

## Hyridoiridium(III)-Komplexe mit endständigem und verbrückendem Thio- und Selenocyanat<sup>1)</sup>

Bernhard Olgemöller und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 14. Januar 1981

### Hyridoiridium(III) Complexes with Terminal and Bridging Thio- and Selenocyanate<sup>1)</sup>

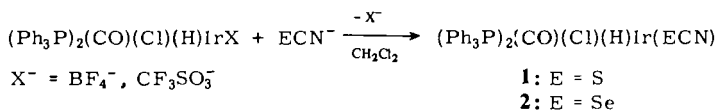
The thio- and selenocyanato complexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrX}$  **1** ( $\text{X} = \text{SCN}$ ) and **2** ( $\text{X} = \text{SeCN}$ ) have been prepared from the corresponding tetrafluoroborato- and trifluoromethanesulfonato-compounds ( $\text{X} = \text{BF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). The SCN ligand in **1** is S-bonded. **2** was obtained as a mixture of linkage isomers. The reaction of **2** with the tetrafluoroborato-complex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrFBF}_3$  gives the salt  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir} - \text{SeCN} - \text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$  which contains the selenocyanate-bridged cation as a mixture of stereoisomers.

Hyridoiridium(III)-Komplexe  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrX}$  mit schwach gebundenen anionischen Liganden  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  entstehen durch Addition der entsprechenden Säuren  $\text{HX}$  an die *Vaska*-Verbindung<sup>2)</sup> *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ <sup>3)</sup>. In diesen Iridium(III)-Verbindungen lassen sich die Liganden  $\text{X}$  leicht durch andere Donoren substituieren, wobei mit Neutral-liganden kationische Komplexe erhalten werden<sup>3)</sup>.

Der Ersatz der guten Abgangsgruppe  $\text{X}^-$  durch anionische Liganden  $\text{Y}^-$  führt zu neutralen Iridium(III)-hydriden. Auf diesem Weg sollten auch Hyridoiridium(III)-Komplexe zugänglich sein, die durch direkte oxidative Addition von  $\text{HY}$  an Iridium(I) nicht darstellbar sind. Dieses Syntheseprinzip wurde von *Strope* und *Shriver* zur Darstellung ähnlicher Methylverbindungen eingesetzt<sup>4)</sup>.

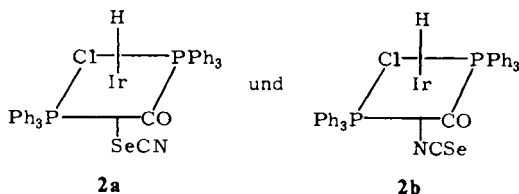
### Hyridoiridium-Komplexe mit endständigen NCS- und NCSe-Liganden

Die Tetrafluoroborato- und Trifluormethansulfonato-Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrX}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )<sup>3)</sup> setzen sich mit  $\text{KSCN}$  bzw.  $\text{KSeCN}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  heterogen zu den farblosen und kristallinen Hyridoiridium(III)-Verbindungen **1** bzw. **2** um.



Die Bildung von **1** und **2** läßt sich durch Zusatz von Acetonitril (Erhöhung der Löslichkeit von  $\text{KSCN}$  und  $\text{KSeCN}$ !) beschleunigen und dann auch bei tiefen Temperaturen ( $-40^\circ\text{C}$ ) durchführen. Durch die intermediäre Bildung einer Acetonitril-Verbindung  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})]^+ \text{BF}_4^-$ <sup>3)</sup> wird auch das Entstehen eines Thiocyanat- bzw. Selenocyanat-verbrückten Zweikernkomplexes (vgl. unten) unterdrückt. Selenocyanat und Thiocyanat können als ambiva-

lente Liganden<sup>5)</sup> entweder über das „harte“ N- oder das „weiche“ Se- bzw. S-Atom an das Übergangsmetall gebunden werden. Die Bindungsisomeren  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{ECN})$  und  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{NCE})$  können in jeweils neun stereoisomeren Formen auftreten. **2** fällt als 7:1-Gemisch der beiden Bindungsisomeren **2a** und **2b** an. Die Zuordnung der Isomeren gelingt eindeutig mit Hilfe des IR-Spektrums (Tab. 1) und der Protonenresonanz (Tab. 2).



