



Doctoral Thesis

## Synthesis and reactivity of organometallic radicals using phosphorus based ligands

**Author(s):**

Puschmann, Florian Frank

**Publication Date:**

2011

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006483992> →

**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. 19442

**SYNTHESIS AND REACTIVITY OF ORGANOMETALLIC RADICALS  
USING PHOSPHORUS BASED LIGANDS**

A Dissertation Submitted to the  
**ETH Zürich**

For the Degree of  
**Doctor of Science**

Presented by  
**Florian Frank Puschmann**

Dipl. Chem., RWTH Aachen (Germany)  
Born February 4<sup>th</sup>, 1981  
Citizen of Germany and France

Accepted on the Recommendation of  
Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Examiner  
Prof. Dr. Paul S. Pregosin, Co-Examiner

Zürich 2011

---

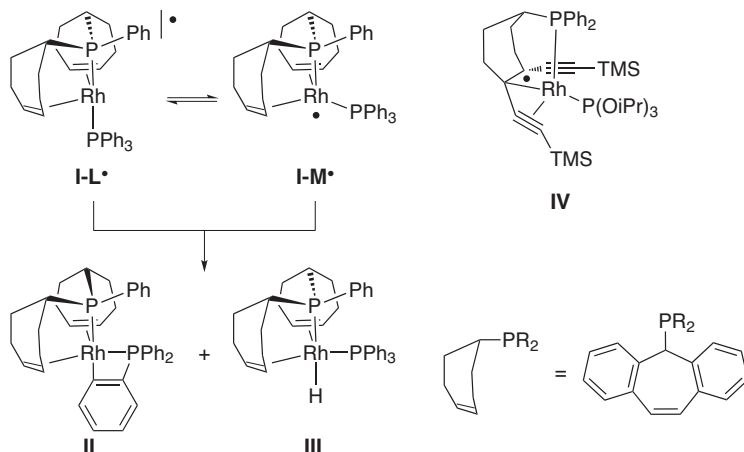
## Summary

---

Paramagnetic chemical compounds and materials, their use and applications solely linked to the contained unpaired electrons, are an integral part of modern chemistry. However, the properties and reactivity of organometallic radicals are still not fully understood. In this work strategies for the synthesis of such compounds using phosphorus based ligands, their characterization and reactivity are discussed.

The focus in the first part of this work was the study of organometallic radicals using rhodium complexes with multidentate phosphorus olefin ligands. Different rhodium(I) complexes bearing a tridentate diolefin phosphine ligand ( $\text{trop}_2\text{PPh}$ ) were synthesized. One electron reduction of the four coordinate 16 valence electron (VE)  $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)]\text{A}$  ( $\text{A} = \text{PF}_6^-$ ,  $\text{BARF} = \text{tetrakis}[(3,5\text{-trifluoromethyl})\text{phenyl}]\text{borate}$ ) complex led to the synthesis of a 17 VE organometallic radical (**I**). This species was found to exist as two fast exchanging electromers **I-L $\cdot$**  and **I-M $\cdot$**  in solution (Figure 1). The equilibrium between both energetically almost degenerate electromers was investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. In combination with density functional theory (DFT) computations, it was demonstrated that the electromer **I-M $\cdot$**  displayed the highest spin density at the rhodium center of all low valent rhodium complexes observed so far, whereas electromer **I-L $\cdot$**  was best described as highly delocalized organometallic radical.

The electromers were not stable in solution for a prolonged period, however, reacted to defined stable diamagnetic 18 VE rhodium complexes **II** and **III**. Study of this reaction pathway by kinetic measurements and DFT computations provided strong evidence that these electromers reacted to the final products through a dinuclear transition state involving a 17 VE and a 15 VE organometallic radical through a C-H activation of the attached triphenylphosphine ligand. The 15 VE organometallic radical was formed in equilibrium by dissociation of a triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) ligand. Subsequent studies, thus, focused on the synthesis and characterization of a related 15 VE rhodium complex using a similar ligand framework. EPR spectroscopic studies in combination with DFT methods indicated that the unpaired electron in the obtained paramagnetic species **IV** did not reside at the metal center, but in a stabilized benzyl  $\beta$ -alkynyl position.

