

VU Research Portal

Tris(pyrazolyl)phosphines and their Copper(I) Complexes

Tazelaar, C.G.J.

2018

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Tazelaar, C. G. J. (2018). *Tris(pyrazolyl)phosphines and their Copper(I) Complexes*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Binnen de coördinatiechemie en homogene katalyse leiden verschillende liganden tot verschillende chemie. Daarom is het nuttig de “gereedchapskist” met beschikbare liganden en de kennis over die liganden uit te breiden. In dit proefschrift is de chemie van tris(pyrazolyl)fosfine liganden uitgediept, naast die van de topologisch gerelateerde tris(triazolyl)fosfines. In dit werk zijn beide ligandtypes enkel gecomplexeerd aan Cu(I), maar de concepten die hier beschreven worden zijn naar verwachting direct overdraagbaar op andere metalen.

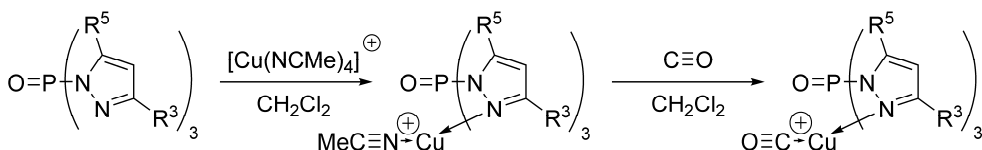
Hoofdstuk 1 geeft een overzicht van de huidige stand van het onderzoek naar tris(azolyl)fosfines, met name hun bereiding en coördinatiechemie. De op imidazolyl gebaseerde liganden domineren dit veld en zijn toegepast in studies voor Zn, Fe en Cu bevattende enzymen te modelleren en in een reeks andere studies, waarbij metalen van Sc tot Au gecomplexeerd worden.

Hoewel in mindere mate, zijn ook pyrazolyl gebaseerde liganden gebruikt in coördinatiechemie. Hun Cu chemie is het meest ontwikkeld. Recent zijn deze tris(pyrazolyl)fosfines ook toegepast als P-uitgangsstof in een reeks publicaties.

Op 1,2,3-triazolyl gebaseerde liganden zijn de laatste tien jaar pas opgekomen, maar tonen voldoende onderscheidende eigenschappen om verdere ontwikkeling van dit ligand-type te verantwoorden. 1,2,4-triazolyl fosfine oxide, tenslotte, is vrijwel uitsluitend toegepast als reagens voor organische omzettingen van meestal bio-organische moleculen.

Hoofdstuk 2 begint met een verbeterde bereiding van tris(pyrazolyl)fosfine oxides die de kans biedt om een set liganden te isoleren met verschillende sterische bulk rond de metaalbindingsplek van het ligand. Het introduceren van methyl substituenten vlakbij de P-N bindingen maakt de resulterende liganden minder gevoelig voor hydrolyse.

De coördinatiechemie van deze set liganden werd verkend door elk ligand te laten reageren met $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4][\text{PF}_6]$. Zowel NMR-spectroscopie als röntgendiffractie aan geselecteerde één-kristallen wezen de verwachte $\kappa^3\text{-N}_3$ bindingswijze van het ligand uit, waarbij een resterend NCMe ligand de verstoorde tetraëdrische omringing compleet maakt.



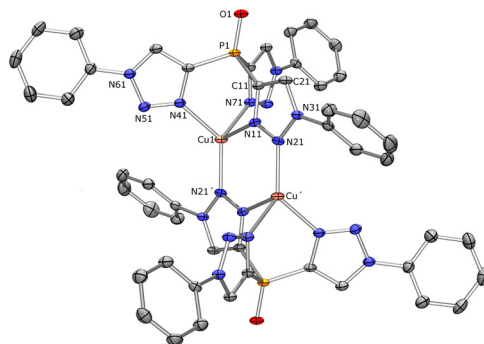
Schema 1. Complexatie en ligand-uitwisselingsreacties zoals experimenteel bestudeerd in hoofdstuk 2 en computationeel in hoofdstuk 3.

Dit monodentaat ligand kan worden uitgewisseld met zowel trifenylfosfine als CO (Schema 1). Dat laatste ligand biedt een mate voor de electronendichtheid op het metaal via de CO-strekkfrequentie. Vergelijking met de Cu-CO complexen van gerelateerde tris(pyrazolyl)methanen toont aan dat de liganden met een centrale fosfor meer electronenzuigend zijn.

In berekeningen komt dit verschil niet duidelijk naar voren. In **hoofdstuk 3**, komt de berekende waarde van $\nu(\text{CO})$ voor zowel de basis- tris(pyrazolyl)fosfine oxide als tris(pyrazolyl)methaan op hetzelfde uit, op het BVP86/6-311G(d,p) (SDD voor Cu) theorie niveau. Berekeningen aan de gerelateerde tris(triazolyl)-gebaseerde liganden geven iets hogere $\nu(\text{CO})$ waarden, maar het gevonden verschil is klein en ligt nog onder de afwijking van de experimenteel bepaalde waarden voor de pyrazolyl gebaseerde systemen. Introductie van substituenten leidt wel tot een significante afname van de electronendichtheid op het metaal *in silico*.

