



Doctoral Thesis

Reaktivität von Trihydrid-Komplexen gegenüber Elektrophilen

Author(s):

Stadler, Urs Leo

Publication Date:

1989

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000597640> →

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](#).

5. März 1990

Diss. ETH Nr. 9067

**REAKTIVITÄT VON TRIHYDRID-KOMPLEXEN
GEGENÜBER ELEKTROPHILEN**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Urs Leo Stadler

dipl. Chem. ETH

geboren am 9. Januar 1960

von Jonschwil SG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. L.M. Venanzi, Referent

Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

Zürich 1989

Zentralstelle der Studentenschaft

L. M. Venanzi

Zusammenfassung

Der Gegenstand dieser Arbeit war die Reaktivität von Trihydriden des Typs $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$; $\text{tripod} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{EPh}_2)_3$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) gegenüber Elektrophilen. Die dabei erhaltenen Produkte wurden vor allem durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Im ersten Teil wurde die Reaktion dieser Trihydride mit Protonen im nicht koordinierenden Lösungsmittel Methylchlorid untersucht. In Abhängigkeit der eingesetzten Äquivalente an Säure führte dies zu einer Reihe von binuklearen Verbindungen. In jedem Fall entstand bei tiefer Temperatur zuerst ein nicht-klassischer Hydrid-Komplex $[\text{MH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{tripod})]^+$, welcher beim Aufwärmen auf eine Temperatur von über -20°C unter Entwicklung von Wasserstoff in eine ungesättigte Spezies $[\text{MH}_2(\text{tripod})]^+$ überging.

Bei der Reaktion mit einem halben Äquivalent Säure dimerisierte dann diese ungesättigte Spezies mit dem Trihydrid $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{M}_2\text{H}_5(\text{tripod})_2]^+$.

Wurde ein Äquivalent Säure eingesetzt, so entstanden unterschiedliche Produkte. Im Fall von Iridium war die gebildete Verbindung $[\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{triphos})_2]^+$ stabil in Anwesenheit von weiteren Protonen. Bei Rhodium als Metallzentrum dimerisierten zwei ungesättigte Spezies $[\text{RhH}_2(\text{triphos})]^+$ zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Rh}_2\text{H}_4(\text{triphos})_2]^{2+}$.

Im zweiten Teil wurde die Reaktivität von $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ gegenüber 'nackten' d^{10} -Zentren untersucht. Die Umsetzung der Trihydride mit 'nackten' d^{10} -Zentren der Gruppe 11 im Verhältnis 2:1 ergab Addukt-Verbindungen der Zusammensetzung $[\{\text{MH}_3(\text{tripod})\}_2\text{M}']^+$ ($\text{M}' = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}, \text{Au(I)}$). Wurde die gleiche Reaktion mit dem Verhältnis 1:1 durchgeführt, so entstanden trimere Cluster-Verbindungen der Zusammensetzung $[\{\text{MH}_3(\text{tripod})\}_3\text{M}'_3]^{3+}$. Mit Cadmium(II) aus der Gruppe 12 ergab sich in beiden Fällen nur die trinukleare Verbindung $[\{\text{MH}_3(\text{tripod})\}_2\text{Cd}]^{2+}$.

In allen NMR-Spektren der erhaltenen Addukte wurde festgestellt, dass die $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ -Einheiten dynamisch bezüglich des jeweiligen d^{10} -Zentrums sind. Aufgrund der IR-Spektren konnte für die trinuklearen Kupfer- und Silber-Verbindungen eine statische Struktur mit zwei terminalen Hydrid-Liganden vom Typ $[(\text{tripod})\text{HM}(\mu\text{-H})_2\text{M}'(\mu\text{-H})_2\text{MH}(\text{tripod})]^+$ ($\text{M}' = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I})$) postuliert werden. Dies wurde durch die Kristallstrukturen der jeweiligen Rhodium-triphos-Komplexe bestätigt. Für die analogen Gold-Verbindungen wurden im IR-Spektrum nur Absorptionsbanden von terminalen Hydrid-Liganden beobachtet, während im Fall der entsprechenden Cadmium-Komplexe nur solche von verbrückenden Hydrid-Liganden erkennbar waren. Da keine Röntgenstrukturanalysen dieser Komplexe vorlagen, kann keine definitive Aussage über eine statische Struktur gemacht werden.

Für die trimeren Cluster-Verbindungen $[(\text{MH}_3(\text{tripod}))_3\text{M}'_3]^{3+}$ ($\text{M}' = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I}), \text{Au}(\text{I})$) konnte eine analoge Struktur postuliert werden, wie sie am Beispiel der Kristallstruktur von $[(\text{RhH}_3(\text{triphos}))_3\text{Ag}_3]^{3+}$ bekannt war. Dabei liegen die sechs Metallatome in einer Ebene und die Bindungen zwischen den jeweiligen d^{10} -Zentren tragen wesentlich zur Stabilität dieser Verbindungen bei.

