

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XVII *. ORGANOIRIDIUM(I)-VERBINDUNGEN Ir(R)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (R = ALKYL, ARYL)

E. ARPAC und L. DAHLENBURG **

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Januar 1983)

Summary

Square-planar iridium alkyls and aryls of type Ir(R)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] with R = CH₂CMe₃ (II), CH₂SiMe₃ (III), 2-MeC₆H₄ (IV), 4-MeC₆H₄ (V) and 2,4,6-Me₃C₆H₂ (VI) have been obtained from IrCl[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (I) and organolithium reagents. The ³¹P NMR shifts δ(PPh₂) and δ(PPh) of II–VI compare well with those of the chloro complex I indicating that influences of the anionic organo and halo ligands do not markedly contribute to ³¹P shielding in this class of compounds. The *ortho*-tolyl derivative IV has been studied by X-ray analysis. Crystals are triclinic (*P* $\bar{1}$) with *a* 1204.2(9), *b* 1574.9(7), *c* 2079.8(16) pm, α 85.61(5), β 87.79(6), γ 70.44(5)°, and *Z* = 4. The structure has been refined to *R* 0.070 (*R*_w 0.092) for 7138 unique data with |*F*₀| > 3σ(*F*₀). Metal-phosphorus distances of the crystallographically independent molecules range from 226.8(4) to 228.4(4) pm for Ir–PPh₂ and are 225.7(4) and 225.8(4) pm for Ir–PPh. Ir–C bond lengths are 205.3(16) and 212.1(13) pm.

Zusammenfassung

Aus IrCl[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (I) und Organolithiumreagenzien wurden quadratisch-planare Iridiumalkyle und -aryle des Typs Ir(R)[PhP(CH₂CH₂CH₂-PPh₂)₂] mit R = CH₂CMe₃ (II), CH₂SiMe₃ (III), 2-MeC₆H₄ (IV), 4-MeC₆H₄ (V) und 2,4,6-Me₃C₆H₂ (VI) erhalten. Die ³¹P-NMR-Verschiebungen δ(PPh₂) und δ(PPh) von II–VI sind denen des Chlorokomplexes I sehr ähnlich. Einflüsse der anionischen Organo- und Halogenoliganden scheinen in dieser Verbindungsklasse daher keinen merklichen Beitrag zur ³¹P-Abschirmung zu leisten. Das *ortho*-Tolyl-Derivat IV wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Der Komplex kristallisiert

* XVI. Mitteilung; Ref. 1. Zugleich Teil V der Reihe "Oligophosphin-Liganden" (IV Mitteilung Ref. 6.).

** Korrespondenzautor.

TABELLE 1

³¹P- UND ¹H-NMR-DATEN DER IRIDIUMKOMPLEXE Ir(R)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂]

Verbindung R =		³¹ P-NMR ^a			¹ H-NMR ^b	
		δ(PPh ₂)	δ(PPh)	² J(PP) (Hz)	δ(ArCH ₃)	δ[E(CH ₃) ₃]
Cl	(I)	2.7	-19.9	32.8		
CH ₂ CMe ₃	(II)	6.7	-22.5	29.7		0.89
CH ₂ SiMe ₃	(III)	7.2	-23.7	31.6		-0.14
2-MeC ₆ H ₄	(IV)	0.2	-20.6	30.5	1.89	
4-MeC ₆ H ₄	(V)	4.8	-20.7	29.5	2.15	
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	(VI)	1.2	-22.2	31.0	2.54	
					2.44	
					2.14	

^a δ in ppm; 36.44 MHz, I in THF; II–VI in Toluol. ^b 90 MHz, C₆D₆-Lösungen.

8.0 bei höherem Feld beobachtet als das Phenylphosphino-Signal (δ 15.8) [8].

Während sich also in den Derivaten des 4*d*-Metalls Rhodium die Natur des *trans*-Liganden stark auf die Lage der Phenylphosphino-Resonanz auswirkt, scheinen die PhP-Verschiebungen in den *bdpp*-Komplexen der beiden 5*d*-Metalle Iridium und Platin von *trans*-Ligand-Effekten weitgehend unbeeinflusst zu bleiben. Die in den Ir^I- und Pt^{II}-Verbindungen relativ zu δ(PPh₂) stets zu beobachtende Hochfeldverschiebung der Phenylphosphino-Signale deuten wir durch die abschirmenden Beiträge der Sechsring-Chelate [9], die am Brückenphosphor naturgemäss stärker wirksam werden als an den endständigen P-Atomen.

