

Cyaphid, C≡P⁻: das Phosphor-Analogon des Cyanids, C≡N⁻

Robert J. Angelici*

Stichwörter:

Cyanide · Cyaphide · Phosphaalkine · Platin · Ruthenium

Im Chemiestudium gehört das Cyanid-Ion (C≡N⁻) zum Lehrstoff des ersten Semesters. Es ist eine der wichtigsten Spezies in der anorganischen Chemie, sowohl in Form ionischer Salze als auch als Ligand in Koordinationskomplexen. In der organischen Chemie ist es als funktionelle Gruppe in Alkyl- und Arylcyaniden (RC≡N) und -isocyaniden (RN≡C) von Bedeutung. Es scheint daher nicht überraschend, dass sich viele Forscher mit der Synthese von Phosphor-Analoga dieser Ionen und Moleküle, in denen das Stickstoffatom gegen Phosphor ausgetauscht ist, beschäftigt haben. Von mehreren Phosphor-Analoga der Aralkylcyanide, den Phosphaalkinen (RC≡P), wurde berichtet,^[1] dass sie in Übergangsmetallkomplexen über das Phosphoratom oder über das Phosphor- und das Kohlenstoffatom (η^2) an das Metallzentrum koordinieren.^[2] Andererseits sind Analoga von Aryl- oder Alkylisocyaniden (RP≡C), die verschiedentlich als Isophosphaalkine, Isophosphacyanide oder Aralkylisocyanide bezeichnet werden, unbekannt.^[3] Versuche ihrer Synthese führten häufig zum RC≡P-Isomer. Auch als terminaler Ligand in Übergangsmetallkomplexen (beispielsweise als MC≡PR) wurde die RP≡C-Gruppe nicht beobachtet. Dagegen ist bekannt, dass der RP≡C-Ligand als ein μ_2 -verbrückender Ligand in zweikernigen Komplexen fungieren kann, indem das Kohlenstoffatom an

zwei Platin- oder zwei Eisenatome koordiniert.^[3]

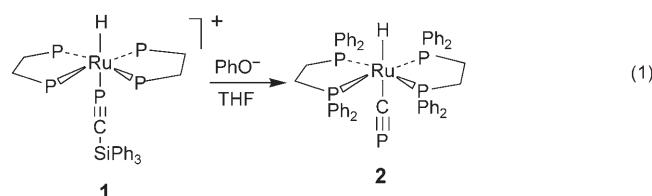
Das C≡P⁻-Ion, das noch nie in Form eines Salzes isoliert wurde, ist die am schwersten zu fassende C≡P-Spezies. Jedoch ermutigt die kürzliche Synthese und Charakterisierung eines Übergangsmetallkomplexes^[4] mit einem terminalen Cyaphid-Liganden zur erneuerten Suche nach anorganischen Verbindungen des C≡P⁻-Ions. Der Komplex *trans*-[(dppe)₂Ru(H)(C≡P)] (dppe=Bis-(1,2-diphenylphosphanyl)ethan) wurde durch Reaktion des Phosphaalkin-Komplexes [(dppe)₂Ru(H)(P≡CSiPh₃)]⁺ (**1**) mit dem Phenolat-Ion (PhO⁻) bei Raumtemperatur oder darunter in 72 % Ausbeute synthetisiert [Gl. (1)].

Vermutlich beginnt die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des PhO⁻-Ions am Si-Atom unter Bildung von PhOSiPh₃ und dem Isocyaphid-Intermediat [(dppe)₂Ru(H)(P≡C)], das zum C-koordinierten Produkt [(dppe)₂Ru(H)(C≡P)] (**2**) umlagert. Laut Röntgenstrukturanalyse ist die Ru-C≡P-Einheit von **2** nahezu linear (177.9(1) $^\circ$). Die C≡P-Bindung (1.573(2) Å) ist etwas länger als in (CF₃)₃BC≡P⁻ (1.563(10) Å),^[5] in dem lediglich eine σ -Bindung zwischen dem C- und B-Atom vorliegen kann, sowie in *t*BuC≡P (1.536(2) Å).^[1] Diese längere C≡P-Bindung in **2** könnte auf eine schwache π -Rückbindung vom d⁶-Orbi-

