

DISS. ETH NO. 30304

SYNTHESIS OF UNUSUAL METAL COMPLEXES FOR STRUCTURAL AND CATALYTIC STUDIES

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by

STEFAN MARTIN BANZ

MSc. Chemistry, ETH Zürich

born on *03.04.1994*

accepted on the recommendation of

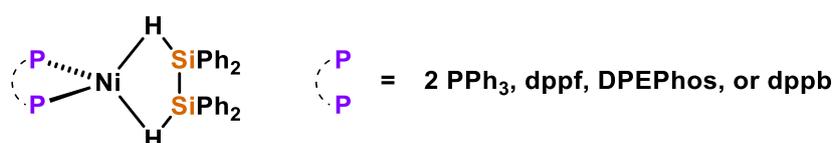
Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher

Prof. Dr. Matthias Driess

2024

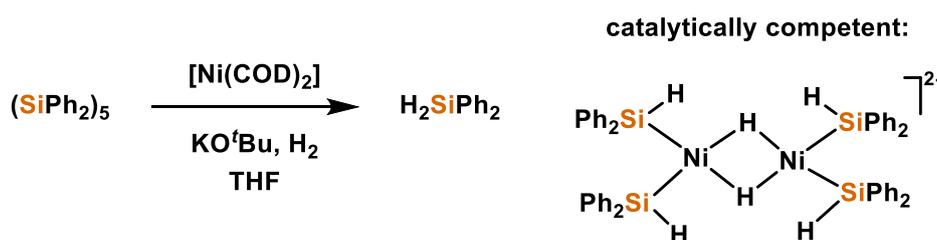
Abstract

Hydrosilane complexes are known for many transition metal complexes, in which the hydrosilane molecule is usually coordinating to the metal with its Si-H bond in a so called σ -complex. These complexes are considered intermediates of the oxidative addition of the Si-H bond to a metal to yield a metal silyl hydride. In the first part of this work, the synthesis and characterization of nickel phosphine disilane complexes is described (Scheme 1). The disilane was found to coordinate only through its hydrogen atoms and not through the Si-H bond, as would be expected. This unusual coordination mode bridges the gap between an uncoordinated silane and the σ -complex of the Si-H bond.



Scheme 1: General structure of nickel phosphine disilane complexes.

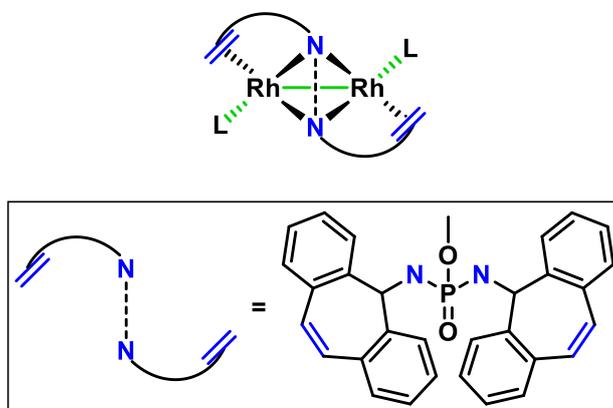
Recently, the catalytic hydrogenolysis of different polysilanes with dihydrogen was reported as a more atom economic way to synthesize hydrosilanes compared to the widely applied reduction of chlorosilanes with LiAlH_4 . The reaction employed low valent nickel hydride complexes bearing a chelating olefin amine ligand. The second part of this work employs $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ as the hydrogenolysis catalyst. $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ is not only a commercial substance and therefore easier and cheaper to obtain, the reaction times could also be drastically reduced when compared to the previously reported system. The reaction mechanism is not fully understood yet, but a nickel silyl hydride complex was identified as a catalytically competent species (Scheme 2).



Scheme 2: Reaction scheme of the $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ catalyzed hydrogenolysis of $(\text{SiPh}_2)_5$ to H_2SiPh_2 and structure of the catalytically competent species.

