

HETERONUCLEARE CLUSTERSYSTEME

XVIII *. METHYLIDYN-, SILYLIDYN- UND GERMYLIDYN-NONACARBONYL-TRIIRIDIUM-CLUSTER

WERNER KRUPPA und GÜNTER SCHMID *

Fachbereich Chemie der Universität Essen, Universitätsstrasse 5–7, 4300 Essen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Juni 1980)

Summary

$\text{NaIr}(\text{CO})_4$ reacts with Cl_3CL ($\text{L} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), Cl_3SiCH_3 or Cl_3GeCH_3 to form the novel cluster compounds $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{CCH}_3$ (I), $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{CC}_6\text{H}_5$ (II), $(\text{CO})_9\text{IrSiCH}_3$ (III) and $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{GeCH}_3$ (IV), respectively. Comparison of the IR spectra in the $\nu(\text{CO})$ region with those of the structurally well established methylidyne clusters $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CL}$ shows equivalent symmetry conditions. The analytical and IR data enable possible structures to be proposed.

Zusammenfassung

$\text{NaIr}(\text{CO})_4$ und Cl_3CL ($\text{L} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), Cl_3SiCH_3 bzw. Cl_3GeCH_3 reagieren zu den neuartigen Clusterverbindungen $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{CCH}_3$ (I), $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{CC}_6\text{H}_5$ (II), $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{SiCH}_3$ (III) und $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{GeCH}_3$ (IV). Der Vergleich der IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit denen der strukturell gut untersuchten Methylidyn-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CL}$ zeigt gleiche Symmetrieverhältnisse. Die analytischen wie auch die IR-Daten erlauben Strukturvorschläge.

Einleitung

Methylidyn-nonacarbonyl-tricobalt-Cluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CL}$ kennt man seit über 20 Jahren in grosser Zahl [1]. Vertreter der homologen Silylidyn- und Germylidyn-Cluster konnten von uns vor kurzem dargestellt und strukturell gesichert werden [2–5]. Im Gegensatz zu den eingehend untersuchten Methylidyn-tricobalt-Clustern sind entsprechende Verbindungen der homologen Ele-

* XVII. Mitteilung siehe Ref. 9.

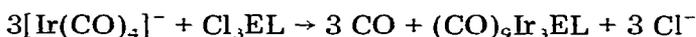
mente Rhodium und Iridium nicht bekannt. Auch Silylidyn- oder Germylidyn-Cluster dieser Metalle sind noch nicht beschrieben worden*. Die Existenz von heteronuclearen Rhodium- und Iridium-Clustern des Typs $(\text{CO})_9\text{MEL}_n$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{E} = \text{Heteroelement}$) sollte jedoch ebenso möglich sein wie diejenige der homologen Cobaltverbindungen.

Nachfolgend berichten wir über Synthese und Eigenschaften von Methylidyn-, Silylidyn- und Germylidyn-nonacarbonyl-triiridium-Cluster.

Präparative Ergebnisse

Die Synthese tetraedrischer, heteronuclearer Cobaltcluster der Form $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{EL}_n$ gelingt meist einfach durch Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit den entsprechenden Elementhalogeniden X_mEL_n [6], wobei die Ausbildung der 3 Co—Co-Bindungen unter Abspaltung von CO als die treibende Kraft für die Clusterbildung anzusehen ist. Weder für $\text{E} = \text{C}, \text{Si}$ noch Ge gelang es, die offenen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{Co}]_3\text{EL}$ zu isolieren, da die Co—Co-Bindungsbildung unter den Versuchsbedingungen spontan abläuft.

Das Anion $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ ist durch reduktiven Abbau von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ in 80% Ausbeute erhältlich [7]. Seine Umsetzung mit Cl_3EL ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}; \text{L} = \text{organ. Rest}$) führt in mässigen Ausbeuten zu den gewünschten Iridiumclustern:



(I—IV)

I: $\text{E} = \text{C}; \text{L} = \text{CH}_3$; Ausbeute 15%.

II: $\text{E} = \text{C}; \text{L} = \text{C}_6\text{H}_5$; Ausbeute 18%.

III: $\text{E} = \text{Si}, \text{L} = \text{CH}_3$; Ausbeute 6%.

IV: $\text{E} = \text{Ge}; \text{L} = \text{CH}_3$; Ausbeute 13%.)