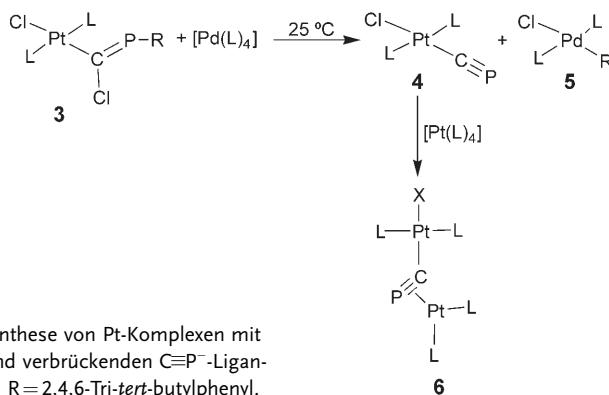
tal des Ru^{II}-Zentrums in die π^* -Orbitale des C≡P-Liganden hindeuten. Für eine Rückbindung spricht auch die relativ niedrige Wellenzahl der ν (C≡P)-Bande (1229 cm⁻¹) in den Raman- und IR-Spektren von **2** im Vergleich zu den ν (C≡P)-Werten von (CF₃)₃BC≡P⁻ (1468 cm⁻¹)^[5] und *t*BuC≡P (1533 cm⁻¹).^[1]

Der einzige zuvor bekannte Übergangsmetallkomplex, von dem angenommen wurde, dass er einen terminalen CP⁻-Liganden enthält, ist *trans*-[Pt-(PEt₃)₂(Cl)(C≡P)] (**4**), das durch Reaktion von **3** mit [Pd(PEt₃)₄] synthetisiert wurde (Schema 1).^[6] Die Reaktion beginnt vermutlich mit der Insertion des Pd-Zentrums in die C-Cl-Bindung von **3**, woran sich der Transfer der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Gruppe vom Phosphoratom zum Pd-Zentrum und die Spaltung der Pt- und Pd-Komplexe anschließt. Der Komplex **5** wurde in 90 % Ausbeute isoliert.

Für eine Isolierung war der angenommene Cyaphid-Komplex **4** zu instabil, jedoch wurde ein ³¹P-NMR-Signal bei δ = 68.0 ppm erhalten, das dem CP⁻-Liganden zugeordnet wurde. Dieses Signal spaltet durch Kopplung zu den zwei gleichwertigen Phosphoratomen der PEt₃-Liganden in ein Triplet auf (J_{PP} = 9.2 Hz). Es wurden auch Satellitenpeaks beobachtet, die auf die Kopplung mit ¹⁹⁵Pt (J_{PtP} = 303 Hz) zurückzuführen sind. Die chemische Ver-



[*] Prof. R. J. Angelici
Iowa State University
Department of Chemistry
Ames, IA 50011-3111 (USA)
Fax: (+1) 515-294-0105
E-Mail: angelici@iastate.edu



Schema 1. Synthese von Pt-Komplexen mit terminalen und verbrückenden $\text{C}\equiv\text{P}^-$ -Liganden; $\text{L} = \text{PEt}_3$, $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}tert\text{-butylphenyl}$.

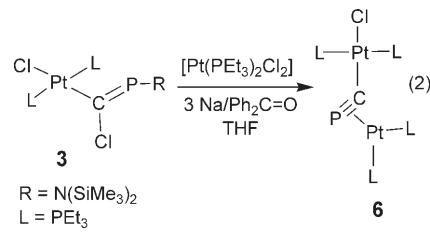
schiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 68.0$ ppm unterscheidet sich markant von der des kürzlich charakterisierten Ruthenium-Komplexes **2** ($\delta = 165.0$ ppm); dieser Unterschied ist nicht überraschend, da die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von $\text{RC}\equiv\text{P}$ -Verbindungen, in denen R ein Nichtmetall ist, einen Bereich von etwa 96 bis -384 ppm überspannen.^[5,7]

Die instabile Spezies **4** wurde durch Behandlung der Mischung von **4** und **5** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ in Form einer stabilen Verbindung abgefangen (Schema 1). Das Produkt **6** dieser Reaktion wurde in 80% Ausbeute isoliert und durch Röntgenbeugung charakterisiert. Die Struktur enthält einen verbrückenden CP^- -Liganden, der über das Kohlenstoffatom an das Metallzentrum im $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}$ -Teil geknüpft ist und zum Pt-Zentrum im $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Teil η^2 -gebunden ist. Die beiden Pt-Atome, die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Atome, das Cl-Atom und die P-Atome der $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Gruppe liegen nahezu in derselben Ebene; lediglich die PEt_3 -Liganden im $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}\}$ -Teil befinden sich außerhalb dieser Ebene. Somit ist die Koordinationsgeometrie um beide Pt-Atome weitgehend planar. Die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung ($1.666(6)$ Å) ist länger als die Dreifachbindungen in Phosphaalkinen $\text{RC}\equiv\text{P}$ ($1.536(2)$ Å für $\text{R} = \text{tert-Butyl}$, $1.52(1)$ Å für $\text{R} = 2,4,6\text{-Tri-}tert\text{-butylphenyl}$) und die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung in $[(\text{dppe})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{P})]$ (**2**; $1.573(2)$ Å).^[4] Der bindungsverlängernde Effekt der η^2 -Koordination auf die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung wird auch in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-tBuC}\equiv\text{P})]$ beobachtet, in dem die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung ($1.67(2)$ Å) länger ist als in nichtkoordiniertem $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ ($1.536(2)$ Å). Somit entspricht die $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung in **6** fast einer Doppelbindung in beispielsweise $(\text{Mesityl})\text{P}=\text{CPh}_2$ ($1.692(3)$ Å) oder