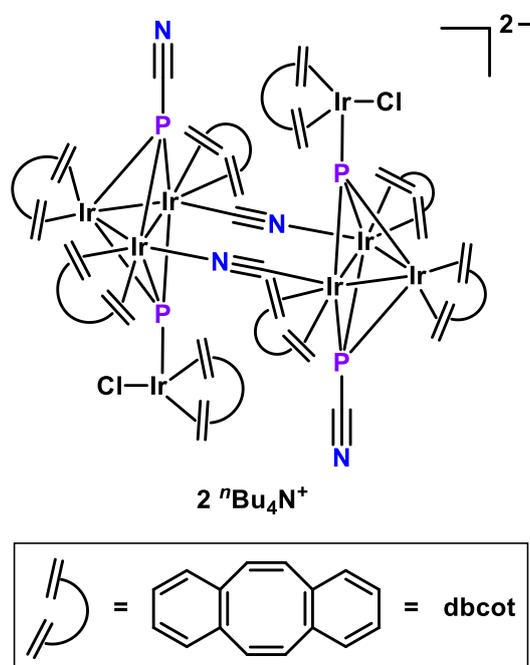
In the third part of this work, bimetallic $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-Rh}^{\text{I}}$ complexes are presented. They form two edge sharing square planar metal centers coordinated by the tetradentate phosphoro bis(trop)amidate ligand $[(\text{tropN})_2\text{POOMe}]^{2-}$ (trop = 5H-dibenzo[a,d]-cyclohepten-5-yl). This ligand coordinates so that it leaves two coordination sites for ancillary ligands “L” which are trans to each other with respect to the Rh-Rh bond (Scheme 3). This enables the investigation into a potential trans effect in bimetallic complexes which has not been studied yet. Ligand substitution patterns of the ancillary ligands were investigated. It was found that ligands with a high trans effect such as

isocyanides and carbenes tend to prefer the direct disubstitution regardless of the previously bound ligand. Ligands with a weaker trans influence such as pyridine or acetonitrile are introduced stepwise into the complex.



Scheme 3: Schematic representation of a dinuclear rhodium complex trans coordinated by $[(\text{tropN})_2\text{POOMe}]^{2-}$. Highlighted in green is the trans position of the ancillary "L" ligands with respect to the Rh-Rh bond.

The fourth and last part of this work aims to expand the coordination chemistry of the $[\text{PCN}]^{2-}$ ligand. The ligand was introduced using the known $[\text{PCN}]^{2-}$ synthon, $\text{Na}(18\text{c}6)[\text{P}(\text{CN})(\text{Si}^t\text{BuMe}_2)]$. The focus was put on its μ_3 coordination on homotrimetallic complexes of Rh, Ir, or Re, leading to intricate metal complexes and clusters. During the formation of Rh and Ir clusters, P-C bond breaking was observed. For iridium, a μ_4 coordinated phosphide and a bridging cyanide ligand is obtained (Scheme 4).



Scheme 4: Structure of Ir_8 cluster containing μ_4 coordinated phosphides and bridging cyanide ligands.

Zusammenfassung

Hydrosilankomplexe sind für viele Übergangsmetallkomplexe bekannt. Dabei koordiniert das Hydrosilan Molekül koordiniert meist mit seiner Si-H Bindung an das Metall in einem so genannten σ -Komplex. Diese Komplexe werden als Zwischenstufen der oxidativen Addition einer Si-H Bindung an ein Metall angesehen, wobei ein Metallsilylhydrid entsteht. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von Nickel-Phosphin-Disilan-Komplexen beschrieben (Abbildung 1). Es wurde gefunden, dass das Disilan nur über seine Wasserstoffatome und nicht über die Si-H Bindung koordiniert. Dieser ungewöhnliche Koordinationsmodus schliesst die Lücke zwischen unkoordiniertem Silan und σ -Komplex bei der oxidativen Addition der Si-H-Bindung.

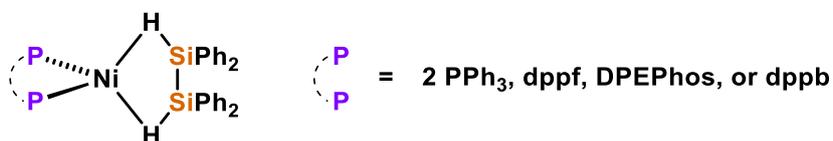


Abbildung 1: Generelle Struktur der hergestellten Nickel-Phosphin-Disilan-Komplexen.

Kürzlich wurde über die katalytische Hydrogenolyse verschiedener Polysilane mit Wasserstoff berichtet als atomeffiziente Art Hydrosilane herzustellen. Bei der Reaktion wurden niedervalente Nickelhydridkomplexe mit einem dreizähligen Olefin-Amin-Liganden eingesetzt. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ als Katalysator für die Hydrogenolyse eingesetzt. $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ katalysiert die Reaktion deutlich schneller als das zuvor beschriebene System. Auch ist als kommerziell erhältliche Substanz leichter und billiger zu beschaffen. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht vollständig geklärt, aber ein Nickelsilylhydrid Komplex wurde als katalytisch kompetente Spezies identifiziert (Abbildung 2).

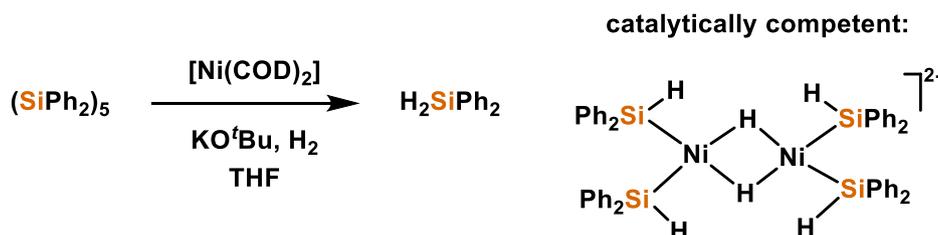


Abbildung 2: Reaktionsschema der $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ katalysierten Hydrogenolyse von $(\text{SiPh}_2)_5$ zu H_2SiPh_2 und Struktur der katalytisch kompetenten Spezies.

