

Synthese und Reaktivität von Hydrid-
verbrückten Zweikernkomplexen

Abhandlung
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
HANS LEHNER
Dipl. Chem. ETH
geboren am 29. Dezember 1954
von Rüttiligen/Alchenflüh BE

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Referent
Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Abhandlung ist in drei Teile gegliedert. Der erste Teil behandelt die Synthese und Charakterisierung verbrückter Rhodium-Iridium-Hydride, der zweite die, verbrückter d^{10} -Metall-Hydride, und im letzten Teil werden Hydridabstraktionsreaktionen diskutiert.

Im ersten Teil wurde eine Reihe zweikerniger Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[P_2Rh(\mu_1-H)(\mu_2-Cl)IrH_xCl_yP'_z]^{u+}$ ($x = 0, 1, 2, y = 0, 1, 2, z = 2, 3, u = 0, 1$) hergestellt und die Strukturen NMR-spektroskopisch aufgeklärt.

Von $[(PET_3)_2Rh(\mu_1-H)(\mu_2-Cl)IrH_2(PET_3)_2]$ und $[(diphos)Rh(\mu_1-H)(\mu_2-Cl)IrCl(PET_3)_3]BF_4$ liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Die Verbindungen wurden mit kleinen Molekülen wie H_2 /Hexen, H_2 , C_2H_4 , CO , CH_3CN auf ihre Reaktivität und auf ihre Eigenschaften als Hydrierkatalysatoren untersucht.

Im zweiten Teil wurden Komplexe des folgenden Typs synthetisiert: $[PM(\mu_1-H)M'H_xP'_yL_z]^+$ ($P =$ Phosphin, $M = Cu, Ag, Au$, $M' = Pt, Ir$, $L =$ Phenyl, Pentachlorphenyl) ($x = 0, 2, y = 2, 3, z = 0, 1$) und deren Strukturen NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Von $[(PPh_3)Au(\mu_1-H)IrH_2(PPh_3)_3]BF_4$ und $[(PPh_3)Ag(\mu_1-H)IrH_2(PPh_3)_3]BF_4$ liegen ebenfalls Röntgenstrukturanalysen vor. Mit diesen Verbindungen sind zum ersten Mal stabile d^{10} -Metallkomplexhydride hergestellt worden.

Im letzten Teil dieser Abhandlung wird die Wirkung verschiedener d^{10} -Metall-Kationen auf $IrH_3(PPh_3)_3$ untersucht. Es findet je nach d^{10} -Metall und Reaktionsbedingungen eine partielle oder volle Hydridabstraktion statt und man isolierte als Produkte entweder $\{[IrH_{2,666}(PPh_3)_3](BF_4)_{0,333}\}_x$ oder $[IrH_2(THF)(PPh_3)_3]BF_4$.

Im weiteren wird die Anwendung dieses Prinzips einer Hydridübertragung an einem neuen katalytischen Modell zur indirekten Hydrierung von polaren organischen Substraten diskutiert.

ABSTRACT

=====

This thesis is divided into three sections. The first describes the synthesis and characterization of some binuclear rhodium-iridium complexes with bridging hydride and halide ligands; the second reports complexes with bridging hydrides involving d^{10} metals and, in the last section, hydride-abstraction reactions are discussed. The first chapter treats the synthesis of complexes of the general composition $[P_2Rh(\mu-H)(\mu-Cl)IrH_xCl_yP'_z]^{u+}$ ($x = 0, 1, 2$ $y = 0, 1, 2$ $z = 2, 3$ $u = 0, 1$), which have been characterized by NMR spectroscopy. X-ray structures for the complexes $[(PEt_3)_2Rh(\mu-H)(\mu-Cl)IrH_2(PEt_3)_2]$ and $[(diphos)Rh(\mu-H)(\mu-Cl)IrCl(PEt_3)_3]BF_4$ are reported. The reactions of these compounds with small molecules such as H_2 , C_2H_4 , CO , CH_3CN were investigated. These complexes were also tested as potential hydrogenation catalysts.

The second section describes the syntheses of complexes of the type $[PM(\mu-H)M'H_xP'_yL_z]^+$ ($P =$ phosphine, $M = Cu, Ag, Au$ $M' = Pt, Ir$ $L =$ phenyl, pentachlorophenyl) ($x = 0, 2$ $y = 2, 3$ $z = 0, 1$). Structural assignments were made by NMR spectroscopy and confirmed by x-ray diffractions for $[(PPh_3)Au(\mu-H)IrH_2(PPh_3)_3]BF_4$ and $[(PPh_3)Ag(\mu-H)IrH_2(PPh_3)_3]BF_4$. These stable compounds are the first d^{10} -metal hydrides to be reported in the literature.

The final chapter deals with the interaction of various d^{10} -metal cations with $IrH_3(PPh_3)_3$. Depending on the d^{10} -metal and reaction conditions, partial or complete hydride abstraction occurs, giving products of the types $\{[IrH_{2,666}(PPh_3)_3](BF_4)_{0,333}\}_x$ or $[IrH_2(THF)(PPh_3)_3]BF_4$. The implications of these results for a new type of catalytic hydrogenation of polar organic substrates are discussed.