Im dritten Teil wurde die Reaktion der Trihydride $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ mit elektrophilen d^{10} -Fragmenten vom Typ $[\text{M}'(\text{L})]^{2+}$ ($\text{M}' = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I}), \text{Cd}(\text{II})$; $\text{L} = \text{mono-}, \text{bis-} \text{ oder } \text{tridentater Phosphinligand}$) untersucht. Dabei wurden in einer klassischen 'Donor-Akzeptor-Reaktion' die heterometallischen Addukt-Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{tripod})\text{MH}_3\text{M}'(\text{L})]^{2+}$ erhalten. Aufgrund der IR-Spektren konnte bei den Kupfer-Komplexen jeweils eine statische Struktur mit einer tetraedrischen Koordinationssphäre des Kupfer-Zentrums postuliert werden. Dies bestätigte die Analogie des Trihydrids $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ zum Tetrahydroborat als ein-, zwei- oder dreizähliger 'Ligand'. In den NMR-Spektren wurde festgestellt, dass die jeweiligen d^{10} -Fragmente wiederum dynamisch bezüglich der $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ -Einheiten sind. Trotzdem konnten vor allem bei den Verbindungen mit den NMR-aktiven Metallzentren (Rh, Ag, Cd) aufgrund der Grösse von Kopplungskonstanten Aussagen über die Bindungsverhältnisse gemacht werden. Insbesondere legte die in einem Fall bestimmte Kopplung $J(^{109}\text{Ag}, ^{103}\text{Rh})$ die Vermutung nahe, dass in diesen heterometallischen Verbindungen eine signifikante Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren besteht.

Abstract

The topic of this thesis is the reactivity of trihydrides of the type $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$; $\text{tripod} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{EPh}_2)_3$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) towards electrophiles. The products obtained were mainly characterized by IR- and NMR-spectroscopy.

The first part reports the reaction of these trihydrides with protons in methylenechloride, a typical non-coordinating solvent. Depending on the stoichiometry of acid added, a series of binuclear compounds were obtained. In all cases at first a non-classical hydride-complex $[\text{MH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{tripod})]^+$ was formed, which lost hydrogen upon warming up to a temperature above -20°C , giving to an unsaturated species $[\text{MH}_2(\text{tripod})]^+$, which gave different products depending on the stoichiometry of the reaction.

The reaction of half an equivalent of acid with one equivalent of trihydride, this unsaturated species dimerized with the trihydride $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ to a compound of the composition $[\text{M}_2\text{H}_5(\text{tripod})_2]^+$.

Different products were obtained upon reaction with one equivalent of acid. In the case of iridium the compound $[\text{Ir}_2\text{H}_5(\text{triphos})_2]^+$, which immediately formed, was stable in the presence of excess protons. In the case of rhodium two unsaturated species $[\text{RhH}_2(\text{triphos})]^+$ dimerized to a compound of the composition $[\text{Rh}_2\text{H}_4(\text{triphos})_2]^{2+}$.

The second part of the work was concerned with the reactivity of $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ towards 'naked' d^{10} -centers. The reaction of trihydrides with 'naked' d^{10} -centers of group 11 in the ratio 2:1 resulted in the formation of adduct-complexes of the composition $[(\text{MH}_3(\text{tripod}))_2\text{M}]^+$ ($\text{M}' = \text{Cu}(\text{I}), \text{Ag}(\text{I}), \text{Au}(\text{I})$). Hexanuclear cluster-compounds of the composition $[(\text{MH}_3(\text{tripod}))_3\text{M}'_3]^{3+}$ were obtained upon reaction in a ratio of 1:1. With cadmium(II) the formation of the trinuclear compound $[(\text{MH}_3(\text{tripod}))_2\text{Cd}]^{2+}$ was observed in both cases.

The characterization of these adducts by NMR-spectroscopy showed a dynamic behaviour of the $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ -units relative to the corresponding d^{10} -center. In the case of the trinuclear compounds of copper and silver, a structural assignment could be postulated by IR-spectroscopy with a static structural conformation having two terminal and four bridging hydrides of the type $[(\text{tripod})\text{HM}(\mu\text{-H})_2\text{M}'(\mu\text{-H})_2\text{MH}(\text{tripod})]^+$ ($\text{M}' = \text{Cu(I), Ag(I)}$). This was confirmed by an X-ray structure determination of the corresponding rhodium-triphos-complexes. Absorptions assignable to only terminal hydrides were observed in the IR-spectra of the analogous gold-compounds, whereas in the case of the cadmium-complexes only bridging hydrides were recognized in the IR-spectra. The lack of X-ray diffraction studies prevented definitive structural assignments.

The static structure found by X-ray analysis for the complex $[(\text{RhH}_3(\text{triphos}))_3\text{Ag}_3]^{3+}$ could also be postulated for the analogous cluster-compounds $[(\text{MH}_3(\text{tripod}))_3\text{M}'_3]^{3+}$ ($\text{M}' = \text{Cu(I), Ag(I), Au(I)}$). The silver-complex contains six metal-atoms coplanar and the bonding between the corresponding d^{10} -centers appears to be important for the stability of these compounds.

The reaction of the trihydrides $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ with electrophilic d^{10} -fragments of the type $[\text{M}'(\text{L})]^{2+}$ ($\text{M}' = \text{Cu(I), Ag(I), Cd(II)}$; $\text{L} = \text{mono-, bis- or tridentate phosphine ligand}$) was investigated. Thus, heterometallic adducts of the composition $[(\text{tripod})\text{MH}_3\text{M}'(\text{L})]^{2+}$ were obtained by a classical 'donor-acceptor-reaction'. A static structure with a tetrahedral coordination sphere for the copper atom could be deduced from the IR-spectra of the copper compounds. This confirmed the coordination analogy between the trihydrides $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ and the tetrahydroborate anion which can act as a mono-, bis- or tridentate 'ligand'. The NMR-spectra of these complexes showed a dynamic behaviour of the corresponding d^{10} -fragments relative to the $[\text{MH}_3(\text{tripod})]$ -units. Furthermore, the value of the couplings in compounds containing NMR-active metal-centres (Rh, Ag, Cd) gave some information about the bonding situation. The coupling $J(^{109}\text{Ag}, ^{103}\text{Rh})$, which could be determined in one case, indicated a significant interaction between the two metal-centers in these heterometallic compounds.