Tab. 1.  $\nu(\text{CO})$ -,  $\nu(\text{IrH})$ - und  $\nu(\text{Ligand})$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ )

|   | $\nu(\text{CO})$   |                          | $\nu(\text{IrH})$ | $\nu(\text{Ligand})$ |                          | Zuordnung          |
|---|--------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|
|   | Nujol              | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | Nujol             | Nujol                | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |                    |
| 1 | 2065 vs<br>2055 sh | 2056 vs                  | 2205 w br         | 2105 sh<br>2094 vs   | 2113 vs                  | $\nu(\text{SCN})$  |
| 2 | 2048 vs            | 2053 vs                  | 2180 m            | 2116 s<br>2098 m     |                          | $\nu(\text{SeCN})$ |
| 3 | 2057 s<br>2050 s   | 2058 br                  |                   | 2134 s               |                          | $\nu(\text{SeCN})$ |

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (in ppm;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5.33$  ppm als interner Standard)

|   |   | $\delta(\text{Ir-H})$  | $J_{\text{31P IrH}}$ [Hz] |
|---|---|------------------------|---------------------------|
| 1 | $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{SCN})$  | -15.35 t               | 11                        |
|   |   | -15.23 t               | 11.8                      |
| 2 | $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{SeCN})$<br>$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{NCSel})$ | -11.4 t                | 11 <sup>c)</sup>          |
|   |   | -16.1 t                | 11.4                      |
| 3 | $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}]_2(\text{SeCN})^+ \text{BF}_4^-$   | -12.11 t <sup>a)</sup> | 11.3                      |
|   |   | -12.76 t               | 11.3                      |
|   |   | -13.69 t               | 11.3                      |
|   |   | -13.70 t               | 11.9                      |
|   |   | -15.25 t               | 11.3                      |
|   |   | -16.80 t               | 12.5                      |
|   | -16.54 bis -16.9 <sup>b)</sup>  |                        |                           |

a) Mit  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten  $^2J(\text{Se-H}) = 64.7$  Hz. – b) 2 Signale t, von Absorption bei -16.8 überlagert. – c) Mit  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten  $^2J(\text{Se-H}) = 49$  Hz.

Die beiden Triphenylphosphan-Liganden bleiben in Iridium(III)-Komplexen stets *trans*-konfiguriert<sup>6)</sup>. Für **2a** wird durch Kopplung mit den *cis*-ständigen Phosphanen das Protonensignal als Triplett bei  $\delta = -11.4$  gefunden. Das Signal wird von zwei Satelliten begleitet, die durch Kopplung mit  $^{77}\text{Se}$  (Kernspin 1/2, natürliche Häufigkeit 7.5%;  $J_{77\text{Se IrH}} = 49$  Hz) entstehen. Durch  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung läßt sich das Absorptionsspektrum vereinfachen. Das Triplett im  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrum für das Isoselenocyanat-Isomere **2b** tritt bei  $\delta = -16.1$  auf. Das Signal ist durch eine endliche Kopplung mit  $^{14}\text{N}$  verbreitert. Die chemische Verschiebung gleicht der des homologen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Komplexes<sup>3)</sup>. Die *trans*-Anordnung in beiden Isomeren wird weiterhin durch die relativ hohe Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden (H nicht *trans* zu  $\text{CO}^7$ ) und die  $\nu(\text{IrCl})$ -Absorption bei  $305\text{ cm}^{-1}$  (Cl *trans* zu  $\text{CO}^8$ ) gesichert. Die  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen für beide Isomeren entsprechen den Erwartungen: Selenocyanato-Komplexe absorbieren oberhalb von  $2100\text{ cm}^{-1}$ , Isoselenocyanato-Komplexe unterhalb von  $2100\text{ cm}^{-1}$ <sup>5)</sup>. Es finden sich jedoch auch Gegenbeispiele in der Literatur: für den Carbonylkomplex  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeNCSe}$  wird für  $\nu(\text{CN})$   $2107\text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>9)</sup>.

