

---

**KIRÁLIS BISZFOSZFIT LIGANDUMOK SZINTÉZISE ÉS  
KATALITIKUS ALKALMAZÁSA ENANTIOSZELEKTÍV  
HIDROFORMILEZÉSI REAKCIÓKBAN**

Készítette:

Szűcsné Cserépi Stefánia  
okleveles vegyészmérnök

DOI: 10.18136/PE.2014.520

Témavezető:

Dr. Bakos József  
egyetemi tanár

Pannon Egyetem

Kémia Intézet

Szerves Kémia Intézeti Tanszék

Kémia és Környezettudományi Doktori Iskola

Veszprém

2013

---

---

**KIRÁLIS BISZFOSZFIT LIGANDUMOK SZINTÉZISE ÉS  
KATALITIKUS ALKALMAZÁSA ENANTIOSZELEKTÍV  
HIDROFORMILEZÉSI REAKCIÓKBAN**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Készült a Pannon Egyetem Szerves Kémiai programja Homogénkatalitikus szerves  
kémiai szintézisek (SzK1 jelű) alprogramjához tartozóan

Írta: Szűcsné Cserépi Stefánia

Témavezető: Dr. Bakos József

Elfogadásra javaslom (igen / nem) .....

(dátum, aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....  
(aláírás)

Bíráló neve: ..... ) igen /nem

.....  
(aláírás)

Bíráló neve: ..... ) igen /nem

.....  
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....% - ot ért el

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém/Keszthely,

.....  
a Bíráló Bizottság elnöke

---

---

## Tartalomjegyzék

|  |           |
|--|-----------|
| <b>KIVONAT .....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>   | <b>6</b>  |
| <b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>A DOLGOZATBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE .....</b>                           | <b>8</b>  |
| <b>ELŐSZÓ .....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS .....</b>   | <b>10</b> |
| <b>1. BEVEZETÉS.....</b>   | <b>11</b> |
| <b>2. A DOLGOZAT ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ IRODALOM ÁTTEKINTÉSE .....</b>                  | <b>13</b> |
| <b>2.1. Optikailag aktív vegyületek előállítása .....</b>                          | <b>13</b> |
| <b>2.2. A hidroformilezés gyakorlati jelentősége.....</b>                          | <b>14</b> |
| 2.1.2. Az optikailag aktív aldehidek jelentősége.....                              | 15        |
| Aszimmetrikus hidroformilezés kobalt -, ruthenium - és iridium - komplexekkel..... | 17        |
| Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése .....                                       | 18        |
| Aszimmetrikus hidroformilezés platina-komplexekkel.....                            | 18        |
| Aszimmetrikus hidroformilezés ródiium-komplexekkel .....                           | 22        |
| <b>2. A DOLGOZAT KÍSÉRLETI MUNKÁJA UTÁN MEGJELENT IRODALOM ÁTTEKINTÉSE .....</b>   | <b>26</b> |
| 2.1.2. Furanóz vázat tartalmazó ligandumok.....                                    | 26        |
| 2.1.3. C <sub>2</sub> szimmetriájú ligandumok .....                                | 28        |
| 2.1.4. Foszfepin egységet tartalmazó ligandumok .....                              | 29        |
| 2.1.5. Foszfítok alkalmazása aszimmetrikus hidrogénezési reakcióban.....           | 29        |
| <b>3. CÉLKITŰZÉS .....</b>   | <b>32</b> |
| <b>4. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA.....</b>                               | <b>33</b> |
| <b>4.1. Foszfítok tulajdonságai .....</b>  | <b>33</b> |
| <b>5.2. Centrális kiralitást tartalmazó biszfoszfítok .....</b>                    | <b>36</b> |
| 5.2.1. A ligandumok szintézise .....   | 36        |
| 4.1.2. A ligandumok szerkezete .....   | 38        |
| <b>4.2. Komplexképző tulajdonságok vizsgálata.....</b>                             | <b>49</b> |
| 5.2.1. A platina-komplexek röntgendiffrakciós vizsgálata .....                     | 49        |
| 5.2.2. A platina-komplexek spektroszkópiai vizsgálata .....                        | 51        |
| 5.2.3. A ródiium-komplexek spektroszkópiai vizsgálata.....                         | 55        |

---

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| 5.2.4.      | Aszimmetrikus hidroformilezés ródium-komplexekkel .....  | 57         |
| 5.2.5.      | Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése ródium-komplexekkel .....   | 58         |
| 5.2.6.      | Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése platina-komplexekkel .....  | 59         |
| <b>5.3.</b> | <b>Trisz- és tetra-foszfitek.....</b>  | <b>66</b>  |
| 5.3.1.      | A ligandumok szintézise .....  | 66         |
| 5.3.2.      | Sztirol homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezése .....  | 67         |
| <b>5.4.</b> | <b>Nyolctagú kelátgyűrűt képző, a terminális csoporton binaftil egységet tartalmazó biszfoszfitek.....</b> | <b>68</b>  |
| 5.4.1.      | A ligandumok előállítása .....   | 68         |
| 5.4.2.      | Spektroszkópiai vizsgálatok .....  | 69         |
| 5.4.3.      | A platina-komplexek spektroszkópiai vizsgálata .....   | 70         |
| 5.4.4.      | Katalitikus vizsgálatok .....  | 71         |
| 5.5.2.2.    | Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése ródium -komplexekkel .....  | 79         |
| <b>5.5.</b> | <b>Kilenc tagú kelátgyűrűt képző axiális kiralitást tartalmazó biszfoszfitek.....</b>                      | <b>81</b>  |
| 5.5.1.      | A ligandumok szintézise .....  | 81         |
| 5.5.2.      | Katalitikus vizsgálatok .....  | 83         |
| 5.5.2.2.    | Sztirol homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezése .....  | 83         |
| 5.5.2.2.    | Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése ródium komplexekkel .....   | 84         |
| <b>6.</b>   | <b>PREPARATÍV RÉSZ.....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>6.2.</b> | <b>Analitikai háttér.....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>6.3.</b> | <b>Oldószeres, gázok előkészítése .....</b>  | <b>85</b>  |
| <b>6.4.</b> | <b>A foszfit ligandumok szintézise.....</b>  | <b>86</b>  |
|             | 2,4-Pentán-diol (1) és (S,S)-1,3-difenil-propán-diol (3) előállítása .....                                 | 86         |
|             | (4R,6R)-4,6-Dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinán (2) .....  | 87         |
|             | (+)-(R)-1,1'-binafto-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-2,2'-ol .....   | 93         |
|             | (S)-2-klór-binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13).....   | 96         |
|             | 57. ábra (S)-2-klór-binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13) <i>binaftolból</i> .....            | 96         |
|             | (S)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13) .....          | 97         |
| <b>6.5.</b> | <b>Katalitikus kísérletek.....</b>   | <b>105</b> |
|             | Az SnCl <sub>2</sub> vízmentesítése.....   | 105        |
|             | PtCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> előállítása.....   | 106        |
|             | Általános leirat homogénkatalitikus hidroformilezésére Pt-komplexekkel .....                               | 106        |
|             | Általános leirat homogénkatalitikus hidroformilezésére Rh-komplexekkel .....                               | 106        |
|             | A 2-fenil-propanal optikai tisztaságának meghatározása .....   | 107        |
|             | p-metil-2-fenil-propanal optikai tisztaságának meghatározása NMR spektroszkópiás módszerrel: ...           | 107        |
| <b>7.</b>   | <b>A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA.....</b>  | <b>108</b> |
| <b>8.</b>   | <b>AZ ÉRTÉKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>9.</b>   | <b>FELHASZNÁLT IRODALOM .....</b>  | <b>114</b> |

## Kivonat

Az enantioszelektív homogénkatalitikus szintézisek területén végzett kutatást a gyakorlati felhasználás közvetlen igénye motiválja. A homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezés segítségével előállított optikailag aktív aldehidek királis építőelemként, vagy azok kiindulási anyagaként használhatóak.

A doktori munkám célja volt egy általánosan alkalmazható módszer kidolgozása új, királis, foszfortartalmú módosító ligandumok szintézisére és ezen ligandumok homogénkatalitikus alkalmazása aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban. A ligandumok szintézise során olyan reakcióutak kidolgozására törekedtem, melyek alkalmazásával az adott típusú ligandumok széles választéka szintetizálható.

A katalitikus eredmények tükrében a királis ditercier foszfitok ígéretes módosító ligandumok a homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban. Az eddig nem vizsgált  $\text{Pt}(\text{biszfoszfit})\text{Cl}(\text{SnCl}_3)$  katalizátorrendszer kiemelkedően jó katalitikus aktivitást és enantioszelektivitást mutat.

A különböző kiralitás- szterikus- és elektronikus sajátsgot hordozó elemekből felépített királis biszfoszfitok előállításával és tesztelésével tervezhetővé vált a katalizátorrendszer. Összefüggést találtunk a ligandumok szerkezete és a katalitikus tulajdonságok között, valamint a ligandumban lévő kiralitáselemek és a főlegben képződő 2-fenil-propanal konfigurációja között.

Bízom abban, hogy dolgozatom hozzájárul a homogén katalízissel kapcsolatos ismeretek bővüléséhez és a homogénkatalitikus eljárások széleskörű ipari elterjedéséhez.

---

## Abstract

### Synthesis of chiral phosphorous ligands and their application in catalytic asymmetric hydroformylation

Asymmetric hydroformylation is a convenient synthetic method for obtaining optically active aldehydes from olefinic substrates. These aldehydes are attractive and important building blocks in organic synthesis.

Here we report the synthesis and spectroscopic characterization of new phosphorous ligands. The new ligands were tested in asymmetric hydroformylation reactions.

Based on these results chiral bisphosphites seem to be promising in asymmetric hydroformylation reactions. This new type of [Pt(bisphosphites)Cl(SnCl<sub>3</sub>)] catalytic system shows the highest activity and enantioselectivity for the hydroformylation of styrene. To study the nature of steric and electronic effects on diphosphites, a novel diphosphite was synthesized and tested with regard of its catalytic performance in the hydroformylation of styrene catalysed by platinum complexes.

By the catalytic study of the ligands with different structures, a more thorough image emerged about the relationship between the ligand structure and the catalytic performance. In case of Pt-catalysed hydroformylation, the stereogenic elements in the bridge have been found to be determinate for the product configuration with a cooperative effect from the terminal groups.

I hope that my work will contribute to the expansion of the knowledge about homogeneous catalysis and catalytic processes for industrial uses.

---

---

## Zusammenfassung

### Synthese von Chiralen Phosphor-Liganden und seiner Anwendungen für katalytische asymmetrische Hydroformylierung

Die Forschungen von der enantioselective katalytische Synthese sind motiviert von dem direkte Bedarf von seiner Nutzenwendungen. Die durch homogenkatalytische asymmetrische Hydroformulierung herstellte optisch aktiv Aldehyde sind benutzt als chiralische Bauelemente oder als seiner Ausgangmaterialien.

Die Ziele meiner Doktorarbeit waren die Synthese von neuen Chiralen Phosphor-Liganden und anwenden sie in homogenkatalytische asymmetrische hydroformylierung Reaktionen.

Nach dem Erfolgen von den katalyschen Experimenten die chiralische ditertier-Phosphiten sind erfolgversprechende modifizierende Liganden für homogenkatalytische asymmetrische Hydroformylierung. Das bisher nicht betrachtet Pt(bis-Phosphite)Cl(SnCl<sub>3</sub>) Katalysatorsystem zeigt ausgezeichnet katalytische Aktivität und Enantioselektivität in Hydroformylierung von Styrol.

Das Katalysatorsystem war planbar durch herstellen und testen chiralische bis-Phosphiten konstruiert von Elementen mit verschiedenen chiralische, sterische und elektrische Eigenschaften. Wir fanden Zusammenhang zwischen die Strukturen der Liganden und die katalytische Eigenschaften. Wir fanden auch Umsetzung zwischen die Chiralitätselementen von Liganden und die Konfiguration von im Überschuss formierend 2-phenylpropanal.

Ich bin zuversichtlich dass meine Doktorarbeit erweitert die Kenntnis über homogenische Katalyse und beisteuert zu ausgebreitet industriell Verbreitung von homogenkatalytische Prozeduren

---

## A dolgozatban használt rövidítések jegyzéke

|   |  |
|---|--|
| <b>NMDPP</b>                                      | neomentil-difenilfoszfán   |
| <b>(+)-BMPP</b>                                   | (+)-benzil-metil-fenilfoszfán  |
| <b>(R,R)-DIOP</b>                                 | (4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,2-dimetil-4,5-bisz(difenilfoszfanilmetil)-1,3-dioxolán   |
| <b>(R,R)-DBP-DIOP</b>                             | (4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolán-4,5-diil)-bisz(metilén)]-bisz(5 <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]-foszfindol                                    |
| <b>(S,S)-DIOP-(p-NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b> | (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2-dimetil-4,5-bisz[bisz(( <i>p</i> -dimetilamino)-fenil)-foszfanilmetil]-1,3-dioxolán  |
| <b>(S,S)-DIOP-(BNP)</b>                           | (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2-dimetil-4,5-(binafto[2,1- <i>b</i> ; 1'2'- <i>d</i> ]foszfolil-1,3-dioxolán  |
| <b>(S,S)-CHIRAPHOS</b>                            | (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-2,3-bisz(difenilfoszfano)bután   |
| <b>(S,S)-BDPP</b>                                 | (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-bisz(difenilfoszfano)pentán  |
| <b>(S<sub>ax</sub>)-BINAP</b>                     | ( <i>S<sub>ax</sub></i> )-2,2'-bisz(difenilfoszfano)-1,1'-binaftil   |
| <b>(S<sub>ax</sub>)-MOBIPH</b>                    | ( <i>S<sub>ax</sub></i> )-2,2'-bisz(difenilfoszfano)-6,6'-dimetoxi-1,1'-binaftil   |
| <b>(S,S)-BPPM</b>                                 | (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )- <i>N</i> -( <i>t</i> .butoxikarbonil)-4-(difenilfoszfano)-2-[(difenilfoszfano)metil]pirrolidin                                      |
| <b>(R,S)-BINAPHOS</b>                             | ( <i>R<sub>ax</sub></i> )-(2-difenilfoszfano-1,1'-binaftil-2'-il)-(( <i>S<sub>ax</sub></i> )-1,1'-binaftil-2,2'-diil)foszfit                                   |
| <b>(S,R)-BIPHEMPHOS</b>                           | ( <i>S<sub>ax</sub></i> )-(5,5'-dikloro-2-difenilfoszfano-4,4',6,6'-tetrametil-1,1'-binaftil-2'-il)-(( <i>R<sub>ax</sub></i> )-1,1'-binaftil-2,2'-diil)foszfit |
| <b>PPh<sub>3</sub></b>                            | trifenilfoszfán  |
| <b>Py</b>   | piridin  |
| <b>COD</b>  | 1,5-ciklooktadién  |
| <b>acac</b>                                       | acetilaceton   |
| <b><i>o</i>, <i>m</i>, <i>p</i></b>               | <i>orto</i> , <i>meta</i> , <i>para</i>  |
| <b>Me, Et, Bu, Ar, Ph</b>                         | metil, etil, butil, aril, fenil  |
| <b>NBD</b>  | biciklo(2,2,1)-hepta-2,5-dién (norbornadién)   |
| <b>THF</b>  | tetrahidrofurán  |
| <b>DKM</b>  | diklórmetán  |
| <b>DMSO</b>                                       | dimetilszulfoxid   |
| <b>Eu(hfc)<sub>3</sub></b>                        | trisz[3-(heptafluoropropilhidroximetilén)- <i>d</i> -kamforató] eurórium (III)   |
| <b>PhCN</b>                                       | benzonitril  |
| <b>Xantphos</b>                                   | 4,5-bisz(difenilfoszfano)-9,9-demetilxantén  |
| <b>Sixanthphos</b>                                | 4,6-bisz(difenilfoszfano)-10,10-dimetil-fenoxaszilin   |



## **Előszó**

A környezet egyre romló állapota miatt fokozódó társadalmi nyomás, szigorodó előírások a vállalatokat egyre inkább a meglévő technológiák korszerűsítésére kényszeríti. A homogénkatalitikus szelektív szintézisek gazdaságosabb és környezetkímélőbb alternatívát jelenthetnek.

Reményeim szerint dolgozatom is hozzájárul a homogénkatalitikus ismeretek bővüléséhez, a homogénkatalitikus eljárások gyakorlati felhasználásához.

---

## Köszönetnyilvánítás

Kellems kötelességemnek eleget téve ezúton is szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek Dr. Bakos József tanszékvezető egyetemi tanárnak az egész tevékenységemet végig kísérő szakmai és baráti segítségéért.

Külön köszönet illeti Édes Béla technikust, aki mindvégig szakmai tanácsokkal látott el és figyelemmel kísérte munkámat.

Szeretném megemlíteni Dr. Ungváry Ferenc professzor urat, aki lehetővé tette, hogy munkámat az MTA Petrolkémiai Kutatócsoport tagjaként fejezzem be. Köszönettel tartozom a Pannon Egyetem Szerves Kémiai Intézeti Tanszék dolgozóinak támogatásukért.

Végül köszönettel tartozom jelenlegi munkahelyem, a Ubichem Kutató Kft vezetőinek, dolgozóinak, hogy segítséget nyújtottak a dolgozat elkészítésében.

Jelen dolgozat a KMOP 1.1.4 és a TÁMOP-4.2.2/A-11/1/KONV-2012-0071 azonosító számú projektek segítségével valósult meg. A projektek a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósulnak meg.



Nemzeti Fejlesztési Ügynökség  
www.ujsechenyiterv.gov.hu  
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósul meg.



Nemzeti  
Fejlesztési Ügynökség

## 1. Bevezetés

A természetben előforduló szerves anyagok jelentős részét optikailag aktív vegyületek alkotják. Az enantiomerek a lineárisan polározott fény rezgési síkját különböző irányba elforgatják. Királis jellegű behatással szemben a két enantiomer eltérően viselkedik, így a szintetikusan előállítható racém származékok közvetlen felhasználását rendkívüli mértékben megnehezíti. A gyógyszerekkel és növényvédőszerrel szemben támasztott fokozódó biológiai követelmény a kutatókat az enantioszelektív szintézisek kidolgozására, a gyártókat pedig az optikailag tiszta enantiomerek forgalmazására kényszeríti.

A sztöchiometrikus katalitikus aszimmetrikus szintéziseknél akirális, tehát optikailag inaktív vegyületből kiindulva, királis segédanyag (reagens, katalizátor, oldószer) felhasználásával nyerhetünk optikailag aktív vegyületeket. A homogénkatalitikus aszimmetrikus szintézisekben az optikailag aktív módosító anyag kis mennyisége királis információt hordoz és visz át a katalitikus folyamatban a képződő termék nagy mennyiségére.

A homogénkatalitikus szintézis rendkívül látványos fejlődésen ment át az elmúlt négy évtizedben és néhány eljárás nagyipari alkalmazásra is került. A nagyüzemi oxosintézis fő terméke a *n*-butanal, mely hidrogénezésével *n*-butanol, illetve aldoldimerizációs reakcióján keresztül 2-etilhexanal nyerhető, mely hidrogénezés után az észter típusú lágyítók fontos alapanyaga. További fontos termékek a C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub> lineáris olefinek hidroformilezését követő redukcióval előállítható zsíralkoholok, melyek detergensok és lágyítók gyártásának intermedierjei.

Az olefinek hidroformilezése 1938 óta ismert, ipari jelentőségű eljárás, mely során az átmenetifém katalizátor által aktivált telítetlen vegyület szénmonoxid és hidrogén jelenlétében aldehiddé alakul. Az aszimmetrikus hidroformilezésnek a gyógyszeripari szintézisekben van nagy jelentősége. Például a nem szteroid típusú gyulladásgátlók előállítására is felhasználható a módszer.

A homogén katalízis fő célkitűzése a nagy szelektivitású katalitikus reakciók végrehajtása. A homogénkatalitikus aszimmetrikus reakciók szelektivitását (kemo-, regio-, ill. enantioszelektivitás) az adott reakciókörülmények között a katalizátorként alkalmazott átmenetifém-komplexben a központi fématomhoz kapcsolódó ligandumok

szterikus és elektronikus tulajdonságai határozzák meg. A foszfortartalmú ligandumok átmenetifém komplexeiben a foszfor donoratom koordinálódik a fém központi atomhoz, így kulcsszerepet játszik a katalitikus ciklusban. A katalitikus reakció szelektivitása (főleg a sztereo- és regioszelektivitás) jelentős mértékben függ az alkalmazott katalizátor módosítására használt ligandum szerkezetétől. Kívánatos tehát a nagy sztereoszelektivitás, minél nagyobb katalitikus aktivitás, kemo- és regioszelektivitás mellett.

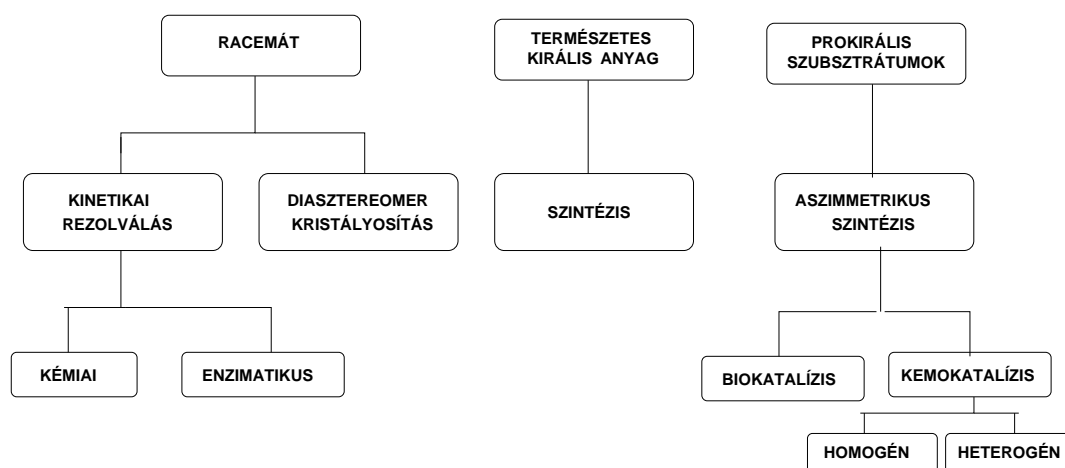
A Pannon Egyetem Kémia Intézet Szerves Kémia Intézeti Tanszékén végzett munkám során új királis ligandumok szintézisével foglalkoztam. Célul tűztem ki annak vizsgálatát, hogy a ligandum szerkezete, annak sztereogén elemei milyen mértékben változtatják meg a platina- és ródiumpkomplexekkel elért katalitikus eredményeket a homogénkatalitikus hidroformilezési reakcióban. Vizsgálni kívántam a katalizátorrendszer szelektivitásának változását a reakció paramétereinek függvényében. Célkitűzéseim között szerepelt a királis kelátképző ligandumok és a katalizátor módosítása során keletkező komplexek szerkezetének vizsgálata. A így módon szerzett ismeret segítséget nyújthat a katalizátorrendszer tervezhetőségéhez.

## 2. A dolgozat alapjául szolgáló irodalom áttekintése

### 2.1. Optikailag aktív vegyületek előállítása

A biológiailag aktív vegyületek nagy része királis, így ezek ipari előállítása rendkívül nagy jelentőségű (1. ábra)<sup>1</sup>.

#### SZINTETIKUS MÓDSZEREK



1. ábra Optikailag aktív vegyületek szintetikus előállítása

Számos optikailag aktív vegyület előállítható a természetben megtalálható királis anyagokból kiindulva. A módszer alkalmazhatóságát csökkenti az a tény, hogy a természetben megtalálható királis anyagok korlátozott számban és csak egyik enantiomerjükkel fordulnak elő.

Optikailag tiszta anyagok előállításának egyik lehetséges módszere a kinetikai rezolválás, mely akkor alkalmazható, ha egy királis katalizátor hatására lejátszódó reakcióban az egyik enantiomer átalakulási sebessége nem egyezik meg a másik enantiomerével. Így ha racém elegyből indulunk ki a kiindulási anyagban a kisebb - a termékben pedig a nagyobb átalakulási sebességű enantiomerből keletkező termék dúsul fel (1. ábra).

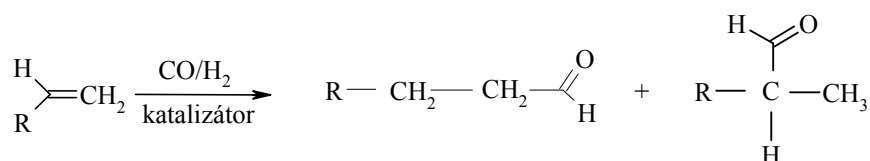
Az enantiomerikusan tiszta optikailag aktív anyagok előállításának egy másik módszere a már ipari méretekben is egyre gyakrabban alkalmazott heterogén- és homogénkatalitikus aszimmetrikus szintézis. A homogénkatalitikus aszimmetrikus

szintéziseknél prokirális vegyületből kiindulva, királis ligandumot tartalmazó katalizátor felhasználásával nyerhetünk optikailag aktív terméket. Az optikailag aktív módosító anyag kis mennyisége királis információt hordoz és visz át katalitikus folyamatban a képződő termék nagy mennyiségére.

## 2.2. A hidroformilezés gyakorlati jelentősége

A szerves vegyipar egyik legfontosabb fémorganikus homogénkatalitikus eljárása a hidroformilezés. A hidroformilezést Otto Roelennek az a megfigyelése alapozta meg 1939-ben, hogy a Fischer-Tropsch szintézis melléktermékeként keletkező olefinek recirkuláltatásakor oxigéntartalmú termékek keletkeztek. Bebizonyosodott, hogy az alkalmazott körülmények között képződő kobalt-karbonilok katalizálták a folyamatot.<sup>2</sup>

Az eljárás során során telítetlen vegyületeket (elsősorban olefineket) szén-monoxid, hidrogén gázkeverékkel reagáltatnak katalizátor jelenlétében (2. ábra). A reakció fő terméke az olefintől eggyel nagyobb szénatomszámú regioizomer aldehidek elegye, de a reakció körülményeitől függően az olefin hidrogénezett terméke is képződik. Az olefinek homogénkatalitikus hidroformilezése fontos ipari eljárás<sup>3</sup>, termékeit főleg a műanyagiparban használják. A C<sub>8</sub> aldehidek és a n-heptanal a műanyagipari lágyítók (pl. diizooktil-ftalát) előállításához szükséges oktil-alkoholok kiindulási anyagai.<sup>4</sup> Elsőként kobaltalapú katalizátort alkalmaztak az ipari eljárásokban, de a reakció szelektivitásának növelése érdekében új katalizátorok kidolgozása vált szükségessé. A reakció jellemzésére különböző paramétereket használunk (kemo-, regio- és enantioszelektivitás, valamint a TON és TOF.)



2. ábra Általános séma olefinek hidroformilezésére

$$\text{Konverzió (\%)} = \frac{\text{Átalakult olefin mennyisége}}{\text{Kiindulási olefin mennyisége}} \times 100$$

$$\text{Kemoszelektivitás (\%)} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \text{hidrogénezett termék}} \times 100$$

$$\text{Regioszelektivitás (\%)} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \times 100$$

$$\text{Enantioszelektivitás (\%)} = \frac{R-S}{R+S} \times 100$$

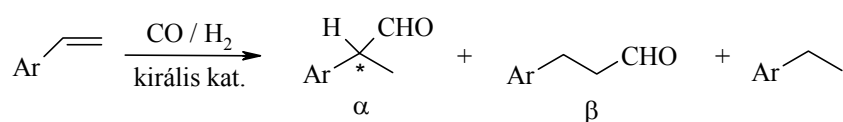
A katalizátorrendszer stabilitása az átalakítási számmal (TON), míg az aktivitása az átalakítás frekvenciájával (TOF) jellemezhető.

$$\text{TON} = \frac{\text{Átalakult olefin mennyisége [mol]}}{\text{Katalizátor [mol]}}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{Átalakult olefin mennyisége [mol]}}{\text{Katalizátor [mol]} \times \text{idő [h]}}$$

### 2.1.2. Az optikailag aktív aldehidek jelentősége

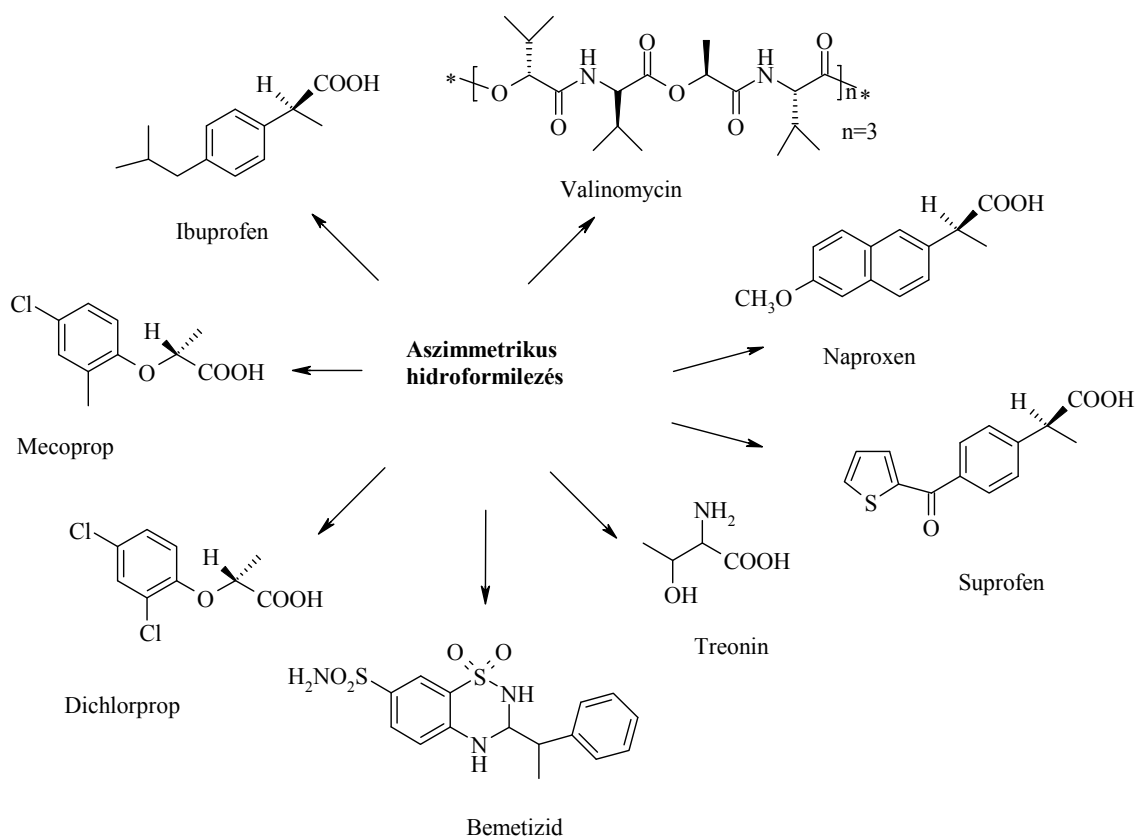
Optikailag aktív aldehideket prokirális olefinekből aszimmetrikus hidroformilezéssel lehet előállítani.<sup>5</sup> Az aszimmetrikus hidroformilezés lehetőséget biztosít optikailag aktív aldehidek előállítására, melyek igen fontos szerepet játszanak a gyógyszeriparban. A reakció körülményei között fellépő racemizáció nagymértékben csökkentheti az optikai hozamot.<sup>6</sup>



3. ábra Általános séma olefinek aszimmetrikus hidroformilezésére

A hidroformilezési reakciók végrehajtásakor nemcsak a maximális enantioszelektivitásra (aszimmetrikus indukcióra) kell törekedni, hanem a lehető legnagyobb kemoszelektivitásra (hidroformilezés – hidrogénezés) és a regioszelektivitásra (elágazó – egyenes láncú aldehyd aránya) is (2. ábra)..

Az aszimmetrikus hidroformilezés során a leggyakrabban használt szubsztrátumok sztirol analógok, ugyanis az aromás aldehidekből oxidációval keletkező aril-propánsavak igen fontos nem szteroid típusú gyulladáscsökkentők (Ibuprofen, Naproxen, Suprofen) (4. ábra). A kívánt klinikai hatást általában csak az egyik antipód, többnyire az (*S*) adja, a Naproxen estében az (*S*)-enantiomer gyulladáscsökkentő aktivitása 28-szorosa az (*R*)-enantiomer hatásának.

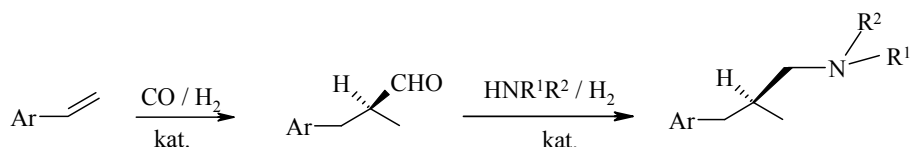


4. ábra Az enantiomer tiszta aldehidek néhány felhasználási lehetősége

A 2-ariloxi-propionsavak között hatékony herbicidek is (Mecoprop és Dichlorprop) találhatóak, melyek esetében a megfelelő hatást az *R*-enantiomer hordozza.

Aldehidekből kiindulva Raney-Ni, vagy platina-katalizátor jelenlétében redukzív aminálással számos amin előállítható (3. ábra), melyek közül néhány értágító hatású.



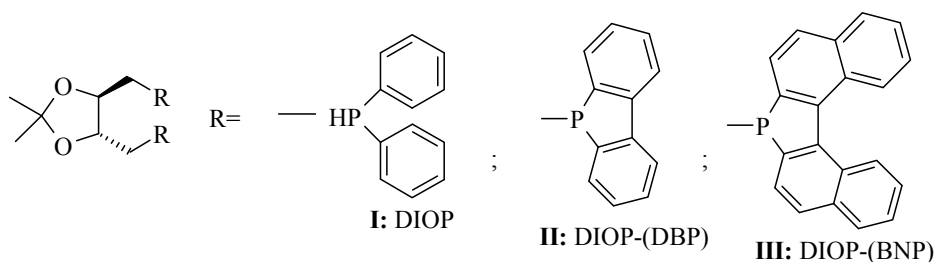


3. ábra Általános séma aminok előállítására

A prokirális olefinekből nyert optikailag aktív aldehidek - mint királis szintonok - felhasználásával tehát számos egyéb, farmakológiai aktivitással is rendelkező vegyület (laktonok, laktámok, heterociklikus vegyületek, antibiotikumok, peptidek) állíthatók elő.

### Aszimmetrikus hidroformilezés kobalt -, ruthenium - és iridium - komplexekkel

Az első aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban Pino és munkatársai dikobalt-oktakarbonil optikailag aktív származékát használták. Optikailag aktív  $\alpha$ -fenil-etil-aminból és szalicilaldehidből képzett aldimin, valamint a DIOP (**I**) (4. ábra) *in situ* alkalmazásával 3% körüli optikai hozamot értek el sztirol származékok és butének hidroformilezésével. Bár aszimmetrikus hidrogénezésben jó néhány Ru- és Ir-komplex alkalmazható, hidroformilezésben ezideig csak szerény aktivitást és optikai hozamot értek el.<sup>7</sup>



4. ábra DIOP és DIOP analógok

Katalizátorként hosszú ideig csak a kobaltalapú komplexeket használták, majd később a VIII-mellékcsoport elemeinek karboniljait. Az aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban ruténium-, irídium- és palládium-komplexet is kipróbáltak, de ezek a kísérletek nem hoztak jó eredményeket. Ma már az aszimmetrikus hidroformilezési reakciók vizsgálatára döntő többségében Pt-, Pd- és Rh-foszfán katalizátorrendszereket alkalmaznak homogénkatalitikus rendszerben.<sup>8,9,10</sup>

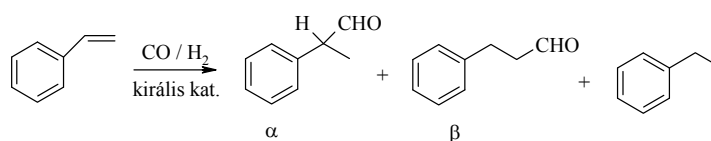
A sztirol hidroformilezésére alkalmazott kobalt – királis Schiff bázis rendszerben a hidrogénezés volt a fő reakció (52 %), a legjobb regioszelektivitási érték 59 % volt. Az optikai hozam viszont nagyon alacsony volt (< 3 %).

A királis monotercier foszfánokkal módosított ródium esetén jobb kemo-, és regioszelektivitás értékek születtek, de az enantioszelektivitás alacsony maradt.

Ezután a kutatók érdeklődése a királis ditercier foszfánok felé fordult.

### Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése

Homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezési reakciók vizsgálatára általánosan használt modellvegyület a sztirol. A hidroformilezés során keletkező 2-fenil-propanalban ( $\alpha$ ), már felismerhető a nem szteroid típusú gyulladásgátló vegyületekben lévő 2-aryl-propionsavakhoz hasonló szerkezet (5. ábra).



5. ábra Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése

A szubsztrátumot szén-monoxid, hidrogén gázkeverékkel reagáltatva katalizátor jelenlétében 1- és 2-fenil-propanal elegye, és a reakció körülményeitől függően etilbenzol is képződik. A katalitikus folyamatban a regioszelektivitás nagy jelentőségű, hiszen az elágazó és lineáris termék ( $\alpha$  /  $\beta$ ) különböző értékű, elválasztásuk pedig nehéz. A kemoszelektivitás kevésbé fontos, hisz a képződő etilbenzol a reakcióelegyből könnyen kidesztillálható. Az aszimmetrikus hidroformilezés kedvező terméke akkor keletkezik, ha az  $\alpha$ -helyzetű szénatomra lép be a formilcsoport. A reakcióban kívánatos a nagy sztereoselektivitás, minél nagyobb katalitikus aktivitás, kemo és regioszelektivitás mellett.

