

PLANARE IRIDIUM(I)-KOMPLEXE MIT TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN ALS LIGANDEN

H. SCHUMANN *, G. CIELUSEK, J. PICKARDT und N. BRUNCKS

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Januar 1979)

Summary

Tricarbonylchloroiridium reacts with tri-*t*-butylphosphine under formation of dicarbonylchloro(tri-*t*-butylphosphine)iridium (I) and carbonylchlorobis(tri-*t*-butylphosphine)iridium (II). The crystal structure of I has been determined from single crystal X-ray data. The compound crystallizes with 4 molecules in a unit cell of symmetry $P2_1/n$ in the monoclinic system.

Zusammenfassung

Tricarbonylchloroiridium reagiert mit Tri-*t*-butylphosphin unter Bildung von Dicarbonylchloro(tri-*t*-butylphosphin)iridium (I) und Carbonylchlorobis(tri-*t*-butylphosphin)iridium (II). Die Kristallstruktur von I wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Molekülen in der Elementarzelle der Symmetrie $P2_1/n$ im monoklinen System.

Carbonyl-phosphin-Komplexe von Iridium(I) mit planar-quadratischer Ligandenanordnung sind seit längerer Zeit bekannt. Sie lassen sich aus Iridiumtrichlorid bzw. Bromotricarbonyliridium in verschiedenen Lösungsmitteln darstellen [1,2]. Auch sterisch anspruchsvolle Phosphinliganden wie $P(CH_2SiMe_3)_3$ konnten in solche "Vaska-Komplexe" aufgenommen werden [3]; von Tri-*t*-butylphosphin sind dagegen bisher nur Iridium(III)-Komplexe beschrieben [4–10]. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an metallorganischen Komplexverbindungen mit sperrigen Liganden, wie Tri-*t*-butylphosphin und Organometallphosphinen, war es für uns von Interesse, ob "Vaska-Komplexe" von Iridium(I) mit Tri-*t*-butylphosphin, Trimethylelement(IVB)-diorganophosphinen, Bis[trimethylelement(IVB)]-organophosphinen und Tris[trimethylelement(IVB)]-phosphinen beständig sind und sich als Homogenkatalysatoren eignen.

Trimethylsilyl-di-t-butylphosphin, Bis(trimethylsilyl)-t-butylphosphin, Trimethylgermyl-di-t-butylphosphin und Trimethylstannyl-di-t-butylphosphin reagieren mit Tricarbonylchloroiridium nicht nur unter Substitution von CO-Gruppen am Iridium, sondern auch unter Spaltung von Element(IVB)-Phosphor-Bindungen in den Liganden. Lediglich bei der Reaktion mit Trimethylstannyl-di-t-butylphosphin konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung je ein Pseudotriplett für die t-Butylgruppen bei δ 1.45 ppm (N 14 Hz) und für die Methylprotonen am Zinn bei δ 0.61 ppm (N 2.5 Hz) beobachtet werden. Eine Isolierung des gebildeten Komplexes gelang jedoch nicht.

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von I zeigt in Pentan 2 starke Banden für die CO-Valenzschwingungen bei 2088 und 1983 cm^{-1} . Drei weitere sehr schwache Banden bei 2035, 1943 und 1920 cm^{-1} dürften auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Die Pentanlösung von II zeigt eine starke Bande bei 1920 cm^{-1} und ebenfalls 3 sehr schwache Banden bei 2030, 1982 und 1942 cm^{-1} . Eine zweite Aufnahme des IR-Spektrums der gleichen Probe nach 24 Stunden zeigt ein Anwachsen des Signals bei 1942 cm^{-1} , was für eine Zuordnung dieser Bande als CO-Valenzschwingung von im Gleichgewicht 2 vorliegendem III spricht. In Nujolsuspension erscheinen die starken Banden in I bei 2083 und 1979 cm^{-1} und die starke Bande in II bei 1916 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I zeigt erwartungsgemäss ein Dublett für die t-Butylgruppe bei 1.11 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^3J(\text{HP})$ 12.4 Hz, während im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei δ -71.4 ppm gegen 85%-ige H_3PO_4 zu finden ist. Im Einklang mit der bereits beschriebenen Situation im Protonenspektrum zeigt auch das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von II in C_6D_6 Signale, die ein Gleichgewicht erkennen lassen. So findet man sofort nach dem Auflösen der Probe ein Singulett für II bei δ -67.3 ppm und nach einigen Tagen zwei weitere Peaks bei δ -61.5 für Tri-t-butylphosphin und δ -61.9 ppm für III.

