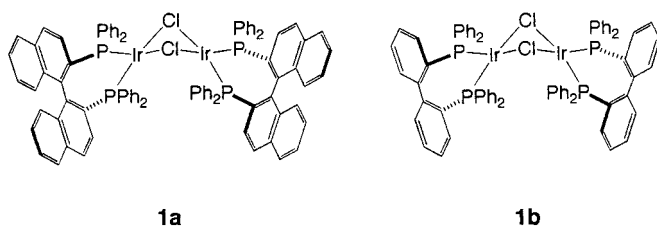


# Leichte oxidative Addition von Methanol und Wasser an Peraryldiphosphan-Ir<sup>I</sup>-Komplexe\*\*

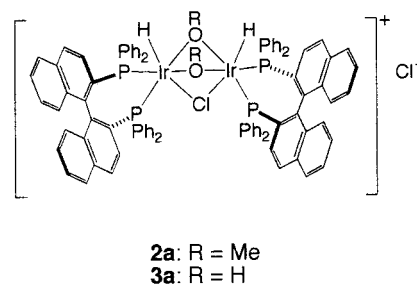
Kazuhide Tani,\* Aika Iseki und Tsuneaki Yamagata

Untersuchungen oxidativer Additionen von Alkohol und Wasser an Übergangsmetallkomplexe unter Bildung von Hydrido(hydroxo)- und Hydrido(alkoxo)-Komplexen sind wegen ihrer potentiellen Bedeutung für die Katalyse in den letzten zehn Jahren intensiv untersucht worden.<sup>[1]</sup> Besonders Hydrido(alkoxo)-Komplexe der späten Übergangsmetalle sind oft als Intermediate und Übergangszustände bei katalytischen Hydrierungen von Carbonylverbindungen<sup>[1a]</sup> sowie katalytischen Wasserstoffübertragungen postuliert worden.<sup>[2]</sup> Derartige Komplexe wurden allerdings selten isoliert und nachgewiesen, und ihre Chemie ist weitgehend unbekannt. Vor etwa zehn Jahren isolierten und charakterisierten wir einen Hydrido(alkoxo)-Iridiumkomplex als Modellverbindung für Intermediate rhodiumkatalysierter Hydrierungen von Carbonylverbindungen.<sup>[3]</sup> Milstein und Mitarbeiter berichteten über oxidative Additionen von Wasserstoff-Heteroatom-Gruppen an Rhodium- und Iridiumverbindungen unter Bildung unter anderem von Hydrido(alkoxo)- und Hydrido(hydroxo)-Komplexen.<sup>[4]</sup> Auch über die Isolierung einiger Hydrido(alkoxo)-<sup>[5]</sup> und Hydrido(hydroxo)-Komplexe<sup>[1d, 5d]</sup> von späten Übergangsmetallen ist berichtet worden. Nahezu alle diese Komplexe enthalten allerdings basische Peralkylphosphanliganden oder den elektronenliefernden Cp\*-Liganden (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Wir haben festgestellt, daß zweikernige Ir<sup>I</sup>-Komplexe des Typs  $[\{\text{IrCl}(\text{diphosphan})\}_2]$  (diphosphan = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (binap) in **1a**, 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-biphenyl (bbpp) in **1b**),<sup>[6, 7]</sup> die nicht so stark elektronenliefernde Peraryldiphosphanliganden enthalten, leicht protische Moleküle wie Methanol und Wasser bei Raumtemperatur aktivieren können.



Bei der Umsetzung einer Toluollösung des extrem sauerstoffempfindlichen Komplexes **1a** mit Methanol in großem Überschuß schlug die Farbe der Lösung sofort von Tieftrot

nach Bläßgelb um. Nachdem die Reaktionslösung mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden war, entfernte man die Lösungsmittel im Vakuum und erhielt quantitativ den nahezu reinen Hydrido(methoxo)-Komplex **2a** in Form



an der Luft und thermisch stabiler blaßgelber Mikrokrystalle. Den Ergebnissen der Elementaranalysen zufolge ist die angegebene Formulierung richtig (siehe Tabelle 1 sowie die Hintergrundinformationen).

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Komplexe **2a**, **b** und **3a**, **b**.

