



Doctoral Thesis

Rigid phosphane-olefin ligands synthesis and coordination chemistry

Author(s):

Fischbach, Urs Christian

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005318934> →

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](#).

Dissertation ETH No. 16733

Rigid Phosphane–Olefin Ligands: Synthesis and Coordination Chemistry

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Urs Christian Fischbach
Dipl. Chem. ETH
born 24. March 1977
citizen of Villmergen (AG)

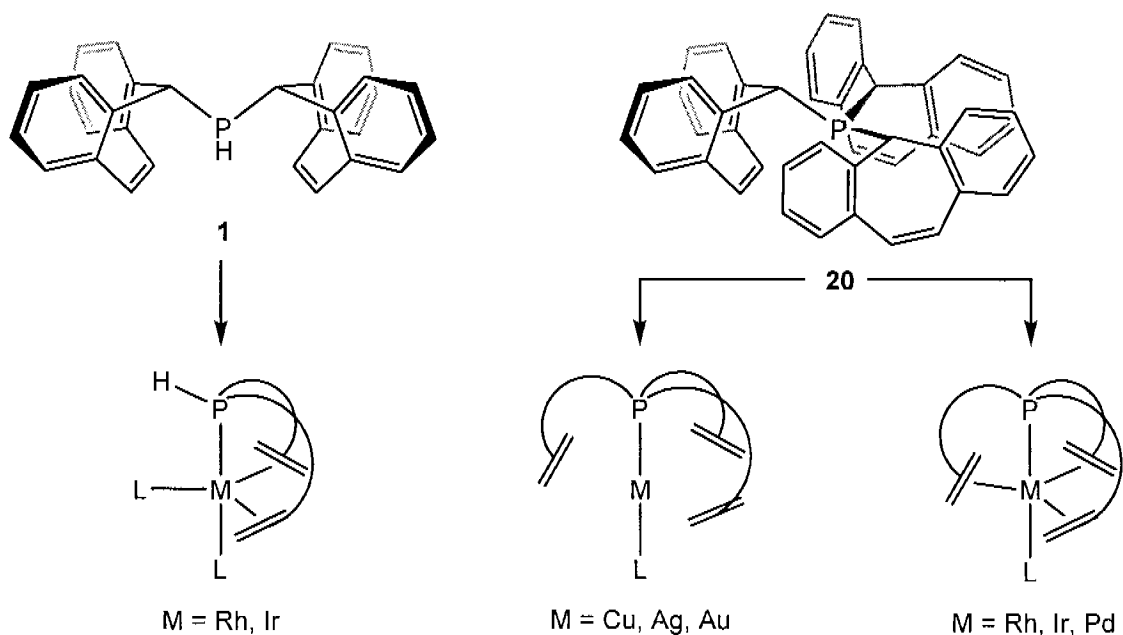
accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. Grützmacher, examiner
Prof. Dr. A. Igau, co-examiner

Zürich 2006

Abstract

Two new rigid chelating phosphane–olefin ligands were synthesized: tridentate bis(trop)phosphane **1** and tetradentate tris(trop)phosphane **20**. Their coordination chemistry to a variety of transition metals was investigated.

Bis(trop)phosphane was incorporated into complexes of rhodium(I) and iridium(I), which adopt a trigonal bipyramidal coordination geometry induced by the ligand. In the case of rhodium, various complexes with different ancillary ligands like carbon monoxide, acetonitrile, bipyridine, triphenylphosphane or trimethylphosphite occupying the remaining two coordination sites were synthesized and characterized. These complexes were then examined for their behaviour upon deprotonation of the secondary phosphane ligand. Quite different results were obtained for different complexes: simple conjugate base formation, ligand dissociation and methyl group migration were observed. For the bipyridine complex **9**, the pK_a of the coordinated phosphane ligand was determined to 13.2(1) in dmsO. Both the neutral rhodium(I) and iridium(I) phosphido complexes obtained from deprotonation were attempted to be oxidized to metal coordinated phosphinyl radicals. These attempts have as yet not been successful for any one of the two metals.



