



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 645

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 12 83
(21) PV 9833 - 83

(51) Int. Cl.³

B 01 J 51/24

(40) Zveřejněno 31 08 85
(45) Vydáno 01 05 88

(75)

Autor vynálezu

KINTING ANNĚGRET dr.dipl.chem.;
KRAUSE HANS-WALTER prof.dr.dipl.chem, ROSTOCK;
ČAPKA MARTIN dr., PRAHA

(54)

Způsob výroby heterogenizovaných chirálních katalyzátorů
na bázi komplexů fosfinů s rhodiem

Vynález se týká způsobu výroby heterogenizovaných chirálních katalyzátorů na bázi komplexů fosfinů s přechodovými kovy, používajících jako nosiče anorganické materiály s vyššími užitnými hodnotami, zejména vysokou stereoselektivitou.

Je známo, že chirální komplexy kovů se používají pro řadu reakcí jako homogenní katalyzátory, neboť se vyznačují vysokou reaktivitou a selektivitou.

Zásadní nedostatek těchto homogenních systémů spočívá v potížích při oddělování katalyzátorů z reakční směsi a s tím spojeným nákladným získáváním katalyzátorů. Byly činěny pokusy eliminovat tento nedostatek immobilizací homogenních komplexů, a to s výhodou na organických i anorganických nosičích. Tyto postupy přípravy heterogenních komplexních katalyzátorů jsou známy, přičemž se ve většině případů prováděla výroba achirálních systémů. Počet systémů donor-ligand je rovněž značný, přičemž zavedení trojmocného fosforu jako donoru vede k všestranně použitelným komplexním katalyzátorům, tak jak je uvedeno např. v popisech vynálezů DE-OS 23 32 167, 20 62 352 a 20 62 351, DD 104 966, US 4 134 906 a 4 151 114. Problematika je zpracována i v několika přehledných člancích, viz např. Allum a spol. v J.Organometal.Chem. 87 (1975) 203.

Organické polymery připadající v úvahu jako nosiče vykazují podstatně zlepšenou schopnost co se týče oddělitelnosti, za nedostatek je však nutno pokládat silnou závislost jejich aktivity od stavu nabobtnání v různých rozpouštědlech. Tento nedostatek je možno překonat použitím anorganických nosičových komponent. Proto byly již častěji konány pokusy, dávající přednost anorganickým nosičům.

Na rozdíl od nejčastěji používaných achirálních fosfino-

vých ligandů byly chirální fosfinové ligandy fixovány na anorganické nosiče jen v několika málo případech.

Tak je v CS 165 139 popsán (-)-2,3-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenylfosfino)-butan fixovaný na makroporézní silikagel a použitý ve formě komplexů rhodia k hydrosilylaci ketonů a k hydrogenaci enamidů na karbonové kyseliny.

Silylovaný terciární fosfin, obsahující chirální P-substituent, byl vázán na silikagel a použit jako rhodiový komplex u podobných substrátů, jak je popsáno v práci M.Čapky, Coll. 42 (1977), 3410.

Jiné chirální rhodiové komplexy byly s použitím postupů výměny iontů nebo fyzikální absorpcí immobilizovány na jílovitých minerálech, jako hectoritu, bentonitu či halloysitu, a použity při asymetrických hydrogenacích podle DD 139 251.

Posledně zmíněné systémy se vyznačují sníženou kapacitou a nejsou tedy pro praktické použití příliš vhodné.

Nevýhody dosud připravených silylovaných ligandů a z nich vyrobených heterogenizovaných systémů spočívají v tom, že lze získat jen katalyzátory, které se při katalytických hydrogenacích značně liší od homogenních katalyzátorů v kinetických parametrech a ve stereoselektivitě. Při použití fosfinových donorů s chirálním P-substituentem vznikají po fixaci na nosiči diastereomerní terciární silylované fosfiny, které nelze vzájemně rozdělit, což je třeba považovat za jejich nedostatek.

