

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**ALKOXIKARBONIL-METILÉN-TRIKARBONIL-
TRIFENILFOSZFIN-KOBALT KOMPLEXEK SZERKEZETI
JELLEGZETESSÉGEINEK VIZSGÁLATA**

Szabó Miklós József

**Veszprémi Egyetem
Szerves Kémia Tanszék**

**Veszprém
2002**

Előzmények, célkitűzés

Kutatásaim központjában Pályi Gyula és kutatócsoportja (Modenai Egyetem, Olaszország) által előállított egymagvú alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt származékok $(\text{RO}(\text{O})\text{CCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3 \text{ PR}'_3 \text{ R, R}' = \text{alkil, aril})$ szerkezeti jellegzetességeinek feltárása, s az általuk megfigyelt jelenségek értelmezése és magyarázata áll. Ezek a vegyületek prekuzorként, közti termékként bizonyítottan fontos szerepet játszanak számos homogén-katalitikus szintézis (oxo szintézis, hidroformilezés, hidrogénezés) katalitikus ciklusában, ezért tanulmányozásuk mind gyakorlati, mind pedig elméleti szempontból igen hasznos.

Munkám során szerkezeti vizsgálatokkal és királis információ molekulán belüli terjedésével foglalkoztam, amelyhez eszközként a kémiai informatika eszköztárát használtam fel. A meglévő preparatív és spektroszkópiai információkat kiegészítve járultam hozzá az eddig tapasztalt jelenségek értelmezéséhez.

Kiindulásként a meglévő szerkezeti bázisra (15 röntgenszerkezet) alapozva átfogó szerkezeti elemzést készítettem a szilárd fázisú szerkezetek belső koordinátáinak, inter- és intramolekuláris atomkapcsolatainak elemzésével. Lehetséges választ találtam a szilárd fázisú szerkezetekben tapasztalt kiralitás és drasztikus diasztereo-szelekció kialakulására, továbbá egy már korábban tapasztalt "auto-szolvatációként" említett jelenség e vegyületekre vonatkozó részletes vizsgálatát végeztem el.

Új tudományos eredmények összefoglalása

1. A szakirodalomban fellelhető alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt vegyületek kristályszerkezeti adatbázisára alapozva geometriai elemzést készítettem, ahol minden olyan molekulaszervezetet figyelembe vettem, amelyek belső koordinátái különbözőek. A kristályokban ily módon fellelhető 27 molekulaszervezet belső koordinátáinak — kötéstávolságok, kötésszögek, torziós szögek — és intermolekuláris távolságainak molekulagrafikai eszközökkel történő vizsgálatát végeztem el.
 - 1.1 A flexibilis $\text{ROC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ komplexekre, a molekulagrafika alapelveinek megfelelően olyan koordinátákat (torziós szögeket) választottam ki, melyek segítségével a királis konformációkra korábban megállapított kvalitatív megfigyeléseket kvantitatív szemlélettel bővítettem ki. Ennek eredményeképpen az axiális pozícióban elhelyezkedő alkil és foszfin ligandumok királis konformációinak azonosítása egyszerű torziós szögmérésre visszavezetve is elvégezhető.
 - 1.2 Az alkoxikarbonil csoport *re* térállása az -90° , a *si* térállása pedig $+90^\circ$ -os ideális $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$ diéderes szög értékkel definíciószerűen párosul. Az észter csoport ettől jelentősen eltérő ($\pm 10^\circ$) elhelyezkedése szilárd fázisban nem figyelhető meg.
 - 1.3 A trifenilfoszfin fenilgyűrűinek szabályos spirális elrendeződését az óramutató járásának irányával rokoníthatóan **P** (plusz) és **M** (minusz) irányok jelölik. Ezeket a konformációkat a Co-P-Car-Car diéderes szögek értékeinek segítségével határozom meg. A -45° és $+135^\circ$ körüli értékekkel a **P**, a $+45^\circ$ és -135° körüli értékekkel pedig az **M** elnevezés párosul.
 - 1.4 A torziós szögek elemzése során bizonyítom, hogy a kristályszerkezetekben megfigyelt nagyfokú enantio- és diasztereo-szelekcióért a molekulákban lévő két sztereogén centrum (észter és foszfin) közötti kapcsolat felelős. A királis információ a molekula tengelye mentén $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Co-P-Car}$ szigma kötésekben keresztül terjed az axiális ligandumok között, az ekvatoriális helyzetben lévő $\text{Co}(\text{CO})_3$ rész közvetítésével.
 - 1.5 A kristályokban uralkodó rendezési elvek feltárásához a kristályokon belüli intermolekuláris kölcsönhatások részletes vizsgálatát, csoportosítását végeztem el. A $3\text{\AA}$ -nál rövidebb közeli atomkapcsolatok elemzése jól demonstrálja, hogy a szilárd fázisban jelenlévő $\text{C-H}\cdots\text{O}$ és $\text{C-H}\cdots\pi$ kölcsönhatások a fő csomagolási motívumok.
 - 1.6 A hidrogénkötések a csomagolási motívumok kialakításán túl esetenként jelentékeny hatással vannak a molekulaszervezetekben létrejövő (királis) konformációk kialakulására, mivel a sztereogén ligandumok közül az észtercsoport — jobbára karbonilos — oxigénatomja hidrogénkötés akzeptorként, a trifenilfoszfin ligandum hidrogénatomjai pedig donoratomként szerepelhetnek. A benzil-, n-propil- és glükofuranóz- származékok szilárd fázisú szerkezeteiben kialakuló konformációs anomáliákat $\text{C-H}\cdots\text{O}$ és $\text{C-H}\cdots\pi$ hidrogénkötések együttesen jelentkező hatása okozza.

