



Doctoral Thesis

Kupfer(I)pnictogenide als Reagenzien zur Darstellung funktionalisierter Phosphane, Arsane und Stibane

Author(s):

Meyer, Christian

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-002025329> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 12956

**Kupfer(I)pnictogenide als
Reagenzien zur Darstellung funktionalisierter
Phosphane, Arsane und Stibane**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Christian Meyer
Dipl.-Chem. Universität Freiburg (Deutschland)
geboren am 18. Juli 1969
Freiburg

Angenommen im Auftrag von
Prof. Dr. H. Grützmacher, Referent
Prof. Dr. A. Togni, Korreferent

Zürich 1998

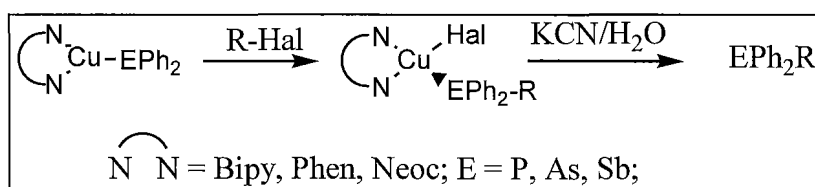
Zusammenfassung

Es wurde eine gezielte Studie zur Reaktivität und Selektivität von elementorganischen Kupfer(I)pnicogenid-Komplexen $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{L}_n = \text{N}$ -Chelatliganden) durchgeführt.

Die Reaktion von $[\text{CuO}^t\text{Bu}]_4$ mit HER_2 liefert in hoher Ausbeute und Reinheit die Vorläuferkomplexe $[\text{CuER}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Diese Koordinationspolymere lassen sich in Gegenwart von N-Chelatliganden L_n ($\text{L}_n = \text{Pyridinderivate}$ und $2,2'$ -Bipyridinderivate) in die entsprechenden Komplexe vom Typ $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ überführen. Die Molekülstrukturen im Festkörper zweier Komplexe, $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{pyaz})_2]$ und $[\text{Cu}_3(\text{PPh}_2)_3(\text{biphos})_3]$, konnten mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden.

Die vorliegende Arbeit gibt einen ersten systematischen Überblick über das Synthesepotential und die Anwendungsbreite von Kupfer(I)pnicogenid-Komplexen $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ ($\text{L}_n = \text{bipy}, \text{phen}, \text{neoc}$). Sie haben sich als ein sehr selektives Synthesewerkzeug zur Kupfer-vermittelten Kohlenstoff-Heteroelement-Bindungsknüpfung erwiesen.

Durch Reaktion von Alkylhalogeniden mit sekundären Kupfer(I)pnicogenid-Komplexen können Alkyldiarylpnicogenide $[\text{ER}(\text{Ph}_2)]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), die bisher nur unter erheblichem Syntheseaufwand zugänglich waren, in hohen Ausbeuten erhalten werden (siehe Schema).



$[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ ist im Gegensatz zu den etablierten Alkalipnicogeniden vielseitig einsetzbar. Dies stellt die große Anzahl an hergestellten Verbindungen unter Beweis. Die Reaktivität läßt sich gezielt mit Hilfe der aromatischen N-Donorliganden L_n steuern.

Das große Synthesepotential von $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ in chemo- und regioselektiven Kohlenstoff-Heteroelement-Verknüpfungsreaktionen haben wir zur Darstellung von pnicogenyl-substituierten Biomolekülen, speziell **A**) (R,S)-*Serphos*, (R,S)-*Serars*, (R,S)-*Serstiban* und **B**) *Thymphos* (^{Me}*Thymphos*), genützt.