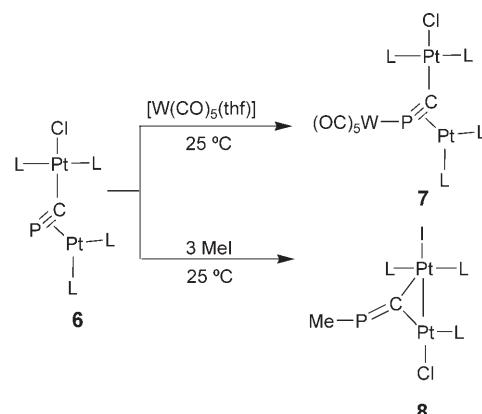
noch an ein drittes Metallzentrum koordinieren (Schema 2).^[8] Eine Röntgenstrukturanalyse von **7** zeigt, dass die Addition der $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Gruppe an das Phosphoratom die Geometrie und die Bindungslängen von **6** nur sehr wenig verändert. Außer der $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Gruppe wurde auch eine $\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}$ -Einheit an **6** addiert, was vermutlich zu einer zu **7** analogen Verbindung führt, in der die $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Gruppe gegen $\{\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}$ ausgetauscht ist. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass der CP^- -Ligand an ein, zwei oder drei Metallzentren koordinieren kann.

Das organische Elektrophil CH_3I reagiert ebenfalls mit **6** durch Addition einer Methylgruppe an das Phosphoratom (Schema 2). Die anschließende Abspaltung einer PEt_3 -Gruppe und die Bildung einer Pt-Pt-Bindung führen zu Verbindung **8**. Deren Struktur wurde anhand der ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren formuliert, die den Spektren einer durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifizierten isostrukturellen Verbindung ähnelten.^[6]

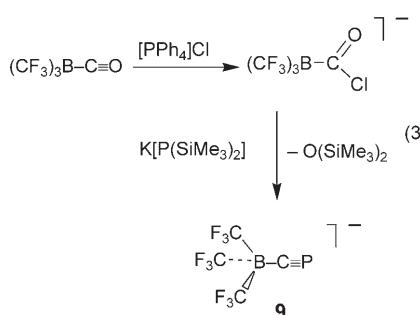
Das einzige weitere Lewis-Säure-Addukt des CP^- -Ions neben den erwähnten Übergangsmetallkomplexen ist die Verbindung $(\text{CF}_3)_3\text{BC}\equiv\text{P}^-$ (**9**).^[5] Wie in Gleichung (3) dargestellt ist,



$\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$
 $\text{L} = \text{PEt}_3$



Schema 2. Reaktionen des verbrückenden $\text{C}\equiv\text{P}^-$ -Liganden in **6** mit Elektrophilen; $\text{L} = \text{PEt}_3$.



wurde diese Verbindung aus $(CF_3)_3BC\equiv O$ erzeugt. Die Reaktion ähnelt der von Wannagat und Seyffert^[9] beschriebenen Umsetzung von Metallcarbonylkomplexen $[L_xMC\equiv O]$ mit $^-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, wobei der entsprechende Cyanid-Komplex $[L_xMC\equiv N]^-$ und $O(\text{SiMe}_3)_2$ entstanden; Reaktionen von Metallcarbonylkomplexen mit $K[P(\text{SiMe}_3)_2]$ könnten ein geeigneter Syntheseweg für CP^- -Komplexe sein. Das PPh_4 -Salz **9** wurde in 91% Ausbeute isoliert. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigte eine annähernd tetraedrische Anordnung der vier Gruppen um das Boratom und eine $C\equiv P$ -Bindungslänge von 1.563(10) Å, ähnlich der in $t\text{BuC}\equiv P$ (1.536(2) Å).^[1] Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** weist für das Phosphoratom ein Multiplett bei $\delta = 39.6$ ppm auf. Dieser Wert muss mit Werten von $\delta = 165.0$ ppm für **2** und $\delta = 68.0$ ppm für *trans*-[Pt(PEt₃)₂(Cl)(C≡P)] verglichen werden. Wie auch bei Phosphaalkinen^[5,7] wird ein breiter Bereich von chemischen Verschiebungen in ^{31}P -NMR-Spektren von anorganischen CP^- -Verbindungen beobachtet.