Ähnlich wie in den *bdpp*-Derivaten erfahren auch in anderen Phosphinkomplexen von Metallen der zweiten Übergangsperiode die Phosphorkerne dann eine deutliche Entschirmung, wenn sie einem schwachen *trans*-Einfluss-Liganden wie z.B. Chlorid gegenüberstehen, und eine kräftige Abschirmung, wenn sie sich einem starken *trans*-Einfluss-Liganden, z.B. Alkyl oder PR₃, gegenübersehen [10–13]. Im 5*d*-Block sind diese *trans*-Ligand-Beiträge zur ³¹P-Verschiebung nivelliert [10–13], was dazu führt, dass beim Übergang von einem 4*d*- zu einem isostrukturellen 5*d*-Metall-Phosphinkomplex immer dasjenige Phosphoratom die relativ stärkste Hochfeldverschiebung δ(P_{5*d*}) – δ(P_{4*d*}) zeigt, welches entweder - wie im Apex einer tetragonalen Pyramide [14] - überhaupt keinem oder aber - wie z.B. in planaren Chlorokomplexen [5] - nur einem sehr schwachen *trans*-Einfluss-Liganden gegenübersteht.

Molekülstruktur von Ir(2-MeC₆H₄)(*bdpp*)

Für Iridium(I)-Komplexe des allgemeinen Typs Ir(X)P₃ existieren bislang keine Strukturdaten. Wir haben daher das *ortho*-Tolyl-Derivat IV, das wir aus Toluol bei -30°C in brauchbaren Einkristallen erhielten, mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Der Gang und die wesentlichen Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2–5 zusammengefasst. Ergänzendes Material (F₀/F_c-Listen, Zusammenstellungen der Temperaturfaktoren und Tabellen der berechneten H-Atomkoordinaten) können beim Korrespondenzautor angefordert werden.

TABELLE 3
 LAGEPARAMETER VON IV (MOLEKÜL 1)

Atom	x/a	y/b	z/c
Ir(1)	0.7742(1)	0.2181(1)	0.5103(1)
P(11)	0.7183(3)	0.1960(3)	0.6147(2)
P(12)	0.9543(3)	0.2087(3)	0.5437(2)
P(13)	0.8154(3)	0.2449(2)	0.4049(2)
C(11)	0.6136(13)	0.2195(9)	0.4796(7)
C(12)	0.5172(14)	0.3027(13)	0.4685(8)
C(13)	0.4041(17)	0.3001(23)	0.4513(10)
C(14)	0.3849(22)	0.2204(22)	0.4465(11)
C(15)	0.4772(24)	0.1411(20)	0.4540(10)
C(16)	0.5891(14)	0.1364(12)	0.4710(7)
C(17)	0.6826(20)	0.0481(13)	0.4815(9)
C(18)	0.8306(14)	0.1117(12)	0.6661(8)
C(19)	0.9452(15)	0.1310(15)	0.6692(8)
C(110)	1.0177(14)	0.1190(12)	0.6072(9)
C(111)	1.0771(13)	0.1787(14)	0.4845(8)
C(112)	1.0531(14)	0.2312(13)	0.4199(9)
C(113)	0.9665(13)	0.2035(11)	0.3786(7)
C(114)	0.6726(14)	0.2967(8)	0.6606(6)
C(115)	0.6482(14)	0.2953(8)	0.7267(6)
C(116)	0.6174(14)	0.3750(8)	0.7585(6)
C(117)	0.6111(14)	0.4561(8)	0.7241(6)
C(118)	0.6355(14)	0.4575(8)	0.6580(6)
C(119)	0.6663(14)	0.3778(8)	0.6263(4)
C(120)	0.5912(8)	0.1565(6)	0.6305(5)
C(121)	0.4808(8)	0.2175(6)	0.6134(5)
C(122)	0.3819(8)	0.1900(6)	0.6180(5)
C(123)	0.3934(8)	0.1015(6)	0.6396(5)
C(124)	0.5038(8)	0.0404(6)	0.6567(5)
C(125)	0.6027(8)	0.0679(6)	0.6521(5)
C(126)	0.9781(11)	0.3074(7)	0.5756(6)
C(127)	1.0539(11)	0.3014(7)	0.6261(6)
C(128)	1.0691(11)	0.3794(7)	0.6460(6)
C(129)	1.0083(11)	0.4633(7)	0.6155(6)
C(130)	0.9325(11)	0.4693(7)	0.5650(6)
C(131)	0.9174(11)	0.3914(7)	0.5451(6)
C(132)	0.7469(8)	0.1983(5)	0.3462(5)
C(133)	0.6431(8)	0.2520(5)	0.3159(5)
C(134)	0.5914(8)	0.2157(5)	0.2711(5)
C(135)	0.6435(8)	0.1257(5)	0.2566(5)
C(136)	0.7473(8)	0.0721(5)	0.2870(5)
C(137)	0.7990(8)	0.1084(5)	0.3318(5)
C(138)	0.7701(10)	0.3654(6)	0.3772(4)
C(139)	0.7042(10)	0.4287(6)	0.4194(4)
C(140)	0.6637(10)	0.5203(6)	0.3993(4)
C(141)	0.6890(10)	0.5486(6)	0.3369(4)
C(142)	0.7548(10)	0.4853(6)	0.2946(4)
C(143)	0.7954(10)	0.3937(6)	0.3148(4)

