

**Neue polymerfixierte
Dirhodium(II)tetracarboxylatkomplexe**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von
Michael Preschel

Tag der mündlichen Prüfung: 02.10.2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. V. Schurig

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Häfelinger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1997 bis März 2001 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. V. Schurig durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Schurig für die Themenstellung, sein Interesse und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung durch ein Promotionsstipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs "Chemie in Interphasen".

Ich bedanke mich bei meinen Kollegen Anja Bogdanski, Harri Czesla, Ashraf Ghanem, Dr. Birgit Gross, Dr. Heike Hofstetter, Dr. Oliver Hofstetter, Dr. Hansjörg Jakubetz, Dr. Jingwu Kang, Dr. Fritz Keller, Dr. Jens Pfeiffer, Dr. Sabine Reich, Dr. Michael Roeder, Alexander Ruderisch, Dr. Roswitha Schmidt, Gabriele Schoetz, Oliver Trapp und Dr. Dorothee Wistuba, für die gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen.

Graeme Nicholson danke ich für die Durchführung von MS- und GC/MS-Messungen und die Hilfestellung bei Problemen bzgl. der Gaschromatographie.

Indro Biswas danke ich für seine Arbeiten als wissenschaftliche Hilfskraft.

Für die Durchführung von Routinemessungen danke ich allen Mitarbeitern der MS- und NMR-Serviceabteilungen.

Michael Seiler vom Physikalisch-chemischen Institut der Universität Stuttgart danke ich für die Anfertigung und Interpretation von EXAFS-Spektren.

Für die Durchführung von Festkörper-NMR-Messungen danke ich Dr. Stefan Bachmann.

Jost Grimm und Thomas Salesch danke ich für die praktische Einführung in die Sol-Gel-Chemie.

"Wir sind gleichzeitig Zuschauer und Schauspieler im großen Drama des Seins."

Niels Bohr (1885-1982)

Meiner Mutter

Inhalt

| | | |
|--------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Dirhodium(II)tetracarboxylate | 1 |
| 1.2 | Interphasen | 3 |
| 2 | Allgemeiner Teil..... | 5 |
| 2.1 | Problemstellung und Vorüberlegungen | 5 |
| 2.2 | Synthesen | 8 |
| 2.2.1 | Anbindungsversuche des Davies-Komplexes $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ durch Ligandenaustausch | 8 |
| 2.2.2 | Synthese des polymerfixierten Komplexes DiRh-S-TBSP-Polymer | 10 |
| 2.2.3 | Synthese der polymeren Komplexe DiRhPro-Polymer1 und DiRhPro-Polymer2 | 13 |
| 2.2.4 | Weitere Syntheseansätze | 17 |
| 2.3 | EXAFS-Messungen an Dirhodiumkomplexen | 21 |
| 2.4 | Anwendungen | 24 |
| 2.4.1 | Dirhodiumkomplexe als Selektoren für die Gaschromatographie | 24 |
| 2.4.2 | Dirhodium(II)tetracarboxylate als Katalysatoren..... | 29 |
| 3 | Experimenteller Teil..... | 32 |
| 3.1 | Materialien und Geräte..... | 32 |
| 3.2 | Synthesen | 35 |
| 3.2.1 | N-(4- <i>tert</i> -Butylphenylsulfonyl)-L-prolin | 35 |
| 3.2.2 | Dirhodium(II)tetrakis[N-(4- <i>tert</i> -butylphenylsulfonyl)-(L)-prolinat] | 36 |
| 3.2.3 | Carboxypropylmethyl-dimethylpolysiloxan, Copolymer 1:10 | 37 |
| 3.2.4 | Anbindung von $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ | 38 |
| 3.2.5 | Polymerfixierter Komplex DiRh-S-TBSP-Polymer | 38 |
| 3.2.6 | Dirhodium(II)tetracarbonat Natriumsalz..... | 39 |
| 3.2.7 | Dirhodium(II)tetra-BOC-L-prolinat | 39 |
| 3.2.8 | Dirhodium(II)tetra-L-prolinat | 40 |
| 3.2.9 | Polymerfixierter Komplex DiRhPro-Polymer1 | 41 |
| 3.2.10 | Trimethoxysilan..... | 41 |

| | |
|--|----|
| 3.2.11 4-Diazoglutaconsäuredimethylester | 42 |
| 3.2.12 1-Acrylsäuremethylester-2-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester, racem. . | 43 |
| 3.2.13 1-Acrylsäuremethylester-2-phenylcyclopropan-carbonsäuremethylester, enantiomerenangereichert | 43 |
| 3.3 EXAFS-Messungen | 45 |
| 3.4 Gaschromatographie | 45 |
| 3.5 Katalyse..... | 46 |
| 4 Zusammenfassung..... | 47 |
| 5 Literatur | 50 |

Abkürzungen und Symbole

| | |
|----------------|---|
| BOC | <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe |
| CP/MAS | cross polarization / magic angle spinning |
| d | Dublett |
| DCC | Dicyclohexylcarbodiimid |
| DCM | Dichlormethan |
| DESY | D eutsches E lektronen- S ynchrotron |
| equiv. | Äquivalent |
| EXAFS | E xtended X - R ay A bsorption F ine S tructure |
| FAB | fast atom bombardement |
| GC | Gaschromatographie |
| HASYLAB | H amburger S ynchrotronstrahlungslabor |
| KP1 - KP4 | Katalyseprodukte |
| m | Multiplett |
| <i>N</i> | Koordinationszahl |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie) |
| p-ABSA | p-Acetamidobenzolsulfonylazid |
| PS086 | Methylphenylpolysiloxan von Gelest/ABCR |
| <i>r</i> | Atomabstand |
| r | Relative Retention |
| R' | Retentionsinkrement (früher: Retentionszuwachs) |
| Rhod1, Rhod2 | Kapillarsäulen, die mit dirhodiumkomplexhaltigen Stationärphasen belegt sind |
| s | Singulett |
| σ | Debye-Waller-Faktor |
| <i>S</i> -TBSP | <i>tert</i> -Butylphenylsulfonylprolin, <i>S</i> -Enantiomer |
| TBSP | <i>tert</i> -Butylphenylsulfonylprolin |

| | |
|-----------------|---|
| t^{Bu} | <i>tert</i> -Butyl |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| THF | Tetrahydrofuran |
| t_{M} | Durchflusszeit (früher: Totzeit) |
| t_{R} | Gesamtretentionszeit (früher: Bruttoretentionszeit) |
| t'_{R} | Reduzierte Retentionszeit (früher: Nettoretentionszeit) |
| v | Volumen |
| w | Masse (weight) |

1 Einleitung

1.1 Dirhodium(II)tetracarboxylate

Die erste zweikernige Verbindung des Rhodium(II) mit vier überbrückenden Carboxylatgruppen veröffentlichten 1960 Chernyaev et al. [1] mit dem Dirhodiumtetraformiat ($R = H$). Dieser Verbindungstyp mit der sogenannten "Laternenstruktur" (Abb. 1), der auch von einer Reihe anderer Metalle (Cr, Cu, Ru, Os, Pt) gebildet wird, eröffnete den Zugang zu "neuen" Oxidationsstufen (Ru(I), Os(I), Rh(II), Pt(III)).

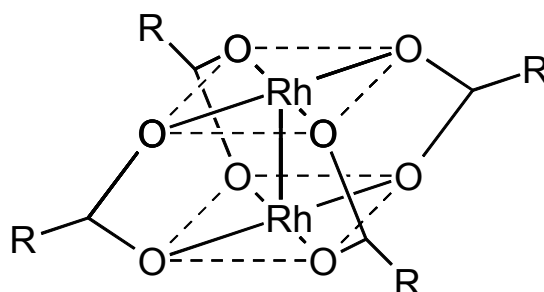


Abb. 1: "Laternenstruktur" der Dirhodium(II)tetracarboxylate

Die Metalle besitzen in diesen Oxidationsstufen eine ungerade Anzahl von Elektronen, z. B. Rh(II) (d^7). Wegen der Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen sind die zweikernigen Komplexe aber diamagnetisch. Die Dirhodium(II)tetracarboxylate [2] sind sehr stabil, bilden jedoch mit einer großen Zahl von neutralen und negativ geladenen Molekülen Addukte und Salze der Form $Rh_2(OOCR)_4L_n$ bzw. $M_n[Rh_2(OOCR)_4X_n]$ (Abb. 2). Die neuen Liganden besetzen dabei die freien Koordinationsstellen in Verlängerung der Rh-Rh-Bindung. Die Rhodiumatome sind dadurch verzerrt-oktaedrisch von sechs Atomen umgeben und erreichen die Valenzelektronenzahl 18. Die Bindungen zu den axialen Liganden L bzw. X sind durch den *trans*-Einfluss der Rh-Rh- σ -Bindung schwächer als vergleichbare Bindungen in einkernigen

Rhodiumkomplexen. So können z.B. gebundene Lösungsmittelmoleküle meist durch einfaches Erwärmen der Substanz auf 60 °C entfernt werden. Die Komplexe besitzen oft intensive Farben, die mit Art und Zahl der angelagerten Moleküle variieren [3].

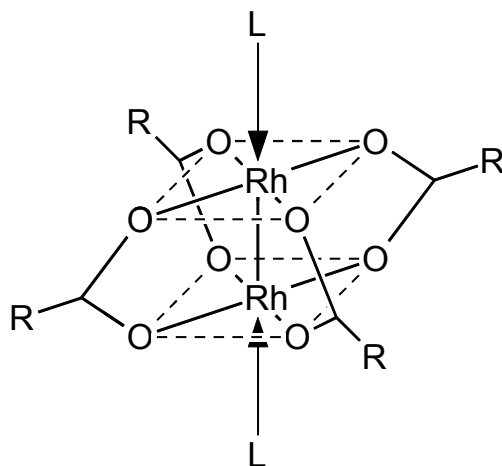


Abb. 2: σ -Donor-Moleküle **L** besetzen die freien Koordinationsstellen

Auch 40 Jahre nach ihrer ersten Erwähnung besteht unvermindertes Interesse an Dirhodium(II)tetracarboxylaten, denn es wurden viele praktische Anwendungen gefunden. Bear et al. [4] entdeckten die Möglichkeit für den Einsatz als Anti-Tumor-Wirkstoffe. Schurig [5, 6, 7] benutzte Dirhodiumverbindungen als Selektormoleküle in Stationärphasen für die Komplexierungsgaschromatographie [8, 9, 10]. Ferner sind eine Reihe organischer Synthesen bekannt, die von Dirhodium(II)tetracarboxylaten katalysiert werden, wie z. B. die Hydrierung von Alkenen [11, 12], die Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoverbindungen [13, 14] oder C-H- bzw. X-H-Insertionen (X = Heteroatom) von Carbenoiden [15, 16, 17].

Nach Teyssiés Entdeckung der Wirkung von Dirhodium(II)tetraacetat auf Spaltungsreaktionen von Diazoverbindungen [18] wurde in unabhängigen Untersuchungen Acetat auch durch chirale Carboxylate ersetzt. Brunner benutzte eine Reihe enantiomerenreiner aliphatischer Säuren [19]. Größere Enantiomerenüberschüsse erreichten jedoch die von McKervey entwickelten

N-Sulfonamidprolinat-Katalysatoren [20, 21] und die von Ikegami, Hashimoto et al. dargestellten Phthalimidderivate von Phenylalanin [22] und *tert*-Butylleucin [23].

Auch Davies untersuchte die Wirkung von chiralen *N*-Sulfonamidprolinat-Komplexen, wobei er bei seinen Katalysatoren mit Vinyldiazoverbindungen als Substrate besonders gute Ergebnisse erzielte [24, 25, 26]. Die resultierenden Vinylcyclopropane können durch Ringöffnungen oder Umlagerungen zu weiteren chiralen Folgeprodukten umgesetzt werden.

Strukturverwandt zu den Dirhodium(II)tetracarboxylaten sind die von Doyle et al. entwickelten chiralen Dirhodium(II)tetracarboxamide [27, 28] (Abb. 3). Sie sind ebenfalls sehr effektive Katalysatoren für enantioselektive Metall-Carben-Reaktionen.

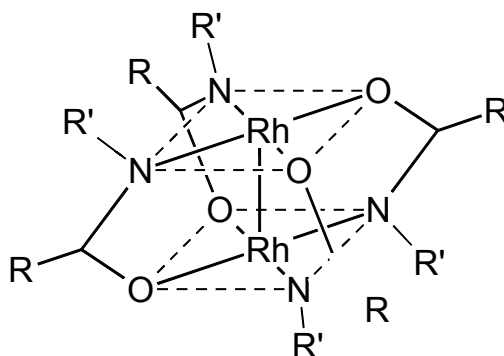


Abb. 3: Grundgerüst der Dirhodium(II)tetracarboxamide

1.2 Interphasen

Das Interphasen-Konzept [29] konzentriert sich vor allem auf anorganisch-organische Hybridmaterialien mit gebundenen reaktiven Zentren, das sind in der Regel Übergangsmetallkomplexe an funktionalisierten Polysiloxanen.

Interphasen sind definiert als Bereiche in einem Material, in denen sich eine stationäre und eine mobile Komponente auf molekularer Ebene durchdringen, ohne dass eine homogene Mischung entsteht. In solchen Bereichen sind die reaktiven Zentren der Stationärphase in hohem Maße beweglich, womit sich

die Eigenschaften einer Lösung simulieren lassen. Im Gegensatz zu einer zweidimensionalen Grenzfläche in einem völlig heterogenen System ist die Interphase also ein räumliches Gebilde, in dem, ähnlich wie in einer homogenen Lösung, Reaktionen im gesamten Volumen ablaufen können. Gleichzeitig bestehen die Vorteile polymergebundener Reagenzien, wie z.B. die einfache Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration. Dieses bewährte Prinzip wird z.B. seit langem bei Festphasenreaktionen in der Peptidsynthese angewendet.

Auch in der Chromatographie spricht man von Interphasen wenn ein Polymerfilm an eine Kapillarwand oder auf ein Trägermaterial als Stationärphase aufgebracht und von einer flüssigen oder gasförmigen Mobilphase durchdrungen wird. Durch die individuelle Verteilung der einzelnen Komponenten eines Gemisches zwischen stationärer und mobiler Phase kommt es zur Stofftrennung. Führt man in die Stationärphase noch Selektormoleküle ein, die mit den Analyten spezifische Wechselwirkungen eingehen können, wird der Trenneffekt noch vergrößert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Problemstellung und Vorüberlegungen

Dirhodium(II)tetracarboxylate wurden bereits u.a. als Katalysatoren für organische Synthesen und als Selektoren in der Komplexierungsgaschromatographie eingesetzt. Werden die Komplexe an einen polymeren Träger gebunden, sollen sich für die Katalyse Vorteile gegenüber homogenen Reaktionen in Form einer leichteren Abtrennung des Produktes ergeben. In der Chromatographie ist die Schwerlöslichkeit der Komplexe, sowie deren Di- und Oligomerisierung im Polymer, das als Stationärphase dient, problematisch. Bei einem polymerfixierten Dirhodiumkomplex können diese Probleme nicht auftreten.

In dieser Arbeit wurden folgende Ziele für die zu entwickelnden polymeren Dirhodium(II)tetracarboxylate verfolgt:

- *Katalyse*

Ausgehend von Reaktionen in homogener Lösung soll eine **Heterogenisierung des Gesamtsystems** erreicht werden. Der in einem Lösungsmittel gequollene polymere Komplex dient als stationäre Komponente im **Interphasensystem fest-flüssig**.

