

**16. Feb. 1994**

Diss. ETH Nr. 10166

**POLY(1-PYRAZOLYL)BORATE  
COMPOUNDS WITH RHODIUM**

A Dissertation Submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZÜRICH

For the Degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Urs E. Bucher

dipl. Chem. ETH

born on April 5th 1960

from Wohlern (BE)

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. L. M. Venanzi

Prof. Dr. A. Togni

*L. M. Venanzi*

## SUMMARY

---

The reaction of  $[{\text{PPh}_4}] [{{\text{RhCl}_3}(\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2-\text{pz})_3)}]$  with  $\text{NaBH}_4$  in ethanol give an off-white compound. It could be shown by  $2\text{D}-({^{103}\text{Rh},}^1\text{H})$  NMR spectroscopy that four hydrogen atoms were bonded to the rhodium centre and that a compound of the type  $[\text{Rh}^{\text{H}_4}(\text{HB}(3,5-(\text{CH}_3)_2-\text{pz})_3)]$  had been obtained.  $T_1$  measurements and  $J$  (D,H) values indicated that this compound contains two terminal and one co-ordinated  $\text{H}_2$  molecule. Due to the fact that the dihydrogen molecules and the two hydride ligands are placed mutually *cis*-positions, a fast chemical exchange between them occurs imparting a highly fluxional behaviour to this compound. The co-ordination of dihydrogen to rhodium(III) is also attributed to the low electron density at the metal centre and to the low *trans*-influence of the trispyrazolylborates. This is supported by the observation that a reduction of the electron density on the pyrazolyl ring, resulting from the replacement of a  $\text{CH}_3$  by a  $\text{CF}_3$  group in position 3 of the pyrazolylborate (i.e., in  $[\text{RhH}_2\{\text{HB}(3-\text{CF}_3-5-\text{CH}_3-\text{pz})_3\}(\text{H}_2)]$ ), the stability of the co-ordinated  $\text{H}_2$  molecule, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution is increased. However, introducing more electron density into the pyrazolyl ring (e.g., in  $[\text{RhH}_2\{\text{HB}(3,4,5-(\text{CH}_3)_3-\text{pz})_3\}(\text{H}_2)]$ ) leads to a destabilization of the co-ordinated  $\text{H}_2$  molecule.

The novel rhodium(I) complexes  $[\text{Rh}\{\text{BBN}(3-\text{R-pz})_2\}(\text{LL})]$  ( $\text{LL} = 2\text{ CO, NBD}$  (norbornadiene), and  $\text{COD}$  (1,5-cyclooctadiene);  $\text{R} = \text{H, CH}_3$ ;  $\text{pz} = \text{pyrazolyl}$ ;  $\text{BBN} = 9$ -borabicyclo[3.3.1]nonane) were synthesized and characterized by one-and two-dimensional multinuclear NMR spectroscopy. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of all the compounds show that one of the methine protons ( $\text{H}^1$ ) of the BBN moiety is considerably deshielded. Furthermore, their three-

dimensional solution structures, as derived by  $^1\text{H}$ -NOESY spectroscopy, show that this proton is placed in proximity to the rhodium centre. This is confirmed by the X-ray solid-state structure of  $[\text{Rh}(\text{BBN(pz})_2)(\text{COD})]$ , in which the Rh-H8 (corresponding to H<sup>1</sup> above) separation is 2.42(4) Å. This interaction can be described as "agostic", albeit of weak type, and might make a contribution to the lack of the inversion of the boatlike  $\text{Rh}(\text{NN})_2\text{B}$  ring which, however, is characteristic for the complexes  $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{Bpz})_2(\text{LL})]$  ( $\text{LL} = 2 \text{ CO, NBD and COD}$ ).

In solutions of compounds  $[\text{Rh}\{\text{Me}(\text{Ph})\text{B}(3\text{-CH}_3\text{-pz})_2\}(\text{LL})]$  ( $\text{LL} = 2 \text{ CO, NBD and COD}$ ) no conformational produced by ring inversion, were found. Two dimensional multinuclear NMR spectroscopy reveals that only the isomer with the phenyl group placed above the rhodium centre is present. In this case ring inversion might be hindered either by the methyl substituent placed in 3-position or by an interaction between the phenyl ring and the metal centre.

When the nitrogen ligand contains an additional pyrazolyl ring these complexes , e.i.,  $[\text{Rh}\{\text{HB}(3\text{-R-pz})_3\}(\text{LL})]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{iPr}; \text{LL} = 2 \text{ CO, NBD and COD}$ ), in solution show a much more marked dynamic behaviour in solution. Infrared spectroscopy, due to its faster time scale relative to NMR, shows that two structural isomers of  $[\text{Rh}\{\text{HB}(3\text{-CH}_3\text{-pz})_3\}(\text{CO})_2]$  are present in solution which are assigned a penta- and a tetra-co-ordinated structures and are in fast equilibrium. The equilibrium between both isomers is dependent (1) on the steric size of substituents placed in positions 3 and 5 of the pyrazolyl ring and (2) on the size of the co-ligand. When a methyl substituent in 5-position of the pyrazolyl ring is present only a penta-co-ordinated species is detected by infrared and NMR spectroscopy, whereas there is a hydrogen atom in that position both species are observed. Increasing the steric size of the substituent in 3-position and that of the co-ligand the equilibrium shifts the equilibrium towards the tetra-co-ordinated species. The X-ray solid-state structures of  $[\text{Rh}(\text{HB}(3\text{-CH}_3\text{-pz})_3)(\text{NBD})]$  and  $[\text{Rh}(\text{HB}(3\text{-CH}_3\text{-pz})_3)(\text{NBD})]$  show, in both cases, rhodium atom is penta-coordinated with a distorted trigonal bipyramidal structure.

