

**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 dicloromethane, 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 PPh_2 groups are endo and phosphines in cis position.

پژوهشی

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

محمد حسین حبیبی، مهدی علوی
گروه شیمی دانشگاه اصفهان

چکیده: در این کار پژوهشی نخست لیگاند اندو-۳-دی فنل فسفینو-(+)-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 متانول ریزکریستال های زرد رنگ کمپلکس سیس-بیس {اندو-۳-دی فنل فسفینو-(+)-کامفور} **1b** دی کلرو ایریدیوم (I) **1a** با بازده 78% به دست آمد. ساختار بلوری کمپلکس **1b** راستگوش، گروه فضایی $c=19/228(4)A$ ، $a = 1785/1(3)$ ، $b = 380/2(2)$ و $P2_12_12_1$ که در آن $R = 0/0425$ ، $z = 4$ ، $R = 0/0453$ و $R = 0/04438$ برای بازتاب اندازه گیری شده تعیین گردید. در ساختار کمپلکس فوق گروه های PPh_2 اندو (endo) و فسفین ها سیس (cis) تعیین گردید.

واژه های کلیدی: ساختار بلور، سنتز کمپلکس ایریدیوم

مقدمه

ترکیب (IR)-(+)-کامفور (بوران ۲-اون) دی متیل هیدرازون با بوتیل لیتیم و متعاقباً واکنش با PPh_2Cl و در مجاورت هیدرازون، مشتقات $\text{exo}-3$ -دی متیل فسفینو (**1a**) را با آرایش Z ایجاد می کند [۱-۸]. مشتقات گروه ۶ فلزات واسطه کربونیل که در آن گروه PPh_2 به صورت exo باقی می ماند اما گروه C=NNMe_2 می تواند آرایش Z (حلقه کیلیت ۶ تایی) یا آرایش E (حلقه کیلیت ۵ تایی) داشته باشد. کمپلکس های

تراکربنیل مولیبدن exo-۳-دی فنیل فسفینو-(IR)-کامفور دی متیل هیدرازون $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NNMe}_2)]$ در یک واکنش ردوکس با هیدروژن کلرید، کمپلکس مولیبدن (II) ایمین شرکت می نماید [۲-۱۷]. 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 کامپیوتی 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 $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{PIr}.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ، را راستگوش نشان می دهد و در گروه فضایی $\text{P}212121$ ، $a = 1165/1$ (۲)، $b = 1272/5$ (۲)، $c = 1/54 \text{ Mg m}^{-3}$ ، $Z=4$ ، $V = 3/1223$ (۱۰) nm^۳، $D_c = 2106/1$ (۵) pm قرار می گیرد. $F(000) = 1472$ ، $\mu = 10/77 \text{ cm}^{-1}$

آزمایش‌های انجام شده

۱- تهیه کمپلکس $[\text{IrCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N NMe}_2)]$ (۲a)

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

۲- تهیه کمپلکس $[\text{IrBr}_2(\text{PPh}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N NMe}_2)]$ (۲b)

یک محلول از کمپلکس دی کلرو (۲a) (میزان ۲۷/۰ میلی مول) بامقادیر 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 حلal دی کلرومتان استخراج گردید. سپس با استفاده از حلal دی کلرومتان-استون محلول به صورت بلورهای زرد ۲b درآمد.

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

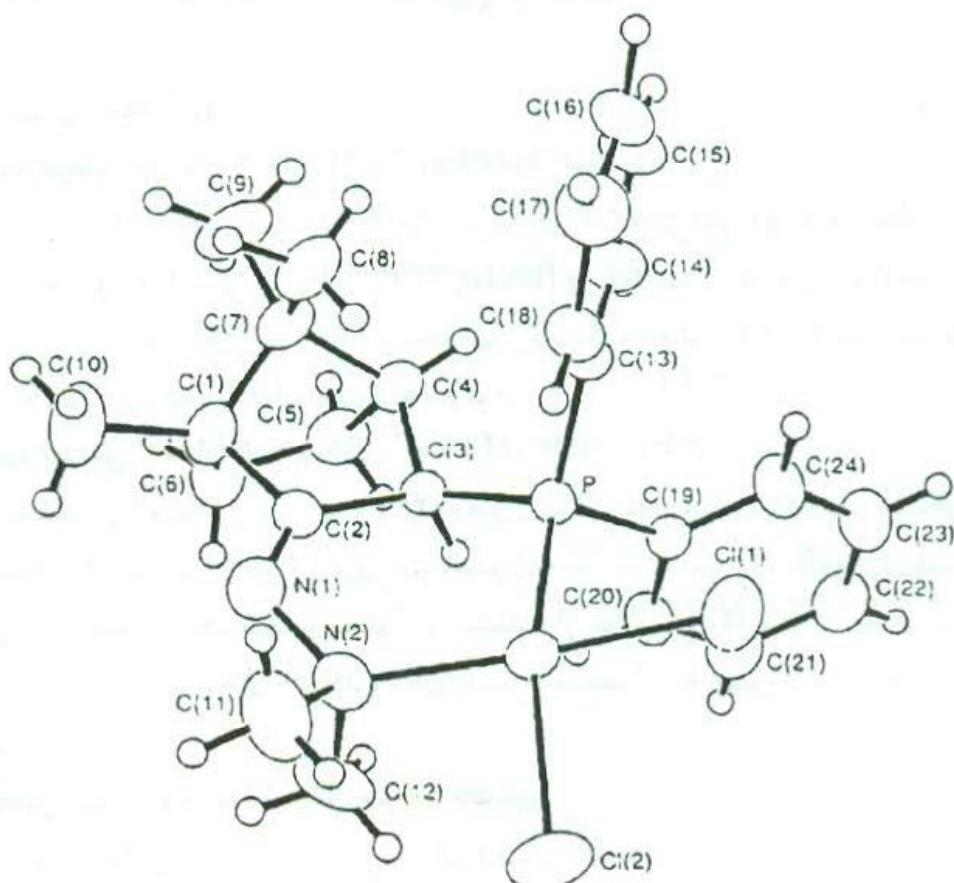
همه اندازه‌گیریهای بلورشناسی در دمای ۲۹۰K و با استفاده از پراش سنج Nicolet-P3/F و باتکفam سازگرافیتی Mo-Ka-X و با طول موج $\lambda = 71/069 \mu\text{m}$ انجام شدند.