- *Gaschromatographie*

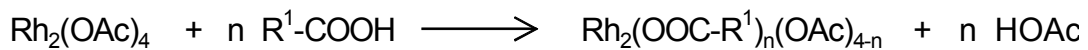
Der flüssige Polymerfilm einer belegten GC-Kapillarsäule dient als Stationärphase eines **Interphasensystems flüssig-gasförmig**. Wegen der schlechten Löslichkeit, wurden Dirhodiumkomplexe bisher nur als Suspensionen in Polymeren als Stationärphasen für die GC eingesetzt. Mit der Entwicklung eines polymeren Komplexes soll eine **Homogenisierung der Stationärphase** des Systems erreicht werden.

Für die beiden Interphasensysteme werden also unterschiedliche Anforderungen an die zu entwickelnden polymerfixierten Komplexe gestellt.

Während sich das Polymer für die Katalysereaktionen im verwendeten organischen Lösungsmittel nicht lösen darf, ist bei der GC-Stationärphase die Lösbarkeit eine Grundvoraussetzung für die Belegung der Kapillaren.

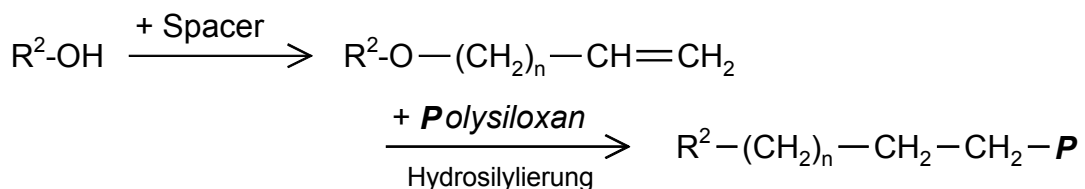
Zur Darstellung polymerer Dirhodium(II)tetracarboxylate wurden folgende Überlegungen angestellt:

- Dirhodium(II)tetracarboxylate können in Gegenwart freier Carbonsäuren Liganden austauschen. Diese Reaktion wird z.B. benutzt, um Dirhodium(II)tetraacetat in andere Dirhodium(II)tetracarboxylate zu überführen.



Wird als Carbonsäure ein Polymer mit freien Carboxylgruppen eingesetzt, entsteht bei Ligandenaustausch ein polymerfixierter Dirhodiumkomplex.

- Eine bewährte Methode zur Anbindung von Selektoren an Polymere, die als Stationärphasen für die Gaschromatographie dienen, ist die Einführung eines Spacers mit endständiger Doppelbindung in das Selektormolekül (Abb. 4). Der so modifizierte Selektor wird dann durch eine Hydrosilylierungsreaktion an ein Polysiloxan mit Si-H-Gruppen gebunden. Dieses Prinzip wurde z.B. schon bei Metall-1,3-diketonatkomplexen [30, 31], Cyclodextrinen [32, 33], Resorcin- und Calixarenen [34, 35, 36] angewendet.



R²-OH: Selektormolekül, z.B. Cyclodextrin
 Spacer: z.B. 8-Brom-1-octen
 P: Polysiloxan mit Si-H-Gruppen

Abb. 4: Anbindung eines Moleküls mit Spacer mittels Hydrosilylierung

- Umgekehrt ist es möglich zunächst einen Spacer mit funktioneller Gruppe in das Polymer einzuführen, um anschließend das Selektormolekül zu binden.
- Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses [37] kann der Aufbau eines Polysiloxangerüsts hinsichtlich Beweglichkeit und Dichte der reaktiven Zentren gesteuert werden (Abb. 5). Die für die Reaktion erforderlichen Monomere sind Alkoxysilane, die je nach Art und Zahl der Alkoxygruppen und anderer organischer Reste die Eigenschaften des entstehenden Polymers stark beeinflussen. Durch die Verwendung verschiedener Copolymere, sind noch mehr Steuermöglichkeiten gegeben.

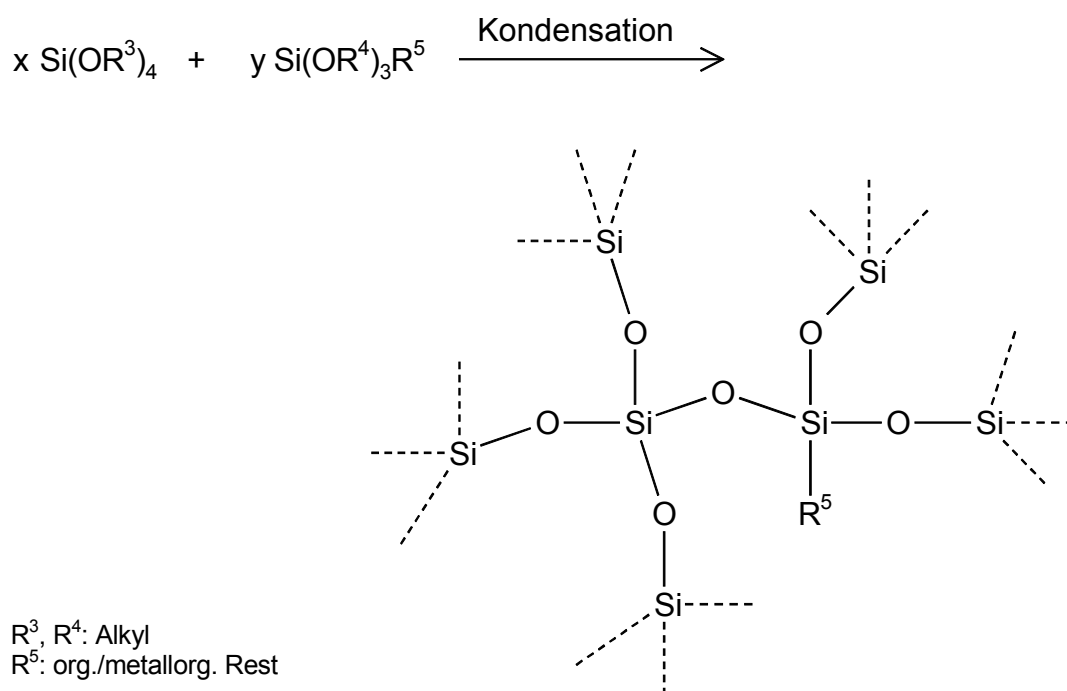


Abb. 5: Der Sol-Gel-Prozess

2.2 Synthesen

2.2.1 Anbindungsversuche des Davies-Komplexes $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ durch Ligandenaustausch

Dirhodiumtetracarboxylate tauschen in Lösung in Gegenwart von Carbonsäuren Liganden aus. In der Regel sind dazu erhöhte Temperaturen und ein Überschuss an Carbonsäure nötig. Um einen Dirhodiumkomplex an einem Polymer zu fixieren, liegt es also nahe, eine "polymere Carbonsäure" (Polymer mit freien Carboxylgruppen) als Austauschligand anzubieten.

In der Gaschromatographie haben sich derivatisierte lineare Polysiloxane als Stationärphasen etabliert, da die anorganisch-organischen Hybridpolymere bereits bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeiten vorliegen. Die Polysiloxane müssen für die Belegung der als Trennsäulen dienenden Kapillaren löslich sein, weshalb keine vernetzten oder hochmolekularen Polymere benutzt werden können. Die Polysiloxane können neben aliphatischen und aromatischen Resten auch funktionelle Gruppen tragen.

Als neue polymere Liganden für den Davies-Komplex $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ [24] wurden lineare Polysiloxan-Copolymere mit Dimethylsilyl- und Carboxypropylmethylsilyl-Einheiten dargestellt.

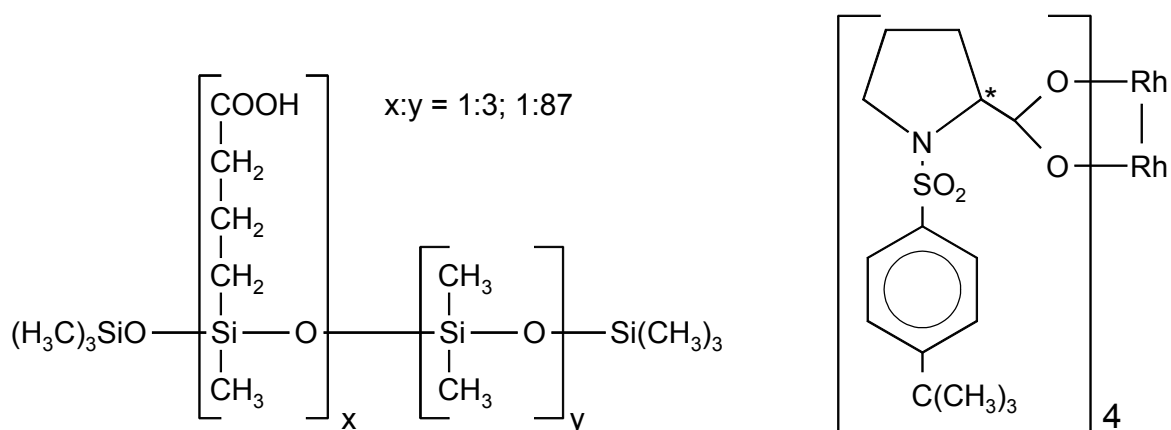


Abb. 6: Lineares Polysiloxan-Copolymer und Davies' chiraler Komplex $\text{Rh}_2(\text{T BSP})_4$

In mehreren Versuchen wurde der Davies-Komplex mit einem der Polysiloxane umgesetzt, wobei die Reaktionszeiten 1-6 Tage betragen. Der Komplex wurde im Verhältnis zur Zahl der freien Carboxylgruppen am Polymer in leichtem Überschuss eingesetzt. Die Reaktionen erfolgten in THF am Rückfluss bei 70 °C. Es wurden leicht bis intensiv grün gefärbte, in *n*-Pentan lösliche Harze isoliert. Mit steigender Dauer der Reaktion war die Färbung intensiver, wobei die schwach grünen Produkte noch klar, alle anderen jedoch zunehmend trübe waren. Nach mehreren Tagen änderten sich die Löslichkeiten der grünen Harze. Während sich die frisch synthetisierten Produkte noch vollständig in *n*-Pentan lösten, blieben nun zunehmende Mengen grünen Feststoffes ungelöst. Nach erneuter Isolierung des Gelösten, blieben nur noch schwach gefärbte Harze zurück.

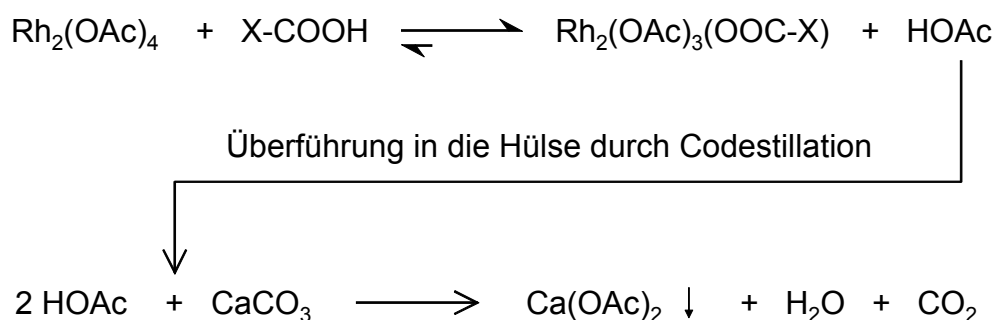
Die NMR-Spektren der grünen Polymere enthielten die Signale des Komplexes und des Polymers, jedoch konnte die tatsächliche Anbindung durch Ligandenaustausch damit nicht belegt werden. Die spätere Abscheidung des monomeren Komplexes aus dem Polysiloxan weist ebenfalls darauf hin, dass eher eine Art Adduktbildung als eine wirkliche Anbindung vorlag.

2.2.2 Synthese des polymerfixierten Komplexes DiRh-S-TBSP-Polymer

Die Einführung eines polymeren Liganden in den monomeren Davies-Komplex $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ durch Ligandenaustausch gelang nicht wie gewünscht. Das Prolinderivat ist offensichtlich keine gute Abgangsgruppe. Bei diesem Komplex wurde keine Möglichkeit gefunden, den Austausch der Liganden zu beschleunigen.

Deshalb wurde im folgenden Ansatz das Produkt vollständig neu aufgebaut. Mit Dirhodium(II)tetraacetat als Ausgangsverbindung wurde nun analog zur Darstellung des Komplexes $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ gearbeitet [24]. Hierbei kann die beim Ligandenaustausch freiwerdende Essigsäure durch Codestillation aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Callot [38] arbeitete nach diesem Verfahren, indem er einfach während der Reaktion das Lösungsmittel langsam abdestillierte. Verwendet man dagegen eine Soxhlet-Apparatur, kann das von der Essigsäure befreite Lösungsmittel wieder ins Reaktionsgefäß zurückgeführt werden.

Die Reaktion wurde in Chlorbenzol ausgeführt, das mit 135 °C einen höheren Siedepunkt als die Essigsäure besitzt. Somit wurde die während der Reaktion entstehende Essigsäure mit dem Lösungsmittel codestilliert und in die Extraktionshülse der Soxhlet-Apparatur überführt. Durch Reaktion mit in der Hülse befindlichem Calciumcarbonat wurde die Essigsäure schließlich aus dem Lösungsmittel und damit aus dem Gleichgewicht der Ligandenaustauschreaktion entfernt.



Die neuen Liganden des Komplexes wurden in zwei Schritten eingeführt (Abb. 7). Zu Beginn der Synthese wurde zum Edukt Dirhodium(II)tetraacetat zuerst nur das Carboxypropylmethyl-dimethylpolysiloxan-Copolymer (1:8) zugegeben. Dabei wurden Dirhodiumtetraacetat und Carboxylgruppen des Polymers in stöchiometrische Mengen eingesetzt. Nach zwei Tagen folgte dann im zweiten Schritt der chirale Ligand N-(4-*tert*-butylphenylsulfonyl)-(L)-prolin, um die restlichen Acetatliganden des Komplexes zu ersetzen. Das Produktgemisch enthielt neben dem polymeren Produkt DiRh-S-TBSP-Polymer auch noch $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$, das mittels Flash-Chromatographie abgetrennt werden konnte.

Der Beweis für die tatsächliche Bindung des Spacers an den Komplex ist schwierig. Im $^1\text{H-NMR}$ ist eine geringe Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen des Spacers zu erkennen, sie beträgt aber für die der Carboxylgruppe benachbarten Methylengruppe nur 0,4 ppm. Auch das Signal der Carboxylgruppe selbst im $^{13}\text{C-NMR}$ ist nur um 1,5 ppm gegenüber dem Edukt verschoben. Ein $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum lieferte auch keine weiteren Informationen, da die Änderungen im Molekül wohl zu weit von der Polysiloxankette entfernt sind.

Das Produkt zeigt aber in seinem Lösungsverhalten keine so gravierenden Veränderungen, wie die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Verbindungen.

