ETH zürich

ETH Library

Mechanistic studies of organometallic complexes

Doctoral Thesis

Author(s):
Narancic, Sanja

Publication date:
2007

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005510306

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.17337

Mechanistic Studies of Organometallic Complexes
PART I: Development of a New Model for Ligand Binding Energy Determinations
PART II: Computational Study of the Conversion of Rhenium Diolates to Metallaoxetanes and Carbenes

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Sciences
in the subject of
Physical Chemistry

presented by

SANJA NARANCIC
Dipl. Ing. Chem., Mr. Sc., University of Zagreb

born May 15, 1977
citizen of Croatia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner
Prof. Dr. Renato Zenobi, co-examiner

Zürich, July 2007

Summary

Analysis of the energy dependence of the cross-sections for collision-induced dissociation (CID) reactions has proven to be an effective means of determining bond energies for a wide variety of molecules and complexes. Accurate thermodynamic information requires careful consideration and control of several factors. We developed an operationally simple method, specifically designed for ligand binding energy determinations by tandem mass spectrometry, which has three advantages over previous methods available in the literature. The novel method offers a more realistic treatment of the electrostatic potential for the approach motion between the molecular ion and the collision partner, which leads to a non-empirical threshold function, allowing fitting of the cross-section over the entire energy range, rather than just the onset. Treatment of the kinetic shift with a new model for the density of states function eliminates the need for explicit entry of frequencies for the starting ion or the transition state without the loss of accuracy relative to direct state counts. Data fitting using a Monte Carlo simulation and genetic algorithm produces statistically relevant error bounds on the derived fit parameters. Although the method is conceived for medium-to-large organometallic complexes, the theory is general enough to be appropriate for a wide range of binding phenomena of a small molecule to a larger one observed in mass spectrometry.

Another possible approach to determining bond energies and elucidating reaction mechanisms is to examine a potential energy surface of the studied system by using a reliable computational method. We performed a coupled-cluster//density functional theory study of the conversion of rhenium diolates to metallaoxetanes and carbenes. The chemistry of Re^{V} diolates and corresponding Re^{VII} oxo complexes is closely related to that of OsO_4, involved in the catalytic asymmetric dihydroxylation introduced by Sharpless and coworkers. Both plausible mechanisms, concerted [3+2] and step-wise [2+2] addition, have been investigated by stereochemical, kinetic, isotope effect and computational means. Our computational study accompanies the experimental work performed in our group, which showed that certain structural features enable the rearrangement of Re^{V} diolate complexes to the isomeric metallaoxetane, and the subsequent loss of an aldehyde to form a Re carbene complex, in

competition to the otherwise expected loss of olefin. The electronic structure calculations confirm a thermodynamical preference of the Re^{VII} metallaoxetane intermediate over the corresponding Re^{V} diolate, consistent with the Rappé's "π-strain" qualitative model. Bulky electron-donating substituents located on the diolate ring increase the probability for the carbene product channel to occur. A rearrangement of the diolate to the metallaoxetane and subsequent dissociation to metathesis-active transition-metal carbenes promises new fundamental chemistry and applications.

Zusammenfassung

Die Analyse der Energieabhängigkeit vom Wirkungsquerschnitt für die Kollision-induzierte Reaktionen ist eine effektive Methode für die Untersuchung der Bindungsenergien für eine grosse Auswahl von Molekülen und Komplexen. Die genaue thermodynamische Information verlangt eine sorgfältige Betrachtung und die Kontrolle von mehreren Faktoren. Wir haben eine benutzerfreundliche Methode entwickelt, speziell konstruiert für die Bestimmung der Ligandbindundsenergien in der Tandem-Massenspektrometrie, die drei Vorteile gegenüber früheren, in der Literatur verfügbaren, Methoden hat. Die neuartige Methode bietet eine realistischere Behandlung vom elektrostatischen Potenzial für die Annäherung zwischen dem molekularen Ion und dem Kollisionspartner an und führt zu der nicht empirischen Schwellenfunktion, die das Fitting der ganzen Wirkungsquerschnittkurve ermöglicht und nicht nur in dem Ansatzbereich. Die Behandlung der kinetischen Verschiebung mit einem neuen Modell für die Zustandsdichtefunktion eliminiert das Notwendigkeit für die explizite Eingabe der Frequenzen für das molekulare Ion oder den Übergangszustand, ohne der Präzisionsverlust, bezüglich direkter Beyer-Swinehart Zustandszählung. Das Fitting der Daten unter der Verwendung der Monte Carlo Simulation und dem genetischen Algorithmus erzeugt statistisch relevante Fehlerschranken für die abgeleiteten Fittingparameter. Obwohl die Methode für mittel bis grosse organometallische Komplexe entwickelt wurde, ist die Theorie allgemein genug für eine grosse Auswahl von bindenden Phänomenen in den kleineren-bis-grösseren Molekülen, beobachtet in der Massenspektrometrie.

Eine andere Einstellung zur Bestimmung der Bindungsenergien und Reaktionsmechanismen ist die Untersuchung der Potential Energiefläche für das studierte System, mit Hilfe von gewissen rechengestützten Methoden. Wir haben eine Coupled-Cluster//Dichtfunktionaltheorie-Studie für die Umwandlung von Rhenium Diolaten zu Metallaoxetanen und Carbenen durchgeführt. Die Chemie von Re^{V} und dazugehörigen Re^{VII} oxo Komplexen ist eng verwandt mit derjenigen von OsO_4, beteiligt an den katalytischen asymmetrischen Dihydroxylierung, eingeführt durch Sharpless and Co. Die beiden plausiblen Mechanismen, die konzertierte [3+2] und die schrittweise [2+2] Addition, wurden durch

stereochemische, kinetischer Isotopeneffekt, und rechengestützte Mittel untersucht. Unsere Computerstudie begleitet die, in unserer Gruppe ausgeführte, experimentelle Arbeit, die gezeigt hat, dass gewisse strukturelle Eigenschaften die Umwandlung von Re^{V} Diolat Komplexen in die isomerischen Metallaoxetane ermöglichen, zusammen mit dem darauffolgenden Verlust vom Aldehyd, um den Re Carben Komplex zu bilden, in der Konkurrenz mit dem anderseits erwarteten Verlust vom Olefin. Die elektronischen Strukturberechnungen bestätigen die thermodynamische Präferenz für das Re^{VII} Metallaoxetan Zwischenprodukt über dem entsprechenden Re^{V} Diolat, was mit dem „π-strain" qualitativen Modell von Rappé übereinstimmt. Die sterisch anspruchsvollen elektronschiebenden Substituenten, die auf dem Diolat Ring lokalisiert sind, erhöhen die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten vom Carbenproduktkanal. Die Umlagerung vom Diolat zum Metallaoxetan und die folgende Dissoziation ins methateseaktive Übergangsmetall Carben, verspricht eine neue fundamentale Chemie und Anwendungen.