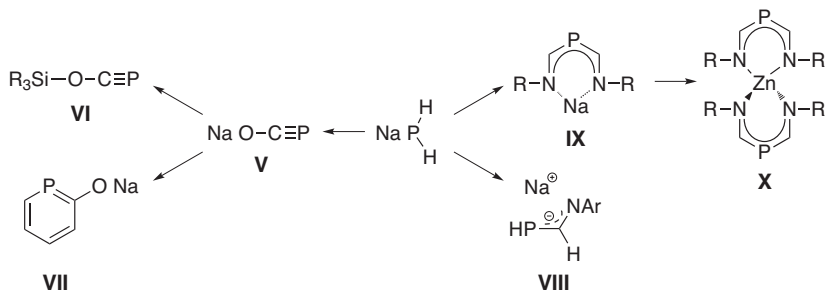


**FIGURE 1** Organometallic rhodium radicals **I** and **IV** and the reaction of **I-L•** / **I-M•** to **II** and **III**.

In the second part of this work synthetic methods for the synthesis of potentially redox active low valent phosphorus ligands were pursued. First, strategies for the synthesis of cyaphide ligands (cyaphide = C≡P) were investigated. To date only one ruthenium(II) complex has been reported by the Grützmacher research group as example for a transition metal complex bearing a linear  $\eta^1$ -coordinated cyaphide ligand. The evaluation of this method using closely related ruthenium and iron complexes did not lead to new cyaphide complexes. However, the obtained results indicated that specific steric and electronic properties of applied transition metal complexes have to be met for a successful application of this methodology.

Sodium(I) dihydrogen phosphide (NaPH<sub>2</sub>) was evaluated as precursor for the synthesis of equally valuable small low valent phosphorus building blocks for the synthesis of redox active ligands. The reaction of sodium(I) dihydrogen phosphide with carbon monoxide enabled the synthesis sodium(I) phosphacyanate (**V**, Figure 2). Experimental and DFT investigations indicated an unusual pathway in the formation of sodium(I) phosphacyanate in this reaction, where the product is cleanly formed through an  $\alpha$ -elimination of dihydrogen in the transition state.

Reactivity studies of this small anionic building block showed that sodium(I) phosphacyanate is moderately stable in aqueous medium ( $T_{1/2} \approx 2$  days), however, decomposes to simple products through disproportionation over several days. Furthermore, its reactivity as nucleophile with silyl triflate electrophiles to give the phosphalkynes **VI** was investigated.



**FIGURE 2** Use of sodium(I) dihydrogen phosphide for the synthesis of **V-X**.

Performed cycloaddition reactions with  $\alpha$ -pyrone led to sodium(I) 2-oxy- $\lambda^3$ -phosphinine (**VII**), which was found to be water and air stable. Evaluation of its  $\text{pK}_a$  value by photometric titration in water revealed an uncommonly high value close to the one reported for phenol but very different from the one reported for its N-heteroanalogue 2-hydroxy-pyridine. The high acidity in comparison with its heteroanalogue along with DFT computations of the two possible tautomers (2-phosphaphenol; 2-phospholyketone) showed evidence that the protonation led exclusively to 2-phosphaphenol. This finding underlined the diagonal relation of phosphorus with carbon in the periodic table of the elements, which results in physical and chemical similarities of their analogous compounds. First coordination experiments led to a tetrameric copper complex, in which the ligand was found to act as tridentate ligand. The structural data showed that the phosphorus acted as bridging ligand.

Reactions of sodium(I) dihydrogen phosphide with isocyanides, that are isoelectronic to carbon monoxide, led to the synthesis of 1-aza-3-phosphaallyl (**VIII**) and sodium(I) aryl-phospha-NacNac (**IX**,  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-Cl-Ph}$ ,  $\text{Mes}$ ) derivatives. The latter served as ligands for the synthesis the homoleptic zinc(II) complexes **X** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-Cl-Ph}$ ). One electron reduction experiments with one of these complexes ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) in combination with EPR spectroscopic and DFT computation indicated that the unpaired electron was delocalized equally in both ligand backbones. Thus, these type of ligands can be regarded as a new class of redox active ligands.

## Outlook

---

In this work first evidence was provided that truly metal centered rhodium(0) complexes can display C-H activation reactivity. The significant different distribution of the spin density in the two rhodium electromers demonstrated the strong influence of complex geometry on the localization of the spin density. Furthermore, the study of a related 15 VE organometallic rhodium radical illustrated how characteristics of the ligand framework led to a ligand centered organometallic rhodium radical. Thus, further systematic studies of organometallic rhodium radicals with related ligands are needed, in which the influence of complex geometry and ligand nature on the spin density distribution is studied.

The observed reactivity of the obtained metal centered rhodium(0) electromer showed that such compounds can be used in C-H activation reactions. Further investigations should focus on the evaluation of the synthetic potential of such organometallic rhodium(0) radicals with other potential substrates. Such work might be rewarded by the development of selective organometallic transformations or catalytic application of these or related organometallic radicals.