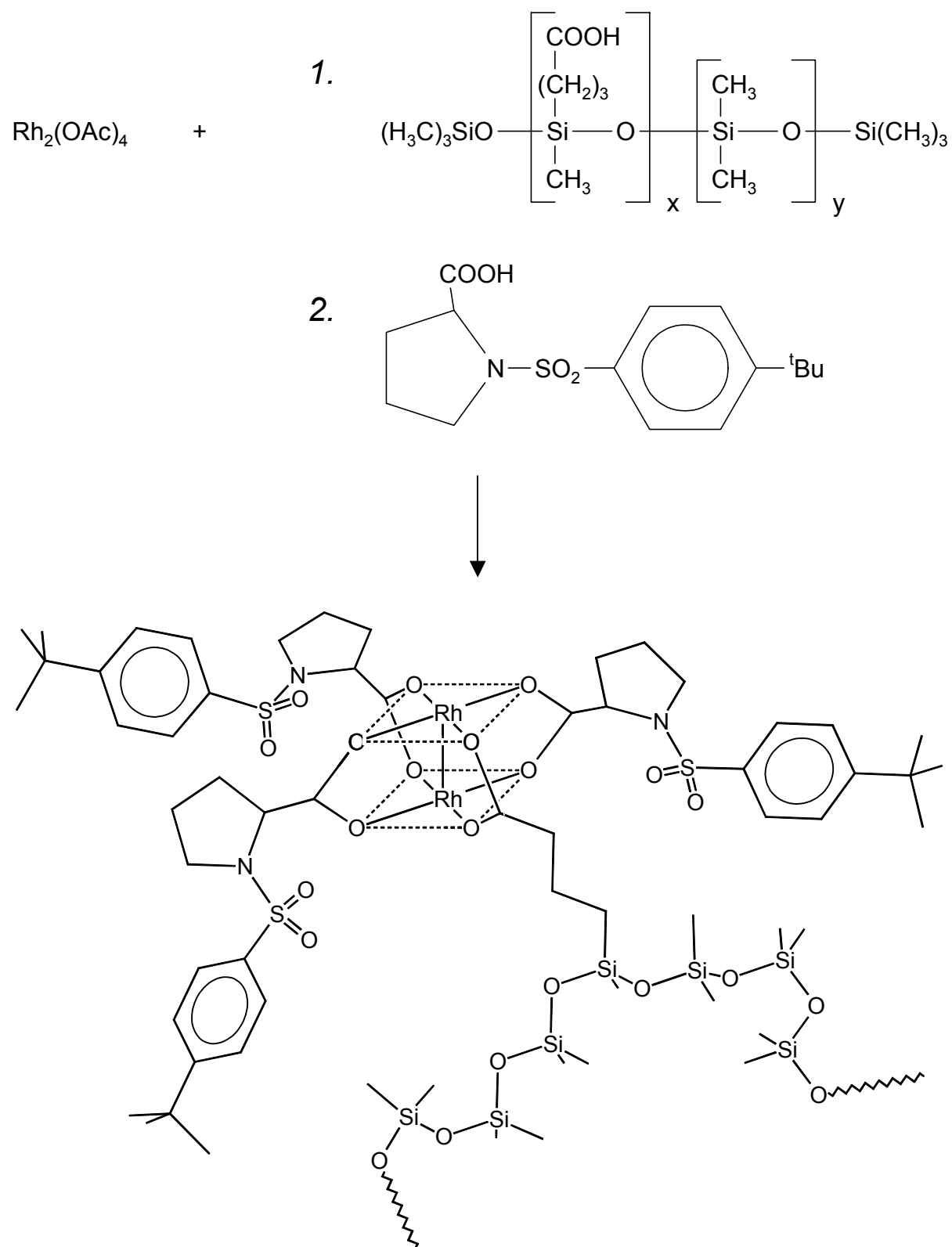


Abb. 7: Synthese von DiRh-S-TBSP-Polymer

2.2.3 Synthese der polymeren Komplexe DiRhPro-Polymer1 und DiRhPro-Polymer2

Ein weiterer Ansatz, um einen Dirhodiumkomplex an ein Polymer zu binden, besteht darin, nicht einen oder mehrere Liganden auszutauschen und damit die lokale Umgebung der Metallatome zu verändern, sondern das Polymer an die Liganden zu knüpfen. Um ein einfacheres System zu erhalten, wurde der Davies-Komplex formal auf die Verbindung Dirhodium(II)tetraprolinat reduziert. Die freien sekundären Aminogruppen dienen nun zur Knüpfung von Amidbindungen mit dem Carboxypropyl-funktionalisierten Polysiloxan. Der Komplex wird dadurch über alle vier Liganden an das Polymer gebunden und vernetzt so die linearen Polysiloxanketten.

Zur Darstellung des Dirhodium(II)tetraprolinats wurde ausgehend vom Dirhodium(II)tetraacetat nicht der direkte Ligandenaustausch gewählt. Der Weg über das wasserlösliche Dirhodium(II)tetracarbonat-Anion [39, 40] führt zu einer höheren Ausbeute an vollständig substituiertem Produkt (Abb. 8). Als neuer Ligand wird zunächst die N-geschützte Aminosäure eingeführt, um die Bildung von Rhodium-Stickstoff-Bindungen zu verhindern.

Die anschließende Abspaltung der BOC-Gruppen gelang nur in Trifluoressigsäure/Dichlormethan. Alternative Versuche mit Chlorwasserstoff in Diethylether führten zur Zerstörung des Komplexes. Da die TFA als Carbonsäure auch die Prolinliganden verdrängen könnte, wurde die Reaktion bei 0 °C durchgeführt, um den Austausch gegenüber der rascheren BOC-Abspaltung zurückzudrängen.

Der von den Schutzgruppen befreite Komplex wurde abschließend in zwei Ansätzen mit einem linearen Carboxypropylmethyl-dimethylpolysiloxan Copolymer (1:10 → DiRhPro-Polymer1 bzw. 1:87 → DiRhPro-Polymer2)

und Dicyclohexylcarbodiimid als wasserentziehendem Mittel umgesetzt (Abb. 9).

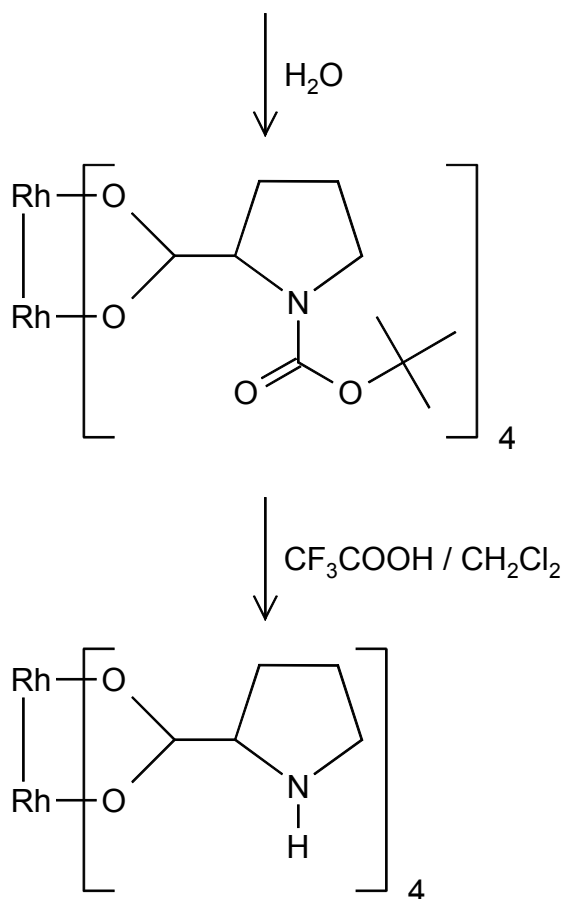
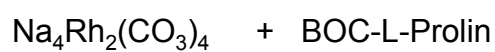
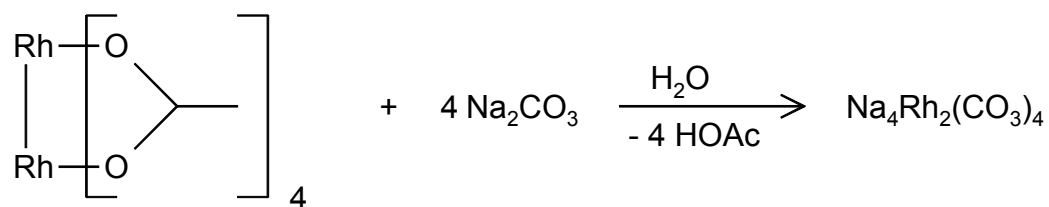


Abb. 8: Synthese von Dirhodium(II)tetraprolinat über Dirhodium(II)tetracarbonat als Zwischenstufe

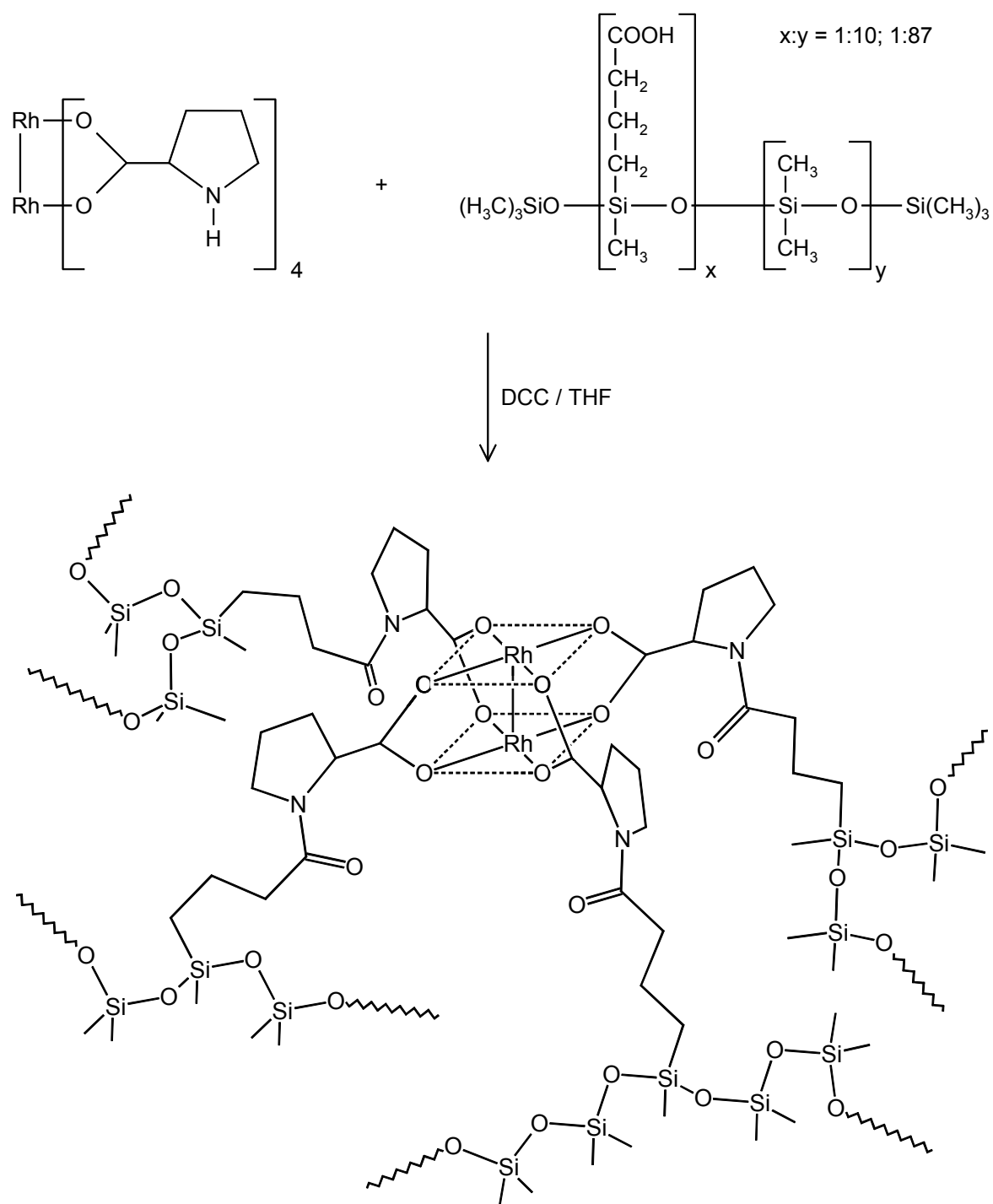


Abb. 9: Teilstruktur des polymeren Komplexes DiRhPro-Polymer

Nur das frisch dargestellte Polymer DiRhPro-Polymer2, an dem die Carboxypropylspacer einen größeren Abstand voneinander haben, war anfangs noch vollständig löslich. Es konnte für die Belegung einer GC-Kapillare benutzt werden (Abschnitt 2.4). Nach einigen Tagen konnte die

Substanz wie auch DiRhPro-Polymer1 in organischen Lösungsmitteln nur noch gequollen werden. Dies ist allerdings die erwünschte typische Eigenschaft eines Interphasenmaterials.

Im ^{13}C -CP/MAS Festkörper-NMR-Spektrum sind im Bereich 170-200 ppm die Signale für die vorhandenen Carbonylgruppen zu sehen. Es sind vier verschiedene Gruppen zu erkennen, die folgenden Molekülteilen zuzuordnen sind: Carboxylatgruppe des Prolins, Amidbindung des Spacers, ferner noch freie Carboxylgruppen und verbliebene BOC-Gruppen der Vorstufe.

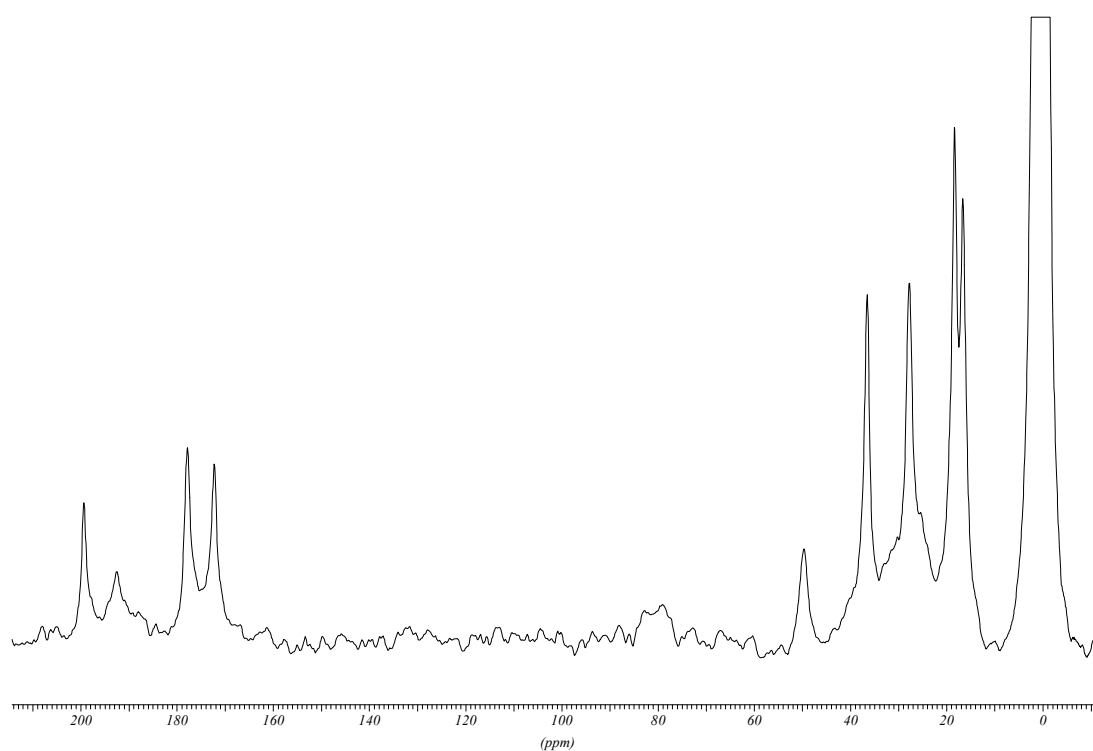


Abb. 10: ^{13}C -CP/MAS-Spektrum von DiRhPro-Polymer1 (3 ms Kontaktzeit, 2 s Wartezeit)

2.2.4 Weitere Syntheseansätze

Chiraler Spacer 1

Um bei der Anbindung des Davies-Komplexes $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ durch Ligandenaustausch (Kapitel 2.2.1) keine Änderung der lokalen Umgebung der Rhodiumatome herbeizuführen, sollte statt dem Carboxypropylspacer ein dem chiralen Liganden des Komplexes analoger Spacer dargestellt werden.