<p><b>2a:</b> Schmp. &gt; 108 °C (Zersetzung in einer Kapillare im Vakuum); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 35 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = −23.10 (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 18, 23 Hz, 2H; IrH), 1.62 (q, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, 1H; CH<sub>3</sub>OH), 2.63 (t, <sup>4</sup>J(H,P) = 3.4 Hz, 6H; IrOCH<sub>3</sub>), 3.38 (d, <sup>2</sup>J = 5.6 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>OH), 6.14–8.02 (m, 64H; Ph + Naph); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.25 MHz, 35 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = −1.8 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 19 Hz), −15.2 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 19 Hz); IR (Film): ν̄ = 2270 cm<sup>−1</sup> (br.m.; Ir-H); A<sub>0</sub> = 80.4 S cm<sup>2</sup> mol<sup>−1</sup> (in wasserfreiem MeOH, bei 25 °C); die Elementaranalyse von <b>2a</b>, die nach sorgfältigem Trocknen der Probe im Vakuum erhalten wurde, stimmt gut mit der chemischen Formel überein (ohne das enthaltene Methanolmolekül); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>90</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>: C 61.25, H 4.11; gef.: C 61.05, H 4.27</p> <p><b>2b:</b> Schmp. &gt; 130 °C (Zersetzung in einer Kapillare im Vakuum); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 35 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = −23.25 (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 18, 23 Hz, 2H; IrH), 2.77 (t, <sup>3</sup>J(H,P) = 3 Hz, 6H; IrOCH<sub>3</sub>), 6.22–7.77 (m, 56H; ArH); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.25 MHz, 35 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = −3.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz), −13.3 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz); IR (Film): ν̄ = 2261 cm<sup>−1</sup> (br.m.; Ir-H); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>74</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>: C 56.81, H 4.12; gef.: C 56.56, H 4.43</p> <p><b>3a:</b> Schmp. &gt; 110 °C (Zersetzung in einer Kapillare im Vakuum); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 35 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = −22.14 (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 16, 22 Hz, 2H; IrH), 1.49 (t, <sup>3</sup>J(H,P) = 3 Hz, 2H; IrOH), 6.43–7.86 (m, 64H; Ph + Naph); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.25 MHz, 35 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = −0.9 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz), −2.1 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz); IR (Film): ν̄ = 3525 (m, (O-H)), 2267 cm<sup>−1</sup> (br.m.; Ir-H); A<sub>0</sub> = 69.3 S cm<sup>2</sup> mol<sup>−1</sup> (in THF/H<sub>2</sub>O (1/1, v/v) bei 25 °C); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>88</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>: C 60.86, H 3.95; gef.: C 60.96, H 4.35</p> <p><b>3b:</b> Schmp. &gt; 120 °C (Zersetzung in einer Kapillare im Vakuum); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 35 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = −23.26 (dd, <sup>2</sup>J(P,P) = 18, 22 Hz, 2H; IrH), 1.80 (br., 2H; IrOH), 6.10–7.82 (m, 56H; ArH); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (109.25 MHz, 35 °C, CDCl<sub>3</sub>): δ = −2.5 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz), −6.6 (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz); IR (Film): ν̄ = 3560 (m; O-H), 2258 cm<sup>−1</sup> (br.m.; Ir-H); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>: C 56.28, H 3.94; gef.: C 55.71, H 4.17</p>
--

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **2a** enthält zwei Dubletts bei δ = −15.2 und −1.8 (<sup>2</sup>J(P,P) = 19 Hz) im Verhältnis 1:1, was auf das Vorhandensein zweier nichtäquivalenter Phosphoratome hinweist. Das Vorliegen von terminal gebundenen Hydridoliganden kann sowohl dem IR- (ν̄(Ir-H) = 2270 cm<sup>−1</sup>) als auch dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (δ = −23.10 (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 18, 23 Hz)) entnommen werden. Das als Triplett vorhandene Signal der Methylprotonen der Methoxygruppen weist eine Verschiebung von δ = 2.63 auf (<sup>4</sup>J(H,P) = 3.4 Hz). Das Signal