Uvedené nedostatky zmenšuje způsob výroby heterogenizovaných chirálních katalyzátorů na bázi komplexů fosfinů s rhodiem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se působí komplexy rhodia vybranými ze skupiny /Rh(ethylen)₂Cl/, /Rh(1,5-cyklookten)Cl/₂, /Rh(norbornadien)Cl/₂ a /Rh(cyklooktatetraen)-Cl/₂ na chirální silylované terciární fosfiny vzniklé interakcí anorganického nosičového materiálu obsahujícího hydroxylové skupiny, například siliky se sloučeninami obecného vzorce I



v němž značí R halogen nebo alkoxylový zbytek s alkylovým zbytkem C_1 až C_4 , s výhodou zbytek methoxylový nebo ethoxylový, R^1R^2 konfigurací stejné, enantiomerně jednotné C_8 až C_{12} zbytky, jako zbytek bornylový, s výhodou menthylové nebo neomenthylové zbytky, a n je 1 až 18, s výhodou 3 až 7 a se zvláštní výhodou 5, připravenými reakcí trihalogen- nebo trialkoxysilanů obecného vzorce II



v němž značí X alkenylový nebo halogenalkylový zbytek a kde R má shora popsany význam, s sekundárními chirálními fosfiny s konfiguračně stejnými substituenty nebo jejich solemi s alkalickými kovy obecného vzorce



v němž je M lithium, sodík nebo draslík a v němž R^1R^2 odpovídají dvěma konfiguračně stejným, enantiomerně jednotným zbytkům dříve popsaného významu.

Způsob podle vynálezu přináší řadu výhod. Metoda přípravy silylovaných chirálních fosfinů je univerzálně použitelná. Použitím sekundárních chirálních fosfinů s konfiguračně stejnými substituenty se na nosiči fixují enantiomerně jednotné ligandy. Použitím chirálních Si-C-P derivátů se daří příprava silylových fosfinů s rozdílnou délkou spacerů - kotevních ligandů, které lze tímto způsobem přizpůsobovat požadavkům katalytických reakcí.

Na tímto způsobem vyrobených polymerních fosfinech lze známými komplexotvornými reakcemi připravovat polymerní kové komplexy, které se zvláště dobře hodí pro katalytické reakce s vysokou stereoselektivitou a značnými reakčními rychlostmi.

Příklad 1

47 mmol dimenthylfosfinu se rozpustilo v 80 ml etheru prostého vody. Přidalo se 48 mmol roztoku butyllithia v hexanu, přičemž se roztok nejdříve zbarvil žlutě, později oranžově.

Do roztoku vzniklého lithiumdimenthylfosfidu se při $-15^\circ C$

za míchání přidával po kapkách přebytek chlormethyltriethoxysilanu - 115 mmol. Roztok se pomalu odbarvoval za tvorby bezbarvé sraženiny. Tato byla odfiltrována a z filtrátu odstraněno rozpouštědlo. Fosfinosilan byl vakuově destilován při tlaku $5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. 50 g silikagelu 100, zahříváného 5 hodin při teplotě 180°C ve vysokém vakuu pod argonem, bylo pod zpětným chladičem zahříváno s 0,017 mmolu připraveného fosfinosilanu, rozpuštěného v 250 ml absolutního toluenu. Potom bylo asi 100 ml toluenu oddestilováno a přidáno 100 ml čerstvého toluenu. Směs byla zfiltrována, třikrát extrahována vždy 100 ml toluenu a sušena ve vysokém vakuu. Obsah fosforu v preparátu byl 0,35 %. 20 g na nosiči fixovaného fosfinu bylo při pokojové teplotě přivedeno k reakci s 0,107 g $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ v 80 ml benzenu. Reakční směs byla ponechána stát přes noc, odsáta, 30 x extrahována toluenem a sušena (vymražením). Obsah rhodia ve výsledném katalyzátoru byl 0,07 %.

Příklad 2

K roztoku podle příkladu 1 připraveného lithiumdimentylfosfidu se za chlazení ledem a za míchání po kapkách přidá 3-chloropropyltriethoxysilan v přebytku 10 mmol. Zpracování proběhlo jak popsáno v příkladu 1. 50 g silikagelu 100 bylo způsobem popsaným v příkladu 1 přivedeno k reakci s 0,017 mmol fosfinosilanu. Připravený produkt byl převeden na rhodiový komplex postupem analogickým příkladu 1. Obsah rhodia byl 0,1 %.

Příklad 3

K roztoku podle příkladu 1 připraveného fosfidu se analogicky jako v příkladě 2 přikape 5-brompentyltriethoxysilan v přebytku 15 mmol. Po zpracování byl produkt destilován. 50 g silikagelu 100 bylo postupem popsaným v příkladu 1 přivedeno k reakci s 0,017 mmol fosfinosilanu. Obsah fosforu byl 0,28 %. Připravený produkt byl zpracován analogicky jako v příkladu 2. Obsah rhodia byl 0,16 %.