2. A röntgenszerkezetek elemzése (molekulagrafikai mérések), spektroszkópiai vizsgálatok (irodalomkutatás) és elméleti kémiai számítások egybehangzóan azt bizonyítják, hogy az α -észter csoport és a kobalt atom között η^3 -típusú parciális koordinatív kötés felelős a vegyületekben létrejövő sztereoszelektív önszerveződés és királis konformációk kialakulásáért.
- 2.1 Az α -észter csoport ekvatoriális síkkal párhuzamos helyzetéből adódóan (amely a Co-Csp³-Csp²-Osp² diéderes szög 90° körüli értékeiből is kitűnik), síkjával a kobalt centrum felé fordul, amely egy η^3 típusú koordináció lehetőségét eredményezi. A kísérleti szerkezetekben az α -észter csoport C-O kötéstávolságai hosszabbak (0.02-0.05Å), ezzel összefüggésben az O-C-O szögei pedig (4.3; 5.2°) zártabbak mint a β - (1.175Å; 123.4°) és δ -helyzetben (1.200Å; 125.4°) lévő vagy szabad észter csoportok (1.210Å, 123-125°) megfelelő geometriai paraméterei.
- 2.2 Az α -észter csoport infravörös ν_{CO} rezgési frekvenciái minden esetben kisebb energiájú rezgések, mint a β -helyzettől távolabb pozícióban lévő észter rezgések, melyek a kobalthoz közelebbi észter csoport aktiváltságát jelzik.
- 2.3 Sűrűségfukcionál (BP86/TZ) számítások (geometriai optimalizáció és frekvenciaszámítás) eredményei a kísérleti megfigyelésekkel összhangban vannak (az eltérés átlagosan: a kötéstávolságokban 0.02Å, a kötésszögekben 1.55°, a rezgési hullámszámokban pedig 64cm⁻¹) és további értékes információkkal szolgálnak.
- 2.4 A javarészt észter bázisú pályáknak 2-8% fém karakterük, míg a fém d pályáknak 7-13% észter C,O 2py és 2pz összetevője van. A LUMO pályának összesen 7% észter O és C 2pz összetevője van, amely tisztán jelzi az axiális irányú kölcsönhatást a fém és az észter csoport síkjára merőlegesen kilépő π orbitál között.
- 2.5 Energia dekompozíciós számítások szintén jelzik az észter csoport hatását amelynek eredményeképpen az alkilészter komplexek 7 kcalmol⁻¹-os stabilitás csökkenést tapasztaltam az alkil komplexhez képest. Az axiális alkilcsoport alkilészterre történő cseréje során az axiális alkil ligandum kötődése 6 kcalmol⁻¹-al, a terminális karbonilok kötődése átlagosan 1.5 kcalmol⁻¹-al, ezzel szemben a foszfin ligandum kötődése 2 kcalmol⁻¹-al erősödik.