Im dritten Teil dieser Arbeit werden bimetallische $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-Rh}^{\text{I}}$ Komplexe vorgestellt. Sie besitzen zwei quadratisch-planare Metallzentren, die durch den tetradentaten Phosphorbis(trop)amidat Liganden $[(\text{tropN})_2\text{POOMe}]^{2-}$ ($\text{trop} = 5\text{H-Dibenzo}[\text{a},\text{d}]\text{cyclohepten-5-yl}$) koordiniert werden. Dieser Ligand koordiniert so, dass zwei Koordinationsstellen für zusätzliche Liganden „L“ verbleiben, welche in Bezug auf die Rh-Rh-Bindung trans zueinanderstehen (Abbildung 3). Somit kann ein möglicher trans-Effekt in bimetallischen Komplexen untersucht werden. Das

Ligandenaustauschverhalten der zusätzlichen Liganden „L“ wurde verglichen. Es wurde festgestellt, dass Liganden mit einem hohen trans-Effekt wie Isocyanide und Carbene dazu neigen, die direkte Disubstitution zu bevorzugen, unabhängig von dem zuvor gebundenen Liganden. Liganden mit einem schwächeren trans-Einfluss wie Pyridin oder Acetonitril werden dagegen schrittweise in den Komplex eingeführt.

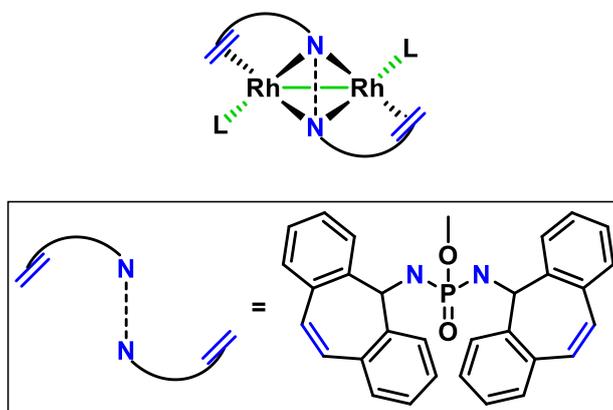


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines dinuklearen Rhodiumkomplexes in trans-Koordination mit $[(\text{tropN})_2\text{POOMe}]^{2-}$. Grün hervorgehoben sind die Bindungen zu den neutralen „L“ Nebenliganden, die sich gegenseitig in Bezug auf die Rh-Rh Bindung in trans-Stellung befinden.

Der letzte Teil dieser Arbeit zielt darauf ab, die Koordinationschemie des $[\text{PCN}]^{2-}$ Liganden zu erweitern. Der Ligand wurde mithilfe des bekannten $[\text{PCN}]^{2-}$ Synthons, $\text{Na}(\text{18c6})[\text{P}(\text{CN})(\text{Si}t\text{BuMe}_2)]$, an Metalle koordiniert. Der Schwerpunkt lag auf der μ_3 -Koordination an homotrimetallischen Komplexen von Rh, Ir und Re. Bei der Bildung von Rh und Ir Komplexen wurde ein P-C Bindungsbruch beobachtet. Beim Iridium führte das zu einem μ_4 -koordinierten Phosphid- und einem verbrückten Cyanid-Liganden (Abbildung 4).

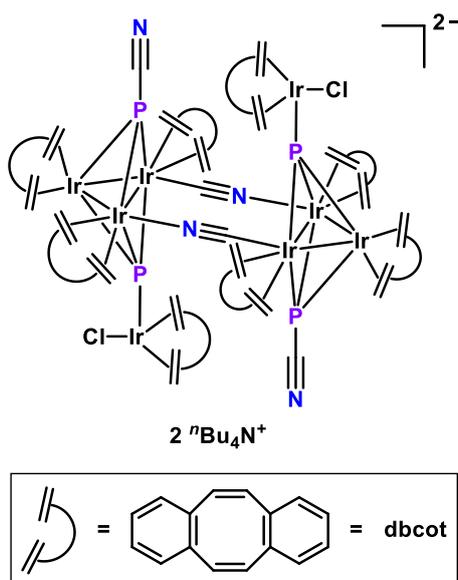


Abbildung 4: Struktur eines Ir_8 Clusters der zwei μ_4 -koordinierte Phosphid- und zwei verbrückten Cyanid-Liganden besitzt.