroformylation of styrene.
J. Organomet. Chem. 694 2 (2009) 219 IF.: 2,232

A PhD értekezés alapjául szolgáló előadások, posztterek

Rangits G.: Platinakomplexek vizsgálata ionfolyadékokban.
Magyar Tudomány Napja
Pécsi Tudományegyetem, Természettudományi Kar
Pécs, 2003. november 3.

G. Petőcz, **G. Rangits**, T. Kégl, L. Kollár:
Hydroformylation of styrene in ionic liquids in the presence of platinum complexes.
13th International Symposium on Homogeneous Catalysis
Tarragona (Spanyolország), 2002. szeptember 3-7. (P-216)

G. Rangits, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine-tin(II)chloride systems in [BMIM][PF₆]
ionic liquid.
7th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Pécs, 2003. szeptember 21-24. (P-56)

L. Kollár, **G. Rangits**, Gy. Petőcz, Z. Berente:
NMR investigation of platinum complexes in ionic liquids.
XXXVIth Int. Conf. Coord. Chem.
Merida (Mexikó), 2004. július 18-23. (P-5. 104)

G. Rangits, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine complexes in novel ionic liquids.
8th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Graz, 2005. szeptember 25-28. (P-69)

Egyéb előadások

Rangits G., Jánosi L., Petőcz Gy., Kollár L.:
Platina-komplexek koordinációs kémiai vizsgálata szerves oldószerekben és
ionfolyadékokban.
Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság
Mikroszimpoziuma
Pécs, 2003. április 10-11.

Coordination chemistry and homogeneous catalytic investigations in ionic liquids

PhD Thesis

Gábor Rangits

Supervisor:
László Kollár
Professor of Chemistry



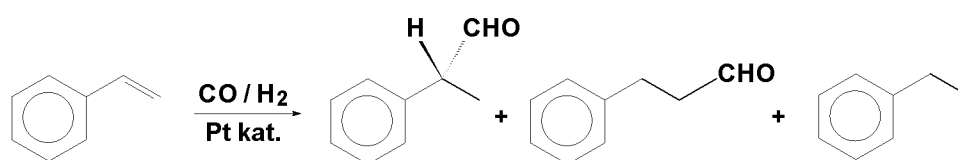
University of Pécs
Faculty of Sciences
Doctoral School in Chemistry

2008

1. Introduction

Rich variety of carbonyl compounds can be synthesized in transition metal-catalysed homogeneous reactions both in laboratory and industrial scales. While the latter processes can be illustrated by the synthesis of basic chemicals for the plastic industry (e.g. n-butanal obtained in propene hydroformylation [1]), optically active aldehydes, carboxylic acids, esters and amides are in the forefront of laboratory scale processes. These building blocks are important intermediates in pharmacological and pesticide industry, as well as in various fields of synthetic organic chemistry.

At an early stage of the research, cobalt-carbonyl catalysts were used for the hydroformylation, then rhodium-containing precursors became more and more preferred due to their excellent regioselectivity under mild reaction conditions. From the late seventies more attention was devoted to the catalytic features of platinum-tertiary phosphine-tin(II)chloride systems. Although the catalytic activity of these complexes fall behind that of the rhodium-containing systems, their use in enantioselective hydroformylation resulted in high optical yields.



Scheme 1. Hydroformylation of styrene

Since the early discovery of homogeneous catalytic reactions, the test of solvents belonging to various classes have been of primary importance both in fundamental research such as mechanistic investigations and in technology [2,3]. Even the application of two-phase systems has been arisen for several decades.

Most of the transition metal catalysts, partly due the precious metal content are costly, therefore their separation and recirculation require novel methodologies.

As a consequence of that, ionic liquids as potential solvents have gained more attention and their investigation proved to be one of the most promising one [4]. Ionic liquids of various structure have the advantage of extremely low tension. To exploit this basic feature, the catalysts dissolved in ionic liquids can be separated from the products by distillation. The ionic liquid phase could be reused afterwards. In this way, the isolation of the product has become more economical.

[1] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Second Edition, Chapter 7, John Wiley & Sons: An Interscience Publication, New York, 2000.