3. A potenciális energiafelület leírása céljából "merev" (rigid) és "laza" (relaxált) egydimenziós konformációanalízist végeztem, amelyhez energiaszámító algoritmusként félempirikus PM3 módszer átmeneti fémekkel kibővített változatát használtam fel.
- 3.1 Az egyszeres kötések részleges elforgatása által okozott geometriai változások a szomszédos helyzetben lévő csoportok (alkil, Co(CO)₃, PPh₃) összekapcsolt elfordulásával (fogaskerék hatás) járnak együtt. Ezen csoportok pedig úgy viselkednek mint összekacsoló szinkron rotációban résztvevő forgórendszerek.
- 3.2 A konformációs elemzések eredményeként javaslatot tettem a diasztereo-szelekciót előidéző inverzió mechanizmusára. E szerint az egyes kísérletileg megfigyelt királis konformációk szinkron korrelált rotációval egymásba átalakulnak (invertálódnak), melynek során a molekulában lévő sztereogén centrumok királis konformációja az ellentettjére változik.

Az α -észter csoport jellegzetes η^3 típusú koordinációjának bizonyítása jelentősen hozzájárult a kobalt komplexek auto-szolvatáció elméletének pontosabb megfogalmazásához és megértéséhez. E speciális észter koordinációs mód az alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt komplexekben királis konformációk kialakulását teszi lehetővé. A trifenilfoszfin származékok röntgenszerkezeteiben a királis konformációk kialakulása drasztikus diasztereo-szelekcióval párosul. A királis konformációk korábbiaknál részletesebb, belső koordinátákkal történő kvantitatív leírásával járultam hozzá a különös jelenségek pontosabb megértéséhez, magyarázatához. Ennek kapcsán kutatásaim szorosan kapcsolódnak a sztereoszelektív szintézisek és ezek katalizátorainak tanulmányozásához, tervezéséhez. A királis konformációk - mint molekuláris szintű szerkezetek - egymásba történő átalakulásának ismertetése a nanotechnológia felé teremt figyelemreméltó kapcsolatot. A kiralitás és sztereoszelekció kialakulásának vizsgálata számos ponton kapcsolódik a biológiai kiralitás eredetének és élet keletkezésének kutatásához.

Detailed analyses, explanation of structural features of mononuclear [(alkoxy-carbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes ($\text{RO}(\text{O})\text{CCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3 \text{PR}'_3$, R, R' = alkyl, aryl) are the focus of my research interests. Their characteristic structural features were observed by Prof. Gyula Pályi and his group (University of Modena, Italy). It was earlier proved that these complexes play an important role in the cycle of many homogeneous catalytic synthesis (oxo-synthesis, hydroformylation, hydrogenation, etc.) as precursors and intermediates. Therefore studying their properties might be very useful from a practical and theoretical point of view.

During my research, I dealt with structural examinations and transmission of chiral information at the molecular level using the tools of computational chemistry. Extending the exist preparative and spectroscopic information I participated in the explanation of phenomena experienced earlier.

Initially detailed structural analyses were carried out for internal coordinates, intra- and intermolecular atomic contacts based on experimental training set of existing solid phase structures (15 Xray structures). Possible answers were found to chirality, formation of intense diastereoselection in solid state. Additionally detailed analysis was carried out for Palyi's assumption, which seems to be an excellent intuition related to his early "auto-solvation" theory.

