

VU Research Portal

Developing Terminal Phosphinidene Complexes

Aktas, H.

2009

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

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

citation for published version (APA)

Aktas, H. (2009). *Developing Terminal Phosphinidene Complexes: The Quest for Applicability Continues*.

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

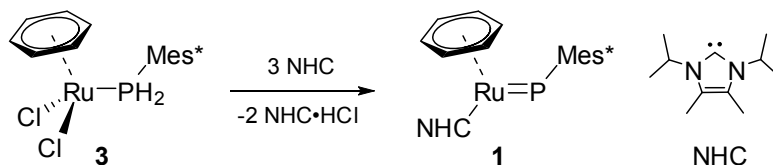
Samenvatting:

De toepassing van nucleofiele, eindstandige metaalgecomplexeerde fosfinidenen $[L_nM=PR]$ als reactieve complexen is onderontwikkeld in vergelijking tot hun electrofiele tegenhangers en de welbekende carbeenen en nitreen analogen $[L_nM=ER]$ ($E = C, N$). Dit proefschrift beschrijft efficiënte syntheseroutes om nieuwe nucleofiele fosfinideencomplexen te genereren met een verhoogde reactiviteit en bestudeert de elektronische eigenschappen hiervan met computerchemie. De empirische diagonale relatie tussen fosfor en koolstof in het Periodiek Systeem maakt de studie naar fosfinidenen aannemelijk. In 1975 stelde Schmidt voor dat vrije fosfinidenen ($R-P:$) betrokken waren bij de vorming van cyclische fosforhoudende verbindingen. De chemie en toepassing van vrije fosfinidenen ($R-P:$) is betrekkelijk schaars doordat vrije fosfinidenen, afhankelijk van substituent R , in de meeste gevallen een triplet grondtoestand prefereren, dat leidt tot niet-(stereo)selectieve reactiviteit. Complexatie aan een metaal levert de gewenste singlet grondtoestand op voor het fosfinideen. De eerste voorbeelden van stabiele fosfinideencomplexen werden gerapporteerd door Lappert en collega's in 1987 en met röntgendiffractie zijn de karakteristieke structureigenschappen opgehelderd van $Cp_2M=PMes^*$ ($M = Mo, W$). Veruit de meeste reactiviteitsstudies hebben zich beperkt tot het stabiele zirconocean-complex $Cp_2(PMe_3)Zr=PMes^*$. Maar recent zijn ook andere vroege en late overgangsmetaalcomplexen gerapporteerd met beperkte, maar toch interessante reactiviteit. De electrofiele fosfinideencomplexen $(OC)_5M=PR$ ($M = Cr, Mo, W$) zijn kortlevend en hun bestaan berust op de reacties met geschikte substraten. Toch zijn zij veruit het meest bestudeerd en hebben een pallet van fosforhoudende verbindingen opgeleverd. Recente theoretische berekeningen toonden aan dat de mate van filiciteit van een fosfinideencomplex kan worden toegeschreven aan de liganden die gebonden zijn aan het overgangsmetaal dat vergelijkbaar is met carbeenencomplexen. Liganden met sterke σ -donor eigenschap veroorzaken ladingsoverdracht op het fosforatoom van het fosfinideen met als gevolg

