

Journal of Organometallic Chemistry 502 (1995) C1-C4

Preliminary communication

Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Komplexe des Rhodiums(I) und Iridiums(I) *

Max Herberhold *, Kurt Bauer, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen den 2. Mai 1995

Abstract

Highly symmetrical complexes MCl[P(C_7H_7)₃] (M = Rh (3a), Ir (3b); point symmetry $C_{3\nu}$) have been synthesized which contain tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane (1) as a tetradentate tripod ligand. According to the X-ray structure analysis of 3a, the metal occupies the center of a trigonal bipyramid with Cl and P in the axial positions and three double bonds forming the equatorial plane. Chloride abstraction from 3a by AgBF₄ leads to Rh[P(C_7H_7)₃]⁺BF₄⁻ (6a).

Keywords: Rhodium; Iridium; Tripodal ligands; NMR; Crystal structure

1. Einführung

Während die Triorganylphosphane, PR₃, mit R = Alkyl- oder Arylsubstituenten in zahlreichen Übergangsmetallkomplexen als Liganden verwendet werden, sind die olefinischen Phosphane des Typs PR₃ wie Tri(but-3-enyl)phosphan [1-4], Tri(pent-3-enyl)phosphan [4] oder Tri(*ortho*-vinylphenyl)phosphan [5-7] in der Komplexchemie bisher eher stiefmütterlich behandelt worden. Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, P(C₇H₇)₃ (1), ist offenbar völlig vergessen worden, obwohl es aus P(SiMe₃)₃ und Tropyliumbromid, C₇H₇⁺Br⁻, in polaren Lösungsmitteln problemlos zugänglich ist [8].

Erwartungsgemäß besitzt 1 eine vielseitige Komplexchemie, weil jeder der drei Cycloheptatrienyl-Substituenten eine, zwei oder drei Doppelbindungen zur Verfügung stellen kann, und alle diese Möglichkeiten werden bei der Reaktion mit Carbonylmetallkomplexen (M = Cr, Mo, W; Fe, Ru) auch verwirklicht [9]. Mit den — katalytisch interessanten — Metallen Rhodium und Iridium lassen sich hochsymmetrische Komplexe erhalten, deren erste Vertreter wir hier vorstellen.

2. Synthese und Molekülstruktur

Bei der Umsetzung von $P(C_7H_7)_3$ (1) mit Bis[*cyclo*-octa-1,5-dien(μ -chloro)rhodium] (2a) bildet sich der gelb-orange Komplex **3a**, der 1 als vierzähnigen Dreifuß-Liganden enthält. Der gelbe Iridiumkomplex **3b** entsteht analog.

$$2P(C_{7}H_{7})_{3} + [M(C_{8}H_{12})(\mu - Cl)]_{2}$$

$$1 \qquad 2a: M = Rh$$

$$2b: M = Ir$$

$$\xrightarrow{C_{6}H_{6}} 2MCl[P(C_{7}H_{7})_{3}] + 2C_{8}H_{12}$$

$$3a: M = Rh$$

$$3b: M = Ir$$

Nach der Kristallstrukturanalyse von **3a** (Abb. 1) entspricht die Koordinationsgeometrie des Rhodiums einer nahezu idealen trigonalen Bipyramide, in der das Phosphor- und das Chloratom die apicalen Positionen einnehmen. Die drei Doppelbindungen C(4)–C(5), C(11)–C(12) und C(18)–C(19) der Siebenringe besetzen die äquatorialen Positionen. Sie spannen ein ebenes Sechseck auf, auf dem die Achse P–Rh–Cl senkrecht steht. Das Zentralatom Rh ist nur um 2.9 pm aus dem Zentrum des Sechsecks zum P hin verschoben. Da alle drei Siebenringe gleichartig symmetrisch η^2 -gebunden vorliegen, besitzt das Molekül die Symmetrie C_{3v} .

Im Vergleich zum hochsymmetrischen Rhodiumkomplex des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phos-

 $[\]dot{\alpha}$ Herrn Professor Henri Brunner, Regensburg, zum 60. Geburtsag gewidmet.

^{*} Corresponding author.



Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** in Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°): Rh–P 215.3(1), Rh–Cl 246.0(1), Rh–C(4) 228.3(2), Rh–C(5) 228.2(2), Rh–C(11) 227.9(2), Rh–C(12) 228.0(2), Rh–C(18) 229.5(2), Rh–C(19) 228.7(2), P–C(1) 186.0(2), P–C(8) 185.7(2), P–C(15) 186.1(2), C(4)–C(5) 140.2(3), C(11)–C(12) 140.8(3), C(18)–C(19) 141.1(3); P–Rh–Cl 178.9(1), P–Rh–C(4) 90.3(1), Cl–Rh–C(4) 90.8(1), P–Rh–C(5) 90.7(1), Cl–Rh–C(5) 90.0(1), C(4)–Rh–C(5) 35.8(1), C(11)–Rh–C(12) 36.0(1), C(18)–Rh–C(19) 35.9(1).

phans können die entsprechenden Komplexe des Tri(but-3-enyl)phosphans und des Tri(o-vinylphenyl)phosphans, **4a** [3] und **5a** [7], höchstens die Molekülsymmetrie C_3 erreichen. In beiden Fällen ist das Rhodium um 10.0 pm aus der Äquatorialebene zum Halogen hin verschoben. **4a** tritt in Form von zwei Enantiomeren auf; die koordinierten Doppelbindungen sind um durchschnittlich 13.7° gegen die Äquatorial-

Tabelle 1			
Bindungslängen	[pm]	im	Vergleich

ebene geneigt. In **5a** bildet die Normale der Phenylring-Ebenen mit der dreizähligen Achse einen Winkel von 78°; die Vinylgruppen sind nicht mit den Sechsringen koplanar und um 8° gegen die Äquatorialebene geneigt. Tab. 1 enthält einen Vergleich charakteristischer Bindungslängen der strukturanalogen Komplexe **3a**, **4a** und **5a**.

Unter dem Einfluß des Fragments [RhCl] (zehn Valenzelektronen) formt sich 1 zu einem käfigartigen Liganden, in dem nun alle C_7H_7 -Ringe axial durch P substituiert sind. Dabei werden die C-P-C Winkel von durchschnittlich 100.4° in 1 auf 106.4° aufgeweitet. Die Rh-P-C Winkel in **3a** betragen im Mittel 112.4°. Bemerkenswert ist auch die Flexibilität der wannenförmigen Cycloheptatrienyl-Ringe, die in der Änderung der Diederwinkel α und β bei der Komplexierung von 1 zum Ausdruck kommt. Mit AgBF₄ kann der Chloroligand aus **3a** abgezogen werden:

$$\frac{\operatorname{RhCl}[P(C_{7}H_{7})_{3}] + \operatorname{AgBF}_{4}}{\underset{CH_{3}CN}{\overset{CH_{3}CN}{\longrightarrow}} \operatorname{Rh}[P(C_{7}H_{7})_{3}]BF_{4} + \operatorname{AgCl}}{\mathbf{6a}}$$

Dabei entsteht ein Kation $Rh[P(C_7H_7)_3]^+$ mit einer offenen Koordinations-Hemisphäre. In polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, THF) wird die freie Koordinationsstelle am Metall wohl durch das Solvens besetzt. Die kinetische Labilität der Rh–Cl Bindung in **3a** läßt erwarten, daß eine Reihe neuer Derivate des nahezu kugelförmigen Fragments $M[P(C_7H_7)_3]^+$ (M = Rh, Ir) zugänglich sein werden, in denen das Metall halbseitig durch den starren vierzähnigen Dreifußliganden $[P(C_7H_7)_3]$ fixiert ist.

$\frac{RhCl[P(C_{7}H_{7})_{3}]}{3a}$		RhCl[P(CH ₂ C 4a [3]	$CH_2CH=CH_2)_3$]	$\frac{\text{RhBr}[P(C_6H_4CH=CH_2)_3]}{5a[7]}$		
Rh-Cl	246.0(1)	Rh-Cl	250.1(3) ^a	Rh-Br	258.7(3)	
Rh–P	215.3(1)	Rh-P	216.3(3) ^a	Rh–P	217.6(10)	
Rh-C	228.4(3) ª	Rh-C	222.6(10) ^a 225.7(10) ^a	Rh–C	220.8(14) 225 3(15)	
C=C	140.7(3) ^a	C=C	137.4(14) ^a	C=C	149.2(2)	

^a Gemittelte Werte.



