UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM

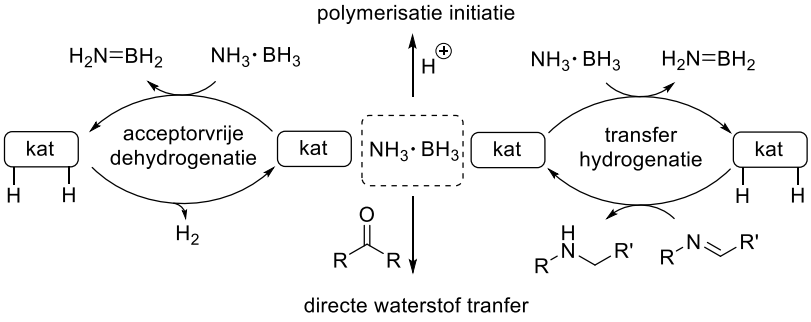
From Activation to Stabilization. Different Applications of a Frustrated Lewis Pair

D.H.A. Boom

Samenvatting

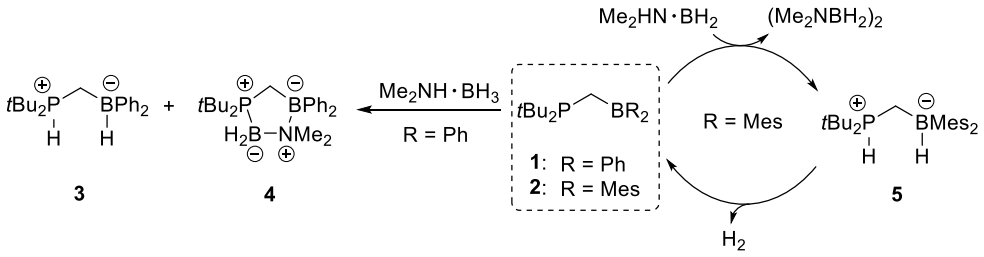
Toen het concept van gefrustreerde Lewis paren (FLP's) werd ontdenkt in 2006, ontstond er een nieuw onderzoeksgebied binnen de hoofdgroep chemie. Vanaf dat moment zijn er diverse FLP's gerapporteerd die een grote variëteit aan substraten kunnen activeren, wat een belangrijke stap is voor FLP gekatalyseerde reacties. Dankzij het "donor-acceptor" karakter van FLP's kunnen deze ook gebruikt worden om zeer reactieve intermediairen te stabiliseren, of als donor-acceptor ligand voor coördinatiechemie en katalyse. Dit proefschrift, getiteld "From Activation to Stabilization: Different Applications of a Frustrated Lewis Pair", beschrijft de reactiviteit van geminale fosfor/boor gebaseerde gefrustreerde Lewis paren in verschillende onderzoeksgebieden zoals hoofdgroep katalyse, stabilisatie van zeer reactieve intermediairen en organometaalchemie.

Een belangrijke klasse van hoofdgroep gebaseerde substraten zijn amine-boranen. Deze substraten hebben de afgelopen jaren veel aandacht gekregen als potentieel materiaal voor waterstofopslag en een overvloed aan metaal gebaseerde katalysatoren voor transfer en acceptorvrije dehydrogenatie van amine-boranen zijn inmiddels ontwikkeld. Als metaalvrij alternatief zijn er nieuwe systemen ontwikkeld voor de dehydrogenatie van amine-boranen die volledig gebaseerd zijn op p-blok elementen. In **hoofdstuk 1** wordt er een volledig overzicht gegeven van p-blok gebaseerde verbindingen die de stoichiometrische en substoichiometrische dehydrogenatie van amine-boranen faciliteren.



Schema 1. Verschillende mechanismes voor amine-boraan dehydrogenatie.