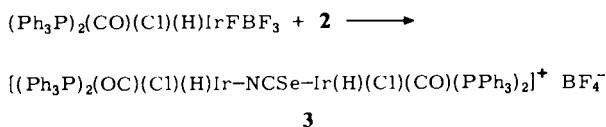
Der Thiocyanat-Ligand in der Verbindung **1** koordiniert über das Schwefelatom. Dafür spricht die hohe Lage<sup>5)</sup> der  $\nu(\text{CN})$ -Bande (Tab. 1). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** beobachtet man neben dem Triplet für den hydridischen Wasserstoff ein benachbartes Triplet mit geringer Intensität ( $\approx 5\%$ ), das vermutlich einem *trans*-konfigurierten Isomeren zuzuordnen ist.

Die Konfiguration des Hauptprodukts wird durch die  $\nu(\text{IrCl})$ -Schwingung bei  $267\text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Sie ist hier für eine *trans*-Anordnung von H und Cl charakteristisch<sup>8)</sup>.

Ein Bindungsisomeres von **1**, das sich in den physikalischen Daten von **1** unterscheidet, wurde von *Blake* und *Kubota* durch Addition von HCl an den Isothiocyanato-Komplex  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{SCN})\text{Ir}$  erhalten<sup>10)</sup>. Die Koordination des NCS-Liganden über das N-Atom bleibt dabei erhalten. Auch hier wurden Stereoisomere gefunden.

### Ein NCS-verbrückter Komplex

Das freie Elektronenpaar am N-Atom des SeCN-Liganden in **2** substituiert den  $\text{BF}_4$ -Liganden in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrFBF}_3$ , wobei das SeCN-verbrückte Kation von **3** entsteht.



Die Bildung des zweikernigen Kations von **3** demonstriert die Verwendbarkeit der sauren Hydride  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) als Bausteine bei der gezielten Synthese mehrkerniger metallorganischer Verbindungen. Pseudohalogenid-verbrückte kationische Komplexe lassen sich auch durch Abstraktion der anionischen Liganden aus monomeren Verbindungen mit verschiedenen Lewis-Säuren gewinnen<sup>11)</sup>.

Geht man von einer *trans*-Anordnung der Phosphangruppen aus, sind für **3** neun verschiedene Isomere denkbar. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich davon insgesamt vier beobachten (vgl. Tab. 2). Aufgrund der  $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebung dürfte die Signalgruppe von  $\delta = -12.1$  bis  $-13.7$  der Se-, die Gruppe von  $\delta = -15.25$  bis  $-16.9$  der N-koordinierten Seite von **3** entsprechen. Die integralen Intensitäten der Signalgruppen sind gleich. Die Signallagen des Hauptprodukts ( $\approx 85\%$ :  $\delta = -12.11\text{ t}$ ;  $J_{\text{SeIrH}} = 64.7\text{ Hz}$  und  $\delta = -16.8\text{ t}$ ) dürften einer beidseitigen *trans*-Anordnung von H und SeCN entsprechen. Die  $\nu(\text{CN})$ -Bande liegt mit  $2134\text{ cm}^{-1}$  deutlich höher als die des monomeren Selenocyanat-Komplexes **2**. Diese Verschiebung nach größeren Wellenzahlen entspricht den Erwartungen für Selenocyanat-verbrückte Komplexe<sup>5)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. habil. B. Wrackmeyer danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten, mit Ar gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP-200 Kernresonanz-Spektrometer.

*Carbonylchlorohydrido(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)*,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrOO}_2\text{SCF}_3$ : 660 mg  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$  (0.85 mmol) werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 127 mg  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (0.075 ml; 0.85 mmol) versetzt. Es entsteht augenblicklich eine farblose, klare Lösung, aus der mit 40 ml n-Pentan farbloses, feinkristallines  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrOO}_2\text{SCF}_3$  ausgefällt wird. Das Produkt wird 3mal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 770 mg (98%).

*Carbonylchlorohydrido(tetrafluoroborato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)*,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrFBF}_3$ : Zu einer Suspension von 400 mg  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$  (0.51 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 83 mg  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0.071 ml; 0.51 mmol) gegeben. Der Ausgangskomplex löst sich in wenigen Sekunden auf. Nach einigen Minuten kristallisiert  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrFBF}_3$  aus. Die Fällung läßt sich durch Zugabe von 30 ml n-Pentan vervollständigen. Man zentrifugiert und dekantiert. Der Niederschlag wird 5mal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 440 mg (99%).