Dazu rührt man $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ in einer CO-Atmosphäre in THF mit Natriumamalgam bis zur möglichst vollständigen Entfärbung der Lösung. Diese enthält nach Literaturangaben [7] maximal 80% des eingesetzten Iridiums als $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$. Die Erfahrung zeigte uns jedoch, dass diese Ausbeuten nicht immer reproduzierbar sind, erkenntlich an der unvollständigen Entfärbung der Lösungen. Die Annahme einer ca. 70 proz. Ausbeute hat sich praktisch gut bewährt. Das übrige Iridium ist in Form höherer Iridiumcluster ungelöst und kann abgetrennt werden. Versetzt man die farblosen bis leicht hellbraun gefärbten $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ -Lösungen mit den Elementhalogeniden Cl_3EL , so tritt bei $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ sofort bzw. bei $\text{E} = \text{C}$ im Verlaufe von 4—6 Tagen Umsetzung unter Dunkelfärbung zu den Komplexen I—IV ein. Diese können in Form dunkelbrauner Festprodukte isoliert werden. In polaren Lösungsmitteln wie THF, Ether oder Aceton lösen sie sich mässig gut mit brauner Farbe. Versuche, Kristalle zur Durchführung von Röntgenstrukturanalysen zu gewinnen, scheiterten bislang trotz vielfältigster Bemühungen. Stets wurden nur mikrokristalline Produkte erhalten, welche an Luft kurze Zeit stabil sind. Bei Lufteinwirkung in Lösung bilden sich schwerlösliche Produkte. Definierte Schmelz- bzw. Zersetzungsprodukte

* Über Versuche zur Darstellung von zinn- und bleihaltigen Iridium-Clustern berichten wir demnächst an anderer Stelle.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -BANDEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{CCH}_3$ (I), $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{CC}_6\text{H}_5$ (II), $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{SiCH}_3$ (III) UND $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{GeCH}_3$ (IV) SOWIE VERGLEICHSWEISE VON $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ UND $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCH}_3$ (cm^{-1})

| Verbindung | $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) |
|---|--|
| I | 2118, 2080 m, 2065 sst, 2025 m ^{a,b} |
| II | 2075, 2055 m, 2035 sst, 2021 m ^c |
| III | 2120, 2080 st, 2060 sst, 2025 m ^b |
| IV | 2085, 2072 sst, 2065 st, 2022 m ^d |
| $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ [8] | 2104 m, 2052 sst, 2038 st, 2018 m ^c |
| $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCH}_3$ [4] | 2108 m, 2055 sst, 2045 st, 2018 m ^c |

^a m, mittel; st, stark; sst, sehr stark. ^b In Nujol. ^c In THF. ^d In Ether. ^e In Hexan.

können nicht erkannt werden, vielmehr tritt beim Erhitzen langsame Zersetzung ein.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

Die spektroskopischen Untersuchungsmöglichkeiten der Verbindungen I–IV beschränkten sich zwangsläufig auf die IR-Spektroskopie. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden lassen einen Vergleich mit denen der entsprechenden Cobaltcluster zu.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen all 4 Iridiumcluster im $\nu(\text{CO})$ -Bereich praktisch dasselbe Bandenmuster. Dieses stimmt mit dem aller Methyl-

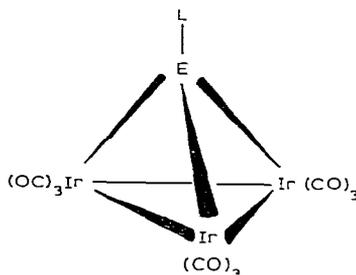
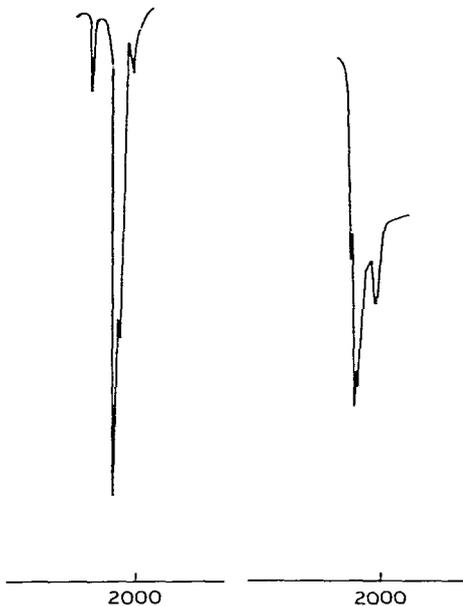


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCH}_3$ (a) (Hexan) und $(\text{CO})_9\text{IrGeCH}_3$ (Ether).

Fig. 2. Strukturvorschlag für die Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Ir}_3\text{EL}$ (E = C, Si, Ge; L = CH_3 , C_6H_5).

idyncluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CL}$ überein, von denen zwei zum Vergleich in der Tabelle mit aufgeführt sind. In Fig. 1 ist der $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCH}_3$ (a) und von IV (b) abgebildet. Man sieht, dass sich die Banden in Aussehen und Intensität bis auf die Lage weitgehend gleichen und somit auf dieselbe Symmetrie der Verbindungen schliessen lassen. Da die Strukturen der hier erwähnten sowie die vieler anderer Methylidyncluster gesichert sind, erscheint der in Fig. 2 gemachte Strukturvorschlag für die Verbindungen I–IV aus Analogiegründen gerechtfertigt.