De berekende complexatie energiën voor de triazolyl gebaseerde systemen zijn exothermer dan die voor de tris(pyrazolyl) liganden ($\Delta\Delta G \geq 4.3$) en introductie van substituenten heeft een vergelijkbaar effect ($\Delta\Delta G \geq 4.1$ kcal/mol). Het effect van het wisselen van het centraal atoom, daarentegen, is slechts vrij beperkt ($\Delta\Delta G \leq 1.3$).

Experimenteel kwam er bij de complexatie van tris(triazolyl)fosfine oxide met Cu(I) een interessante extra coördinatie mogelijkheid aan het licht. Terwijl één stikstof van iedere triazolyl ring deelneemt aan $\kappa^3\text{-N}_3$ binding, vormt één van de naastgelegen stikstofatomen een brug naar een tweede Cu centrum, wat leidt tot een dimeer complex (Figuur 1). Gezien de relatief kleine verschillen die tussen dit ligand en zijn pyrazolyl analoog naar voren kwamen uit de berekeningen, lijken de mogelijkheden van deze ringpositie het grote verschil te zijn tussen beide liganden. In pyrazolyl gebaseerde systemen kan er op deze plek een substituent geplaatst worden om sterische hinder rond het metaal centrum te introduceren, terwijl de stikstof in



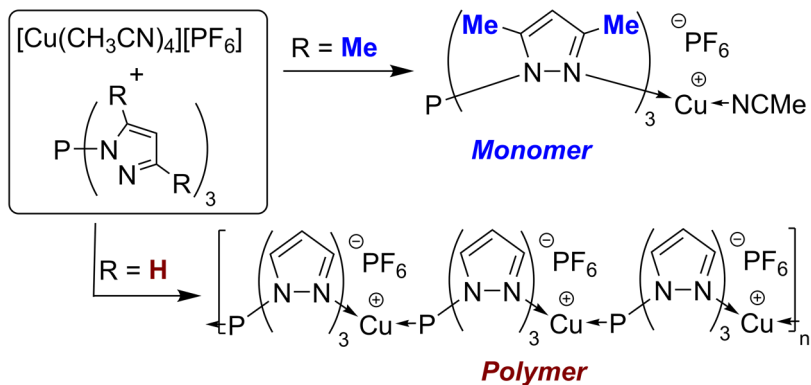
Figuur 1. Kristalstructuur van het dimere Cu-tris(triazolyl)fosfine oxide complex dat is verkregen in hoofdstuk 3.

dezelfde positie in de triazolyl gebaseerde liganden kan functioneren als secundaire bindingsplek.

Hoofdstuk 4 beschrijft de ongeoxideerde tris(pyrazolyl)fosfines die in bescheiden tot zeer hoge opbrengst gemaakt kunnen worden volgens een vergelijkbaar protocol als dat in hoofdstuk 2 werd gebruikt voor de overeenkomstige fosfine oxides. Op basis van NMR-spectroscopie aan selenides van deze fosfines, bleek het centrale P atoom een behoorlijk zwakke electrondonor te zijn.

Complexatie van gesubstitueerde versies van tris(pyrazolyl)fosfine aan Cu(I) levert 1 : 1 complexen op, ongeacht de gebruikte hoeveelheid ligand. Net als bij het fosfine oxide complex, kan ook hier het resterende acetonitril ligand worden uitgewisseld met trifenylfosfine, zoals is aangetoond voor het tris(3,5-dimethylpyrazolyl)fosfine Cu(I) complex. Een kristalstructuur laat de verwachte bindingen zien: Een $\kappa^3\text{-N}_3$ gebonden tris(pyrazolyl)fosfine, samen met een P-gebonden trifenylfosfine.

Het ongesubstitueerde ligand laat ander coördinatie gedrag zien. Als het in een 2 : 1 ratio wordt gemengd met $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4][\text{PF}_6]$, coördineren beide liganden aan het metaal. Eén ligand bindt op de gebruikelijke $\kappa^3\text{-N}_3$ wijze, terwijl de tweede als fosfine donor de coördinatie ruimte opvult. Een 1 : 1 stoichiometrie leidt tot een één-dimensionaal polymeer, waarin Cu ionen verbonden worden door liganden die hun N_3 en P coördinatie wijzes combineren (Schema 2). De structuur van dit complex is vastgesteld door middel van ^{31}P vaste stof NMR, röntgenkristallografie en door de



Schema 2. Het verschillende lot van gesubstitueerd en ongesubstitueerd tris(pyrazolyl)fosfine als beiden in een 1 : 1 ratio complexeren aan $\text{Cu}(\text{I})$.

isolatie van afgeleides na toevoeging een extra equivalent tris(pyrazolyl)fosfine of een equivalent trifenylfosfine.