[\*] Prof. Dr. K. Tani, A. Iseki, Dr. T. Yamagata  
Department of Chemistry  
Graduate School of Engineering Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka, 560–8531 (Japan)  
Fax: (+81) 6-6850-6245  
E-mail: tani@chem.es.osaka-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

ist gegenüber den analogen Signalen der einkernigen Iridiumkomplexe *mer-cis*-[Ir(Cl)(H)(OMe)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ( $\delta = 4.01$ )<sup>[4d]</sup> und *cis*-[Ir(H)(OMe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ( $\delta = 3.637$ )<sup>[4a]</sup> um mehr als 1 ppm zu höherem Feld verschoben und um 0.55 ppm gegenüber dem des Ir<sup>I</sup>-Methoxokomplexes [Ir<sub>2</sub>( $\mu$ -OMe)<sub>2</sub>(cod)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3.28$ ; cod = 1,5-Cyclooctadien).<sup>[8]</sup> Dies kann an der diamagnetischen Abschirmung durch einen Phenylring der Diphenylphosphanyleinheiten der binap-Liganden liegen (siehe unten). Der Komplex **2a** ist thermisch viel stabiler als diese monomeren Komplexe. Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zufolge ist ein solvatisiertes Methanolmolekül vorhanden, da ein Dublett für die Methylprotonen bei  $\delta = 3.38$  ( $J = 5.6$  Hz) sowie ein Quartett für das OH-Proton bei  $\delta = 1.62$  enthalten sind. Dies könnte auf sogar in Lösung vorhandene starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem verbrückenden Chloratom und dem Methanolmolekül hinweisen (siehe unten).<sup>[9]</sup> Unterhalb von 40 °C konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bei CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen kein Austausch zwischen dem Methoxo- und dem Hydridoliganden und dem als Solvens enthaltenen Methanolmolekül festgestellt werden.

Die Struktur von **2a** wurde röntgenstrukturanalytisch bestätigt. Geeignete Einkristalle von **2a**·MeOH konnten aus absolutem Methanol erhalten werden.<sup>[10]</sup> Aus Abbildung 1, die die Struktur des Kations von **2a** zeigt, geht hervor, daß das Molekül C<sub>2</sub>-symmetrisch ist und zwei Iridiumkerne

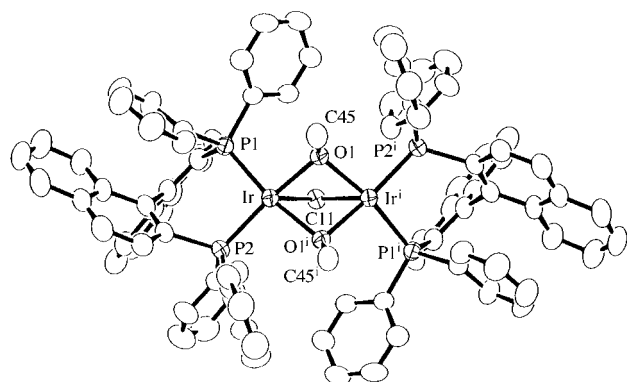


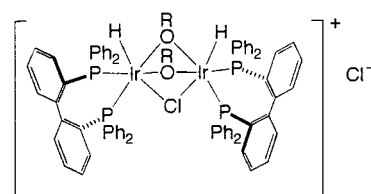
Abb. 1. Ansicht der Struktur des Kations von **2a** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ir-O1 2.106(4), Ir-O1<sup>i</sup> 2.138(4), Ir-P1 2.2477(13), Ir-P2 2.2624(13), Ir-Cl1 2.534(2), Ir-Ir<sup>i</sup> 3.1461(7); O1-Ir-O1<sup>i</sup> 76.5(2), O1-Ir-P1 93.57(10), O1<sup>i</sup>-Ir-P1 169.69(10), O1-Ir-P2 172.09(11), O1<sup>i</sup>-Ir-P2 96.96(10), P1-Ir-P2 93.15(5), O1-Ir-Cl1 75.38(10), O1<sup>i</sup>-Ir-Cl1 74.87(10), P1-Ir-Cl1 100.18(4), P2-Ir-Cl1 107.50(4), Ir-Cl1-Ir<sup>i</sup> 76.75(5), Ir-O1-Ir<sup>i</sup> 95.67(14), C45-O1-Ir 115.5(4), C45-O1-Ir<sup>i</sup> 125.2(4). i: (-x, y, -z).

