

**Crystal Structure and Synthesis of Cis - Bis -  
{(Endo - 3 - diphenylphosphino - (1R) (+) Camphor)}  
Dichloro Iridium(I)**

**Habibi, M. H. and Alavi, M.**

*Chemistry Department, University of Esfahan, Iran*

**Key Words:** *Crystal Structure, Synthesis of Iridium Complexes*

**Abstract:** In this research endo-3-diphenylphosphino -(1R)- (+) camphor as a ligand was synthesised. 1.3 mmol of  $\text{IrCl}_2(\text{NCPH})_2$  was added to the solution of 2.7 mmol ligand in 15 ml dichloromethane, and after one hour it was evaporated at reduced pressure. By addition of methanol microcrystals of yellow complex of Iridium(I) with 78% yield was obtained. Crystal structure of the above complex are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$  with  $a = 380.3(2)$ ,  $b = 1785.1(3)$ ,  $c = 19.228(4)\text{\AA}$  and  $z = 4$ ,  $R = 0.0453$  for 4438 observed reflections. The structure shows that  $\text{PPh}_2$  groups are endo and phosphines in cis position.

پژوهشی

ساختار بلور و سنتز کمپلکس سیس-بیس {اندو-۳-دی فنل فسفینو-(IR)-(+)-کامفور} دی کلرو ایریدیم (I)

محمد حسین حبیبی، مهدی علوی  
گروه شیمی دانشگاه اصفهان

چکیده: در این کار پژوهشی نخست لیگاند اندو-۳-دی فنل فسفینو-(IR)-(+)-کامفور **1a** سنتز گردید. سپس با افزودن  $1/3$  میلی مول  $[\text{IrCl}_2(\text{NCPH})_2]$  به محلول حاوی  $2/7$  میلی مول اندو-فسفین **1a** در  $15$  میلی لیتر دی کلرومتان به آن، محلول پس از یک ساعت در فشار کم تبخیر شد. پس از افزودن متانل ریزکریستال‌های زرد رنگ کمپلکس سیس-بیس {اندو-۳-دی فنیل فسفینو-(IR)-(+)-کامفور} دی کلرو ایریدیم (**1b**) با بازده  $78\%$  به دست آمد. ساختار بلوری کمپلکس **1b** راستگوشه، گروه فضائی  $P2_12_12_1$  که در آن  $a = 380/3(2)$ ،  $b = 1785/1(3)$ ،  $c = 19/228(4)A$  و  $R = 0/0425$  و  $R = 0/0453$  برای  $4438$  بازتاب اندازه‌گیری شده تعیین گردید. در ساختار کمپلکس فوق گروه‌های  $\text{PPh}_2$  اندو (endo) و فسفین‌ها سیس (cis) تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: ساختار بلور، سنتز کمپلکس ایریدیم

مقدمه

ترکیب (IR)-(+)-کامفور (بوران ۲-اون) دی متیل هیدرازون با بوتیل لیتیم و متعاقباً واکنش با  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  و در مجاورت هیدرازون، مشتقات ۳-exo-دی متیل فسفینو (**1a**) را با آرایش Z ایجاد می‌کند [۸-۱]. مشتقات گروه ۶ فلزات واسطه کربونیل که در آن گروه  $\text{PPh}_2$  به صورت exo باقی می‌ماند اما گروه  $\text{C}=\text{NNMe}_2$  می‌تواند آرایش Z (حلقه کیلیت ۶ تایی) یا آرایش E (حلقه کیلیت ۵ تایی) داشته باشد. کمپلکسهای



تتراکربنیل مولیبدن exo-۳- دی فنیل فسفینو-(IR)- کامفور دی متیل هیدرازون  $[Mo(CO)_2(PPh_2C_{10}H_{15}NNMe_2)]$  در یک واکنش ردوکس با هیدروژن کلرید، کمپلکس مولیبدن (II) ایمین شرکت می نماید [۱۷-۲]. در این کار پژوهشی، شیمی کمپلکس ایریدیم با exo-Z فسفین (۱a) و endo-Z فسفین (۱b) مورد بررسی قرار گرفت. برای سادگی، واکنشهای مختلف و داده‌های میکروآنالیتیک ترکیبات جدید در جدول ۱ و جدول ۲ خلاصه شده است.