[2] L. Markó, *Magyar Kémikusok Lapja* **54** (1999) 541.

[3] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **266** (1994) 72.

[4] Z. Finta, Z. Baán, I. Hermecz, in *A kémia újabb eredményei: Ionos folyadékok alkalmazása szerves kémiai reakciókban*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.

2. Aims of the planned research

- Synthesis and characterization of novel ionic liquids synthesized via systematic structural modification of the organic cation.
- The investigation of some simple catalytic systems in ionic liquids by ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR (coordination chemistry investigations).
- Homogeneous catalytic carbonylation (hydroalkoxycarbonylation and hydroformylation) reactions in ionic liquids.

3. Methods

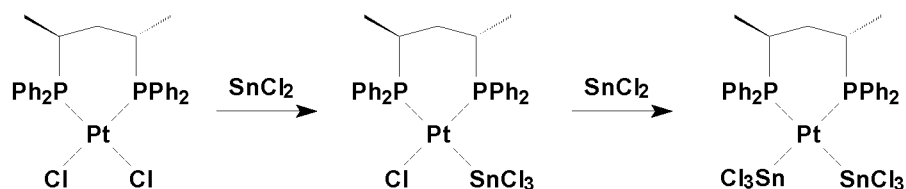
Synthetic laboratory methods: standard inert Schlenk-techniques, high-pressure autoclave techniques.

Analytical methods: ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR, IR, GC-MS.

4. Results

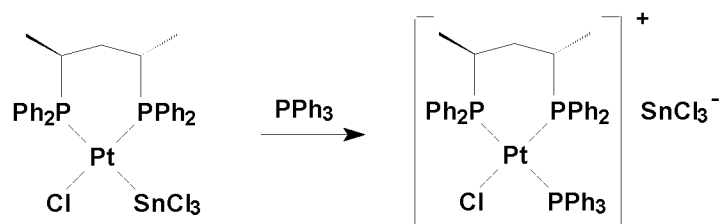
The major achievements of my PhD research are as follows.

1. In case of platinum-bdpp-tin(II)chloride systems, dissolved in [BMIM][PF₆] ionic liquid, Pt(SnCl₃)₂(bdpp) was formed in addition to the PtCl(SnCl₃)(bdpp) derivative. It has to be noted, that the former complex has been the only product in halogenated hydrocarbons such as chloroform and dichloromethane. The amount of the bis(trichlorostannato) complex, formed via double 'carbene-like' insertion of tin(II)chloride into the Pt-Cl bond, has been steadily increased upon increasing the temperature.



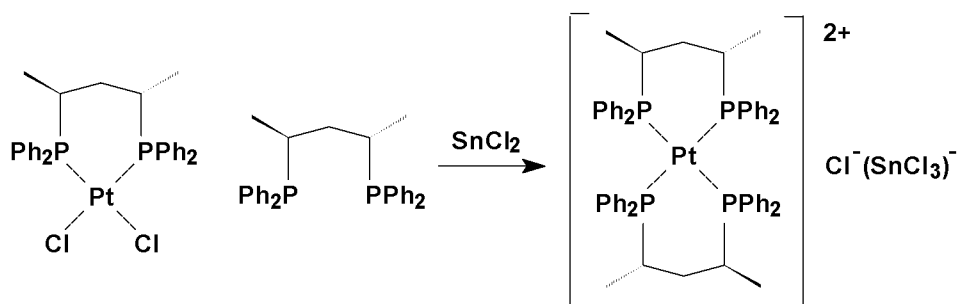
Scheme 2 Insertion of tin(II)chloride into the Pt-Cl bond

2. Due to the excellent leaving group properties of the trichlorostannato ligand, PtCl(bdpp)(PPh₃)]SnCl₃ was formed as a major product in the presence of both bidentate and monodentate phosphines, bdpp and PPh₃, respectively.



