

Heptakoordinierte Halogeno- und Cyanocarbonyl-Komplexe des Niob(I): Darstellung und spektroskopische Charakterisierung. Röntgenstruktur von *cis*-[CINb(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂]

Christian Felten, Jens Richter, Wolfgang Priebisch und Dieter Rehder*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 13. März 1989

Key Words: Halogeno niobium complexes / Niobium carbonyl complexes / Niobium-93 NMR

Die Komplexe XNb(CO)_{6-n}p_m [*n* = 3: p_m = 3 PMe₂Ph, PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ (p₃), MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂; *n* = 4: p_m = 2 Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (dppe), 2 p₃, (Ph₂PCH₂CH₂PPhCH₂)₂; X = Cl, Br, I, CN] wurden durch Umsetzung Phosphan-stabilsierter Hydridocarbonylniob-Komplexe mit HCl, von Carbonylniobaten mit X₂ (bzw. ICN) und p_m oder direkt über NbCl₄ mit CO und p_m unter reduzierenden Bedingungen in Ausbeuten bis zu 85% erhalten. δ(⁹³Nb)-Werte liegen zwischen -1250 und -1590 ppm (relativ zu [NbCl₆][⊖]), wobei für *n* = 3 und p_m = PMe₂Ph eine inverse Halogen-Abhängigkeit der Abschirmung des Kernes ⁹³Nb beobachtet wird. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von CINb(CO)₂(dppe)₂ (Raumgruppe *P* $\bar{1}$) ergibt als Grundgerüst ein trigonales Prisma, dessen von vier P-Atomen gebildete tetragonale Fläche durch Cl verkappt ist.

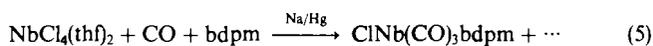
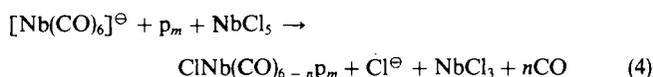
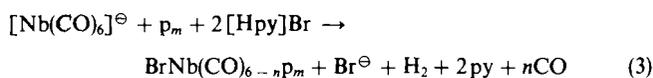
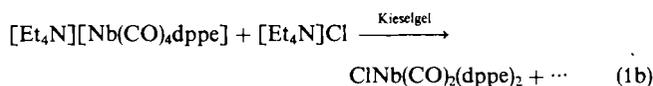
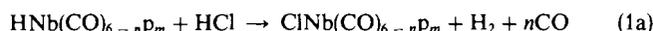
Bei systematischen Untersuchungen zu den neutralen, heptakoordinierten Hydridocarbonyl-Komplexen des Vanadiums, Niobs und Tantals der Zusammensetzung HM(CO)_{6-n}p_m (p_m entspricht *m* einzähnigen oder einem *m*-zähnigen Phosphan, das *n* Positionen am Metallzentrum besetzt)¹⁾ sind wir kürzlich auch auf neue Wege zur Darstellung der entsprechenden Halogeno- und Cyano-Komplexe gestoßen. Obwohl der Vanadium-Komplex IV(CO)₄dppe bereits vor mehr als 15 Jahren beschrieben wurde²⁾, ist diese Gruppe von Verbindungen weitgehend unerschlossen geblieben. Gut charakterisiert sind im wesentlichen die Vanadium-Komplexe XV(CO)₂(dmpe)₂ (X = Cl, CN)³⁾, die Niob-Komplexe XNb(CO)₄dppe (X = Cl, Br, I)⁴⁾ und XNb(CO)₂(dmpe)₂ (X = Cl, Br)⁵⁾, sowie die Tantal-Komplexe XTa(CO)₃(PMe₃)₃ (X = Cl, Br, I)⁶⁾ und XTa(CO)₂(dmpe)₂ (X = Cl, Br, CN)⁷⁾. Wir berichten nun über eine umfassende Untersuchung zur Darstellung der Niob-Komplexe XNb(CO)_{6-n}p_m sowie deren Struktur in Lösung und im kristallisierten Zustand. p_m steht hier für die folgenden Phosphane: PMe₂Ph, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (dppe), Me₂PCH₂CH₂PMe₂ (dmpe), PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ (p₃), MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂ (bdpm) und (CH₂PPhCH₂CH₂PPh₂)₂ (p₄). U. a. wegen der leichten Labilisierbarkeit der CO-Liganden insbesondere in den Tricarbonyl-Spezies sind diese Komplexe potentiell interessante Vorläufer für eine Reihe von Folgeprodukten.