Versuche

Sämtliche Versuche wurden in absolutierten Lösungsmitteln und unter Stickstoff ausgeführt. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, CH_3CCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, CH_3SiCl_3 und CH_3GeCl_3 wurden käuflich erworben. $\text{NaIr}(\text{CO})_4$ wurde nach Literaturvorschrift aus $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ und Na-Amalgam in THF dargestellt [7]. Die IR-Spektren wurden an den Gitterspektrometern PE 597 und 283 B aufgenommen. Analysen fertigte das Analytische Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen sowie die Firma A. Bernhardt, Elbach.

Darstellung von Methyl-methylidyn-triiridium-nonacarbonyl(3 Ir–Ir) (I)

Zu 150 ml einer THF-Lösung von 400 mg (1.2 mmol) $\text{NaIr}(\text{CO})_4$ (wie in den folgenden Versuchen aus 500 mg $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (0.45 mmol) unter der Annahme, dass etwa 70% in $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ überführt werden) wird 1 ml CH_3CCl_3 (Überschuss) gegeben und bei Raumtemperatur 6 Tage gerührt. Man frittet ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den öligen Rückstand mehrmals mit geringen Mengen Benzol und Petrolether. Erneutes Lösen in THF und Ausfällen mit Petrolether liefert 51 mg (15%) I in Form eines dunkelbraunschwarzen Festproduktes. (Gef.: C, 15.26; H, 0.47; Ir, 66.5. $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{Ir}_3\text{O}_9$, ber.: C, 15.43; H, 0.35; Ir, 67.39%).

Darstellung von Phenyl-methylidyn-triiridium-nonacarbonyl(3 Ir–Ir) (II)

400 mg $\text{NaIr}(\text{CO})_4$ (1.2 mmol) in 150 ml THF werden mit 78 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ (0.4 mmol) in 20 ml THF versetzt und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wird abgefrittet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Den dunklen Rückstand wäscht man mit Petrolether, um ihn anschliessend in abs. Aceton zu lösen. Nach erneutem Abfrittet wird das Aceton weitgehend abgezogen und die konzentrierte Lösung mit Petrolether versetzt. Man erhält 66 mg dunkelbraunschwarzes II (18%). (Gef.: C, 18.79; H, 0.70; Ir, 62.3. $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Ir}_3\text{O}_9$, ber.: C, 19.62; H, 0.54; Ir, 62.23%).

Darstellung von Methyl-silylidyn-triiridium-nonacarbonyl(3 Ir–Ir) (III)

Zu einer gerührten Lösung von 400 mg $\text{NaIr}(\text{CO})_4$ (1.2 mmol) in 150 ml THF werden 60 mg (0.4 mmol) CH_3SiCl_3 in 10 ml THF langsam zugetropft. Es tritt rasch Dunkelfärbung unter Gasentwicklung ein. Man lässt noch eine halbe Stunde rühren und zieht anschliessend das THF im Vakuum ab, nimmt den Rückstand erneut in THF auf und frittet von Ungelöstem ab. Das dunkelbraune Filtrat wird erneut vom Lösungsmittel befreit, der feste Rückstand mehrmals mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 20 mg (6%).

(Gef.: C, 13.60; H, 0.2; Ir, 66.4; Si, 3.01. $C_{10}H_3Ir_3O_9Si$ ber.: C, 13.77; H, 0.34; Ir, 66.15; Si, 3.21%).

Darstellung von Methyl-germylidyn-triiridium-nonacarbonyl(3 Ir—Ir) (IV)

400 mg $NaIr(CO)_4$ (1.2 mmol) in 150 ml THF werden tropfenweise mit 79.0 mg CH_3GeCl_3 (0.4 mmol) in 10 ml THF versetzt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch tief dunkelbraun. Nach einer halben Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Von Unge löstem wird abgefrittet und das dunkelbraune Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Den pulvrigen Rückstand wäscht man mehrmals mit Petrolether und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 66 mg (18%). (Gef.: C, 13.10; H, 0.3; Ge, 8.14; Ir, 62.6. $C_{10}H_3GeIr_3O_9$ ber.: C, 13.10; H, 0.33; Ge, 7.92; Ir, 62.93%).

Dank

Beim Fonds der Chemischen Industrie bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung. Herr B. Fricke half bei der Durchführung der Experimente, wofür wir ihm ebenfalls herzlich danken.

Literatur

- 1 D. Seyferth, *Advan. Organometal. Chem.*, **14** (1976) 98.
- 2 G. Schmid, V. Bätzel und G. Etzrodt, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) 345.
- 3 G. Schmid und G. Etzrodt, *J. Organometal. Chem.*, **137** (1977) 367.
- 4 G. Etzrodt und G. Schmid, *J. Organometal. Chem.*, **169** (1979) 259.
- 5 R. Boese und G. Schmid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 349.
- 6 G. Schmid, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 417.
- 7 M. Angoletta, L. Malatesta und G. Caglio, *J. Organometal. Chem.*, **94** (1974) 99.
- 8 G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, Intern. Sympos. *Advan. Chem. Metal—Carbon, Metal—Hydrogen, Metal—Olefin Complexes*, 1969, S. 56.
- 9 R. Boese und G. Schmid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 349.