بحث و برداشت

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

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

ساختمان 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 PPh_2 در موقعیت exo و ایریدیم به نیتروژن‌های NMe_2 هم‌آراییده شده‌اند. آرایش حول پیوند $\text{C}=\text{N}$ به صورت Z تعیین شد. آرایش هندسی در اطراف Ir نهایتاً به صورت مربع مسطح 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، ^{31}P - $\{\text{H}\}$ 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	۴۰۰۵	۱۴/۷	۲d
—	۱۶۷۵	۳۹۴۶	۱۲/۸	۲e
۳۴۰	۱۶۷۰	۴۴۳۸	۱۶/۸	۲f
—	۱۶۵۵	۲۱۰۵	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 $0.85 \text{ H}_3\text{PO}_4$

CDCl₃ حلal (۲)

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

cm⁻¹ بسامدها بر حسب (۴)

جدول ۲ - داده‌های NMR پروتون

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

۱a	PPh _r	H	
۲a	Cl	Cl	
۱b	H	PPh _r	
۲b	Br	Br	
۲c	I	I	
۲d	Cl	Cl	(Pt)
۲e	Br	Br	(Pt)
۲f	Cl	ONO _r	(Pt)
۲g	Me	Me	(Pt)
۳a	Pt	Cl	
۳b	Ir	Cl	
۳c	Ir	Me	

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

ا تم	x	y	z
Ir	-16070(5)	-40448(4)	-27786(2)
P	-30224(1)	-2905(1)	-2694(1)
Cl(۱)	-26833(2)	-5078(2)	-2111(1)
Cl(۲)	27(2)	-5140(2)	-2579(1)
C(۱)	-24333(7)	-989(7)	-4181(3)
C(۲)	-2006(6)	-1830(6)	-3751(3)
C(۳)	-26224(6)	-1701(5)	-3121(3)
C(۴)	-3527(6)	-840(5)	-3289(3)
C(۵)	-2821(8)	188(6)	-3282(4)
C(۶)	-2022(8)	61(6)	-3864(4)
C(۷)	-3731(7)	-989(6)	-4027(3)
C(۸)	-4280(8)	-2034(7)	-4220(4)
C(۹)	-4421(10)	-106(8)	-4311(5)
C(۱۰)	-2078(10)	-1070(8)	-4873(4)
N(۱)	-1226(6)	-2460(5)	-3939(3)
N(۲)	-707(6)	-3228(5)	-3493(3)
C(۱۱)	-294(10)	-4072(8)	-3935(5)
C(۱۲)	303(7)	-2683(9)	-3211(6)
C(۱۳)	-4438(3)	-3329(4)	-2918(2)
C(۱۴)	-5396(3)	-2701(4)	-2800(2)
C(۱۵)	-6474(3)	-3008(4)	-3021(2)
C(۱۶)	-6094(3)	-3944(4)	-3359(2)
C(۱۷)	-5673(3)	-4073(4)	-3476(2)
C(۱۸)	-4509(3)	-4266(4)	-3256(2)
C(۱۹)	-3108(4)	-2483(4)	-1873(2)
C(۲۰)	-2238(4)	-1803(4)	-1624(2)
C(۲۱)	-2245(4)	-1087(4)	-981(2)
C(۲۲)	-3122(4)	-1901(4)	-588(2)
C(۲۳)	-3993(4)	-2081(4)	-837(2)
C(۲۴)	-3986(4)	-2846(4)	-1480(2)

جدول ۴ - طول پیوندها (pm) و زوایای پیوندی برای ترکیب ۲a 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 (۵)
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(۵)-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(۵)-C(۴)	۱۵۸/۴(۹)
C(۶)-C(۵)	۱۵۴/۸(۱۱)	C(۸)-C(۵)	۱۵۳/۰(۱۱)
C(۹)-C(۵)	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(۵)-C(۱)-C(۲)	۱۰۱/۵(۶)
C(۵)-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}P and ^{31}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., Grondy 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.