### Aszimmetrikus hidroformilezés platina-komplexekkel

A hatvanas évekből ismert, hogy a platina(II)-komplexek képesek a molekuláris

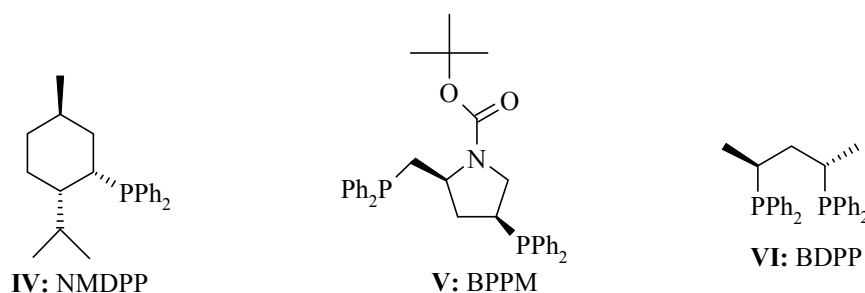
hidrogén aktiválására,<sup>11</sup> a szabad olefin (pl. etilén, allil-alkohol) koordinálására,<sup>12,13,14</sup> és szénmonoxiddal karbonil-, ill. acil-komplex képzésére.<sup>15,16</sup> Önmagában, promotor alkalmazása nélkül azonban a Pt(II)-komplexek katalitikus aktivitását Bailar és munkatársai csekélynek találták a metil-linoleát hidrogénezési reakciójában.<sup>17</sup> Kokatalizátorként számos másodfajú fémhalogenid hatását vizsgálták, melyek közül az ón(II)-klorid bizonyult a leghatékonyabbnak 1-heptén hidroformilezési reakciójában.<sup>18</sup>

Kezdetben a  $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{SnCl}_2$  katalitikus rendszerrel az elért katalitikus aktivitás nem érte el a ródiumot tartalmazó rendszerekét, de az enantioszelektivitás lényegesen jobb volt.

A katalizátor hatékonysága nagymértékben függ a szubsztrátum szerkezetétől. Az egyenes láncú terminális olefinok hidroformilezhetőek a legkönnyebben, az elágazó  $\alpha$ -olefinokkal nehezebben megy a reakció, az internális, vagy ciklikus olefinok pedig erélyesebb reakciókörülményeket igényelnek.

Az első aszimmetrikus kísérletek során  $\text{PtCl}_2(\text{NMDPP})_2(\text{IV})-\text{SnCl}_2$  rendszerrel (6. ábra) 2-metil-1-butén szubsztrátummal 9%-os optikai hozamot értek el.

Ezt követően a katalizátor prekursoraként Pino és munkatársai  $\text{Pt}[(-)\text{-DIOP}(\text{I})]\text{Cl}_2$ -t (4. ábra) alkalmaztak  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jelenlétében.<sup>19, 20, 21</sup>



6. ábra Királis módosító foszfán ligandumok

Az optikai hozam nem haladta meg a 20%-ot. Mind az optikai hozam, mind a katalitikus aktivitás nőtt, amikor *in situ* rendszer helyett kipreparált  $\text{Pt}[(-)\text{-DIOP}(\text{I})](\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ -ot alkalmaztak.<sup>22</sup> Sztírol esetében 26% volt az elért legnagyobb optikai hozam.<sup>23</sup>

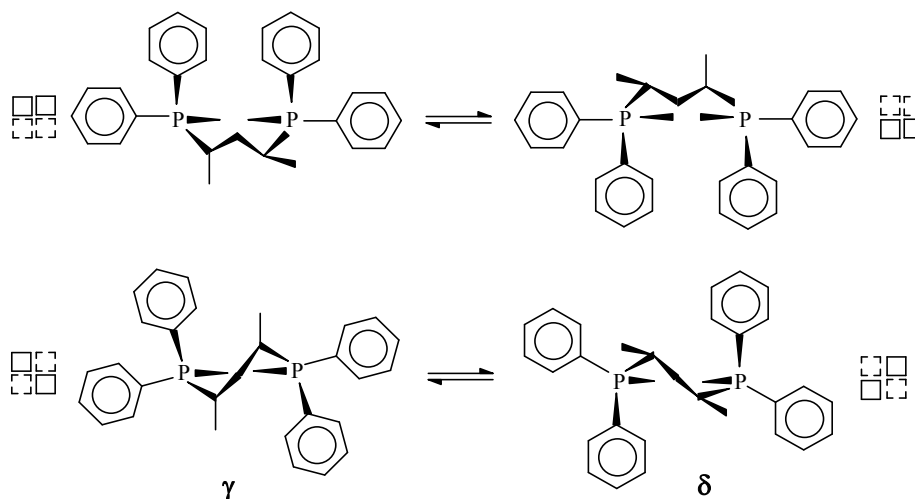
Kollár és munkatársai a módosító ligandum (DIOP (I)) szerkezetének változtatásával

(DIOP-DBP (II) ill. DIOP-BNP (III)) jelentős javulást értek el a reakció szelektivitásában.<sup>24</sup>

Stille és munkatársai  $\text{PtCl}_2(\text{BPPM (V)})_2 + \text{SnCl}_2$  (6. ábra) rendszert alkalmaztak sztírol hidroformilezésére. Igen nagy optikai hozamot értek el (60-80%), bár a keletkezett elágazó aldehidek mennyisége 37 % volt.<sup>25</sup>

A  $C_2$  szimmetriával rendelkező királis ditercier foszfánok közül a BDPP kapta a legnagyobb figyelmet.  $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(S,S)\text{-BDPP (VI)}]$  katalizátorrendszerrel (6. ábra) azt tapasztalták, hogy a sztírol hidroformilezési reakciója során az enantioszelektivitás erőteljesen függ az alkalmazott hőmérséklettől. Míg  $50^\circ\text{C}$ -on 63%-os enantioszelektivitással az  $\alpha$ -fenil-propanal (*S*) - enantiomerje képződik, nagyobb hőmérsékleten ( $90^\circ\text{C}$ ) az (*R*)- enantiomer keletkezése kedvezményezett. A  $120^\circ\text{C}$  feletti tartományban tapasztalható optikai hozam csökkenést a katalizátor részleges bomlásának tulajdonították. A hőmérséklet növekedésével a hidroformilezés regio- és kemoszelektivitása is csökken. Tehát alacsony hőmérsékleten (*S*)- $\alpha$ -fenil-propanal, magasabb hőmérsékleten ennek (*R*) antipódját nyerték. A hőmérséklet hatása még szembetűnőbb az *in situ*  $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(S,S)\text{-BDPP (VI)}] - 2\text{xSnCl}_2$  katalizátorrendszerénél. Az észlelt nagyobb enantioszelektivitás-különbséget Bakos és munkatársai a katalitikusan aktív  $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{CO})[(S,S)\text{-BDPP}]$  komplex nagyobb koncentrációjának tulajdonították.

A jelenséget ugyanők a konformációs szempontból labilis Pt-BDPP (VI) kelátgyűrű konformációjának megváltozásával magyarázták (7. ábra). Valószínűsítették, hogy a termék "konfiguráció-váltásáért" a  $\delta$ -skew ill. a  $\gamma$ -skew konformerek a felelősek, melyekben a foszfán fenilcsoportjai ellentétes királis elrendeződésűek.<sup>26</sup>



7. ábra Pt-BDPP (VI) konformerek

Katalizátorként  $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(S,S)\text{-BDPP}]$  prekuzort alkalmazva az enantioszelektivitás jelentős növekedését figyelték meg a hidrogén parciális nyomásának növelésével.<sup>27</sup> A reakció kemoszelektivitása egyidejűleg romlott, bár a hidrogénezett termék aránya így sem haladta meg a 15%-ot. A kiindulási Pt-komplex mellett feleslegben  $\text{SnCl}_2$ -ot tartalmazó rendszer esetén az optikai hozamok állandónak tekinthetők.

Promotor alkalmazása nélkül a platina(II)-komplexek katalitikus aktivitása csekély. A katalitikus aktivitás biztosításához nélkülözhetetlen az ón(II)-klorid jelenléte, mely a platina-klór kötésbe ékelődve a katalitikusan aktív  $\text{SnCl}_3$  ligandumot tartalmazó komplex képződött. Schwager és Knifton a 70-es évek közepén az ón(II)-kloridon kívül további Lewis-savak hatását is vizsgálták. Megállapították, hogy bár a legaktívabb katalizátor az ón(II)-klorid hatására alakul ki, egyéb adalékok ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) is alkalmasak “*transz* - aktiváló” ligandumok képzésére. Az erős *transz* - aktiváló hatás az  $\text{SnCl}_3$  erős  $\pi$ -akceptor tulajdonságának következménye. Ezen felül az  $\text{SnCl}_3$  csökkenti a platinán az elektronsűrűséget, lehetővé téve ezzel egy nukleofil ágens (olefin, vagy hidridion) támadását. Az  $\text{SnCl}_3$   $\pi$ -akceptor tulajdonsága révén elősegíti az ötös koordinációjú trigonális bipiramis szerkezetű komplexek képződését. Ancillotti és munkatársai a  $\text{PtCl}_2(\text{COD})/\text{SnCl}_2/\text{L}_2$  katalitikus rendszerben több, mint negyven különböző méretű és bázicitású ligandumot teszteltek.<sup>28,29</sup> Triaril-foszfitek (pl.  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ) alkalmazásával ígéretes eredmények születtek, a ligandum azonban a reakció körülményei között könnyen hidrolizált. Piridin vagy iminium-klorid

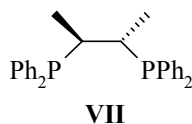
hozzáadásával aktív és stabil rendszer alakult ki.<sup>30</sup>

A többségében alkalmazott Pt-Sn rendszereken kívül a szakirodalomban találunk példát ón(II)-halogenidet nem tartalmazó platina-katalizált hidroformilezési reakciókra is. Paganelli és munkatársai sztirol és 1-hexén hidroformilezési reakciójában a  $[\text{Pt}(0)(\text{C}_2\text{H}_4)((+)\text{-DIOP})]/[\text{PtCl}_2((+)\text{-DIOP})]$  katalizátorrendszer alkalmazásával közepes aktivitású katalizátort állítottak elő, mellyel jó (44-67%) kemoszelektivitás mellett 27%-os optikai hozamot értek el.<sup>31</sup>

### Aszimmetrikus hidroformilezés ródium-komplexekkel

Katalitikus hidroformilezési kutatásokban elsőként  $\text{RhCl}_3$  és  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizátorrendszereket alkalmaztak.<sup>32,33</sup> 1965-ben Wilkinson és munkatársai sikeresen alkalmazták a  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  komplexet alkének hidroformilezésében.<sup>34,35</sup> Ródium-DIOP (**I**) (6. ábra) komplexeket először 1973-ban használtak aromás olefinek hidroformilezésére.<sup>36</sup>

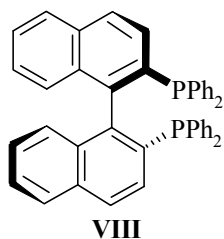
Bár a kemoszelektivitás értékek elég jók voltak, az enantioszelektivitás alacsony (23 %) maradt. DIOP-DBP (**II**) alkalmazásával a szelektivitások kismértékben javultak.<sup>37</sup> Ródium-CHIRAPHOS (**VII**)<sup>38</sup> rendszerrel jobb regioszelektivitást értek el (94-100%), bár a katalitikus aktivitás gyengébb volt.<sup>39</sup>



8. ábra A CHIRAPHOS szerkezete

Claver és munkatársai vizsgálták a  $[\text{Rh}(\mu\text{-}(\text{OMe}))(\text{COD})]_2 + (S,S)\text{-BDPP}$  rendszer katalitikus tulajdonságait sztirol hidroformilezési reakciójában. Felismerték, hogy az enantioszelektivitás erősen függ az alkalmazott BDPP/Rh aránytól, BDPP/Rh 1/1 arány esetén 5%-os, míg BDPP/Rh 6/1 mólarány esetén 54%-os optikai tisztaságban nyerték a 2-fenil-propanalt.<sup>40</sup>

A Takaya és Noyori által vezetett kutatócsoport kimagasló eredményeket ért el az (*S*)- és (*R*)-BINAP (**VIII**) (9. ábra) ligandumokkal prokirális olefinek és ketonok Rh és Ru - alapú hidrogénezése során.<sup>41,42</sup>

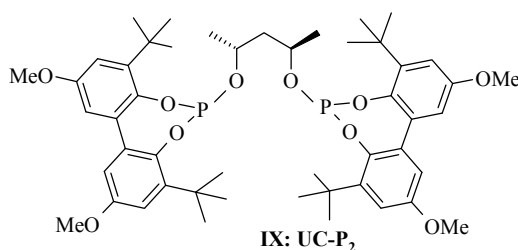


9. ábra Az (R)-(+)-BINAP szerkezete

Kollár és munkatársai a  $\text{PtCl}_2[(S)\text{-BINAP(VIII)}]\text{-SnCl}_2$  katalitikus rendszert sztirol aszimmetrikus hidroformilezésében tesztelték,<sup>43</sup> 50 °C-on 69% (*S*), míg 115 °C-on 19% (*R*) optikai tisztaságban nyerték a királis aldehidet, a regioszelektivitás kismértékű javulása mellett (33%-ról 41%-ra nőtt).

Ródiium-alapú aszimmetrikus hidroformilezésben BINAP (VIII) ligandummal (9. ábra) vinil-acetát szubsztrátummal kapták a legjobb eredményt.  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 + (R)\text{-BINAP}$  rendszer alkalmazásakor 47%-os optikai tisztaságban nyerték az (*S*)-2-acetoxi-propanalt, gyenge katalitikus aktivitás mellett.<sup>44</sup>

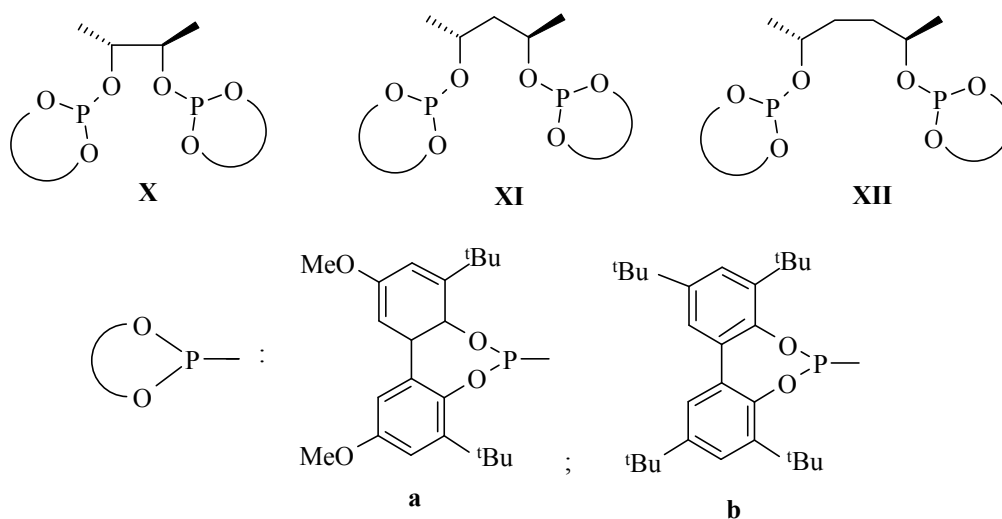
További javulást eredményezett a szelektivitás értékekben a difoszfinit<sup>45</sup> és difoszfít módosító ligandumok használata.<sup>46</sup> Babin és Whiteker  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ -ból és királis ditercier foszfítból (10. ábra) előállított katalizátorrendszerrel 90%-os enantioszelektivitást és 98%-os régioszelektivitást értek el, bár a katalitikus aktivitás kicsi volt.<sup>47</sup>



10. ábra C<sub>2</sub> szimmetriájú bisfoszfít (UC-P<sub>2</sub>)

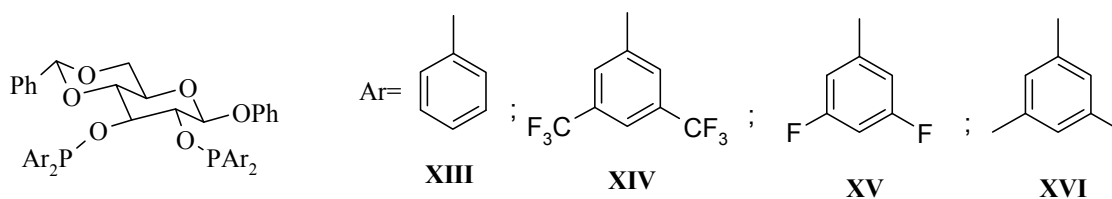
Van Leeuwen és munkatársai sztirol hidroformilezési reakciójában ródiium-bisfoszfít rendszereket alkalmaztak és vizsgálták a királis váz (híd) hosszának hatását a katalitikus tulajdonságokra (11. ábra). E célból eltérő tagszámú kelátgyűrűt képző ligandumokat állítottak elő.  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ -**(X, XI, XII)** katalitikus rendszerben vizsgálva a különböző ligandumokat az 1,3-bisfoszfítok bizonyultak jobbnak (optikai

tisztaság 76% fölötti), míg az 1,2- és 1,4-biszfoszfítokkal gyengébb eredményeket értek el (optikai tisztaság 35% alatt).<sup>48</sup>



11. ábra Eltérő tagszámú kelátgyűrűt képző biszfoszfítok

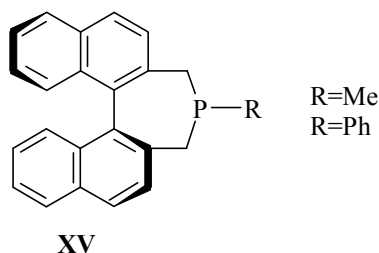
RajanBabu és Ayers  $\beta$ -D-glükopiranoz alapú foszfinit ligandumok szintézisét és homogénkatalitikus alkalmazását publikálták 1994-ben. Elsőként aszimmetrikus hidrocianálási reakcióban, majd később különböző olefinek aszimmetrikus hidroformilezésében is tesztelték a ligandumokat. A foszforatomok elektronsűrűségét a fenilgyűrűn 3,5-helyzetben lévő erősen elektronszívó trifluorometil- ( $\text{CF}_3$ -) és az elektronszívó metilcsoportok alkalmazásával változtatták (12. ábra). A legjobb eredményt 2-vinilnaftalin hidroformilezésében érték el (ee: 72%,  $\alpha/\beta$ : 95/5) a **XIV** ligandum alkalmazásával. Egyéb szubsztrátumok (sztirol, vinilacetát) hidroformilezése során gyenge (25% alatti) enantioszelektivitást kaptak.



12. ábra Eltérő elektronikus tulajdonságú  $\beta$ -D-glükopiranoz vázú foszfinitok

Gladiali és munkatársai a binafto-foszfepin (**XV**) (13. ábra) ródium - komplexét tesztelték sztirol aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában és 95 %-os regioszelektivitás mellett 20%-os optikai hozamot kaptak.<sup>49</sup>



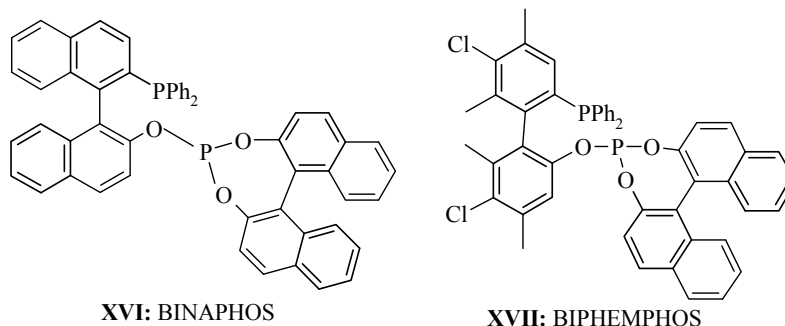


13. ábra Binafto-foszfepin vázú foszfánok

Sakai és munkatársai vegyes foszfán-foszfít ligandumból (14. ábra) (BINAPHOS **XVI**) (14. ábra) és Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-ből *in situ* előállított katalizátorral redkívvül nagy kemo-, regio- és enantioszelektivitást értek el, de a katalizátorrendszer aktivitása még gyengének bizonyult (TOF: 46,5 molmol<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>).<sup>50</sup>

A katalitikus vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy az enantioszelektivitás erősen függ a binaftil egységek konfigurációjától. Sztírol hidroformilezésekor Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-(*R,S*)-BINAPHOS (**XVI**) rendszerrel 94% (*R*), míg Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-(*R,R*)-BINAPHOS (**XVI**) alkalmazásakor 25% (*R*) az optikai tisztaság mértéke. A BINAPHOS (**XVI**) ligandum sikeresnek bizonyult számos, eltérő szerkezetű olefin esetében is (vinil-acetátra: ee: 92% (*S*), N-vinil-ftálimidre ee: 85% (*R*), *Z*-2-buténre ee: 82%, allil-cianidra ee: 66%).<sup>51,52</sup>

A hasonló szerkezetű, szubsztituált bifenil-vázat tartalmazó (*S,R*)-BIPHEMPOS (**XVII**) (14. ábra) katalitikus alkalmazásakor szintén nagyon jó eredményeket értek el (sztírolra ee. 94% (*S*), vinil-acetátra: ee: 90% (*R*)). Ebben az esetben is megfigyelhető volt a sztereogén elemek együttműködő hatása. Sztírol hidroformilezési reakciójában Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-(*S,R*)-BIPHEMPOS (**XVII**) rendszerrel 94% (*S*), míg Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-(*R,R*)-BIPHEMPOS (**XVII**) alkalmazásával 16% (*R*) enantioszelektivitással nyerték a királis aldehidet.<sup>53</sup>



14. ábra Foszfán-foszfít ligandumok

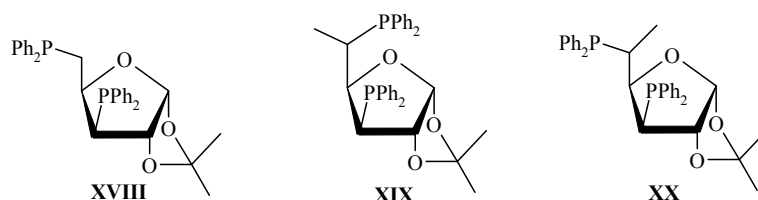
A királis foszfán-foszfít katalizátor alkalmazásának kiemelkedően fontos vonása, hogy ezek a ligandumok tartalmazzák a foszfán jó elektrondonor, és a foszfít elektronakceptor hatását.

## 2. A dolgozat kísérleti munkája után megjelent irodalom áttekintése

A dolgozat alapját képező kísérletek és a publikációk megjelenése óta eltelt közel tíz évben a megjelent közlemények alapján egyik ígéretes kutatási irányvá vált a különböző elektronikus és szterikus tulajdonságú foszfítok vizsgálata. A foszfítok könnyű előállíthatósága, a felhasználható optikailag tiszta alkoholok nagy száma által biztosított szerkezeti variálhatóság, a kutatókat a különböző szerkezetű foszfítok előállítására és kipróbálására inspirálta különböző homogénkatalitikus reakciókban, talán részben a kutatócsoport eredményeinek hatására.

### 2.1.2. Furanóz vázat tartalmazó ligandumok

Claver és munkatársai a monoszaharidok aszimmetrikus szerkezetén alapuló, xilofuranóz és glükofuranóz vázú  $C_1$  szimmetriájú biszfoszfánokat állítottak elő (15. ábra).<sup>54,55</sup>

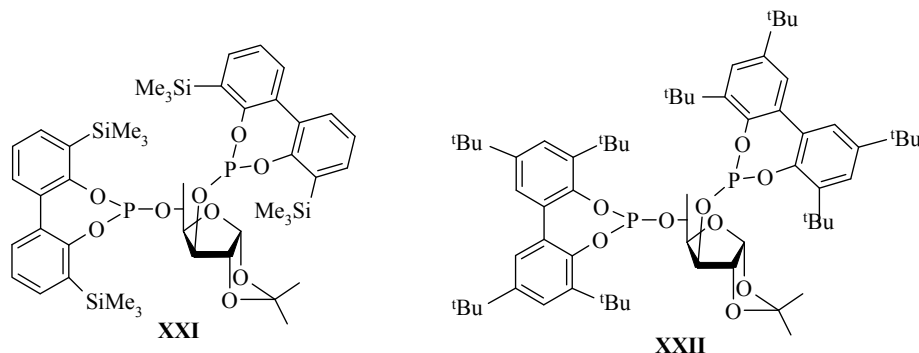


15. ábra Furanóz alapú  $C_1$  szimmetriájú biszfoszfánok

Számos aszimmetrikus katalitikus reakcióban alkalmazták sikerrel a furanóz gyűrűt tartalmazó foszfánokat. Sztírol aszimmetrikus hidrofornilezése során a  $Rh(acac)(CO)_2$ -difoszfán (15. ábra) katalitikus rendszerrel 40°C-on nagyon jó regioszelektivitást (97%) értek el, mérsékelt (44-58%-os) optikai tisztaság és gyenge katalitikus aktivitás mellett.<sup>56</sup>

Ugyanezen kutatócsoport glükofuranóz alapú (16. ábra) Rh-biszfoszfít katalitikus rendszerrel is végzett vizsgálatokat. Felismerték, hogy a szénhidrát váz

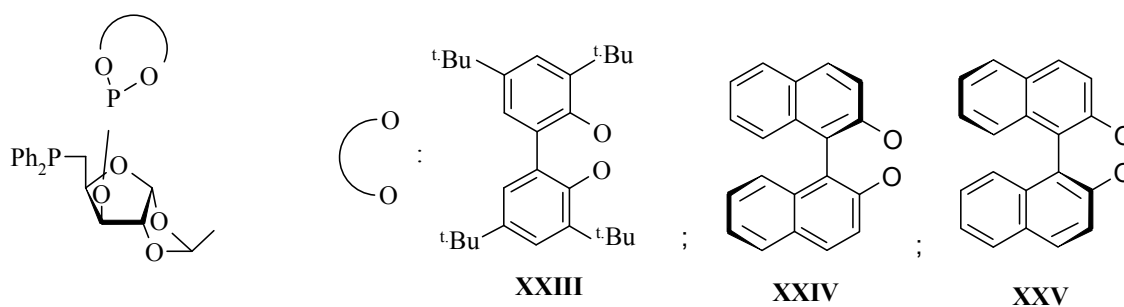
konfigurációjának és a terminális foszfit egységek elektronikus és szterikus tulajdonságának változtatásával megvalósítható a katalitikus rendszer finomhangolása. A ligandumtervezés eredményeképpen  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (XXI) katalitikus rendszer alkalmazásával kimagasló regioselektivitást (98,8%) és optikai indukciót kaptak (93% (*S*)) a sztirol hidroformilezési reakciójában.<sup>57</sup> A bifenilgyűrűn *orto*- és *para*-helyzetben *tert*-butilcsoportot tartalmazó analóg szerkezetű ligandummal gyengébb enantioselektivitást értek el (66%).



16. ábra Furanóz alapú biszfoszfitok

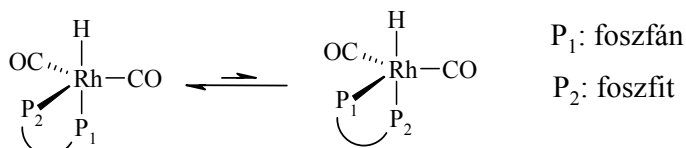
Bizonyították, hogy az enantioselektivitás mértékét az adott konfigurációjú aszimmetriacentrumok konfigurációjának egymásra gyakorolt hatása határozza meg. Az aszimmetriacentrumok kedvező konfigurációját hordozó ligandumok esetében nagyobb enantioselektivitást értek el, mint a megfelelő analóg ligandumok alkalmazásával. Igazolták, hogy a 3-as szénatom konfigurációja határozza meg feleslegben képződő 2-fenil-propanal konfigurációját.<sup>58,59</sup>

Xilofuranóz alapvázú foszfán-foszfit ligandumok (17. ábra) és  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  homogénkatalitikus alkalmazásakor mérsékelt eredményeket értek el ( $ee < 50\%$  (*S*), regioselektivitás 90-95%) sztirol hidroformilezése során.



17. ábra Xilofuranóz alapvázú foszfán-foszfit ligandumok

A ligandumok dikarbonil-hidrido komplexeinek  $[\text{HRh}(\text{ligandum})(\text{CO})_2]$  nagy nyomású NMR spektroszkópiai vizsgálatai alapján feltételezték, hogy minden egyes komplex két egymással gyors egyensúlyban lévő, axiális-ekvatoriális (**ae**) diasztereomerek formájában létezik. A stabilabb diasztereomer komplexben a foszfán axiális, míg a jobb  $\pi$ -akceptor tulajdonságú foszfit ekvatoriális orientációjú, mely a szerzők szerint felelős lehet a gyenge enantioszelektivitásért (ee: 7-49 %(*S*)).<sup>60</sup>

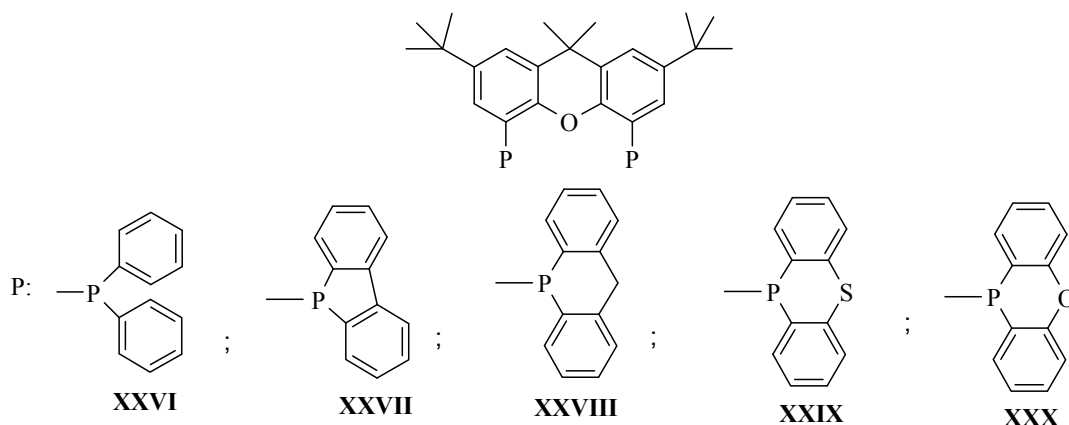


18. ábra A  $[\text{HRh}(\text{ligandum})(\text{CO})_2]$  axiális-ekvatoriális komplexek egyensúly

### 2.1.3. $C_2$ szimmetriájú ligandumok

A platina-tartalmú katalizátorrendszerek nagy hátránya, hogy a reakció körülményeitől függően mindig számolni kell hidrogénezési mellékreakcióra. A XANTPHOS ligandumot (19. ábra) (**XXVI**) platina- $\text{SnCl}_2$  katalitikus rendszerben tesztelve kiemelkedően jó kemoszelektivitást (99,8%) értek el, 88%-os regioszelektivitás mellett sztirol enantioszelektív hidroformilezési reakciójában.<sup>61</sup>

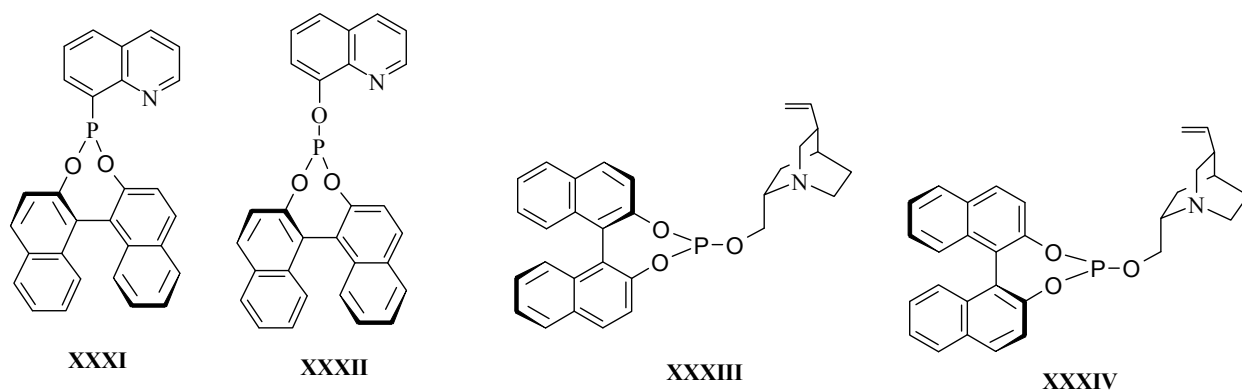
Kamer és munkatársai a XANTPHOS analógok ródium-komplexeit (19. ábra) (**XXVII-XXX**) tanulmányozták alkének hidroformilezési reakcióiban. Nagy nyomású infravörös spektroszkópiai és NMR spektroszkópia alkalmazásával *in situ* vizsgálták a reakció mechanizmusát és intermediereit.<sup>62</sup> A katalitikus ciklusban képződő alkil- és acil-komplexek bizonyultak a leghosszabb élettartamúnak a mérések időskálájához képest.



19. ábra XANTOPHOS és analóg ligandumok

### 2.1.4. Foszfepin egységet tartalmazó ligandumok

Különböző monotercier foszfitokat (**XXXII-XXXIV**) (20. ábra) is sikeresen alkalmaztak sztirol ródium-alapú aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában, azonban optikai indukciót nem kaptak.<sup>63</sup>

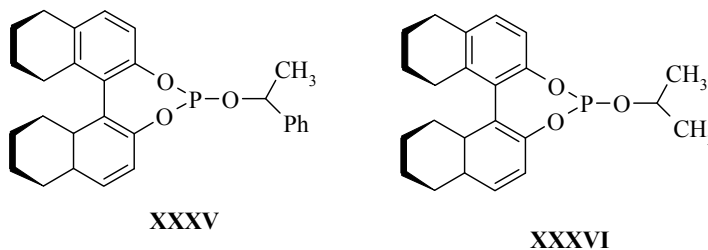


20. ábra Foszfepin egységet tartalmazó ligandumok

Különösen érdekes ez azért, mert a **XXXIII**, **XXXIV** ligandumok királis nitrogénatomot is tartalmaznak.<sup>64</sup>

### 2.1.5. Foszfitok alkalmazása aszimmetrikus hidrogénezési reakcióban

Különböző szerkezetű királis foszfitok sikeresnek bizonyultak homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban. Bakos és csoportja monotercier és biszfoszfitokat is sikeresen próbált ki enantioszelektív hidrogénezési reakciókban.<sup>65</sup>



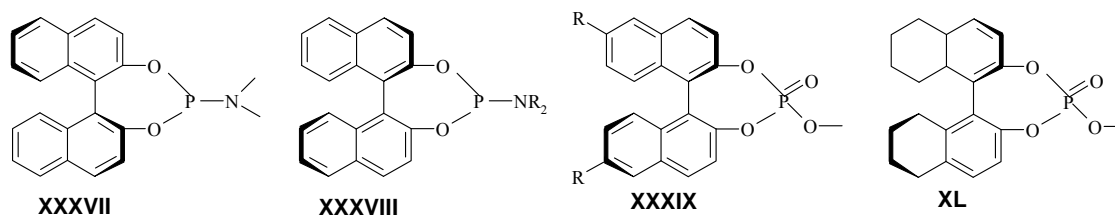
21. ábra (*S*)-H<sub>8</sub>-BINOL alapú foszfit ligandumok

Oktahidro-binaftil vázú monotercier foszfitok (21. ábra) Rh(I)-komplexeivel kivételesen kis katalizátorkoncentráció mellett (0,1-0,0025 mol%) is kiemelkedően nagy

katalitikus aktivitást (TOF: 100000 h<sup>-1</sup>) és optikai indukciót értek el. A **XXXV**, **XXXVI** ligandumból előállított Rh-komplexek esetén 20000/1 szubsztrátum/katalizátor mólarány mellett 98,5% és 96,2% enantioszelektivitást és majdnem teljes konverziót értek el itakonsav-dimetilészter enantioszelektív hidrogénezése során.

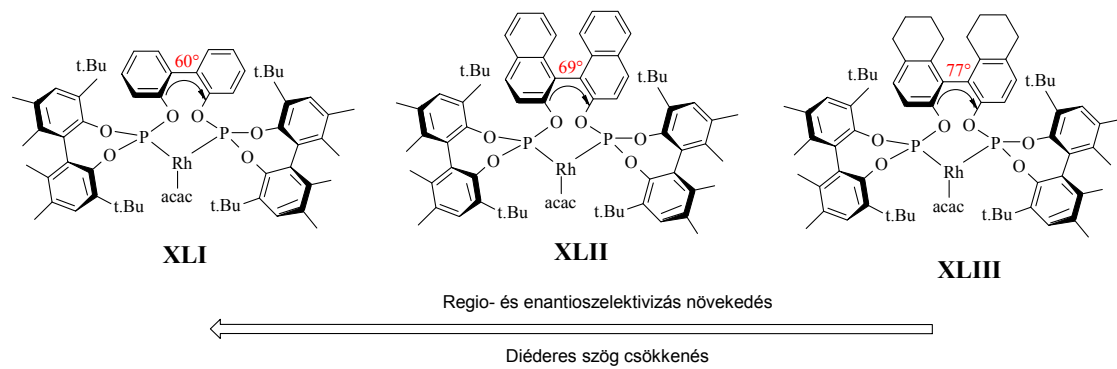
Különösen érdekes, hogy a **XXXVI** ligandumból előállított katalizátorral oldószermentes körülmények között is sikerült hasonló eredményeket elérni (2000-es szubsztrátum katalizátor mólarány mellett 90,6%-os konverziót és 95,4%-os enantioszelektivitás).<sup>66</sup>

Chan és munkatársai<sup>67</sup> optikailag tiszta binaftil és oktahidro-binaftil egységet tartalmazó monotercier foszfor tartalmú ligandumokat (22. ábra), és teszteltek enantioszelektív hidrogénezési, aszimmetrikus dietilcink addíciós, hetero Diels-Alder típusú reakciókban, bizonyítva ezen ligandumok széles körű szerkezeti változatosságát és alkalmazhatóságát. Kiemelkedően jó enantioszelektivitást tapasztaltak  $\alpha$ -dehidroaminosavak,  $\alpha,\beta$ -telítetlen karbonsavak és N-amidok aszimmetrikus hidrogénezési reakcióiban.



22. ábra Binaftil egységet tartalmazó foszfor tartalmú ligandumok

Cobley<sup>68</sup> és munkatársai különböző foszfepin egységet tartalmazó biszfoszfitek ródium-komplexeit vizsgálva, összefüggést találtak a királis ligandum „híd” elemének diéderes szöge és a hidroformilezési reakció enantio- és regioszelektivitása között (23. ábra). A biszfoszfít ligandumból kialakuló Rh-komplexben a diéderes szög csökkenésével a regio- és enantioszelektivitás növekedését tapasztalták.



23. ábra A diédes szög és a katalitikus tulajdonságok kapcsolata

### 3. Célkitűzés

Az irodalmi adatok alapján látható, hogy a homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezés szelektivitását döntő mértékben a módosító ligandumok elektronikus és szterikus tulajdonságai határozzák meg. Ezért munkám fő célja különböző sztereogén elemet tartalmazó foszfitok előállítása, és alkalmazása homogénkatalitikus aszimmetrikus szintézisekben. A ligandumok szintézise során olyan reakcióutak kidolgozására törekedtem, melyek alkalmazásával az adott típusú ligandumok széles választéka szintetizálható. A katalitikus kísérletekben a már többek által használt ródiium alapú rendszereken kívül vizsgálatam az eddig még nem alkalmazott platina(biszfoszfit) katalizátorrendszert is.