The second part of this work showed how a simple phosphorus building block such as sodium(I) dihydrogen phosphide can be used for the synthesis of low valent phosphorus building blocks. The obtained tetrameric 2-oxy- $\lambda^3$ -phosphinine copper(I) complex and the homoleptic  $[\text{Zn}(\text{R-phospha-NacNac})_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-Cl-Ph}$ ) complexes showed luminescent properties and, thus, indicated that use these ligands might serve for the synthesis of luminescent materials. Furthermore, one electron reduction of the  $[\text{Zn}(\text{Ph-phospha-NacNac})_2]$  complex showed that this type of ligands was redox active. However, the obtained organometallic radical is characterized by a short life time ( $T_{1/2} \approx 2.5$  minutes). Thus, future efforts should focus on the elaboration of this ligand using different transition metal centers in order to stabilize such species to study their reactivity and properties. Moreover, the obtained N-aryl-1-aza-3-phosphaallyl derivatives are promising candidates as redox active transition metal ligands that can possibly be functionalized due to the contained phosphorus hydrogen group.

---

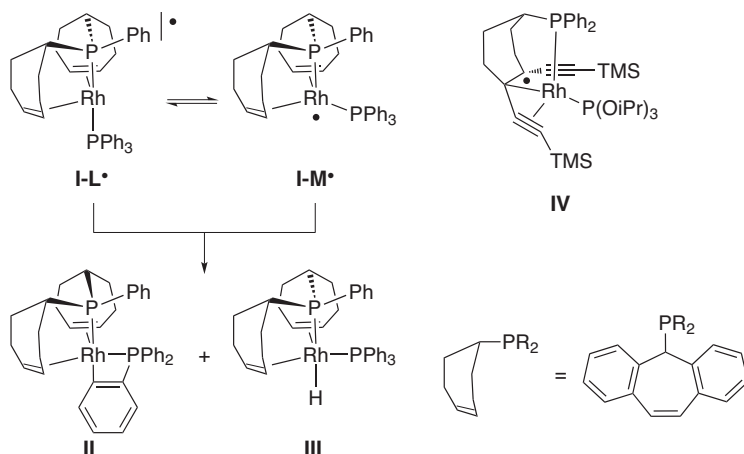
# Zusammenfassung

---

Paramagnetische chemische Verbindungen und Materialien, Ihre Nutzung und Anwendung aufgrund der enthaltenen ungepaarten Elektronen sind ein integraler Bestandteil der modernen Chemie. Trotzdem sind die Eigenschaften und die Reaktivität von organometallischen Radikalen noch nicht ganz verstanden. In dieser Arbeit werden Strategien für die Synthese von solchen Verbindungen unter Nutzung von Phosphor basierten Ligandensystemen, ihre Charakterisierung und Reaktivität diskutiert.

Der Schwerpunkt im ersten Teil der Arbeit liegt auf der Untersuchung von organometallischen Rhodium Radikalen unter Verwendung von multidentaten Phosphor Olefin Liganden. Verschiedene Rhodium Komplexe mit dem Phosphor Diolefin liganden  $\text{trop}_2\text{PPh}$  wurden dargestellt. Ein Elektronen Reduktion des vierfach koordinierten 16 Valenz Elektronen (VE)  $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)]\text{BarF}$  ( $\text{BarF}$  = tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl)borate) Komplexes führte zur Synthese von einem 17 VE organometallischen Radikal (**I**). Diese Spezies existierte in Lösung als zwei miteinander in einem schnellen Austausch stehenden Elektromere **I-L**• und **I-M**• (Abbildung 1). Das Gleichgewicht zwischen den zwei energetisch fast degenerierten Elektromeren wurde mittels Elektronen Paramagnetischer Resonanz (EPR) Spektroskopie untersucht. In Kombination mit Dichte Funktional Theoretischen (DFT) Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das Elektromer **I-M**• die höchste Spin Dichte am Rhodium Zentrum im Vergleich mit allen bisher bekannten niedervalenten Rhodium Komplexen aufwies. Im Gegensatz war die Beschreibung des Elektromers **I-L**• als delokalisiertes organometallisches Radikal am zutreffensten.