Major Results

1. Based on the training set of available experimental structures of [(alkoxycarbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes geometrical analyses were carried out where every single molecular structure was examined which have internal coordinates different from each other. Thus analysis of internal coordinates, bond lengths, bond angles, dihedral angles and other intra- and intermolecular distances of 27 molecular structure of crystals were carried out using molecular graphical tools.
 - 1.1 According to the principles of molecular graphics, special internal coordinates were chosen for flexible RO(O)CCH₂Co(CO)₃PPh₃ complexes. Earlier qualitative observations with the help of torsional angles were extended with quantitative description. Accordingly identification of chiral conformations of ligands in trans axial positions can be performed with simple dihedral angle measurements as well.
 - 1.2 Orientation *re* and *si* of the alkoxycarbonyl group is accompanied with -90° and +90° Co-Csp³-Csp²-Osp² ideal dihedral angles, respectively. Considerable deviation (>±10°) from these ideal positions of the ester group was not observed in the solid state.
 - 1.3 The spiral arrangement of phenyl groups of triphenylphosphine correspond with clockwise **P** (plus) or counter-clockwise **M** (minus) direction. **P** and **M** conformations were accompanied with +45°;-135° and -45°;+135° Co-P-Car-Car dihedral angles, respectively.
 - 1.4 The connection between two (ester and phosphine) stereogenic centres responsible for intense enantio- and diastereoselection observed in the crystalline phase was proved during the analysis of torsional angles. The chiral information goes along the axial axis via Csp³-Csp²-Co-P-Car bond-chain between axial ligands with the transmission of the equatorial Co(CO)₃ fragment.
 - 1.5 To explore the roles of crystal packing detailed analysis of intermolecular interactions were analysed and grouped. Analysing the close contacts (shorter than 3 Å) hydrogen bonds were found and seemed to be the most frequent and important features in crystal packing. These interactions are non-classical C-H...O and aromatic C-H...π bonds.
 - 1.6 Hydrogen bonds are very important in crystal packing and occasionally also play an important role in the formation of chiral conformations of molecules. The atoms of stereogenic ligands can be bridge atoms of hydrogen bonds. The oxygen atoms (mainly carbonyl) of ester groups can be at the acceptor side and hydrogen atoms of the triphenylphosphines can be at the donor side of interactions. Conformational distortions of benzyl, n-propyl, and glucofuranose derivatives are caused by synergistic effects of C-H...O and C-H...π hydrogen bonds.
2. Analysis of Xray structures (molecular graphical measurements), spectroscopic data and quantum chemical calculations all proved that a η³-type partial coordinative bond of the α-ester group is responsible for stereoselective self-assembly and formation of chiral conformation.
 - 2.1 The α-ester group is quasi-parallel with the equatorial plane (which can be seen via Co-Csp³-Csp²-Osp² dihedral angles are around + or -90°); its plane is turned to the cobalt centre which results a possibility of η³ type co-ordination. The C-O distances of the proximal α-ester groups are systematically longer by 0.02-0.05 Å in accordance with the O-C-O angles that are smaller by 4.3°;5.2° than those of the distal groups in positions β (1.175 Å; 123.4°) and δ (1.200 Å and 125.4°) or geometrical parameters of free ester groups (1.210 Å, 123-125°).
 - 2.2 In all cases IR ν_{CO} frequencies of α-ester groups have weaker vibrations than esters in β or more distal positions, which yield activated proximal ester groups.
 - 2.3 Density functional (BP86/TZ) calculations (geometry optimisation, frequency calculations) agree with experimental observations (average difference in bond lengths 0.02 Å, in bond angles 1.55°, in frequencies 64 cm⁻¹) and give further substantial information.
 - 2.4 The mainly ester based orbitals contain approximately 2-8% metal character, while metal d orbitals have 7-13% ester C, O 2p_y and 2p_z contributions, respectively. The LUMO has a total of 7% ester O and C 2p_z contributions clearly indicating an axial interaction between the metal and the out-of-plane π orbital of the ester group.
 - 2.5 According to energy decomposition analysis ligand binding energies also indicate the effect of the ester group by the complex stability weakening by approx. 7 kcalmol⁻¹. By changing the axial alkyl group to alkylester there is weakening of the axial alkyl interaction by approx. 6 kcalmol⁻¹, the three Co-CO interactions weaken by average 1.5 kcalmol⁻¹ and these two destabilising factors are slightly compensated by the strengthening of the Co-P interaction by 2 kcalmol⁻¹.

Possible practical applications

3. Rigid and relaxed conformational analysis was carried out to scan the potential energy surface by the semi-empirical PM3 method extended to transition metals.
- 3.1 Geometrical changes caused by partial rotation of single bonds are accompanied with correlated motion (gear effect) of neighbouring (alkyl, $\text{Co}(\text{CO})_3$, PPh_3) groups. These groups act as correlated synchronised rotating systems.
- 3.2 As a result of conformational analysis using relaxed approach, a mechanism was suggested to describe inversion which possibly causes diastereoselection. According to this mechanism the observed chiral conformers can transmit (invert) into each other, while the chirality of two stereogenic centres change to the opposite conformer.

Demonstration of ester η^3 type coordination contributed in a better understanding of the earlier auto-solvation theory of cobalt complexes. This special mode of coordination allows the formation of chiral conformations in [(alkoxy-carbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes. Additionally, the formation of chiral conformations accompanies intense diastereo selection as well. With more detailed analysis than earlier I was able to explain these peculiar phenomena. Thus my research strongly relates to stereoselective synthesis and catalysts analysis and planning. The chiral conformations as molecular level devices and their interconversions can establish a considerable connection toward nanotechnology. Investigation of chirality and stereoselection relates to the research of the biological chirality and origin of the life.