enthält. Die Koordinationspolyeder der beiden Iridiumatome sind stark verzerrte Oktaeder mit je zwei Phosphoratomen, zwei verbrückenden Methoxoliganden, einem Chloroliganden sowie einem terminalen Hydridoliganden an den Ecken. Das Chlorid-Gegenion befindet sich in der Nähe des solvatisierten Methanolmoleküls, das auf einer C<sub>2</sub>-Achse liegt; darauf weisen zwei infolge Fehlordnung auftretende Signale hin, zwischen dem Chloridion und dem Methanolmolekül sollte eine Wasserstoffbrückenbindung bestehen (O2-Cl2 2.62(2) Å). Ein terminaler Hydridoligand sollte *trans* zum  $\mu$ -Chloroliganden und *cis* zu den Methoxygruppen vorliegen. Die Methoxymethylgruppen befinden sich oberhalb der

Phenylringe der binap-Diphenylphosphanyleinheiten. Der Komplex weist eine gebogene Ir<sub>2</sub>( $\mu$ -OMe)<sub>2</sub>-Einheit mit einem Knickwinkel von 141.4(1)° auf, der beträchtlich vom erwarteten Wert (109.5°) für zwei flächenverknüpfte Oktaeder abweicht. Der Diederwinkel zwischen den Naphthylebenen einer Binaphthyleinheit beträgt 81.4(1)° und ist damit der bislang größte bei binap-Komplexen gemessene.<sup>[6, 14]</sup> Die Ir<sup>III</sup>-Cl-Bindung ist mit 2.534(2) Å die bisher längste dieser Art.<sup>[15]</sup> Diese Strukturmerkmale sind in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten.

Die analoge Reaktion von **1b** mit Methanol lieferte den Hydrido(methoxo)-Komplex **2b** in Form blaßgelber Kristalle (siehe Tabelle 1 sowie die Hintergrundinformationen). Die Komplexe **1a** und **1b** können Wasser ebenso aktivieren. Dementsprechend führten die Reaktionen von **1a** und **1b** bei Raumtemperatur in THF mit Wasser im Überschuß zu den Hydrido(hydroxo)-Komplexen **3a** bzw. **3b**, die nahezu quantitativ in Form an der Luft stabiler, blaßgelber Pulver entstanden (Tabelle 1).

Den Analogien der <sup>1</sup>H-NMR- und der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **2a** und **3a** (das Ir-H-Signal von **3a** weist eine Verschiebung von  $\delta = -22.14$  auf (dd, <sup>2</sup>J(H,P) = 16, 22 Hz) und das Ir-OH-Signal



**2b:** R = Me  
**3b:** R = H

eine von  $\delta = 1.49$  (t, <sup>3</sup>J(H,P) = 3 Hz), und im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum betragen die Verschiebungen  $\delta = -0.9$  (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz),  $-2.1$  (d, <sup>2</sup>J(P,P) = 20 Hz)) zufolge sollten die Komplexe **3** auch ähnliche, dreifach verbrückte zweikernige Strukturen aufweisen, in denen zwei  $\mu_2$ -OH-Gruppen sowie ein  $\mu_2$ -Cl-Atom enthalten sind (siehe oben). Das Vorliegen einer ionischen Struktur bei **3a** konnte anhand der Grenzleitfähigkeit in THF/H<sub>2</sub>O (1/1, v/v) bei 25 °C bestätigt werden ( $\Lambda_0 = 69.3$  S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).<sup>[16]</sup>

Wir konnten zeigen, daß die Diphosphaniridiumkomplexe **1a** und **1b**, die Peraryldiphosphanliganden enthalten, leicht Methanol und Wasser aktivieren und mit diesen in guten Ausbeuten zu den Hydrido(methoxo)-Komplexen **2** bzw. den Hydrido(hydroxo)-Komplexen **3** reagieren. Die Strukturen dieser neuen Verbindungen konnten spektroskopisch und bei **2a** auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Wir untersuchen derzeit die Anwendbarkeit dieser Komplexe in der Katalyse.

Eingegangen am 20. Januar, veränderte Fassung am 20. August 1998 [Z11386]

**Stichwörter:** Iridium • Methanol • Oxidative Additionen • P-Liganden • Wasser

- [1] a) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1163–1188; b) T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3941–3942; c) T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3411–3422; d) T. Yoshida, T. Kitani, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2027–2038; e) T. Yoshida, T. Okano, T. Saito, S. Otsuka, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 44, L135–L135.  
[2] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilbi, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 129–170.

