



Doctoral Thesis

Intrinsic reactivity of ruthenium carbenes A combined gas phase and computational study

Author(s):

Adlhart, Christian

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004567608> →

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 No. 15073

**Intrinsic Reactivity of Ruthenium Carbenes:
A Combined Gas Phase and Computational Study**

A thesis
submitted to the

EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

in partial fulfillment of the requirements
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Christian Adlhart
Dipl. Chem. ETH
born October 31, 1973
in Munich, Germany

Prof. Dr. Peter Chen, examiner
Prof. Dr. Erick M. Carreira, co-examiner

2003

Abstract

Electrospray ionization tandem mass spectrometry (ESI-MS/MS) was used to investigate the olefin metathesis reaction catalyzed by Grubbs type $(L)(PR_3)(Cl)_2Ru=CHR$ ($L = PR_3$, *N*-heterocyclic carbene (NHC) with $R =$ alkyl, phenyl) and Hofmann type $\{[R'_2P(CH_2)_nPR''_2-\kappa^2P](Cl)Ru=CHR''\}_2^{2+}$ (R' , $R'' =$ alkyl, phenyl) ruthenium carbene complexes in the gas phase. In order to transfer the neutral Grubbs type complexes into the gas phase, a charge was introduced either on the phosphane ligand ($L = PCy_2(CH_2)_2NMe_3^+$), on the carbene moiety ($R = p\text{-}C_6H_4CH_2NMe_3^+$) or upon catalysis using a charged substrate.

The observed gas phase chemistry parallels the known solution phase behavior to a surprisingly large extent. The 16 electron complexes $(L)(PR_3)(Cl)_2Ru=CHR$ is unreactive but upon collision induced dissociation of PR_3 a 14 electron species $(L)(Cl)_2Ru=CHR$ is generated that is catalytically active. All of the important reactivity patterns of olefin metathesis – i. e. acyclic cross metathesis (CM), ring closing metathesis (RCM), and ring opening metathesis polymerization (ROMP) – can be observed. Although the qualitative reaction rates obtained in the gas phase are far below the collision frequency, they are a factor of 10^4 to 10^5 higher than the reaction rates in solution. This is caused by the absence of a solvent sphere and the typical reduction of activation barriers in the gas phase for ion molecule reactions.

Substituent effects on the benzyldiene moiety are correlated to the Hammett σ parameters. A positive ρ of 0.69 ± 0.10 for the slow reaction with 1-butene indicates an acceleration of olefin metathesis by electron withdrawing groups. The fast reaction with norbornene shows essentially no electronic effect ($\rho =$

-0.08 ± 0.09). This is explained with an activation barrier that lies below the entering asymptote of the reactants. Inverse secondary deuterium isotope effects are interpreted as a rate limiting transition state that has a metallacyclobutane structure.

Relative rates of ROMP with norbornene are kinetically resolved for every individual propagation event. Different rates for the first and the subsequent polymerization events are rationalized with back coordination of the growing polymer chain to the metal with a binding energy of ≈ 3 kcal/mol. In ROMP with cyclopentene derivatives a high rate for the back-RCM-reaction is observed. The RCM rate is comparable to the ROM rate and accounts for the slow ROMP of cyclopentene.

In the Hofmann type systems, the 14 electron complex $\{[R_2P(CH_2)_nPR_2-\kappa^2P](Cl)Ru=CHR'\}^+$ is found to be the active species in olefin metathesis. The finding that the gas phase reactivity of Hofmann type carbenes is reduced in comparison with Grubbs type complexes reveals a reversal of the reactivity trends observed in solution. Accordingly, the solution-phase ordering of reactivity is attributed to a more favorable pre-equilibrium producing the metathesis active species in the case of the Hofmann relative to the Grubbs type complexes.