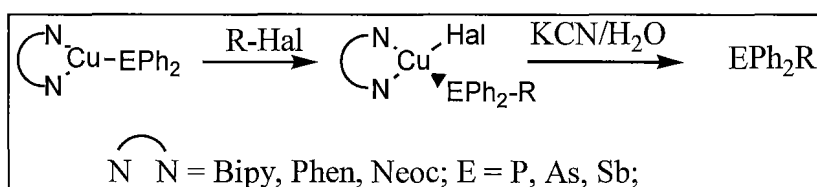
- A)** Die Koordinationseigenschaften von Seitengruppen-modifizierten Aminosäuren *Serphos(ars)*, abgeleitet vom im „Chiral-pool“ natürlichen vorkommenden L-Serin, wurden untersucht. Die ersten Röntgenstrukturanalysen von Metallkomplexen mit phosphanyl- und arsanyl-substituierten Aminosäuren als Liganden werden in dieser Arbeit vorgestellt. Zusätzlich haben wir die strukturellen Unterschiede im Festkörper und in Lösung mittels NMR-Techniken aufgeklärt. Schließlich wurden die Verbindungen vom Typ $[\text{RhClSerphos(ars)(cod)}]$ auf ihre Anwendungsmöglichkeiten bei katalytischen Hydrierungen von Olefinen untersucht. Im Falle des $[\text{RhClSerphos(cod)}]$ -Komplexes wurde, im Gegensatz zu anderen Rhodium-monophosphanchlor-Komplexen, eine hohe katalytische Aktivität beobachtet.
- B)** *Thymphos(ars)* gehört zur neuen Substanzklasse der phosphanyl(arsanyl)-substituierten Pyrimidine. Als Derivate der Nucleobasen der DNA schreiben wir ihnen mehrere Funktionen zu: 1. Metallkoordination über den Rest PR_2 (bzw. AsR_2), 2. Molekulare Erkennung über drei gerichtete Wasserstoffbrücken, 3. Vernetzung über die PR_2 -Einheit zu supramolekularen Phosphanen. Es wurden mehrere Donor-Akzeptor-Komplexe von *Thymphos* mit Adenin, DAP und TAT hergestellt und ihre Assoziationskonstanten bestimmt. Die Molekülstruktur des 1:1-Adduktes von DAP und $[\text{CuCl}(\text{MeThymphos})(\text{neoc})]$ im Festkörper konnte mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Es handelt sich hierbei um das erste über Wasserstoffbrücken aufgebaute, supramolekulare Phosphan (*SUMOPhos*). Schließlich haben wir den Kupfer(I)-Komplex $[\text{CuCl}(\text{MeThymphos})(\text{neoc})]$ einer orientierenden molekularbiologischen Untersuchung unterzogen. Wir konnten anhand von Ethidiumbromid-Bindungsassays zeigen, daß der Komplex native DNA abbaut. Allerdings erfolgt der Abbau unter den gewählten Versuchsbedingungen unspezifisch.

Summary

A specific study about the reactivity and selectivity of elementorganic copper(I)pnictogenid-complexes $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{L}_n = \text{N}$ -chelating ligand) has been realized.

The reaction of $[\text{CuO}^t\text{Bu}]_4$ with HER_2 delivers the precursors $[\text{CuER}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in high yields and purity. These coordination polymers were transferred in the presence of N-chelating ligands L_n ($\text{L}_n =$ derivatives of pyridin und 2,2'-bipyridin) into the corresponding complexes $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$. The molecular structures in the solid state of two complexes $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{pyaz})_2]$ and $[\text{Cu}_3(\text{PPh}_2)_3(\text{biphos})_3]$ were investigated by X-ray-structure analyses.

The paper shows a first systematic survey about the synthetic potential and the applicability of the copper complexes $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ ($\text{L}_n = \text{bipy}, \text{phen}, \text{neoc}$). They proved to be as a very selective reagents for copper-mediated carbon-heteroelement-bond formation. The reaction of alkylhalides with secondary copper(I)-pnictide-complexes made it possible to obtain functionalized alkyldiarylpnictides $[\text{ER}(\text{Ph}_2)]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in high yields. Which could be only synthesized under difficulties by known methods (see scheme).



In opposite to established pnictides of the alkalimetals, $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ can be used for E-C bond forming reactions. This is shown by a variety of different compounds. The reactivity can be controlled with the help of aromatic N-donor-ligands L_n .

We used the high synthetic potential of $[\text{Cu}(\text{ER}_2)\text{L}_n]$ in chemo- and regioselective carbon-heteroelement-binding-reactions to prepare pnictogenyl-substituted biomolecules, especially **A)** (R,S)-*Serphos*, (R,S)-*Serars*, (R,S)-*Serstiban* and **B)** *Thymphos* (^{Me}*Thymphos*).

A) The quality of sidechain-modified aminoacids *Serphos(ars)* as coordinating ligands, derivated from the chiral pool, was studied. The first X-ray-structure-analysis of metal-complexes with phosphinyl and arsanyl substituted aminoacids are presented in this work. Furthermore, we investigated the differences of the structures in the solid state and in solution by NMR-techniques. At last we analysed the application of

[RhClSerphos(*ars*)(cod)] in hydrogenation of olefines. In the case of the [RhClSerphos(cod)]-complex we found a high catalytic activity in opposite to other rhodium-monophosphanchlor-complexes described in the literature.

B) Thymphos(*ars*) is a member of the new class of phosphinyl and arsanyl substituted pyrimidines. As a derivative of nucleobases of the DNA, we attribute different functions to them: 1. Metal coordination by the PR₂(AsR₂)-unit, 2. Molecular recognition via three hydrogen bridges, 3. Further connection over the PR₂-unit to a network of supramolecular phosphanes. Some donor-acceptor-complexes of Thymphos with adenine, DAP and TAT were synthesized and their association constants were determined. The molecular structure of the 1:1-adduct of DAP and [CuCl(^{Me}Thymphos)(neoc)] in solid was elucidated by X-ray-structure analysis. This is the first example of a hydrogen bridged supramolecular phosphane. Finally we made an orientating investigation of the copper(I)-complex [CuCl(^{Me}Thymphos)(neoc)] with molecular biological methods. As we could show by an Ethidiumbromide binding assay the copper-complex is able to cleave native DNA, however, under the experimental conditions applied, in an unspecific way.