Az eltérő elektronikus tulajdonságú foszfor donoratomokat tartalmazó királis foszfit ligandumokat állítottam elő, valamint vizsgáltam a ligandumok koordinációs kémiai, illetve katalitikus tulajdonságát, különösen a katalizátorrendszer szelektivitásának változását a reakció paramétereinek függvényében.

A katalitikus rendszerben vizsgáltam a módosító ligandum szerkezeti egységeinek királis és szterikus tulajdonságait, továbbá azt is, hogy ezen szerkezeti egységes egymásra hatása milyen változást eredményez a katalitikus rendszer szelektivitásában.

A katalitikus eredmények értelmezéséhez segítséget nyújthat a fém módosítása során keletkező komplexek, valamint a katalitikus ciklus egyes köztitermékeinek vizsgálata, az eredmények pedig a katalizátorrendszer tervezhetőségéhez nyújthatnak segítséget.

---



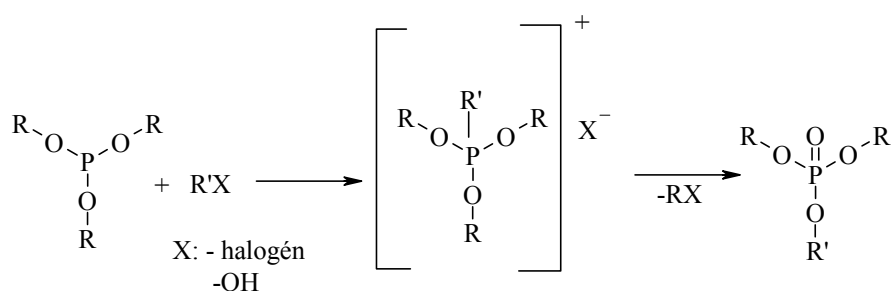
## 4. A kísérleti eredmények összefoglalása

### 4.1. Foszfítok tulajdonságai

A kilencvenes évek elejéig szinte kizárólag csak kelátképző ditercier foszfánokat alkalmaztak aszimmetrikus hidromilezési reakciókban. Kevés munka foglalkozott a kevésbé elektrondús foszfítokkal. A foszfítok alkalmazását megkönnyíti - a foszfánokhoz képest - a könnyebb előállíthatóság, valamint az, hogy a sokféle királis és akirális diolból különböző sztérikus és elektronikus tulajdonságú ligandumok előállítására nyílik lehetőség.

A szintézis során a rezolválási lépés elhagyható, mivel a kiindulási alkohol enantiomer-tiszta formában áll rendelkezésre és az átalakítások az aszimmetria - centrumot nem érintik. A hidromilezési reakciókban gyakran problémát jelent a katalizátor - komplexek magasabb hőmérsékleten bekövetkező degradációja, mely a leggyakrabban alkalmazott foszfán ligandumok esetén a P-C kötés oxidatív hasadásának következménye. A foszfítok nem tartalmaznak P-C kötést, így ezzel a problémával nem kell számolni.

A foszfítok gyakorlati alkalmazást megnehezíti azonban, hogy mind a hidrolízisre és alkoholízisre, mind az Arbusov-típusú reakciókra nagyon érzékenyek (24. ábra), foszfonsav származékok képződése közben bomlanak.

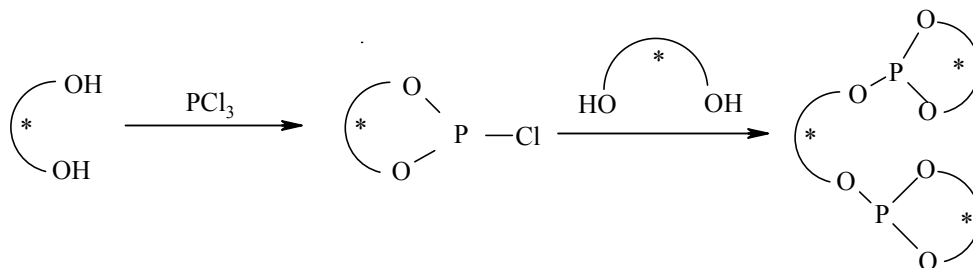


24. ábra Általános séma a foszfítok Arbusov-típusú reakcióira

A hátrányok ellenére a bisfoszfítok módosító ligandumként való alkalmazása a homogénkatalitikus reakciókban ígéretes lehet.

A foszfítok szintézise enantiomerikusan tiszta alkoholok és klór-foszfítok, protonakceptor jelenlétében (TEA, NMP, Py) lejátszódó reakcióján alapul (25. ábra).

A klórfoszfítok, hasonló körülmények között, a megfelelő alkohol és foszfor-triklorid felhasználásával állíthatók elő.

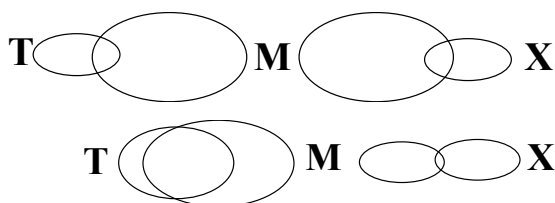
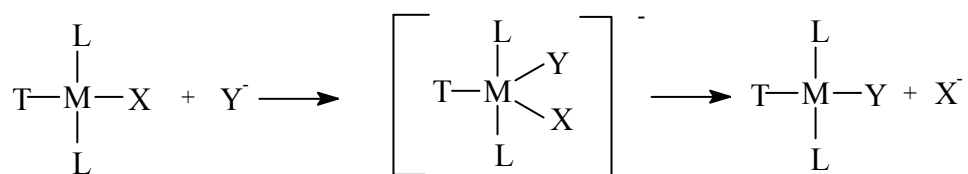


25. ábra Általános séma biszfoszfítok előállítására

Az irodalmi adatok azt bizonyítják, hogy a katalitikus tulajdonságot a katalizátor módosítására használt ligandum elektronikus és sztérikus sajátága jelentős mértékben befolyásolja. A katalitikusan aktív komplex létrejöttét és viselkedését a katalitikus folyamatban kinetikai és termodinamikai hatások határozzák meg. A *transz-hatás* (*trans-effect*) kinetikai jelenség, a vele *transz* - helyzetben lévő ligandum szubsztitúciójának sebességét határozza meg. A *transz*-befolyás (*trans-influence*) termodinamikai hatás, a ligandum azon képessége, hogy befolyásolja a *transz*-pozíciójú csoportok alapállapotbeli tulajdonságait. Mértékére a csatolási állandó és/vagy a kötéstávolság változásából következtethetünk.

A jó  $\pi$ -akceptor ligandum csökkenti az elektronsűrűséget a fématomon, a nukleofil reakció sebességére pedig az átmeneti állapot stabilitásán keresztül hat. A jó  $\sigma$ -donor tulajdonságú ligandumtól negatív töltéseltolódás irányul a központi fématomra, ezáltal megnő a fématom elektronsűrűsége, így csökkenti az alapállapot stabilitását. A jó  $\pi$ -akceptor tulajdonságú ligandumok a szubsztitúciós reakció aktiválási energiáját csökkentik, míg a  $\sigma$ -donorok az alapállapot energiaszintjét növelik (26. ábra).

Jó  $\sigma$ -donor tulajdonságú ligandumok (pl. foszfítok) esetén (T), a hozzá képest *transz* - helyzetben lévő (fém-X) kötés gyengülése teszi lehetővé a könnyebb szubsztitúciót, a gyengébb  $\sigma$ -donor tulajdonsággal bíró foszfánokhoz képest.

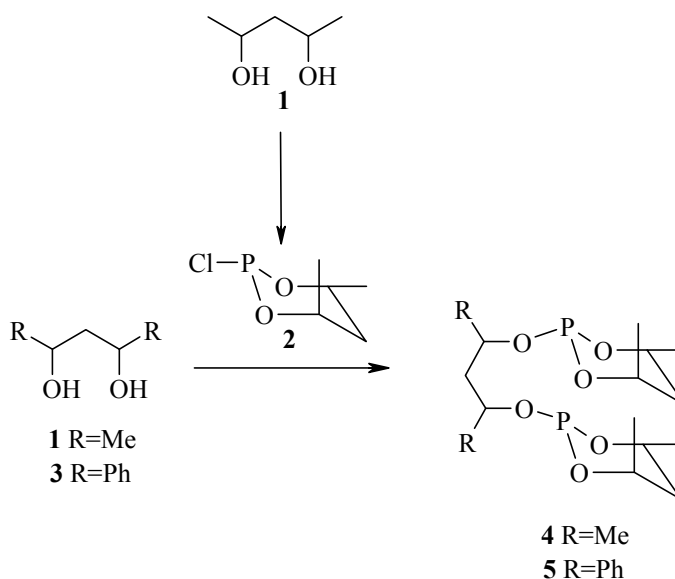
gyenge  $\sigma$ -donorerős  $\sigma$ -donor26. ábra A ligandumok  $\delta$ -donor sajátosságának szemléltetése

Az aszimmetrikus hidroformilezési reakciók vizsgálatára általánosan használt átmenetifém-difoszfán katalitikus rendszerekhez képest a biszfoszfitok jobb  $\sigma$  donor sajátosságúak. A biszfoszfitok ezen eltérő elektronikus tulajdonsága várhatóan nagy változást idéz elő a katalitikus rendszerben.

## 5.2. Centrális kiralitást tartalmazó biszfoszfitek

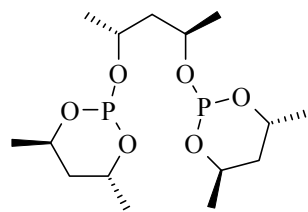
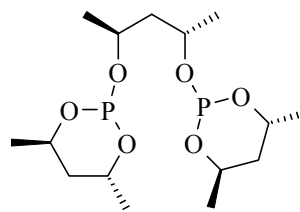
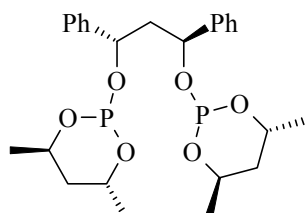
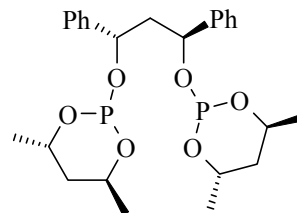
### 5.2.1. A ligandumok szintézise

A 2-klór-(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszfirinánt (**2**)<sup>69</sup> (2*R*,4*R*)-2,4-pentán-diol (**1**) és foszfor-triklorid reakciójával nyertük protonakceptor jelenlétében (27. *ábra*), majd a klórszármazékot a pentán-diol (**1**), illetve difenil-propán-diol (**3**) megfelelő enantiomerjeivel reagáltatva, kaptuk a királis biszfoszfítot (**4**, **5**).<sup>70</sup>



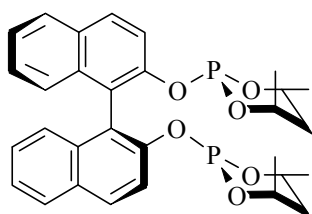
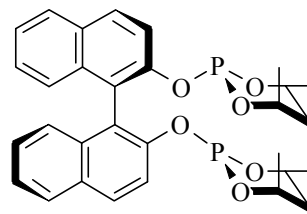
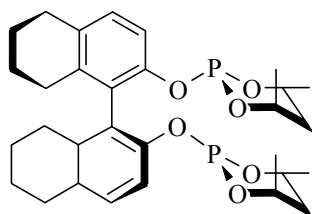
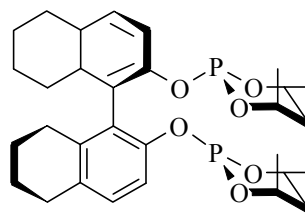
27. *ábra* Általános séma  $C_2$  szimmetriájú, centrális kiralitást tartalmazó biszfoszfitek előállítására

A biszfoszfít terminális részén a szénatomok centrális kiralitása azonos, különbség a „híd” szerkezeti elemében lévő szénatomok centrális vagy axiális kiralitásában van. A építőegységek konfigurációját megváltoztatva diasztereomer párt kaptunk (28. *ábra*).

(2*R*,4*R*)-bis(4*R*,6*R*)-4(2*S*,4*S*)-bis(4*R*,6*R*)-4(1*S*,3*S*)-bis(4*R*,6*R*)-5(1*S*,3*S*)-bis(4*S*,6*S*)-5

28. *ábra* Centrális kiralitást tartalmazó biszfoszfit diasztereomer párok

Hasonló módon állíthatunk elő racém binaftolból (**6**) (BINOL), illetve oktahidrobinaftolból (**7**) ( $H_8$ -BINOL) biszfoszfitokat. A dioxa-foszforinán rész centrális kiralitásának konfigurációja azonos, különbség a binaftil részben - a két naftilgyűrű gátolt rotációja következtében létrejövő - axiális kiralitásában van, így diasztereomer párokat kaptunk (29. *ábra*).

 $S_{ax}$ -bis(4*R*,6*R*)-8 $R_{ax}$ -bis(4*R*,6*R*)-8 $S_{ax}$ -bis(4*R*,6*R*)-9 $R_{ax}$ -bis(4*R*,6*R*)-9

29. *ábra* Axiális és a terminális helyzetben centrális kiralitás elemet tartalmazó biszfoszfit diasztereomer párok

A 2,2'-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-1,1'-binaftil diasztereomerjeinek (**8**) elegyét frakcionált kristályosítással választottuk el. Az  $S_{ax}$ -bisz(4*S*,6*S*)-**8** ligandumot optikailag tiszta formában nyertük. Az ellentétes axiális kiralitást tartalmazó ligandumot optikailag tiszta formában optikailag tiszta BINOL-ból (**6**) állítottuk elő. Az atropizomerek axiális kiralitása tette lehetővé a képződött diasztereomerek rezolválását. (*R,R*)-(+)-2,3-dimetoxi-*N,N,N',N'*-terametil-szukcinamidot használtunk befogadó-molekulaként az 1,1'-binaftil-2,2'-diol rezolválására.

Az (*S*) konfigurációjú binaftolból (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3-dioxa-2-foszforinánnal nyert biszfoszfit forgatása alapján határoztuk meg a korábbi szintézisúton kapott diasztereomerek axiális konfigurációját.

#### 4.1.2. A ligandumok szerkezete

##### 5.4.4.1.1. Spektroszkópiai vizsgálatok

A 2-klór-(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán (**2**) szerkezetét White és munkatársai vizsgálták NMR technika alkalmazásával.

A metin- és metilénprotonok axiális és ekvatoriális helyzete meghatározza a hattagú gyűrű konformációját.

<sup>1</sup>H NMR spektrumban az axiális helyzetű metinproton POCH csatolásának mértéke  $J_{POCH}=5,5$  Hz, míg az ekvatoriális helyzetű metinproton esetében 11,0 Hz. Szalontai és munkatársai a 2-klór-(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán (**2**) NMR spektroszkópiás vizsgálatával (1. táblázat) nem csak a foszforinán gyűrű szék konformációját, hanem a foszforatomok sztereokémiáját is meghatározták.<sup>71</sup>

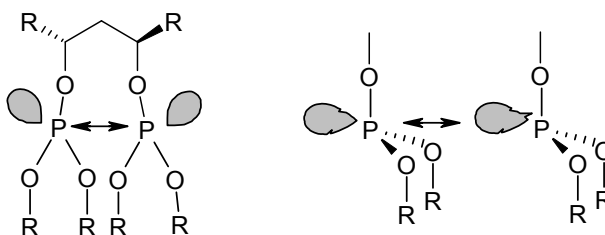
1. táblázat (2*R*,4*R*)-**2** intermedier <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) kémiai eltolódás értékei (σ)

| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )- <b>2</b> |                                |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| H-4                                 | 4,85 (m), $J_{POCH-4}=5,5$ Hz  |
| H-5,5                               | 1,8-2,3 (m)                    |
| H-6                                 | 4,75 (m), $J_{POCH-6}=11,0$ Hz |
| Me (6) ax.                          | 1,60 (m)                       |
| Me (4) ekv.                         | 1,35 (m)                       |



30. ábra A 4 és 5 ligandumok szénatomjainak számozása

A szabad ligandumok  $^{13}\text{C}$ -NMR-es vizsgálata során a spektrumban a híd (C-7) (30. ábra) és a terminális csoport (C-4) metincsoportjain a vártnál bonyolultabb - másodrendű - spektrumot kaptunk. A spektrum egy "kvázi-kvintett" jelrendszert mutat, mely úgy jöhet létre, hogy a három kötésen át ható POCH csatolásokon kívül létezik még egy gyenge kölcsönhatás a foszforatomok között is.



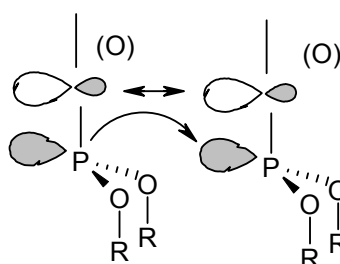
31. ábra A térben át ható  $J_{(P-P)}$  csatolások

A csatolás kialakulásának térszerkezeti feltételei is vannak, a két foszforatom ábrázolt pozíciója (31. ábra) ideális a pályaátfedések kialakulása szempontjából. Figyelemre méltó és ugyancsak a kedvező térállás szükségességét bizonyítja, hogy a 4 molekula  $\text{BH}_3$ -as adduktja nem mutat ilyen hatást.

Ebben az esetben is a foszforatomok egyetlen jelet adnak folyadékfázisban. Spinszimulációval kimutatható, hogy a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-4 ligandum esetén a két foszforatom között a térben át létrejövő kölcsönhatás  $^6J_{PP}=12$  Hz-es csatolást eredményez. Míg a (1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-5 ligandum esetén, mely térszerkezetében a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-4 ligandummal azonos (az eltérő konfiguráció a szubsztituensek különböző rangúságának a következménye) egy  $^6J_{PP}=10$  Hz-es foszfor-foszfor csatolást mutatott. Ugyanezen ligandumok diasztereomer párjai esetén a csatolás 7 Hz (2*S*,4*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-4 illetve 6.5 Hz (1*S*,3*S*)-bisz(4*S*,6*S*)-5. Ez arra utal, hogy nagyobb foszfor-foszfor csatolás esetén a két foszforatom távolsága a térben kicsi (pl. (1*S*,3*S*)-

bisz(4*R*,6*R*)-**5** ligandum röntgenszerkezetében a két foszforatom távolsága alig nagyobb a foszforatom van der Waals radiusánál) ( v.ö. 34. ábra)

Mindezek ellenére nem lehet kizárni annak a lehetőségét sem, hogy az oxigénatomok magános elektronpárjai vesznek részt a csatolás kialakításában. A foszforhoz kapcsolódó oxigének formálisan egy négytagú kelátgyűrűt hozhatnak létre, ha az egyik oxigén magános párja átfed a másik nem kötő pályáival (32. ábra)



32. ábra A két oxigénatom magános párjainak lehetséges átfedése

2. táblázat A (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4** és (1*S*,3*S*)-bisz(4*S*,6*S*)-**5** ligandumok <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) adatai CDCl<sub>3</sub>-ban

|                                  | (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> | (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>5</b> |
|----------------------------------|---|---|
| C-4                              | 68,1 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>POC</sub> =6,0 Hz)            | 68,8 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>POC</sub> =6,0 Hz)            |
| C-5                              | 39,6 (m, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =7,8 Hz)           | 39,4 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =7,0 Hz)           |
| C-6                              | 60,9 ( <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>POC</sub> =1,6 Hz)              | 60,9 (s, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>POC</sub> <1 Hz)              |
| Me (6)                           | 23,0 (m, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =1,8 Hz)           | 23,3 (s, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> <1 Hz)             |
| Me (4)                           | 23,2 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =2,4 Hz)           | 22,4 (s, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> <1 Hz)             |
| C-7,7'                           | 67,3 ( <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>POC</sub> =21,0 Hz)             | 72,5 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>POC</sub> =21,2 Hz)           |
| C-8                              | 47,7 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =5,5 Hz)           | 48,3 (t, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =5,7 Hz)           |
| Me(7,7')                         | 22,6 (m, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>POCC</sub> =2,4 Hz)           |   |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} | 132,3 (s)   | 131,5 (s)   |



3. táblázat A (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4** és (1*S*,3*S*)-bisz(4*S*,6*S*)-**5** ligandumok <sup>1</sup>H NMR adatai (CDCl<sub>3</sub>)

|        | (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b>                                     | (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>5</b>                     |
|--------|---|---|
| H-4    | 4,6 (m, <sup>3</sup> J <sub>POCH</sub> =3,35 Hz, <sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> <1 Hz)               | 4,3 (m, <sup>3</sup> J <sub>POCH</sub> =3,3 Hz)                                       |
| H-5,5' | 2,0 (m, <sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> <1 Hz)  | 1,7 (m, <sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> =1 Hz)  |
| H-6    | 4,3 (m, <sup>3</sup> J <sub>POCH</sub> =9,9 Hz, <sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> <1Hz)                 | 4,3 (m, <sup>3</sup> J <sub>POCH</sub> =9,8 Hz)                                       |
| Me (4) | 1,23 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6 Hz)  | 0,96 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6 Hz, <sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> <1Hz)  |
| Me (6) | 1,45 ppm, d, 1,45 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6 Hz;<br><sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> <1 Hz) | 1,55 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6 Hz, <sup>4</sup> J <sub>POCCH</sub> <1 Hz) |
| H-7,7' | 4,4 (m, <sup>3</sup> J <sub>POCH</sub> =n.a.)   | 5,2 (m)   |
| H-8    | 1,8 (m)   | 2,3 (t, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6,8 Hz)                                       |
| R      | 1,25 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6,4 Hz)  | 7,3 (m)   |

A szabad ligandumok <sup>1</sup>H NMR spektroszkópiai vizsgálata alapján<sup>72</sup> (2 és 3. táblázat) a terminális foszforinán gyűrűk szék konformációt mutatnak. A H-4-el jelölt metinproton axiális helyzetű, a J<sub>POCH</sub> csatolás mértéke 3,35 Hz, míg a H-6 proton ekvatoriális helyzetű a J<sub>POCH</sub> csatolás mértéke 9,9 Hz a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4**-ligandum esetén (7. táblázat). Az **5** ligandum esetében a protonok helyzete azonos és a J<sub>POCH</sub> csatolási állandó értéke minimális eltérést mutat.

A **8** és **9** ligandumok esetében NMR mérések alapján a terminális csoport foszforinán egységeinek szék konformációját valószínűsíti (4. táblázat).

4. táblázat Az S<sub>ax</sub>-(4*R*,6*R*)-**8** és R<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*)-**9** ligandumok foszforinán egységeinek <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) adatai

|                      | S <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>8</b> | R <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>9</b> |
|----------------------|--|--|
| CH <sub>3</sub> ekv. | 0,54 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6,2 Hz)         | 1,09 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6,2 Hz)         |
| CH <sub>3</sub> ax.  | 0,97 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6,8 Hz)         | 1,16 (d, <sup>3</sup> J <sub>HCCH</sub> =6,7 Hz)         |
| CH <sub>2</sub> ekv. | 1,2 (m)  | 1,48 (m)   |
| CH <sub>2</sub> ax.  | 1,6 (m)  | 1,7 (m)  |
| CH ax.               | 3,4 (m)  | 4,15 (m)   |
| CH ekv.              | 4,13 (m),  | 4,8 (m)  |

Mindkét ligandum  $C_2$ -szimmetriájú, a két foszforatom egymással ekvivalens (5. táblázat). A hídban lévő binaftil egységek elektronikus tulajdonsága nem változtatja meg jelentősen az elektronsűrűséget a foszforatomokon, így a kémiai eltolódás értékeket (5. táblázat).

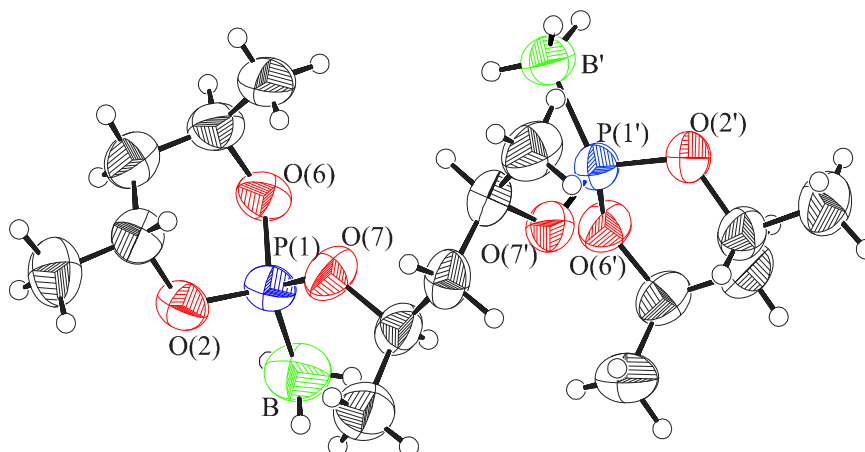
5. táblázat A ligandumok kémiai eltolódás értékei ( $\delta$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumban (121 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )

| Ligandum  | $\delta$  |
|---|-----------|
| $S_{ax}$ -bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>8</b> | 125,2 ppm |
| $S_{ax}$ -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> | 124,5 ppm |
| $R_{ax}$ -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>9</b> | 124,2 ppm |
| $R_{ax}$ -bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>9</b> | 124,6 ppm |

### 5.5.2.2. Röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás:

A (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4** ligandumot  $\text{BH}_3:\text{THF}^{73}$  el reagáltatva és a képződő borános adduktot dietil-éterből átkristályosítva röntgenszerkezet (6. táblázat) vizsgálatra alkalmas kristályt nyertünk (33. ábra).

Az ortorombos  $P2_12_12_1$  tércsoporttal jellemezhető elemi cella mérete 11,679(1) Å x 12,031 (3) Å x 16,589 (3) Å.



33. ábra (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4**. $\text{BH}_3$  komplex ORTEP ábrája

6. táblázat A fontosabb kötéstávolságok és kötésszögek a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-4.BH<sub>3</sub> komplexben

| Atomtávolságok (Å) |           |                   |          |
|--------------------|-----------|-------------------|----------|
| P(1)-O(6)          | 1,571(2)  | P(1')-O(2')       | 1,566(2) |
| P(1)-O(7)          | 1,576(2)  | P(1')-O(6')       | 1,567(2) |
| P(1)-O(2)          | 1,578(2)  | P(1')-O(7')       | 1,578(2) |
| P(1)-B             | 1,861(3)  | P(1')-B'          | 1,869(3) |
| P(1)-P(1)'         | 5,5677(1) |                   |          |
| Kötésszögek (°):   |           |                   |          |
| O(2)-P(1)-O(6)     | 105,0(1)  | O(2')-P(1')-O(6') | 105,6(1) |
| O(2)-P(1)-O(7)     | 105,7(1)  | O(2')-P(1')-O(7') | 105,1(1) |
| O(6)-P(1)-O(7)     | 102,3(1)  | O(6')-P(1')-O(7') | 103,0(1) |
| O(2)-P(1)-B        | 112,0(1)  | O(2')-P(1')-B'    | 111,6(1) |
| O(6)-P(1)-B        | 113,6(1)  | O(6')-P(1')-B'    | 112,3(1) |
| O(7)-P(1)-B        | 117,0(1)  | O(7')-P(1')-B'    | 118,3(1) |

A foszforinán gyűrűk konformációját a gyűrűben lévő atomok fősíkhöz viszonyított helyzete alapján határoztuk meg. Az adott atom helyzetét az O2-C3-C5-O6 kiválasztott átlagsíkhöz képest vizsgáljuk. Amennyiben a kiválasztott atom az átlagsík fölött helyezkedik el az atomtávolságot pozitív, míg ellenkező esetben negatív értéként tüntetjük fel (7. táblázat).

7. táblázat A foszforinán gyűrűk konformációanalízise a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-4 BH<sub>3</sub> komplexben<sup>74</sup>

## 1. fősík: O2-C3-C5-O6

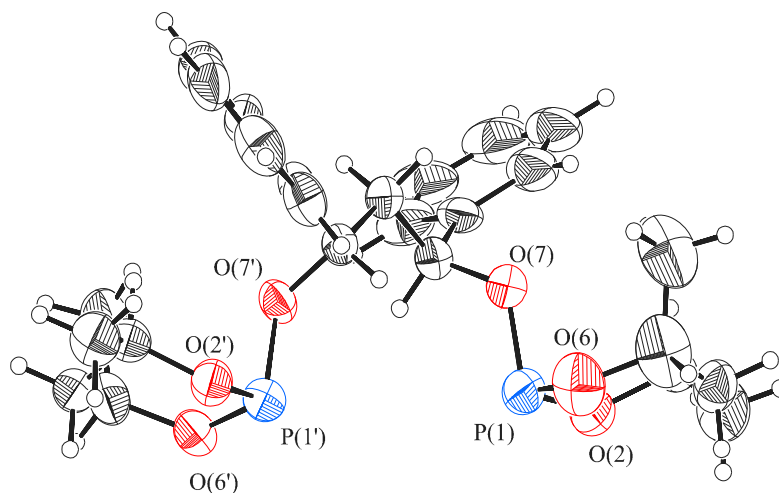
| Atom | Távolság a fősíktól (Å) | Atom | Távolság a fősíktól (Å) |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| O2   | -0,0430(0,0017)         | O6   | 0,0431(0,0017)          |
| C3   | 0,0424(0,0024)          | P1   | 0,5227(0,0017)          |
| C5   | -0,0426(0,0033)         | C4   | -0,6563(0,0024)         |

## 2. fősík: O2'-C3'-C5'-O6'

| Atom | Távolság a fősíktól (Å) | Atom | Távolság a fősíktól (Å) |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| O2'  | -0,0290(0,0015)         | O6'  | 0,0293(0,0017)          |
| C3'  | 0,0286(0,0033)          | P1'  | 0,4980(0,0015)          |
| C5'  | -0,0289(0,0033)         | C4'  | -0,6537(0,0033)         |

A foszforinán egységek szék konformciót mutatnak. A két foszforinán gyűrű átlagsíkja által bezárt szög ( $\phi$ )  $87,25(9)^\circ$ -nak adódott. Az endociklikus torziós szögek összehasonlításából látható, hogy a foszforatomok környezete torzult tetraédes elrendeződésű.

A (1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-**5** ligandumot éterből  $-20^\circ\text{C}$ -on átkristályosítva nyertük a megfelelő kristályt (34. ábra), (8. táblázat). Az elemi cella ortorombos  $P2_12_12_1$  tércsoporttal jellemezhető, mérete  $11,393(1) \text{ \AA} \times 12,375(1) \text{ \AA} \times 20,590(1) \text{ \AA}$ .



34. ábra (1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-**5** ligandum ORTEP ábrája

8. táblázat A fontosabb kötéstávolságok ( $\text{\AA}$ ) és kötésszögek ( $^\circ$ ) az (1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-**5** ligandumban

| Atomtávolságok ( $\text{\AA}$ ) |          |                   |           |
|---------------------------------|----------|-------------------|-----------|
| P(1)-O(2)                       | 1,584(3) | P(1')-O(2')       | 1,595(4)  |
| P(1)-O(6)                       | 1,598(3) | P(1')-O(6')       | 1,602(3)  |
| P(1)-O(7)                       | 1,627(3) | P(1')-O(7')       | 1,633(3)  |
| Kötésszögek ( $^\circ$ )        |          |                   |           |
| O(2)-P(1)-O(6)                  | 103,0(2) | O(2')-P(1')-O(6') | 102,9(2)  |
| O(2)-P(1)-O(7)                  | 98,3(2)  | O(2')-P(1')-O(7') | 97,2(2)   |
| O(6)-P(1)-O(7)                  | 103,1(2) | O(6')-P(1')-O(7') | 102,4(2). |

9. táblázat A foszforinán egységek konformációanalízise az (1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-5 ligandumban

1. fősík: O2-C3-C5-O6

| Atom | Távolság a fősíktól (Å) | Atom | Távolság a fősíktól (Å) |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| O2   | 0,0319(0,0035)          | O6   | -0,0319(0,0033)         |
| C3   | -0,0313(0,0055)         | P1   | 0,5315(0,0035)          |
| C5   | 0,0313(0,0047)          | C4   | -0,6307(0,0055)         |

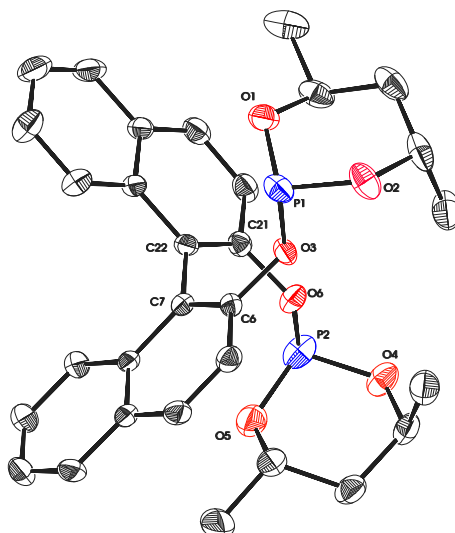
2. fősík: O2'-C3'-C5'-O6'

| Atom | Távolság a fősíktól (Å) | Atom | Távolság a fősíktól (Å) |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| O2'  | 0,0324(0,0045)          | O6'  | -0,0320(0,0034)         |
| C3'  | -0,0324(0,0078)         | P1'  | 0,4871(0,0045)          |
| C5'  | 0,0320(0,0051)          | C4'  | -0,6520(0,0078)         |

Hasonlóan, mint a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-4  $BH_3$  komplexben a foszforinán egységek szék konformációt mutatnak (9. táblázat). Különösen érdekes, hogy mindkét ligandum esetén a folyadék fázisban (NMR) és szilárd fázisban (röntgen diffrakció) meghatározott szerkezet azonos.

A két foszforatom közötti távolság 4,27 Å, mely alig nagyobb a foszfor van der Waals radiusától (3,14 Å), mely valószínűsíti a folyadék fázisban NMR-el meghatározott kölcsönhatást a foszforatomok között.

Az  $S_{ax}$ -bisz(4*S*,6*S*)-8 ligandumot acetonitrilből átkristályosítva, röntgenszerkezet (10. táblázat) meghatározáshoz alkalmas kristályt nyertünk (35. ábra), mely egykristály ortorombos,  $P2_12_1$  tércsoporttal jellemezhető, az elemi cella 9,235(2)Å x 12,450(2)Å x 24,691(4)Å méretű.<sup>75</sup>

35. ábra Az  $S_{ax}$ -bisz(4*S*,6*S*)-8 ligandum ORTEP ábrája10. táblázat Néhány fontosabb kötэшossz(Å) és kötэшzög (°) az ( $S_{ax}$ )-bisz(4*S*,6*S*)-8 ligandumban

| Atomtávolságok (Å) |            |                |            |
|--------------------|------------|----------------|------------|
| P(1)-O(1)          | 1,608(3)   | P(2)-O(5)      | 1,605(3)   |
| P(1)-O(2)          | 1,610(3)   | P(2)-O(4)      | 1,606(3)   |
| P(1)-O(3)          | 1,661(2)   | P(2)-O(6)      | 1,663(3)   |
| P(1)-P(2)          | 6,41(4)    |                |            |
| Kötэшzögek (°)     |            |                |            |
| O(1)-P(1)-O(2)     | 102,40(13) | O(5)-P(2)-O(4) | 102,66(14) |
| O(1)-P(1)-O(3)     | 100,57(13) | O(5)-P(2)-O(6) | 101,01(14) |
| O(2)-P(1)-O(3)     | 98,49(13)  | O(4)-P(2)-O(6) | 98,19(13)  |

11. táblázat A foszforinán egységek konformációanalízise az ( $S_{ax}$ )-bisz(4*S*,6*S*)-8 ligandumban:

1. fősík: C(1)-O(1)-O(2)-C(3)

| Atom | Távolság a fősíktól (Å) | Atom | Távolság a fősíktól (Å) |
|------|-------------------------|------|-------------------------|
| O(1) | -0,035                  | C(3) | -0,034                  |
| O(2) | 0,035                   | P(1) | 0,535                   |
| C(1) | 0,034                   | C(2) | -0,653                  |

2. fősík: O(5)-C(18)-C(16)-O(4)

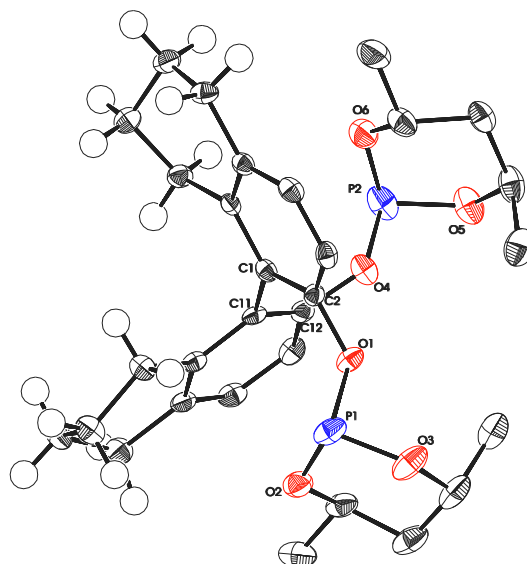
| Atom  | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| O(4)  | -0,050                  | C(18) | -0,050                  |
| O(5)  | 0,050                   | P(2)  | -0,512                  |
| C(16) | 0,050                   | C(17) | 0,645                   |

A két naftilgyűrű által bezárt szög ( $\phi$ ):  $103,7^\circ$

Az endociklusos torziós szög (C(6)-C(7)-C(22)-C(21))  $-76,855^\circ$

A foszforinán gyűrűk konformációját a gyűrűben lévő kiválasztott atomok fősíkjához viszonyított helyzete alapján határoztuk meg (11. táblázat). A ligandumban a foszforinán gyűrűk enyhén csavart szék konformációjúak. A naftilegységek által bezárt torziós szög csaknem azonos a binaftolban mérttel ( $-75.426^\circ$ ). A foszforatomok környezete torzult tetraédes elrendeződésű.

A 2,2'-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-1,1'-oktahidro-binaftilt (*R*<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*))-**9** ligandumot acetonitrilből átkristályosítva, röntgenszerkezet meghatározáshoz alkalmas kristályt nyertünk (12, 13. táblázat).



