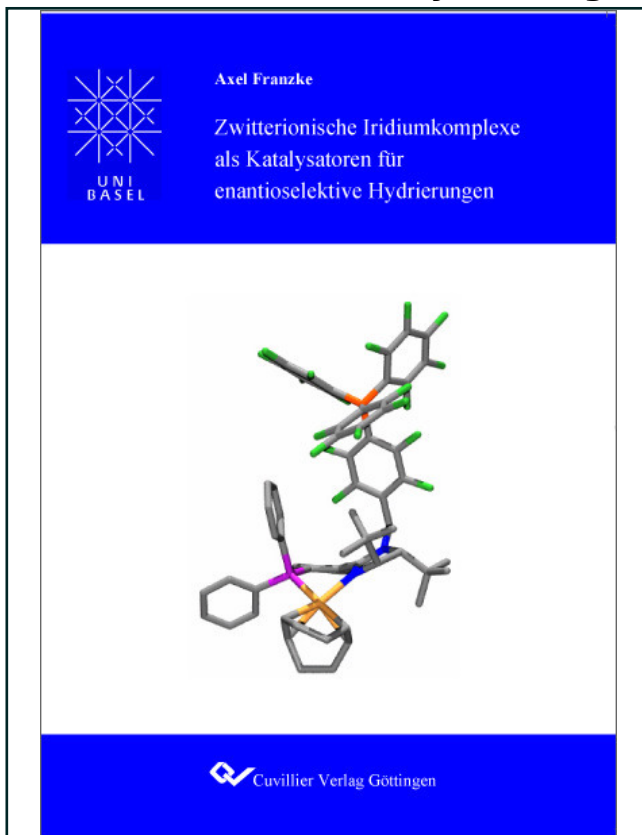




Axel Franzke (Autor)

Zwitterionische Iridiumkomplexe als Katalysatoren für enantioselektive Hydrierungen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1855>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Salzeffekte in chemischen Reaktionen	1
1.2	Anionische Liganden und ihre zwitterionischen Metallkomplexe	2
1.3	Eigenschaften zwitterionischer Metallkomplexe	8
1.4	Aufgabenstellung	10
2	Synthese funktionalisierter Boratbausteine	12
2.1	Fluorierte Borate als schwach koordinierende Anionen	12
2.2	Studien zur Darstellung von Boraten mit Benzyl linker	13
2.3	Synthese von Boraten mit fluoriertem Benzyl linker	17
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	22
3	Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	24
3.1	Imidazolinliganden in metallkatalysierten Transformationen	24
3.2	Darstellung zwitterionischer Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	26
3.2.1	Derivate mit unterschiedlichen sterischen Eigenschaften	26
3.2.1.1	Synthese der kationischen Präkatalysatoren	26
3.2.1.2	Asymmetrische katalytische Hydrierungen	30
3.2.2	Zwitterionische Iridiumkomplexe mit anionischer Borateinheit	33
3.2.2.1	Synthese der Präkatalysatoren	33
3.2.2.2	Enantioselektive Hydrierungen unter Standardbedingungen	36
3.2.2.3	Variation der Reaktionsbedingungen und kinetische Studien	40
3.2.3	Iridiumbetaine mit anderen anionischen Funktionalitäten	44
3.2.3.1	Sulfonatbasierte Derivate	45
3.2.3.2	Komplexe mit Aryltrifluoroborateinheiten	47
3.2.3.3	Studien bezüglich triflidbasierter Systeme	51
3.3	Elektronische Variation von Phosphanimidazolinliganden	53
3.3.1	Darstellung der kationischen Iridiumpräkatalysatoren	54
3.3.2	Enantioselektive katalytische Hydrierungen	55
3.4	Röntgenkristallographische Untersuchungen	58
3.4.1	Variation des Stickstoffsubstituenten der Phosphanimidazoline	59
3.4.2	Liganden mit unterschiedlichen Imidazolinsubstituenten	64
3.4.3	Zwitterionische Komplexe und deren kationische Referenzsysteme	65
3.5	Dekomplexierung von Iridiumpräkatalysatoren	70
3.6	Zusammenfassung und Ausblick	72

4	Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	74
4.1	Darstellung erster zwitterionischer Phosphanoxazolinderivate	74
4.1.1	Synthese der Präkatalysatoren	75
4.1.2	Enantioselektive Hydrierungen unter Standardbedingungen	77
4.1.3	Variation der Reaktionsbedingungen und kinetische Studien	80
4.2	Variation der Position der anionischen Derivatisierung	84
4.2.1	Darstellung der Präkatalysatoren	85
4.2.2	Asymmetrische katalytische Hydrierungen	86
4.3	Von Serin abgeleitete kationische Iridiumkomplexe	89
4.3.1	Synthese der Präkatalysatoren	89
4.3.2	Enantioselektive katalytische Hydrierungen	91
4.3.3	Röntgenstrukturanalyse ausgewählter Derivate	94
4.3.4	Untersuchung der Katalysatordeaktivierung	97
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	100
5	Indenidbasierte Iridiumbetaine	102
5.1	Darstellung der Präkatalysatoren	103
5.2	Asymmetrische katalytische Hydrierungen	106
5.3	Studien zur Darstellung regioisomerer Indenidkomplexe	109
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	114
6	Dimere Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	115
6.1	Synthese der dimeren Präkatalysatoren	115
6.2	Enantioselektive katalytische Hydrierungen	116
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	119
7	Anionische monodentate Phosphorliganden	121
8	Zusammenfassung	126
	Summary	129
9	Experimenteller Teil	131
9.1	Allgemeines	131
9.1.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	131
9.1.2	Analytische Methoden	132
9.2	Boratbausteine	133
9.2.1	Borate mit Benzyl linker	133
9.2.2	Borate mit fluoriertem Benzyl linker	139
9.3	Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	153
9.3.1	Von unterschiedlichen Diaminen abgeleitete Präkatalysatoren	153
9.3.2	Betaine mit Borat gegenionen	171

9.3.3	Zwitterionische Derivate mit anderen Anionen	189
9.3.4	Phosphanimidazoline mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften	200
9.4	Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	214
9.4.1	Von <i>tert</i> -Leucin abgeleitete Zwitterionen	214
9.4.2	Serinbasierte Betaine	227
9.4.3	Kationische, von Serin abgeleitete Präkatalysatoren	234
9.5	Indenidbasierte Iridiumzwitterionen	249
9.5.1	Derivate mit den Donoratomen am Fünfring	249
9.5.2	Indenide mit den Donoratomen am Sechsring	258
9.6	Dimere Iridiumkomplexe	267
9.7	Anionische monodentate Phosphorliganden	273
9.8	Evaluierung diverser Präkatalysatoren	278
10	Anhang	280
10.1	Datensammlung der kinetischen Untersuchungen	280
10.1.1	Phosphanimidazolin-Iridiumkomplexe	280
10.1.2	Phosphanoxazolin-Iridiumkomplexe	281
10.2	Daten der Hammett-Korrelation	282
10.3	Kristallstrukturdaten	283
10.4	Abkürzungsverzeichnis	293
11	Literaturverzeichnis	295