Tris(trop)phosphane has been coordinated to several transition metals and the resulting complexes have been structurally elucidated. Towards the d^{10} coinage metals copper(I),

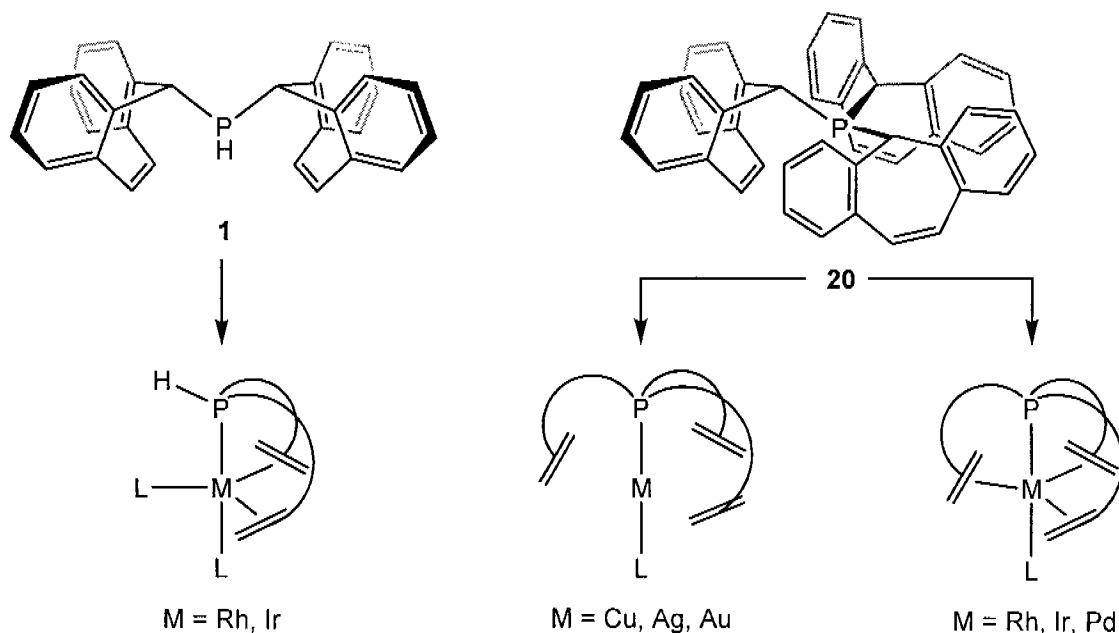
silver(I) and gold(I), this ligand acts as a monodentate, very bulky triarylphosphane. Weak interactions between the olefinic double bonds and the metal center have been detected for silver(I). Towards the d^8 transition metals rhodium(I), iridium(I) and palladium(II), the ligand behaves as a tetradentate phosphane–triolefin ligand, thus inducing trigonal bipyramidal coordination geometry on all of these metals. A correlation between the ^{31}P NMR chemical shift and the bonding strength of the coordinated olefins has been established and rationalized with the aid of CP MAS solid state NMR spectroscopy.

In the third part of this thesis, the system of tris(trop)phosphane and rhodium(I) was investigated in more detail: The ligand, which is occupying four of five available coordination sites on the trigonal pyramidal rhodium(I) center, leaves only one coordination site open for further ligands. This special geometric prerequisite makes the cationic rhodium moiety a Lewis acid, which coordinates quite strongly even to water molecules. The coordination equilibrium with aqua ligands and the pK_a value of the coordinated water molecule have been determined by NMR spectroscopic methods. Phosphite complexes have been prepared as well, but did not prove to be prone to useful reactivity. Methyl and phenyl complexes have been synthesized and characterized. Oxidation of these complexes led to the release of methyl and phenyl radicals respectively, which were detected by reaction with spin trapping reagents. Likewise, a diphenylphosphido complex was prepared, which in turn released diphenylphosphinyl radicals upon one-electron oxidation. These methods for the generation of different radicals present a very new and useful access to these highly reactive species. Finally, a diphenylphosphinite complex was prepared, whose rhodium–phosphinito bond was found to undergo homolytic scission by UV irradiation.