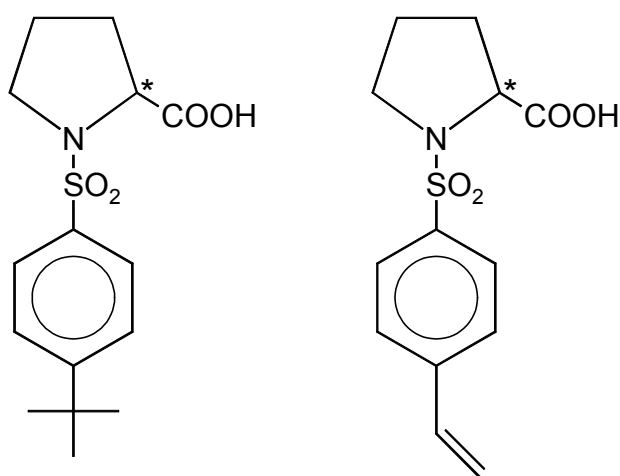
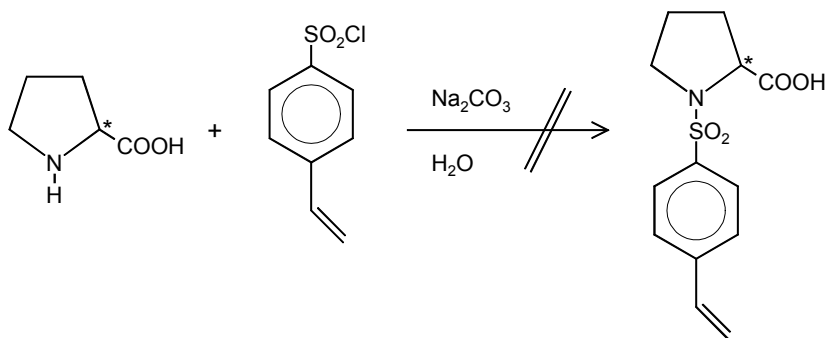


Abb. 11: Dem Liganden (links) nachempfunderer chiraler Spacer.

Über die Doppelbindung sollte der Spacer an das Polysiloxan geknüpft werden. In einer zur Darstellung des Liganden [41] analogen Reaktion mit Prolin und p-Styrolsulfonylchlorid, wurde auch nach Variation der Aufarbeitung immer ein unlösliches offensichtlich polymerisiertes Produkt isoliert, das nicht weiter verwendet werden konnte.



Chiraler Spacer 2

Eine weitere Idee war, den Spacer am Polymer aufzubauen (Abb. 12). Dazu wurde das käufliche Methylphenylpolysiloxan PS086 von Gelest/ABCR (85-88 % Methyl, 12-15 % Phenyl) gewählt und zuerst die an den Kettenenden noch befindlichen Silanolgruppen mit dem "Endcapper" Hexamethyldisiloxan in Trimethylsiloxygruppen überführt, um eine weitere Kondensation der Ketten zu verhindern. Die nachfolgende Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure [42] führte zu einem unlöslichen Feststoff, der nicht weiterverwendet werden konnte.

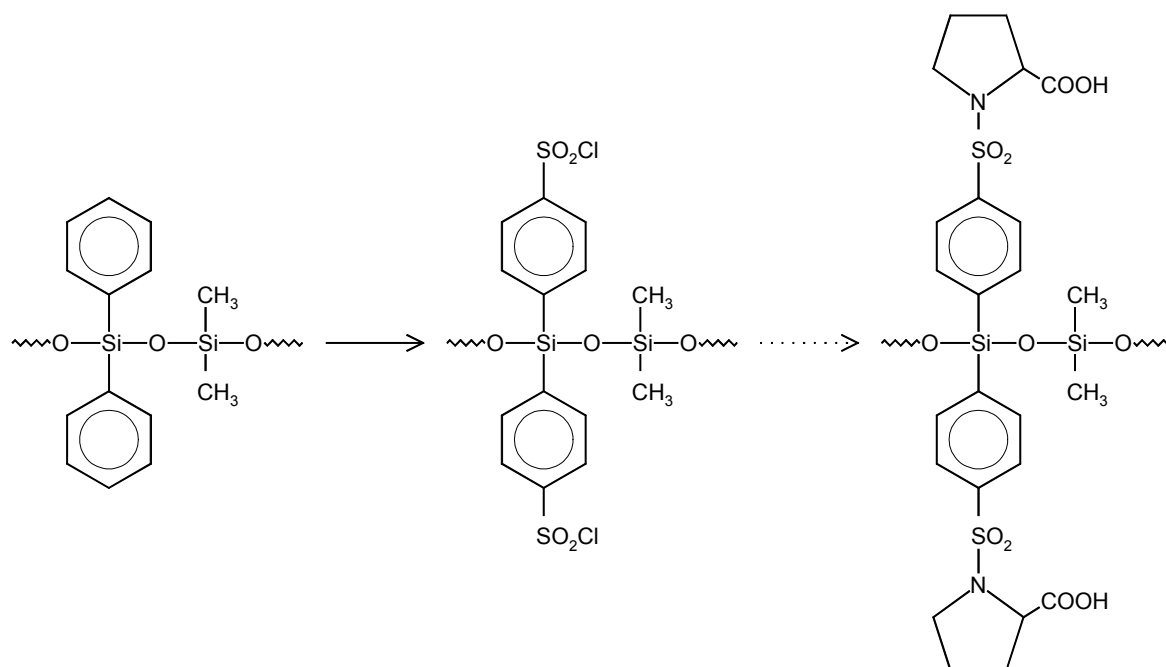
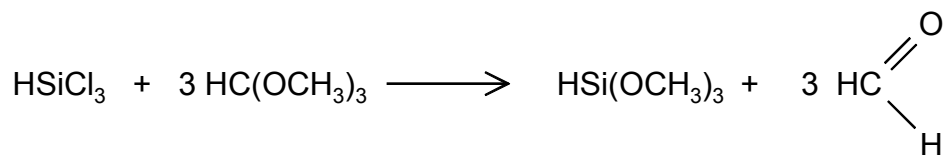


Abb. 12: Aufbau des Spacers am Polysiloxan PS086

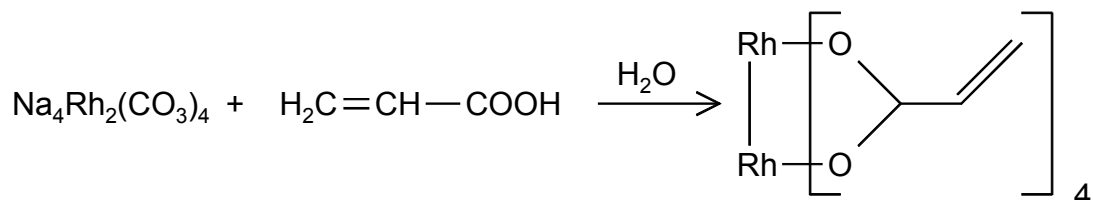
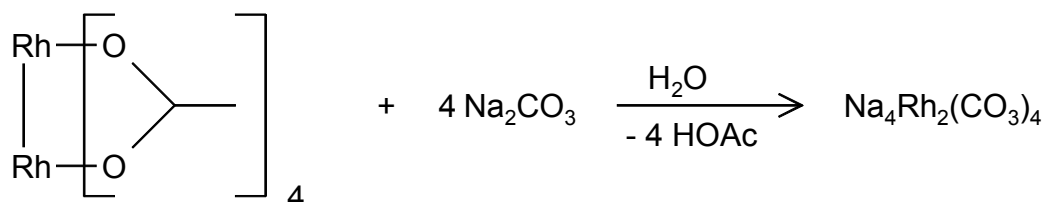
Sol-Gel-Prozess

Für den Sol-Gel-Prozess benötigt man Verbindungen mit Alkoxysilylgruppen. Zur Darstellung eines Dirhodiumkomplexes mit Trimethoxysilylgruppen, wurde folgender Weg gewählt:

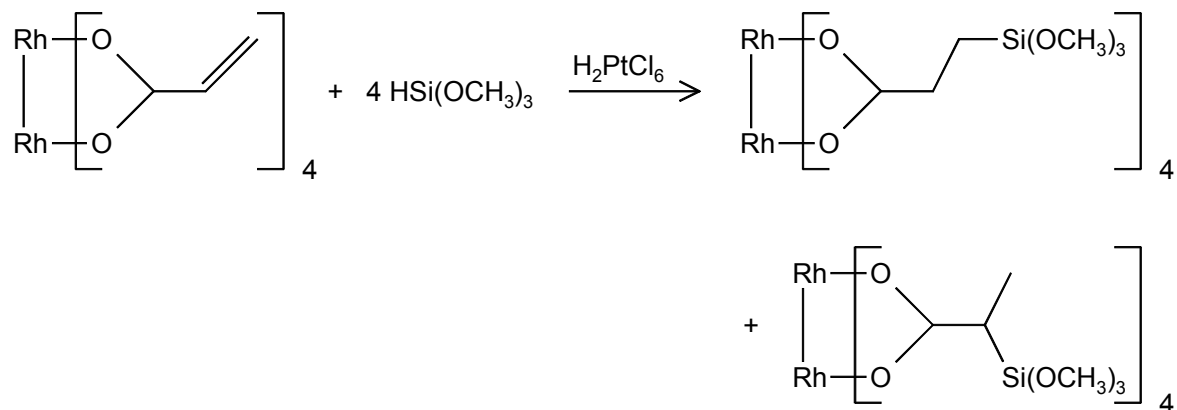
Trimethoxysilan wurde aus Trichlorsilan und Trimethylorthoformiat durch Methoxygruppenübertragung gewonnen [43].



Um einen ungesättigten Dirhodiumkomplex zu erhalten wurde Acrylsäure als Ligand eingeführt. Die Umsetzung mit Dirhodium(II)tetracarbonat erreicht hohe Ausbeuten. Reaktionen mit höheren ungesättigten Carbonsäuren sind nicht möglich, weil diese in Wasser schwerlöslich sind. Dirhodium(II)-tetracarbonat löst sich wiederum kaum in organischen Lösungsmitteln.

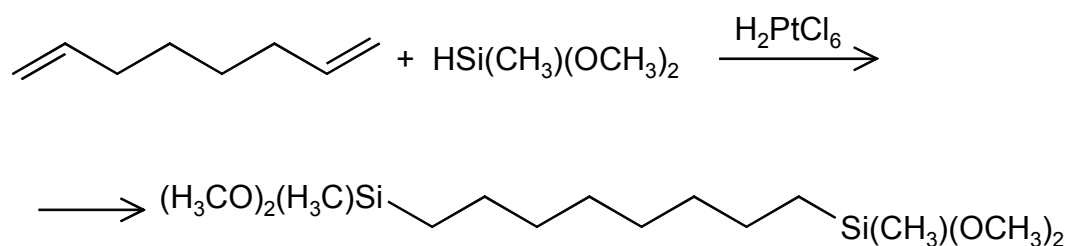


Die Silylgruppe wird durch eine platinkatalysierte Hydrosilylierung eingeführt.



Die Reaktion verlief nicht wie bei organischen Molekülen selektiv zum terminal silylierten Produkt. Die Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergab, dass nur 43 % der Trimethoxysilylgruppen endständig und 57 % in α -Position waren. Der Rhodiumkomplex katalysiert wohl auch selbst die Hydrosilylierung, jedoch nicht so selektiv, wie der Platinkatalysator.

Die Beweglichkeit eines durch den Sol-Gel-Prozess dargestellten Polysiloxans kann durch Zugabe von Cokondensationsmitteln gesteuert werden [44, 45]. Eine Erhöhung der Beweglichkeit und Quellbarkeit erreicht man durch den Einbau von Alkylketten in das Polysiloxangerüst. Eine hierfür erforderliche Verbindung konnte mittels Hydrosilylierung von 1,7-Octadien dargestellt werden.



Diese Verbindung wurde zusammen mit obigem silylierten Dirhodiumkomplex nach dem Sol-Gel-Prozess in THF mit Dimethylaminopyridin als Katalysator umgesetzt. Es konnte jedoch kein typischer Verlauf der Reaktion beobachtet werden. Eine Gelbildung blieb aus und die Lösung färbte sich langsam schwarz, was auf die Zersetzung des Rhodiumkomplexes hindeutet.

2.3 EXAFS-Messungen an Dirhodiumkomplexen

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Bertagnolli vom Physikalisch-chemischen Institut der Universität Stuttgart, wurden im **Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB)** am **Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY)** EXAFS-Messungen (**Extended X-Ray Absorption Fine Structure**) an Interphasenmaterialien durchgeführt.

Mit EXAFS [46] kann die lokale Umgebung, d.h. die Nahordnung bis zu einem Abstand von 5 Å um ein absorbierendes Atom bestimmt werden. Im Gegensatz zur Strukturbestimmung mit Röntgenbeugungsmethoden, kann EXAFS auch an amorphen Proben gemessen werden. Damit liefert EXAFS bei der Untersuchung von Polymeren wertvolle Informationen. Man erhält jedoch nicht die komplette dreidimensionale Struktur, weil mit EXAFS nur Abstands- und keine Winkeldaten gewonnen werden. Da sich besonders schwere Elemente gut für die Röntgenabsorptionsspektroskopie eignen, sind metallorganische Rhodiumkomplexe günstige Untersuchungsobjekte.

Zur Auswertung der Messdaten werden am Computer Spektren simuliert und diese an das Experiment angepasst. Dazu wird entsprechend der angenommenen Struktur der Verbindung die Koordinationssphäre um das Zentralatom aufgebaut und die Atomabstände optimiert. Das bedeutet das Programm berechnet eine Konfiguration, die die gleiche Absorption bewirkt, wie die im Experiment gemessene. Der Debye-Waller-Faktor σ ist ein Maß für die Genauigkeit der Anpassung der berechneten Daten an das gemessene Spektrum. Er sollte möglichst niedrig sein und liegt im Idealfall zwischen 0,05 und 0,12 Å. Kann das gemessene Spektrum nicht mit der angenommenen Struktur in Einklang gebracht werden, müssen neue Annahmen zum Aufbau der Verbindung gemacht werden.

Es wurden Messungen am polymeren Komplex DiRhPro-Polymer1, sowie an dessen Vorstufe Dirhodium(II)tetraprolinat durchgeführt. Die Berechnungen lieferten Informationen über Art, Koordinationszahl N und Abstand r der Atome in der Koordinationssphäre des angeregten Metallzentrums (Abb. 13, Tab. 1). Wie bei anderen spektroskopischen Methoden sind die Ergebnisse als Mittelwerte über alle angeregten Rhodiumatome in der gemessenen Probe zu betrachten.