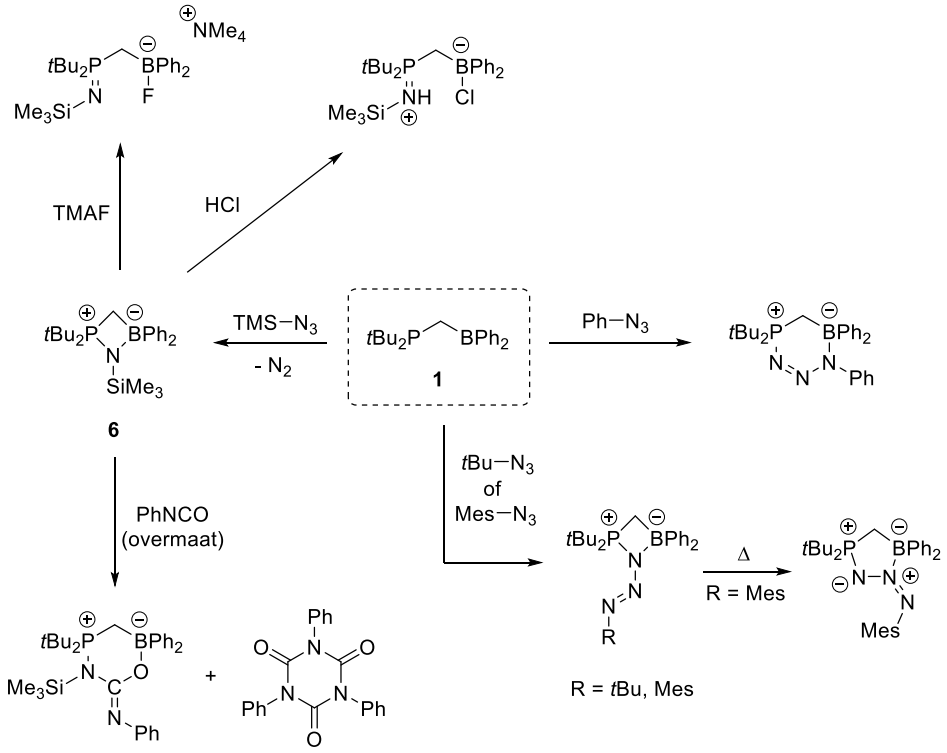
In **hoofdstuk 2** beschrijven we dat onze geminale fosfor/boor gebaseerde FLP **1** stoichiometrisch dimethylamine-boraan kan dehydrogeneren wat leidt tot de vorming van het H_2-adduct **3** en heterocyclische verbinding **4**. We benadrukken dat een kleine modificatie aan **1** door de fenyl substituenten te vervangen voor mesityl substituenten (FLP **2**), de reactiviteit ingrijpend veranderd wat resulteert in een katalytisch systeem voor acceptorvrije amine-boraan dehydrogenatie. Het reactiemechanisme was geanalyseerd met DFT berekeningen en die lieten zien dat de waterstof abstractie verloopt via een overgangstoestand met B–H···B en N–H···P overdracht, wat wordt gevolgd door eliminatie van H_2. Aanvullende kinetische studies zijn volledig in overeenstemming met het voorgestelde mechanisme voor katalysator **2**. Met als doel een snellere katalysator te ontwikkelen, hebben we DFT berekeningen uitgevoerd om de invloed van de P- en B-substituenten te kunnen bestuderen van 23 verbindingen analoog aan **1** en **2**. Hieruit bleek dat $Mes_2PCH_2BtBu_2$ een zeer potentiele katalysator is voor deze reactie.



Schema 2. Stoichiometrische en katalytische reactie van dimethylamine-boraan met FLP **1** and **2**.

Vervolgens hebben we de reactie van FLP **1** met fenyl, *tert*-butyl, mesityl, en trimethylsilyl azide bestudeerd, wat beschreven staat in **hoofdstuk 3**. Als FLP **1** reageert met $tBuN_3$, $MesN_3$ of PhN_3 kan **1** het "Staudinger-type" fosfazide intermediair stabiliseren wat leidt tot de vorming van een 4-, 5-, of 6-ring als isoleerbaar product. Het mechanisme van de reactie was bestudeerd met behulp van DFT berekeningen die lieten zien dat de reactie verloopt met een initiële nucleofiele aanval van het azide op het boraan, waarbij een 6-ring gevormd wordt als intermediair. Dit intermediair kan alleen geïsoleerd worden als **1** met PhN_3 reageert, en in het geval van $tBuN_3$ en $MesN_3$ legt dit intermediair vervolgens om

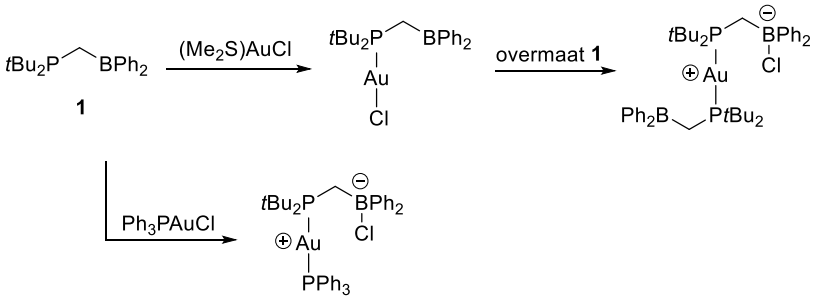
naar de bijbehorende 4-ring. De reactie van FLP **1** met TMS-N_3 verloopt vermoedelijk initieel volgens hetzelfde mechanisme, alleen vindt in dit geval wel stikstof eliminatie plaats wat **6** als product oplevert. Wij hebben laten zien dat **6** nog steeds FLP reactiviteit bevat en kan reageren met zoutzuur, tertramethylammonium fluoride en fenylisocyanaat.



Schema 3. Reactiviteit van FLP **1** met azides en reactiviteit van **6**.