ساختار بلور با استفاده از روش اتم سنگین استاندارد (اتم Ir) با برنامه کامپیوتری SHELX تعیین [۱۸] و معلوم شد که گروه‌های فنیل به عنوان گروه سخت و با تقارن ششگوشی (C-C ۱۳۹/۵ pm) است.

داده‌ها بلور کمپلکس  $C_{22}H_{31}N_2PIr \cdot 2CH_2Cl_2$ ، را راستگوش نشان می دهد و در گروه فضائی  $P2_12_12_1$ ،  $a = 1165/1$  (۲)،  $b = 1272/5$  (۲)،  $c = 2106/1$  (۵) pm،  $V = 3/1223$  (۱۰) nm<sup>۳</sup>،  $Z=4$ ،  $D_c = 1/54$  Mg m<sup>-۳</sup>،  $F(000)=1472$ ،  $\mu = 10/77$  cm<sup>-۱</sup> قرار می گیرد.

### آزمایشهای انجام شده

#### ۱- تهیه کمپلکس $[IrCl_2(PPh_2C_{10}H_{15}N NMe_2)]$ (۲a).

محلولی از exo- فسفین ۱a (۲/۶ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر دی کلرومتان رابه یک محلول حاوی ۲/۶ میلی مول  $[IrCl_2(NCPh)_2]$  در ۲۵ میلی لیتر دی کلرومتان اضافه کردیم. افزودن ۲۵ میلی لیتر اتانل به محلول زرد رنگ، محلول ۲a رابه صورت بلورهای زرد رنگ درآورد که بازده آن حدود ۹۰٪ بود.

#### ۲- تهیه کمپلکس $[IrBr_2(PPh_2C_{10}H_{15}N NMe_2)]$ (۲b).

یک محلول از کمپلکس دی کلرو (۲a) (میزان ۰/۲۷ میلی مول) با مقادیر اضافی لیتیم برومید (۲/۷ میلی مول) در ۱۲ میلی لیتر استون به مدت ۱۴ ساعت نگهداری شد. پس از تبخیر آن تا حد خشک شدن، محلول با استفاده از حلال دی کلرومتان استخراج گردید. سپس با استفاده از حلال دی کلرومتان-استون محلول به صورت بلورهای زرد ۲b درآمد.