The mechanism of olefin metathesis by ruthenium carbene complexes was investigated theoretically for the complete catalyst system at a hybrid QM/MM (BP86, $^3\zeta$ -STO / Sybyl-Tripos 5.2) and a full DFT level (BP86, $^3\zeta$ -STO). The initiation step of $(L)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$, i. e. loss of the phosphane, is calculated to be $\Delta E_{aDFT}^\ddagger = 22.9$ kcal/mol for $L = PCy_3$ and 28.0 kcal/mol for $L = H_2IMes$ (exp. values are 23.6 ± 0.5 and 27 ± 2 , Grubbs *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543).

Several mechanistic models for the formation of a metallacyclobutane from the precatalyst and the substrate were analyzed. The most favorable reaction pathway proceeds via initial loss of the phosphane ligand and coordination of the olefin *trans* to L. Both steps are free of an additional activation barrier on the ΔE surface. Metallacyclobutane formation proceeds with low activation barriers (< 4 kcal/mol), and stable metallacyclobutane intermediates are found except for the

reaction with ethyl vinyl ether. The structure of the metallacyclobutane is trigonal bipyramidal with the chlorides in the *axial* position. Isomerization into a *cis* dichloro metallacyclobutane is energetically not plausible.

The energy surface for different olefinic substrates (ethylene, ethyl vinyl ether, norbornene) is very similar up to the formation of the metallacyclobutane. The intermediates and transition states afterwards are approximately -12 kcal/mol to -15 kcal/mol lower in energy for the reaction with ethyl vinyl ether and norbornene than for the reaction with ethylene. Therefore, the rate determining step of the reaction with ethyl vinyl ether and norbornene is either the metallacyclobutane formation ($L = \text{PCy}_3$) or the dissociation of the phosphane ligand ($L = \text{H}_2\text{IMes}$). For the degenerate reaction of $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ with styrene the rotation of the three-fold symmetric PCy_3 ligand is found to be the rate determining step.

Experimental gas phase reactivities can be rationalized by the computed ΔE values if the ΔE values are transferred into $-RT \ln K$ values that account for both the translational entropy contribution in dissociative and associative steps in the catalytic cycle as well as for different concentrations of the catalyst and the substrate.

ESI-MS/MS proved to be a versatile tool for reactivity screening of a four dimensional parameter space of the Hofmann type ruthenium carbenes without individual synthesis of these complexes. Chloride as the anionic ligand X, a small chelating angle ($n = 1$) and reduced steric demand on the substituents R' (Cy versus *t*-Bu) lead to the most active complex. The carbene moiety has only a modest influence.

In a second project, ESI-MS/MS was used to investigate the activation mechanism of the olefin metathesis precatalyst $\{\text{Re}(\text{NO})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2\}^+$. Although $\{\text{Re}(\text{NO})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2\}^+$ does not contain a defined carbene ligand it is solely activated by olefin. For the gas phase reaction with ethyl vinyl ether formation of a metathesis active complex $\{\text{Re}(=\text{CHOEt})(\text{NO})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)\}^+$, formally by loss of a phosphor ylide, is observed.

ESI-MS/MS was furthermore used to determine ion collision cross sections for anilin- H^+ derivatives by applying retarding potentials at the exit of the colli-

sion cell. Literature values are reproduced, but the resolution is too low to achieve separation of analyte ions according to their collision cross sections.

Zusammenfassung

Elektrosprayionisations Tandem Massenspektrometrie (ESI-MS/MS) wurde für die Untersuchung der Olefin Metathese durch Grubbs- $(L)(PR_3)(Cl)_2Ru=CHR$ ($L = PR_3$, *N*-heterozyklisches Carben (NHC) mit $R = \text{Alkyl}$, Phenyl) und Hofmann-artige $\{[R'_2P(CH_2)_nPR'_2-\kappa^2P](Cl)Ru=CHR''\}_2^{2+}$ ($R', R'' = \text{Alkyl}$, Phenyl) Ruthenium Carben Komplexe eingesetzt. Um die neutralen Grubbs-artigen Komplexe in die Gasphase zu transferieren, wurde entweder am Phosphanliganden ($L = PCy_2(CH_2)_2NMe_3^+$), am Carbenrest ($R = p\text{-}C_6H_4CH_2NMe_3^+$) oder durch die Katalyse eines geladenen Substrates eine Ladung eingebracht.