Příklad 4

242 645

1 mmol acetamidoskořicové kyseliny v 15 ml bezvodého metanolu byl hydrogenován v hydrogenační aparatuře za přítomnosti 0,01 mmolu heterogenizovaných rhodiových katalyzátorů podle příkladu 1, 2 a 3, a to při 25 °C a při 1 atm H₂. Zpracování hydrogenačních produktů bylo provedeno způsobem popsaným T.P.Dengem v J.Organometal Chem. 91, 105 (1975). Optická otáčivost byla měřena v etanolu.

Katalyzátor z příkladu	Doba reakce (h)	Konverze (%)	Optický výtěžek (%)
1	14,5	100	67,0
2	5,0	100	80,4
3	3,0	100	86,9

Příklad 5

1 mmol kyseliny itakonové byl, tak jako popsáno v příkladu 4, hydrogenován za přítomnosti katalyzátorů z příkladu 1, 2 a 3, až do dosažení úplné konverze. Katalyzátor byl odfiltrován, roztok při pokojové teplotě zahuštěn do sucha, zbytek vysušen v exsikátoru a stanovena optická otáčivost v etanolu.

Katalyzátor z příkladu	Doba reakce (h)	Konverze (%)	Optický výtěžek (%)
1	20	67	82,6
2	54	100	43,8
3	71	94	61,5

Příklad 6

2 mmol acetamidoakrylové kyseliny a 0,02 mmol katalyzátoru z příkladu 1 bylo hydrogenováno jak uvedeno v příkladu 4. Po

úplné hydrogenaci byl katalyzátor oddělen, roztok za pokojové teploty zahuštěn do sucha, zbytek rozpuštěn v 10 ml H_2O a tento roztok 30 minut promícháván. Potom byly nerozpuštěné zbytky odděleny a vodný roztok zahuštěn na objem 2 ml. Po odpaření zbývajícího rozpouštědla byl produkt sušen v exsikátoru nad $CaCl_2$. Konečné sušení trvalo 2 hodiny při 35 °C. Optická otáčivost byla stanovena ve vodě. Za 7 hodin bylo při konverzi 100 % dosaženo optického výtěžku 18 %.

Příklad 7

1 mmol methylesteru acetamidokořicové kyseliny a 0,01 mmol heterogenního katalyzátoru podle příkladu 2 bylo hydrogenováno, jak popsáno v příkladu 4. Plynověchromatografická analýza ukázala po 78 hodinách reakce konverzi 70 % při optickém výtěžku 9 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

242 645

1. Způsob výroby heterogenizovaných chirálních katalyzátorů na bázi komplexů fosfinů s rhodiem, vyznačený tím, že se působí komplexy rhodia vybranými ze skupiny $\text{Rh(ethylen)}_2\text{Cl}/_2$, $\text{Rh(1,5-cyklookten)Cl}/_2$, $\text{Rh(norbornadien)Cl}/_2$ a $\text{Rh(cyklooktattetraen)Cl}/_2$ na chirální silylované terciární fosfiny vzniklé interakcí anorganického nosičového materiálu obsahujícího hydroxylové skupiny, například siliky se sloučeninami obecného vzorce I



v němž značí R halogen nebo alkoxylový zbytek s alkylovým zbytkem C_1 až C_4 , s výhodou zbytek methoxylový nebo ethoxylový, R^1 a R^2 konfigurací stejné, enantiomerně jednotné C_8 až C_{12} zbytky, jako zbytek bornylový, s výhodou menthylové nebo neomenthylové zbytky, a n je 1 až 18, s výhodou 3 až 7 a se zvláštní výhodou 5, připravenými reakcí trihalogen- nebo trialkoxysilanů obecného vzorce II



v němž značí X alkenylový nebo halogenalkylový zbytek a kde R má shora popsany význam, s sekundárními chirálními fosfiny s konfiguračně stejnými substituenty nebo jejich solemi s alkalickými kovy obecného vzorce



v němž je M lithium, sodík nebo draslík a v němž R^1R^2 odpovídají dvěma konfiguračně stejným, enantiomerně jednotným zbytkům dříve popsaného významu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se chirální silylované terciární fosfiny ponechají tak interagovat s anor-

242 645

ganickým nosičovým materiálom, že sa dosáhne hodnot pokrytí fosforem od 0,28 do 0,7 %, s výhodou pak 0,3 % vztaženo na hmotnosť nosiča.