A doktori (PhD) értekezés alapját képező publikációk

- C1, L. Bencze, R.K. Szilágyi, M.J. Szabó, R. Boese, C. Zucchi, Gy. Pályi
A Molecular Clockwork: intramolecular transfer of chiral information in [(alkoxy-carbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes
Fundamentals of Life - Editions Scientifiques et médicales ELSEVIER SAS (2001)
- C2, L. Bencze, R. Boese, Gy. Pályi, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi, C. Zucchi
A királis információterjedése molekulán belül
Magyar Kémikusok Lapja, 56 215 (2001)
- C3, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi, L. Bencze, R. Boese, C. Zucchi, L. Cagliotti, Gy. Pályi
Diastereoselection Through Chiral Conformations
Enantiomer, 5 549-559 (2000)
- C4, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi, C. Unaleroglu and L. Bencze
DTMM/COSMIC Molecular Mechanics Parameters for Alkylsilanes
Journal of Molecular Structure (Theochem), 490 219-232 (1999)
- C5, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi and L. Bencze
DTMM/COSMIC Molecular Mechanical Parameters for Alkylphosphines
Journal of Molecular Structure (Theochem), 427 55-64 (1998)
- C6, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi and L. Bencze
Density Functional Studies of [(alkoxy-carbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl Triphenylphosphine Complexes: an α -ester η^3 -coordination
(előkészítés alatt)

Nemzetközi konferenciákon elhangzott (összefoglalókban megjelent) előadások

- E1, L. Bencze, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi and Gy. Pályi
A Molecular Clockwork; Intramolecular Transfer of Chiral Information in Alkyl-Cobalt Tricarbonyl Triphenylphosphine Complexes
NATO-ASI (Advanced Study Institute) „Metal Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology” Cetraro (CS), Calabria, Italy, (September 1-12, 1998)
- E2, G. Pályi, C. Zucchi, R. Boese, M. J. Szabó, R.K. Szilágyi and L. Bencze
Enantioselection Through Chiral Conformation
9th ISSOL Meeting, 12th International Conference on the Origin of Life, Mandeville Center, University of California, San Diego La Jolla, California, USA (July 11-16, 1999)
- E3, L. Bencze, M.J. Szabó, R.K. Szilágyi, Gy. Pályi
A Molecular Clockwork; Intermolecular Transfer of Chiral Information in Alkyl-Cobalt Tricarbonyl Triphenylphosphine Complexes
Molecular Engineering in Homogeneous Catalysis, Veszprém, Hungary, October 16-17, 1998

Nemzetközi konferenciákon elhangzott (összefoglalókban megjelent) poszterek

- P1, M.J. Szabó, L. Bencze, R.K. Szilágyi and Gy. Pályi
Intermolecular Self-Assembly in Crystalline Phase: Hydrogen Bonding in Alkylcobalt
Tricarbonyl Triphenylphosphine Complexes
Third European Conference on Computational Chemistry, Budapest, Hungary
(4-8 September, 2000)
- P2, M. J. Szabó, R. K. Szilágyi and L. Bencze
DTMM/COSMIC Molecular Mechanical Parameter Set for Alkylphosphines and
Alkylsilanes
XII. International Conference on Computers in Chemical Research and Education,
University of Pune, Pune, Maharashtra, INDIA (January 5-9, 1998)
- P3, J. Abonyi, M. J. Szabó
Computer-Aided Modelling of Tungsten-oxo-neopentyliden Complexes
NATO ASI Ring Opening Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of
Alkynes, AKCAY, BALIKESIR, TURKEY (September 3-16, 1995)

Hazai konferenciákon elhangzott (összefoglalókban megjelent) előadások

- H1, Szabó M. J., Szilágyi R., Bencze L.
Alkil-foszfínok modellezése a DTMM programmal
XXXI. Komplexkémiái Kollokvium, Tata (1996. június 5-7.)
- H2, Szabó M. J., Szilágyi R. K., Zucchi C., Pályi Gy. és Bencze L.
Intermolekuláris kölcsönhatások alkil-kobalt-karbonil komplexek kristályaiban
XXXII. Komplexkémiái Kollokvium, Kecskemét (1997. június 4-6.)
- H3, Szilágyi R. K., Szabó M. J., Zucchi C., Pályi Gy. és Bencze L.
A konformációs tér, mint az aszimmetrikus információ közvetítő közege
XXXII. Komplexkémiái Kollokvium, Kecskemét (1997. június 4-6.)