- [3] K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 87–101.
- [4] a) D. Milstein, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6387–6389; b) D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3525–3526; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 971–973; d) O. Blum, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 210–212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 229–231; e) O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4582–4594.
- [5] a) R. S. Paonessa, A. L. Prignano, W. C. Troglor, *Organometallics* **1985**, 4, 647–656; b) J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1006–1009; c) D. Braga, P. Sabatino, C. Di Buono, P. Leoni, M. Pasquali, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, C46–C48; d) F. L. Ladipo, M. Kooti, J. S. Merola, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1681–1688; e) L. J. Newman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5314–5315; f) D. S. Glueck, L. J. N. Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, 10, 1462–1479; g) A. L. Seligson, R. L. Cowan, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3371–3381; h) N. S. Akl, H. A. Tayim, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 371–374; i) H. Werner, A. Michenfelder, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 596–598.
- [6] T. Yamagata, A. Iseki, K. Tani, *Chem. Lett.* **1997**, 1215–1216.
- [7] R. Dorta, P. Egli, F. Zücher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857–10858.
- [8] R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 126–129.
- [9] Das Signal eines Protons von monomer vorliegendem ROH weist eine Verschiebung von  $\delta \approx 0.5$  auf; R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1981**, Kap. 4.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2a**:  $C_{30}H_{72}Cl_2Ir_2O_2P_4 \cdot CH_3OH$ ,  $M_r = 1796.70$ ; Kristallabmessungen  $0.43 \times 0.23 \times 0.13 \text{ mm}^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $C2$ ,  $a = 17.722(3)$ ,  $b = 16.201(4)$ ,  $c = 16.424(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 113.604(12)^\circ$ ,  $V = 4321.0(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.381 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.258 \text{ mm}^{-1}$ . Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren von **2a** aus wasserfreiem Methanol unter Argon erhalten. Weil die Oberfläche der blaßgelben Kristalle sofort nach dem Entfernen aus der Mutterlauge rau wurde, was wahrscheinlich am Verlust des als Solvens enthaltenen Methanols liegt, wurden die Kristalle mit Siliconfett überzogen und in Methanol-enthaltenden Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Gitterparameter sowie die Orientierungsmatrix zur Datensammlung wurden durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen bestimmt, wobei die Winkel von 25 Reflexen im Bereich von  $23^\circ < 2\theta < 25^\circ$  verwendet wurden. Gemessen wurde mit einem Rigaku-Diffraktometer (AFC-7R) mit rotierender Anode (Rotaflex). Zur Datensammlung wurden Reflexe zwischen 0 und  $+h$ , 0 und  $+k$ ,  $-l$  und  $+l$  sowie die Friedel-Paare (Matrix:  $(-100)$ ,  $(0-10)$ ,  $(00-1)$ ) im  $\omega$ -2 $\theta$ -Scanmodus gemessen (Abtastgeschwindigkeit  $16.0^\circ \text{ min}^{-1}$ , Abtastbreite  $(1.57 + 0.30 \tan \theta)^\circ$ ). Drei Standardreflexe wurden nach jeweils 200 gesammelten Reflexen erneut gemessen, wobei im Verlauf der Datensammlung insgesamt ein Intensitätsverlust von 7.19% festgestellt wurde. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Die Absorptionskorrekturen ( $T_{\text{min}} = 0.4874$ ,  $T_{\text{max}} = 0.6545$ ) basierten auf Psi-Scan-Daten, und ein linearer Korrekturfaktor wurde auf die Rohdaten angewendet. Insgesamt wurden 10642 Reflexe ( $3.0^\circ < 2\theta < 55.12^\circ$ ) bei 293(2) K aufgenommen, von denen 9955 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0171$ ) für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86)<sup>[11]</sup> und mit gewichteten Fourier-Verfahren<sup>[12]</sup> gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93).<sup>[13]</sup> Die Nichtwasserstoffatome des Kations wurden anisotrop und das Chloridion sowie die Nichtwasserstoffatome des Methanolmoleküls isotrop verfeinert. Wasserstoffatome von aromatischen und von Methoxygruppen wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell behandelt ( $C-H_{\text{ar}} = 0.93 \text{ \AA}$ ,  $C-H_{\text{sp}^3} = 0.96 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(C)$ ). Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des solvatisierten Methanolmoleküls wurden in Differenz-Fourier-Karten lokalisiert, ihre Lagen bei der Verfeinerung fixiert. Das Wasserstoffatom der OH-Gruppe des Methanolmoleküls wurde nicht in die Berechnungen einbezogen. Die minimierte Funktion war:  $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2]$  ( $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0534 P)^2 + 1.6777 P]$ ), mit  $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 F_c^2)/3$ , wobei  $\sigma^2(F_o^2)$  aus Zählstatistiken erhalten wurde. Die Funktionen  $R1$  und  $wR2$  waren  $(\Sigma ||F_o| - |F_c||)/\Sigma |F_o|$  bzw.  $[\Sigma w(F_o^2 -$
- $F_c^2)^2/\Sigma (wF_o^4)]^{1/2}$ ;  $R1 = 0.0290$  und  $wR2 = 0.0838$  für 9226 Reflexe mit  $I > 2.0\sigma(I)$ . Abschließende  $R$ -Werte:  $R1 = 0.0351$  und  $wR2 = 0.0866$  für 9955 Reflexe (alle Daten). Es wurden 455 Parameter verfeinert. Der Flack- $\gamma$ -Parameter war  $-0.018(7)$ , und die absolute Konfiguration des binap-Liganden ist ( $R$ ). Die GOF-Werte waren 1.153 für  $I > 2.0\sigma(I)$  sowie 1.146 für alle Daten. Das maximale Verhältnis von Verschiebung zu geschätzter Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus war 0.000. Die abschließende Differenz-Fourier-Karte enthielt einige Gebiete mit Restelektronendichten, von denen die größte  $1.109 \text{ e \AA}^{-3}$  war. Die minimale Restelektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Karte war  $-1.270 \text{ e \AA}^{-3}$ . Näheres siehe Hintergrundinformationen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101027“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1985**.
- [12] J. Karle, *J. Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 182–186; DIRDIF-Programmsystem, Technischer Bericht des Kristallographielabors der Universität Nijmegen, Niederlande; teXsan: Software zur Analyse von Einkristallstrukturdaten, Version 1.6f, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX 77381 (USA), **1993**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 in Crystallographic Computing 6 (Hrsg.: P. Flack, P. Parkyni, K. Simon), University Press, Oxford, **1993**.
- [14] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345–350, zit. Lit.
- [15] A. G. Orpen, L. Brammer, F. G. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [16] Anmerkung bei der Korrektur (4. November 1998): Über eine leichte Addition von Wasser an zweikernige Ferrocenyldiphosphan-Ir<sup>I</sup>-Komplexe unter Bildung von neutralen Hydrido(hydroxo)-Komplexen wurde kürzlich berichtet: R. Dorta, A. Togni, *Organometallics* **1998**, 17, 3423–3428.