Kristallstruktur von I

Kristalldaten und Intensitätsmessung. Ein Kristall von etwa $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm Grösse wurde auf einem Glasfaden befestigt und wegen der Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit in ein Lindemann-Röhrchen unter Argon eingeschmolzen. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit a 1316.5(6) pm, b 1092.9(5) pm, c 1264.6(6) pm, β 95.29(2) $^\circ$. Zur Strukturbestimmung wurden die Reflexe zweier Oktanten mit $2\theta \leq 40^\circ$ unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Syntex $P2_1$ mit monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode gemessen. Als Raumgruppe wurde $P2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14) ermittelt, die durch Flotation bestimmte Dichte des Kristalls beträgt 1.7 g cm^{-3} , in der Elementarzelle sind somit 4 Formeleinheiten des monomeren Moleküls enthalten; Berechnete Dichte: 1.781 g cm^{-3} .

Strukturbestimmung. Für die Strukturbestimmung wurden nur Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ verwendet. Es wurden so 1127 von 1763 vermessenen Reflexen erhalten, die nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in die relativen Strukturam-

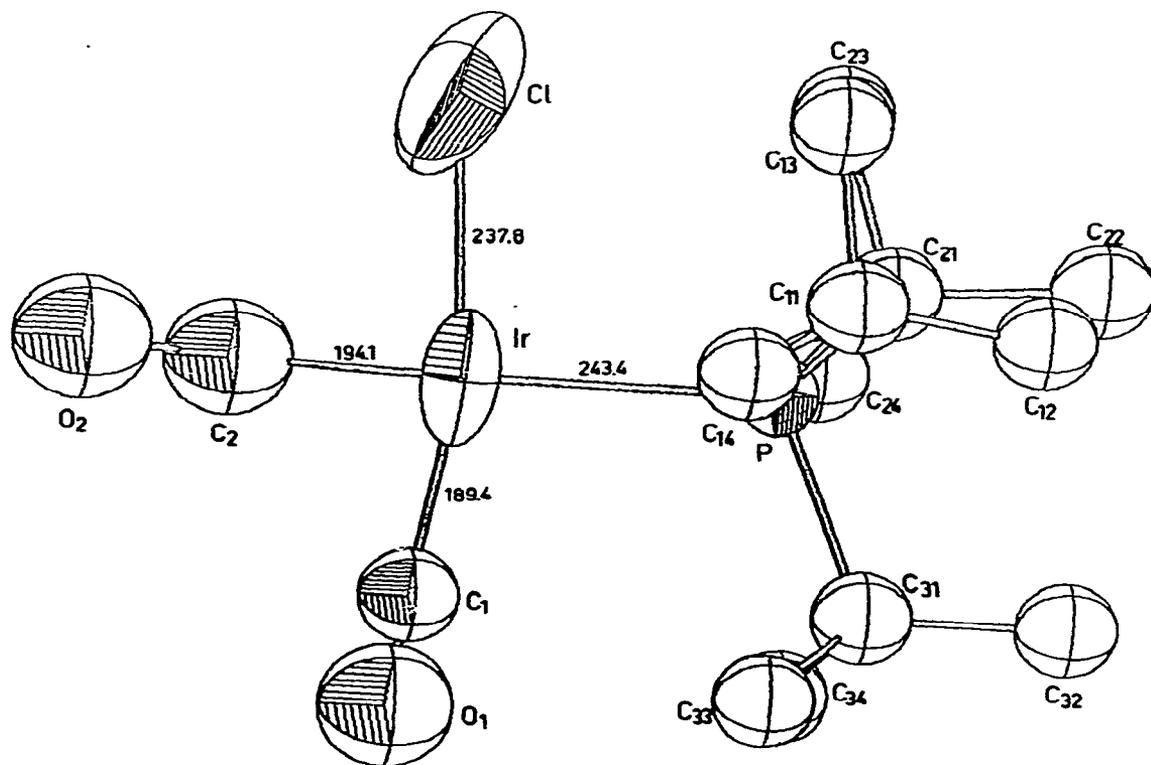


Fig. 1. Ansicht des Moleküls $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

