

# Rhenium-based olefin metathesis catalysts and investigation of ligand properties

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Lai, Yu-Ying

**Publication date:**

2011

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006716369>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH NO. 19946

**Rhenium-based Olefin Metathesis Catalysts  
and  
Investigation of Ligand Properties**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Yu-Ying Lai

M. S. Chem. National Taiwan University

born February 20, 1980

Citizen of Changhua County, Taiwan

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner

Prof. Dr. Christophe Copéret co-examiner

2011

# Abstract

## Rhenium-based Olefin Metathesis Catalysts

The system  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  or its related system,  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , is an effective heterogeneous catalyst for carrying out olefin metathesis at ambient temperature. Among plenty of mechanistic investigations reported in the literature, a pseudo-Wittig mechanism is considered the most promising one. Our earlier experimental and computational studies on high-valent rhenium trioxo complexes in the gas phase also supported the pseudo-Wittig mechanism and furthermore put forth structural requirements for rhenium oxo complexes that would form metathesis catalysts by reaction with olefins. A set of rhenium trioxo complexes was therefore synthesized and demonstrated to be active in olefin metathesis. Systematic variation of ligands, and in particular, Lewis acidic additives revealed important reaction parameters, indicating that electron-withdrawing substituents or ligands are beneficial for olefin metathesis activity. Furthermore, the relationship between perrhenate ( $\text{ReO}_4^-$ ), perrhenyl ( $\text{ReO}_3^+$ ), and the metathesis-active rhenium complexes ( $\text{LReO}_3$ ) was elucidated, showing that the chemical behavior of rhenium-based complexes can be steered through the Lewis acid–base interaction.

The transformation of  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  into a rhenium alkylidene complex with  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{CHCMe}_3)$  was demonstrated. This pseudo-Wittig reaction is the first experimental evidence that isolable rhenium alkylidene complexes could be generated from high-valent rhenium-oxo complexes. Moreover, the precatalyst

$\text{ReO}_2(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})$  was synthesized, which can be activated with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  to result in an active metathesis catalyst. The metathesis reaction of  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{OReO}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})$  with 1-hexene was studied *in situ* by NMR spectroscopy, revealing unequivocally that the rhenium alkylidene is the active species in this reaction. The system can be regarded as a homogenous model of the hypothetical species present in the heterogeneous catalytic systems. The present results are in line with our previous gas-phase studies and provide a comprehensible elucidation of the mechanism for the generation of active rhenium species on solid supports.

## Investigation of Ligand Properties

We employed complexes  $[\text{L}-\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]^+\text{X}^-$  to quantify the electronic and steric properties of *N*-heterocyclic carbene ligands L. A series of NHCs was studied by FT-IR and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The results suggested that the NHCs used in this study are electronically similar but sterically divergent. However, the experimental carbonyl frequencies  $\nu_{\text{CO}}$  obtained for  $[\text{L}-\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]^+\text{X}^-$  do not correlate well with calculated TEP (Tolman electronic parameter) values. In order to account for this discrepancy, ETS-NOCV (Extended Transition State–Natural Orbitals for Chemical Valence) analyses were carried out for the iridium–ligand bond in these iridium monocarbonyl complexes. A linear correlation between the individual orbital interactions and  $\nu_{\text{CO}}$  was thus established. The rationale for the inconsistency between  $\nu_{\text{CO}}$  and TEP was addressed by comparing the fitting equations for the square-planar  $[\text{L}-\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]^+$  versus the tetrahedral  $\text{L}-\text{Ni}(\text{CO})_3$  complexes, suggesting that the difference in coordination geometry is responsible for the discrepancy between the two systems.