TABELLE 4
 LAGEPARAMETER VON IV (MOLEKÜL 2)

Atom	x/a	y/b	z/c
Ir(2)	0.1324(1)	0.2058(1)	0.0413(1)
P(21)	-0.0493(3)	0.1972(2)	0.0677(2)
P(22)	0.2021(3)	0.1517(2)	0.1408(2)
P(23)	0.3108(3)	0.2140(2)	0.0091(2)
C(21)	0.0722(13)	0.2657(12)	-0.0514(6)
C(22)	0.0502(14)	0.3642(11)	-0.0625(8)
C(23)	0.0116(17)	0.4102(13)	-0.1202(10)
C(24)	-0.0004(19)	0.3628(17)	-0.1696(9)
C(25)	0.0255(18)	0.2725(16)	-0.1640(10)
C(26)	0.0609(13)	0.2267(10)	-0.1041(7)
C(27)	0.0864(19)	0.1275(13)	-0.0996(9)
C(28)	-0.0542(13)	0.1104(10)	0.1301(7)
C(29)	0.0038(14)	0.1149(12)	0.1936(7)
C(210)	0.1386(13)	0.0788(10)	0.1903(7)
C(211)	0.3565(14)	0.0769(10)	0.1471(7)
C(212)	0.4479(13)	0.1116(9)	0.1149(7)
C(213)	0.4414(13)	0.1186(9)	0.0405(7)
C(214)	-0.1547(8)	0.3004(6)	0.0992(5)
C(215)	-0.2442(8)	0.2994(6)	0.1435(5)
C(216)	-0.3250(8)	0.3804(6)	0.1624(5)
C(217)	-0.3162(8)	0.4626(6)	0.1369(5)
C(218)	-0.2266(8)	0.4636(6)	0.0926(5)
C(219)	-0.1459(8)	0.3825(6)	0.0738(5)
C(220)	-0.1422(9)	0.1780(6)	0.0052(5)
C(221)	-0.1989(9)	0.2489(6)	-0.0392(5)
C(222)	-0.2693(9)	0.2357(6)	-0.0865(5)
C(223)	-0.2828(9)	0.1516(6)	-0.0896(5)
C(224)	-0.2261(9)	0.0806(6)	-0.0452(5)
C(225)	-0.1557(9)	0.0938(6)	0.0022(5)
C(226)	0.1958(8)	0.2378(6)	0.1976(5)
C(227)	0.2817(8)	0.2261(6)	0.2438(5)
C(228)	0.2704(8)	0.2935(6)	0.2858(5)
C(229)	0.1733(8)	0.3728(6)	0.2816(5)
C(230)	0.0875(8)	0.3845(6)	0.2354(5)
C(231)	0.0987(8)	0.3171(6)	0.1934(5)
C(232)	0.3465(10)	0.2106(5)	-0.0773(5)
C(233)	0.3486(10)	0.2883(5)	-0.1136(5)
C(234)	0.3752(10)	0.2849(5)	-0.1794(5)
C(235)	0.3997(10)	0.2039(5)	-0.2089(5)
C(236)	0.3976(10)	0.1262(5)	-0.1726(5)
C(237)	0.3710(10)	0.1296(5)	-0.1068(5)
C(238)	0.3462(7)	0.3115(7)	0.0327(5)
C(239)	0.2609(7)	0.3779(7)	0.0653(5)
C(240)	0.2865(7)	0.4519(7)	0.0851(5)
C(241)	0.3975(7)	0.4595(7)	0.0722(5)
C(242)	0.4828(7)	0.3930(7)	0.0396(5)
C(243)	0.4572(7)	0.3191(7)	0.0198(5)