36. ábra Az *R*<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*)-**9** ligandum ORTEP ábrája

12. táblázat Néhány fontosabb kötreshossz(Å) és kötésszög (°) az (*R*<sub>ax</sub>)-bisz(4*R*,6*R*)-**9** ligandumban

| Atomtávolságok (Å) |            |                |            |
|--------------------|------------|----------------|------------|
| P(1)-O(3)          | 1,6104(13) | P(2)-O(5)      | 1,6069(13) |
| P(1)-O(2)          | 1,6159(13) | P(2)-O(6)      | 1,6189(13) |
| P(1)-O(1)          | 1,6569(11) | P(2)-O(4)      | 1,6517(11) |
| P(1)-P(2)          | 6,4986(13) |                |            |
| Kötésszögek (°)    |            |                |            |
| O(3)-P(1)-O(2)     | 102,18(6)  | O(5)-P(2)-O(6) | 102,59(7)  |
| O(3)-P(1)-O(1)     | 98,75(6)   | O(5)-P(2)-O(4) | 98,74(6)   |
| O(2)-P(1)-O(1)     | 100,25(6)  | O(6)-P(2)-O(4) | 100,64(6)  |

13. táblázat A foszforinán egységek konformációanalízise az ( $R_{ax}$ )-bisz(4*R*,6*R*)-9 ligandumban

1. fősík: C(21)-C(23)-O(2)-O(3)

| Atom  | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| O(2)  | -0,041                  | C(23) | -0,041                  |
| O(3)  | +0,041                  | C(21) | +0,041                  |
| C(22) | -0,638                  | P(1)  | 0,545                   |

2. fősík: C(26)-C(28)-O(5)-O(6)

| Atom  | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| O(5)  | -0,052                  | C(28) | -0,052                  |
| O(6)  | +0,052                  | C(27) | 0,659                   |
| C(26) | +0,052                  | P(2)  | -0,513                  |

A két tetrahydro-naftilgyűrű által bezárt torziós szög ((C(2)-C(1)-C(11)-C(12)):-81,82°), kevesebb, mint a szerkezetében hasonló binaftil váz esetén. Molekulamechanikai számítások alapján az (*R*)-H<sub>8</sub>-BINOL diéderes szöge -94,3°. <sup>76</sup> A gyűrűk síkja által bezárt diéderes szög nagyságát termodinamikai és sztérikus okok határozzák meg (14. táblázat). A  $\pi$ -elektronok teljes delokalizációja az energetikailag legkedvezőbb állapot, mely a gyűrűk koplánáris elrendeződésében valósul meg. Ezzel ellentétesen a 8-8' helyzetű szénatomok között elektrosztatikus taszítás lép fel, mely 90°-os diéderes szög esetében a legkisebb. A két hatás eredője határozza meg a diéderes szög nagyságát.

A tetralin gyűrűk sp<sup>3</sup> hibridizációjú szénatomjainak nagyobb a térigénye, mint a naftil gyűrűk sp<sup>2</sup> hibridizációjú szénatomjainak, a 8-8' helyzetű szénatomjai között pedig nagyobb sztérikus gátlás lép fel, mely a diéderes szög megnövekedését vonja maga után.

14. táblázat Az tetrahydro-naftilgyűrűk konformációanalízise az ( $R_{ax}$ )-bisz(4*R*,6*R*)-9 ligandumban

3. fősík: (C(5)-C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10))

| Atom | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|------|-------------------------|-------|-------------------------|
| C(5) | -0,100                  | C(9)  | 0,032                   |
| C(6) | 0,307                   | C(10) | -0,057                  |
| C(7) | -0,341                  | C(8)  | 0,158                   |

4. fősík(C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20))



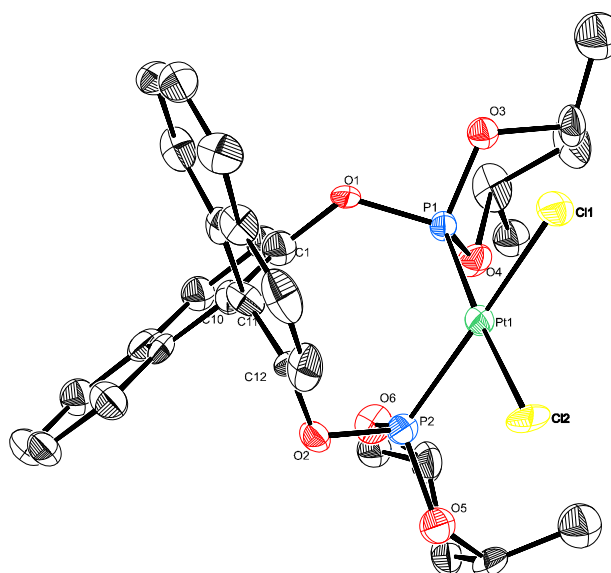
| Atom  | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| C(15) | 0,14                    | C(18) | -0,079                  |
| C(16) | -0,331                  | C(19) | -0,072                  |
| C(17) | 0,309                   | C(20) | 0,053                   |

Az „tetrahydro-naftilgyűrű csavart kád konformációjú. Mindkét ligandumban (**8** és **9**) a foszforinán vázak enyhén csavart szék konformációjúak (13. táblázat). Az eltérő elektronikus tulajdonságot képviselő binaftil egység nem változtatja meg jelentősen sem a torziós szöveget, sem a két foszforatom közötti távolságot, valószínűleg azért mert a naftilgyűrű már jelentős távolságra van a foszforatomoktól, így a hatás csekély. Érdekesség, hogy mind a négy ligandumban a P-O kötéstávolságok nagyon hasonlóak, nemcsak a foszforinán egységben, hanem a hídhoz kapcsolódó P-O kötés esetében is.

## 4.2. Komplexképző tulajdonságok vizsgálata

### 5.2.1. A platina-komplexek röntgendiffrakciós vizsgálata

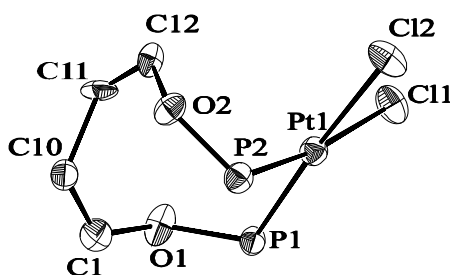
Acetonitrilből  $\text{PtCl}_2[\text{R}_{\text{ax}}\text{-bisz}(4R,6R)\text{-8}]$  komplexet kikristályosítva röntgenszerkezet vizsgálatra alkalmas kristályt nyertünk (37. ábra). A  $P2_1$  tércsoporttal jellemezhető elemi cella  $9,276(10)$  Å x  $16,294(2)$  Å x  $11,296(10)$  Å méretű és 0,75 mol. ekv. acetonitrilt tartalmaz, melyet a könnyebb áttekinthetőség miatt az ábrán nem tüntettem fel.



37. ábra A  $[\text{Pt}(\text{R}_{\text{ax}}\text{-bisz}(4R,6R)\text{-8})\text{Cl}_2]$  komplex ORTEP ábrája

A komplex kismértékben torzult síknégyszetes szerkezetű. Ideális szerkezet esetén a P(1)-Pt-Cl(2) és a P(2)-Pt-Cl(1) kötésszögek  $180^\circ$ -ot adnának, míg a szerkezetben ez  $176,1^\circ$  és  $172,7^\circ$ -nak adódott.

A kelátgyűrű (38. ábra) síkjában a Cl(1), Cl(2), P(1) és P(2) atomok az átlagsíktól kb.  $2^\circ$ -os szöggel térnek el, a kelátgyűrű síkja csavart kád konformációjú (15. táblázat).



38. ábra A  $[Pt(R_{ax}\text{-bisz}(4R,6R)\text{-}8)Cl_2]$  komplex kelátgyűrűjének ORTEP ábrája

15. táblázat A kelátgyűrű konformáció-analízise a  $[Pt(R_{ax}\text{-bisz}(4R,6R)\text{-}8)Cl_2]$  komplexben

| Fősík (P(1)-P(2)-Cl(1)-Cl(2)) |                         |
|-------------------------------|-------------------------|
| Atom                          | Távolság a fősíktól (Å) |
| P(1)                          | 0,082                   |
| P(2)                          | -0,084                  |
| Cl(1)                         | -0,082                  |
| Cl(2)                         | 0,084                   |
| Pt(1)                         | 0,022                   |

A naftil részek által bezárt diéderes szög ( $\phi$ ):  $77,6^\circ$

A síknégyszetes komplexben a torziós szög megnőtt, a kelátgyűrű „ollószerűen” kinyílt, (a szabad ligandumban a diéderes szög  $103^\circ$  volt), valószínűleg a két klóratom sztérikus gátlása miatt.

A Pt-Cl kötéstávolság kisebb, mint  $PtCl_2$ (foszfín) komplexekben a foszfitok gyengébb *transz* - befolyása (*transz* influence) miatt. A foszfitok nagyobb elektronegativitása - a foszfánokhoz képest - megnöveli a Pt-P viszontkoordinációt, mely a kötéstávolság csökkenéséhez vezet (v.ö. 15. táblázat).

A  $PtCl_2[R_{ax}\text{-bisz}(4R,6R)\text{-}8]$  komplexben a foszforinán egységek enyhén csavart szék konformációjúak (16. táblázat).

16. táblázat A foszforinán gyűrűk konformáció-analízise a  $[\text{Pt}(R_{ax})\text{-bisz}(4R,6R)\text{-8}]\text{Cl}_2$  komplexben

1. fősík O(3)-O(4)-C(21)-C(23)

| Atom  | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| O(3)  | -0,344                  | C(23) | -0,444                  |
| O(4)  | 0,477                   | P(1)  | 0,234                   |
| C(21) | 0,311                   | C(22) | 0,041                   |

2. fősík: O(5)-O(6)-C(28)-C(26)

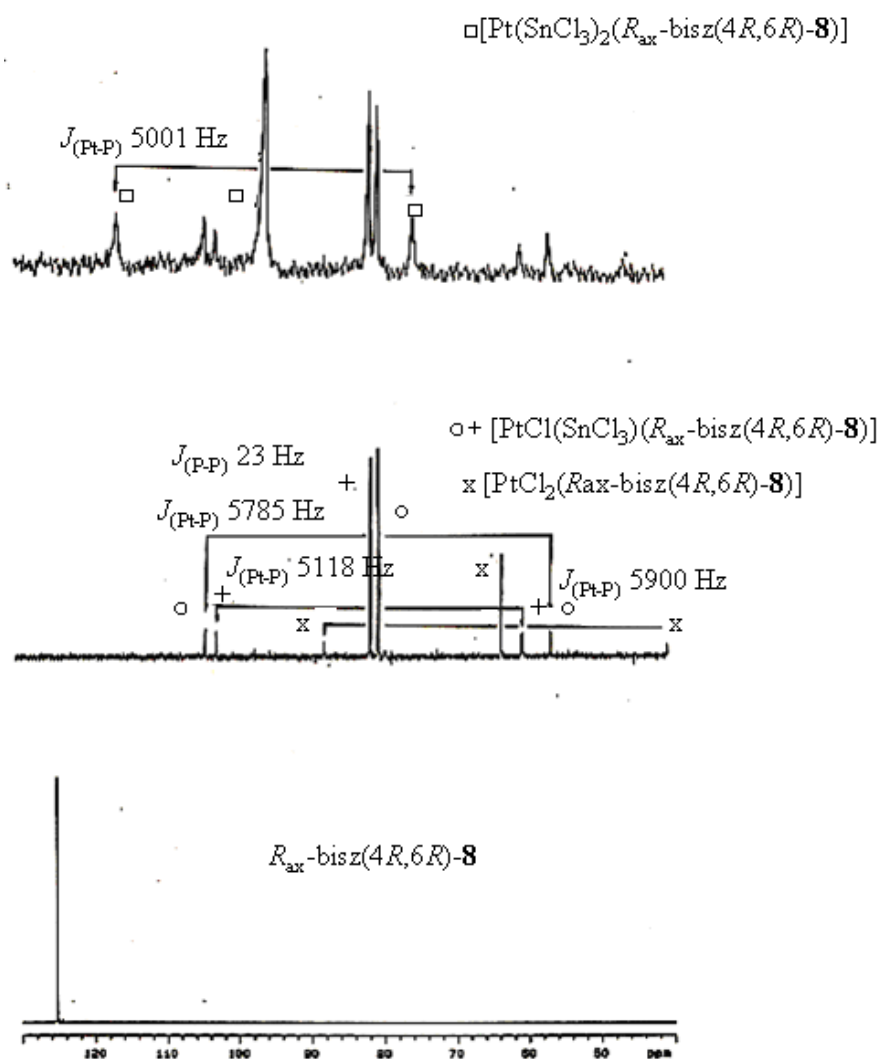
| Atom  | Távolság a fősíktól (Å) | Atom  | Távolság a fősíktól (Å) |
|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| O(5)  | -0,004                  | C(26) | 0,004                   |
| O(6)  | 0,004                   | P(2)  | 0,566                   |
| C(28) | -0,004                  | C(27) | -0,669                  |

### 5.2.2. A platina-komplexek spektroszkópiai vizsgálata<sup>77</sup>

A szabad ligandum  $C_2$ -szimmetriájú, a két foszforatom egymással ekvivalens, a  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrumban szingulettet kapunk (5. táblázat). A ligandumokat szobahőmérsékleten  $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ -dal reagáltatva egy síknégyzetes komplex képződött, melyben a két foszfor atom *cisz*-helyzetű. A  $[\text{PtCl}(R_{ax}\text{-bisz}(4R,6R)\text{-8})]$ :  $\delta$  62,8 ppm,  $J_{\text{Pt-P}}=5900$  Hz) komplex  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumában a két foszforatom egyenértékűségének köszönhetően 1:4:1 intenzitású jelekből álló karakterisztikus jelrendszert kapunk (39. ábra) (a platina 33,8%-ban tartalmazza az NMR-aktív 195 tömegszámú izotópot, így platina-szatelitek láthatók). A foszforatomok kémiai eltolódása a koordináció után ( $\Delta\delta = -62,4$  ppm) a szabad ligandumhoz képest (125,2 ppm); koordinációs shift upfield irányú. Ez a tendencia az összes foszfít ligandum esetén megfigyelhető. A koordinációs shift ( $\Delta\delta$ ) pozitív értéke a  $\sigma$ -donor, míg a negatív értéke a  $\pi$ -akceptor tulajdonságra utal.<sup>78</sup>

A Pt-P csatolás lényegesen nagyobb mint a ditercier foszfánok ( $J_{\text{Pt-P}}=2\text{-}3000$  Hz) esetén. Ez azzal magyarázható, hogy a ligandum koordinációja megnöveli a Pt-P  $\pi$ -vizontkoordinációt (a foszfítok *transz* - befolyása kisebb, mint a hasonló szerkezetű foszfánok esetén). A kisebb *transz* - befolyás miatt a Pt-P kötéstávolság is kisebb,

mely a csatolási állandó növekedését okozza.<sup>79,80</sup>



39. ábra Az R<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*)-**8** ligandum komplexlépző tulajdonságainak spektroszkópai vizsgálata

Bao és munkatársai lineáris összefüggést tapasztaltak a P-Pt kötéstávolság és a csatolási állandó nagysága között.<sup>81</sup> Tehát a Pt-P kötéstávolság megbecsülhető a <sup>31</sup>P NMR spektroszkópai vizsgálatban kapott P-Pt csatolási állandó nagyságából.

A katalitikus aktivitás biztosításához nélkülözhetetlen az SnCl<sub>2</sub> jelenléte a koordinációs szférában. A katalitikus ciklusban a triklorosztannát ligandum (-SnCl<sub>3</sub>) disszociációja révén kialakuló szabad koordinációs hely teszi lehetővé a CO és az olefin koordinációját a központi fématomhoz. Az ón(II)-klorid karbén-típusú inzerciójának vizsgálatához a *cisz*-PtCl<sub>2</sub>(biszfoszfit) komplexhez egy mól vízmentes ón(II)-kloridot adunk, a Pt-Cl kötésbe ékelődő SnCl<sub>2</sub> létrehozza a katalitikus ciklusban

szükséges trikloro-sztannát komplexet.

A  $[\text{PtCl}_2(2R,4R)\text{-bisz}(4R,6R)\text{-4}]$  komplexhez vízmentes  $\text{SnCl}_2$ -ot adva  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(2R,4R)\text{-bisz}(4R,6R)\text{-4}]$  komplex képződik. A komplexben a két foszforatom már nem ekvivalens, ezért két dublettet kapunk (17. táblázat).

Különbég tehető az  $\text{SnCl}_3$ -hoz képest *cisz*-, ill. *transz*-helyzetű foszforatomok között. A  $^1J_{\text{Pt-P}}$  csatolási állandó értéke a foszforatommal *transz*-helyzetben lévő ligandum minőségére jellemző (Cl vagy  $\text{SnCl}_3$ ). Az  $\text{SnCl}_3$  ligandum esetében az ón üres 5d atompályái, valamint az ón és a klóratom nagy elektronegativitásbeli különbsége miatt jobb  $\pi$ -akceptor tulajdonsággal, így nagyobb *transz*-hatással rendelkezik, mint a klór ligandum. A ligandum *transz*-hatása révén befolyásolja a Pt-P kötés erősségét, ennek következtében a csatolási állandót. A *transz* - helyzetben lévő foszforatom jele az alacsonyabb térerősség irányába tolódik el. A P–Pt csatolási állandó *cisz*-helyzet esetén nagyobb, mint *transz* esetben. A kisebb csatolási állandókhöz feltehetően nagyobb Pt-P kötéstávolság tartozik

Az azonos kémiai környezetű foszforatomokat tartalmazó komplexekben az  $\text{SnCl}_3$  ligandumhoz képest *transz*-helyzetben lévő foszforatom esetében a Pt-P kötés jobban megnyúlik, a kötés gyengébb (a  $^1J_{\text{Pt-P}}$  csatolási állandó értéke kisebb), mint a klór ligandumhoz képest *transz*-helyzetű foszforatomé.

A  $[\text{Pt}(R_{\text{ax}}\text{-}(4R,6R)\text{-8})\text{Cl}_2]$  komplexhez képest a P-Pt csatolási állandó csökkent a  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(R_{\text{ax}}\text{-}(4R,6R)\text{-8})]$  komplexben. A foszfit *transz*-befolyásoló hatását csökkenti az  $\text{SnCl}_3$  *transz*-effektusa, mely a P-Pt kötés nyúlásához ezáltal a csatolási állandó csökkenéséhez vezet.

Az Sn-P csatolási állandó értéke alacsony hőmérsékleten ( $-40^\circ\text{C}$ ) meghatározható, mely az  $\text{SnCl}_3$  hatását mutatja a hozzá képest *cisz*-, illetve *transz*-helyzetű foszforatomra. A *transz*-helyzetű foszforatomra nagyobb hatást gyakorol mint a *cisz* - helyzetűre. A *transz*-helyzetű foszforatommal jóval nagyobb (3400 Hz) csatolást kapunk, míg a *cisz*-helyzetűvel 235 Hz-et.  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(R_{\text{ax}}\text{-}(4R,6R)\text{-8})]$ :  $\delta$  81,0 ppm (transz  $\text{SnCl}_3$ ),  $J_{\text{Pt-P}}=5118$  Hz,  $J_{117,119\text{Sn-P}}=3400$  Hz ( $-40^\circ\text{C}$ ), 79,8 ppm (*cisz*  $\text{SnCl}_3$ ),  $J_{\text{Pt-P}}=5785$  Hz,  $J_{117,119\text{Sn-P}}=235$  Hz ( $-40^\circ\text{C}$ ),  $J_{\text{P-P}}=23$  Hz).

17. táblázat A ligandumok és komplexeik kémiai eltolódás értékei ( $\delta$ )  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumban ( $\text{CDCl}_3$ , (121 MHz))

| Ligandum  | ( $\delta$ );<br>(ppm) | [PtCl <sub>2</sub> L] ( $\delta$ , ppm);<br>[ $J_{\text{Pt-P}}$ , Hz] | $\Delta\delta$<br>(ppm) | [PtCl(SnCl <sub>3</sub> )L] ( $\delta$ ); [ $J_{\text{Pt-P}}$ , Hz]<br>{SnCl <sub>3</sub> -hoz képest <i>cisz/transz</i><br>helyzetű foszfor} | $\Delta\delta$<br>(ppm) |
|---|------------------------|---|-------------------------|---|-------------------------|
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> | 132,3                  | 63,6; [5817,7 Hz]   | -68,7                   | 73,7 [5710 Hz] { <i>cisz</i> }  | -58,2                   |
|   |                        |   |                         | 85,8 [5126 Hz] { <i>transz</i> }  | -46,1                   |
| $J_{\text{P-P}}=23$ Hz  |                        |   |                         |   |                         |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> | 131,9                  | 62,3; [5790,6 Hz]   | -69,6                   | 67,5 [5646 Hz] { <i>cisz</i> }  | -64,8                   |
|   |                        |   |                         | 74,4 [4896 Hz] { <i>transz</i> }  | -58,0                   |
| $S_{\text{ax}}$ -bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>8</b>          | 125,2                  | 62,8; [5900,0 Hz]   | -62,4                   | 79,8 [5785,2 Hz] { <i>cisz</i> }  | -45,4                   |
|   |                        |   |                         | 81,0 [5118,2 Hz] { <i>transz</i> }  | -44,2                   |
| $J_{\text{P-P}}=23$ Hz  |                        |   |                         |   |                         |
| $S_{\text{ax}}$ -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b>          | 124,5                  | 60,5; [6021,6 Hz]   | -64,0                   |   |                         |

A Pt-P csatolási állandó lényegesen nagyobb ( $J_{\text{Pt-P}}=2-3000$  Hz), mint ditercier foszfánok esetén, ez valószínűleg a foszfitok kisebb elektronsűrűségével magyarázható. Spin-szimulációval kimutatható volt egy a [Pt(SnCl<sub>3</sub>)Cl((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4**)] komplexben a két foszforatom között létrejövő "hat kötésen át ható csatolás." Ebben az esetben valószínűleg a nemkötő elektronpályák, illetve a foszfor magános elektronpárjának átfedése okozza ezt a 23 Hz-es csatolást.

A csatolás kialakulásának térszerkezeti okai is vannak, a két foszforatom ezen pozíciója ideális a pályaátfedések kialakulása szempontjából. A kedvező térállás szükségességét bizonyítja az a tény is, hogy a "téren-keresztüli" csatolás csak azokban a molekulákban mutatható ki, ahol a foszforatomokat összekötő lánc térszerkezete elősegítette a foszforatomok térközeli helyzetét. Bizonyítékul szolgál a foszfor magános elektronpárjának és a megfelelő térszerkezetnek a kölcsönhatásban játszott szerepére, hogy a [(2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4**] ligandum BH<sub>3</sub> adduktjánál nem tapasztalható ez a hatás. Mindezek ellenére nem zárható ki az sem, hogy az oxigénatomok magános elektronpárjai is részt vesznek a csatolás kialakításában.

A [(Pt(SnCl<sub>3</sub>)Cl( $R_{\text{ax}}$ -(4*R*,6*R*)-**8**)] komplexhez még egy ekvivalens SnCl<sub>2</sub> -ot adva egy

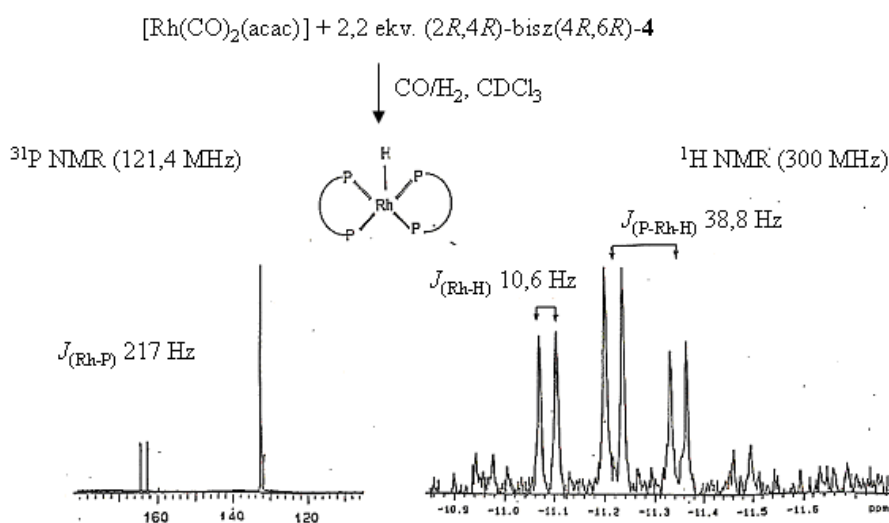
síknégyszetes szerkezetű  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{R}_{\text{ax}}-(4R,6R)-\mathbf{8})]$  komplex képződött (39. ábra), melyben a két foszforatom ismét ekvivalens, így az NMR-spektrumban szingulettet kapunk  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{R}_{\text{ax}}-(4R,6R)-\mathbf{8})]$ :  $\delta$  95,2 ppm,  $J_{\text{Pt-P}}=5002$  Hz) (18. táblázat). A komplexben a P-Pt csatolási állandó mind a  $[(\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{R}_{\text{ax}}-(4R,6R)-\mathbf{8}))]$ , mind a  $[\text{Pt}(\text{R}_{\text{ax}}-(4R,6R)-\mathbf{8})\text{Cl}_2]$  komplexhez képest kisebbnek adódott. A csatolási állandó csökkenése annak köszönhető, hogy a foszfit *transz* - befolyásának hatását csökkenti az  $\text{SnCl}_3$  *transz* - effektusa, mely a P-Pt kötéstávolság növekedését ez által a csatolás csökkenését okozza.

18. táblázat A ligandumok (L) és a  $\text{PtL}(\text{SnCl}_3)_2$  komplexek kémiai eltolódás értékei ( $\delta$ )  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumban ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz)

| Ligandum                       | $\text{L}^*$ ( $\delta$ ); (ppm) | $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)_2\text{L}]$ ( $\delta$ )<br>[ $J_{\text{Pt-P}}$ , Hz] | $\Delta\delta$ (ppm) |
|--------------------------------|----------------------------------|--|----------------------|
| (2R,4R)-bisz(4R,6R)-4          | 132,3                            | 86,9 [4000]  | - 45,4               |
| $S_{\text{ax}}$ -bisz(4S,6S)-8 | 125,2                            | 95,2 [5002]  | - 30,0               |

### 5.2.3. A ródium-komplexek spektroszkópiai vizsgálata

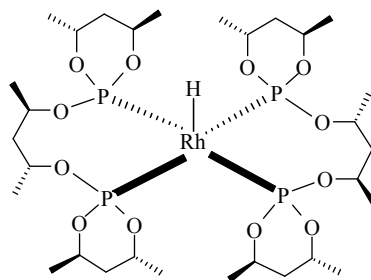
Ródium-dikarbonil-acetil-acetonát komplex felhasználásával vizsgáltuk a szénmonoxid – hidrogén gázelegyen kialakuló katalizátor komplexeket. (40. ábra).



40. ábra A  $\text{Rh}[(2R,4R)\text{-bisz}(4R,6R)\text{-4}]_2\text{H}$  komplex spektroszkópiai vizsgálata. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálat alapján a  $\text{CO}/\text{H}_2$  atmoszférában hidrido-

ródiium komplex alakul ki. A komplex kialakulására az IR spektrumban a jellegzetes  $\nu_{(\text{Rh-H})}$  2246  $\text{cm}^{-1}$  rezgés megjelenése utalt. A  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumon egy nagy csatolási állandójú dublett ( $\delta$  163,4 ppm,  $J_{\text{Rh-P}}=217,2$  Hz, koordinációs sift ( $\Delta\delta=31,1$  ppm) mellett a szabad ligandumra jellemző kémiai eltolódásértéknél egy szingulett jelent meg.

A  $^1\text{H}$ -NMR spektrumon a hidridekre jellemző tartományban kvintettek dublettjét ( $\delta$  -11,22 ppm,  $J_{\text{Rh-H}}=10,6$  Hz,  $J_{\text{P-H}}=38,8$  Hz) kaptuk, ami arra utal, hogy a komplexünkben a négy foszforatom ekvivalens és egy síkban helyezkedik el, a hidrogén pedig a foszforatomokhoz képest apikális helyzetű, egy tetragonális piramis szerkezetű komplexet kaptunk (41. ábra).

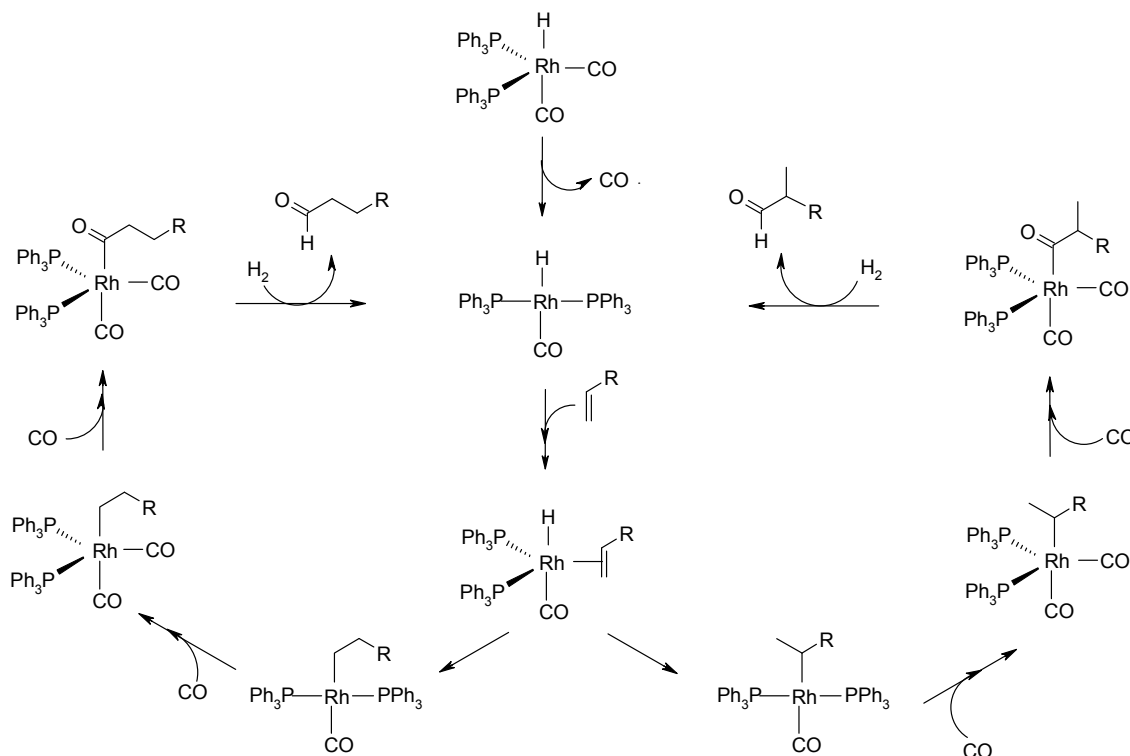


41. ábra A  $\text{Rh}[(2R,4R)\text{-bis}(4R,6R)\text{-4}]_2\text{H}$  komplex feltételezett szerkezete

A katalitikusan aktív species  $(\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P}_2))^{82}$  vagy a hidrido-komplexből  $(\text{HRh}(\text{P}_2)_2)$  alakul ki, vagy nem detektálható koncentrációban közvetlenül a ródiium-dikarbonil-acetil-acetonát komplexből képződik.

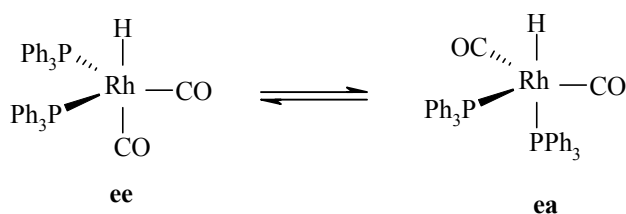


## 5.2.4. Aszimmetrikus hidroformilezés ródium-komplexekkel



42. ábra Wilkinson disszociatív mechanizmusa a Rh-katalizált hidroformilezésre

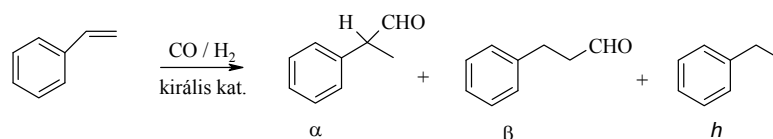
A Wilkinson és munkatársai által javasolt mechanizmus szerint a katalizátor elővegyületéből  $[(\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3)]$ ,  $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)(\text{CO})]$   $\text{CO}/\text{H}_2$  atmoszférában a katalitikusan aktív  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  komplex képződik (45. ábra). A későbbiekben bizonyítást nyert, hogy ez a trigonális-bipiramis elrendeződésű komplex két egymással gyors egyensúlyban lévő diekvatoriális (**ee**) és  $90^\circ$ -os koordinációs szögű (bite angle)<sup>83</sup> ekvatoriális-axiális (**ea**) geometriájú izomerek elegye (43. ábra). Ideális esetben a ligandumok által bezárt szög az **ee** komplexben  $120^\circ$ . A két forma aránya szobahőmérsékleten 85:15.<sup>84</sup>

43. ábra A diekvatoriális (ee) és ekvatoriális-axiális (ea) geometriájú  $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  izomerek

A szubsztrátum koordinációját követően a Rh-H kötésbe ékelődő C,C - kettős kötés Rh-alkil komplexet eredményez. A Rh-alkil kötésbe inzerálódó CO a Rh-acil komplex képződéséhez vezet, melynek hidrogenolízise után az elágazó és egyenes láncú aldehideket, valamint a katalitikusan aktív HRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO) komplexet eredményezi. Wilkinson a sebességmeghatározó lépésnek a hidrogén oxidatív addícióját tartotta. A későbbi kutatások szerint valószínűbbnek tartják, hogy az olefin koordinációja, vagy inzerációja a Rh-H kötésbe tekinthető inkább a sebességmeghatározó lépésnek.

### 5.2.5. Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése ródium-komplexekkel

A biszfoszfitok Rh-komplexeit *in situ* állítottuk elő, katalizátor prekuzorként [Rh(acac)CO<sub>2</sub>]-t alkalmaztunk, a katalitikus tulajdonságokat a sztírol (mint modell vegyület) aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában vizsgáltuk (19. táblázat).



44. ábra Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése

19. táblázat Sztírol enantioszelektív hidroformilezése [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>(L\*)] katalitikus rendszerrel

| Ligandum (L*)  | T(°C) | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>e</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|--|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> <sup>a</sup> | 24    | 10                     | 73      | 3                | 0                  | 87/13                | 17 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> <sup>a</sup> | 60    | 69                     | 5       | 276              | 0                  | 83/17                | 15 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> <sup>a</sup> | 60    | 65                     | 24      | 54               | 0                  | 83/17                | 1 ( <i>R</i> )        |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>5</b> <sup>a</sup> | 60    | 14                     | 19      | 15               | 0                  | 83/17                | 5 ( <i>R</i> )        |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>5</b> <sup>a</sup> | 60    | 8                      | 42      | 4                | 0                  | 85/15                | 2 ( <i>S</i> )        |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> <sup>a</sup>   | 60    | 92                     | 19      | 97               | 0                  | 88/12                | 16 ( <i>R</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> <sup>a</sup>   | 20    | 45                     | 8       | 113              | 0                  | 87/13                | 24 ( <i>S</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> <sup>a</sup>   | 60    | 71                     | 4       | 355              | 0                  | 81/19                | 20 ( <i>S</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>9</b> <sup>a</sup>   | 60    | 60                     | 9       | 133              | 0                  | 87/13                | 18 ( <i>R</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>9</b> <sup>a</sup>   | 60    | 51                     | 8       | 128              | 0                  | 90/10                | 16 ( <i>S</i> )       |

<sup>a</sup>Reakciókörmények: CO/H<sub>2</sub> (1:1) induló nyomás: 100 bar, szubsztrátum/katalizátor/foszfin ligandum mólarány: 2000/1/4. <sup>b</sup>A konverzió és a reakcióelegy összetételének meghatározása GC (SPB-1) analízissel, dekan belső standard alkalmazásával (ld. 6.5. fejezet). <sup>c</sup>Az optikai tisztaság és konfiguráció meghatározása a desztillátum optikai forgatóképessége alapján. <sup>d</sup>Az optikai tisztaság meghatározása a desztillátumból képzett sav GC analízisével (β-DEX, 30 m, id. 0,25 mm) <sup>e</sup>TOF: mol mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (ld. 6.5.

fejezet).

A ródium-alapú katalizátorrendszer esetén hidrogénezési mellékreakciót nem tapasztaltunk (19. táblázat). A katalizátorrendszer nagy előnye a jó sztereoselektivitás, az alkalmazott ligandumok esetében az elágazó aldehidek keletkezése a kedvezményezett. Az enantioszelektivitás hőmérsékletfüggése csekély, (az optikai tisztaság 15%-ról 17%-ra nőtt), miközben a katalitikus aktivitás drámaian csökkent.

Érdekesség, hogy a katalitikus reakcióban főlegesen képződő 2-fenilpropanal konfigurációja azonos a katalizátor módosító ligandum „híd” szerkezeti elemének centrális, vagy axiális konfigurációjával (A (1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*)-**5** ligandum térszerkezetében a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4** ligandumhoz hasonló (az eltérő konfiguráció a szubsztituensek különböző rangúságának a következménye)).

Hasonló szerkezetű ligandumok diasztereomer párjaival a feleslegben keletkező 2-fenilpropanal optikai tisztasága is különböző, tehát a híd és a terminális csoport kiralitás elemei hatással vannak egymásra a keletkező 2-fenilpropanal konfigurációjának kialakításában. A hídban és a terminális csoportokon lévő sztereogén elemek jótékony, együttműködő hatását tapasztaltuk a termék enantioszelektivitására. A keletkező aldehyd konfigurációja megegyezik a „híd” kiralitásával.

#### 5.2.6. Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése platina-komplexekkel

A biszfoszfítok Pt-komplexeit *in situ* állítottuk elő, katalizátor prekurzorként [Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-t alkalmaztunk, a katalitikus tulajdonságokat a sztírol (mint modell vegyület) aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában vizsgáltuk (20. táblázat).

A katalitikus reakció célterméke a 2-fenilpropanal ( $\alpha$ ) (44. ábra), de a reakció körülményeitől függően különböző mértékben keletkezik 1-fenilpropanal ( $\beta$ ) és etilbenzol (*h*) is.