# Zusammenfassung

## Auf Rhenium basierende Olefinmetathese-Katalysatoren

Das  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  System oder das verwandte  $\text{MeReO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System sind effektive heterogene Katalysatoren für die Olefinmetathese bei Raumtemperatur. In den zahlreichen, in der Literatur beschriebenen, mechanistischen Untersuchungen wird ein pseudo-Wittig Mechanismus als der wahrscheinlichste vermutet. Die Resultate unserer früheren experimentellen und theoretischen Untersuchungen von hoch-valenten Rheniumtrioxo Verbindungen in der Gasphase unterstützen auch diesen Mechanismus und liefern zudem die strukturellen Grundlagen zu potentiell in der Olefinmetathese aktiven Rheniumoxo Komplexen. Wir haben eine Reihe von Rheniumtrioxo Verbindungen dargestellt und deren Metatheseaktivität demonstriert. Eine systematische Variation der Liganden, insbesondere Lewis Säuren, hat aufgezeigt, dass elektronenziehende Substituenten oder Liganden von Vorteil sind. Ausserdem wurde der Zusammenhang zwischen Perrhenat-Anion ( $\text{ReO}_4^-$ ), Perrhenyl-Kation ( $\text{ReO}_3^+$ ) und den in der Metathese aktiven Rhenium Komplexen ( $\text{L-ReO}_3$ ) untersucht. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen kann durch eine Lewis Säure-Base Wechselwirkung beeinflusst werden.

Die Transformation von  $\text{Cp}^*\text{ReO}_3$  in einen Rheniumalkyliden Komplex mittels  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{CHCMe}_3)$  wurde demonstriert. Diese pseudo-Wittig Reaktion ist der erste experimentelle Beweis dafür, dass isolierbare Rheniumalkyliden Verbindungen ausgehend von hoch-valenten Rheniumoxo Komplexen dargestellt werden können.

Zudem wurde der Katalysatorvorläufer  $\text{ReO}_2(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})$  synthetisiert, welcher mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zum Metathesekatalysator aktiviert werden kann. Die Metathese Reaktion von  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{OReO}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})$  mit 1-Hexen wurde *in situ* mittels NMR-Spektroskopie untersucht, wodurch ein eindeutiger Beweis für ein Rheniumalkyliden als aktive Spezies erbracht wurde. Dieses homogene System kann als Modell für analoge, hypothetische Spezies in der heterogenen Katalyse betrachtet werden. Die Resultate sind im Einklang mit unseren früheren Untersuchungen in der Gasphase und liefern einen detaillierten Mechanismus für die Bildung von aktiven Rhenium Spezies auf Katalysatoroberflächen.

## Untersuchung der Eigenschaften von Liganden

Wir haben die elektronischen und sterischen Eigenschaften von *N*-heterozyklischen Carben (NHC) Liganden L in den Komplexen vom Typ  $[\text{L}-\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]^+\text{X}^-$  studiert. Eine Serie von NHCs mit IMe, SiMe, IPr, Ibenzyl und IPh wurde mittels FT-IR und  $^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopie untersucht. Die Resultate zeigen, dass die in dieser Arbeit untersuchten NHCs elektronisch ähnlich, jedoch sterisch divergent sind. Die experimentellen Carbonyl Schwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{co}}$  der  $[\text{L}-\text{Ir}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]^+\text{X}^-$  Komplexe korrelieren nicht stark mit den berechneten TEP (Tolman elektronischen Parameter) Werten. Um diese Diskrepanz zu verstehen, wurde die Iridium-Liganden Bindung in diesen Iridiummonocarbonyl Verbindungen mittels ETS-NOCV Analyse untersucht. Die Analyse hat aufgezeigt, dass eine lineare Korrelation zwischen den individuellen Orbitalinteraktionen und der Carbonyl Schwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{co}}$  besteht. Der Grund für die Diskrepanz zwischen den TEP und  $\nu_{\text{co}}$  Werten in den quadratisch planaren  $[\text{L}-\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]^+$  Komplexen im Gegensatz zu den tetraedrischen  $\text{L}-\text{Ni}(\text{CO})_3$  Komplexen

kann vermutlich auf die unterschiedliche Koordinationsgeometrie in den beiden Systemen zurückgeführt werden.