pm, zeigen untereinander nur geringfügige Abweichungen, die sich eben oberhalb der Signifikanzgrenze bewegen. Gegenüber dem Mittelwert von $d(\text{Ir}-\text{PPh}_2)$, 227.5 pm, sind die *trans* zu Ir-C befindlichen Bindungen Ir(1)-P(12), 225.7(4) pm, und

TABELLE 5

ZENTRALMETALL-LIGAND-BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND INTERLIGAND-BINDUNGSWINKEL (°) VON IV

Bindung	Länge	Atome	Winkel
Ir(1)-P(11)	228.4(4)	P(11)-Ir(1)-P(12)	90.0(2)
Ir(1)-P(12)	225.7(4)	P(11)-Ir(1)-P(13)	175.8(1)
Ir(1)-P(13)	226.8(4)	P(12)-Ir(1)-P(13)	93.9(2)
Ir(1)-C(11)	205.3(16)	P(11)-Ir(1)-C(11)	90.0(4)
		P(12)-Ir(1)-C(11)	177.0(4)
		P(13)-Ir(1)-C(11)	86.2(4)
Ir(2)-P(21)	228.1(4)	P(21)-Ir(2)-P(22)	92.4(1)
Ir(2)-P(22)	225.8(4)	P(21)-Ir(2)-P(23)	176.8(1)
Ir(2)-P(23)	226.9(4)	P(22)-Ir(2)-P(23)	90.6(1)
Ir(2)-C(21)	212.1(13)	P(21)-Ir(2)-C(21)	90.7(5)
		P(22)-Ir(2)-C(21)	175.2(6)
		P(23)-Ir(2)-C(21)	86.5(5)

Ir(2)-P(22), 225.8(4) pm, verkürzt. In Hinblick auf den bindungsdehnenden Einfluss, den C-Donatoren auf *trans*-ständige Metall-Ligand-Bindungen allgemein nehmen, ist dies ein etwas überraschendes Ergebnis, zumal der *trans*-Einfluss von Arylgruppen auf M-P in den von uns bislang untersuchten Iridium- und Rhodiumkomplexen dem Einfluss, mit welchem P-Donatoren auf *trans*-M-P wirken, zumindest vergleichbar war [6,15]. Als mögliche Ursache für die Stauchung der Ir-PPh-Bindungen sehen wir Spannungen in den sechsgliedrigen Chelatringen an, die durch das grosse Zentralatom ins Spiel gebracht werden, durch ein Heranrücken des mittleren P-Atoms an das Komplexzentrum aber teilweise wieder kompensierbar sind.