20. táblázat Sztírol enantioszelektív hidroformilezése Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl(L\*)(SnCl<sub>3</sub>) katalitikus rendszerrel

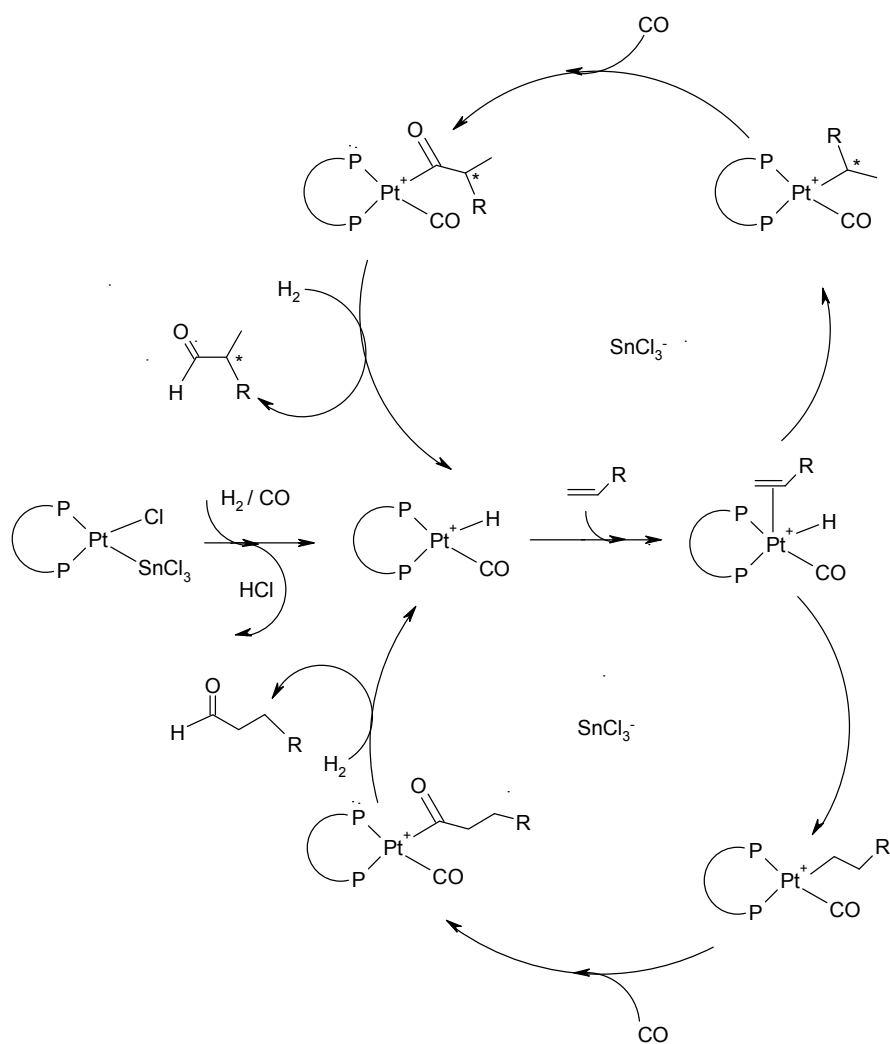
| Ligandum (L*)  | T(°C) | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>e</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|--|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> <sup>a</sup> | 60    | 72                     | 24      | 60               | 16                 | 71/29                | 40 (S)                |
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> <sup>a</sup> | 100   | 56                     | 18      | 62               | 25                 | 71/29                | 12 (S)                |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>4</b> <sup>a</sup> | 60    | 100                    | 22      | 91               | 15                 | 71/29                | 26 (R)                |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>5</b> <sup>a</sup> | 25    | 62                     | 11      | 113              | 34                 | 76/24                | 35 (S)                |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>5</b> <sup>a</sup> | 60    | 49                     | 19      | 52               | 42                 | 76/24                | 18 (S)                |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz(4 <i>S</i> ,6 <i>S</i> )- <b>5</b> <sup>a</sup> | 60    | 80                     | 26      | 62               | 40                 | 70/30                | 12 (S)                |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> <sup>a</sup>   | 60    | 100                    | 12      | 167              | 42                 | 70/30                | 23 (R)                |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> <sup>a</sup>   | 60    | 37                     | 5       | 148              | 40                 | 72/38                | 23 (R)                |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>8</b> <sup>a</sup>   | 60    | 65                     | 5       | 260              | 29                 | 84/16                | 39 (S)                |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>9</b> <sup>a</sup>   | 60    | 22                     | 10      | 44               | 50                 | 62/38                | 14 (R)                |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>9</b> <sup>a</sup>   | 60    | 60                     | 10      | 120              | 28                 | 66/34                | 21 (R)                |

<sup>a</sup>Reakciókörmények: CO/H<sub>2</sub> (1:1) induló nyomás: 100 bar, szubsztrátum/katalizátor/foszfín ligandum mólarány: 2000/1/4. <sup>b</sup>A konverzió és a reakcióelegy összetételének meghatározása GC (SPB-1) analízissel, dekan belső standard alkalmazásával (ld. 6.5. fejezet). <sup>c</sup>Az optikai tisztaság és konfiguráció meghatározása a desztillátum optikai forgatóképessége alapján. <sup>d</sup>Az optikai tisztaság meghatározása a desztillátumból képzett sav GC analízisével (β-DEX, 30 m, id. 0,25 mm) <sup>e</sup>TOF: mol mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (ld. 6.5. fejezet).

A platina-alapú katalizátorrendszer esetén az enantioszelektivitás erős hőmérséklet függése tapasztalható. Érdekes módon a regioszelektivitásban hőmérsékletfüggést nem észleltünk. A kemoselektivitás viszont 84%-ról 75%-ra csökken, az enantioszelektivitás drasztikusan 40% (*S*)-ről 12% (*S*)-re csökken a hőmérséklet növelésével a (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4** ligandum esetén.

Az enantioszelektivitás erős hőmérsékletfüggését több okra is visszavezethetjük. A katalitikus ciklus elemi lépéseiben az alkalmazott biszfoszfitok (**4**, **5**) nyolc- vagy kilenc-tagú (**8**, **9**) kelátgyűrűt képeznek. A hőmérséklet növelésével az energetikailag kedvezőtlenebb konformerek is meghatározóvá válnak, mely okozhatja az enantioszelektivitás csökkenését. Kinetikai okok is szerepet játszhatnak az enantioszelektivitás hőmérséklet függésében. A hőmérséklet változása eltérő mértékben befolyásolhatja a disztereomer Pt-olefin-komplexek képződésének aktiválási energiáját, mely hatással lehet az olefin sztereospecifikus koordinációjára.<sup>85</sup>

További magyarázat lehet az enantioszelektivitást meghatározó elemi lépés változása a katalitikus ciklusban. Elméletileg bármelyik lépés (az olefin koordinációja, a Pt-alkil és Pt-acilkomplexek kialakulása, majd a Pt-acil komplex hidrogenolízise) meghatározhatja az enantioszelektivitást, abban az esetben, ha az előtte lévő elemi lépések mindegyike reverzibilis. A hőmérséklet változása befolyásolhatja az egyes elemi lépések reverzibilitását, mely az enantioszelektivitást meghatározó lépés változását vonhatja maga után (45. ábra).<sup>86</sup>



45. ábra Feltételezett mechanizmus olefinek Pt-katalizált hidroformilezésére

A platina-katalizált aszimmetrikus hidroformilezési reakció mechanizmusa (45. ábra) még nem teljesen tisztázott.<sup>87</sup> A mechanizmus vizsgálatában nehézséget jelent a hidrogénezési mellékreakció, mely kisebb-nagyobb mértékben minden módosító

ligandum alkalmazásánál fellép. Az ón(II)-klorid kokatalizátornak összetett szerepe van a katalitikus ciklusban. Szerepelhet Lewis-savként, ligandumként<sup>88</sup> és ellenionként is.<sup>89</sup> Az olefin inzercióját tanulmányozó vizsgálatok szerint az  $\text{SnCl}_3$  ligandum stabilizálja a pentakoordinált intermediert, illetve gyengíti a *transz*-helyzetű Pt-H kötést.<sup>90</sup>

Az eddig vizsgált  $[\text{Pt}(\text{difoszfán})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  rendszerekben<sup>91,92</sup> kis CO koncentráció esetén a termodinamikailag stabilabb alkil-komplex gyorsabban alakul át az olefin-komplexen keresztül az „anti-Markovnyikov alkil-komplex-szé”, mint a CO inzerciója. Nagy CO nyomáson a CO beékelődése az elsődlegesen képződő i-alkil-komplexbe (Markovnyikov termék) gyors, így a reakció főként az elágazó aldehid képződés irányába játszódik le. A konverzióra viszont a CO koncentrációjának nincs jelentős hatása, a sebesség meghatározó lépés az acil-komplex hidrogenolízise.

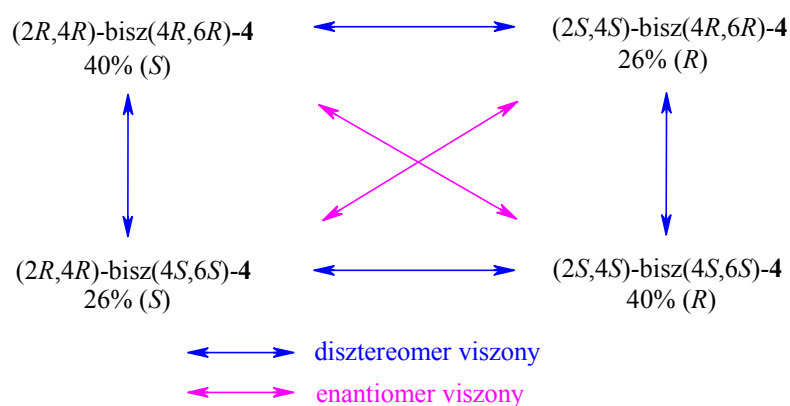
Vogt és munkatársai  $[\text{Pt}(\text{biszfoszfán})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  katalizátorrendszerek vizsgálata során,  $[\text{Pt}(\text{Sixanthphos})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$ <sup>93</sup> katalizátor komplex alkalmazása esetén az össznyomás csökkenésével a katalitikus aktivitás mértéke nem változott, míg az egyenes láncú aldehid mennyisége, valamint a hidrogénezés mértéke jelentősen emelkedett. Ettől elrően  $[\text{Pt}(\text{BINAP})(\text{SnCl}_3)\text{CH}_3]$  katalitikus rendszerben a CO parciális nyomásának növelése a hidrogénezés mértékének csökkenését, valamint az elágazó aldehid mennyiségének és az optikai tisztaság mértékének a növekedését vonta maga után.

Az általunk vizsgált  $[\text{Pt}(\text{biszfoszfít})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  katalitikus rendszerben azt tapasztaltuk, hogy a CO parciális nyomásának növelése a reakció sebesség és a kemoszelektivitás jelentős csökkenését vonta maga után, ugyanakkor viszont a normál aldehid mennyiségének növekedését tapasztaltuk, miközben az optikai tisztaság nem változott jelentős mértékben. Valószínűleg ebben a katalitikus rendszerben a foszfítok eltérő elektronikus sajátsága miatt a katalitikus ciklusban képződő átmeneti komplexek stabilitása eltérő a  $[\text{Pt}(\text{difoszfán})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  rendszerek esetén képződő komplexekhez képest. A katalitikus eredmények arra utalnak, hogy  $[\text{Pt}(\text{biszfoszfít})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$  rendszer esetén nem a hidrogenolízis a sebességmeghatározó lépés, hanem a CO inzerciója.

Az egyenes láncú aldehid mennyiségének növekedése arra utal, hogy a kinetikailag

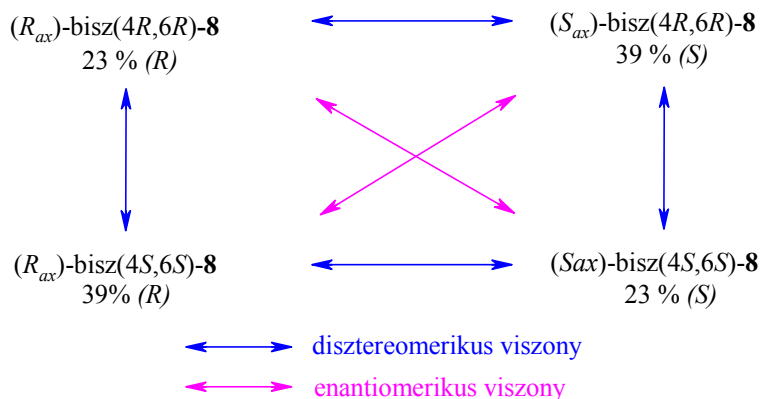
preferált komplex képződése a kedvezményezett és a „Markovnyikov komplexból” gyorsan képződik az „anti-Markovnyikov komplex”. Az enantioszelektivitás kismértékű változása arra utal, hogy a képződő acil-komplex diasztereomerjei között nincs jelentős aktiválási energia különbség, így valószínűleg a módosító ligandum szterikus tulajdonsága határozza meg az optikai tisztaság mértékét.

Ugyanazon ligandum két diasztereomerje által kapott optikai tisztaság értékét ábrázolva (46. ábra), szembevetővé válik, hogy a „hídban” lévő kiralitás elem döntően befolyásolja a termékként keletkező 2-fenil-propanalban a főlegben lévő enantiomer mennyiségét. A két diasztereomer által okozott optikai tisztaság különböző mértékű, tehát a híd és a terminális csoport kiralitása hatással van az optikai tisztaság mértékére.



46. ábra Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése  $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}-(\text{L-4})\text{-SnCl}_3$  katalizátor rendszerrel. A módosító ligandum hatása a keletkező 2-fenil-propanal optikai tisztaságára

A hídban és a terminális csoporton lévő szénatomok azonos konfigurációja esetén az anantioszelektivitás mértéke nagyobb, tehát a módosító ligandum különböző építőelemeinek azonos konfigurációja az enantioszelektivitás kialakításában együttműködő hatást mutat. Hasonló hatást tapasztalunk az  $(1S,3S)\text{-bis}(4R,6R)\text{-5}$  ligandum esetén is (46. ábra), mely szerkezetileg a  $(2R,4R)\text{-bis}(4R,6R)\text{-4}$  ligandummal azonos.



47. ábra Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése  $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}-(\text{L}-\mathbf{8})-\text{SnCl}_3$  katalizátor rendszerrel. A módosító ligandum hatása a keletkező 2-fenil-propanal optikai tisztaságára

A termékben a hídban lévő szénatomok centrális kiralitásával ellentétes konfigurációjú 2-fenil-propanal képződik főlegben, míg a „híd” axiális kiralitása esetén a 2-fenil-propanal konfigurációja az axiális kiralitás konfigurációjával azonos. A híd és a terminális csoport centrális kiralitása együttműködő hatású  $R_{ax}$ -bisz(4R,6R)-**8** (47. ábra) és  $R_{ax}$ -bisz(4R,6R)-**9** ligandumok esetén platina - katalizált aszimmetrikus hidroformilezési reakcióban.

A híd elektronsűrűségének csökkenésével csökken az optikai tisztaság, és romlik a kemoszelektivitás, míg a regioszelektivitásra nincs lényeges hatással. Az **5** ligandum alkalmazása esetén a hidrogénezési mellékreakció erőteljesebb, mint a **4** ligandumok esetében, valószínűleg az **5** ligandum erősebb  $\pi$ -akceptor tulajdonsága miatt.

A „híd” elektronsűrűségének növekedése mind platina-, mind ródium-katalitikus rendszerben csökkenti az optikai tisztaságot, a katalitikus aktivitást és a regioszelektivitást. Ugyanakkor kismértékben ugyan, de csökkenti a hidrogénező aktivitást is. Mind szerkezetben (röntgenszerkezet meghatározás), mind katalitikus tulajdonságokban kis eltérést okoz a híd elektronikus tulajdonságának változása, valószínűleg azért, mert a foszforatomoktól távol változott meg az elektronsűrűség. Ugyanakkor az oktahidro-binaftil részben bekövetkező diéderes szög növekedése is hatással lehet a katalitikus eredményekre. A híd elektronsűrűségének növelése kedvezőtlen az optikai tisztaságra. A ligandum  $\pi$ -akceptor tulajdonságának csökkenésekor a kemoszelektivitás csökkenését és a katalitikus aktivitás növekedését



---

tapasztaltuk.

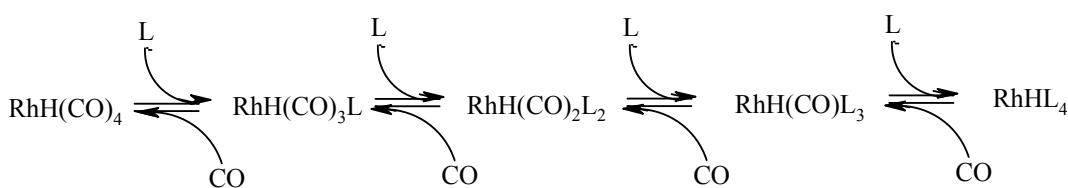
Ródium-alapú rendszerben jóval kisebb enantioszelektivitást tapasztaltunk, mint platina rendszerben. Érdekeség, hogy a regioszelektivitásban nem látunk eltérést a katalízis során alkalmazott fém változtatásával.

---

### 5.3. Trisz- és tetra-foszfítok

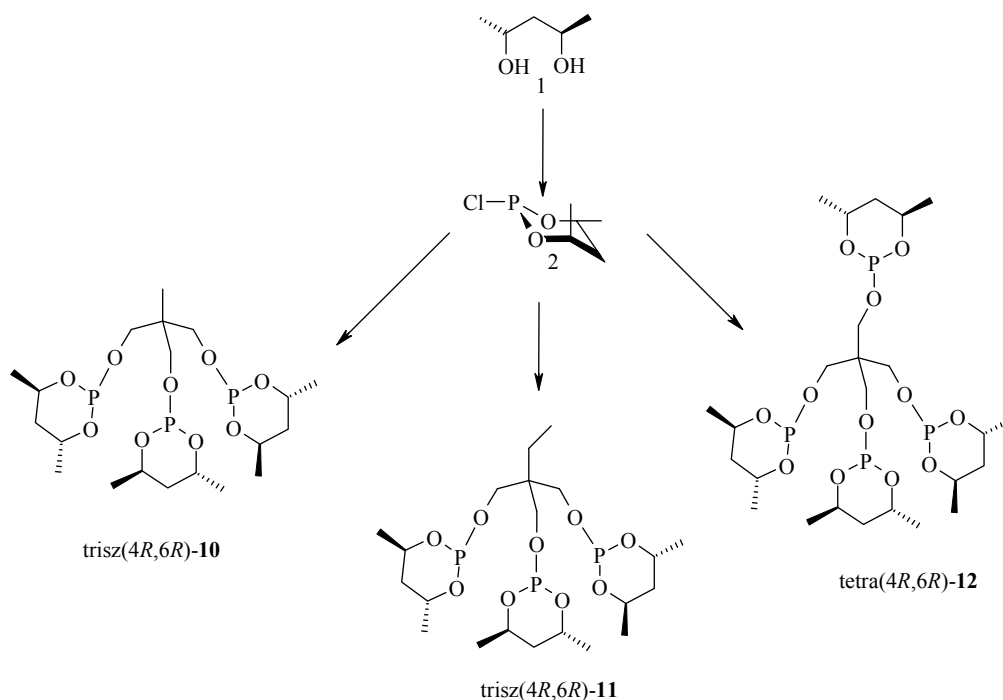
#### 5.3.1. A ligandumok szintézise

Gorland és Pino szerint ródium-tartalmú hidroformilező katalizátorrendszerek esetén a módosító ligandumot jelentős (2-20-szoros) fölöslegben kell alkalmazni a különböző összetételű ródium-karbonilok (48. ábra) képződésének visszaszorítása érdekében (melyek szintén aktív hidroformilező katalizátorok).<sup>94</sup> A ligandum fölöslegben való alkalmazása helyett három és négy foszforatomot tartalmazó ligandumok előállításával kívántuk biztosítani a megfelelő foszfor mennyiséget.



48. ábra Különböző összetételű ródium-karbonilok képződése

A ligandumokat optikailag tiszta pentán-diolból kiindulva állítottuk elő (49. ábra). Az első lépésben képződő dioxa-klór-foszforinánt protonakceptor jelenlétében különböző szerkezetű és értékű alkoholokkal reagáltatva kaptuk a foszfítot.



49. ábra “3- és 4-fogú” foszfítok

Az egyes ligandumokban a foszforatomok egyenértékűek, míg a kémia környezetük (a kémiai eltolódás értékek a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-ben) nagyon hasonló (21. táblázat).

21. táblázat A 3- és 4-fogú foszfitok kémiai eltolódás ( $\sigma$ ) értékei ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$ , 202,25 MHz)

| Ligandum                                  | $\sigma$   |
|---|------------|
| trisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>10</b> | 132,90 ppm |
| trisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>11</b> | 132,93 ppm |
| tetra(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>12</b> | 132,73 ppm |

### 5.3.2. Sztírol homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezése

A trisz- és tetrafoszfitokkal elért katalitikus eredményeket a 22. táblázatban foglaltam össze. Bár az eddigi ditercier foszfitokhoz képest jelentősen jobb régioszelektivitást kaptunk, az enantioszelektivitás és a katalitikus aktivitás nem bizonyult megfelelőnek. Az enantioszelektivitás növeléséhez valószínűleg a ligandumok szimmetriaelemeit kell csökkenteni, vagy olyan nagy térkitöltésű terminális csoportokat kell a molekulába beépíteni, melyek gátolt rotációja és nagy mérete révén csökkenti a szubsztrátum koordinációs lehetőségeit.

22. táblázat Sztírol ródiom-alapú enantioszelektív hidroformilezése 60°C-on

| Ligandum (L*)                             | P/fém | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>c</sup> | h (%) <sup>b</sup> | $\alpha/\beta$ (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|---|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| trisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>10</b> | 3,0   | 56                     | 31      |                  | 0                  | 89/11                           | 8 ( <i>R</i> )        |
| trisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>10</b> | 6,1   | 24                     | 31      |                  | 0                  | 89/11                           | 8 ( <i>R</i> )        |
| trisz(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>11</b> | 3,0   | 70                     | 20      |                  | 0                  | 88/12                           | 1 ( <i>S</i> )        |
| tetra(4 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )- <b>12</b> | 4,1   | 45                     | 15      |                  | 0                  | 93/7                            | 1 ( <i>R</i> )        |

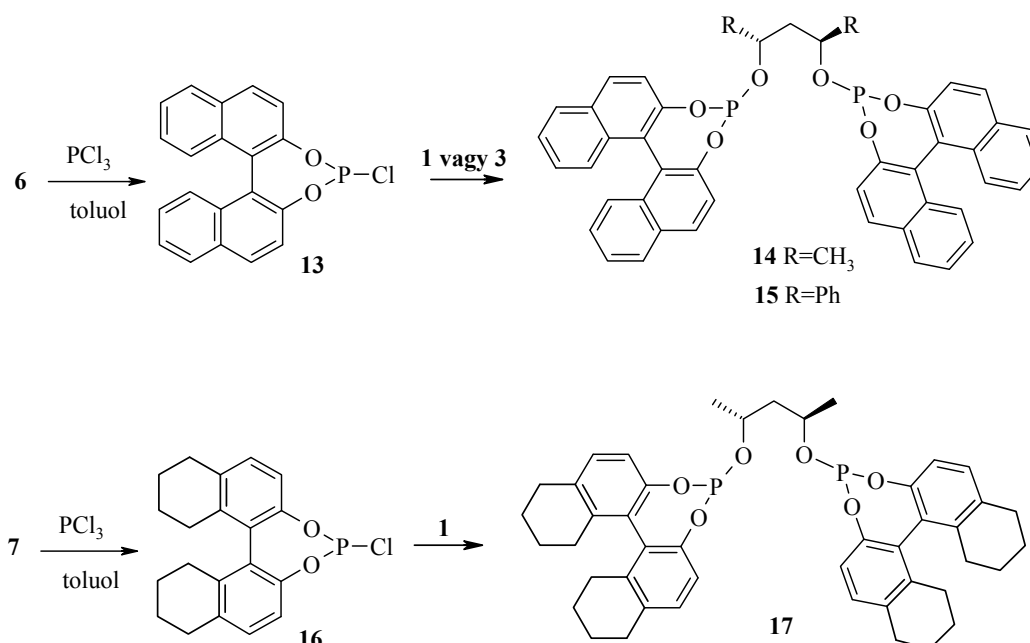
Reakciókörülmények: ld. 19. táblázat; Hőmérséklet 60°C.

## 5.4. Nyolctagú kelátgyűrűt képző, a terminális csoporton binaftil egységet tartalmazó biszfoszfitok

### 5.4.1. A ligandumok előállítása

Az eddig alkalmazott ligandumok a terminális csoportjukon kis térkitöltésű és szék konformációjú foszforinán egységeket tartalmaztak. Feltételeztük, hogy a terminális csoporton nagyobb térkitöltésű, binaftil-egységeket tartalmazó ligandumokkal valószínűleg jobb katalitikus eredményeket érhetők el. A naftil egységek gátolt rotációja miatt egy merev szerkezet alakulhat ki, mely a nagy térkitöltés mellett kedvező hatású lehet az enantioszelektivitásra azáltal, hogy csökkenti a szubsztrátum koordinációs lehetőségeit.

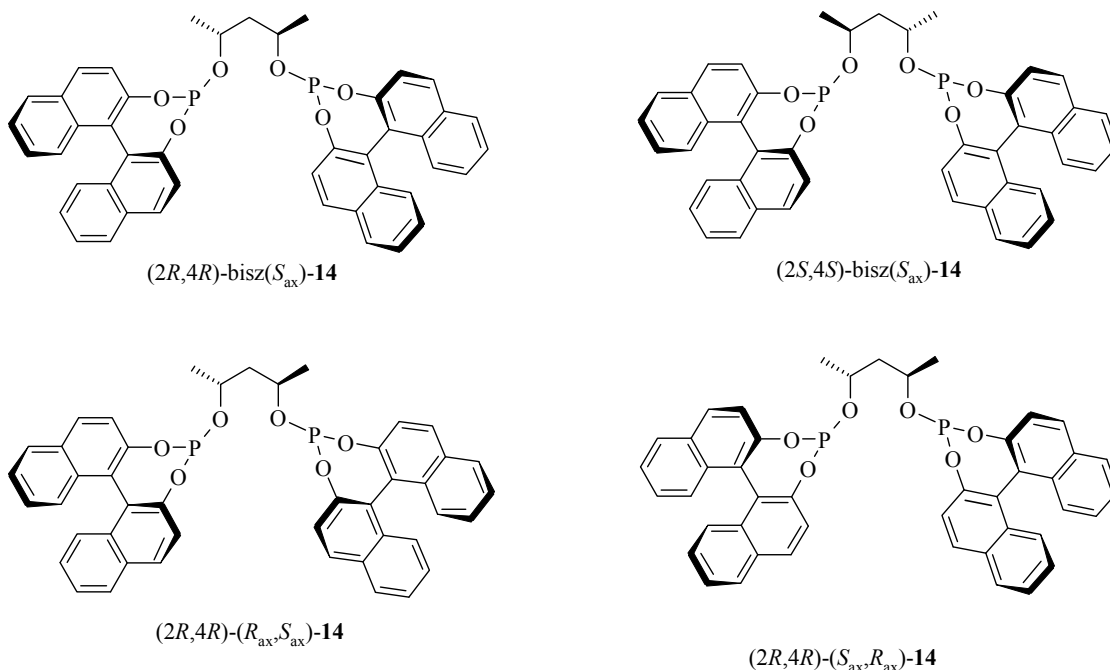
Az 1,1'-bi-2-naftol (**6**) és foszfor-triklorid reakciójában toluolos közegben protonakceptor jelenlétében kapjuk a 6-klór-binafto[d,f][1,3,2]dioxo-foszfepint (**13**), melyet optikailag tiszta pentán-diollal (**1**) reagáltatva kaptuk a ligandumokat (**14**, **15**). Az oktahidro-binaftolból kiindulva analóg módon kapjuk a részlegesen hidrogénezett ligandumot (**17**) (52. ábra).<sup>95</sup>



50. ábra A terminális egységben axiális- és a “hídban” centrális kiralitás elemeket tartalmazó biszfoszfitok előállítása

### 5.4.2. Spektroszkópiai vizsgálatok

A **14** biszfoszfítot racém binaftolból előállítva a termék négy diasztereomer keverékét tartalmazza (51. ábra). A két  $C_2$  szimmetriájú diasztereomer és a tükör szimmetriasíkot tartalmazó mezo-forma diasztereomerek területaránya 1:1. A biszfoszfít szintézise során egyik diasztereomer mennyisége sem nőtt meg a statisztikai eloszláshoz képest.

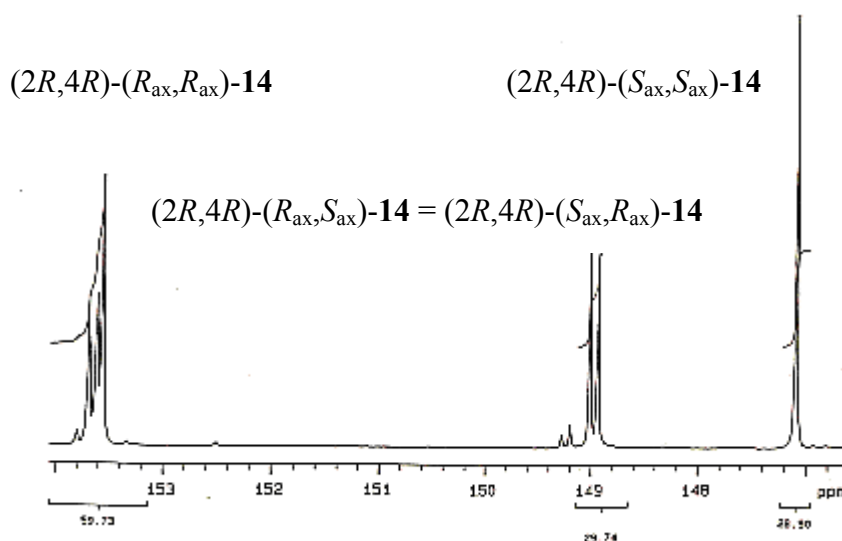


51. ábra A terminális egységben axiális- és a “hídban” centrális kiralitás elemeket tartalmazó biszfoszfít diasztereomerek

A  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumban (52. ábra) a két  $C_2$  szimmetriájú diasztereomer foszforatomjai egy-egy szingulettet adnak két különböző kémiai eltolódás értéknél ((2S,4S)-bis( $S_{ax}$ )-**14**  $\delta$  153,6 ppm, (2R,4R)-bis( $S_{ax}$ )-**14** 147,1 ppm).

A mezo formában a két foszforatom nem ekvivalens, ezért a foszforatomok kémiai eltolódás értéke nem azonos ( $\delta$  149,0 és 153,6 ppm). Meglepő, hogy a két foszforatom hat kötésen át is csatolja egymást. Feltehetően a csatolás téren át megy végbe a foszforatomok magános elektron párjainak közelsége miatt ( $^6J_{\text{P-P}}=9,5$  Hz).

A ligandum diasztereomerjeit egymástól elválasztani nem tudtuk, így azokat diasztereomerikusan tiszta formában optikailag tiszta binaftolból kiindulva állítottuk elő.



52. ábra A terminális egységben axiális- és a “hídban” centrális kiralitás elemeket tartalmazó biszfoszfit diasztereomerek  $^{31}\text{P}$  NMR spektruma

#### 5.4.3. A platina-komplexek spektroszkópai vizsgálata

A  $(2S,4S)$ -bisz( $S_{ax}$ )-**14** és a  $(2R,4R)$ -bisz( $S_{ax}$ )-**14** foszfitok komplexképző tulajdonságait platina- és ródium-komplexekben vizsgáltuk. A  $^{31}\text{P}$  NMR $\{^1\text{H}\}$  spektrumban a  $[\text{PtCl}_2[(2S,4S)\text{-bisz}(S_{ax})\text{-}14]]$  komplex a platina szatelit miatt triplet jellegű (1:4:1 intenzitás eloszlású) jelrendszert ad ( $\delta$  87,5 ppm,  $J_{\text{Pt-P}}=5672$  Hz) (v.ö. 39. ábra). A síknégyzetes komplexben a két foszforatom egymással ekvivalens és *cisz*-helyzetű. A foszforatomok kémiai eltolódása a koordináció után upfield irányú ( $\Delta\delta$  -66,1 ppm) a szabad ligandumhoz képest. A koordinációs shift és a P-Pt csatolás mértéke is hasonló a többi ditercier foszfit koordinálódásánál kapott értékkel (17, 18. táblázat).

A komplexhez egy ekvivalens  $\text{SnCl}_2$ -t adva az  $\text{SnCl}_2$  a Pt-Cl kötésbe inzertálódik, így  $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(2S,4S)\text{-bisz}(S_{ax})\text{-}14]]$  komplex képződik. A komplexben a két foszforatom egymással nem ekvivalens, ezért két különböző kémiai eltolódás értéknél jelenik meg ( $\delta$  98,0 és 89,1 ppm). A  $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{difoszfán})]^{96}$  rendszerekhez képest, sokkal nagyobb P-Pt csatolási állandót kapunk (5580 és 4420 Hz). Különbség tehető az  $\text{SnCl}_3$  ligandumhoz képest *transz*-, illetve *cisz*-helyzetű foszforatomok között. A P-

Pt csatolási állandó a *cisz*-helyzetű foszforatom esetén a nagyobb. A komplexben a két foszforatom közötti csatolás 20 Hz.

23. táblázat A komplexben lévő foszforatomok kémiai eltolódás értékei ( $^1P$  NMR  $CDCl_3$ , 121,4 MHz)

| L*                         | (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b>                                   | (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b>                             |
|----------------------------|---|---|
|                            | $\sigma$ 153,6 ppm  | $\sigma$ 147,1 ppm  |
| [PtCl <sub>2</sub> L]      | $\delta$ 87,5 ppm, $J_{Pt-P}$ =5672 Hz  | 78,4 ppm, $J_{Pt-P}$ =5862 Hz   |
| [Pt(SnCl <sub>3</sub> )Cl] | $\delta$ 98,0, $J_{P-Pt}$ =5580 Hz; 89,1 ppm*;<br>$J_{P-Pt}$ = 4420 Hz, $J_{P-P}$ 20 Hz | 84,5 ppm $J_{P-Pt}$ =5096 Hz, 88,2 ppm*;<br>$J_{P-Pt}$ =4784 Hz, $J_{P-P}$ =23 Hz |

\*Az SnCl<sub>3</sub>-hoz képest *transz*-helyzetben lévő foszforatom.

#### 5.4.4. Katalitikus vizsgálatok

##### 5.4.4.1. Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése platina-komplexekkel

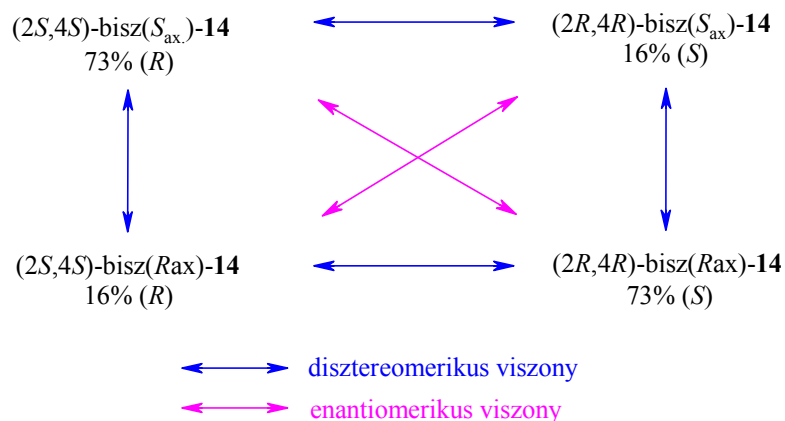
A biszfoszfit ligandumok komplexeit *in situ* állítottuk elő és vizsgáltuk a katalitikus tulajdonságokat sztírol aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában. A katalitikus reakciókat első lépésben CO/H<sub>2</sub> 1:1 térfogatarányú szintézisgáz keverékkel, 100 bar induló nyomáson végeztük, P/Pt=2,1 atomarány mellett. A katalitikus eredményeket a 24. táblázatban foglaltam össze.

24. táblázat Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése [Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl(L\*)SnCl<sub>3</sub>] katalitikus rendszerben

| Ligandum (L*)   | T(°C) | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>c</sup> | h (%) <sup>b</sup> | $\alpha/\beta$ (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|---|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b> | 60    | 65                     | 10      | 130              | 59                 | 62/38                           | 14 ( <i>S</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b> | 17    | 76                     | 67      | 23               | 55                 | 58/42                           | 88 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b> | 60    | 100                    | 2       | 1000             | 55                 | 60/40                           | 73 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b> | 80    | 90                     | 1,5     | 1200             | 58                 | 59/41                           | 64 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>14</b> | 100   | 100                    | 1       | 2000             | 59                 | 59/41                           | 62 ( <i>R</i> )       |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz( $R_{ax}$ )- <b>15</b> | 21    | 53                     | 22      | 48               | 62                 | 66/34                           | 90 ( <i>S</i> )       |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz( $R_{ax}$ )- <b>15</b> | 60    | 72                     | 3       | 480              | 64                 | 63/37                           | 76 ( <i>S</i> )       |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>15</b> | 60    | 35                     | 4       | 175              | 36                 | 60/40                           | 37 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>17</b> | 23    | 36                     | 20      | 36               | 36                 | 82/18                           | 88 ( <i>R</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( $S_{ax}$ )- <b>17</b> | 60    | 48                     | 6       | 160              | 38                 | 75/25                           | 80 ( <i>R</i> )       |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat

Az aszimmetrikus hidroformilezési reakcióban a hídban lévő szénatomok centrális kiralitása határozza meg a termékként keletkező 2-fenil-propanal kiralitását. A két diasztereomer alkalmazása során az optikai tisztaság mértéke eltérő, tehát a terminális csoport axiális kiralitása és a híd centrális kiralitása együttműködő hatást mutat a  $(2S,4S)$ -bisz( $S_{ax}$ )-**14** (53. ábra),  $(2S,4S)$ -bisz( $S_{ax}$ )-**17** és a velük szerkezetében analóg  $(1S,3S)$ -bisz( $R_{ax}$ )-**15** ligandumok esetén is. Ezen ligandumokkal az együttműködő hatás valószínűleg a metil-, illetve fenilcsoport és a terminális csoport naftil egységének térbeli közelségének tulajdonítható. Nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumokkal a híd centrális kiralitásával ellenkező konfigurációjú aldehid keletkezik főlegben (24. táblázat).



