

Diss. ETH ex B

Diss. ETH Nr. 11147

**ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT
M...H-N WECHSELWIRKUNGEN**

- Eine ^{15}N -NMR-Studie -

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH



vorgelegt von

BEAT MÜLLER

Dipl. Chem. ETH

geboren am 31. August 1966

von Hirschthal AG

Angenommen im Auftrag von
Prof. Dr. P. S. Pregosin, Referent
Prof. Dr. A. Togni, Korreferent

Zürich 1995

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde erstmals gezielt versucht, NH-agostische Komplexe herzustellen, und diese mittels zweidimensionalen NMR-Methoden und Röntgenkristallographie zu charakterisieren. Besonderes Interesse galt dabei der Kopplung $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ des agostischen Protons mit seinem direkt gebundenen Stickstoff. Die durch die agostische Wechselwirkung verursachte Reduktion dieser Kopplung wurde mit Hilfe des $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HMQC Experiments beobachtet.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Umsetzung von N-substituierten Pyridin-2-carboxamid Derivaten mit den platindinuklearen Komplexen des Typs $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$ beschrieben. Die mit weniger sperrigen Substituenten versehenen Amidgruppen koordinierten unter Verlust des Amidprotons am Platin. Diese bisher selten beobachtete Reaktion verlief spontan, ohne Addition einer Base. Die voluminöseren Pyridin-2-carboxamide bildeten, zum Teil unter *cis-trans* Isomerisierung, $\text{H}\cdots\text{Cl}$ wasserstoffverbrückte Verbindungen.

Im zweiten Teil werden Reaktionen beschrieben, in welchen der Ligand Chinolin-8-acetamid an ein, von einem tridentaten Liganden umschlossenes, Pt(II)-Substrat koordiniert. Die untersuchten Komplexe waren von schwach agostischer ('remote agostic') Natur. Die Kopplungen des agostischen Protons mit seinem direkt gebundenen Stickstoff und dem Platin-Zentrum wurden bestimmt, und ein Platin-Wasserstoff Abstand von 2.2(1) Å wurde röntgenkristallographisch ermittelt. Die beobachteten agostischen Wechselwirkungen werden im Rahmen der wenigen, aus der Literatur bekannten Beispiele dieses Verbindungstyps diskutiert.

Zum Schluss wurde an den, aus den Reaktionen von $[\text{IrH}_2(\text{Aceton})_2(\text{PPh}_3)_2]$ SbF_6 mit einer Auswahl von 8-amino- und amido-substituierten Chinolinen isolierten Komplexen des Typs $[\text{IrH}_2(\text{Chinolin})(\text{PPh}_3)_2]\text{SbF}_6$ die Art der Amin/Amid-Iridium Wechselwirkung bestimmt. Mit Hilfe des neu entwickelten $^{15}\text{N}, ^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC Experiments konnten die Bindungstypen agostisch versus lone pair-koordiniert unterschieden werden. Es wurde, nach unserem Wissen, zum ersten Mal ein Amid beobachtet, das ohne Eliminierung des Amidprotons über den Stickstoff an ein Metall koordiniert. In den beschriebenen Ir(III)-Verbindungen konnten keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen gefunden werden. Dafür wurden zwei seltene Beispiele von $\text{H}\cdots\text{H}$ wasserstoffverbrückten Verbindungen charakterisiert.

SUMMARY

This thesis represents the first attempt at the planned syntheses of NH-agostic complexes with a transition metal. The isolated compounds were characterised by two-dimensional NMR-methods and X-ray crystallography. Special interest was given to the coupling $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ of the presumed agostic proton with its nitrogen. A reduction in the magnitude of this parameter, as a result of the agostic interaction, was observed by $^{15}\text{N}, ^1\text{H}$ -HMQC experiments.

In the first section of this work the reactions of N-substituted pyridine-2-carboxamide derivatives with platinum dimers of the type $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2]$ were studied. Amides carrying smaller substituents coordinated under elimination of the NH-proton to the metal, forming N,N'-chelates. These rarely observed reactions proceeded spontaneously, i.e., without addition of a base. The sterically more demanding pyridine-2-carboxamide ligands formed H...Cl hydrogen bridges with the platinum substrates, sometimes involving *cis-trans* isomerisations at the metal. However, no agostic interactions were observed for these complexes.

In a second part of this thesis the ligand quinoline-8-acetamide was coordinated to a Pt(II)-center enclosed by a tridentate ligand. The observed complexes were found to be of the 'remote agostic' type. The one-bond coupling constants of the agostic proton to its nitrogen, as well as to the platinum, were measured. A proton-platinum distance of 2.2(1) Å was observed by X-ray crystallography. A comparative discussion of known agostic complexes from the literature is given.

Finally the structures of the reaction products of a variety of N-substituted 8-amino-quinolines with $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2(\text{acetone})_2]\text{SbF}_6$ were analysed. A newly developed $^{15}\text{N}, ^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC experiment was used to distinguish the coordination modes (agostic vs. lone-pair bonded). A unique example of an amide coordinated through its lone-pair was observed. Furthermore, two rare examples of H...H hydrogen bridged complexes were characterised. None of these compounds were of the agostic type.