3. NMR-Spektren

Eine Übersicht über die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten des Tri(1-cvclohepta-2,4,6-trienvl)phosphans 1 und seiner Komplexe 3a, 3b und 6a findet sich in Tab. 2. Die η^2 -Koordination der Cycloheptatrienyl-Ringe über die "mittlere" Doppelbindung macht sich in einer deutlichen Verschiebung der Signale $\delta(H^4, H^5)$ und $\delta(C^4, C^5)$ zu höherem Feld bemerkbar, beim schwereren Iridium (3b) erwartungsgemäß stärker als bei Rhodium (3a, 6a). Auffallend ist die ungewöhnlich große Tieffeldverschiebung der ³¹P-Signale, die zum einen mit der kurzen und starken Rh-P Bindung (vgl. [3]), zum anderen mit der Ausbildung mehrerer Phaltiger Chelatringe zusammenhängt (vgl. [10]). Obwohl die Molekülstrukturen von 3a und 4a ähnlich sind, unterscheiden sich sowohl die chemische Verschiebung $\delta({}^{31}\text{P})$ als auch die Kopplungskonstante $\{{}^{1}J({}^{103}\text{Rh}, {}^{31}\text{P})\}$ bei **3a** (322.7 {190.4}, Tab. 1) und **4a** (134.0 {120}) [11] ganz erheblich.

4. Experimenteller Teil

Die Synthese der Ausgangskomplexe [RhCl($C_{g}H_{12}$)]₂ (2a) [12] bzw. $[IrCl(C_8H_{12})]_2$ (2b) [13] und des Dreifußliganden $P(C_7H_7)_3$ (1) [8] ist in der Literatur beschrieben.

Chloro-tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-rhodium (3a). Eine Lösung von 0.5 mmol (247 mg) 2a in 15 mL Benzol wurde mit 0.5 mmol (304 mg) 1 versetzt und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen, im Hochvakuum (10^{-2}) mbar) getrocknet und aus CH₂Cl₂/Hexan-Gemischen bei -28°C kristallisiert. Dabei wurden 354 mg (Ausbeute 80%) gelb-orange Kristalle von 3a erhalten, die bis ca. 250°C beständig sind. EI-MS: [m/z] (rel.

Tabelle 2	
NMR-Daten	а

Int.	in	%)]:	442	(25)	$[M^+],$	407	(1) [M^+ -	-Cl],	351	(16)
[(<i>M</i>	<u>–</u> C	$C_7 H_7$)+],	91 (1	00) [C	$_{7}H_{7}^{+}$].				

Chloro-tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-rhodium (3b). Analog zu 3a wurden aus 0.5 mmol (336 mg) 2b und der äquimolaren Menge (304 mg) 1 in 15 mL Benzol gelbe Kristalle von **3b** (452 mg, Ausb. 85%) erhalten, die bis ca. 250°C beständig bleiben. EI-MS: $[m/z \text{ (rel. Int. in \%)}]: 532 (30) [M^+], 496 (1) [M^+-$ HCl], 441 (4) $[(M-C_7H_7)^+]$, 91 (100) $[C_7H_7^+]$.

Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-rhodium tetrafluoroborat (6a). Zu einer Acetonitril-Lösung (20 mL) von 221 mg (0.5 mmol) **3a** wurde eine Acetonitril-Lösung (10 mL) von 97 mg (0.5 mmol) $AgBF_4$ zugetropft. Es fiel AgCl aus, das abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht, mit Hexan gewaschen und das gelbe Produkt 6a im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 230 mg (93%), langsame Zers. oberhalb 250°C.