53. ábra Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése  $[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ -(**14**)- $\text{SnCl}_3$  katalizátor rendszerrel. A módosító ligandum hatása a keletkező 2-fenil-propanal optikai tisztaságára

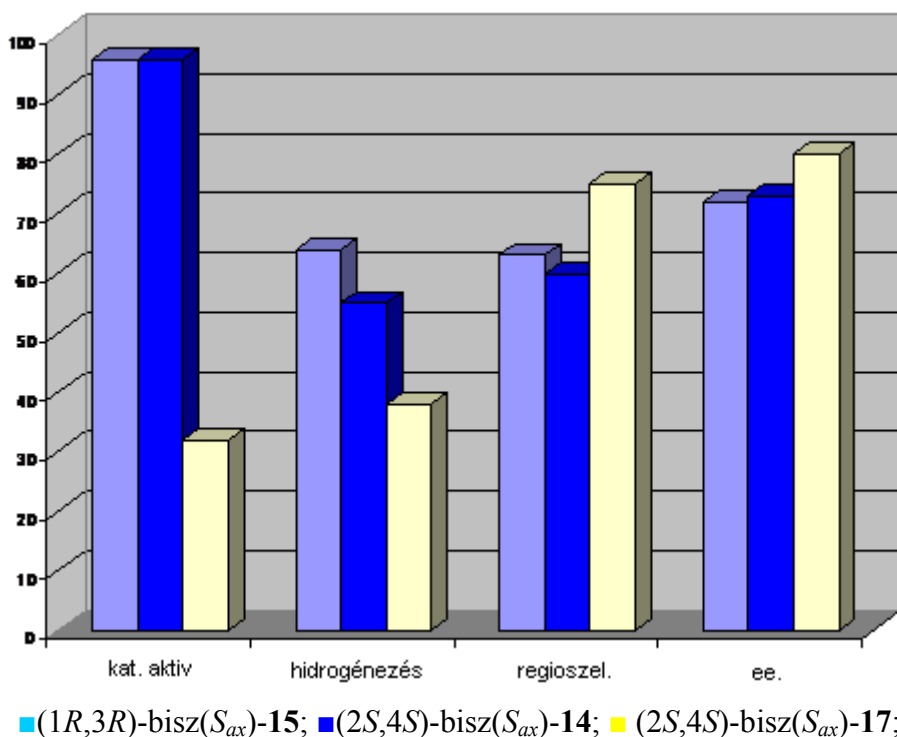
A katalitikus kísérletekben kiemelkedő enantioszelektivitást kaptunk, nagyon jó katalitikus aktivitás, gyenge regio- és kemoszelektivitás mellett. Az eddig vizsgált nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumok katalitikus tulajdonságát összehasonlítva együttműködő hatást tapasztaltunk a terminális csoport axiális- és a híd centrális kiralitása között a  $(2S,4S)$ -bisz( $S_{ax}$ )-**14** és a vele szerkezetében analóg  $(1S,3S)$ -bisz( $R_{ax}$ )-**15** ligandummal is. Ezen ligandumokkal az együttműködő hatás valószínűleg a metil-, illetve fenilcsoport és a terminális csoport naftil egységének térbeli közelségének tulajdonítható. Nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumok esetén a híd centrális kiralitásával ellenkező konfigurációjú aldehid keletkezik főlegben.

A terminális csoporton lévő foszfebin egység döntő szerepet játszik a királis információ átvitelében. A foszfebin gyűrűben a naftil egységek egymáshoz viszonyított helyzete, valamint a hídban lévő kiralitás centrum és a binaftil egységek által létrehozott kedvező



szerkezetnek meghatározó szerepe van az enantioszelektivitás mértékére.

Az együttműködő hatást mutató hasonló szerkezetű ligandumok ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**15**, (1*R*,3*R*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**15**, (2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**17**) azonos körülmények között kapott katalitikus adatait hasonlítottuk össze az 54. ábrán.



54. ábra A terminális egységben axiális- és a “hídban” centrális kiralitás elemeket tartalmazó biszfoszfitek katalitikus tulajdonságai

A terminális csoporton oktahidro-binaftil egységet tartalmazó ligandum esetén már magas hőmérsékleten is jó enantioszelektivitást értünk el. A terminális csoport elektronsűrűségének növelése kedvezett a regio- és kemoszelektivitás növekedésének ugyanakkor kedvezőtlen hatással volt a katalitikus aktivitásra (TOF=700 molmol<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, 48% konv.).

A hidrogénező aktivitás jelentős mértékben, a katalitikus aktivitás kis mértékben nő a ligandumok  $\pi$ -akceptor sajátosságának növekedésével ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**17** < (1*R*,3*R*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**15** < (2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**). Miközben az optikai tisztaság alig változik, a régioszelektivitás ezzel ellentétesen nő ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**17** > (1*R*,3*R*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**15**).

A híd elektronsűrűségének csökkenése a régioszelektivitást és a hidrogénező aktivitást

növeli, míg a katalitikus aktivitást és az enantioszelektivitást kis mértékben ugyan, de csökkenti.

#### 5.4.4.1.1. Az oldószer hatásának vizsgálata

Irodalmi adatok szerint aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban a poláros és protikus oldószer használata nem kedvező. Mivel a képződött aldehid a keto-enol tautomérián keresztül könnyen racemizálódik. Ezért leggyakrabban toluolt és benzolt használnak oldószerként. Ugyanakkor viszont a  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{biszfoszfit})]$  katalizátor komplex kezelését jelentősen megkönnyíti a diklórmetán oldószerként való alkalmazása, mivel a komplex oldhatósága jelentősen nagyobb, mint toluolban. A  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{biszfoszfit})]$  katalizátor komplex kezelését jelentősen megkönnyíti a diklórmetán alkalmazása oldószerként, mivel a komplex toluolban gyengén, míg diklórmetánban jól oldódik. A toluol a reakcióelegy feldolgozása során a közeli forráspont miatt nehezen választható el teljes mértékben a reakcióelegyből, míg diklórmetán alkalmazásánál nem merül fel elválasztási probléma. Nem csak a feldolgozást, hanem a gyakorlatban történő alkalmazást is megkönnyíti, ha a reakciót oldószer nélkül végezzük. Mivel mind a katalitikus aktivitás, mind az optikai tisztaság kiemelkedően nagyak bizonyult ezért a  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(2S,4S)\text{-bis}(S_{\text{ax}})\text{-14}]$  katalizátorrendszer „működési” korlátainak meghatározására további módosításokat tettünk a katalitikus rendszerben (25. táblázat.)

25. táblázat Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése  $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}((2S,4S)\text{-bis}(S_{\text{ax}})\text{-14})\text{SnCl}_3$  katalitikus rendszerben, az oldószer hatásának vizsgálata

| Oldószer    | t/óra | T/°C | Konv. (%) <sup>b</sup> | TOF <sup>c</sup> | h (%) <sup>b</sup> | $\alpha/\beta$ (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|-------------|-------|------|------------------------|------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| toluol      | 2     | 60   | 100                    | 1000             | 55                 | 60/40                           | 73 (R)                |
| diklórmetán | 2     | 60   | 100                    | 1000             | 47                 | 59/41                           | 71 (R)                |
| -           | 2     | 60   | 100                    | 1000             | 44                 | 57/43                           | 73 (R)                |

Reakciókörülmények ld. 20. táblázat (kivéve oldószer)

Bizonyítható, hogy a vizsgált oldószer tulajdonsága nem befolyásolja kedvezőtlenül a szelektivitást és a katalitikus aktivitást, sőt a hidrogénezési mellékreakció minimálisan ugyan, de csökkenthető az oldószer változtatásával.

#### 5.4.4.1.2. A katalizátor rendszer aktivitásának vizsgálata

A katalizátor/szubsztrátum arány növelésével a katalitikus reakció aktivitását kívántuk vizsgálni (26. táblázat). Míg 5000-es mólaránynál megfelelő reakciósebességet tapasztaltunk addig nagyobb mólaránynál már nem működött a katalizátorrendszer.

26. táblázat Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**))SnCl<sub>3</sub> katalitikus rendszerben, a szubsztrátum katalizátor mólarány 5000, oldószer hatásának vizsgálata

| Oldószer    | T/°C | t/óra | Konv. (%) <sup>b</sup> | TOF <sup>c</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|-------------|------|-------|------------------------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| -           | 17   | 22    | 50                     | 114              | 48                 | 58/42                | 89 ( <i>R</i> )       |
| -           | 60   | 4     | 100                    | 1250             | 48                 | 59/41                | 79 ( <i>R</i> )       |
| diklórmetán | 17   | 70    | 90                     | 65               | 54                 | 60/40                | 91 ( <i>R</i> )       |
| diklórmetán | 60   | 4     | 100                    | 1250             | 47                 | 58/42                | 75 ( <i>R</i> )       |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat, kivéve: Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>-L, P/Pt=2,1, szubsztrátum/katalizátor mólarány: **5000**, oldószer: oldószer nélkül<sup>1</sup>, diklórmetán<sup>2</sup>)

A nagyobb szubsztrátum arány nem csökkentette sem a katalitikus aktivitást, sem az enantioszelektivitást.

Vizsgáltuk, a katalizátor aktivitásának változását a reakcióidő függvényében a hidroformilezési főreakcióra, a hidrogénezési mellékreakcióra nézve (27. táblázat).

27. táblázat A katalizátorrendszer aktivitásának vizsgálata Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**))SnCl<sub>3</sub> katalitikus rendszerben

| Reakció idő (h) | Oldószer    | Konv. (%) <sup>b</sup> | TOF  | TOF <sub>hidrog.</sub> | TOF <sub>hidrof.</sub> |
|-----------------|-------------|------------------------|------|------------------------|------------------------|
| 1               | -           | 54                     | 2575 | 1470                   | 1105                   |
| 1,8             | -           | 75                     | 2014 | 1031                   | 983                    |
| 3,6             | -           | 88                     | 1169 | 634                    | 535                    |
| 1,3             | diklórmetán | 48                     | 2197 | 1259                   | 938                    |
| 2,6             | diklórmetán | 79                     | 1494 | 812                    | 682                    |
| 3,6             | diklórmetán | 89                     | 1107 | 606                    | 501                    |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat, kivéve: CO/H<sub>2</sub> (1:1) állandó nyomás: 100 bar, 60°C, katalizátor Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>-L, P/Pt=2,1, szubsztrátum/katalizátor mólarány,.: **5000**, oldószer: oldószer nélkül, diklórmetán

### 5.4.4.1.3. A katalizátor rendszer szelektivitásának vizsgálata

A reakció elején mind a hidrogénezésre, mind a hidroformilezésre nézve nagy a reakciósebesség, míg a reakció előrehaladtával a hidrogénezés sebessége kis mértékben nő a hidroformilezéshez képest (27. táblázat). Oldószer nélkül a reakció kezdetén nagyobb a reakció sebessége, mint diklórmetán oldószerben, de a reakció vége felé a sebesség csaknem azonossá válik.

Ugyanezen reakciókörülmények között vizsgáltuk, hogy a reakció előrehaladtával hogyan változik a kemo-, regio- és enantioszelektivitás.

28. táblázat A hidrogénezési mellékreakció és a hidroformilezési főreakció vizsgálata a katalízis során  $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}((2S,4S)\text{-bis}(S_{\text{ax}})\text{-14})\text{SnCl}_3$  katalitikus rendszerben

| Reakció idő (óra) | Oldószer    | Konv. (%) <sup>b</sup> | h (%) <sup>b</sup> | $\alpha/\beta$ (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|-------------------|-------------|------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1                 | -           | 54                     | 57                 | 61/39                           | 77 (R)                |
| 1,8               | -           | 75                     | 51                 | 60/40                           | 77 (R)                |
| 3,6               | -           | 88                     | 54                 | 60/40                           | 77 (R)                |
| 1,3               | diklórmetán | 48                     | 57                 | 64/36                           | 77 (R)                |
| 2,6               | diklórmetán | 79                     | 54                 | 62/38                           | 76 (R)                |
| 3,6               | diklórmetán | 89                     | 55                 | 61/39                           | 74 (R)                |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat

Diklórmetánban végezve a reakciót az etilbenzol mennyisége nő a reakció előrehaladtával, míg az optikai tisztaság és a regioszelektivitás kis mértékben ugyan, de csökken. Oldószer nélkül végezve a reakciót a hidrogénezés mértéke nagyobb mértékben, míg az enantioszelektivitás egyáltalán nem változik (28. táblázat).

A  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)\text{Cl}(\text{biszfoszfit})]$  katalizátorrendszerrel végezve a hidroformilezési reakciót jelentős hidrogénezési mellékreakciót tapasztaltunk, valószínűleg a foszfitok kisebb elektronsűrűsége miatt. A hidrogénezési reakció csökkenése várható a CO parciális nyomásának növelésétől (29, 30. táblázat).

29. táblázat A CO/H<sub>2</sub> arány hatásának vizsgálata Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**)SnCl<sub>3</sub> katalitikus rendszerben

| CO/H <sub>2</sub><br>(bar) | Reakció<br>idő (óra) | Konv. (%) <sup>b</sup> | TOF <sup>e</sup> | Oldószer | Konv.<br>(%) <sup>b</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β<br>(%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|----------------------------|----------------------|------------------------|------------------|----------|---------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| 50/50                      | 4                    | 88                     | 440              | -        | 88                        | 48                 | 60/40                   | 79 (R)                |
| 65/35                      | 5                    | 35                     | 140              | -        | 35                        | 40                 | 52/48                   | 70 (R)                |
| 50/50                      | 4                    | 96                     | 480              | DKM      | 96                        | 47                 | 59/41                   | 75 (R)                |
| 65/35                      | 4                    | 50                     | 250              | DKM      | 50                        | 39                 | 55/45                   | 74 (R)                |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat; kivéve: CO/H<sub>2</sub> mólarány változó; DKM: diklórometán

30. táblázat A CO-H<sub>2</sub> parciális nyomásának és össznyomásának vizsgálata PtCl(PhCN)<sub>2</sub>-SnCl<sub>3</sub>-(2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**17** katalitikus rendszerben

| CO/H <sub>2</sub> | T/°C | Konv. (%) <sup>b</sup> | Reakció<br>idő (óra) | TOF <sup>e</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|-------------------|------|------------------------|----------------------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| 50/50             | 80   | 70                     | 3                    | 467              | 48                 | 66/34                | 60 (R)                |
| 50/50             | 60   | 48                     | 6                    | 160              | 38                 | 75/25                | 80 (R)                |
| 50/50             | 40   | 51                     | 10                   | 102              | 38                 | 81/19                | 81 (R)                |
| 50/50             | 23   | 31                     | 20                   | 31               | 36                 | 82/18                | 84 (R)                |
| 100/10            | 60   | 76                     | 3                    | 507              | 39                 | 78/22                | 80 (R)                |
| 25/25             | 60   | 53                     | 8                    | 133              | 33                 | 81/19                | 65 (R)                |
| 25/25             | 40   | 40                     | 24                   | 33               | 32                 | 81/19                | 80 (R)                |
| 70/35             | 60   | 33                     | 20                   | 33               | 27                 | 69/31                | 66 (R)                |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat

A CO parciális nyomásának csökken ugyan a hidrogénezési mellékreakció, de jelentősen romlik a katalitikus aktivitás, míg a régió-, és kemoszelektivitás csak kis mértékben változik (29. táblázat).

A CO parciális nyomásának növelése kedvez a Pt-acil komplex képződésének, mivel a Pt-alkil komplex a nagy CO parciális nyomás miatt gyorsan átalakul Pt-acil komplexé. Az optikai tisztaság csökkenése valószínűleg azzal magyarázható, hogy a Pt-alkil komplex diasztereomer párok aktiválási energiája közötti különbség lecsökken (v.ö. 45. ábra).

#### 5.4.4.1.4. Különböző szubsztrátumok vizsgálata a platinakatalizált aszimmetrikus hidroformilezésben

Az eddigi katalitikus eredmények alapján vizsgálódásainkat kiterjesztettük, különböző olefinek hidroformilezésére (31. táblázat). Az *in situ* készített [PtCl((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>))-**14**(SnCl<sub>3</sub>)] katalitikus rendszert különböző szubsztrátumok (31. táblázat) hidroformilezési reakciójában vizsgáltuk, diklórmetán oldószerben, 60 °C-on.

31. táblázat Olefinek hidroformilezése PtCl((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**)(SnCl<sub>3</sub>) katalizátorrendszerrel

| Szubsztrátum            | Reakcióidő<br>(óra) | Konv. (%) <sup>b</sup> | TOF <sup>e</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>d</sup>          |
|-------------------------|---------------------|------------------------|------------------|--------------------|----------------------|------------------------------|
| oktén-1                 | 5                   | 60                     | 240              | 62                 | 25/75                |                              |
| hexén-1                 | 7                   | 64                     | 183              | 57                 | 25/75                | 15                           |
| <i>p</i> -metil-sztirol | 6,8                 | 95                     | 280              | 51                 | 71/29                | 60 ( <i>R</i> ) <sup>e</sup> |
| <i>i</i> -butil-sztirol | 13                  | 74                     | 114              | 45                 | 70/30                | 68 ( <i>R</i> )              |
| α-etil-sztirol          | 10                  | 88                     | 176              | 99,8               |                      | 26 ( <i>R</i> )              |
| norbornén               | 23                  | 86                     | 75               | 10                 | 100 (exo)            | 6                            |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat, kivéve: A termék Az optikai tisztaság meghatározása a desztillátumból képzett sav GC analízisével (β-DEX, 30 m, id. 0.25 mm) e. Optikai tisztaság meghatározása <sup>1</sup>H-NMR-el (55. ábra)

Az eredmények szerint a [PtCl((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**)(SnCl<sub>3</sub>)] katalitikus rendszer csak a sztirol analógok hidroformilezésére mutat megfelelő katalitikus tulajdonságokat. Az elektronküldő csoporttal szubsztituált sztirol alkalmazása esetén a katalitikus aktivitás és szelektivitás csökken. Különösen érdekes, hogy az α-etil-sztirolból (31. táblázat) a hidroformilezés körülményei között 99,8 %-ban hidrogénezett termék képződik. Valószínűleg ebben az esetben a CO inzerciója az alkil-komplexbe sztérikusán gátolt.

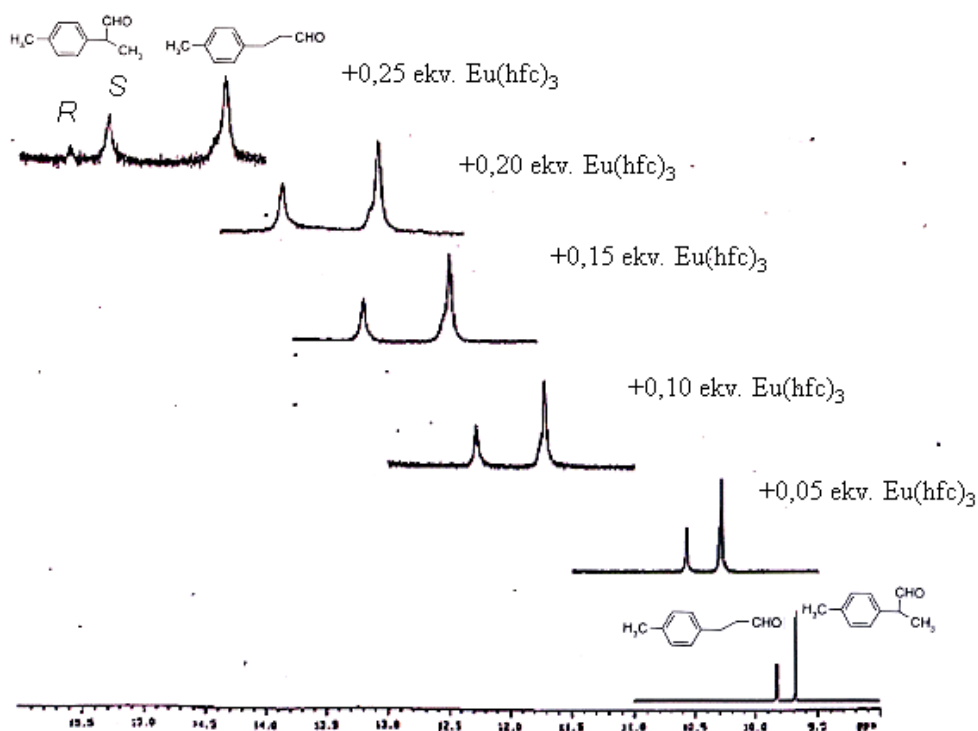
60 °C-on a (2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14** ligandummal a *p*-metil-sztirol platina katalizált hidroformilezésében 60%-ban az (*R*)-konfigurációjú aldehid, ródium-alapú rendszerben 14.6%-ban az (*S*)-konfigurációjú termék képződött. Mindkét esetben az optikai tisztaság mértéke kisebb, mint hasonló rendszerekben sztirol szubsztrátum esetén.

Érdekes, hogy míg sztirol esetén a ródium-alapú katalitikus rendszerben (*R*)-

konfigurációjú aldehid keletkezett, addig ugyanolyan körülmények között *p*-metil-sztirol esetén *S*-konfigurációjú terméket kaptunk főlegben. További érdekesség, hogy mindkét katalitikus rendszerben a katalitikus aktivitás a felére csökkent a szubsztrátum megváltozásával. Ez a különbség valószínűleg a metilcsoport pozitív induktív effektusával magyarázható (hiprkojugációs effektus).

### **Analitikai módszer a *p*-metil-2-fenilpropanal optikai tisztaságának meghatározására:**

A *p*-metil-2-fenilpropanal enantiomerikus tisztaságának meghatározására  $^1\text{H-NMR}$  módszert fejlesztettünk ki.  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  shift reagens alkalmazásával alapvonal elválasztást értünk el a diasztereomerikus egyensúlyban lévő *p*-metil-2-fenilpropanol európium-komplexeinek metil- és formilprotonjainál (55. ábra).



55. ábra A *p*-metil-2-fenilpropanal enantiomerikus tisztaságának meghatározására  $^1\text{H-NMR}$  módszerrel

#### **5.5.2.2. Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése ródium -komplexekkel**

A katalitikus vizsgálatokat a kiterjesztettük a ródium-katalitikus aszimmetrikus hidroformilezési vizsgálatokra is. A biszfoszfit ligandumok komplexeit *in situ* állítottuk

elő és vizsgáltuk a katalitikus tulajdonságokat sztirol aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában (32. táblázat).

32. táblázat Sztirol enantioszelektív hidroformilezése Rh(COD)Cl<sub>2</sub>(L\*) katalitikus rendszerben

| Ligandum (L*)   | T(°C) | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>e</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|---|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>14</b> | 60    | 90                     | 3       | 600              | 0                  | 81/19                | 16 ( <i>S</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>14</b> | 60    | 92                     | 3       | 613              | 0                  | 81/19                | 16 ( <i>S</i> )       |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>14</b> | 20    | 86                     | 72      | 24               | 0                  | 88/12                | 41 ( <i>S</i> )       |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz( <i>R</i> <sub>ax</sub> )- <b>15</b> | 60    | 100                    | 8       | 250              | 0                  | 80/20                | 18 ( <i>R</i> )       |
| (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>15</b> | 60    | 100                    | 6       | 333              | 0                  | 82/18                | 5( <i>S</i> )         |
| (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>17</b> | 60    | 100                    | 4       | 500              | 0                  | 90/10                | 14 ( <i>S</i> )       |

<sup>a</sup>Reakcióköörülmények: ld. 20. táblázat

A Pt(biszfoszfit) katalitikus rendszerben kiemelekedően jó eredményeket adó ligandumok (**14**, **15**, **17**) ródiomos rendszerben jóval gyengébbnek bizonyultak. A kísérletek során nem képződött ugyan hidrogénezett termék (etilbenzol), tehát a reakció kemoszelektivitása 100% volt ugyan, de a regio- és enantioszelektivitás is mérsékelt volt.

Meglepő, hogy a **14** és **17** ligandumok diasztereomerjeivel azonos enantioszelektivitást, és azonos konfigurációjú 2-fenil-propanalt kaptunk, míg a szerkezetében hasonló **15** ligandummal ez a hatás nem tapasztalható.

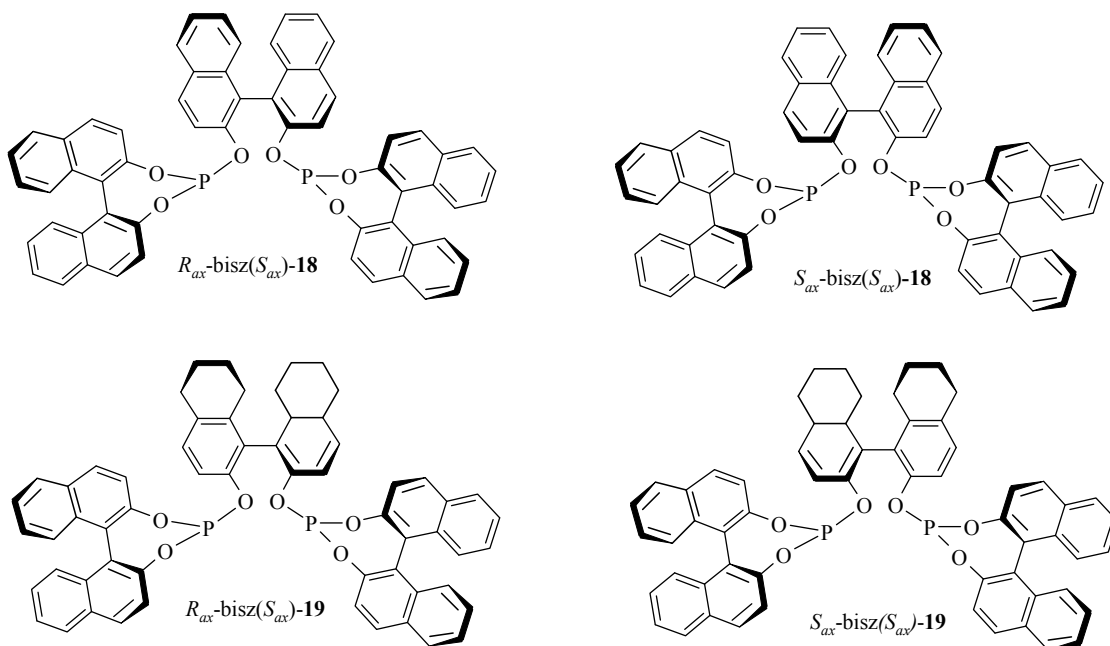


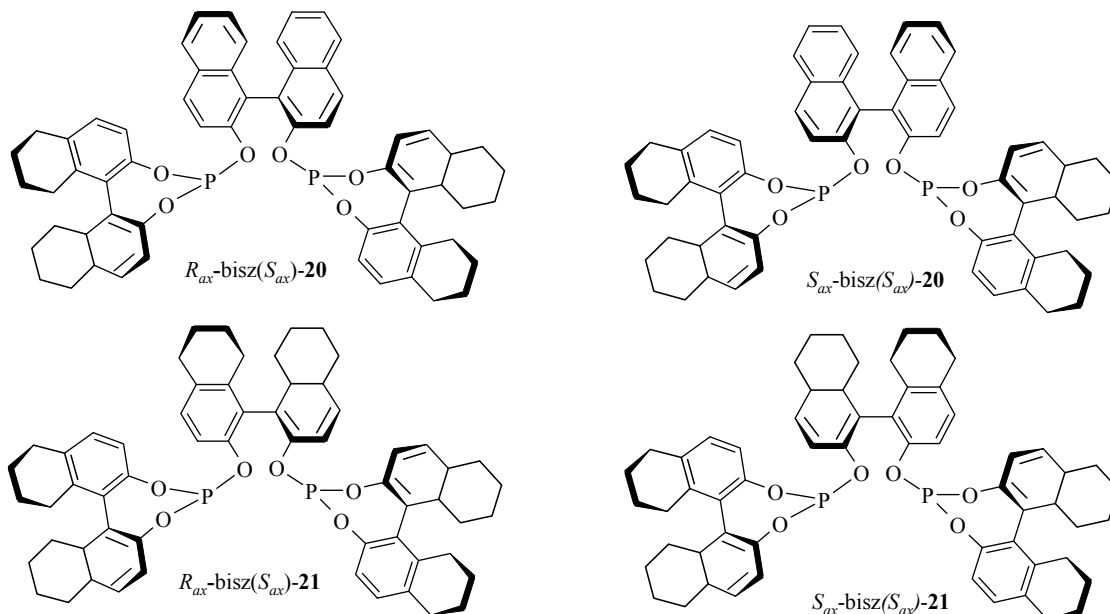
## 5.5. Kilenctagú kelátgyűrűt képző axiális kiralitást tartalmazó biszfoszfitok<sup>97</sup>

### 5.5.1. A ligandumok szintézise

A terminális csoporton és a hídban elhelyezett binaftil egységek konfigurációjának változtatásával különböző térszerkezetű, míg a binaftil oktahidro-binaftil egységek elhelyezésének változtatásával különböző elektronikus tulajdonságú ligandumokat nyerünk. Ezáltal az elektronikus és szterikus hatások egymástól függetlenül is modellezhetők (56. ábra).

Az 1,1'-bi-2-naftol és foszfor-triklorid reakciójában toluolos közegben protonakceptor jelenlétében kapjuk a 6-klór-binafto[d,f][1,3,2]dioxo-foszfeint-**13**, melyet optikailag tiszta binaftollal (BINOL) illetve oktahidro-binaftollal (H<sub>8</sub>-BINOL) reagáltatva kaptuk a foszfitokat (v. ö. 50. ábra).





56. ábra A terminális egységben és a “hídban” axiális kiralitás elemeket tartalmazó biszfoszfit diasztereomer párok

33. táblázat A terminális egységben és a “hídban” axiális kiralitás elemeket tartalmazó biszfoszfit diasztereomer párok kémiai eltolódás értékei ( $^{31}\text{P}$  NMR,  $\text{CDCl}_3$ , 202,25 MHz)

|                               | $\sigma$ (ppm) |
|-------------------------------|----------------|
| $R_{ax}$ -bisz( $S_{ax}$ )-18 | 147,4          |
| $S_{ax}$ -bisz( $S_{ax}$ )-18 | 146,6          |
| $S_{ax}$ -bisz( $R_{ax}$ )-19 | 146,9          |
| $R_{ax}$ -bisz( $R_{ax}$ )-19 | 145,9          |
| $R_{ax}$ -bisz( $S_{ax}$ )-20 | 139,45         |
| $S_{ax}$ -bisz( $S_{ax}$ )-20 | 139,0          |
| $R_{ax}$ -bisz( $S_{ax}$ )-21 | 148,0          |
| $S_{ax}$ -bisz( $S_{ax}$ )-21 | 138,6          |

A hídban lévő binaftil egységek elektronikus tulajdonsága nem változtatja meg jelentősen a foszforatomokon az elektronsűrűséget, így a kémiai eltolódás értékeket sem  $^{31}\text{P}$  NMR-ben (33. táblázat). Érdekeség, hogy a **21**-es ligandum disztereomerjei esetében a kémiai eltolódás értékekben sokkal nagyobb a különbség, mint a többi ligandum esetén, valószínűleg szterikus hatások is befolyásolják a foszforatomok elektronikus tulajdonságát.

## 5.5.2. Katalitikus vizsgálatok

### 5.5.2.2. Sztírol homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezése

A biszfoszfitok fémkomplexeit *in situ* állítottuk elő, katalizátor prekuzorként [Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] illetve [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] komplexeket alkalmaztunk, a katalitikus tulajdonságokat a sztírol (mint modellvegyület) aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában vizsgáltuk (34 táblázat). A különböző ligandumokkal végzett katalitikus reakciókat CO/H<sub>2</sub> 1:1 összetételű gázeleggyel és 100 bar induló nyomáson hajtottuk végre.

34. táblázat Sztírol enantioszelektív hidroformilezése Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl(L\*)SnCl<sub>3</sub> katalitikus rendszerrel

| Ligandum (L*)  | T(°C) | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>e</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|--|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>18</b> <sup>a</sup> | 60    | 60                     | 3       | 400              | 69                 | 73/27                | 53 ( <i>R</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>18</b> <sup>a</sup> | 23    | 28                     | 8       | 70               | 66                 | 76/24                | 65 ( <i>R</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>18</b> <sup>a</sup> | 60    | 73                     | 10      | 146              | 50                 | 44/56                | 8 ( <i>R</i> )        |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>19</b> <sup>a</sup> | 60    | 45                     | 14      | 64               | 65                 | 67/33                | 27 ( <i>R</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>19</b> <sup>a</sup> | 60    | 64                     | 9       | 142              | 32                 | 50/50                | 20 ( <i>R</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>20</b> <sup>a</sup> | 60    | 78                     | 7       | 223              | 59                 | 69/31                | 49 ( <i>R</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>20</b> <sup>a</sup> | 60    | 44                     | 15      | 59               | 33                 | 44/45                | 23 ( <i>R</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>21</b> <sup>a</sup> | 60    | 54                     | 17      | 64               | 34                 | 68/32                | 11 ( <i>R</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>21</b> <sup>a</sup> | 60    | 68                     | 10      | 136              | 36                 | 56/44                | 25 ( <i>R</i> )       |

Reakciókörülmények: ld. 20. táblázat

[Pt(biszfoszfit)Cl-SnCl<sub>2</sub>] katalitikus rendszerben a hidban lévő binaftil egység axiális kiralitása határozza meg a termékként főlegben keletkező 2-fenilpropanal kiralitását. A híd kiralitásával megegyező konfigurációjú aldehid keletkezik főlegben. A hidban oktahidro-binaftil egységet tartalmazó ligandum kisebb optikai tisztaságot és katalitikus aktivitást mutat. A ligandumok azonos kiralitáselemeket tartalmazó diasztereomerje esetén megfigyelhető, hogy az elágazó-normál aldehid aránya megváltozik. Az eddigiektől eltérően a normál aldehid képződés válik kedvezményezetté.

A hidban lévő binaftil egység elektronikus tulajdonságának megváltoztatása nem okoz kedvező változást a katalitikus eredményekben. A ligandum π-acceptor

tulajdonságának csökkenésekor a kemoszelektivitás csökkenését és a katalitikus aktivitás növekedését tapasztaltuk.

Együttműködő hatást tapasztaltunk a kilenctagú kelátgyűrűt képző ligandumok platina- és ródium - katalizált aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában, bár ródiumos rendszerben a hatás kicsi.

### 5.5.2.2. Sztírol aszimmetrikus hidroformilezése ródium komplexekkel

35. táblázat Sztírol enantioszelektív hidroformilezése Rh(COD)Cl<sub>2</sub>(L\*) katalitikus rendszerrel

| Ligandum (L*)   | T(°C) | Konv. (%) <sup>b</sup> | t (óra) | TOF <sup>c</sup> | h (%) <sup>b</sup> | α/β (%) <sup>b</sup> | ee (%) <sup>c,d</sup> |
|---|-------|------------------------|---------|------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>18</b> | 60    | 53                     | 3       | 353              | 0                  | 69/31                | 15 ( <i>S</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>18</b> | 60    | 100                    | 10      | 200              | 0                  | 75/25                | 23 ( <i>S</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>19</b> | 60    | 70                     | 1,5     | 933              | 0                  | 90/10                | 4 ( <i>S</i> )        |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>19</b> | 60    | 95                     | 2       | 950              | 0                  | 83/17                | 17 ( <i>S</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>20</b> | 60    | 77                     | 6       | 257              | 0                  | 84/16                | 13 ( <i>S</i> )       |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>20</b> | 60    | 77                     | 3       | 513              | 0                  | 81/19                | 42 ( <i>S</i> )       |
| <i>R</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>21</b> | 60    | 100                    | 2       | 1000             | 0                  | 89/11                | 1 ( <i>S</i> )        |
| <i>S</i> <sub>ax</sub> -bisz( <i>S</i> <sub>ax</sub> )- <b>21</b> | 60    | 71                     | 2       | 710              | 0                  | 81/19                | 25 ( <i>S</i> )       |

Reakciókörülmények: ld. 19. táblázat

A ligandum szerkezetének megváltozása nem befolyásolja jelentősen a régioszelektivitást, míg az enantioszelektivitás tekintetében ugrásszerű növekedés figyelhető meg, ha a terminális csoporton foszfein egységet helyezünk el. Valószínűleg azért, mert a terminális csoport meghatározó szerepet játszik a királis információ továbbításában. A foszfein egység héttagú gyűrűjének konformációja, valamint a két binaftil egység egymáshoz viszonyított helyzete és nagy térkitöltése kedvezőbb szerkezetet hoz létre, mint a hattagú, szék konformációjú foszforinán egység (v. ö. **8**, **9** ligandumok) (20. táblázat), így a platina-olefin komplex képződésénél valószínűleg bizonyos térirányokból korlátozza az olefin inzercióját. Az olefin-komplex szerkezete viszont hatással lehet az optikai tisztaság mértékére.

## 6. Preparatív rész

### 6.2. Analitikai háttér

Az új vegyületeket NMR spektroszkópiával, esetenként C, H, N elemanalízis alkalmazásával jellemeztük. A  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumok VARIAN UNITY 300 készüléken 121,42 MHz-en, illetve Bruker DRX-500 spektrométeren 202,45 MHz-en készültek,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  standard alkalmazásával. A  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrumok felvétele VARIAN UNITY 300 spektrométeren 300,15 MHz-en és 75,43 MHz-en, illetve Bruker DRX-500 spektrométeren 500,13 MHz-en illetve 125,76 MHz-en történt tetrametilszilán (TMS) standard alkalmazásával.

Az elemanalízis CARLO-ERBA EA 1108 elemanalizátoron (égető hőmérséklete  $1000^\circ\text{C}$ , vivőgáz sebessége 100 ml/min. He,  $\text{O}_2$  térfogatáram 20 ml/perc, az infravörös spektroszkópiás méréseket Specord IR-75A spektrométerrel végeztük.

A gázkromatográfiás mérések Hewlett Packard 5830A lángionizációs detektorral és SPB-1 kolonnával (30 m, filmvastagság  $0,1\mu\text{m}$ , vivőgáz gáz 2 ml/min, argon), az optikai tisztaság meghatározása  $\beta$ -DEX 225 kolonnával (30 m, belső átmérő  $0,25\text{ mm}$ , filmvastagság  $0,25\mu\text{m}$ , vivőgáz gáz 2 ml/min, nitrogén) gázkromatográfal történtek.

Hewlett Packard 5980 II gázkromatográfot (ULTRA-2 25 m kolonna, film réteg vastagság  $0,3\ \mu\text{m}$ , vivőgáz hélium és HP 5971 A (70eV) tömegspektrométert alkalmaztunk a GC-MS mérésekhez.

Optikai forgatóképesség meghatározásához Schmidt Haensch 21245 polarimétert használtunk.

### 6.3. Oldószeres, gázok előkészítése

A ligandumok szintézisét általában inert atmoszférában (argon alatt), Schlenk technika alkalmazásával hajtottam végre a vegyületek oxidáció és hidrolízis érzékenysége miatt. Az argont DEOXO katalizátorral töltött oszlopon oxigénmentesítettem és szárítottam.