TABELLE 1

LAGEPARAMETER DER ATOME IM KRISTALLINEN $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ($\times 10^4$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x/a	y/b	z/c
Ir	7707(2)	304(1)	118(2)
Cl	3782(14)	9827(15)	1094(15)
P	7357(8)	7521(9)	4715(9)
O(1)	5397(34)	4932(46)	3653(48)
O(2)	7440(42)	2602(33)	5094(37)
C(1)	6040(40)	5035(45)	4054(35)
C(2)	7309(38)	3531(37)	4962(38)
C(11)	8583(32)	8044(42)	4228(44)
C(12)	8735(40)	9505(51)	4103(48)
C(13)	8645(52)	7419(64)	3083(64)
C(14)	5425(34)	2597(59)	134(50)
C(21)	8754(38)	3167(57)	1281(47)
C(22)	6373(36)	9585(36)	3466(38)
C(23)	6280(46)	7355(48)	2586(42)
C(24)	9808(33)	2803(48)	746(40)
C(31)	2184(31)	6745(35)	1099(26)
C(32)	3081(57)	389(52)	3893(52)
C(33)	1305(44)	7337(56)	1547(35)
C(34)	3194(63)	6941(66)	1837(47)

TABELLE 2

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN DER ATOME IM KRISTALINEN $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (pm^2)

Atom	U oder U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ir	991(15)	297(10)	715(13)	-42(10)	318(11)	-39(10)
Cl	1811(166)	791(112)	1470(150)	-239(110)	-45(132)	-509(109)
P	479(64)	316(59)	505(67)	54(51)	-89(53)	-63(54)
O(1)	1337(157)					
O(2)	1510(166)					
C(1)	502(112)					
C(2)	3084(601)					
C(11)	733(135)					
C(12)	975(169)					
C(13)	1572(282)					
C(14)	1060(186)					
C(21)	981(170)					
C(22)	762(134)					
C(23)	964(170)					
C(24)	851(152)					
C(31)	451(99)					
C(32)	1407(240)					
C(33)	1087(189)					
C(34)	1434(250)					

plituden $|F_o|$ umgerechnet wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen der unregelmässigen Kristallform und des Schutzrohres nicht durchgeführt. Die Struktur bestimmten wir nach der Schweratommethode, die Rechnungen wurden mit dem "X-Ray-System" durchgeführt [9]. Gemischt isotrop/anisotrope Verfeinerung ergab einen Übereinstimmungsfaktor R von 0.086. Versuche, die Wasserstoffatome der *t*-Butylgruppen zu lokalisieren, wurden nicht durchgeführt.

Struktur. Die Abbildung zeigt eine Ansicht des Moleküls, aus der auch die Bezeichnungen der Atome, wie sie im folgenden verwendet werden, hervorgehen. Tabelle 1 enthält die Atomparameter, Tabelle 2 die Temperaturfaktoren

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN IN KRISTALLINEM $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN (pm)

Bindung	Länge	Bindung	Länge
Ir—Cl	238(2)	C(1)—O(1)	95(7)
Ir—P	243(1)	C(2)—O(2)	104(4)
Ir—C(1)	189(5)	C(11)—C(12)	162(7)
Ir—C(2)	194(2)	C(11)—C(13)	161(9)
P—C(11)	187(5)	C(11)—C(14)	155(7)
P—C(21)	196(4)	C(21)—C(22)	160(7)
P—C(31)	197(5)	C(21)—C(23)	169(8)
		C(21)—C(24)	165(7)
		C(31)—C(32)	152(7)
		C(31)—C(33)	148(7)
		C(31)—C(34)	157(8)

TABELLE 4

DIE WICHTIGSTEN BINDUNGSWINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN KRISTALLINEM $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (Grad)

Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
P—Ir—Cl	94.8(5)	C(11)—P—C(21)	107.0(23)
P—Ir—C(1)	98.2(15)	C(11)—P—C(31)	110.2(21)
C(2)—Ir—C(1)	83.0(15)	C(21)—P—C(31)	106.5(21)
C(2)—Ir—Cl	84.3(14)	P—C(11)—C(12)	116.9(32)
P—Ir—C(2)	176.6(13)	P—C(11)—C(13)	106.5(35)
Cl—Ir—C(1)	166.2(15)	P—C(11)—C(14)	116.3(38)
Ir—C(1)—O(1)	177.3(55)	P—C(21)—C(22)	113.0(33)
Ir—C(2)—O(2)	169.6(26)	P—C(21)—C(23)	106.1(35)
Ir—P—C(11)	111.7(15)	P—C(21)—C(24)	104.8(35)
Ir—P—C(21)	112.5(18)	P—C(21)—C(24)	116.8(31)
Ir—P—C(31)	108.8(12)	P—C(31)—C(32)	108.0(28)
		P—C(31)—C(34)	108.3(34)