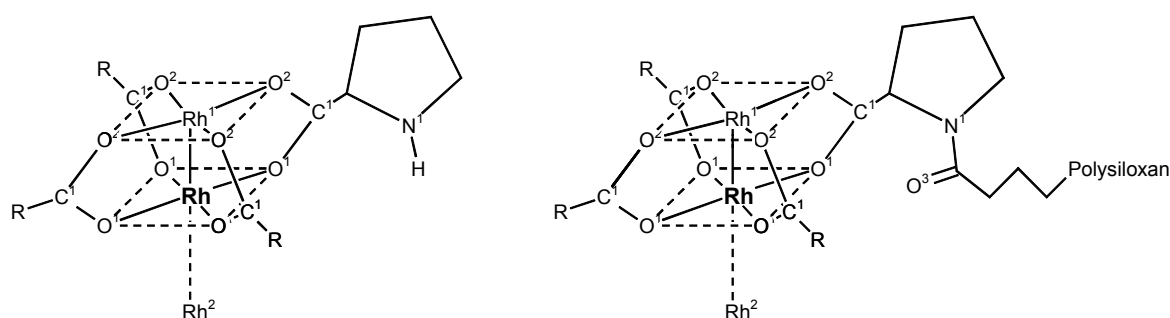


Abb. 13: Zuordnung der Atomsymbole

| | N | Dirhodium(II)tetraprolinat | | DiRhPro-Polymer1 | |
|--------------------|-----|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| | | $r, \text{Å}$ | $\sigma, \text{Å}$ | $r, \text{Å}$ | $\sigma, \text{Å}$ |
| Rh-O ¹ | 4 | 2.03 ± 0.02 | 0.054 ± 0.008 | 2.02 ± 0.02 | 0.054 ± 0.008 |
| Rh-Rh ¹ | 1 | 2.42 ± 0.02 | 0.067 ± 0.007 | 2.40 ± 0.02 | 0.063 ± 0.006 |
| Rh-Rh ² | 1 | 2.58 ± 0.03 | 0.089 ± 0.009 | 2.59 ± 0.03 | 0.089 ± 0.009 |
| Rh-O ² | 4 | 2.89 ± 0.03 | 0.063 ± 0.010 | 3.10 ± 0.03 | 0.116 ± 0.017 |
| Rh-C ¹ | 4 | 3.08 ± 0.03 | 0.120 ± 0.018 | 2.91 ± 0.03 | 0.063 ± 0.010 |
| Rh-N ¹ | 4 | 3.91 ± 0.04 | 0.086 ± 0.013 | 4.00 ± 0.04 | 0.086 ± 0.013 |
| Rh-O ³ | 4 | --- | --- | 3.85 ± 0.04 | 0.089 ± 0.013 |

Tab. 1: Ergebnisse der EXAFS-Messungen, Atomabstände r , Debye-Waller-Faktoren σ

Die Ergebnisse bestätigen die angenommenen Strukturen der Rhodiumverbindungen. Der Spacer im Polymer führt zu einer Verzerrung des

Komplexes, erkennbar an den Abständen Rh-O², Rh-C¹ und Rh-N¹. Die Rh-Rh-Abstände dagegen bleiben davon unbeeinflusst. Die Debye-Waller-Faktoren liegen in dem für eine gute Anpassung gültigen Bereich.

2.4 Anwendungen

2.4.1 Dirhodiumkomplexe als Selektoren für die Gaschromatographie

Um ein Polymer als Stationärphase für die GC nutzen zu können, muss es in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel löslich sein. Bei der Belegung einer Kapillarsäule nach der statischen Methode wird die Kapillare zunächst mit einer Lösung des Polymers gefüllt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgezogen.

Mit den Polymeren DiRh-S-TBSP-Polymer (Abschnitt 2.2.2) und dem frisch synthetisierten DiRhPro-Polymer2 (Abschnitt 2.2.3) wurden jeweils Fused-Silica-Säulen belegt. Als Referenzsäule diente eine mit SE30 (Dimethylpolysiloxan) belegte Kapillare.

Säulenparameter:

| Bezeichnung der Säule | Stationärphase | Dimensionen (Länge / Innendurchmesser / Filmdicke) | Zahl theoretischer Böden pro Meter |
|-----------------------|---------------------|---|------------------------------------|
| Rhod1 | DiRh-S-TBSP-Polymer | 10 m / 250 µm / 250 nm | 2000 |
| Rhod2 | DiRhPro-Polymer2 | 20 m / 250 µm / 250 nm | 2100 |
| SE30 | SE30 | 10 m / 250 µm / 400 nm | 2800 |

Eine Reihe verschiedener Alkene wurde mit diesen Säulen vermessen. Bezieht man sich bei den Messungen auf eine Standardsubstanz, die keine Wechselwirkungen mit der Stationärphase hat, haben die Säulenparameter (Länge, Filmdicke etc.) sowie die Trägergasgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Ergebnisse, vorausgesetzt man arbeitet mit richtigen Bedingungen für eine gute Trennleistung. Die Phase SE30 entspricht dem Polysiloxananteil der Rhodiumphasen ohne Spacer und Metallkomplex. Vergleicht man die Retentionsdaten von Rhodium- und Referenzsäule, so kann der Anteil des

Polysiloxans an der Gesamtretention auf einer Rhodiumsäule bestimmt werden. Umgekehrt kann so aus den Retentionsdaten der Analyten, die bei der gleichen Temperatur auf einer Rhodium- und der Referenzsäule gemessen wurden, die Wechselwirkungskomponente des Metallkomplexes (+ Spacer) berechnet werden. Die Größe, die diese Komponente beschreibt, ist das Retentionsinkrement R' . Es wird aus den Gesamtretentionszeiten t_A eines Analyten, t_S eines Standards und t_M des Methans, jeweils auf den beiden Säulen berechnet.

Reduzierte Retentionszeit: $t'_A = t_A - t_M$ $t'_S = t_S - t_M$

Relative Retention: $r = t'_A / t'_S$
 $r^\circ = t^{\circ}_A / t^{\circ}_S$ (Referenzsäule)

Retentionsinkrement: **$R' = (r / r^\circ) - 1$**

Die Ergebnisse zeigen geringe (Rod1) bis keine (Rhod2) Einflüsse der Dirhodiumkomplexe auf die Retentionen der Alkene. Die Werte auf der kürzeren Säule Rhod1 sind mit größeren Fehlern behaftet, weil hier die Retentionszeiten, vor allem für die leichten Alkene sehr klein sind. Die halogenierten Ether Enfluran und Isofluran zeigen größere Wechselwirkungen mit den Dirhodiumkomplexen. Dies äußerte sich aber leider auch in der deutlich größeren Peakbreite. Auch andere Verbindungen mit Heteroatomen zeigten sehr starke Peakverbreiterungen. Es wurden auch einige chirale Verbindungen vermessen, die ebenso schlechte Ergebnisse lieferten. Eine Enantiomerentrennung wurde nicht beobachtet.

| Analyt | T [°C] | t _M [min] | t _A [min] | t _{A'} [min] | Standard | t _S [min] | t _{S'} [min] | r |
|-------------------------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|-----------------------|------|
| 1-Buten | 28 | 0,71 | 0,90 | 0,19 | <i>n</i> -Hexan | 1,89 | 1,18 | 0,16 |
| trans-2-Buten | 28 | 0,70 | 0,92 | 0,22 | <i>n</i> -Hexan | 1,84 | 1,14 | 0,19 |
| cis-2-Buten | 28 | 0,70 | 1,10 | 0,40 | <i>n</i> -Hexan | 1,87 | 1,17 | 0,34 |
| Isobuten | 28 | 0,70 | 0,90 | 0,20 | <i>n</i> -Hexan | 1,81 | 1,11 | 0,18 |
| trans-2-Hexen | 35 | 0,72 | 1,84 | 1,12 | <i>n</i> -Pentan | 1,06 | 0,34 | 3,24 |
| 2-Methyl-2-penten | 35 | 0,70 | 1,90 | 1,20 | <i>n</i> -Pentan | 1,04 | 0,34 | 3,52 |
| trans-3-Methyl-2-penten | 35 | 0,70 | 2,02 | 1,32 | <i>n</i> -Pentan | 1,04 | 0,34 | 3,87 |
| cis-4-Methyl-2-penten | 35 | 0,70 | 1,36 | 0,66 | <i>n</i> -Pentan | 1,04 | 0,34 | 1,95 |
| 2,3-Dimethyl-2-buten | 35 | 0,70 | 2,24 | 1,54 | <i>n</i> -Pentan | 1,04 | 0,34 | 4,53 |
| trans-3-Hepten | 50 | 0,73 | 2,12 | 1,39 | <i>n</i> -Hexan | 1,27 | 0,54 | 2,55 |
| 1-Octen | 70 | 0,76 | 2,27 | 1,51 | <i>n</i> -Hexan | 1,07 | 0,31 | 4,90 |
| trans-4-Octen | 70 | 0,76 | 2,23 | 1,47 | <i>n</i> -Hexan | 1,07 | 0,31 | 4,78 |
| Isofluran | 35 | 0,71 | 1,03 | 0,32 | <i>n</i> -Hexan | 1,60 | 0,89 | 0,36 |

Tab. 2: Messergebnisse auf der Phase DiRh-S-TBSP-Polymer, Säule Rhod1

| Analyt | T [°C] | t _M [min] | t _A [min] | t _{A'} [min] | Standard | t _S [min] | t _{S'} [min] | r |
|-------------------------|--------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------|----------------------|-----------------------|------|
| 1-Buten | 28 | 1,71 | 1,87 | 0,16 | <i>n</i> -Hexan | 3,13 | 1,42 | 0,12 |
| 1-Penten | 28 | 1,73 | 2,20 | 0,47 | <i>n</i> -Hexan | 3,17 | 1,44 | 0,32 |
| trans-2-Penten | 28 | 1,72 | 2,35 | 0,63 | <i>n</i> -Hexan | 3,19 | 1,47 | 0,43 |
| cis-2-Penten | 28 | 1,72 | 2,30 | 0,58 | <i>n</i> -Hexan | 3,19 | 1,47 | 0,39 |
| 2-Methyl-1-buten | 28 | 1,71 | 2,22 | 0,51 | <i>n</i> -Hexan | 3,17 | 1,46 | 0,35 |
| trans-2-Hexen | 35 | 1,74 | 2,94 | 1,20 | <i>n</i> -Pentan | 2,18 | 0,44 | 2,74 |
| cis-2-Hexen | 35 | 1,75 | 3,10 | 1,35 | <i>n</i> -Pentan | 2,18 | 0,43 | 3,12 |
| 2-Methyl-2-penten | 35 | 1,73 | 2,99 | 1,26 | <i>n</i> -Pentan | 2,16 | 0,43 | 2,91 |
| trans-3-Methyl-2-penten | 35 | 1,73 | 3,16 | 1,43 | <i>n</i> -Pentan | 2,16 | 0,43 | 3,30 |
| trans-4-Methyl-2-penten | 35 | 1,73 | 2,60 | 0,87 | <i>n</i> -Pentan | 2,16 | 0,43 | 2,01 |
| cis-4-Methyl-2-penten | 35 | 1,73 | 2,56 | 0,83 | <i>n</i> -Pentan | 2,16 | 0,43 | 1,96 |
| 2,3-Dimethyl-2-buten | 35 | 1,73 | 3,31 | 1,58 | <i>n</i> -Pentan | 2,15 | 0,42 | 3,68 |
| 3,3-Dimethyl-1-buten | 35 | 1,72 | 2,22 | 0,50 | <i>n</i> -Hexan | 2,88 | 1,16 | 0,43 |
| trans-3-Hepten | 50 | 1,80 | 3,50 | 1,70 | <i>n</i> -Hexan | 2,51 | 0,71 | 2,39 |
| cis-4-Methyl-2-hexen | 50 | 1,80 | 3,11 | 1,31 | <i>n</i> -Hexan | 2,53 | 0,73 | 1,81 |
| 1-Octen | 70 | 1,88 | 3,74 | 1,86 | <i>n</i> -Hexan | 2,30 | 0,42 | 4,45 |
| trans-4-Octen | 70 | 1,89 | 3,82 | 1,93 | <i>n</i> -Hexan | 2,30 | 0,41 | 4,66 |
| Enfluran | 35 | 1,72 | 2,19 | 0,47 | <i>n</i> -Hexan | 2,88 | 1,16 | 0,4 |
| Isofluran | 35 | 1,72 | 2,15 | 0,43 | <i>n</i> -Hexan | 2,89 | 1,17 | 0,37 |

Tab. 3: Messergebnisse auf der Phase DiRhPro-Polymer2, Säule Rhod2

| Analyt | T [°C] | t _M [°] [min] | t _A [°] [min] | t _A ^{°'} [min] | Standard | t _S [°] [min] | t _S ^{°'} [min] | r [°] |
|-------------------------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------|
| 1-Buten | 28 | 0,81 | 0,94 | 0,13 | <i>n</i> -Hexan | 1,94 | 1,13 | 0,11 |
| trans-2-Buten | 28 | 0,79 | 0,95 | 0,16 | <i>n</i> -Hexan | 1,91 | 1,12 | 0,14 |
| cis-2-Buten | 28 | 0,82 | 1,00 | 0,18 | <i>n</i> -Hexan | 1,94 | 1,12 | 0,16 |
| Isobuten | 28 | 0,82 | 0,94 | 0,12 | <i>n</i> -Hexan | 1,95 | 1,13 | 0,11 |
| 1-Penten | 28 | 0,80 | 1,15 | 0,35 | <i>n</i> -Hexan | 1,87 | 1,07 | 0,32 |
| trans-2-Penten | 28 | 0,80 | 1,21 | 0,41 | <i>n</i> -Hexan | 1,86 | 1,06 | 0,39 |
| cis-2-Penten | 28 | 0,80 | 1,21 | 0,41 | <i>n</i> -Hexan | 1,86 | 1,06 | 0,39 |
| 2-Methyl-1-buten | 28 | 0,81 | 1,18 | 0,37 | <i>n</i> -Hexan | 1,88 | 1,07 | 0,34 |
| trans-2-Hexen | 35 | 0,83 | 1,71 | 0,88 | <i>n</i> -Pentan | 1,16 | 0,33 | 2,72 |
| cis-2-Hexen | 35 | 0,84 | 1,83 | 0,99 | <i>n</i> -Pentan | 1,16 | 0,32 | 3,11 |
| 2-Methyl-2-penten | 35 | 0,83 | 1,75 | 0,92 | <i>n</i> -Pentan | 1,16 | 0,33 | 2,82 |
| trans-3-Methyl-2-penten | 35 | 0,85 | 1,93 | 1,08 | <i>n</i> -Pentan | 1,18 | 0,33 | 3,23 |
| trans-4-Methyl-2-penten | 35 | 0,86 | 1,52 | 0,66 | <i>n</i> -Pentan | 1,19 | 0,33 | 2,00 |
| cis-4-Methyl-2-penten | 35 | 0,86 | 1,50 | 0,64 | <i>n</i> -Pentan | 1,19 | 0,33 | 1,94 |
| 2,3-Dimethyl-2-buten | 35 | 0,86 | 2,05 | 1,19 | <i>n</i> -Pentan | 1,19 | 0,33 | 3,58 |
| 3,3-Dimethyl-1-buten | 35 | 0,86 | 1,24 | 0,38 | <i>n</i> -Hexan | 1,74 | 0,88 | 0,43 |
| trans-3-Hepten | 50 | 0,87 | 2,13 | 1,26 | <i>n</i> -Hexan | 1,40 | 0,53 | 2,37 |
| cis-4-Methyl-2-hexen | 50 | 0,87 | 1,83 | 0,96 | <i>n</i> -Hexan | 1,40 | 0,53 | 1,80 |
| 1-Octen | 70 | 0,89 | 2,19 | 1,30 | <i>n</i> -Hexan | 1,18 | 0,29 | 4,41 |
| trans-4-Octen | 70 | 0,90 | 2,32 | 1,42 | <i>n</i> -Hexan | 1,21 | 0,31 | 4,63 |
| Enfluran | 35 | 0,86 | 1,14 | 0,28 | <i>n</i> -Hexan | 1,74 | 0,88 | 0,32 |
| Isofluran | 35 | 0,86 | 1,09 | 0,23 | <i>n</i> -Hexan | 1,73 | 0,87 | 0,26 |