Az alkalmazott oldószereket inert atmoszféra alatt (argon esetleg CO) desztilláltuk és tároltuk. A benzolt, toluolt, tetrahidrofuránt és dietilétert nátrium/benzofenon-ketilről, a trietilamint és diklórmétánt  $\text{CaH}_2$  -ről desztilláltuk. Az NMR technikához alkalmazott deuterált oldószereket molekulaszűrőn tároltuk inertgáz alatt.

A katalitikus kísérletekhez felhasznált szintézisgázt, hidrogént és sztirolt további tisztítás nélkül alkalmaztuk.

#### 6.4. A foszfit ligandumok szintézise

##### 2,4-Pentán-diol (1) és (S,S)-1,3-difenil-propán-diol (3) előállítása

Izumi és munkatársai<sup>98</sup> módosított módszere alapján acetil-acetonból indultunk ki. (R,R)-bórkősavval módosított Raney-nikkel katalizátort alkalmaztunk<sup>99</sup>. A heterogén aszimmetrikus szintézis során (R,R)-2,4-pentán-diol és melléktermékként mezo (R,S)-pentán-diol képződik.

A diasztereomerek éterből való frakcionált kristályosításával a (2R,4R)-pentán-diol 100 %-os optikai tisztasággal nyerhető.

##### (2R,4R)-2,4-pentán-diol (1):

Fehér, kristályos anyag. Forráspont: 111-113°C/19 Hgmm; olvadáspont: 50,5°C.  $[\alpha]_D^{20}$  -52,2° (c 2,56, etanol); optikai tisztaság: 97,2%; <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta$  1,12 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}=6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1,46 (t,  $J=6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4,15 (sext.,  $J=6$  Hz, CH).

##### (2S,4S)-2,4-pentán-diol (1):

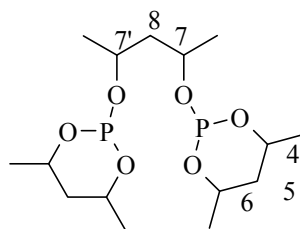
Fehér, kristályos anyag, olvadáspont: 45-48°C.  $[\alpha]_D^{20}$  +53,5° (c 1,89, etanol); optikai tisztaság: 99,6%. Dibenzoilmetánból teljesen analóg módon történt az optikailag tiszta difenil-propán-diol (3) előállítása.<sup>100</sup>

##### (1S,3S)-1,3-Difenil-1,3-propán-diol (3):

$[\alpha]_D^{20}$  -72,7° (c 10, etanol); fehér kristályos anyag, o.p. 145-147°C.

**(4*R*,6*R*)-4,6-Dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinán (2)<sup>101</sup>**

Háromnyakú lombikba bemérünk 6,4 g (61,5 mmol) pentán-diolt, és 200 ml abs. Dietil-éterben oldottuk. Majd hozzáadtunk 17,7 ml (123 mmol) vízmentes trietilamint -20°C-on, keverés közben, inert atmoszférában lassan hozzáadagolunk 5,36 ml (75 mmol) foszfor-trikloridot 50 ml éterben oldva. -20°C-on kevertetjük még három órát, majd egy éjszakán át 20-25°C-on állni hagyjuk. A kivált amin-hidroklorid csapadékot szűrjük, mossuk, majd a szűrletet oldószermentesítjük. A maradékot desztillálással tisztítjuk. (111°C/20 Hgmm). A termék színtelen viszkózus folyadék. Hozam: 9,1 g (89,4%), színtelen olaj. A termék levegőre és nedvességre érzékeny ezért inert atmoszférában tároljuk 20-25°C-on.  $[\alpha]_D^{20} +125,7^\circ$  (c 5,425; CHCl<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 150,68 (s); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,35, (m, CH<sub>3</sub> ekv., (4')), 1,60 (m, CH<sub>3</sub>, ax., (6')), 1,8-2,3 (m, CH<sub>2</sub>), 4,65 (m, CH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22,4 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=1,4 Hz, CH<sub>3</sub>), 38,5 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=7,7 Hz, CH<sub>2</sub> (5)), 64,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=2,2 Hz, CH (6)), 72,5 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=7,3 Hz, CH (4)).

**(2*R*,4*R*)-2,4-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4))**

2,6 g (2*R*,4*R*)-pentán-2,4-diolt (1) 3x10 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük, a maradék toluolt bepárlással távolítjuk el.

Háromnyakú lombikba bemérünk 8,4 g (50 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 100 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 2,6 g vízmentesített (2*R*,4*R*)-pentán-2,4-diol (1) és 7,7 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (100 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot szűrjük,

abs. étérrel mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük. A terméket vakuum desztillálással (150°C/2 Hgmm) tisztítjuk.

Hozam: 8,8 g (95,7%) szintelen viszkózus olaj.  $[\alpha]_D^{20}$  71,3° (c 1,15, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), fp. 138-142/1 mm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 132,3 (s); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCCH</sub>=6 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCCH</sub>=6,4 Hz, CH<sub>3</sub> (7,7')), 1,45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCCH</sub>=6 Hz, CH<sub>3</sub> ax., (6')), 1,8 (m, CH<sub>2</sub> (8)), 2,0 (m, CH<sub>2</sub> (5)), 4,3 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub>=9,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCCH</sub><1Hz, CH (6'), ax.), 4,4 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub>=n.r, CH (7)), 4,6 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub>=3,35 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCCH</sub><1 Hz, CH (4', ekv.)); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23,0 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=1,8 Hz, CH<sub>3</sub> (6')), 23,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=2,4 Hz, CH<sub>3</sub> (4')), 22,6 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=2,4 Hz, CH<sub>3</sub> (7,7')), 39,6 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=7,8 Hz, CH<sub>2</sub> (5')), 47,7 (t, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=5,5 Hz, CH<sub>2</sub> (8)), 60,9 (<sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=1,6 Hz, CH (6') ax.), 67,3 (<sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=21,0 Hz, CH (7,7')), 68,1 (<sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=6,0 Hz, CH (4)), J<sub>PP</sub>=12 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCC</sub>=0 Hz); MS m/z 368 (0,29%, M<sup>+</sup>); 367 (0,39%, M<sup>+</sup>-1); 299 (13,8 %, M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>); 267 (10,2%, M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>); 133 (76,2%, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 69 (100%, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>).

[(2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-4]. 2 BH<sub>3</sub> Elemanalízis C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>: C, 45,47; H, 9,09. Talált: C, 45,76; H, 9,10.

**(2*S*,4*S*)-2,4-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán  
((2*S*,4*S*)-bisz(4*R*,6*R*)) (4)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)) (4) szintézisével.

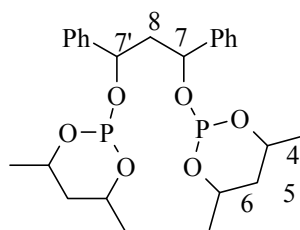
Háromnyakú lombikba bemérünk 6,7 g (40 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 80 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 2,1 g (20 mmol) vízmentesített (2*S*,4*S*)-pentán-2,4-diol (1) és 6,16 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (80 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot szűrjük, abs. étérrel mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük. A terméket



vakuum desztillálással tisztítjuk.

Hozam: 6,3 g (17 mmol), (85%), szintelen viszkózus olaj.  $[\alpha]_D^{20} +97,9^\circ$  (c 0,735,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), fp. 138-142 / 1Hgmm;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  131,9 (s);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,23 (d,  $^3J_{\text{HCCH}}=6,4$  Hz,  $\text{CH}_3$  ekv., (4')), 1,29 (d,  $^3J_{\text{HCCH}}=6,2$  Hz,  $\text{CH}_3$  (7,7')), 1,44 (d,  $^3J_{\text{HCCH}}=6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$  ax. (6')), 1,7 (m,  $\text{CH}_2$  (8)), 1,96 (m,  $\text{CH}_2$  (5)), 4,3 (m, CH (6'), ax.), 4,3 (m, CH (7)), 4,5 (m, CH (4'), ekv.).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23,0 (d,  $^3J_{\text{POCC}}=2,1$  Hz,  $\text{CH}_3$  (6')), 23,1 (d,  $^3J_{\text{POCC}}=2,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ (4')), 22,6 (d,  $^3J_{\text{POCC}}=1,7$  Hz,  $\text{CH}_3$  (7,7')), 39,8 (d,  $^3J_{\text{POCC}}=7,4$  Hz,  $\text{CH}_2$  (5')), 47,7 (t,  $^3J_{\text{POCC}}=5,2$  Hz,  $\text{CH}_2$  (8)), 60,5 (d,  $^2J_{\text{POC}}=19,0$  Hz, CH (6') ax.), 66,8 (d,  $^2J_{\text{POC}}=19$  Hz, CH (7,7')), 68,1, (CH (4)). Spektrum szimuláció  $J_{\text{PP}}=7$  Hz,  $^4J_{\text{POCC}}=0$  Hz  
MS m/z 368 (0,29%,  $\text{M}^+$ ); 367 (0,39%,  $\text{M}^+-1$ ); 299 (13,8 %,  $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{10}$ ); 267 (10,2%,  $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ ); 133 (76.2%,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$ ); 69 (100%,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ).

**(1*S*,3*S*)-1,3-Difenil-1,3-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszfordinán-2-iloxi]-pentán ((1*S*,3*S*)-bisz(4*R*,6*R*) (5))**



A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszfordinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Háromnyakú lombikba bemérünk 3,6 g (21 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszfordinánt (2) és 30 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 2,3 g (10 mmol) vízmentesített (1*S*,3*S*)-difenilpropán-2,4-diol (3) és 3,07 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (30 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot szűrjük, abs. éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük.

Hozam: 3,95 g (8,0 mmol), 80%, fehér, szilárd anyag.  $[\alpha]_D^{20} +121,0$ ; (c=1,255;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), o.p. 95°C;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 121,421 MHz)  $\delta$  131,5 (s);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,

CDCl<sub>3</sub>): δ 0,96 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCCH</sub> < 1Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCCH</sub> < 1Hz, CH<sub>3</sub> ax (6')), 1,7 (m, <sup>4</sup>J<sub>POCCH</sub>=1 Hz, CH<sub>2</sub> (5)), 2,3 (t, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,8 Hz, CH<sub>2</sub> (8)), 4,3 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub>=9,8 Hz, CH (6') ax.), 4,3 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCH</sub>=3,3 Hz, CH (7)), 5,2 (m, CH (7)), 7,3 ppm (Ph); <sup>13</sup>C NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23,3 (s, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub><1Hz, CH<sub>3</sub> (6')), 22,4 (s, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub><1Hz, CH<sub>3</sub> (4')), 39,4 (t, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=7,0 Hz, CH<sub>2</sub> (5')), 48,3 (t, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=5,7 Hz, CH<sub>2</sub> (8)), 60,9 (s, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub><1Hz, CH (6') ax.), 72,5 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=21,2 Hz, CH (7,7')), 68,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=6,0 Hz, CH (4)), 126-128 (m, Ph), <sup>6</sup>J<sub>PP</sub>=10 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCC</sub>=0 Hz; Elemanalízis C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>: C, 60,69; H, 6,91. Talált: C, 60,49; H, 6,97%.

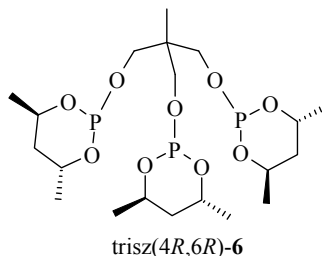
**(1*S*,3*S*)-1,3-Difenil-1,3-Bisz[(4*S*,6*S*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((1*S*,3*S*)-bisz(4*S*,6*S*)-5)**

A vegyület előállítás teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Háromnyakú lombikba bemérünk 3,6 g (21 mmol) (4*S*,6*S*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 30 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 2,3 g (10 mmol) vízmentesített (1*S*,3*S*)-difenilpropán-2,4-diol (3) és 3,07 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (30 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot szűrjük, abs. éterrel mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük.

Hozam: 3,7 g (7,5 mmol), 75%, fehér, szilárd anyag. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> - 75° (c=12,0; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421 MHz): δ 132,3 (s); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,8 Hz, CH<sub>3</sub> ax (6')), 1,6 (m, CH<sub>2</sub> (5)), 2,2 (t, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,8 Hz, CH<sub>2</sub> (8)), 4,6 (m, CH (6') ax.), 4,55 (m, CH (7)), 5,1 (m, CH (7)), 7,2 (m, Ph); <sup>13</sup>C NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22,8 (s, CH<sub>3</sub> (6')), 22,75 (s, CH<sub>3</sub> (4')), 39,3 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=4,1 Hz, CH<sub>2</sub> (5')), 48,3 (t, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=4,1Hz, CH<sub>2</sub> (8)), 62,1 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=1,95 Hz, CH (6') ax.), 72,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=22,5Hz, CH (7,7')), 68,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=6,5 Hz, CH (4)), 126-128 ppm (m, Ph).

Spektrum szimuláció J<sub>PP</sub>=6,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>POCC</sub>=0 Hz; Elemanalízis C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>: C, 60,69; H, 6,91. Talált: C, 60,49; H, 6,97.

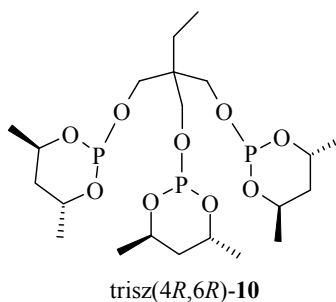
**1,1,1-Trisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-etán (trisz(4*R*,6*R*)-6)**



A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Háromnyakú lombikba bemérünk 3,6 g (21 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 30 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 814 mg (6,77 mmol) vízmentesített 2,2-bisz-hidroxi-metil-propanolt és 3,07 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (30 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot alumínium-oxidon szűrjük, abs. éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük. Hozam: 2,6 g (5,0 mmol), 74%, fehér, szilárd anyag.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 202,45 MHz):  $\delta$  132,9 (s);  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1,15 (d,  $^3J_{\text{HCCH}} = 6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  ekv. (4')), 1,4 (d,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  ax.(6')), 1,95 (m,  $\text{CH}_2$  (5)), 3,6 (m,  $\text{CH}_2$  (7)), 4,23 (m,  $\text{CH}$  (6') ax.), 4,53 (m,  $\text{CH}$  (4) ekv.);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  22,65 (s,  $\text{CH}_3$  (6)), 22,9 (s,  $\text{CH}_3$  (9)), 22,95 (s,  $\text{CH}_3$  (4)), 37,8 (m,  $\text{CH}_2$  (8)), 39,2 (d,  $^3J_{\text{POCC}} = 7,4\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$  (5)), 60,8 ( $\text{CH}$  (6')ax.), 64,5 ppm, (d,  $^2J_{\text{POC}} = 20,5\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}$  (7))

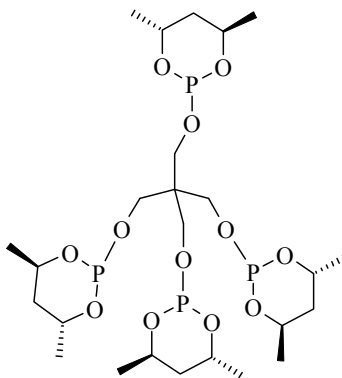
**1,1,1-Trisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-propán (trisz(4*R*,6*R*)-7)**



A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Háromnyakú lombikba bemérünk 1,8 g (10,5 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 15 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 955 mg (3,39 mmol) vízmentesített 2,2-bisz-hidroximetil-butanolt és 1,6 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (30 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot alumínium-oxidon szűrjük, abs. éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük. Hozam: 1,25 g (2,36 mmol), 70%, fehér, szilárd anyag.

$[\alpha]_D^{20}$  87,91° (c 4,73, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 202,45MHz) δ 132,93 (s); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0,88 (t, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=7,5 Hz, CH<sub>3</sub> (10)), 1,24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,4 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,8 Hz, CH<sub>3</sub> ax. (6')), 1,65 (m, CH<sub>2</sub> (5)), 1,95 (m, CH<sub>2</sub> (9)), 4,25 (m, CH (6') ax.), 4,55 (m, CH (4) ekv.); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21,46 (s, CH<sub>3</sub> (10)), 22,79 (s, CH<sub>3</sub> (6)), 23,08 (s, CH<sub>3</sub> (4)), 39,3 (CH<sub>2</sub> (9)), 39,35 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=7,9 Hz, CH<sub>2</sub> (5)), 60,87 (m, CH (6) ax.), 61,9 (m, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=20,9 Hz, CH (7)).

**Tetrakisz[((4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi)metil]-metán  
(tetra(4*R*,6*R*)-11)**



tetra(4*R*,6*R*)-11

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Háromnyakú lombikba bemérünk 1,8 g (10,5 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 15 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 324,8 mg (2,38 mmol) vízmentesített

pentaeritritolt (2,2-bisz-hidroximetil-propán-1,3-diolt) és 2,1 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (30 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on és egy éjszakát hűtőben állni hagyjuk. A kivált csapadékot alumínium-oxidon szűrjük, abs. éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük. Hozam: 1,1 g (1,66 mmol), 70%, fehér, szilárd anyag.

$[\alpha]_D^{20}$  23,1° (c 3,42, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 202,45 MHz): δ 132,73 (s); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=5,1 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=6,0 Hz, CH<sub>3</sub> ax. (6')), 1,4 (m, CH<sub>2</sub> (5)), 1,95 (m, CH<sub>2</sub> (9)), 4,2 (m, CH (6) ax.), 4,6 (m, CH (4) ekv.); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22,51 (s, CH<sub>3</sub> (6)), 22,86 (s, CH<sub>3</sub> (4)), 37,5 (CH<sub>2</sub> (9)), 39,0 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=7,9 Hz, CH<sub>2</sub> (5)), 60,73 ppm (m, CH ax.), 68,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=6,07 Hz, (CH (7))

#### **(+)-(R)-1,1'-binafto-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-2,2'-ol**

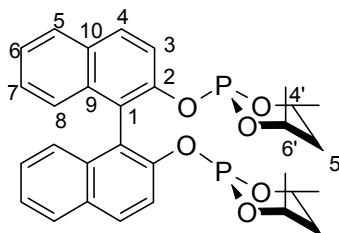
Az oktahidro-binaftolt Cram és munkatársai módosított módszere alapján optikailag tiszta (R)-1,1'-binafto-2,2'-ol-ból kiindulva heterogén katalitikus hidrogénezéssel állítottuk elő.<sup>102</sup>

100 ml-es saválló autoklávba bemérünk 1 g (2,75 mmol) (R)-binaftolt, 0,12 g PtO<sub>2</sub> -ot és 25 ml jégecetot argon atmoszféra alatt, majd 3 bar hidrogén atmoszférában kevertetjük szobahőmérsékleten 2 napon át. A reakcióidő letelte után a reakcióelegyet - a katalizátor eltávolítása céljából - szűrőpapíron átszűrjük. A reakcióelegyet 40 ml CH<sub>3</sub>Cl és 150 ml víz elegyével elkeverjük, majd a két fázist egymástól elválasztjuk. A szerves fázist 100 ml vízzel majd 100 ml 10%-os NaHCO<sub>3</sub> oldattal, majd ismét 100 ml vízzel mossuk. Az extraktumot MgSO<sub>4</sub>-on szárítjuk, majd oldószer mentesítjük. A maradékot CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - heptán elegyből átkristályosítva tisztíthatjuk.

Hozam 0,97 g (94 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,66 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 2,20 (m, ArCH<sub>2</sub>), 2,70 (ArCH<sub>2</sub>), 4,60 (OH), 6,90 ppm (kv., ArH); <sup>13</sup>C DEPT NMR (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23,0 (s, C(6,7)), 27,0 (s, C(5)), 29,2 (s, C(8)), 113,9 (s, C(4)), 131,6 (s, C(3));  $[\alpha]_D^{20}$  -52,8 (c 1,1; CHCl<sub>3</sub>), o.p. 165-166 °C.

**2,2'-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-(*R*)-1,1'-binaftil (*R*<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*)-8)**



A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Háromnyakú lombikba bemérünk 8,4 g (50 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 200 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 7,15 g (25 mmol) vízmentesített (*R*)-1,1'-binafto-2,2'-ol (3) és 7,65 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (50 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten. A kivált trietilamin hidrokloridot szűrjük, abs. éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük.

Hozam: 12,4 g (90%), drapp szilárd anyag; olvadáspont: 118-121°C.  $[\alpha]_D^{20}$  211,0°, (*c* 1, CHCl<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121,4 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 125,2 (s); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0,54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,2 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 0,97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,8 Hz, CH<sub>3</sub> ax. (6')), 1,2 (m, CH<sub>2</sub> ekv. (5')), 1,6, (CH<sub>2</sub> (5'ax.)), 3,4 (m, CH (6') ax.), 4,13 (m, CH (4') ekv.), 7,1-7,8 (m, binap); <sup>13</sup>C NMR (121,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22,0 (s, CH<sub>3</sub> (6') ax.), 22,0 (s, CH<sub>3</sub> (4') ekv.), 38,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=8,3 Hz, CH<sub>2</sub>(5')), 60,5 (s, CH (6')ax.), 69,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=7,1 Hz (CH ekv.(4')), 119,9 (d, <sup>3</sup>J<sub>POC</sub>=16 Hz, C(3)), 123,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=16,7 Hz, C(1)), 124,8 (s, C(8)), 126,6 (s, C(6)), 127,0 (s, C(7)), 129,9 (s, C(5)), 130,4 (s, C(4)), 130,8 (s, C(10)), 135,05 (s, C(9)), 150,3 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=8,8 Hz, (C(2))); Elemanalízis: számított összetétel C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>: C, 65,45; H, 6,22;. mért: C, 65,50; H, 6,7.

**2,2'-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-(*S*)-1,1'-binaftil (*S*<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*)-8)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-

dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Hozam: 6,2 g (90%), drapp szilárd anyag;  $[\alpha]_D^{20}$  53,3 (*c* 1, CHCl<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 124,5 (s); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 0,66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,8 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 0,94 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,2 Hz, CH<sub>3</sub> ax. (6')), 1,4 (m, CH<sub>2</sub> (5')ekv.), 1,7 (m, CH<sub>2</sub> (5')ax.), 3,7 ppm (m, CH (6')ax.), 4,0 (m, CH (4'), ekv.), 7.1-7.8 (Ar); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22,5 (s, CH<sub>3</sub> (6')ax.), 22,6 (s, CH<sub>3</sub> (4')ekv.), 38,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=8,1 Hz, CH<sub>2</sub> (5')), 61,1 (CH (6' ax.)), 69,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=6,8 Hz, CH (4')), 120,2 (d, <sup>3</sup>J<sub>POC</sub>=16,3 Hz, C(3)), 124,7 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=18,1 Hz, C(1)), 124,0 (s, C(8)), 126,7 (s, C(6)), 127,0 (s, C(7)), 128,6 (s, C(5)), 130,4 (s, C(4)), 130,8 (s, C(10)), 134,6 (s, C(9)), 149,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=9,0 Hz, C(2)).

**2,2'-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-(*R*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-1,1'-binaftil (*R*<sub>ax</sub>-bisz(4*R*,6*R*)-9)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszforinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével.

Háromnyakú lombikba bemérünk 8,4 g (50 mmol) (4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-2-klór-1,3,2-dioxafoszforinánt (2) és 200 ml abs. étert. Az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd inert atmoszférában lassan beadagoljuk a 7,35 g (25 mmol) vízmentesített (*R*)-oktahidro-1,1'-binafto-2,2'-ol (3) és 7,65 ml vízmentes trietilamin éteres oldatát (50 ml). Adagolás után még egy órát kevertetjük 0°C-on, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten. A kivált trietilamin hidrokloridot szűrjük, abs. éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük.

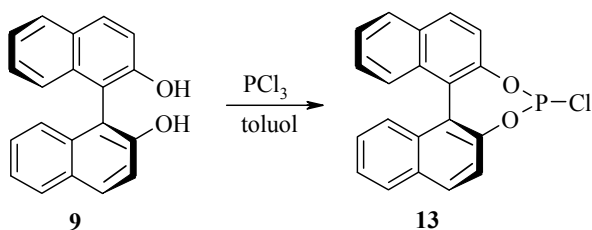
Hozam: 12,5 g (90%), fehér, szilárd anyag.  $[\alpha]_D^{20}$  115° (*c* 0,8, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421 MHz) δ 124,25 (s); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,2 Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub>=6,7 Hz, CH<sub>3</sub> ax. (6')), 1,48 (m, CH<sub>2</sub> (5')), 1,7 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C (6,7)), 2,2 (m, ArCH<sub>2</sub> (5)), 2,8 (m, ArCH<sub>2</sub> (8)), 4,15 (m, CH (6') ax.), 4,8 (m, CH (4') ekv.), 6,95 (m, ArH); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22,3 (s, CH<sub>3</sub> (6')ax.), 22,6 (s, CH<sub>3</sub> (4') ekv.), 22,6 (s, CH<sub>2</sub> (7)), 23,0 (s, CH<sub>2</sub> (6)), 27,6 (s, CH<sub>2</sub> (5)), 29,4 (s, (CH<sub>2</sub> (8))), 39,0 (m, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=8,2 Hz, CH<sub>2</sub> (5')), 61,3 (s, CH (6') ax.), 69,8

(m,  ${}^2J_{\text{POC}}=6,1$  Hz, CH (4')), 116,7 (m,  ${}^3J_{\text{POCC}}=14,7$  Hz, C(3)), 129,1 (s, C(4)), 129,3 (d,  ${}^3J_{\text{POCC}}=25,1$  Hz, C(1)), 132,3 (s, C(10)), 137,4 (s, C(9)), 149,1 (m,  ${}^2J_{\text{POC}}=9,5$  Hz, C(2)).

**2,2'-Bisz[(4*S*,6*S*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszfordinán-2-iloxi]-*R*-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-1,1'-binaftil (*R*<sub>ax</sub>-bisz(4*S*,6*S*)-9**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*R*,4*R*)-2,4-Bisz[(4*R*,6*R*)-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafoszfordinán-2-iloxi]-pentán ((2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*) (4)) szintézisével. Hozam: 7,5 g (90%), fehér, szilárd anyag.  $[\alpha]_D^{20}$  -86,25 (c 0,8, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz)  $\delta$  124,6 (s);  ${}^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,08 (d,  ${}^3J_{\text{HCCH}}=6,96$  Hz, CH<sub>3</sub> ekv. (4')), 1,08 (d,  ${}^3J_{\text{HCCH}}=6,23$  Hz, CH<sub>3</sub> ax. (6')), 1,46 (m, CH<sub>2</sub> (5')), 1,7 (m, (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C (6,7)), 2,2 (m, CH<sub>2</sub> (5)), 2,8 (m, CH<sub>2</sub> (8)), 4,2 (m, CH (6') ax.), 4,85 (m, CH (4') ekv.), 7,1 kv. (ArH);  ${}^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  22,0 (s, CH<sub>3</sub> (6') ax.), 22,6 (s, CH<sub>3</sub> (4') ekv.), 23,0 (s, CH<sub>2</sub> (6)), 23,04 (s, CH<sub>2</sub> (7)), 27,5 (s, CH<sub>2</sub> (5)), 29,4 (s, CH<sub>2</sub> (8)), 39,0 (d,  ${}^3J_{\text{POCC}}=8,2$  Hz, CH<sub>2</sub> (5')), 61,16 (s, CH (6')ax.), 69,96 (d,  ${}^2J_{\text{POC}}=6,9$  Hz, CH (4')), 116,4 (d,  ${}^3J_{\text{POCC}}=16,45$  Hz, C(3)), 129,0 (s, C(4)), 129,1 (d,  ${}^3J_{\text{POCC}}=16,45$  Hz C(1)), 132,14 (s, C(10)), 137,6 (s, C(9)), 149,04 (d,  ${}^2J_{\text{POC}}=9,5$  Hz, C(2)).

**(*S*)-2-klór-binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13)**



**57. ábra** (*S*)-2-klór-binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13) binaftolból

Buisman és munkatársai módosított eljárása alapján állítottuk elő.

Háromnyakú lombikba bemérünk 0,6 g (2,1 mmol) (*S*)-binaftolt, majd azeotróp szárítással vízmentesítjük (3 x 10 ml), ezután rámérünk 20 ml toluolt, továbbá 0,25 ml (2,6 mmol) *N*-metil-pirrolidon-2-on-t. Az elegyhez szobahőmérsékleten hozzáadunk



4,3 ml (49 mmol)  $\text{PCl}_3$ -ot, 17 órán át  $95^\circ\text{C}$ -on tartjuk, majd dekantáljuk. A szűrletet oldószermentesítjük. Világos sárga sűrűn folyós terméket kapunk, melyet további tisztítás nélkül felhasználhatunk. Hozam 0,735 g, 99%;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121,4 MHz):  $\delta$  179,04 p(s).

**(S)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (S)-2-klór-binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepin (13) szintézisével. Hozam: 4,92 g 96%, sárga, olajos-szilárd anyag. o.p.  $109$ - $111^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20}$   $+391,52^\circ$  ( $c=1,18$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 121,4 MHz):  $\delta$  171,5 (s);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,48-1,64 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,26 (dt,  $J=16,6$  Hz,  $J=6,4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,58-2,70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,76-2,88 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6,91 és 7,01 (d,  $J=8,3$  Hz, 2H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3$ ), 7,09 (d,  $J=8,3$  Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_4$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23,0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23,15 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23,24 (s,  $\text{CH}_2$ ), 28,5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29,8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29,9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 119,42 (d,  $J_{\text{PC}}=15,1$  Hz), 119,42 (d,  $J_{\text{PC}}=18,1$  Hz), 128,3 (d,  $J_{\text{PC}}=3,0$  Hz), 129,8 (d,  $J_{\text{PC}}=5,0$  Hz), 129,9 (s), 130,5 (s), 135,7 (d,  $J_{\text{PC}}=2,0$  Hz), 136,7 (d,  $J_{\text{PC}}=2$  Hz), 139,5 (d,  $J_{\text{PC}}=2,0$  Hz), 145,9 (d,  $J_{\text{PC}}=5$  Hz), 147,4 (d,  $J_{\text{PC}}=3,0$  Hz); MS (m/z) 358,  $\text{M}^+$ .

**(2S,4S)-2,4-bisz [(S)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2S,4S)-bisz( $S_{ax}$ )-14)**

755 mg (7,25 mmol) (2S,4S)-pentán-2,4-diolt (1) 3x8 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 5,3 g (15,1 mmol) (S)-2-klór-binafto-[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]-dioxafoszfepint (13), 6,3 ml trietilamint és 10 ml toluolt. Az reakcióelegyhez  $0^\circ\text{C}$ -on, inert atmoszférában, lassan hozzácepegtetünk 755 mg (7,25 mmol) (2S,4S)-pentán-2,4-diolt (1) 30 ml toluolos oldatát. A keletkező szuszpenziót 30 percig  $0^\circ\text{C}$ -on kevertetjük, majd  $20$ - $25^\circ\text{C}$ -on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót kiszűrjük, éterral mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük. A keletkező termék fehér szilárd anyag. Hozam: 5,2 g (97,9 %), halványsárga szilárd

anyag. O.p.: 100-102°C;  $[\alpha]_D^{20} +509,43^\circ$  ( $c$  1,06, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 202,45 MHz):  $\delta$  153,5 ppm; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,43 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=6,3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,8 (m, 2H, CH), 7,19-7,34 (m, 4H, CH), 7,41-7,50 (m, 10H, CH), 7,60 (d,  $J=8,8$  Hz, 2H, CH), 7,94-8,01 (m, 8H, CH); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125,75 MHz):  $\delta$  23,85 (s, CH<sub>3</sub>), 46,50 (m, CH<sub>2</sub>), 69,71 (t,  $J_{PC}=10,9$  Hz, CH), 122,30 (s, Ar), 122,40 (s, Ar), 123,40 (s, Ar), 124,80 (s, Ar), 125,20 (s, Ar), 125,70 (s, Ar), 126,50 (s, Ar), 126,60 (s, Ar), 127,50 (d,  $J_{PC}=3,6$  Hz), 128,70 (s, Ar), 128,80 (s, Ar), 129,40 (s, Ar), 130,10 (s, Ar), 130,70 (s, Ar), 131,60 (s, Ar), 132,00 (s, Ar), 133,10 (s, Ar), 133,30 (s, Ar), 148,00 (s, Ar), 148,30 (s, Ar); MS (m/z): 739 ([M+Li]<sup>+</sup>).

**(2R,4R)-2,4-bisz [(S)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2R,4R)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2S,4S)-2,4-bisz [(S)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2S,4S)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével. Hozam, 2,1 g (95%), halványsárga szilárd anyag.  $[\alpha]_D^{20} 103,7^\circ$  ( $c$  0,53, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz)  $\delta$  147,1 (s); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,4 (d, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=6,8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1,6 (kv., <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=6,7 Hz, CH<sub>2</sub>), 4,74 (m, CH), 7,3-7,8 (m, Ar); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  23,5 (s, CH<sub>3</sub>), 38,0 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=6 Hz, CH<sub>2</sub>), 71,5 (d, <sup>2</sup>J<sub>POC</sub>=6,4 Hz, CH), 121,9 (s, Ar), 147,0 (s, Ar), 124,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>POCC</sub>=15 Hz, Ar), 124,9 (s, Ar), 128,3 (s, Ar), 128,2 (s, Ar), 125,92 (s, Ar), 126,1 (s, Ar), 129,4 (s, Ar), 130,2 (s, Ar)

**(2R,4R)-2,4-[(S,R)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2R,4R)-(S<sub>ax</sub>,R<sub>ax</sub>)-14) = (2R,4R)-2,4-[(R,S)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2R,4R)-(R<sub>ax</sub>,S<sub>ax</sub>)-14)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2S,4S)-2,4-bisz [(S)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2S,4S)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz):  $\delta$  147,1 (d, <sup>6</sup>J<sub>PP</sub>=9,5 Hz, 153,6 (d, <sup>6</sup>J<sub>PP</sub>=9,5 Hz.

**(1*S*,3*S*)-1,3-Difenil-1,3-bisz[(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((1*S*,3*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-15)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

Hozam, 1,5 g (90%), halványsárga szilárd anyag.  $[\alpha]_D^{20} +260,0^\circ$  (*c* 0,5; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), o.p. 102-105 °C; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 202,45MHz) δ 145,6 (s); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=6,0 Hz, (CH<sub>2</sub>), 5,64 (td, <sup>3</sup>J<sub>HCO</sub>=5,8 Hz, CH), 7,5 (m, Ar).

**(1*S*,3*S*)-1,3-Difenil-1,3-bisz[(*R*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((1*S*,3*S*)-bisz(*R*<sub>ax</sub>)-15)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

Hozam, 1,1 g (90%), halványsárga szilárd anyag.  $[\alpha]_D^{20} -81,48$  (*c* 0,27; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), o.p. 122-125°C; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 202,45MHz): δ 155,79 (s); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,28 (t, <sup>3</sup>J<sub>HCC</sub>=5,5 Hz, (CH<sub>2</sub>), 5,62 (td, <sup>3</sup>J<sub>HCO</sub>=5,8 Hz, CH), 7,5 (m, Ar).

**(*S*)-{[1,1'-Binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((*S*<sub>ax</sub>)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-18)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

Háromnyakú lombikba bemérünk 1,0 g (2,85 mmol) (*S*)-2-klór-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin, 1,125 ml trietilamint és 10 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácsepegtetünk 372,2 mg (1,3 mmol) (*S*)-binaftol 25 ml toluolos oldatát. A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on

kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót alumínium-oxidon kiszűrjük, toluóllal mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük, majd kétszer 30 ml éterrel mossuk. A keletkező termék fehér szilárd anyag, hozam, 1,1 g (90%), halványsárga szilárd anyag.

$[\alpha]_D^{20} +108,25$  ( $c$  0,97;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), o.p. 172-175 °C;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 202,45 MHz):  $\delta$  146,657 (s)

**(2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*HS*<sub>ax</sub>)-17)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

281 mg (2,7 mmol) (2*S*,4*S*)-pentán-2,4-diolt (**1**) 3x3 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 2,0 g (5,57 mmol) (*S*)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin, 2,25 ml trietilamint és 20 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácsepegtetünk 755 mg (7,25 mmol) (2*S*,4*S*)-pentán-2,4-diol (**1**) 25 ml toluolos oldatát. A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót kiszűrjük, éterrel mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük, majd kétszer 30 ml éterrel mossuk. A keletkező termék fehér szilárd anyag.

Hozam: 1,92 g (95,0 %). O.p.: 158-160°C;  $[\alpha]_D^{20} +269,233^\circ$  ( $c$  1,04,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 202,45 MHz):  $\delta$  146,2 (s);  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,38 (d,  $J=6,3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,56-1,65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,79-1,86 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2,29-2,36 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,77-2,89 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 4,65 (m, 2H, CH), 6,88 (d,  $J=8,2$  Hz, 2H, CH), 7,05 (d,  $J=8,2$  Hz, 2H, CH), 7,06 (d,  $J=8,2$  Hz, 2H, CH), 7,09 (d,  $J=8,2$  Hz, 2H, CH);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125,75 MHz):  $\delta$  22,91 (s), 22,95 (s), 23,10 (s), 23,16 (s), 23,76 (s), 28,21 (s), 29,61 (s), 29,65 (s), 46,60 (m,  $\text{CH}_2$ ), 69,00 (t,  $J_{\text{PC}}=12,1$  Hz, CH), 119,20 (s, Ar), 119,60 (s, Ar), 125,70 (s, Ar), 128,50 (s, Ar), 128,60 (s, Ar), 129,30 (s, Ar), 129,40 (s, Ar), 129,70 (s, Ar), 129,90 (s, Ar), 131,20 (s, Ar), 134,10 (s,

Ar), 134,90 (s, Ar), 137,50 (s, Ar), 137,90 (s, Ar), 138,60 (s, Ar), 146,40 (s, Ar), 146,90 (s, Ar); MS (m/z): 755 ([M+Li]<sup>+</sup>).