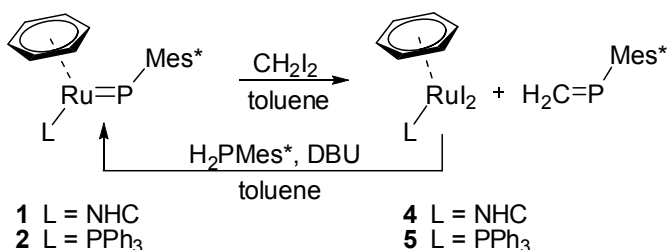
een gepolariseerd M=P binding en nucleofiel reactiviteit. In homogene katalyse worden de tertiaire organofosfines (PR₃) en N-heterocyclisch carbenen (NHC) veelzijdig gebruikt als ligand, waarbij de substituent R niet alleen de σ -donor en π -acceptor capaciteit ervan bepaalt maar ook voor de nodige sterische afscherming zorgt. Lang werd aangenomen dat NHC een PR₃ mimetic zou zijn. Echter, door zijn goede σ -donerende capaciteit vormt NHC sterke M-C(NHC) binding en tenonrechte wordt vaak het π -backbonding aandeel verwaarloosd. Terwijl de eerste NHC complexen al in 1968 werden ontdekt (onafhankelijk van elkaar door Wanzlick en Schönherr, en Öfele) duurde het tot in 1991 dat de eerste vrije NHC werd gerapporteerd, dat is gestabiliseerd door sterisch gehinderde adamantyl groepen op N-atoom. Maar, mede dankzij de gedeelde Nobelprijs voor de chemie in 2005 van Grubbs, Schrock en Chauvin voor hun bijdrage in de metathese reacties, nam het gebruik van NHC als ligand explosief toe. De tweede generatie carbeencomplexen met NHC als ligand, vernoemd naar Grubbs, vertonen superieure activiteit in katalytische metathese reacties dan de corresponderende eerste generatie complexen met PR₃ als ligand. Is een vergelijkbare activiteit ook te verwachten voor de analoge fosfinideencomplexen met NHC als ligand?

In **Hoofdstuk 1** wordt een overzicht gegeven van synthese routes naar alle bekende nucleofiele fosfinideencomplexen. Met name de laatste ontwikkelingen in hun toepassing als reactieve deeltjes wordt besproken.

In **Hoofdstuk 2** wordt de tweede generatie fosfinideencomplex [(17⁶-C₆H₆)(NHC)Ru=PMes*] **1** gerapporteerd en de reactiviteit wordt vergeleken met de eerste generatie fosfinideencomplex [(17⁶-C₆H₆)(PPh₃)Ru=PMes*] **2**. Een verhoogde reactiviteit is bepaald voor **1**, welke in een efficiënte éénpotsreactie bereid werd door middel van een selectieve dehydrohalogeneringsreactie van het primaire fosfine complex **3** met 3 equivalenten NHC. Karakteristieke verschillen in de ³¹P NMR chemische verschuivingen tussen **1** en **2** werden toegeschreven aan de sterk σ -donor eigenschappen van het NHC ligand.

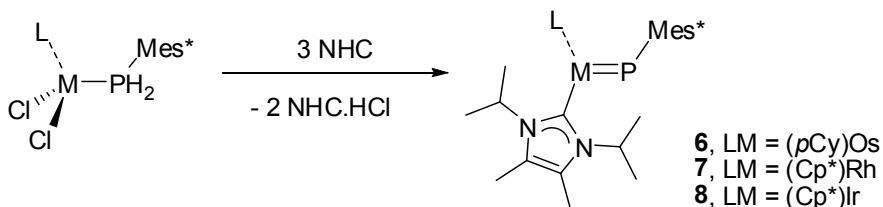


Inderdaad, complex **1** reageert 40x sneller met CH_2I_2 dan zijn voorganger **2**. Het gevormde fosfaalkeen $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CH}_2$ is een interessante bouwsteen voor de vervaardiging van nieuwe fosforhoudende liganden en polymeren. Recycling van het metaalcomplex **4** tot fosfinideen **1** is mogelijk d.m.v. een reactie met fosfine H_2PMes^* en de sterke base 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-een (DBU). Verhoogde nucleofiliciteit van complex **1** is het gevolg van sterische invloeden, waardoor het NHC ligand gedwongen 'uit-het-vlak' roteert. Hierdoor vindt er effectief meer ladingsoverdracht plaats wat resulteert in meer nucleofiel gedrag van fosfinideencomplex **1**.