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die Umsetzung von  $[PPh_4] [RhCl_3\{HB(3,5-(CH_3)_2-pz)_3\}]$  mit  $NaBH_4$  in Ethanol ergibt eine weisse Verbindung. Mittels 2D- $(^{103}Rh, ^1H)$  NMR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass vier Wasserstoffatome am Metall-Zentrum koordiniert sind.  $T_1$ -Messungen, sowie die Deuterid-Hydrid-Kopplungskonstanten deuten darauf hin, dass die Verbindung  $[Rh^+H_4^+ \{HB(3,5-(CH_3)_2-pz)_3\}]$  zwei endständige Wasserstoffatome und ein koordiniertes  $H_2$ -Molekül enthält. Bedingt durch die *cis*-Stellung der beiden Hydride und des  $H_2$ -Moleküls zueinander, tauschen sie sehr schnell aus, so dass diese Verbindung ein hoch dynamisches System darstellt. Die Koordination dieses  $H_2$ -Moleküls an das Rhodium wird durch die geringe Elektronendichte am Metall-Zentrum sowie auch durch den geringen *trans*-Einfluss des Trispyrazolylborates begünstigt. Wird die Elektronendichte am Pyrazolyring durch den Austausch einer  $CH_3$ - durch eine  $CF_3$ -Gruppe erniedrigt (d.h., in  $[RhH_2\{HB(3-CF_3-5-CH_3-pz)_3\}(H_2)]$ ), so erhöht sich die Stabilität des koordinierten  $H_2$ -Moleküls. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Pyrazolyring (z.B. in  $[RhH_2\{HB(3,4,5-(CH_3)_3-pz)_3\}(H_2)]$ ) hingegen führt zu einer Labilisierung des koordinierten  $H_2$ -Moleküls.

Die Neue Rhodium(I) Verbindungen  $[Rh\{BBN(3-R-pz)_2\}(LL)]$  ( $LL = 2\text{ CO}$ , NBD (Norbornadien), und COD (1,5-Cyclooctadien);  $R = H, CH_3$ ;  $pz =$  pyrazolyl;  $BBN =$  9-borabicyclo[3.3.1]nonane) wurden hergestellt und mittels ein- und zweidimensionaler, multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die  $^1H$ -NMR Spektren all dieser Verbindungen zeigen, dass ein Methin Proton ( $H^1$ ) des BBN-Ringes beträchtlich entschirmt ist. Ferner zeigt das  $^1H$ -NOESY-Spektrum, dass sich dieses Proton ganz in der Nähe des Rhodiums befindet. Dies konnte durch die Röntgenstruktur der Verbindung  $[Rh\{BBN(pz)_2\}(COD)]$  bestätigt

werden, in der ein Rh-H8 (entspricht H<sup>1</sup> von oben) Abstand von 2.42(4)Å gefunden wurde. Diese Wechselwirkung kann als "agostisch" bezeichnet werden - obwohl von schwacher Form -. Dies verhindert möglicherweise die Umlappung des wannenförmigen B(NN)<sub>2</sub>Rh-Ringes, welche ansonsten für Verbindungen des Typs [Rh{Ph<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>}(LL)] (LL= 2 CO, NBD und COD) charakteristisch ist. Die Verbindungen [Rh{Me(Ph)B(3-CH<sub>3</sub>-pz)<sub>2</sub>}(LL)] (LL = 2 CO, NBD und COD) zeigten in Lösung keine Konformationsisomeren, die durch Ringinvertierung entstehen würden. Mit Hilfe von 2D-multinuklearer NMR Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass nur das Isomer mit der Phenyl-Gruppe oberhalb des Rhodium-Zentrums vorhanden ist. Die Ringinversion ist möglicherweise durch den Substituenten in 3-Stellung des Pyrazolylringes oder durch eine Wechselwirkung zwischen der Phenyl-Gruppe und dem Metall-Zentrum gehindert.

Trispyrazolylborat-Komplexe mit Rhodium(I) mit Substituent in 3-Stellung, wie z.B. in [Rh{HB(3-R-pz)<sub>3</sub>}(LL)] (R = CH<sub>3</sub>, iPr; LL = 2 CO, NBD und COD), zeigen in Lösung ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. Die IR-Spektroskopie zeigt, bedingt durch die schnellere Zeitskala als im NMR, dass für [Rh{HB(3-R-pz)<sub>3</sub>}(CO)<sub>2</sub>] in Lösung zwei konformere Strukturen nebeneinander vorhanden sind, welche einer vierfach und einer fünffach koordinierten Rhodium-Verbindung zugeordnet werden konnten, die im Gleichgewicht zu einander stehen. Das Gleichgewicht zwischen beiden Konformeren ist von der Grösse der Substituenten in 3- und 5-Stellung des Pyrazolylringes und von der Grösse des Co-Liganden abhängig. Wenn eine Methyl-Gruppe in 5-Stellung des Pyrazolylringes eingeführt wird, so beobachtet man sowohl im IR wie auch im <sup>1</sup>H-NMR nur eine pentakoordinierte Verbindung. Befindet sich an dieser Stelle hingegen ein Proton, so werden zwei Spezies beobachtet. Sterisch anspruchvolle Substituenten in 3-Stellung oder grössere Co-Liganden bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der vierfachkoordinierten Verbindung. Die Röntgenstrukturanalysen von [Rh{HB(3-CH<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>}(NBD)] und [Rh{CH<sub>3</sub>B(3-CH<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>}(NBD)] zeigen in beiden Fällen, dass im Festkörper nur eine funffach koordinierte Struktur mit einer verzerrten trigonalen bipyramidalen Geometrie um das Rhodium-Zentrum vorhanden sind.