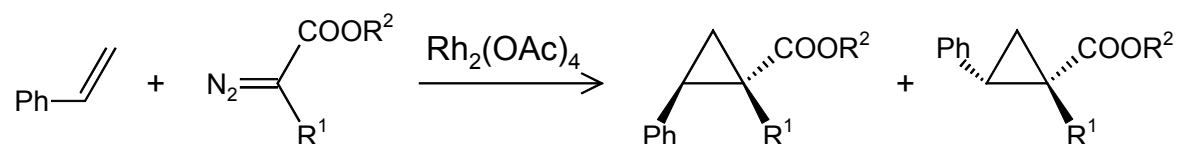
Tab. 4: Messergebnisse auf der Referenzsäule SE30

| Analyt | T [°C] | Standard | R' |
|-------------------------|--------|------------------|-----|
| 1-Buten | 28 | <i>n</i> -Hexan | 0,4 |
| trans-2-Buten | 28 | <i>n</i> -Hexan | 0,4 |
| cis-2-Buten | 28 | <i>n</i> -Hexan | 1,1 |
| Isobuten | 28 | <i>n</i> -Hexan | 0,7 |
| trans-2-Hexen | 35 | <i>n</i> -Pentan | 0,2 |
| 2-Methyl-2-penten | 35 | <i>n</i> -Pentan | 0,3 |
| trans-3-Methyl-2-penten | 35 | <i>n</i> -Pentan | 0,2 |
| cis-4-Methyl-2-penten | 35 | <i>n</i> -Pentan | 0,0 |
| 2,3-Dimethyl-2-buten | 35 | <i>n</i> -Pentan | 0,3 |
| trans-3-Hepten | 50 | <i>n</i> -Hexan | 0,1 |
| 1-Octen | 70 | <i>n</i> -Hexan | 0,1 |
| trans-4-Octen | 70 | <i>n</i> -Hexan | 0,0 |
| Isofluran | 35 | <i>n</i> -Hexan | 0,4 |

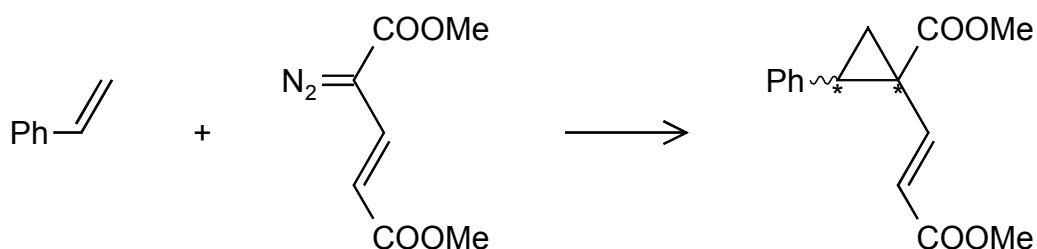
Tab. 5: Retentionsinkremente der Säule Rhod1 bzgl. SE30

2.4.2 Dirhodium(II)tetracarboxylate als Katalysatoren

Dirhodium(II)tetracarboxylate sind effektive Katalysatoren für die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Olefinen zu Cyclopropanderivaten.



Die von Davies entwickelten Komplexe liefern dabei besonders gute Ergebnisse bei enantioselektiven Reaktionen von Vinyldiazoverbindungen. Da die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten polymerfixierten Komplexe von der Modellverbindung $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ abgeleitet wurden, wurde die Umsetzung eines Vinyldiazodiesteres mit Styrol als Kontrollreaktion für die katalytischen Eigenschaften der neuen Verbindungen herangezogen.



4 Diastereomere

Der 4-Diazoglutaconsäuredimethylester wurde aus dem Glutaconsäurediester durch Diazotierung mit *p*-Acetamidobenzolsulfonylazid (*p*-ABSA) dargestellt.

Die Katalyse wurde mit je zwei monomeren und polymeren Rhodiumkomplexen durchgeführt. Zum Vergleich dienten Dirhodium(II)tetraacetat,

Davies Komplex $\text{Rh}_2(\text{R-TBSP})_4$ und die neuen Verbindungen DiRh-S-TBSP-Polymer (Abschnitt 2.2.2) und DiRhPro-Polymer1 (Abschnitt 2.2.3). Die vier bei dieser Reaktion entstandenen Diastereomere konnten durch Gaschromatographie an einer chiralen Cyclodextrinphase getrennt werden. Da die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Isomeren nicht bekannt ist, wurden die Katalyseprodukte nach ihrer Elutionsreihenfolge benannt.

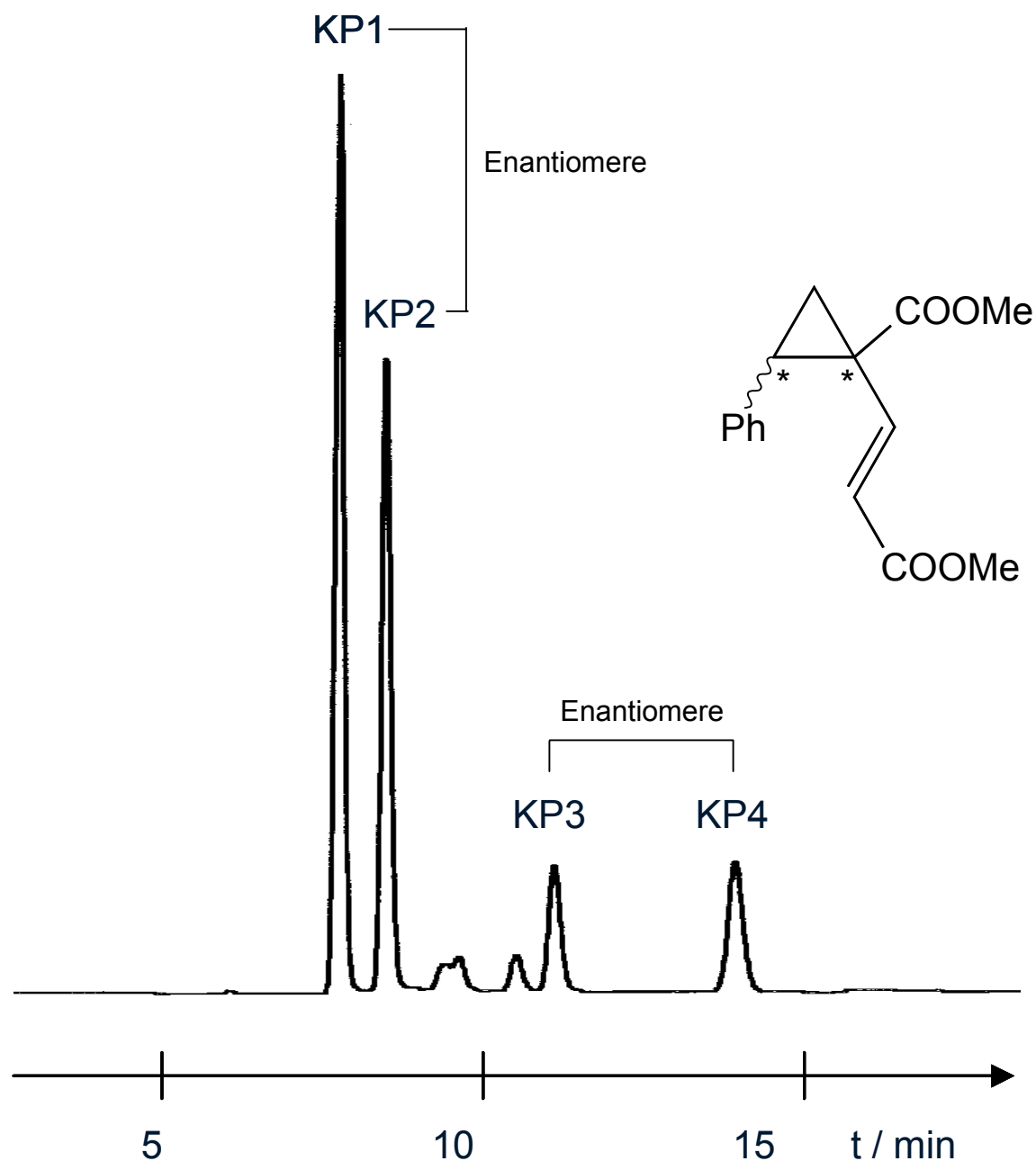


Abb. 14: Trennung aller vier Diastereomere auf Heptakis(6-O-TBDMS-2,3-O-dimethyl)- β -cyclodextrin (Säule 10 m, 500 nm Filmdicke, 20 % Selektor)

Mittels GC-MS konnten die vier Signale als die Katalyseprodukte (Molekülmasse 260, Hauptpeak 228) identifiziert werden.

Wegen der Ähnlichkeit der Produkte wurde keine weitere Quantifizierung durchgeführt, sondern die Peakflächen der Chromatogramme direkt verglichen.

| Katalysator | KP1 | KP2 | KP3 | KP4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| DiRhPro-Polymer1 / <i>n</i> -Pentan | 37 | 37 | 13 | 13 |
| DiRhPro-Polymer1 / DCM | 40 | 40 | 10 | 10 |
| DiRh- <i>S</i> -TBSP-Polymer / <i>n</i> -Pentan | 42 | 37 | 9 | 12 |
| DiRh- <i>S</i> -TBSP-Polymer / DCM | 43 | 33 | 10 | 13 |
| Rh ₂ (<i>R</i> -TBSP) ₄ / <i>n</i> -Pentan | 30 | 44 | 15 | 11 |
| Dirhodium(II)tetraacetat / <i>n</i> -Pentan | 43 | 43 | 7 | 7 |

Tab. 6: Relative Peakflächen der Katalyseprodukte

Am Ergebnis der Katalyse des achiralen Dirhodium(II)tetraacetats erkennt man, dass es sich bei KP1 und KP2 bzw. KP3 und KP4 jeweils um ein Enantiomerenpaar handelt, wobei die Bildung des ersten Paares stark bevorzugt ist. Auch der Komplex DiRhPro-Polymer1 mit seinen chiralen Prolinliganden zeigt keine enantioselektive Reaktion. Die Verbindung DiRh-*S*-TBSP-Polymer hingegen bewirkt die bevorzugte Bildung eines Enantiomers. Offenbar ist die Prolin-Teilstruktur allein nicht ausreichend für eine chirale Induktion. Erst die Anwesenheit des ganzen Liganden *tert*-Butylphenylsulfonylprolin zeigt eine Wirkung. Bestätigt wird dies noch durch das Ergebnis des Modellkomplexes Rh₂(*R*-TBSP)₄, der hier in der *R*-Form benutzt wurde und wie erwartet eine umgekehrte Produktverteilung bewirkt. Der Wechsel des Lösungsmittels hat ebenfalls einen allerdings relativ geringen Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien und Geräte

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR-Spektren: Spektrometer Bruker AC 250 (Messfrequenz 250 MHz) und WM 400 (Messfrequenz 400 MHz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Spektrometer Bruker AC 250 (Messfrequenz 62.9 MHz) und WM 400 (Messfrequenz 100 MHz).

Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer Bruker DSX200 (Messfrequenz 50,29 MHz, Rotationsfrequenz 4000 Hz).

Massenspektrometrie:

EI-Spektren: Finnigan TSQ 70 MAT, Ionenquellentemperatur 200 °C, Elektronenenergie 70 eV.

FAB-Spektren: Finnigan MAT 711 A, Trägergas Xenon

Gaschromatographie:

Gaschromatograph der Firma Carlo-Erba (Thermoquest) Typ VEGA 5300, ausgerüstet mit Splitinjektor und Flammenionisationsdetektor (FID), in Verbindung mit einem Integrator C-R6A der Firma Shimadzu zur Datenaufzeichnung und -auswertung.

GC-MS:

Agilent HP 5890/5971 mit Autosampler.

Dünnschichtchromatographie:

Polygram-Sil G/UV₂₅₄ normal-phase-Kieselgelplatten (Größe 75x 40 mm, Plastikträger). Detektion in einer Iodkammer oder mit einer UV-Lampe.

Chemikalien:

Alle nicht aufgeführten Chemikalien stammen aus der Chemikalienausgabe des Chemischen Zentralinstituts der Universität Tübingen.

FLUKA AG, (Buchs, Schweiz):

L-Prolin, BOC-L-Prolin, N,N-Dicyclohexylcarbodiimid, Trifluoressigsäure, Styrol, Glutaconsäuredimethylester, Dichlordimethylsilan, Trichlorsilan, Hexamethyldisiloxan, Trimethylorthoformiat

SIGMA-ALDRICH (Steinheim):

p-Acetamidobenzolsulfonylazid, Dirhodium(II)tetrakis[N-(4-*tert*-butylphenylsulfonyl)-(D)-prolinat], 4-*tert*-Butylphenylsulfochlorid

Gelest/ABCR (Karlsruhe):

PS086, Dimethoxydimethylsilan

DEGUSSA (Mannheim):

Dirhodium(II)tetraacetat, Hexachlorplatinsäure

Lösungsmittel:

Diethylether, *n*-Pentan und THF wurden über basischem Aluminiumoxid (Woelm Pharma, Aktivitätsstufe I, 100 g je Liter) gesäult und je zweimal über Natrium (5 g/L) getrocknet, mit Benzophenon auf Abwesenheit von Feuchtigkeit geprüft und destilliert.

Dichlormethan und Chloroform wurden über Nacht über Calciumchlorid getrocknet, destilliert und über akt. Molsieb (4Å) gelagert.

Alle absolutierten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt.

Gase:

Alle Gase wurden über die Druckflaschenausgabe der Universität Tübingen von der Firma MESSER-GRIESHEIM (Reutlingen) bezogen.

Wasserstoff (99.999%), Helium (99.996%), Stickstoff (99.996%)

3.2 Synthesen

3.2.1 N-(4-*tert*-Butylphenylsulfonyl)-L-prolin

(nach Cupps [41])

Zu einer Lösung von 1,15 g (10 mmol) L-Prolin und 3,18 g (30 mmol) wasserfreiem Natriumcarbonat in 50 ml Wasser wurden 2,79 g (12 mmol) 4-*tert*-Butylphenylsulfochlorid zugegeben. Da sich das Sulfochlorid nur sehr langsam löste, wurde für eine möglichst vollständige Umsetzung 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die schwach gelbe Lösung wurde mit 2 x 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Es fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde mit 5 x 20 ml Ethylacetat extrahiert. Der Essigesters wurde abgezogen und der weiße Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2,8 g (90 %).