**(R)-{[1,1'-Binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(S)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((R<sub>ax</sub>)-bisz(S<sub>ax</sub>)-18)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

Háromnyakú lombikba bemérünk 1,0 g (2,85 mmol) (*S*)-2-klór-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin, 1,125 ml trietilamint és 10 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácsepegtetünk 372,2 mg (1,3 mmol) (*R*)-binaftol 25 ml toluolos oldatát. A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót alumínium-oxidon kiszűrjük, toluollal mossuk, majd a maradékot oldószermentesítjük, majd kétszer 30 ml éterrel mossuk. A keletkező termék fehér szilárd anyag, hozam, 980 mg (80%), halványsárga szilárd anyag.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>+86,42 (c 0,405 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), o.p. 115-120 °C; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 202,45 MHz):  
δ 147,39 (s)

**(S)-{[5,5',6,6',7,7',8,8'-Oktahidro-1,1'-binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(R)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((S<sub>ax</sub>)-bisz(R<sub>ax</sub>)-19)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

117,8 mg (0,4 mmol) (*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinaftolt (**9**) 3x10 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 287,7 mg (0,82 mmol) (*R*)-2-klór-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin, 0,25 ml trietilamint és 20 ml toluolt. Az

reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácsepegtetjük a vízmentesített 117,8 mg (0,4 mmol) (*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinaftol (**9**) toluolos oldatát (20 ml). A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sötét alumínium-oxid ágyon kiszűrjük, toluollal mossuk. Oldószermentesítés után világossárga szilárd anyagot kapunk. Hozam: 258,5 mg (70%).

$[\alpha]_D^{20}$ -150,98° (*c* 0,51, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz) δ 146,91 (s); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,6 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 2,4 (m, ArCH<sub>2</sub>), 2,8 (m, ArCH<sub>2</sub>), 7,3 (m, Ar), 7,5 (m, Ar), 7,8 (m, Ar); <sup>13</sup>C NMR (125,75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23,0 (s, CH<sub>2</sub>), 23,05 (s, CH<sub>2</sub>), 27,3 (s, CH<sub>2</sub>), 29,7 (s, CH<sub>2</sub>), 117,5 (s, CH arom.), 121,8 (s, CH arom.), 122,2 (s, CH arom.), 124,8 (s, CH arom.), 125,0 (s, CH arom.), 125,1 (s, CH arom.), 125,3 (s, CH arom.), 125,9 (s, CH arom.), 126,1 (s, CH arom.), 126,2 (s, CH arom.), 126,9 (s, CH arom.), 127,0 (s, CH arom.), 128,1 (s, CH arom.), 128,2 (s, CH arom.), 129,0 (s, CH arom.), 129,3 (s, C arom.), 129,5 (s, C arom.), 130,2 (s, C arom.), 131,5 (s, C arom.), 132,3 (s, C arom.), 133,6 (s, C arom.), 138,1 (s, C arom.), 147,1 (s, C arom.), 147,4 (s, C arom.), 147,8 (s, C arom.)

**(*R*)-{[5,5',6,6',7,7',8,8'-Oktahidro-1,1'-binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(*R*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((*R*<sub>ax</sub>)-bisz(*R*<sub>ax</sub>)-19)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

129,6 mg (0,45 mmol) (*R*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinaftol (**9**) 3x10 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 316,5 mg (0,9 mmol) (*R*)-2-klór-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin, 0,3 ml trietilamint és 20 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácsepegtetjük a vízmentesített (*R*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinaftol (**9**) toluolos oldatát (30 ml). A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sötét alumínium-oxid ágyon kiszűrjük,

toluollal mossuk. Oldószermentesítés után világossárga szilárd anyagot kapunk. Hozam: 325,0 mg (80%).

$[\alpha]_D^{20}$  -222 (*c* 0,5; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz): δ 145,86; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,6 (m, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 2,35 (m, ArCH<sub>2</sub>), 2,74 (m, ArCH<sub>2</sub>), 7,3 (m, Ar), 7,5 (m, Ar), 7,8 (m, Ar); <sup>13</sup>C NMR (125,75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 23,0 (s, CH<sub>2</sub>), 23,05 (s, CH<sub>2</sub>), 28,1 (s, CH<sub>2</sub>), 29,7 (s, CH<sub>2</sub>), 118,0 (s, CH arom), 122,1 (s, CH arom.), 122,4 (s, CH arom.), 124,6 (s, CH arom.), 124,8 (s, CH arom.), 125,1 (s, CH arom.), 126,0 (s, CH arom.), 127,0 (s, CH arom.), 127,2 (s, CH arom), 128,4 (s, CH arom.), 128,5 (s, CH arom.), 129,2 (s, CH arom.), 129,7 (s, CH arom.), 129,8 (s, CH arom.), 130,2 (s, C arom.), 131,3 (s, C arom.), 131,6 (s, C arom.), 132,6 (s, C arom.), 133,0 (s, C arom.), 133,9 (s, C arom.), 138,2 (s, C arom.), 147,5 (s, C arom.), 147,7 (s, C arom.), 148,0 (s, C arom.)

**(S)-{[1,1'-Binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-binafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((S<sub>ax</sub>)-bisz(S<sub>ax</sub>)-20)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

57,3 mg (0,2 mmol) (*S*)-binaftolt 3x10 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük. Háromnyakú lombikba bemérünk 341,0 mg (0,9 mmol) (*S*)-2-klór-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin, 0,3 ml trietilamint és 20 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácsepegtetjük a vízmentesített (*S*)-binaftol toluolos oldatát (30 ml). A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót alumínium-oxid ágyon kiszűrjük, toluollal mossuk. Oldószermentesítés után világossárga szilárd anyagot kapunk. Hozam: 149,0 mg (80%).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz): δ 139,0 (s)

**(R)-{[1,1'-Binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-binafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((R<sub>ax</sub>)-bisz(S<sub>ax</sub>)-20)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

86,0 mg (0,3 mmol) (*R*)-binaftolt 3x20 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 240,5 mg (0,67 mmol) (*S*)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepint, 0,15 ml trietilamint és 30 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácepegtetjük a vízmentesített (*R*)-binaftol toluolos oldatát (30 ml). A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid söt alumínium-oxid ágyon kiszűrjük, toluollal mossuk. Oldószermentesítés után világossárga szilárd anyagot kapunk. Hozam: 224,5 mg (80%).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>; 121,421MHz): δ 139,45 (s)

**(S)-{[5,5',6,6',7,7',8,8'-Oktahidro-1,1'-binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-binafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((S<sub>ax</sub>)-bisz(S<sub>ax</sub>)-21)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(S<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

117,8 mg (0,4 mmol) (*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinaftol 3x20 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 350,5 mg (0,98 mmol) (*S*)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepint, 0,15 ml trietilamint és 30 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácepegtetjük a vízmentesített (*S*)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepint toluolos oldatát (30 ml). A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on



kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót alumínium-oxid ágyon kiszűrjük, toluóllal mossuk. Oldószermentesítés után világossárga szilárd anyagot kapunk. Hozam: 320 mg (80%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 121,421MHz):  $\delta$  148,0 (s)

**(R)-{[5,5',6,6',7,7',8,8'-Oktahidro-1,1'-binaftalén]-2,2'-diil-bisz(oxi)}bisz-(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-binafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin ((R<sub>ax</sub>)-bisz(S<sub>ax</sub>)-21)**

A vegyület előállítása teljesen analóg módon történt a (2*S*,4*S*)-2,4-bisz [(*S*)-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepin-2-iloxi]-pentán ((2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-14) ligandum szintézisével.

88,35 mg (0,4 mmol) (*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinaftol 3x20 ml toluol ledesztillálásával vízmentesítjük.

Háromnyakú lombikba bemérünk 262,9 mg (0,98 mmol) (*S*)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepint, 0,12 ml trietilamint és 30 ml toluolt. Az reakcióelegyhez 0°C-on, inert atmoszférában, lassan hozzácepegtetjük a vízmentesített (*R*)-2-klór-5,5',6,6',7,7',8,8'-oktahidro-dinafto[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxafoszfepint toluolos oldatát (30 ml). A keletkező szuszpenziót 30 percig 0°C-on kevertetjük, majd 20-25°C-on kevertetjük tovább egy éjszakán át. A keletkező amin hidroklorid sót alumínium-oxid ágyon kiszűrjük, toluóllal mossuk. Oldószermentesítés után világossárga szilárd anyagot kapunk. Hozam: 210 mg (70%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 121,421MHz):  $\delta$  138,6 (s)

## 6.5. Katalitikus kísérletek

### Az $\text{SnCl}_2$ vízmentesítése

100 ml-es főzőpohárba bemérünk 20,4 g (200 mmol) ecetsavanhidridet, majd keverés közben hozzáadunk 22,6 g (100 mmol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t. Másfél óra kevertetés után az elegyet üvegszűrőn szűrjük, száraz dietiléterrel mossuk, vákuumban szárítjuk.<sup>103</sup>

### **PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> előállítása**

3 g PtCl<sub>2</sub>-t 120 ml benzonitrilben 120°C-on oldunk, a keletkező sárga homogén oldatot ha szükséges forrón szűrjük, majd állni hagyjuk. Néhány órai állás után sárga kristályok válnak ki az oldatból, szűrés üvegszűrőn, átkristályosítás benzolból. Az átkristályosított termék mennyisége 4,5 g (85%).

### **Általános leirat homogénkatalitikus hidroformilezésére Pt-komplexekkel**

Schlenk-csőbe 0,05 mmol Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-t és 0,055 mmol foszfitot és 0,05 mmol vízmentes SnCl<sub>2</sub>-ot mérünk, majd argon atmoszféra alatt 35 ml oxigénmentesített toluolban intenzív kevertetés közben feloldjuk. Az oldathoz adjuk a szubsztrátumot (100 mmol), valamint a belső standard-ként alkalmazott dekánmt (5 mmol).

Egy 100 ml-es manométerrel ellátott argonnal oxigénmentesített autoklávba inertizálunk, majd argon atmoszféra alatt beletöltjük az előkészített reakcióelegyet.

Az autoklávokat CO/H<sub>2</sub> 1:1 arányú gázkeverékkel nyomás alá helyezzük. A reakció előrehaladását a nyomás csökkenésével követjük. A reakció végén az autoklávot lehűtjük, a maradék szintézis gáz elegyet lefuvatjuk. A reakcióelegy és a desztillátum összetételét gázkromatográfias módszerrel határozzuk meg. A reakcióelegyet vákuumban (1 mm) ledesztilláljuk. A 2-fenilpropanal optikai tisztaságát optikai forgatóképesség és a belőle előállított sav formájában királis GC méréssel határozzuk meg.

### **Általános leirat homogénkatalitikus hidroformilezésére Rh-komplexekkel**

Schlenk-csőbe bemérünk 0,0135 mmol Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>-t, vagy [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>-t és 0,0583 mmol foszfitot, inertizálás után 2 ml oxigénmentesített benzolban oldjuk. Az elegyet argon atmoszférában kevertetjük, majd hozzáadtunk 26,2 mmol szubsztrátumot, valamint a belső standard-ként alkalmazott dekánt (1 mmol).

Egy manométerrel ellátott, argonnal oxigénmentesített 20 ml-es autoklávba beinjektáljuk az elkészített reakcióelegyet.

Az autoklávokat CO/H<sub>2</sub> 1:1 arányú gázkeverékkel nyomás alá helyezzük. A reakció előrehaladását a nyomás csökkenésével követjük. A reakció végén az autoklávot lehűtjük, a maradék szintézis gáz elegyet lefuvatjuk. A reakcióelegy és a desztillátum összetételét gázkromatográfias módszerrel határozzuk meg. A reakcióelegyet vákuumban (1 mm) ledesztilláljuk.

### **A 2-fenil-propanal optikai tisztaságának meghatározása**

A hidroformilezés során nyert eledehidek keverékét acetonos közegben karbonsavvá alakítjuk. Egy 250 ml-es egynyakú lombikba bemérünk 1 ml desztillátumot (elágazó és normál aldehid elegye), 1 g vízmentes MgSO<sub>4</sub>-ot és 40 ml acetont. Az elegyhez keverés közben több részletben hozzáadunk 1 g KMnO<sub>4</sub> -ot. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertetjük 4 órán át, majd oldószermentesítjük (vízsugárszivattyú). A maradékot forró vízzel szuszpendáljuk, majd szűrjük. A szűrletet 1 M-os HCl oldattal pH 1-re savanyítjuk. Az elegyet diklórmetánnal extraháljuk, majd MgSO<sub>4</sub> -on szárítjuk. Oldószer mentesítés után 0,05%-os diklórmetános oldatot készítünk. Az optikai tisztaságot gázkromatográfias módszerrel királis kolonna felhasználásával is meghatározzuk.

A meghatározás körülményei: kolonna β-DEX 120, (30 m, 0,25 mm ID, 0,25 μm, 10 psi argon, 100°C, 2 perc után 2°C/perc 180°C-ig). Beinjektált minta 2 μl.

### **p-metil-2-fenil-propanal optikai tisztaságának meghatározása NMR spektroszkópiás módszerrel:**

NMR-csőbe bemértünk annyi desztillált reakcióelegyet, hogy az aldehid tartalom 0,0325 mmol legyen. Az oldathoz 0,7 ml vízmentes CDCl<sub>3</sub>-t adtunk. Trisz[3-(heptafluoro-propil-hidroxi-metilén)-d kamforato] europium(III) (Eu(hfc)<sub>3</sub>) shift reagenst használtunk. Az (Eu(hfc)<sub>3</sub>)/aldehid molarányt 0,05-ös lépésközzel növeltük. Lépésenként <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk a reakcióelegyet. A legjobb jelszeparációt 0,25 molaránynál kaptuk.

## 7. A kísérleti eredmények összefoglalása

A homogénkatalitikus hidroformilezést új királis ligandumokkal módosított Pt- és Rh-katalizátor komplexekkel hajtottuk végre. Arra kerestünk választ, hogy a ligandum kiralitásának valamint elektronikus tulajdonságának változtatása milyen mértékben befolyásolja a katalizátorrendszer kemo-, regio- és enantioszelektivitását. Katalizátorként axiális és centrális kiralitású biszfoszfit ligandummal módosított Pt- és Rh-komplexeket használtunk. Mivel a foszfitok kevésbé elektrondúsak, mint a foszfánok, ezért azt vártuk, hogy a katalizátorrendszer szelektivitása és a katalitikus aktivitása megváltozik foszfit ligandumok alkalmazásakor.

1. Centrális és axiális kiralitást tartalmazó biszfoszfitokat állítottam elő. Általánosan alkalmazható reakcióutat dolgoztam ki a ligandumok előállítására. Az így előállított ligandumok szerkezeti egységeinek kis változtatásával az elektronikus és szterikus hatások, valamint a ligandum koordinálódása után kialakuló kelátgyűrű méretének hatása egymástól függetlenül is vizsgálhatóvá váltak.

- A  $(2R,4R)$ -bisz(4*R*,6*R*)-**4** és  $(1S,3S)$ -bisz(4*R*,6*R*)-**5** ligandumok esetében a terminális csoportok elektronikus tulajdonsága, szerkezete és kiralitás elemei azonosak, így a „híd” egység elektronikus tulajdonságát tudtuk vizsgálni szilárd és folyadék fázisban egyaránt. A ligandumok NMR spektroszkópiai vizsgálata és röntgenszerkezete egyaránt igazolta a terminális csoportok azonos szék konformációját. Mindkét ligandum röntgendiffrakciós szerkezetében a foszforatomok távolsága alig nagyobb a van der Waals rádiusznál, mely a foszforatomok közötti kölcsönhatásra utal. Az NMR spektroszkópiai mérésekben folyadék fázisban tapasztalt hat kötésen át ható csatolás alátámasztja a foszforatomok közötti, téren át ható kölcsönhatást.
- Az  $(S_{ax})$ -bisz(4*S*,6*S*)-**8** és  $(R_{ax})$ -bisz(4*R*,6*R*)-**9** ligandumok szerkezetében az eltérő elektronikus tulajdonságot képviselő binaftil egység nem változtatja meg jelentősen sem a torziós szöveget, sem a két foszforatom közötti távolságot, valószínűleg azért mert a naftil egység már jelentős távolságra van a foszforatomoktól, így a hatás csekély
- Spektroszkópiás módszerrel vizsgáltam a Pt(biszfoszfit)Cl<sub>2</sub> komplexek szerkezetét.

Röntgendiffrakciós analízissel bizonyítottam, hogy a  $\text{PtCl}_2(R_{ax})$ -bisz(4*R*,6*R*)-**8** komplex síknégyzetes szerkezetű. A ligandum terminális csoportja szék konformációjú, mely megegyezik a folyadék fázisban végzett spektroszkópiás mérés eredményeivel. A síknégyzetes komplexben a torziós szög megnőtt, a kelátgyűrű „ollószerűen” kinyílt, valószínűleg a két klóratom sztérikus gátlása miatt.

- *In situ* vizsgáltam a dikloro-kompleksek  $\text{Pt}(\text{biszfoszfit})\text{Cl}_2$  reakcióját ón(II)-kloriddal  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroszkópia segítségével. Különbség tehető az  $\text{SnCl}_3$ -hoz képest *cisz*-, ill. *transz*-helyzetben lévő foszforatomok között. A *transz*-helyzetben lévő foszforatom jele az alacsonyabb térerősség irányába tolódik el. A P–Pt csatolási állandó *cisz*-helyzet esetén nagyobb, mint *transz* esetben.

2. A (2*R*,4*R*)-bisz(4*R*,6*R*)-**4** ligandumot vizsgálva a hidroformilezés körülményei között  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  módosítása során a tetragonális piramis szerkezetű  $\text{HRh}(\text{PP})_2$  komplexet sikerült kimutatni, mely katalitikusan inaktív.

Valószínűsíthető, hogy a katalitikusan aktív  $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PP})_2$  komplex vagy ebből az inetermedierből alakul ki, vagy nem detektálható koncentrációban és sebességgel közvetlenül a ródiom-dikarbonil-acetil-acetonát komplexből képződik.

3. Az eddig még kevésbé vizsgált  $\text{Pt}(\text{biszfoszfit})\text{Cl}(\text{SnCl}_3)$  katalizátorrendszert alkalmaztam homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezési reakció vizsgálatára. Megállapítottam, hogy sztirol szubsztrátum hidroformilezése során  $\text{Pt}(\text{biszfoszfit})\text{Cl}(\text{SnCl}_3)$  katalizátorrendszer jelenlétében a kelátgyűrű mérete döntően befolyásolja az enantioszelektivitást és a katalitikus aktivitást. A nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumok bizonyultak megfelelőnek, míg ródiumos rendszerben a hatás nem egyértelmű.

4. Vizsgáltam, hogy a módosító ligandum elektronikus tulajdonságainak megváltozása hogyan befolyásolja a katalitikus tulajdonságokat. A ligandum  $\pi$ -akceptor sajátságának csökkenése a kemoszelektivitás növekedését vonja maga után. A terminális csoport elektronikus tulajdonságának megváltozása jelentősen megváltoztatja a kemo- és régióselektivitást és a katalitikus aktivitást, míg az

enantioszelektivitás csak igen kis mértékben változik. A "híd" elektronikus tulajdonságának megváltozása a katalitikus eredményekre csekély hatást gyakorolt.

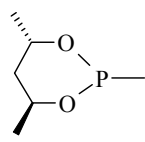
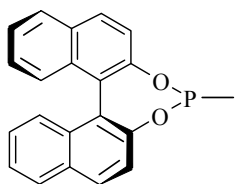
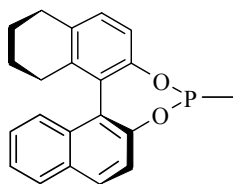
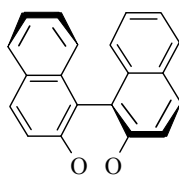
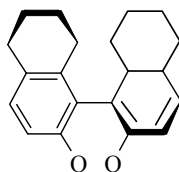
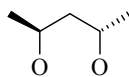
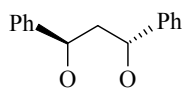
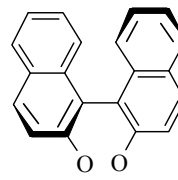
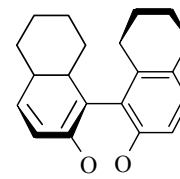
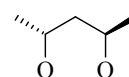
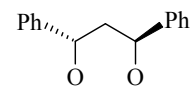
5. Sztírol platina- és ródium-katalizált enantioszelektív hidroformilezésében az optikai hozam jelentős mértékben függ a hőmérséklettől. Kiemelkedően nagy optikai tisztaságot (91%, (*R*), 17°C) és katalitikus aktivitást (TOF: 1100 molmol<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, konv.: 50%, 60°C) tapasztaltunk a terminális csoporton binafto[d,f][1,3,2]-dioxafoszfepin egységet tartalmazó ligandumok alkalmazása esetén. A kiemelkedően nagy optikai hozamot valószínűleg a terminális csoportban lévő a gátolt rotáció miatt kialakuló merev szerkezetű héttagú foszfepin egység kedvező konformációjának köszönhetjük. A hidrogénező aktivitás jelentős mértékben, a katalitikus aktivitás kis mértékben nő a ligandumok  $\pi$ -akceptor sajátságának növekedésével (2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**17** < (1*R*,3*R*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**15** < (2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14**), miközben az optikai tisztaság kis mértékben változik, a régiószerelektivitásra gyakorolt hatás ellentétes irányú.

6. Bizonyítottuk, hogy a Pt-katalizált aszimmetrikus hidroformilezési reakcióban a kelátgyűrű mérete befolyásolja a katalitikus eredményeket, a nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumok a platina-komplexek módosítására jobbnak bizonyultak, míg ródiumos rendszerben nem tudtuk bizonyítani ezt a hatást.

7. Megállapítottuk, hogy mind a nyolc, mind kilenc tagú kelátgyűrűt képző foszfitok esetében összegüggés van a terminális csoport és a "híd" konfigurációja és elektronikus tulajdonságai, valamint az aszimmetrikus hidroformilezési reakció katalitikus aktivitása, kemo-, régió- és enantioszelektivitása között. A terminális csoport tulajdonsága meghatározó a katalitikus tulajdonságokra. A legjobb katalitikus eredményeket nyolctagú kelátgyűrűt képző a terminális csoporton binaftil egységet tartalmazó ligandumok biztosították.

- Pt(biszfoszfit)Cl(SnCl<sub>3</sub>) katalizátorrendszer esetén, mind a nyolc mind a kilenc tagú kelátgyűrűt képző ligandumok használata esetén kölcsönhatást tapasztaltunk a ligandumban lévő kiralitáselemek és a főlegben képződő 2-fenil-propanal konfigurációja között. Míg a (2*S*,4*S*)-bisz(*S*<sub>ax</sub>)-**14** ligandummal módosított katalizátorrendszerrel 75% (*R*), addig a ligandum diasztereomer párjával ((2*R*,4*R*)-

bisz( $S_{ax}$ )-**14**) 37% ( $S$ ) optikai tisztaságot nyertünk. A "hídban" lévő centrális kiralitás és a terminális csoport axiális kiralitása együttműködő hatásúnak bizonyul a ( $2S,4S$ )-bisz( $S_{ax}$ )-**14** esetén. A "híd" sztereogén centruma határozta meg a feleslegben képző aldehid konfigurációját. Nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumok esetén a "híd" kiralitáselemével ellentétes, míg kilenctagú kelátgyűrűt képző ligandumok esetén azzal megegyező konfigurációjú antipódot nyerünk főlegben.

**Terminális csoport** $(2S,4S)$  $(S_{ax})$  $(S_{ax})$ **"Híd"***Együttműködő hatás* $(R_{ax})$  $(R_{ax})$  $(2S,4S)$  $(1R,3R)$  $(R)$ *Nem együttműködő hatás* $(S_{ax})$  $(S_{ax})$  $(2R,4R)$  $(1S,3S)$  $(S)$ 

Az együttműködő hatást valószínűleg az okozza, hogy a "híd" és a terminális csoport a ligandum egyik diasztereomerje esetén egymáshoz viszonyítva kedvező térszerkezetet hoz létre, mely csökkenti az olefin koordinációjának lehetséges téirányait.

**8.** A katalitikus eredmények alapján a királis ditercier foszfitok ígéretes módosító ligandumok lehetnek a homogénkatalitikus aszimmetrikus hidroformilezési reakciókban. Az új Pt(biszfoszfit)Cl(SnCl<sub>3</sub>) katalizátorrendszer az eddig vizsgált Pt(difoszfán), Rh(difoszfán), Rh(biszfoszfit), Rh(foszfán-foszfit) katalizátorokhoz képest kiemelkedően jó katalitikus aktivitást és enantioszelektivitást mutatnak. A ligandum  $\delta$ -donor,  $\pi$ -akceptor tulajdonsága nagy fontosságú.

A különböző kiralitás- és elektronikus sajátsgot hordozó elemekből felépített királis biszfoszfitok előállításával és tesztelésével tervezhetővé vált a katalizátorrendszer.

A ligandum szerkezetének ismeretében előre megbecsülhető a keletkező 2-fenilpropanal optikai tisztaságának mértéke, és a feleslegben képződő enantiomer kiralitása. A nyolctagú kelátgyűrűt képző ligandumok esetén a híd kiralitásával ellentétes, míg kilenctagú gyűrű esetén az azzal megegyező konfigurációjú aldehid képződik főlegben.

A katalitikus eredmények segítséget nyújtanak a katalitikus rendszer további tervezésében.



## 8. Az értékezés alapjául szolgáló közlemények

- Cserépi-Szűcs, S., Bakos, J. *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1997**, 635.
- Cserépi-Szűcs, S., Tóth, I., Párkányi, L., Bakos, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3135-3142.
- Cserépi-Szűcs, S., Huttner, H., Zsolnai, L., Bakos, J. *J. Organometal. Chem.* **1999**, *586*, 70-78.
- Cserépi-Szűcs, S., Huttner, G., Zsolnai, L., Szöllősy, Á., Hegedüs, C., Bakos, J. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296/1*, 222-230.
- Bakos, J., Cserépi-Szűcs, S., Hegedüs, C. Markó, Á. Szöllősy *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 725.
- Cserépi-Szűcs, S., Bakos, J. "Catalysis for the Fine Chemical Industry" Volume 3 chapter 12.3. in *Metal Catalysed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions* John Wiley Sons Ltd, New York, **2004**, 238-244.

## 9. Felhasznált irodalom

- <sup>1</sup> Fogassy, E.; Ács, M.; Tőke, L. Optikai izomerek előállítása, Kémi Újabb Eredményei-65, Akadémiai Kiadó, **1987**, Szerk.: Csákvári Béla, 163-315.
- <sup>2</sup> a. Roelen, O. DE 849,548 (**1938/1952**), Chemische Verwertungsgesellschaft GmbH, Oberhausen; b. Roelen, O. *Angew. Chem.*, **1949**, *44*, 8856.
- <sup>3</sup> Cornils, B. *New Synthesis with Carbon Monoxide*, J. Falbe (Ed.), Springer Verlag, Berlin, **1980**.
- <sup>4</sup> Agbossou, F.; Carpentier, J.-F.; Montreux, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485.
- <sup>5</sup> Brunner, H.; Zettlmeier, W. *Handbook of Enantioselective Catalyst with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.
- <sup>6</sup> Botteghi, C.; Paganelli, S.; Schionato, A.; Marchetti, M. *Chirality*, **1991**, *3*, 355.
- <sup>7</sup> Consiglio, G.; Pino, P. *Top. Curr. Chem.* **1982**, *105*, 77.
- <sup>8</sup> Gladiali, S.; Bayon, J. C.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, *6*, 1453
- <sup>9</sup> Ogata, I.; Ikeda, Y. *Chem. Lett.* **1971**, 487.
- <sup>10</sup> Botteghi, C.; Consiglio, G.; Pino, P. *Chimica*, **1972**, *26*, 141.
- <sup>11</sup> Chatt, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5075.
- <sup>12</sup> Chatt, J.; Coffey, R. S.; Gough, A.; Thompson, D. T. *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 190.
- <sup>13</sup> Dolchetti, D.; Pietripaolo, R.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 553.
- <sup>14</sup> Hartley, F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Appl. Science Publ., London, **1973**.
- <sup>15</sup> Booth, G.; Chatt, J. *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 67, Booth, G.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 634.
- <sup>16</sup> Garrou, P.E.; Heck R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 4115.
- <sup>17</sup> Bailar Jr., J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 1592.
- <sup>18</sup> Schwager, I.; Knifton, J. F. *J. Catal.*, **1976**, *45*, 256.
- <sup>19</sup> Consiglio, G.; Pino, P. *Helv. Chim. Acta.* **1976**, *59*, 642.
- <sup>20</sup> Consiglio, G.; Arber, W.; Pino, P. *Chem. Ind. (Milano)*, **1978**, *60*, 396.
- <sup>21</sup> Consiglio, G.; Pino, P. *Isr. J. Chem.* **1977**, *15*, 221.
- <sup>22</sup> Haelg, P.; Consiglio, G.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 281.
- <sup>23</sup> Pittman, C. U.; Kawabata, Y.; Flowers, L. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 473.
- <sup>24</sup> Gladiali, S.; Fabbri, D.; Kollár, L. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *491*, 91.

- 
- <sup>25</sup> Stille, J. K.; Su, H.; Brechot, P.; Parrinello, G.; Hegedus, L. S. *Organometallics*, **1991**, *10*, 1183.
- <sup>26</sup> Kollár, L.; Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, B. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 277
- <sup>27</sup> Kollár, L.; Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 257.
- <sup>28</sup> Ancillotti, F.; Lami, M.; Marchionna, M. *J. Mol. Catal.*, **1990**, *58*, 331.
- <sup>29</sup> Ancillotti, F.; Lami, M.; Marchionna, M. *J. Mol. Catal.*, **1990**, *63*, 37.
- <sup>30</sup> Ancillotti, F.; Lami, M.; Marchionna, M. *J. Mol. Catal.*, **1991**, *66*, 37.
- <sup>31</sup> Botteghi, C.; Paganelli, S.; Matteoli, U.; Scrivanti, A.; Ciorciaro, R.; Venanzi, L. M. *Helv. Chim. Acta*, **1990**, *73*, 284.
- <sup>32</sup> Schiller, G. Ger. Pat. 965,605 **1956**, Chem. Abstr. **1959**, *53*, 11226,
- <sup>33</sup> Hughes, V. L. Br. Pat. 801,734 **1958**; Chem. Abstr. **1959**, *53*, 7014.
- <sup>34</sup> Osborn, J., Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, *17.*,
- <sup>35</sup> Young, J. F.; Osborn, J., Jardine, F. Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 131.
- <sup>36</sup> Salomon, C.; Consiglio, G.; Botteghi, C.; Pino, P. *Chimica*, **1973**, *27*, 215.
- <sup>37</sup> Tanaka, M.; Ikeda, Y.; Ogata, I. *Chem. Lett.*; **1975**, 1115.
- <sup>38</sup> Fryzuk, M. D., Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6262.
- <sup>39</sup> Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.*; **1985**, *279*, 193.
- <sup>40</sup> Diéguez, M.; Pereira, M. M., Masdeu-Bultó, A. M.; Claver, C., Bayón, J. C. *J. Mol. Catal.* **1999**, *143*, 111.
- <sup>41</sup> Takaya, H.; Mashima, K.; Koyano, K.; Yagi, M.; Kumobayashi, H.; Taketomi, T.; Akutagawa, S., Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629.
- <sup>42</sup> Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 40.
- <sup>43</sup> Kollár, L.; Sándor, P.; Szalontai, G. *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, 191.
- <sup>44</sup> Sakai, N.; Nozaki, K.; Mashima, K.; Takaya, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 583
- <sup>45</sup> RajanBabu, T.V.; Ayers, T. A. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 4295.
- <sup>46</sup> Buisman, G. J.; Kamer, H. P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4*, 1625.
- <sup>47</sup> Babin, J. E.; Whiteker, G. T. *WO93/03839*, **1993**; *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, P159872h.
- <sup>48</sup> Buisman, G. J. H.; Vos, E. J.; Kamer, P. C. J. ; van Leeuwen P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 409.
-

- 
- <sup>49</sup> Gladiali, S.; Dore, A.; Fabbri, D.; De Lucchi, O.; Manassero, M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, *5*, 511.
- <sup>50</sup> Sakai, N.; Mano, S.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7033
- <sup>51</sup> Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 395
- <sup>52</sup> Lambers-Verstappen, M. M. H. de Vries, J. G. *Adv. Synth Catal.* **2003**, *345*, 478.
- <sup>53</sup> Higashizima, T.; Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 2023
- <sup>54</sup> Pámies, O.; Net, G., Ruiz, A.; Claver, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2011.
- <sup>55</sup> Diéguez, M., Pámies, O., Ruiz, A., Castellón, S., Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2000**, *11*, 4701.
- <sup>56</sup> Diéguez, O.; Pámies, G. Net, A. Ruiz, C. Claver *Tetrahedron: Asymmetry*. **2001**, *12*, 651.
- <sup>57</sup> Diéguez, O.; Pámies, G.; Ruiz, A.; Claver, C. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 827
- <sup>58</sup> Diéguez, O.; Pámies, G.; Ruiz, A.; Castellion, S.; Claver, C. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3086.
- <sup>59</sup> Ungváry, F. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *241*, 295.
- <sup>60</sup> Pámies, G. Net, A. Ruiz, C. Claver *Tetrahedron: Asymmetry*. **2001**, *12*, 3441.
- <sup>61</sup> Petőcz, G.; Berente, T.; Kégl, T.; Kollár L. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1188.
- <sup>62</sup> Kamer, P. C. J.; van Rooy, A.; Schoemaker, van Leeuwen, G. C.; P. W. N. M. *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, *248*, 2409.
- <sup>63</sup> Franció, G.; Drommi, D.; Graiff, C.; Faraone, F.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chimica Acta* **2002**, *338*, 59.
- <sup>64</sup> Saluzzo, C.; Breuzard, J.; Pellet-Rostaing, S.; Vallet, M. Le Guyader, F.; Lemaire, F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 98.
- <sup>65</sup> Hegedüs, Cs; Gergely, I.; Gulyás, H.; Madarász, J., Szöllősy, Á.; Bakos, J. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2007**, *113*, 153.
- <sup>66</sup> Gergely, I.; Hegedüs, Cs; Gulyás, H.; Szöllősy, Á.; Monsees, A.; Riermeier, T.; Bakos, J. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, *14*, 1087.
- <sup>67</sup> Au-Yeung, T., T.-L.; Chan, S-S; Chan, A. S. C.: *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 537
- <sup>68</sup> Cobley, C. J.; Froese, R. D. J.; Klosin, J.; Qin, c.; Whiteker, G. T. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2986.
-

- 
- <sup>69</sup> White, D. W.; Bertrand, R. D.; McEven, G. K. and Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7125.
- <sup>70</sup> Cserépi-Szűcs, S., Tóth, I., Párkányi, L., Bakos, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3135.
- <sup>71</sup> Szalontai G., Bakos, J., Tóth I., Heil, B., Pelczer I., Sohár, P., *Magnetic Resonance in Chemistry* **1986**, *24*, 890-896.
- <sup>72</sup> Szalontai, G., Bakos, J., Tóth, I., Heil, B. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **1987**, *25*, 761.
- <sup>73</sup> *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5 th. edn. Longman, Essex, **1989**, p. 418.
- <sup>74</sup> Hendrickson, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4854
- <sup>75</sup> Sheldrick, G. M. SHELIXS-93 program, University of Göttingen, Germany, **1986**
- <sup>76</sup> Au-Yeung, T. T. L.; Chan, S. S.; Chan, A. S. C. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 537.
- <sup>77</sup> Cserépi-Szűcs, S., Huttner, G., Zsolnai, L., Bakos, J.; *J. Organometallic Chemistry* **1999**, *586*, 70.
- <sup>78</sup> Meek, D. W.; Mazanec, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 266
- <sup>79</sup> Bao, Q-B., Geib, S. J., Rheingold, A. L. Brill, T. B.: *Inorg. Chem.* **1987**, *21*, 3453.
- <sup>80</sup> Caldwell, A. N., Manojlovic-Muir, L., Muir, K. W.: *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2265.
- <sup>81</sup> Bao, Q-B., Geib, S. J., Rheingold, A. L. Brill, T. B.: *Inorg. Chem.* **1987**, *21*, 3453.
- <sup>82</sup> Evans, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. J., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3133.
- <sup>83</sup> Achord, P. A.; Kiprof, P.; Barker, B. *J. of Molecular Structure THEOCHEM* **2008**, *849*, 103
- <sup>84</sup> Brown, J.M., Kent, A.J., *J. Chem. Soc, Perkin Trans.2* **1987**, 1597
- <sup>85</sup> Tóth, I.; Guo, I.; Hanson, B. E. *Organometallics* **1993**, *12*, 848
- <sup>86</sup> Casey, C. P.; Martins, S. C.; Fagan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5586
- <sup>87</sup> C. P. Casey, S. C. Martins, M. Fagan; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5586.
- <sup>88</sup> Scrivanti, A.; Berton, A.; Toniolo, L.; Botteghi, C. *J. Organomet Chem.* **1986**, *314*, 369
- <sup>89</sup> Tóth, I.; Kégl, T.; Elsevier, C. J.; Kollár, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5704
- <sup>90</sup> Rocha, W.R.; De Almeida, W.B. *Organometallics* **1998**, *17*, 1961.
- <sup>91</sup> Kollár, L. Bakos, J. Tóth, I. Heil, B.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 277.
-

- 
- <sup>92</sup> Kollár, L. Consiglio, G., Pino, P.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 305.
- <sup>93</sup> Meesses, P., Vogt, D., Keim, W.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 165.
- <sup>94</sup> Garland, M.; Pino, P. *Organometallics* **1991**, 10, 1963.
- <sup>95</sup> Cserépi-Szűcs, S., Bakos, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 635.
- <sup>96</sup> Gladiali, S.; Fabbri, D.; Kollár, L. *J. Organometallic Chemistry* **1995**, 491, 91-96.
- <sup>97</sup> Cserépi-Szűcs, S., Huttner, G., Zsolnai, L., Szölösy Á., Hegedüs, Cs., Bakos, J.; *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 296, 222.
- <sup>98</sup> Ito, K., Harada, T., Tai, A., Izumi, Y. *Chem. Lett.* **1979**, 1049.
- <sup>99</sup> Bakos J., Tóth I, Markó L., *J. Organic Chemistry* **1981**, 46, 5428.
- <sup>100</sup> Ito, K., Harada, T., Tai, Akira. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 3367.
- <sup>101</sup> *Catalysis for Fine Chemical Synthesis, Vol. 3. Metal Catalysed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions* Edited by Roberts, S. M.; Xiao, J.; Whittall, J.; Pickett, T.; John Wiley and Sons, New York, **2004**, 238-244.
- <sup>102</sup> Cram, D. J., Helgeson, R. C. Peacock, S. C., Kaplan, L. J., Domeier, L., Moreau, P., Koga, K., Mayer, J. M., Chao, Y., Siegel M. G. Hoffmann, D. H., Sogah, G. D. Y.; *J. Organic Chemistry*, **1978**, 43, 1930.
- <sup>103</sup> Williams, J. W. *Org. Synth.*, **1943**, 23, 63.
-