#### ۳- تحلیل کمپلکس با استفاده از پراش پرتو X- تک بلور.

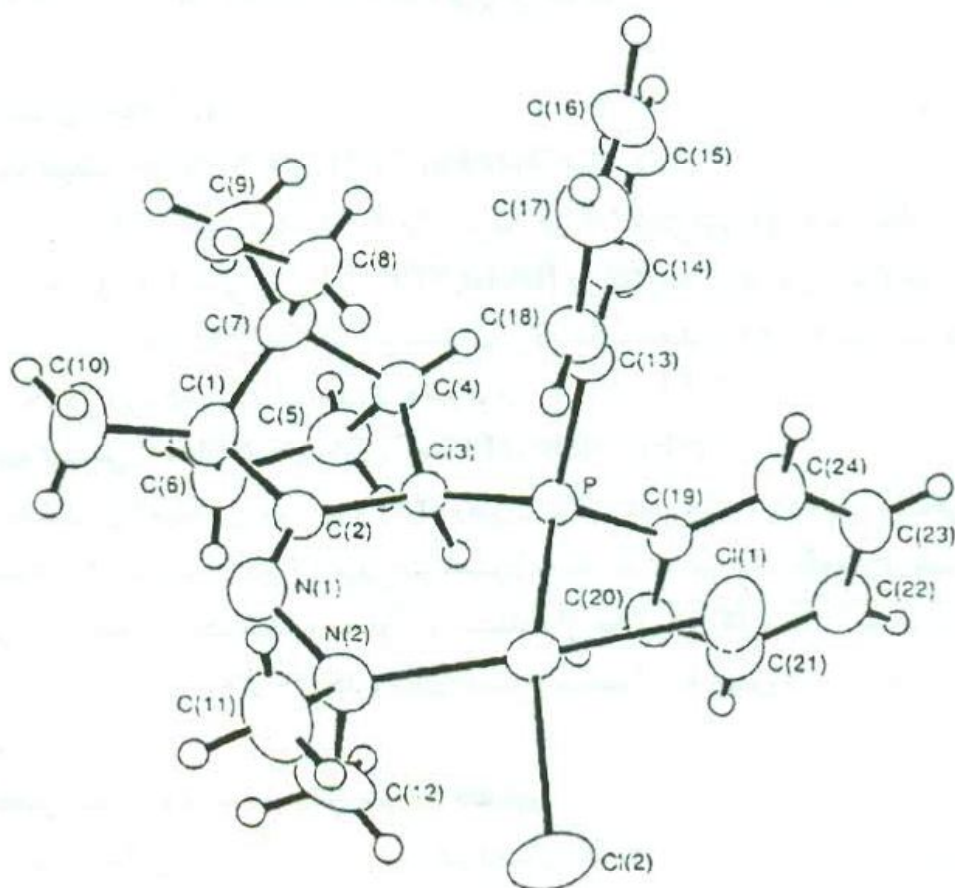
همه اندازه گیریهای بلورشناسی در دمای ۲۹۰K و با استفاده از پراش سنج Nicolet-P3/F و باتکفام سازگرافیتی Mo-Ka-X و با طول موج  $\lambda = 71/069 \mu m$  انجام شدند.

## بحث و برداشت

واکنش Z-exo فسفین ۱a با  $[\text{IrCl}_2(\text{NCPH})_2]$  موجب کمپلکس  $[\text{IrCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NNMe}_2)]$  (۲a) با بازده خوب شد. کمپلکس با استفاده از  $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$  (جدول ۱)، داده‌های IR، نوار جذبی  $1670\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) و  $^{\nu}$  و ۲ نوار جذبی IR در  $320$  و  $275\text{cm}^{-1}$  (جدول ۱) به  $\nu$  ( $\text{Ir}-\text{Cl}$ ) تعلق دارد.

ساختار بلور کمپلکس  $[\text{IrCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NNMe}_2)]$  ۲a

ساختار بلور این کمپلکس در شکل ۱ و طول پیوند و زوایای پیوندی در جدول ۳ و مختصات اتم‌ها در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. ساختار نشان می‌دهد که گروه‌های  $\text{PPh}_2$  در موقعیت exo و ایریدیم به نیتروژن‌های  $\text{NMe}_2$  هم‌آرئیده شده‌اند. آرایش حول پیوند  $\text{C}=\text{N}$  به صورت Z تعیین شد. آرایش هندسی در اطراف Ir نهایتاً به صورت مربع به دست آمد.



شکل ۱. ساختار بلور کمپلکس  $[\text{IrCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NNMe}_2)]$



جدول ۱ - داده‌های IR و  $^1\text{H}$  -  $^31\text{P}$  NMR

$\nu(\text{Ir-Cl})$	$\nu(\text{C=N})$	$^1\text{J}(\text{IrP})$	$\delta(\text{P})$	کمپلکس
—	۱۶۵۵	—	۱/۱	۱a
—	۱۶۵۵	—	-۱۰/۱	۱b
۳۳۰	۱۶۷۰	—	۳۸/۷	۲a
—	۱۶۸۰	—	۳۶/۹	۲b
—	۱۶۷۵	—	۳۸/۰	۲c
۳۴۰	۱۶۷۵	۴۰۵۵	۱۴/۷	۲d
—	۱۶۷۵	۳۹۴۶	۱۲/۸	۲e
۳۴۰	۱۶۷۰	۴۴۳۸	۱۶/۸	۲f
—	۱۶۵۵	۲۱۵۵	۴۵/۲	۲g
۳۳۵	۱۶۶۵	۴۰۲۶	۱۰/۸	۳a
۳۳۰	۱۶۶۵	—	۳۴/۴	۳b
—	—	۲۱۶۹	۴۱/۰	۳c
۳۳۰	۱۶۲۰	—	۶۰/۵	۵