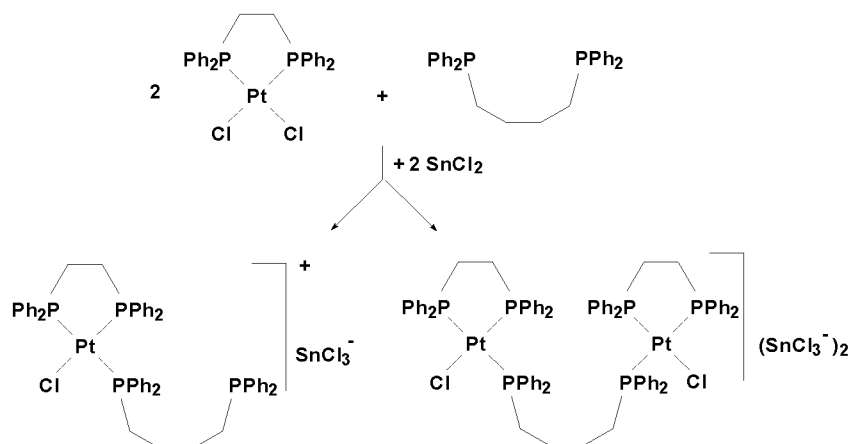
Scheme 3 The ligand exchange reaction involving trichlorostannato and triphenylphosphine ligands

3. $[\text{Pt}(\text{diphosphine})_2]^{2+}$ -type complex cation was formed with full conversion in $\text{PtCl}_2(\text{bdpp}) + \text{bdpp}$ system. Similar homoleptic complexes, containing diphosphines able to form other than 6-membered chelate rings, were formed in traces.



Scheme 4 The formation of 'Pt₄' complex cation

4. In those systems, containing two different diphosphines (e.g. *bdpp* and *dppb*), dinuclear complexes with bridging diphosphine $[\{\text{PtCl}(\text{bdpp})\}_2(\eta^1, \eta^1\text{-dppb})]^{2+}$ were observed. Two structurally closely related 'PtP₃' species were formed in the presence of tin(II)chloride. In addition to the previous one, a new complex cation $[\text{PtCl}(\text{bdpp})(\eta^1\text{-dppb})]^+$ containing a 'second' diphosphine, coordinated in monodentate manner, was also formed.



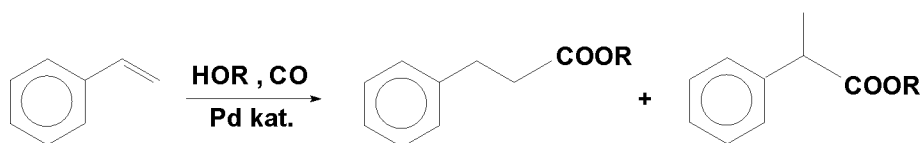
Scheme 5 The reaction of $\text{PtCl}_2(\text{dppe})$ with *dppb* in the presence of SnCl_2

5. A side reaction of the complex anion of [BMIM][PF₆] ionic liquid was discovered. The [PF₆]⁻ counterion, described as an extremely stable species, was transformed into 'PF₂' derivatives according to detailed ³¹P NMR measurements. The decomposition of the counterion took place in the presence of traces of water. The side-reaction is facilitated by the addition of tin(II)chloride.

7. In addition to novel BMIM-type ionic liquids, synthesized as widely used analogues, a novel tetrachlorogallate ionic liquid, [Bu₄N][GaCl₄] was synthesized and used as solvent. The most striking difference to BMIM-type ionic liquids is that the insertion of tin(II)chloride cannot be observed at all.

8. In the platinum-catalysed hydroformylation of styrene in ionic liquids, the reduced temperature dependence of the regioselectivity was observed. This phenomenon can be explained by the smaller temperature dependence of the Pt-chelate flexibility, as well as that of the transition states coordinating the substrate from the *re* and the *si* enantiosites.

9. The palladium-catalysed hydroethoxycarbonylation of styrene, carried out in various novel ionic liquids, has shown that the application of imidazolium-based ionic liquids resulted in moderate regioselectivity, that is, both ethyl 2-phenyl-propionate and ethyl 3-phenyl-propionate regioisomers were formed. The regioselectivity is substantially determined by the type of the phosphine ligand (mono- or bidentate), as well as by the substituent of the imidazolium-cation. High regioselectivities were obtained with those ionic liquids, which are able to form attractive interaction(s) with the substrate. In this way, acetyl- and benzyl-substituted BMIM ionic liquids provided the highest regioselectivities. The linear and the branched esters were formed preferably in the presence of chelating diphosphines and monophosphines, respectively.