Zusammenfassung

Zwei neue starre Phosphan-Olefin-Chelatliganden wurden hergestellt: Das dreizählige Bis(trop)phosphan **1** und das vierzählige Tris(trop)phosphan **20**. Darauf wurde ihre Koordinationschemie mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen untersucht.

Bis(trop)phosphan wurde in Komplexe mit Rhodium(I) und Iridium(I) eingeführt, welche eine vom Liganden induzierte trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie aufwiesen. Im Fall von Rhodium wurden etliche Komplexe mit zusätzlichen Liganden wie Kohlenmonoxid, Acetonitril, Triphenylphosphan oder Trimethylphosphit synthetisiert und charakterisiert. Diese Verbindungen wurden dann auf ihr Verhalten bei der Deprotonierung des sekundären Phosphanliganden untersucht. Für die verschiedenen Komplexe wurden ziemlich unterschiedliche Resultate erhalten: schlichte Bildung der konjugierten Base, Dissoziation von Liganden und Migration einer Methylgruppe wurden beobachtet. Für den Komplex mit Bipyridin **9** wurde die Säurestärke des koordinierten Phosphanliganden in dmso zu 13.2(1) bestimmt. Die neutralen Phosphidkomplexe von Rhodium(I) wie auch von Iridium(I) sollten anschliessend zu metallkoordinierten Phosphinylradikalen oxidiert werden. Diese Versuche waren bislang für keines der beiden Metalle erfolgreich.



Tris(trop)phosphan wurde an verschiedene Übergangsmetalle koordiniert und die Strukturen der erhaltenen Komplexe wurden aufgeklärt. In Verbindung mit den d^{10}

Münzmetallen Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) verhält sich der Ligand als einzähniges, sperriges Triarylphosphan. Schwache Wechselwirkungen zwischen den olefinischen Doppelbindungen und dem Metallzentrum wurden für Silber(I) nachgewiesen. In Verbindung mit den d^8 Übergangsmetallen Rhodium(I), Iridium(I) und Palladium(II) verhält sich der Ligand als vierzähniger Phosphan – Triolefin Ligand, womit er all diesen Metallen eine trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie aufzwingt. Eine Korrelation zwischen der ^{31}P NMR chemischen Verschiebung und der Bindungsstärke der koordinierten Olefine wurde mit Hilfe von CP MAS Festkörperkernresonanz gefunden und theoretisch rationalisiert.

Im dritten Teil dieser Dissertation wurde das System von Tris(trop)phosphan und Rhodium(I) genauer untersucht: Der Ligand, welcher vier von fünf verfügbaren Koordinationsstellen besetzt, lässt nur eine Stelle für weitere Liganden offen. Diese besondere geometrische Voraussetzung führt dazu, dass sich die kationische Rhodiumeinheit als Lewissäure verhält, die sogar relativ stark an Wassermoleküle koordiniert. Das Koordinationsgleichgewicht mit Aqualiganden und die Säurestärke des koordinierten Wassermoleküls wurden mit NMR-spektroskopischen Methoden bestimmt. Phosphitkomplexe wurden ebenfalls hergestellt, wiesen jedoch keine besonders nützliche Reaktivität auf. Der Methyl- und der Phenylkomplex wurden synthetisiert und charakterisiert. Die Oxidation dieser Komplexe führte zur Freisetzung von Methyl- bzw. Phenylradikalen, die durch Abfang mit ‚Spin-Trapping‘ Reagenzien nachgewiesen wurden. Ebenso wurde ein Diphenylphosphidkomplex hergestellt, welcher dann bei Einelektronenoxidation Diphenylphosphinylradikale freisetzte. Diese Methoden für die Erzeugung verschiedener Radikale stellt einen völlig neuen und nützlichen Zugang zu diesen hochreaktiven Verbindungen dar. Schlussendlich wurde ein Diphenylphosphinitokomplex synthetisiert, dessen Rhodium–Phosphinito-Bindung durch UV-Bestrahlung homolytisch gespalten werden konnte.