Die Elektromere waren in Lösung nur eine beschränkte Zeit stabil und reagierten zu den definierten diamagnetischen 18 VE komplexen **II** und **III**. Untersuchungen des vorliegenden Reaktionspfades mittels kinetischer Messungen und DFT Berechnungen wiesen stark darauf hin, dass die Elektromere zu den Endprodukten über dinuklearen Übergangszustand reagierten in dem eine C-H Aktivierung des gebundenen Triphenylphosphan Liganden erfolgt. Außerdem wiesen die Untersuchungen stark darauf hin, dass eine 17 VE und ein 15 VE Spezies in einem dinuklearen Übergangszustand involviert waren. Hierbei wurde die 15 VE Spezies durch Dissoziation des Triphenylphosphans gebildet. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden anschließende Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung eines strukturell ähnlichen 15 VE Rhodium Komplexen unternommen. EPR Spektroskopische unter-



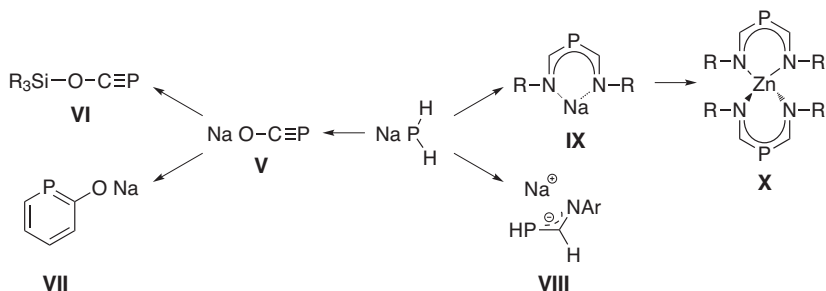
**ABBILDUNG 1** Organometallische Rhodium Radikale **I** und **IV** und die Reaktion von **I-L•** / **I-M•** zu **II** und **III**.

suchungen in Kombination mit DFT Methoden zeigten, dass das ungepaarte Elektron in der erhaltenen paramagnetischen Spezies **IV** nicht am Metal Zentrum sondern vornehmlich einer benzyl  $\beta$  – Alkynyl position lokalisiert war.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Methoden zur Synthese von potentiell redox aktiven niedervalenten Phosphor basierten Liganden untersucht. Es wurden erst Strategien für die Synthese von Cyaphide Liganden (Cyaphide = C≡P) evaluiert. Bis jetzt ist nur ein Bericht aus der Grüzmacher Forschungsgruppe bekannt, in dem ein Cyaphid Ligand, welcher linear  $\eta^1$  an ein ruthenium(II) zentrum koordiniert ist, beschrieben wurde. Die Evaluation dieser Darstellungsmethode an strukturell und elektronisch ähnlichen Ruthenium und Eisen Komplexen führte nicht zu einer erfolgreichen Darstellung von weiteren Cyaphid Komplexen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass spezifische sterische und elektronische Voraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung gegeben sein müssen.

Im Anschluss wurde Natrium(I) Dihydrogenphosphide (NaPH<sub>2</sub>) als potentielles Startmaterial für die Darstellung von gleichwertig kleinen niedervalenten Phosphor Bausteinen für die Darstellung redox aktiver niedervalenter Phosphorliganden untersucht. Die Reaktion von Natrium(I) Dihydrogenphosphid mit Kohlenmonoxid ermöglichte die Synthese von Natrium(I) Phosphacyanat (**V**, Abbildung 2). Experimentelle und DFT Untersuchungen deuten auf einen ungewöhnlichen Reaktionsmechanismus hin, in dem das Produkt durch eine  $\alpha$ -Eliminierung von Wasserstoff im Übergangszustand entsteht.





**ABBILDUNG 2** Nutzung von Natrium(I) Dihydrogenphosphid für die Synthese von V-X.

Reaktivitätsstudien dieses kleinen anionischen Bausteins zeigten, dass Natrium(I) Phosphacyanat für einen begrenzten Zeitraum stabil in wässriger Lösung ist ( $T_{1/2} \approx 2$  Tage). Nach mehreren Tagen erfolgt jedoch eine Disproportionierungsreaktion mit Wasser, die zu einfachen Produkten führt. Des weiteren kann Natrium(I) Phosphacyanat als Nukleophil in Gegenwart von Silyl trifluoromethyl sulfonaten unter Bildung von Phosphaalkynen des Typs VI eingesetzt werden.