*Carbonylchlorohydrido(thiocyanato-S)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (1): Zu einer Lösung von 720 mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrOO}_2\text{SCF}_3$  (0.77 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 80 mg  $\text{KSCN}$  (0.82 mmol) gegeben und 3 d gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Man zentrifugiert vom unlöslichen Rückstand ab und rührt die Benzollösung in 40 ml Pentan ein. Dabei fällt farbloses, kristallines 1 aus. Man wäscht 2mal mit n-Pentan und trocknet i. Hochvak., Ausb. 500 mg (77%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{ClIrNOP}_2\text{S}$  (839.3) Ber. C 54.37 H 3.73 N 1.67 Gef. C 54.28 H 3.92 N 1.58

*Carbonylchlorohydrido(selenocyanato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (2): 620 mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrFBF}_3$  (0.71 mmol) werden in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 400 mg  $\text{KSeCN}$  (2.78 mmol) versetzt. Nach 2 h fügt man der Suspension 20 ml kaltes n-Pentan zu, zentrifugiert und dekantiert. Der zurückbleibende rosafarbene Festkörper wird bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Man zentrifugiert vom unlöslichen roten Niederschlag ab und rührt die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in 40 ml n-Pentan von  $-30^\circ\text{C}$  ein. Das ausfallende farblose 2 wird mit kaltem n-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 360 mg (57%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{ClIrNOP}_2\text{Se}$  (886.3) Ber. C 51.50 H 3.53 N 1.58 Gef. C 51.25 H 3.97 N 1.70

$\mu$ -*(Selenocyanato-N,Se)-bis[carbonylchlorohydridobis(triphenylphosphan)iridium]-tetrafluoroborat* (3): 260 mg 2 (0.3 mmol) und 260 mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrFBF}_3$  (0.3 mmol) werden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zusammengegeben. Eine verbleibende Trübung wird abzentrifugiert. Man versetzt die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit n-Pentan, wobei sich nach längerem Rühren ein blaßgelbes, feinkristallines Pulver abscheidet, das mit n-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (61%).

$\text{C}_{75}\text{H}_{62}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{Ir}_2\text{NO}_2\text{P}_4\text{Se}$  (1754.3) Ber. C 51.34 H 3.57 N 0.80 Gef. C 50.80 H 4.04 N 0.94

- <sup>1)</sup> LII. Mitteil. über Pseudohalogenometallverbindungen; LI. Mitteil.: *W. Beck, T. Kemmerich* und *H. Böhme*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 200 (1979).
- <sup>2)</sup> *L. Vaska* und *J. W. DiLuzio*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 679 (1962).
- <sup>3)</sup> *B. Olgemöller* und *W. Beck*, *Angew. Chem.* **92**, 863 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 834 (1980); *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>4)</sup> *D. Strope* und *D. F. Shriver*, *Inorg. Chem.* **13**, 2652 (1974).
- <sup>5)</sup> *A. M. Golub* und *H. Köhler*, *Chemie der Pseudohalogenide*, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1978, und Hüthig-Verlag, Heidelberg 1979; *W. Beck* und *W. P. Fehlhammer*, *MTP Internat. Review of Science, Inorg. Chem.*, Ser. 1 **2**, 253 (1972).
- <sup>6)</sup> *I. P. Collman* und *C. T. Sears jr.*, *Inorg. Chem.* **7**, 27 (1968).
- <sup>7)</sup> *A. J. Deeming* und *B. L. Shaw*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3356; *J. A. van Doorn*, *C. Masters* und *C. v. d. Woude*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1213.
- <sup>8)</sup> *H. Singer* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2516.
- <sup>9)</sup> *M. A. Jennings* und *A. Wojcicki*, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 335 (1969).
- <sup>10)</sup> *D. M. Blake* und *M. Kubota*, *Inorg. Chem.* **9**, 989 (1970).
- <sup>11)</sup> *W. Beck*, *P. Kreuzer* und *K. v. Werner*, *Chem. Ber.* **104**, 528, 2901 (1971); *K. v. Werner* und *W. Beck*, ebenda **105**, 3209 (1972).

[9/81]