Schmelzpunkt: 148 °C

¹H-NMR (CDCl₃): 7,78 (2 H, d, arom.); 7,52 (2 H, d, arom.); 4,27 (1 H, dd, N-C*H); 3,51 und 3,25 (jeweils 1 H, m, -CH₂-); 2,1 und 2,0 (jeweils 1 H, m, -CH₂-); 2,0 und 1,8 (jeweils 1 H, m, -CH₂-); 1,32 (9 H, s, -CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃): 176,8 (-COOH); 157,0; 134,4; 127,5; 126,2 (arom.); 60,4 (N-C*H); 48,8 (N-CH₂-); 35,2 (-C(CH₃)₃); 31,1 (-CH₃); 30,7; 24,7 (-CH₂-)

EI-MS: 311 (>1 %, M⁺); 266 (100 %, M - {COOH}); 197 (33 %, M - {Prolin}); 133 (50 %, *tert*-Butylphenyl); 70 (23 %, Pyrrolidin)

3.2.2 Dirhodium(II)tetrakis[N-(4-*tert*-butylphenylsulfonyl)-(L)-prolinat]

(nach Davies et al. [24])

Für die Reaktion wurde eine Soxhlet-Extraktionsapparatur benutzt. Die Extraktionshülse war mit Calciumcarbonat gefüllt. Im Rundkolben wurden 1,0 g (3,2 mmol) N-(4-*tert*-butylphenylsulfonyl)-(L)-prolin und 280 mg (0,6 mmol) Dirhodium(II)tetraacetat in 120 ml Chlorbenzol gelöst. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung sieben Tage am Rückfluss gekocht. Nach zwei und nach vier Tagen wurde das Calciumcarbonat in der Extraktionshülse erneuert. Am Ende wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der grüne Rückstand in 70 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit 2 x 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich bis zur Trockene eingengt. Die abschließende Reinigung mittels Flash-Chromatographie (Laufmittel 50 - 100 % Diethylether in Petrolether 60-90) ergab 750 mg (81 %) grünen, kristallinen Feststoff.

Der Schmelzpunkt lag über 270 °C und konnte mit der vorhandenen Apparatur nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,67 (2 H, d, arom.); 7,45 (2 H, d, arom.); 4,30 (1 H, s, $-\text{CH}-\text{COO}$); 3,17 und 3,00 (jeweils 1H, m, $\text{N}-\text{CH}_2-$); 2,02 und 1,77 (jeweils 1H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}$); 1,77 und 1,45 (jeweils 1 H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}$); 1,26 (9 H, s, *tert*-Butyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 193,0 (Carboxy); 156,2 (arom.); 136,0 (arom.); 127,5 (arom.); 126,0 (arom.); 61,9 ($-\text{CH}-\text{COO}$); 48,2 ($\text{N}-\text{CH}_2-$); 35,1 ($-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$); 31,3 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}$); 31,2 ($-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$); 24,9 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}$)

FAB-MS: 1469 (4 %, $\text{M} + \text{Na}^+$); 1447 (8 %, $\text{M} + \text{H}^+$); 266 (100 %, TBSP - {COOH})

3.2.3 Carboxypropylmethyl-dimethylpolysiloxan, Copolymer 1:10

Unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden 5,85 g (40 mmol Monomereinheiten) Polymethylhydrosiloxan (PMHS), 51,6 g (400 mmol) Dichlordimethylsilan, 1,3 g (8 mmol) Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 0,6 ml konzentrierter Schwefelsäure vermischt und auf 50 °C erwärmt. Über eine Spritze wurden über 6 h 7,2 ml (400 mmol) Wasser sehr langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 min auf 110 °C erhitzt und danach im N₂-Strom auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 3 x 100 ml Wasser gewaschen (beim ersten mal mit Eiswasser). Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und abziehen des Lösungsmittels im Vakuum resultierten 27,0 g (73 %) eines farblosen, klaren, mittelviskosen Öls.

Durch den Anteil des "Endcappers" HMDSO kann die Kettenlänge gesteuert werden. Bei dem hier verwendeten Mengenverhältnis sollten Ketten mit einer mittlere Molmasse von ca. 3000 gebildet werden.

Die Integration des ¹H-NMR-Spektrums bestätigte das Verhältnis 1:10 der Polymereinheiten Carboxypropylsilyl und Dimethylsilyl.

¹H-NMR (CDCl₃): 10,11 (1 H, breit, -COOH); 2,30 (2 H, m, -CH₂-COOH); 1,63 (2 H, m, -CH₂-CH₂-COOH); 0,51 (2 H, m, -CH₂-CH₂-CH₂-COOH); 0,25 bis -0,23 (m, Methylgruppen)

¹³C-NMR (CDCl₃): 180,0 (-COOH); 37,2 (-CH₂-COOH); 18,6 (-CH₂-CH₂-COOH); 16,9 (-CH₂-CH₂-CH₂-COOH); 1,6 (Carboxypropyl**methylsilyl**); 1,0 (**Dimethylsilyl**); -0,6 (**Trimethylsilyl**)

In analoger Weise wurden auch Copolymere mit den Verhältnissen 1:3, 1:8 und 1:87 dargestellt.

3.2.4 Anbindung von $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$

In trockenem THF wurden Dirhodium(II)tetrakis[N-(4-*tert*-butylphenylsulfonyl)-(L)-prolinat] [$\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$] und Carboxypropylmethyl-dimethylpolysiloxan-Copolymer (Komplex im leichten Überschuss zur Zahl freier Carboxylgruppen im Polymer) gelöst und 1-6 Tage am Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in trockenem *n*-Pentan aufgenommen. Die Mischung wurde zweimal filtriert, das Filtrat schließlich eingeeengt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Die Produkte waren mit zunehmender Reaktionsdauer zunehmend grün gefärbte Öle.

3.2.5 Polymerfixierter Komplex DiRh-S-TBSP-Polymer

Für die Reaktion wurde eine Soxhlet-Extraktionsapparatur benutzt. Die Extraktionshülse war mit Calciumcarbonat gefüllt. Im Rundkolben wurden 400 mg (ca. 0,5 mmol Carboxylgruppen) Carboxypropylmethyl-dimethylpolysiloxan (Copolymer 1:8) und 220 mg (0,5 mmol) Dirhodium(II)-tetraacetat in 150 ml Cholorbenzol gelöst. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung zwei Tage am Rückfluss gekocht. Dann wurden 780 mg (2,5 mmol) N-(4-*tert*-Butylphenylsulfonyl)-(L)-prolin zugegeben und noch weitere fünf Tage am Rückfluss gekocht. Nach zwei und nach vier Tagen der gesamten Reaktionszeit wurde das Calciumcarbonat in der Extraktionshülse erneuert. Am Ende wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Mittels Flash-Chromatographie mit 5 % (v/v) Ethanol in Dichlormethan wurde das polymere Produkt gereinigt. Ausbeute 380 mg grünes Harz.

Eine Messung des Drehwerts war nicht möglich, weil die tiefgrünen Lösungen der Verbindung zu stark absorbieren.

3.2.6 Dirhodium(II)tetracarbonat Natriumsalz

(nach Roos, McKervey [40])

1,1 g (2,5 mmol) Dirhodium(II)tetraacetat wurden in 30 ml 2-molarer wässriger Natriumcarbonatlösung suspendiert und für 30 Minuten am Rückfluss auf 100 °C erhitzt. Die anfang grüne Suspension färbte sich tiefblau. Nach Filtration der abgekühlten Mischung wurde der Filtrückstand mit wenig eiskaltem Wasser (Achtung, Produkt löst sich), Methanol und Ethanol gewaschen. Beim Kontakt mit dem Alkohol wird der blaue Feststoff violett. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50 °C ist die tintenblaue Farbe wieder zurückgekehrt. Ausbeute 1,2 g (95 %).

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 260 °C und konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht bestimmt werden. Die Aufnahme eines Massenspektrums des Salzes war nicht möglich.

3.2.7 Dirhodium(II)tetra-BOC-L-prolinat

1,7 g (7,9 mmol) BOC-L-Prolin und 0,53 g (1,0 mmol) Dirhodium(II)-tetracarbonat Natriumsalz wurden in 30 ml Wasser für 30 Minuten auf 90 °C erhitzt. Es bildete sich ein grüner Niederschlag. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, kurz mit Wasser gewaschen und in Methanol aufgenommen. Diese Lösung wurde nochmals filtriert und das grüne Filtrat

anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Zurück blieben 930 mg (93 %) dunkelgrüner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,20 (1H, $-\text{CH}-\text{COO}$); 3,32 und 3,24 (jeweils 1H, $\text{N}-\text{CH}_2-$); 1,91 (2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}$); 1,68 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1,40 (9H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 192,8 (Carboxy, Prolin); 154,2 (Carboxy, BOC); 79,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 60,0 ($-\text{CH}-\text{COO}$); 46,6 ($\text{N}-\text{CH}_2-$); 30,5 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}$); 28,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 24,2 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

EI-MS: 1085 (10 %, $\text{M} + \text{Na}^+$); 1063 (6 %, $\text{M} + \text{H}^+$); 851 (16 %, $\text{M} + \text{H}^+ - 2\{\text{BOC}\}$); 750 (40 %, $\text{M} + \text{H}^+ - 3\{\text{BOC}\}$); 907 (47 %); 807 (54 %); 336 (100 %)

3.2.8 Dirhodium(II)tetra-L-prolinat

840 mg (0,8 mmol) Dirhodium(II)tetra-BOC-L-prolinat wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eis/Kochsalz-Bad auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zu der gerührten Lösung wurden 0,5 ml eiskalte Trifluoressigsäure gegeben. Nach 10 Minuten wurde das Lösungsmittel schnell abdestilliert und der Rückstand bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde noch kurz in Wasser aufgenommen, der blaugrüne Niederschlag filtriert und bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Ausbeute 600 mg. Im Massenspektrum war zu erkennen, dass nicht alle BOC-Gruppen abgespalten wurden. Ein NMR-Spektrum konnte wegen der geringen Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

FAB-MS (Thioglycerin): 963 (100 %, $\text{M} + 3\{\text{BOC}\}$); 862 (60 %, $\text{M} + 3\{\text{BOC}\}$); 662 (24 %, M^+)

3.2.9 Polymerfixierter Komplex DiRhPro-Polymer1

Bei 0 °C wurden unter einer Stickstoffatmosphäre folgende Lösungen angesetzt: 0,5 g Carboxypropyl-dimethylpolysiloxan Copolymer 1:10 in 5 ml Chloroform (0,56 mmol Carboxylgruppen); 124 mg (0,6 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 1 ml Chloroform; 93 mg (0,14 mmol) Dirhodium(II)tetrpropinat in 2 ml Chloroform. Zuerst wurde die DCC-Lösung unter Rühren in die des Polymers gegeben. Nach einer kurzen Wartezeit wurde dann langsam, in vier Portionen noch die Lösung des Komplexes beigelegt. Danach wurde die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe Reaktionsmischung wurde zweimal durch eine Fritte (Pore 4) filtriert und die klare Lösung bis zur Trockene eingedunstet. Ausbeute 560 mg grünes Harz. Das trockene Produkt konnte später nicht mehr in Lösung gebracht werden. Festkörper-NMR-Spektrum siehe Kapitel 2.2.3.

In analoger Weise wurde mit Carboxypropyl-dimethylpolysiloxan Copolymer 1:87 der polymerfixierte Komplex DiRhPro-Polymer2 dargestellt.

3.2.10 Trimethoxysilan

345 g (3,25 mol) Trimethylorthoformiat wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 5 °C abgekühlt. 135 g (1,0 mol) Trichlorsilan wurden langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde zuletzt fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion (108,9 g; Siedebereich 80-87 °C) enthielt laut Integration des ¹H-NMR-Spektrums 86 % Trimethoxysilan. Auf einer 30 cm Vigreux-Kolonnen gelang

die Abtrennung vom Nebenprodukt Methylformiat und Edukt Trimethylorthoformiat nicht vollständig.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,13 (1H, s, H-Si); 3,51 (9H, s, $-\text{OCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 50,1 ($-\text{OCH}_3$)

3.2.11 4-Diazoglutaconsäuredimethylester

Zu einer Lösung von 10,0 g (63 mmol) Glutaconsäuredimethylester und 12,4 g (65 mmol) p-Acetamidobenzolsulfonylazid in 150 ml Acetonitril wurden bei 0 °C 19,2 g (190 mmol) Triethylamin zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und die rotbraune Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es fiel ein Niederschlag. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Aceton aufgenommen, filtriert und wieder zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Kieselgelsäule mit einem schrittweisen Gradienten von 20-50 % Diethylether in Petrolether (60-95) chromatographiert. Es resultierten 3,8 g (33 %) gelber kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,27 (1 H, d, =CH-); 5,66 (1 H, d, =CH-); 3,77 (3 H, s, $-\text{OCH}_3$); 3,68 (3 H, s, $-\text{OCH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 166,5 (C=O); 163,5 (C=O); 131,0 (=CH-); 111,3 (=CH-); 52,7 ($-\text{OCH}_3$); 52,4 (C=N₂); 51,6 ($-\text{OCH}_3$)

EI-MS: 184 (45 %, M⁺); 156 (29 %, M - {N₂}); 153 (23 %, M - {OCH₃}); 125 (31 %, M - {N₂, OCH₃}); 97 (64 %, M - {N₂, (CO)OCH₃}); 59 (100 %, {(CO)OCH₃})

3.2.12 1-Acrylsäuremethylester-2-phenylcyclopropancarbonsäuremethylester, racem.

1,13 g (10,9 mmol, 10 equiv.) Styrol und 4,8 mg (11 μ mol, 0,01 equiv.) des Katalysators Dirhodium(II)tetraacetat wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 20 ml THF gelöst. Zu der blaugrünen Lösung wurden 0,2 g (1,1 mmol, 1 equiv.) 4-Diazoglutaconsäuredimethylester, gelöst in 20 ml THF bei Raumtemperatur über eine Stunde zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch über Nacht gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der Aufreinigung über eine kurze Kieselgelsäule (Dichlormethan) resultierten 0,2 g (70 %) schwach gelbes, öliges Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,24-7,03 (5H, m, Phenyl); 6,85 (1H, d, =CH-); 5,55 (1H, d, =CH-); 3,72 (3H, s, -OCH₃); 3,54 (3H, s, -OCH₃); 3,15 (1H, t, CH{Ring}); 2,02 / 1,70 (jeweils 1H, dd, CH₂{Ring})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 172,5 (C=O); 166,4 (C=O); 142,5 (=CH-); 134,3 / 129,5 / 128,4 / 127,4 (Phenyl); 121,5 (=CH-); 52,6 (-OCH₃); 51,4 (-OCH₃); 37,6 (CH{Ring}); 32,3 (C{Ring}); 20,3 (CH₂{Ring})

EI-MS: 260 (3 %, M^+); 228 (100 %, $\text{M} - \{\text{OCH}_3, \text{H}\}$); 196 (66 %, $\text{M} - \{2 \text{OCH}_3, \text{H}\}$); 169 (54 %, $\text{M} - \{(\text{CO})\text{OCH}_3, \text{OCH}_3, \text{H}\}$); 141 (52 %, $\text{M} - \{2 (\text{CO})\text{OCH}_3, \text{H}\}$); 104 (7 %, Styrol); 77 (19 %, Phenyl)

3.2.13 1-Acrylsäuremethylester-2-phenylcyclopropancarbonsäuremethylester, enantiomerenangereichert

3,29 g (31,6 mmol, 12 equiv.) Styrol und 45,8 mg (30 μ mol, 0,01 equiv.) des Katalysators $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 20 ml

n-Pentan / DCM (1:1) gelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung wurden 0,5 g (2,7 mmol, 1 equiv.) 4-Diazoglutaconsäuredimethylester, gelöst in 50 ml *n*-Pentan / DCM bei Raumtemperatur über eine Stunde zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch über Nacht gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der Aufreinigung über eine kurze Kieselgelsäule (Diethylether / Petrolether 60-90, 1:1) resultierten 0,7 g (98 %) farbloses, nichtkristallines Produkt.