In der Cycloaddition von Natrium(I) Phosphacyanat mit  $\alpha$ -Pyrone führte zur Synthese von Natrium(I) 2-Oxy- $\lambda^3$ -phosphinine (VII), welches Wasser und Luftstabil war. Die Evaluation des  $\text{pK}_a$  Wertes dieses Heterozyklus mittels photometrischer Titration in Wasser ergab einen ungewöhnlich hohen Wert, welcher dem Phenol wesentlich näher war als dem für das N-Heteroanalogon 2-Hydroxy-Pyridine. Die im Vergleich zu dem N-Heteroanalogon hohe Acidität und die Ergebnisse der berechnung der zwei möglichen Tautomere nach einer Protonierung (2-Phosphaphenol, 2-Phosphonyl Ketone) wies darauf hin, dass die Protonierung ausschließlich zu dem 2-Phosphaphenol Tautomer führt. Dieses Ergebnis bekräftigt die Diagonal Beziehung zwischen Phosphor und Kohlenstoff in dem Periodensystem der Elemente, welche zu vergleichbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften von analogen Verbindungen führt. Erste Koordinationsversuche des Phosphinines ergaben die Darstellung eines tetrameren Kupfer Komplexes, in dem das Phosphinine als tridentater Ligand dient. Die Strukturellen Daten zeigen, dass der Phosphor hierbei als verbrückender Ligand dient.

Reaktionen des Natrium(I) Dihydrogenphosphids mit organischen Isonitrilen, welches isoelektronisch zu Kohlenmonoxid ist, ermöglichte die Darstellung von Natrium(I) N-Aryl-1-aza-3-phosphaallyl (VIII) und Natrium(I) Aryl-Phospha-NacNac (IX, R = Ph, *p*-Cl-Ph, Mes) Derivaten. Letztere dienten als Liganden für die Synthese von homo-

leptischen Zink(II) Komplexen **X** (R = Ph, *p*-Cl-Ph). Ein Elektronen Reduktion Experimente einem dieser Komplexe (R = Ph) und dessen Untersuchung mittels EPR spektroskopischen und DFT Methoden zeigten, dass das ungepaarte Elektron gleichförmig in beiden Rückrädern delokalisiert war. Demnach kann dieser Typ von Ligand als eine neue Klasse von redox aktiven Liganden angesehen werden.

## Ausblick

---

---

Diese Arbeit liefert erste hinweise, dass metal zentrierte Rhodium(0) Komplexe C-H Aktivierungs Reaktivität aufweisen können. Die signifikant unterschiedliche Verteilung der Elektronendichte in den zwei Elektromeren demonstrierte den starken Einfluss der Komplex Geometrie auf die Verteilung der Spin Dichte. Des weiteren illustrierten die Untersuchungen des strukturell verwandten 15 VE organometallischen Rhodium Radikals wie Charakteristika des Liganden dazu führen können, dass ein Ligand Zentriertes Radikal erhalten wurde. Weitere systematische Studien sind nun für ein besseres Verständnis des Einflusses von Komplexgeometrie und die Charakteristika des Ligand auf die Verteilung der Spin Dichte notwendig.

Das erhaltenen metal zentrierten Rhodium(0) Elektromer zeigte eine C-H Aktivierung Reaktivität auf. Daher sollte in weiteren Untersuchungen das synthetische Potential von solchen Rhodium(0) Radikalen mit anderen Substraten evaluiert werden. Solche Arbeiten an diesen oder ähnlichen organometallischen Radikalen könnten mit der Entwicklung neuer organometallischer Transformationen oder katalytischen Anwendungen entlohnt werden.

In dem zweiten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt wie ein einfacher phosphor Baustein wie Natrium(I) Dihydrogenphosphid für die Synthese von niedervalenten Phosphorbausteinen genutzt werden kann. Der erhaltene tetramere 2-oxy- $\lambda^3$ -phosphinine Kupfer(I) Komplex und die homoleptischen  $[\text{Zn}(\text{R-phospha-NacNac})_2]$  (R = Ph, *p*-Cl-Ph) Komplexe zeigten lumineszierende Eigenschaften und deuten an, dass solche Ligandensysteme für die Synthese von lumineszierenden Materialien von Nutzen sein könnten. Des weiteren zeigten die Ergebnisse der ein Elektronenreduktion des  $[\text{Zn}(\text{Ph-phospha-NacNac})]$  Komplexes die Redoxaktivität dieses Ligandentyps. Das erhaltene organometallische Radikal ist durch eine kurze Halbwertszeit ( $T_{1/2} \approx 2.5$  minuten) gekennzeichnet. Zur Stabilisierung solcher organometalischen Radikale

sollten weitere Studien mit diesem Ligandensystem mit anderen Übergangsmetallzentren durchgeführt werden, um die Reaktivität und Eigenschaften von Komplexen mit diesem neuartigen Ligandensystem zu untersuchen. Die erhaltenen N-aryl-1-aza-3-phosphaallyl Verbindungen sind viel versprechende Kandidaten für die Darstellung von Redox aktiven Übergangsmetall komplexen, die durch die enthaltene PH Gruppe noch weiter funktionalisiert werden könnten.