(۱) نسبت به  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ۸۵٪  $\delta = \text{ppm}$

(۲) حلال  $\text{CDCl}_3$

(۳)  $^1\text{J}(\text{IrP})$  بر حسب Hz

(۴) بسامدها بر حسب  $\text{cm}^{-1}$

جدول ۲ - داده‌های NMR پروتون

NMe <sub>2</sub>	متیل‌های کامفور	ترکیب
۱/۸۹(۶H, s)	۰/۷۳(s), ۱/۰۵(s), ۱/۰۷(s)	۱a
۱/۸۱(۶H, s)	۰/۸۵(s), ۰/۹۱(s), ۱/۰۲(s)	۱b
۳/۰۱(s), ۳/۶۶(s)	-۰/۲۴(s), ۰/۷۳(s), ۰/۹۲(s)	۲a
۳/۰۷(s), ۳/۷۶(s)	-۰/۲۴(s), ۰/۷۴(s), ۰/۹۳(s)	۲b
۳/۰۹(s), ۳/۸۳(s)	-۰/۲۳(s), ۰/۷۳(s), ۰/۹۲(s)	۲c
۳/۱۲(s)	-۰/۱۱(s), ۰/۷۴(s), ۰/۹۱(s)	۲d
۳/۲۳(s)	-۰/۱۷(s), ۰/۷۴(s), ۰/۹۰(s)	۲e
۲/۹۴(s)	۰/۰۳(s), ۰/۷۴(s), ۰/۹۴(s)	۲f
۲/۳۲(s)	۰/۰۶(s), ۰/۴۴(s), ۰/۹۶(s)	۲g
۳/۳۳(s)	۰/۷۵(s), ۰/۹۲(s), ۱/۰۰(s)	۳a
۳/۱۲(s)	۰/۳۷(s), ۰/۸۷(s), ۰/۹۵(s)	۳b
۲/۵۹(s)	۰/۳۷(s), ۰/۵۷(s), ۱/۰۲(s)	۳c
۲/۹۴(s)	-۰/۱۲(s), ۰/۷۴(s), ۱/۲۲(s)	۵

۱a	PPh <sub>2</sub>	H	
۲a	Cl	Cl	
۱b	H	PPh <sub>2</sub>	
۲b	Br	Br	
۲c	I	I	
۲d	Cl	Cl	(Pt)
۲e	Br	Br	(Pt)
۲f	Cl	ONO <sub>2</sub>	(Pt)
۲g	Me	Me	(Pt)
۳a	Pt	Cl	
۳b	Ir	Cl	
۳c	Ir	Me	