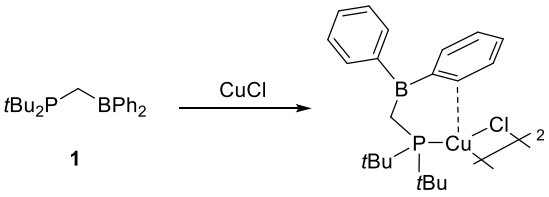
In **hoofdstuk 4** gebruikten we FLP **1** als donor-acceptor ligand voor verschillende goud(I) uitgangsstoffen en bestudeerde we het verschil in coördinatie chemie tussen **1** en zijn P/Al analoog. Wij hebben gevonden dat de reactie van **1** met het zwavel gebaseerde complex (Me_2S)AuCl leidt tot substitutie van de SMe_2 en de vorming van een lineair goud(I) complex. Dit is in tegenstelling tot de P/Al analoog, die leidt tot splitsing van de Au–Cl binding. Dit verschil in reactiviteit was bestudeerd met behulp van DFT berekeningen en die lieten zien dat het Lewis zuur in het ligand bepalend is voor de

voorkeur voor SMe_2 substitutie of splitsing van de Au–Cl binding. Om de invloed van de goud(I) uitgangsstof te onderzoeken gebruikte we ook $(Ph_3P)AuCl$ dat een sterker donerend trifenylfosfine ligand gebonden heeft. Dit leidde tot verandering van reactie mechanisme en de reactie van **1** met $(Ph_3P)AuCl$ resulteerde in heterolytische splitsing van de Au–Cl binding. DFT berekeningen lieten zien dat dit verschil in reactiviteit direct gecorreleerd is aan de donerende kracht van het co-ligand. SMe_2 bindt niet sterk genoeg aan goud(I) om te kunnen compenseren voor de vorming van een zwakkere B–Cl binding, en om op die wijze de heterolytische Au–Cl splitsing te faciliteren. Daarentegen, PPh_3 bindt sterker aan goud(I) en kan daarmee wel compenseren voor de vorming van zwakkere B–Cl binding, wat leidt tot heterolytische splitsing van de Au–Cl binding van $(Ph_3P)AuCl$ door **1**.



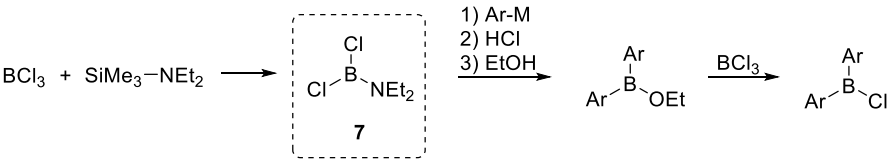
Schema 4. Reactiviteit van FLP **1** met zwavel- en fosfor-gebaseerde goud(I) uitgangsstoffen.

We beschrijven in **hoofdstuk 5** de reactiviteit van FLP **1** met koper(I)chloride. De reactie van ligand **1** met 1 equivalent Cu(I)Cl resulteerde in de vorming van een chloor-gebrugde koper(I) complex. Röntgendiffractie-analyse van het kristallijne product wees uit dat er in de vaste fase een η^1-C interactie is tussen de *ortho*-fenyl koolstof en het koper(I) atoom. Het complex heeft groene luminescente eigenschappen bij irradiatie met UV licht van 366 nm en DFT berekeningen suggereren dat deze eigenschappen het resultaat zijn van een ladingsoverdracht van het metaal naar het ligand.



Schema 5. Synthese van een koper(I) complex.

Tot slot, in **hoofdstuk 6** beschrijven we een verbeterde methode voor de synthese van difenylchloroboraan, dimesitylchloroboraan en bis(pentafluorofenyl)chloroboraan waarbij we gebruik maken van een twee-staps synthese. Ook introduceren we een nieuwe methodologie om selectief bis-gesubstitueerde sterk Lewis zure diarylchloroboranen te kunnen maken, door middel van een bescherming-ontscherming strategie. (Diethylamino)dichloroboraan **7** was gebruikt als mono-beschermde bouwsteen dat gefunctionaliseerd kan worden met Grignard of organolithium reagentia en vervolgens omgezet kan worden naar de corresponderende boor esters. Vervolgens kunnen deze boor esters kwantitatief worden omgezet naar het chloroboraan met behulp van 1 equivalent BCl_3. Deze methode zorgt voor een vereenvoudiging van de synthese van deze bouwstenen die volop worden gebruikt in de hoofdgroep chemie.



Schema 6. Synthese van diarylchloroboranen vanuit **7** als mono-beschermde bouwsteen.

De chemie die wordt beschreven in dit proefschrift laat de veelzijdigheid zien van geminale fosfor/boor gebaseerde gefrustreerde Lewis paren. We hebben laten zien dat een P/B FLP succesvol toegepast kan worden als katalysator in hoofdgroep chemie, ook gebruikt kan worden om reactieve intermediairen te stabiliseren én toegepast kan worden als donor-acceptor ligand in overgangsmetaal chemie. Diepgaande DFT analyses om het

achterliggende mechanisme te kunnen doorgronden genereerde meer inzicht in de reactiviteit van de FLP en maakte zo nieuwe ontdekkingen mogelijk binnen deze FLP chemie. De besproken chemie zal hopelijk aanzetten tot meer synergie binnen de subklassen van de FLP chemie, wat mogelijk een nieuwe impuls kan zijn voor de ontwikkeling van actievere en selectievere metaalvrije katalysatoren, het genereren van nieuwe inzichten, en de ontdekking van compleet nieuwe reactiviteit.