Für den recht grossen Unterschied der Ir-C-Bindungslängen, 205.3(16) gegenüber 212.1(13) pm, dürften räumliche Kontakte zwischen dem jeweiligen Tollyliganden und den Ph₂P-Phenylresten verantwortlich zeichnen: während z.B. der Kontaktabstand C(11)···C(132), 313 pm, im Molekül 1 bereits bei einer 205 pm langen Ir-Tolyl-Bindung realisiert ist, wird im unabhängigen Molekül 2 eine mit 316 pm vergleichbare Entfernung zwischen den Kohlenstoffen C(21) und C(232) offenbar erst durch kräftige Dehnung des Metall-Tolyl-Abstandes auf 212 pm erreicht. Derartige bindungsaufweitende sterische Effekte wurden auch schon an einigen Rhodiumkomplexen des bdpp-Liganden beobachtet [6,16].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WH 90 (TMS bzw. H₃PO₄ als externe Standards). Strukturanalyse: Syntex P2₁ (Bestimmung der Gitterkonstanten) und Hilger & Watts Y 290 (Sammlung der Reflexintensitäten). Rechenprogramme: SHELX [17] und SCHAKAL [18].

Standardsynthese der Alkyl- und Arylderivate Ir(R)(bdpp) mit R = CH₂CMe₃ (II), CH₂SiMe₃ (III), 2-MeC₆H₄ (IV), 4-MeC₆H₄ (V) und 2,4,6-Me₃C₆H₂ (VI)

395 mg (0.5 mmol) IrCl(bdpp) [5] wurden in 150 ml Ether suspendiert und mit 0.75–1.0 mmol des jeweiligen Organolithiumreagenzes LiR bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 2 h Rühren hatte sich die Hauptmenge der Chloroverbindung unter Bildung orangeroter Lösungen umgesetzt, die filtriert und unter Vakuum auf 5–10 ml eingengt wurden. Zur Abscheidung der Komplexe II–VI aus den Reaktionsmischungen liess man diese zunächst einige Stunden bei 0°C und dann über Nacht bei –30°C stehen. Die dabei erhaltenen orangen Niederschläge wurden nach Dekantieren des Lösungsmittels durch Rekristallisation aus Ether oder Toluol von mitgefallenem Lithiumchlorid gereinigt. Ausbeuten und Analysen: II, 0.21–0.24 g (51–58%). Gef.: C, 58.64; H, 5.79. C₄₁H₄₈IrP₃ (826.0) ber.: C, 59.62; H, 5.86%. III, 0.20–0.25 g (48–59%). Gef.: C, 56.72; H, 5.73. C₄₀H₄₈IrP₃Si (842.0) ber.: C, 57.06; H, 5.75%. IV, 0.12–0.15 g (28–35%). Gef.: C, 61.08; H, 5.28. C₄₃H₄₄IrP₃ (846.0) ber.: C, 61.05; H, 5.24%. V, 0.11 g (26%). Gef.: C, 61.04; H, 5.24. C₄₃H₄₄IrP₃ (846.0) ber.: C, 61.05; H, 5.24%. VI, 0.24–0.32 g (55–73%). Gef.: C, 61.31; H, 5.60. C₄₅H₄₈IrP₃ (874.0) ber.: C, 61.84; H, 5.54%.

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert und von der Firma Degussa mit einer grosszügigen Sachspende unterstützt.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 347.
- 2 Th.E. Nappier Jr., D.W. Meek, R.M. Kirchner und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4194.
- 3 E. Arpac und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 146.
- 4 R. Uriarte, T.J. Mazanec, K.D. Tau und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 79.
- 5 E. Arpac und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 672.
- 6 E. Arpac und L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 27.
- 7 K.D. Tau und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3574.
- 8 R. Mason und D.W. Meek, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 195; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 183.
- 9 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 10 S.O. Grim, R.L. Keiter und W. McFarlane, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1133.
- 11 S.O. Grim und R.L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 56.
- 12 C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner und J.P. Jesson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2762.
- 13 B.R. Steele und A. Pidcock, unveröffentlicht; zitiert in M.A. Cairns, K.R. Dixon und J.J. McFarland, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1159.
- 14 P.R. Hoffman und K.G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4221.
- 15 L. Dahlenburg, K. von Deuten und J. Kopf, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 113.
- 16 G.G. Christoph, P. Blum, W.C. Liu, A. Elia und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 894.
- 17 G. Sheldrick, *SHELX 76-Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- 18 E. Keller, *SCHAKAL-Ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Universität Freiburg, Deutschland, 1981.