Da CP^- nur in der Gasphase identifiziert wurde, basiert unser Wissen zu diesem Ion in erster Linie auf computergestützten Studien.^[10,11] Diese ergaben eine C-P-Bindungslänge von 1.606 Å, die länger als die Dreifachbindung in $t\text{BuC}\equiv P$ (1.536(2) Å) ist, doch nicht die Länge einer typischen P=C-Bindung wie beispielsweise in (Mesityl)P=CPh₂ (1.692(3) Å) erreicht. Berechnete Mulliken-Ladungen ergaben, dass sich die Ladung von -1 des CP^- -Ions mehr am C-Atom konzentriert (-0.65) als am P-Atom (-0.35).^[11] Die

hohe negative Ladung am Kohlenstoffatom könnte die relativ hohe Basizität von CP^- bei einer Protonierung zu HCP in der Gasphase erklären. Die Verbindung HCP ist isoliert worden, zersetzt sich aber bei Temperaturen über -100°C.^[10] Die hohe Basizität von CP^- , im Vergleich zu CN^- ,^[10] lässt vermuten, dass es in Übergangsmetallkomplexen eine starke Koordination eingeht. Andererseits wird erwartet, dass π -Bindungen in CP^- bedeutend schwächer sind^[12] als solche in CN^- und dass sie daher eine größere Reaktivität zeigen. Wie bei der Synthese von isolierbaren Phosphaalkinen $RC\equiv P$, wo sperrige R-Gruppen eine Oligomerisierung der C≡P-Bindung verhindern, könnte die Größe der dppe-Liganden in $[(dppe)_2\text{Ru}(\text{H})(C\equiv P)]$ (**2**) die Isolierung dieser Verbindung ermöglichen. Der CP^- -Ligand könnte auch durch π -Rückbindung vom relativ elektronenreichen Ru^{II}-Zentrum in die π^* -Orbitale des CP^- -Liganden stabilisiert werden.

In gewisser Hinsicht ähnelt der Vergleich von CP^- und CN^- dem von CS und CO. Sowohl CP^- als auch CS sind zu reaktiv, um bei Raumtemperatur als stabile Verbindungen isoliert werden zu können. Andererseits wurde CS in vielen Übergangsmetallkomplexen stabilisiert,^[13] und es steht eine vielseitige Komplexchemie von CS zur Verfügung.^[14] Über den CP^- -Liganden wissen wir aus unseren Untersuchungen, dass er durch Koordination über das Kohlenstoffatom, das Phosphoratom und das C≡P- π -System an mehrere Metallzentren zugleich binden kann. Seine Fähigkeit zur Verbrückung von Metallatomen wird zweifellos die von CN^- übertreffen.^[15] Ähnlich wie beim CS-Liganden ist anzunehmen, dass der CP^- -Ligand am Phosphoratom mit Elektrophilen und am C- oder P-Atom mit Nucleophilen reagiert. Vorläufig können wir uns über die Tatsache freuen, dass eines der wichtigsten Ionen in der anorganischen Chemie, das CN^- -Ion, nun mit dem CP^- -Ion einen vielversprechenden Verwandten gefunden hat.

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2006

- [1] a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990; b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, 1998.
- [2] a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201–258; c) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [3] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1843–1856.
- [4] J. G. Cordaro, D. Stein, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6305–6308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6159–6162.
- [5] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163.
- [6] a) H. Jun, R. J. Angelici, *Organometallics* **1994**, *13*, 2454–2460; b) H. Jun, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10064–10065.
- [7] K. Hübner, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 157–164.
- [8] W. V. Konze, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, *18*, 258–267.
- [9] a) U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 438; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 25–29.
- [10] O. Mó, M. Yáñez, J.-C. Guillemin, E. H. Riague, J.-F. Gal, P.-C. Maria, C. D. Polliart, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4919–4924.
- [11] G. Pascoli, H. Lavendy, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3518–3524.
- [12] W. W. Schoeller in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 10.
- [13] a) P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801; b) E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391–406.
- [14] a) W. W. Greaves, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2983–2988; b) M. H. Quick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1674–1676; c) M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691–2698.
- [15] C. J. Adams, N. G. Connelly, N. J. Goodwin, O. D. Hayward, A. G. Orpen, A. J. Wood, *Dalton Trans.* **2006**, 3584–3596; zit. Lit.