Das beobachtete Verhalten in der Gasphase zeigt beachtliche Parallelen zur bekannten Chemie in Lösung. Der 16 Elektronenkomplex $(L)(PR_3)(Cl)_2Ru=CHR$ erweist sich als unreaktiv, aber durch kollisionsinduzierten Verlust von PR_3 wird eine katalytisch aktive 14 Elektronen Spezies $(L)(Cl)_2Ru=CHR$ erhalten. Ebenfalls lassen sich alle wichtigen Reaktivitätsmuster der Olefinmetathese in der Gasphase beobachten, unter anderem die azyklische Kreuzmetathese (CM), die ringschliessende Metathese (RCM), sowie die ring öffnende Metathesepolymerisation (ROMP). Obwohl die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase deutlich unterhalb der Kollisionfrequenz liegen, sind sie immer noch um einen Faktor 10^4 bis 10^5 höher als in Lösung. Dies ist eine Folge des fehlenden Lösungsmittelkäfigs sowie der für Gasphasenreaktionen typischen Reduktion von Aktivierungsbarrieren für Ionen-Molekülreaktionen.

Die Korrelation von Substituenteneffekten mit Hammett σ Parametern zeigt für die langsame Reaktion mit 1-Buten mit einem ρ -Wert von 0.69 ± 0.10 eine Beschleunigung der Olefinmetathese durch elektronenziehende Gruppen. Die

schnelle Reaktion mit Norbornen zeigt keine Abhängigkeit von elektronischen Effekten ($\rho = -0.08 \pm 0.09$), was mit einer Aktivierungsbarriere, die unterhalb der Energie der Reaktanden liegt, erklärt werden kann. Inverse sekundäre Isotopeneffekte werden dahingehend interpretiert, dass der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand eine Metallacyclobutan-Struktur besitzt.

Relative ROMP Raten mit Norbornen können für jeden individuellen Propagationsschritt kinetisch aufgelöst werden. Dabei werden andere Raten für den ersten als für die darauffolgenden Schritte gefunden, was durch Rückbindung der wachsenden Polymerkette an das Metallzentrum mit einer Bindungsenergie von ≈ 3 kcal/mol erklärt werden kann. In ROMP mit Cyclopentenderivaten werden für die Rück-RCM-Reaktion Geschwindigkeiten beobachtet, die im Bereich der ROM Rate liegen und so zu einer langsamen ROMP von Cyclopenten führen.

Für die Hofmann Katalysatoren wird der 14 Elektronen Komplex $\{[R_2P(CH_2)_nPR_2-\kappa^2P](Cl)Ru=CHR'\}^+$ als aktive Spezies in der Olefinmetathese beobachtet. Die reduzierte Reaktivität der Hofmannsysteme im Vergleich zu den Grubbsystemen in der Gasphase steht im Gegensatz zum Verhalten in Lösung. Die erhöhte Reaktivität der Hofmann-artigen Komplexe in Lösung wird dadurch erklärt, dass in dem vorgelagerten Gleichgewicht zur Bildung der aktiven Spezies die Hofmann-artigen Komplexe gegenüber den Grubbs-artigen Systemen begünstigt sind.

Der Mechanismus für die Olefinmetathese durch Ruthenium Carben Komplexe wurde mit Hybrid QM/MM (BP86, $^3\zeta$ -STO / Sybyl-Triplos 5.2) und rein quantenchemischen Methoden (BP86, $^3\zeta$ -STO) für das komplette Katalysatorsystem untersucht. Für die Initiation von $(L)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$ durch den Verlust eines Phosphans werden für $L = PCy_3$ Aktivierungsbarrieren von $\Delta E_{aDFT}^\ddagger = 22.9$ kcal/mol und für $L = H_2IMes$ von 28.0 kcal/mol gefunden (die experimentellen Werte von Grubbs *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543, betragen 23.6 ± 0.5 and 27 ± 2 kcal/mol).