Bestimmung der Molekülstruktur von RhCl[$P(C_7H_7)_3$] (3a). Kristallstrukturdaten von $3a \cdot CH_2Cl_2$: Diffraktometer Siemens P4 (Mo K_{α}, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator); oranger, isometrischer Kristall der Abmessung 0.40 mm \times 0.40 mm \times 0.30 mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 8.897(2), b = 16.119(2), c =14.130(2) Å, $\beta = 91.01(2)^{\circ}$, Z = 4, Absorptionskoeffizient: $\mu = 1.053 \text{ mm}^{-1}$. Datensammlung: Meßbereich $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$, hkl und hkl, T = 173 K, gemessene Reflexe: 6106, unabhängige und beobachtete Reflexe: 4635 $(F > 0\sigma(F))$; empirische Absorptionskorrektur (ψ scan), min./max. Transmissionsfaktoren: 0.2763/ 0.3377. Strukturlösung: Direkte Methoden (System SHELXTL PLUS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 245, R = 0.0266, wR = 0.0189, $(w^{-1} = \sigma^2(F))$, max./ min. Restelektronendichte: 0.61/-0.29 e Å⁻³. Wei-

	1	3a	3b	6a	
	(CDCl ₃)	(CDCl ₃)	(CDCl ₃)	(CD_3CN)	
H-NMR				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
$\delta(\mathrm{H}^1)$ (m, 3H)	2.30	1.84	1.95	2.24	
$\delta(H^2, H^7)$ (m, 6H)	5.13	5.76	5.69	5.85	
$\delta(H^3, H^6)$ (m, 6H)	6.15	5.90	5.87	6.08	
$\delta(H^4, H^5)$ (m, 6H)	6.49	5.35	4.81	5.39	
³ C-NMR ^b					
$\delta(C^1)$	35.8 [16.1]	35.9 [16.5]	31.1 [23.9]	36.6 [18.3]	
$\delta(C^2, C^7)$	118.3 [11.5]	124.0	125.1 [2.2]	127.4	
$\delta(C^3, C^6)$	126.6 [7.2]	131.9 [7.8]	131.1 [7.8]	131.6 [7.8]	
$\delta(C^4, C^5)$	130.8	80.0 (6.5)	65.4	79.3 {6.6}	
³¹ P-NMR ^c					
$\delta(^{31}P)$	14.9	322.7 {190.4}	265.2	327.7 {188.0}	

Messungen bei 25°C; δ -Werte (ppm). Spektrometer: Bruker AC 300 (¹H und ¹³C) und Jeol FX 90Q (³¹P). Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P, ¹³C)] und {¹J(¹⁰³Rh, ¹³C)} in Hz. Kopplungskonstanten {¹J(¹⁰³Rh, ³¹P)} in Hz.

tere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401929 angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. B. Wrackmeyer für anregende Diskussionen und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] P.W. Clark und G.E. Hartwell, Inorg. Chem., 9 (1970) 1948.
- [2] P.E. Garrou und G.E. Hartwell, J. Organomet. Chem., 55 (1973) 331.

- [3] M.O. Visscher, J.C. Huffman und W.E. Streib, Inorg. Chem., 13 (1974) 792.
- [4] P.W. Clark und G.E. Hartwell, J. Organomet. Chem., 97 (1975) 117; P.W. Clark und A.J. Jones, J. Organomet. Chem., 122 (1976) C41; P.W. Clark, P. Hanisch und A.J. Jones, Inorg. Chem., 18 (1979) 2067.
- [5] D.I. Hall und R.S. Nyholm, Chem. Commun. (1970) 488.
- [6] D.I. Hall und R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. A (1971) 1491.
- [7] C.N. Nave und M.R. Truter, Chem. Commun. (1971) 1253.
- [8] M. Herberhold, K. Bauer und W. Milius, Z. Anorg. Allg. Chem., 620 (1994) 2108.
- [9] M. Herberhold, K. Bauer und W. Milius, in Vorbereitung.
- [10] P.E. Garrou, Inorg. Chem., 14 (1975) 1435; Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- [11] P.E. Garrou, J.L.S. Curtis und G.E. Hartwell, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1435.
- [12] J. Chatt und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. (1957) 4735.
- [13] J.L. Herde, J.C. Lambert und C.V. Senoff, *Inorg. Syntheses*, 15 (1974) 18.