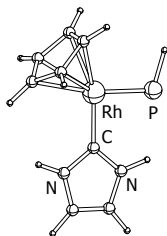


In **Hoofdstuk 3** is het gebruik van NHC liganden uitgebreid voor de synthese van stabiele NHC-gefunctionaliseerde fosfinideencomplexen van de metalen osmium en rhodium. Van rhodium fosfinideencomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{NHC})\text{Rh}=\text{PMes}^*]$ **7** werd een kristalstructuur bepaald die nauwelijks verschilt van het NHC-gefunctionaliseerde iridium fosfinideencomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{NHC})\text{Ir}=\text{PMes}^*]$ **8**. Met behulp van theoretische berekeningen aan modelstructuren van overgangsmetalen van groep 7-9 met verschillende liganden (cycloheptatriene⁺, benzeen, cyclopentadienyl⁻) werd hun invloed en de rotatie van het NHC ligand op het electronische karakter van de fosfinideencomplexen onderzocht. Een gunstige metaal-NHC π -interactie (~20%) ontstaat voor complexen met het NHC ligand 'in-het-vlak', als is

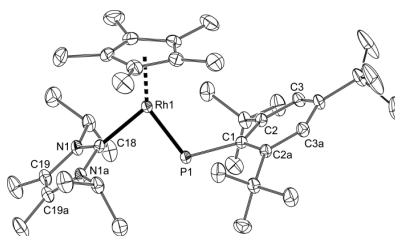
getoond voor het berekende complex **7'** zonder sterische hindering, waarvan de metaal-NHC π -interactie niet mag worden verwaarloosd.



Echter, door sterische afstoting roteert het NHC ligand naar een 'uit-het-vlak' symmetrie, zoals bepaald is voor de complexen **1,7** en **8**, waarbij de σ -interactie de bijbehorende orbitaal energieën domineert. Verder volgt uit de theoretische berekeningen dat fosfinideencomplexen met overgangsmetaal rhenium, ruthenium en rhodium naar verwachting het meest reactief zijn van alle bestudeerde groep 7-9 overgangsmetaal-complexen doordat de M=P binding het meest gepolariseerd is.



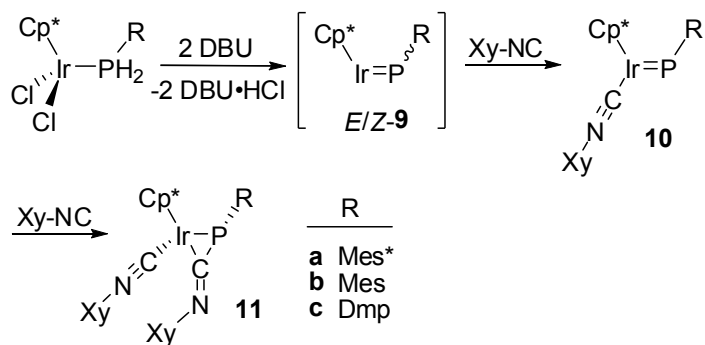
DFT berekende structuur van **7'**
met NHC 'in-het-vlak'



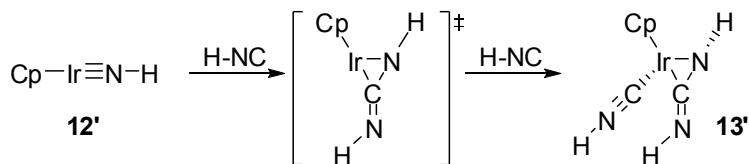
Röntgen kristalstructuur van **7**
met NHC 'uit-het-vlak'