## Ein funktionelles Modell der Cytochrom-c-Oxidase: thermodynamische Betrachtungen\*\*

James P. Collman,\* Lei Fu, Paul C. Herrmann, Zhong Wang, Miroslav Rapt, Martin Bröring, Reinhold Schwenninger und Bernard Boitrel

Cytochrom-c-Oxidasen (CcOs) sind die terminalen Enzyme der Atmungsketten. Diese membrangebundenen Enzymkomplexe katalysieren die Vier-Elektronen( $4e^-$ )-vier-Protonen( $4H^+$ )-Reduktion von  $O_2$  zu  $H_2O$  und koppeln diese exergonische Reaktion mit einem Protonentransport durch die Membran. Die freiwerdende Energie wird direkt zur

[\*] Prof. Dr. J. P. Collman, Dr. L. Fu, Dr. P. C. Herrmann, Dr. Z. Wang, Dr. M. Rapt, Dr. M. Bröring, Dr. R. Schwenninger, Dr. B. Boitrel  
Department of Chemistry  
Stanford University  
Stanford, CA 94305–5080 (USA)  
Fax: (+1) 650-725-0259  
E-mail: JPC@CHEM.STANFORD.EDU

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den NIH (Grant 1R01 GM-17880-28) und der NSF (Grant CHE 9612725) gefördert. Wir danken Drs. Henry Taube, Jean-Claude Marchon und Steve Harford für fruchtbare Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.