der Atome. In den Tabellen 3 und 4 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel zusammengestellt. Die Geometrie am Iridiumatom ist planar (Summe der Winkel: 360.30° , Winkel C(2)—Ir—P = 176.6° , Winkel C(1)—Ir—Cl = 166.2°). Durch den Raumbedarf des Phosphin-Liganden werden die Carbonylgruppe [C(1)—O(1)] und das Chloratom etwas abgedrängt, die Winkel P—Ir—Cl und P—Ir—C(1) sind deutlich grösser als 90° (94.76° bzw. 98.17°). Die Winkel Ir—C—O weichen stark von 180° ab; sie betragen für Ir—C(1)—O(1) 177.31° und für Ir—C(2)—O(2) 169.55° . Allerdings führen die Atome der Carbonylgruppen sehr grosse thermische Schwingungen aus, so dass die Lageparameter dieser Atome mit einer relativ grossen Ungenauigkeit behaftet sind. Für genauere Werte wäre eine Messung der Röntgenreflexe bei tiefen Temperaturen sowie eine Absorptionskorrektur erforderlich, die vermutlich auch zu einer Verbesserung des Übereinstimmungsfaktors R führen würde.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt. Benzol und n-Hexan wurden zum Trocknen mehrere Tage über LiAlH_4 unter Rückfluss erhitzt. Die zur Anwendung gebrachten Liganden, Tri-*t*-butylphosphin [10] und die Organoelement(IVB)-phosphine [11] wurden nach bekannten Methoden synthetisiert. Tricarbonylchloroiridium wurde aus $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt [12]. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin—Elmer-Spektrophotometer 325, die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Varian XL 100 (100 MHz), die ^{31}P -NMR-Spektren an einem Bruker Pulsspektrometer SXP 4-100 bei 40.5 MHz aufgenommen (chemische Verschiebung jeweils nach niedrigem Feld).

Dicarbonylchlorotri-t-butylphosphiniridium (I)

300 mg (1 mMol) Tricarbonylchloroiridium werden mit 200 mg (1 mMol) Tri-*t*-butylphosphin in 10 ml n-Hexan 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem

Filterieren wird die gelbe Lösung auf -78°C abgekühlt. 24 h später werden die gebildeten Kristalle abgetrennt, mit 1 ml kaltem n-Hexan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 270 mg (56% d. Th.) reines I in kristalliner Form. Zers.-P.: 70°C . Analysen: Gef.: C, 34.70; H, 5.71; P, 6.23. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ClIrO}_2\text{P}$ ber.: C, 34.60; H, 5.60; P, 6.37%.

Carbonylchlorobis(tri-t-butylphosphin)iridium (II)

300 mg (1 mMol) Tricarbonylchloroiridium werden in 10 ml n-Hexan suspendiert. Nach Zugabe von 1.2 g (6 mMol) Tri-t-butylphosphin wird das Reaktionsgemisch 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei 41 ml CO gebildet werden. Die rote Lösung wird filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Aus dem verbleibenden Öl muss im Hochvakuum (10^{-5} Torr) das überschüssige Tri-t-butylphosphin absublimiert werden. Es verbleiben 480 mg (73% d. Th.) hellorange Kristalle. F.p.: 170°C unter Zersetzung. Analysen: Gef.: C, 45.64; H, 8.29; Cl, 5.53; P, 9.32. $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClIrOP}_2$ Ber.: C, 45.48; H, 8.24; Cl, 5.37; P, 9.38%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutsche Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 M. Angoletta, Gazz. Chim. Ital., 89 (1959) 2359.
- 2 L. Vaska und J.W. DiLuzio, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 2784.
- 3 A.T.T. Hsieh, J.D. Ruddick und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton (1972) 1966.
- 4 H.D. Empsall, E.M. Hyde, E. Mentzer, B.L. Shaw und M.F. Uttley, J. Chem. Soc., Dalton (1976) 2069.
- 5 H.D. Empsall, E. Mentzer und B.L. Shaw, Chem. Commun. (1975) 861.
- 6 R.G. Goel, R.G. Montemayer und W.O. Ogin, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 3629.
- 7 H. Schumann, M. Heisler und J. Pickardt, Chem. Ber., 110 (1977) 1020.
- 8 H. Schumann und M. Heisler, Chem. Ber., 111 (1978) 1839.
- 9 The X-Ray System, Version of 1976, J.M. Stewart (Ed.), Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.
- 10 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber., 100 (1967) 692.
- 11 H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber., 107 (1974) 854.
- 12 E.O. Fischer und K.S. Brenner, Z. Naturforsch. B, 17 (1962) 774.