

DISS. ETH NO. 30238

**Development of Phosphorus Compounds and  
Organometallic Complexes: A Hybrid Computational and  
Experimental Approach**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

JUAN JOSÉ GAMBOA CARBALLO

Máster en Ciencias Radioquímicas, Universidad de La Habana

born on 18.07.1991

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher

Prof. Dr. Israel Fernández López

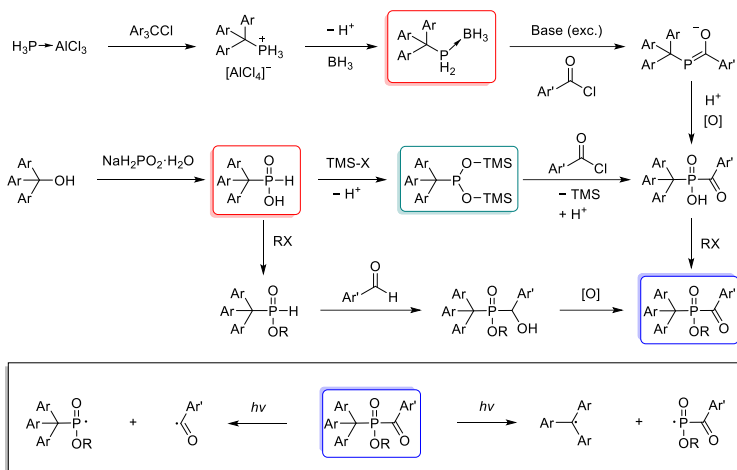
2024

## ABSTRACT

The following thesis highlights the importance of combining experimental techniques with computational studies, an essential approach in chemical research. This general strategy is particularly useful for understanding molecular structures, bond energies, and reaction barriers. The work presented here emphasizes the importance of selecting appropriate methods to effectively use theoretical and computational resources to understand chemical processes. This thesis presents several examples of this approach, using a hybrid methodology that combines experimental and density functional theory (DFT) strategies to study organometallic complexes and organophosphorus compounds.

Chapters 2 and 3 provide computational analysis of catalytic reactions in three distinct areas. The first involves the use of hydrogen to reduce nitrogen oxides with Rh(I), Ir(I), and Rh(I)–Pt(II) complexes. The second area explores the dehydropolymerization of ammonia–borane using Rh(I)–Rh(I) complexes. The third study focuses on the catalytic hydrophosphination of olefins using a Mn(I) complex. These DFT studies, combined with spectroscopic and structural analyses, have helped to elucidate the catalytic mechanisms of organometallic complexes in mitigating nitrogen oxides, selectively dehydrogenating ammonia–borane for efficient access to chemically stored hydrogen, and selectively producing BN-enriched compounds, as well as synthesizing challenging phosphorus-containing chemicals.

Chapter 4 presents the synthesis and analysis of trityl–phosphorus compounds and the development of various acylphosphane oxides as potential photoinitiators (see Scheme 0). Various spectroscopic techniques and TD-DFT analysis were used to understand the photochemistry of these compounds and their performance as photoinitiators.



**Scheme 0.** General synthesis of trityl-phosphorus compounds (top) and proposed photolysis routes (bottom).

Chapter 5 applies computational techniques to understand the mechanisms and reaction modes of PC- and PCN-containing compounds. The first study in this chapter uses DFT to explore the reactivity of compounds containing a 1-phospha-3-aza-allene unit and their spectroscopic characteristics. The second study focuses on the reactivity of 2-phosphanaphthalene derivatives and their copper complexes for synthesizing  $(-\text{P}-\text{C}-)_n$  polymeric compounds. The combined theoretical and experimental approach has helped to elucidate unusual reaction modes and remarkable reactivity of these compounds.

In conclusion, this thesis demonstrates that the hybrid computational-experimental approach, with DFT at its core, is invaluable in enhancing our understanding of the chemical transformations of organophosphorus compounds and the reaction mechanisms involving organometallic complexes. This approach continues to be a constructive collaboration of theory and experiment.