جدول ۳ - مختصات اتم ( $\times 10^4$ ) ترکیب ۲a

اتم	x	y	z
Ir	-۱۶۰۷/۰(۵)	-۴۰۴۴/۸(۴)	-۲۷۷۸/۶(۲)
P	-۳۰۲۴(۱)	-۲۹۰۵(۱)	-۲۶۹۴(۱)
Cl(۱)	-۲۶۸۳(۲)	-۵۰۷۸(۲)	-۲۱۱۱(۱)
Cl(۲)	۲۷(۲)	-۵۱۴۰(۲)	-۲۵۷۹(۱)
C(۱)	-۲۴۳۳(۷)	-۹۸۹(۷)	-۴۱۸۱(۳)
C(۲)	-۲۰۰۶(۶)	-۱۸۳۰(۶)	-۳۷۵۱(۳)
C(۳)	-۲۶۲۴(۶)	-۱۷۰۱(۵)	-۳۱۲۱(۳)
C(۴)	-۳۵۲۷(۶)	-۸۴۰(۵)	-۳۲۸۹(۳)
C(۵)	-۲۸۲۱(۸)	۱۸۸(۶)	-۳۲۸۲(۴)
C(۶)	-۲۰۲۲(۸)	۶۱(۶)	-۳۸۶۴(۴)
C(۷)	-۳۷۳۱(۷)	-۹۸۹(۶)	-۴۰۲۷(۳)
C(۸)	-۴۲۸۰(۸)	-۲۰۳۴(۷)	-۴۲۲۰(۴)
C(۹)	-۴۴۲۱(۱۰)	-۱۰۶(۸)	-۴۳۱۱(۵)
C(۱۰)	-۲۰۷۸(۱۰)	-۱۰۷۵(۸)	-۴۸۷۳(۴)
N(۱)	-۱۲۲۶(۶)	-۲۴۶۵(۵)	-۳۹۳۹(۳)
N(۲)	-۷۰۷(۶)	-۳۲۲۸(۵)	-۳۴۹۳(۳)
C(۱۱)	-۲۹۴(۱۰)	-۴۰۷۲(۸)	-۳۹۳۵(۵)
C(۱۲)	۳۰۳(۷)	-۲۶۸۳(۹)	-۳۲۱۱(۶)
C(۱۳)	-۴۴۳۸(۳)	-۳۳۲۹(۴)	-۲۹۱۸(۲)
C(۱۴)	-۵۳۹۶(۳)	-۲۷۰۱(۴)	-۲۸۰۰(۲)
C(۱۵)	-۶۴۷۴(۳)	-۳۰۰۸(۴)	-۳۰۲۱(۲)
C(۱۶)	-۶۵۹۴(۳)	-۳۹۴۴(۴)	-۳۳۵۹(۲)
C(۱۷)	-۵۶۷۳(۳)	-۴۵۷۳(۴)	-۳۴۷۶(۲)
C(۱۸)	-۴۵۵۹(۳)	-۴۲۶۶(۴)	-۳۲۵۶(۲)
C(۱۹)	-۳۱۰۸(۴)	-۲۴۸۳(۴)	-۱۸۷۳(۲)
C(۲۰)	-۲۲۳۸(۴)	-۱۸۵۳(۴)	-۱۶۲۴(۲)
C(۲۱)	-۲۲۴۵(۴)	-۱۵۸۷(۴)	-۹۸۱(۲)
C(۲۲)	-۳۱۲۲(۴)	-۱۹۵۱(۴)	-۵۸۸(۲)
C(۲۳)	-۳۹۹۳(۴)	-۲۵۸۱(۴)	-۸۳۷(۲)
C(۲۴)	-۳۹۸۶(۴)	-۲۸۴۶(۴)	-۱۴۸۰(۲)



جدول ۴ - طول پیوندها (pm) و زوایای پیوندی برای ترکیب 2a با مقادیر انحراف استاندارد تخمینی (e.s.d.s) در داخل پرانتز.