¹H-NMR (CDCl₃): 7,19-7,03 (5H, m, Phenyl); 6,86 (1H, d, =CH-); 5,55 (1H, d, =CH-); 3,71 (3H, s, -OCH₃); 3,53 (3H, s, -OCH₃); 3,15 (1H, t, CH{Ring}); 2,02 / 1,70 (jeweils 1H, dd, CH₂{Ring})

¹³C-NMR (CDCl₃): 172,5 (C=O); 166,4 (C=O); 142,5 (=CH-); 134,3 / 129,5 / 128,4 / 127,4 (Phenyl); 121,5 (=CH-); 52,7 (-OCH₃); 51,5 (-OCH₃); 37,7 (CH{Ring}); 32,4 (C{Ring}); 20,3 (CH₂{Ring})

EI-MS: 260 (5 %, M⁺); 228 (100 %, M - {OCH₃, H}); 196 (84 %, M - {2 OCH₃, H}); 169 (99 %, M - {(CO)OCH₃, OCH₃, H}); 141 (79 %, M - {2 (CO)OCH₃, H}); 104 (23 %, Styrol); 77 (20 %, Phenyl)

3.3 EXAFS-Messungen

Für die Messungen mussten die Proben zu definierten Presslingen verarbeitet werden. Mit Hilfe eines Computerprogramms wird aus den physikalischen Daten der zu vermessenden Substanz die Menge errechnet, die für eine Pressling bestimmter Größe benötigt wird, um eine ausreichend hohe Absorption der Röntgenstrahlung zu erhalten. Die abgewogene Probe wurde dann mit etwas Polyethylen als Haftmaterial fein zerrieben und anschließend in einer hydraulischen Presse zu dem gewünschten Pressling gepresst.

3.4 Gaschromatographie

Für alle Säulen wurden Fused-Silica-Kapillaren im schwachen Wasserstoffstrom 24 h auf 250 °C erhitzt und anschließend ohne weitere Desaktivierung nach der statischen Methode belegt [47]. Zur Herstellung der Beleglösungen wurden die Phasen in absolutem Diethylether gelöst. Je nach gewünschter Filmdicke, wurde die benötigte Konzentration nach Grobs empirischer Formel berechnet.

$$\text{Filmdicke } [\mu\text{m}] = 2,5 \times \text{Säulen-I.D. } [\text{mm}] \times \text{Konz. Beleglösung } [\%, \text{ w/v}]$$

$$0,25 \quad = 2,5 \times 0,25 \quad \times 0,4$$

$$0,4 \quad = 2,5 \times 0,25 \quad \times 0,64$$

Die Rhodiumsäulen wurden im Heliumstrom bei 80 - 120 °C konditioniert. Die SE30-Säule wurde bis 200 °C ausgeheizt.

Die Messungen wurden bei einer Injektortemperatur von 200 °C und einer Detektortemperatur von 250 °C ausgeführt. Als Trägergas wurde Helium mit

einem Säulenvordruck von 0,3 (Rhod1, SE30) bzw. 0,4 bar (Rhod2) verwendet. Das Splitverhältnis des Injektors betrug 1:100.

Analyt (Alken, Haloether), Standard (Alkan) und Methan wurden immer zusammen injiziert und die Retentionszeiten mit der selben Messung bestimmt.

3.5 Katalyse

Für die katalytischen Umsetzungen aus Abschnitt 2.4.2 wurden in parallelen Ansätzen jeweils 100 mg (0,5 mmol) 4-Diazoglutaconsäuredimethylester 112 mg (1,0 mmol) Styrol und 10 mg Katalysator in 3 ml *n*-Pentan bzw. Dichlormethan unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erhalten wurde 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Rohprodukte wurden auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben, um sie vom Katalysator zu befreien. Danach wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgeblasen. Wegen der kleinen Ansätze wurden keine Ausbeuten bestimmt.

Die Reaktionsprodukte wurden jeweils in absolutem Diethylether gelöst und mittels GC das Verhältnis der vier Diastereomere bestimmt. Die GC-Säule enthielt als chiralen Selektor Heptakis(6-O-TBDMS-2,3-O-dimethyl)- β -cyclodextrin (Säule 10 m x 250 μ m, 500 nm Filmdicke, 20 % Selektor).

4 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, Dirhodium(II)tetracarboxylate an ein Polymer anzubinden oder ein Polymergerüst um einen Dirhodiumkomplex aufzubauen. Dabei orientierten sich die Ansätze weitgehend an dem von Davies entwickelten Komplex Dirhodium(II)tetrakis[N-(4-*tert*-butylphenylsulfonyl)prolinat]. Er ist in optisch reiner Form relativ leicht darzustellen und verfügt über sehr gute, u.a. enantioselektive katalytische Eigenschaften. Die praktischen Anwendungen aus der Chromatographie und der Katalyse organischer Reaktionen, die für die in dieser Arbeit gewonnenen Polymere gewählt wurden, stellten ganz unterschiedliche Anforderungen an die Materialien.

Zu Beginn wurden möglichst einfache Überlegungen angestellt, wie die Bindung eines Dirhodiumkomplexes zu einem Polysiloxan realisiert werden kann. Bei den ersten Versuchen sollten nach dem für monomere Dirhodiumkomplexe bekannten Verfahren Liganden ausgetauscht werden. Bereits der Austausch eines monomeren gegen einen polymeren Liganden führt zu einem polymerfixierten Komplex. Als polymere Liganden wurden Polysiloxan-Copolymere mit Spacern und terminalen Carboxylgruppen dargestellt. Bei den Umsetzungen mit dem Davies-Komplex konnten polymere Produkte erhalten werden, die Dirhodiumkomplexe enthielten, jedoch weisen Eigenschaften und Spektren der Produkte darauf hin, dass es sich eher um die Bildung von Addukten handelt. Die anfangs homogen wirkenden Substanzen änderten mit der Zeit ihr Lösungsverhalten, wodurch es möglich war den Metallkomplex vom Polymer wieder abzutrennen.

Darauf wurde mit Dirhodiumtetraacetat eine für den Ligandenaustausch günstigere Ausgangsverbindung gewählt. Nachfolgend wurden nun polymerer und chiraler, monomerer Ligand eingeführt. Durch Abtrennung des

Nebenproduktessigsäure konnte noch eine Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte bewirkt werden. Das so dargestellte Material unterschied sich von den Produkten der ersten Anbindungsversuche durch eine höhere Stabilität in Bezug auf seine Lösungseigenschaften. Die Metallkomponente wurde nicht wieder aus dem Polymer ausgeschieden.

Weitere hochmolekulare Verbindungen wurden dargestellt. Dirhodiumtetraprolinat bot mit den Aminogruppen die Möglichkeit, den Komplex über Amidbindungen an einem Polysiloxan zu fixieren. Dies geschah über alle vier Liganden der Verbindung und es resultierte ein schwerlösliches aber quellbares Material, das die typischen Eigenschaften der stationären Komponente einer Interphase hatte. Da das Produkt sich dadurch den gängigen Untersuchungsmethoden entzog, wurden in Kooperationen Festkörper-NMR- und EXAFS-Spektren angefertigt.

Die Entwicklung eines günstigen Startmaterials für den Sol-Gel-Prozess blieb ohne Erfolg. Es wurde keine Möglichkeit gefunden, eine Carbonsäure mit der notwendigen Silylfunktion darzustellen. Eine entsprechende Rhodiumverbindung wurde synthetisiert, war aber nicht ausreichend stabil für den Sol-Gel-Prozess.

Mit den löslichen polymerfixierten Dirhodiumverbindungen wurden GC-Säulen belegt. Die Säulen hatten für Alkane gute Trenneigenschaften, dies zeigte die Zahl der theoretischen Böden. Bei Analyten, die auch mit den Metallzentren wechselwirkten, wurden die Signale schnell breiter. Für eine Reihe Alkene wurde die Größe der Wechselwirkungen durch Bestimmung der Retentionsinkremente ermittelt. Analyte mit Heteroatomen führten zu sehr breiten Peaks und waren damit für die Untersuchungen ungeeignet. Trotz vorhandener Chiralität der Stationärphasen wurde keine Enantiomeren-trennung beobachtet.

Um die stereoselektiven katalytischen Eigenschaften der polymeren Komplexe zu untersuchen, wurde die katalytische Cyclopropanierung eines

Vinyldiazoesters herangezogen. Es wurde ein System gefunden, bei dem die vier Diastereomeren Produkte der Katalyse mit einer gaschromatographischen Trennung analysiert werden konnten. Diese einfach anzuwendende Methode erlaubte kleine Reaktionsansätze und eine schnelle und genaue Auswertung der Produktverteilungen. Dabei wurde gezeigt, dass die Dirhodiumkomplexe auch nach der Anbindung an Polymere noch katalytisch wirksam sind, aber nur in einem Fall wurde auch eine chirale Induktion beobachtet.

5 Literatur

- [1] I.I. Chernyaev, E.V. Shenderetskaya, A.A. Karyagina, *Zh. Nerorg. Khim.* **5** (1960) 1163; *Russ. J. Inorg. Chem.* **5** (1960) 559.
- [2] E.B. Boyar, S.D. Robinson, *Coord. Chem. Rev.* **50** (1983) 109.
- [3] J. Kitchens, J.L. Bear, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 2415.
- [4] R.G. Hughes, J.L. Bear, A.P. Kimball, *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.* **13** (1972) 120.
- [5] V. Schurig, J.L. Bear, A. Zlatkis, *Chromatographia* **5** (1972) 301.
- [6] V. Schurig, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 945.
- [7] V. Schurig, *Chemiker-Zeitung* **101** (1977) 173.
- [8] V. Schurig, *Angew. Chem.* **89** (1977) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 110.
- [9] V. Schurig, W. Bürkle, K. Hintzer, R. Weber, *J. Chromatogr.* **475** (1989) 23.
- [10] V. Schurig, D. Schmalzing, M. Schleimer, *Angew. Chem.* **103** (1991) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 987.
- [11] B.C.Y. Hui, G.L. Rempel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1970) 1195.
- [12] B.C.Y. Hui, W.K. Teo, G.L. Rempel, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 757.
- [13] A.J. Hubert, A.F. Noels, A.J. Anciaux, P. Teyssié, *Synthesis* **8** (1976) 600.
- [14] D. Holland, D.J. Milner, *J. Chem. Res. M* (1979) 3734.
- [15] M.P. Doyle, M.A. McKervey, T. Ye: *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley-Interscience, New York (1998).
- [16] H.M.L. Davies, E.G. Antoulinakis, *J. Organomet. Chem.* **617-618** (2001) 47.

- [17] S. Kitagaki, M. Kinoshita, M. Takeba, M. Anada, S. Hashimoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **11** (2000) 3855.
- [18] R. Paulissenen, H. Reimlinger, E. Hayez, A.J. Hubert, Ph. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* (1973) 2233.
- [19] H. Brunner, H. Kluschanzoff, K. Wutz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **98** (1989) 63.
- [20] M. Kennedy, M.A. McKervey, A.R. Maguire, G.H.P. Roos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 361.
- [21] M.P. Doyle, M.A. McKervey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 983.
- [22] S. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 5173.
- [23] N. Watanabe, T. Ogawa, Y. Ohtake, S. Ikegami, S. Hashimoto, *Synlett* (1996) 85.
- [24] H.M.L. Davies, D.K. Hutcheson, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 7243.
- [25] H.M.L. Davies, P.R. Bruzinski, D.H. Lake, N. Kong, M.J. Fall, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6897.
- [26] H.M.L. Davies, *Aldrichimica Acta* **30** (1997) 107.
- [27] M.P. Doyle, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **110** (1991) 305.
- [28] M.P. Doyle, *Aldrichimica Acta* **29** (1996) 3.
- [29] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H.A. Mayer, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2154.
- [30] S.A. Matlin, W.J. Lough, L. Chan, D.M.H. Aram, Z. Zhou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 1038.
- [31] V. Schurig, R. Link, in D. Stevenson and I.D. Wilson (Eds.): *Chiral Separations*, Plenum Press, New York (1989) 91.

- [32] V. Schurig, D. Schmalzing, U. Mühleck, M. Jung, M. Schleimer, P. Mussche, C. Duvekot, J.C. Buyten, *J. High Res. Chromatogr.* **13** (1990) 713.
- [33] V. Schurig, M. Jung, S. Mayer, S. Negura, M. Fluck, H. Jakubetz, *Angew. Chem.* **106** (1994) 2265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 2222.
- [34] H.J. Lim, H.S. Lee, I.W. Kim, S.H. Chang, S.C. Moon, B.E. Kim, J.H. Park, *Chromatographia* **48** (1998) 422.
- [35] J. Pfeiffer, V. Schurig, *J. Chromat. A* **840** (1999) 145.
- [36] X.H. Lai, L. Lin, C.Y. Wu, *Chromatographia* **50** (1999) 82.
- [37] R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **108** (1996) 1524.
- [38] H.J. Callot, F. Metz, *Tetrahedron* **41** (1985) 4495.
- [39] C.R. Wilson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 405.
- [40] G.H.P. Roos, M.A. McKervey, *Synth. Commun.* **22** (1992) 1751.
- [41] T.L. Cupps, R.H. Boutin, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3972.
- [42] *Organikum*, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990).
- [43] M.E. Childs, W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **86** (1975) 169.
- [44] D.A. Loy, G.M. Jamison, B.M. Baugher, S.A. Myers, R.A. Assink, K.J. Shea, *Chem. Mater.* **8** (1996) 656.
- [45] E. Lindner, T. Schneller, H.A. Mayer, H. Bertagnolli, T.S. Ertel, W. Hörner, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1524.
- [46] B.K. Teo, D.C. Joy: *EXAFS Spectroscopy - Techniques and Applications*, Plenum Press, New York and London (1981).
- [47] K. Grob: *Making and manipulating capillary columns for gas chromatography*, Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1986) 156.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfeling, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, B. Koppenhöfer, N. Kuhn, D. Krug, E. Lindner, M. Mathieu, H.A. Mayer, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, V. Schurig, F. Seelig, H.-U. Siehl, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

Lebenslauf

Michael Preschel

geboren am 13. November 1969 in Nürtingen

Schulbildung:

1976-1980 Rossdorfschule Nürtingen

1980-1989 Hölderlin-Gymnasium Nürtingen, Abschluss Abitur

Wehrdienst:

06/1989-08/1990 Philippsburg und Hammelburg

Hochschulausbildung:

10/1990-07/1997 Studium Chemie/Diplom an der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen, Abschluss Diplom

01-07/1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Volker Schurig, Institut für
Organische Chemie zum Thema "Alkyl- und
acylsubstituierte γ -Cyclodextrin-Derivate: Synthese und
Einsatz in der Gaschromatographie zur analytischen und
präparativen Enantiomerentrennung"

07/1997-07/2001 Promotion bei Prof. Schurig am Institut für Organische
Chemie der Universität Tübingen zum Thema "Neue
polymerfixierte Dirhodium(II)tetracarboxylatkomplexe"

10/1998-09/2001 Mitglied im Graduiertenkolleg "Chemie in Interphasen" mit
Stipendium von 10/1998 bis 09/2000