Von den verschiedenen mechanistischen Modellen, die für die Bildung des Metallacyclobutans aus dem Präkatalysator angenommen worden sind, erweist sich der Reaktionsweg mit anfänglichem Verlust eines Phosphanliganden und Ko-

ordination des Olefins *trans* zu L am günstigsten. Beide Schritte weisen keine zusätzliche Aktivierungsbarriere auf der ΔE Fläche auf. Die Aktivierungsenergien für die Bildung des Metallacyclobutans sind gering (< 4 kcal/mol) und bis auf die Reaktion mit Ethylvinylether werden immer stabile Metallacyclobutan-Intermediate gefunden. Das Metallacyclobutan weist eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den Chloratomen in der *axialen* Position auf, und eine mögliche Isomerisierung in eine *cis* Dichloroverbindung erscheint energetisch als unwahrscheinlich.

Der energetische Verlauf der Reaktion ist für verschiedene olefinische Substrate (Ethen, Ethylvinylether, Norbornen) bis hin zum Metallacyclobutan sehr ähnlich. Die späteren Intermediate und Übergangszustände sind für die Reaktion mit Ethylvinylether und Norbornen gegenüber der Reaktion mit Ethen um ≈ -12 kcal/mol bis -15 kcal/mol abgesenkt. Daraus folgt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reaktion mit Ethylvinylether und Norbornen entweder die Bildung des Metallacyclobutans ($L = \text{PCy}_3$) oder die Dissoziation des Phosphans sein müssen ($L = \text{H}_2\text{IMes}$). Für die entartete Reaktion von $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ mit Styrol ist die Rotation des dreifach symmetrischen Phosphanliganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die experimentellen Gasphasenreaktivitäten lassen sich mit Hilfe der berechneten ΔE Werte erklären, wenn diese in $-RT \ln K$ -Werte umgewandelt werden und dadurch der Beitrag der Translationsentropie für dissoziative und assoziative Schritte im Katalysezyklus sowie die unterschiedlichen Konzentrationen von Katalysator und dem üblicherweise in grossem Überschuss vorhandenen Substrat berücksichtigt werden.

Ebenso wurde ein vierdimensionaler Parameterraum für Hofmann-artige Carbene mit Hilfe von ESI-MS/MS abgesucht ohne dass dafür die Komplexe individuell hergestellt werden mussten. Dabei erweisen sich Chlorid als anionischer Ligand, ein schmaler Chelatwinkel und ein reduzierter sterischer Anspruch von R' (Cy gegenüber *t*-Bu) als besonders günstig. Der Einfluss durch den Carbenliganden ist gering.

ESI-MS/MS diente auch der Untersuchung des Aktivierungsmechanismus

für die Olefinmetathese durch den Präkatalysator $\{\text{Re}(\text{NO})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2\}^+$. Obwohl $\{\text{Re}(\text{NO})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2\}^+$ keinen Carbenliganden enthält, wird er einzig durch Olefin aktiviert. Für die Gasphasenreaktion mit Ethylvinylether wird die Bildung eines metatheseaktiven Komplexes $\{\text{Re}(=\text{CHOEt})(\text{NO})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_3)\}^+$, formal durch Verlust eines Phosphorylids, beobachtet.

Ausserdem wurde gezeigt, wie mit Hilfe von ESI-MS/MS Kollisionsquerschnitte von Anilin- H^+ -Derivativen mit Hilfe von Bremspotentialen am Ende der Kollisionszelle gemessen werden können. Dabei konnten Literaturwerte reproduziert werden. Allerdings ist die Auflösung zu gering um eine Trennung der Ionen zu erreichen.