		Cl(۱)-Ir	۲۲۹/۷ (۴)
P-Ir	۲۲۰/۵ (۳)	N(۲)-Ir	۲۱۰/۸ (۷)
Cl(۲)-Ir	۲۳۹/۶ (۴)	C(۱۳)-P	۱۷۹/۸ (۵)
C(۳)-P	۱۸۳/۶ (۸)	C(۲)-C(۱)	۱۴۸/۹ (۱۰)
C(۱۹)-P	۱۸۱/۲ (۵)	C(۷)-C(۱)	۱۵۴/۷ (۱۱)
C(۶)-C(۱)	۱۵۶/۹ (۱۱)	C(۳)-C(۲)	۱۵۱/۹ (۱۰)
N(۱)-C(۲)	۱۲۷/۹ (۹)	C(۴)-C(۳)	۱۵۵/۹ (۹)
C(۵)-C(۴)	۱۵۴/۵ (۱۰)	C(۷)-C(۴)	۱۵۸/۴ (۹)
C(۶)-C(۵)	۱۵۴/۸ (۱۱)	C(۸)-C(۷)	۱۵۳/۰ (۱۱)
C(۹)-C(۷)	۱۵۰/۵ (۱۱)	N(۲)-N(۱)	۱۴۷/۹ (۸)
C(۱۱)-N(۲)	۱۵۰/۱ (۱۰)	C(۱۲)-C(۲)	۱۴۹/۰ (۱۰)
Cl(۱)-Ir-P	۸۵/۳ (۲)	Cl(۳)-Ir-P	۱۶۴/۴ (۱)
Cl(۲)-Ir-Cl(۱)	۸۹/۶ (۲)	N(۲)-Ir-P	۹۶/۱ (۲)
N(۲)-Ir-Cl(۱)	۱۷۲/۱ (۲)	N(۲)-Ir-Cl(۲)	۹۱/۰ (۲)
C(۳)-P-Ir	۱۰۸/۶ (۳)	C(۱۳)-P-Ir	۱۱۷/۸ (۲)
C(۱۳)-P-C(۳)	۱۱۰/۸ (۳)	C(۱۹)-P-Ir	۱۰۸/۲ (۲)
C(۱۹)-P-C(۳)	۱۰۳/۵ (۳)	C(۱۹)-P-C(۱۳)	۱۰۶/۸ (۳)
C(۶)-C(۱)-C(۲)	۱۰۴/۵ (۳)	C(۷)-C(۱)-C(۲)	۱۰۱/۵ (۶)
C(۷)-C(۱)-C(۶)	۱۰۲/۱ (۷)	C(۱۰)-C(۱)-C(۲)	۱۱۶/۲ (۷)
C(۱۰)-C(۱)-C(۶)	۱۱۲/۸ (۷)	N(۱)-C(۲)-C(۱)	۱۲۰/۲ (۶)
C(۳)-C(۲)-C(۱)	۱۰۷/۲ (۶)	C(۲)-C(۳)-P	۱۱۷/۳ (۵)
		C(۴)-C(۴)-C(۳)	۱۰۳/۹ (۶)



مراجع

1. Perera S.D., Shaw B.L. and Thornton-Pett M.(1991) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1183.
2. Perera S.D., Shaw B.L. and Thornton-Pett M., *J. Organomet. Chem.*, in the press.
3. Coates G.E. and Parkin C.(1963) *J. Chem. Soc.*, 421.
4. Adams D.M., Chatt J., Gerratt J. and Westland A.D. (1964) *J. Chem. Soc.*, 734.
5. ORTEP C.K., Johnson, ORTEP II, Report ORNL-3794 (1971) Oak Ridge National Laboratory, TN.
6. Pidcock A. (1982) *Adv. Chem. Ser.*, **196**, 1.
7. Pregosin P.S. and Kunz R.W. (1979)  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, eds. P.Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, p. 94.
8. Gatehouse B.M., Livingstone S.E. and Nyholm R.S.(1957)*J. Chem. Soc.*, 4222.
9. Hutchinson J.H. and Money T. (1984) *Can. J. Chem.*, **62**, 1899.
10. Perera S.D. and Shaw B.L. (1991) *J. Organomet. Chem.*, **402**, 133.
11. Marshall J.L. and Walter S.R. (1974) *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6358.
12. Marchand A.P. (1982), *Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclis Systems*, VCH, Pearfield Beach, p. 112.
13. Benn R., Grondey H., Brevard C. and Pagelot A.(1988)*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 102.
14. Waterhouse A.L. (1989) *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 37.
15. Perera S.D., Shaw B.L. and Thornton-Pett M., unpublished work.
16. Shaw B.L. and Vessey J.D. (1991)*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3303.
17. Walker N. and Stuart D. (1984) *Acta Crystallogr., Sect. A***62**, 1899.
18. Sheldrick G.M. SHELX 76,(1976). *Program System for X-Ray Structure Determination*, University of Cambridge.