In **Hoofdstuk 4** wordt het CH_2Cl_2 -gestabiliseerde 16-electron fosfinideencomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}=\text{PR}]$ **Z-9c** (R = Dmp) experimenteel aangetoond en ondersteund met ^{31}P NMR berekeningen. Verder wordt de reactie met isocyanides ($\text{Xy-N}\equiv\text{C}$) gepresenteerd die via, voor de nucleofiele fosfinideencomplexen onbekende, [1+2]-cycloadditie leidt tot nieuwe iridafosfiraancomplexen **11**. Eerdere pogingen naar de synthese van 16-electron fosfinideencomplexen $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}=\text{PR}]$ **9** (R = Mes, Mes*) zonder stabiliserende liganden resulteerden, via de voorgestelde dimeren [**9**]₂ structuren, in C-H insertieproducten. Terwijl de nitreen analoog $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}=\text{Nf-Bu}]$ van Bergman en collega's isoleerbaar is, maar instantaan

reageert met isocyanides tot iridaazirideen complexen, hebben wij experimenteel en theoretisch aangetoond dat afvangen van fosfinideen **9** met isocyanide eerst stabiele, isoleerbare 18-electron complexen **10** geeft. Vervolgens ringsluit een tweede isocyanide met het fosfinideen en geeft iridafosfiraan **11**.

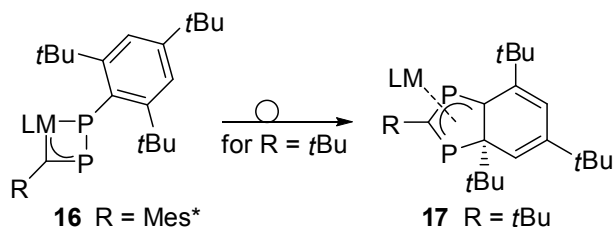
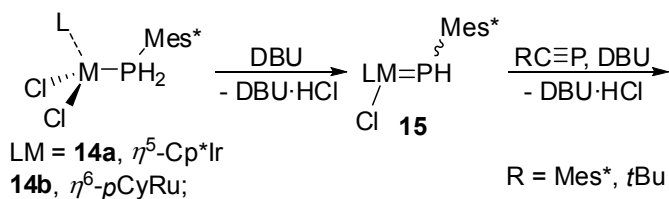


Het theoretisch berekende reactiemechanisme van nitreen analogoog $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ir}\equiv\text{N-H}]$ **12'** met isocyanide (H-N=C) geeft eerst een ringsluiting, en pas dan coördineert een tweede isocyanide als ligand om **13'** te vormen.



In **Hoofdstuk 5** worden de eerste difosfor-analoga van de veelzijdige Dötz intermediairen, η^3 -difosfavinyldiene complexen **16**, gepresenteerd. Als uitgangspunt wordt ook hier de *in situ* gegenereerde reactieve 16-electronen fosfinidenen $[\text{L}_n\text{M}=\text{PR}]$ gebruikt. DBU-geïnduceerde reactie van Ir en Ru primaire fosfine complexen **14** in aanwezigheid van fosfaalkyn $\text{Mes}^*-\text{C}\equiv\text{P}$ geeft eerst complex **15** en daarna pas het 16-electronen fosfinideen dat wordt afgevangen door het fosfaalkyn om uitsluitend η^3 -difosfavinyldiene complexen **16** te vormen. De kristalstructuur van complex **16** toont de unieke metallacycle waarvan het koolstofatoom carbenoid is. In aanwezigheid van PPh_3 ondergaat **16** een liganduitwisseling

waarbij het fosfaalkyn $\text{Mes}^*\text{-C}\equiv\text{P}$ wordt vervangen en het stabiele 18-electronen fosfinideencomplex $[(\eta^6\text{-pCy})(\text{PPh}_3)\text{Ru}=\text{PMes}^*]$ ontstaat.



Wanneer het sterisch minder gehinderde fosfaalkyn $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ wordt gebruikt, is **16** niet stabiel en vindt er een omlegging plaats tot complex **17** dat overeenkomt met de Dötz benzannulatie reactie. De stapsgewijze dehydrohalogeneringsreactie van complex **14** werd m.b.v variabele temperatuur NMR spectroscopy gevolgd. DFT berekeningen aan modelstructuren toonden aan dat omlegging van **16** via een reeks reactiestappen verloopt, met P-P splitting, η^2 -gecoördineerd fosfaalkyn rotatie, P-C bond vorming en electroofiele aanval op het aromaat als belangrijkste.