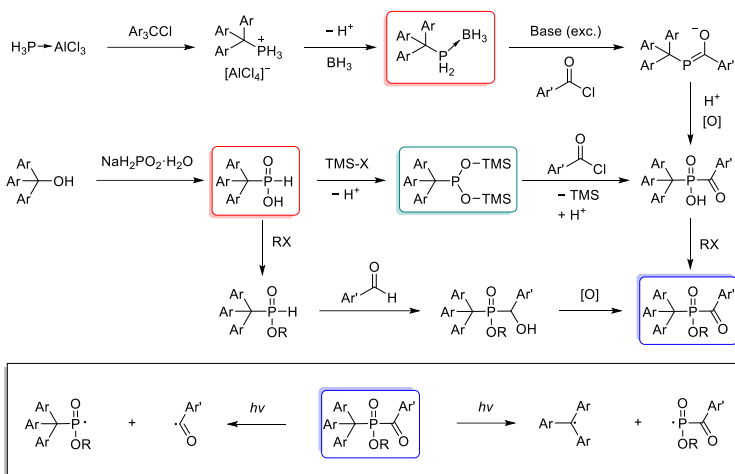
## ZUSAMMENFASSUNG

Die folgende Doktorarbeit unterstreicht die Bedeutung der Kombination von experimentellen mit computergestützten Arbeiten, einem wesentlichen Ansatz in der chemischen Forschung. Diese allgemeine Strategie ist sehr nützlich für das Verständnis von molekularen Strukturen, Bindungsenergien und Reaktionsbarrieren. Die Bedeutung der Auswahl geeigneter Methoden zur effektiven Nutzung theoretischer und rechnerischer Ressourcen zum Verständnis chemischer Prozesse wird betont. Ausserdem präsentiert diese Arbeit mehrere Beispiele und verwendet eine hybride Methodik, die experimentelle Strategien und Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Untersuchung von Organometallkomplexen und Organophosphorverbindungen kombiniert.

Die Kapitel 2 und 3 bieten eine rechnerische Analyse von katalytischen Reaktionen in drei verschiedenen Bereichen. Der erste Bereich beinhaltet die Verwendung von Wasserstoff zur Reduktion von Stickoxiden mit Rh(I), Ir(I) und Rh(I)–Pt(II) Komplexen. Der zweite Bereich untersucht die Dehydropolymerisation von Amminoboran mit Rh(I)–Rh(I) Komplexen. Der dritte Bereich konzentriert sich auf die katalytische Hydrophosphinierung von Olefinen mit einem Mn(I) Komplex. Die DFT-Studien, kombiniert mit spektroskopischen und strukturellen Analysen, haben dazu beigetragen, Mechanismen aufzuklären, in denen Organometallkomplexen folgende Reaktionen ermöglichen: die Reduktion von Stickoxiden, die selektive Dehydrierung von Ammoniakboran für einen effizienten Zugang zu chemisch gespeichertem Wasserstoff und die selektive Herstellung von BN-reichen Verbindungen sowie die Synthese von herausfordernden phosphorhaltigen Chemikalien.

Kapitel 4 präsentiert die Synthese und Analyse von Trityl-Phosphor-Verbindungen und die Entwicklung verschiedener Acylphosphanoxide als potenzielle Photoinitiatoren (siehe Schema 0). Verschiedene

spektroskopische Techniken und TD-DFT-Analysen wurden verwendet, um die Photochemie dieser Verbindungen und ihre Anwendung als Photoinitiatoren zu verstehen.



**Schema 0.** Allgemeine Synthese von Trityl-Phosphor-Verbindungen (oben) und vorgeschlagene Photolyserouten (unten).

Kapitel 5 wendet rechnerische Techniken an, um die Mechanismen und Reaktionsmodi von PC- und PCN-haltigen Verbindungen zu verstehen. Die erste Studie in diesem Kapitel verwendet DFT, um die Reaktivität von Verbindungen mit einer 1-Phospha-3-aza-allen -Einheit und ihre spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen. Die zweite Studie konzentriert sich auf die Reaktivität von 2-Phosphanaphthalin-Derivaten und ihre Kupferkomplexe für die Synthese von  $(-\text{P}-\text{C}-)_n$  enthaltenden Polymeren. Der kombinierte theoretische und experimentelle Ansatz hat dazu beigetragen, ungewöhnliche Reaktionsmodi und bemerkenswerte Reaktivität dieser Verbindungen zu klären.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, dass der hybride rechnerisch-experimentelle Ansatz, mit DFT im Kern, von unschätzbarem Wert ist, um

unser Verständnis der chemischen Umwandlungen von Organophosphorverbindungen und der Reaktionsmechanismen mit Organometallkomplexen zu verbessern. Dieser Ansatz bleibt eine konstruktive Verbindung von Theorie und Experiment.