Scheme 6 Hydroalkoxycarbonylation of styrene.

11. Not only the cation, but also the anion has strong influences on the regioselectivity of hydroethoxycarbonylation. While the linear ester was formed in large excess in [BMIM][BF₄], the formation of the branched one was favoured in [BMIM][PF₆].

5. Papers, conference lectures

Papers served as a basis of the PhD Thesis

G. Rangits, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:

NMR investigation of platinum-diphosphine complexes in [BMIM][PF₆] ionic liquid.
Inorg. Chim. Acta 353 (2003) 301-305. IF.: 1,578

G. Rangits, Z. Berente, T. Kégl, L. Kollár

The formation of Pt(diphosphine-I)(η¹-diphosphine-II)Cl⁺ cationic species in [BMIM][PF₆] ionic liquid: an NMR study.

J. Coord. Chem. 58 (10) (2005) 869-874. IF.: 1,003

G. Rangits, L. Kollár:

Palladium catalysed hydroalkoxycarbonylation of styrene in [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] ionic liquids.

J. Mol. Catal. A. Chem. 242 (1-2) (2005) 156-160. IF.: 2,348

G. Rangits, L. Kollár:

Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium- based ionic liquids.

J. Mol. Catal. A. Chem. 246 (2006) 59-64. IF.: 2,348

Further scientific papers

A. Kuik, R. Skoda-Földes, A. C. Bényei, **G. Rangits**, L. Kollár:

Formation of intramolecular hydrogen bonds in heterodisubstituted ferrocene diamides with a primary and secondary amido group.

J. Organomet. Chem. 691 (2006) 3037-3042 IF.: 2,025

P. Ács, E. Müller, **G. Rangits**, T. Lóránd, L. Kollár:

Palladium-catalysed carbonylation of 4-substituted 2-iodo-aniline derivatives: carbonylative cyclization and aminocarbonylation.

Tetrahedron 62 (2006) 12051-12056 IF.: 2,817

G. Petőcz, **G. Rangits**, M. Shaw, H. de Bod, D. B. G. Williams, L. Kollár: Platinum complexes of malonate-derived monodentate phosphines and their application in the hydroformylation of styrene.

J. Organomet. Chem. 694 2 (2009) 219 IF.: 2,232

Conference lectures served as a basis of the PhD Thesis

Rangits G.: Platinakomplexek vizsgálata ionfolyadékokban.

Magyar Tudomány Napja

Pécsi Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Pécs, 2003. november 3.

G. Petőcz, **G. Rangits**, T. Kégl, L. Kollár:
Hydroformylation of styrene in ionic liquids in the presence of platinum complexes.
13th International Symposium on Homogeneous Catalysis
Tarragona (Spanyolország), 2002. szeptember 3-7. (P-216)

G. Rangits, G. Petőcz, Z. Berente, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine-tin(II)chloride systems in BMIM][PF₆] ionic liquid.
7th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Pécs, 2003. szeptember 21-24. (P-56)

L. Kollár, **G. Rangits**, Gy. Petőcz, Z. Berente:
NMR investigation of platinum complexes in ionic liquids.
XXXVIth Int. Conf. Coord. Chem.
Merida (Mexikó), 2004. július 18-23. (P-5. 104)

G. Rangits, L. Kollár:
The NMR investigation of Pt-diphosphine complexes in novel ionic liquids.
8th Int. Symp. on Instrumental Analysis
Graz, 2005. szeptember 25-28. (P-69)

Further conference lectures

Rangits G., Jánosi L., Petőcz Gy., Kollár L.:
Platina-komplexek koordinációs kémiai vizsgálata szerves oldószerekben és ionfolyadékokban.
Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság Mikroszimpoziuma
Pécs, 2003. április 10-11.