Heptacoordinated Halogeno and Cyanocarbonyl Complexes of Niobium(I): Preparation and Spectroscopic Characterization. X-ray Structure of *cis*-[CINb(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂]

The complexes XNb(CO)_{6-n}p_m [*n* = 3: p_m = 3 PMe₂Ph, PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂ (p₃), MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂; *n* = 4: p_m = 2 Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (dppe), 2 p₃, (Ph₂PCH₂CH₂PPhCH₂)₂; X = Cl, Br, I, CN] have been prepared by reaction of phosphine-stabilized hydridocarbonylniobium complexes and HCl, from carbonylniobates, X₂ (or ICN), and p_m, or directly via NbCl₄ in the presence of p_m and CO under reducing conditions. δ(⁹³Nb) values cover the range of -1250 to -1590 ppm (relative to [NbCl₆][⊖]); for *n* = 3 and p_m = PMe₂Ph, an inverse halogen dependence of ⁹³Nb shielding is observed. The single-crystal X-ray structure analysis of CINb(CO)₂(dppe)₂ (space group *P* $\bar{1}$) reveals the basic structure of a trigonal prism, with Cl capping the tetragonal plane containing the four P atoms.

Darstellung

Die von uns beschrittenen Wege zur Darstellung der Komplexe sind in Gl. (1)–(5) zusammengefaßt; Tab. 1 enthält die Numerierungen.



Zur Synthese der Komplexe kann man von den Phosphan-stabilisierten Hydrido-Spezies ausgehen und diese mit HCl in Lösungsmitteln wie Toluol bei Trockeneisttemperatur umsetzen [Gl. (1a)]. Hierbei entstehen unter lebhafter Gasentwicklung die Chlorodi- (p_m = dppe) oder -tricarbonyl-Komplexe (p_m = p₃). Ein Verbleiben aller 4 CO-

Tab. 1. Numerierung der Komplexe $XNb(CO)_6 - nP_m$

P_m	X	Nr. des Komplexes	Darstellung nach Gl.
Tricarbonyl-Komplexe ($n = 3$)			
3 PMe_2Ph	Cl	1a	(4)
3 PMe_2Ph	Br	1b	(2)
3 PMe_2Ph	I	1c	(2)
3 PMe_2Ph	CN	1d	(2)
bdpm	Cl	2a	(4), (5)
bdpm	Br	2b	(2), (3)
bdpm	I	2c	(2)
bdpm	CN	2d	(2)
P_3	Cl	3a	(1), (5)
P_3	Br	3b	(2)
P_4	Br	4	(2)
Dicarbonyl-Komplexe ($n = 4$)			
2 dppe	Cl	5	(1)
P_4	Cl	6a	(4)
P_4	Br	6b	(2), (3)
P_4	I	6c	(2)
2 bdpm	Br	7	(2)
2 P_3	Cl	8a	(1)
2 P_3	I	8c	(2)

Gruppen wie bei der entsprechenden Umsetzung zwischen HCl und $HTa(CO)_4dppe^3$ wird hier, auch wenn unter CO-Atmosphäre gearbeitet wird, nicht beobachtet. Schonender verläuft diese Synthese auf indirektem Wege, d. h. durch intermediäre Erzeugung der Reaktanden (Hydrid und HCl) auf Kieselgel [Gl. (1b)]. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man Tetraethylammonium-hexacarbonylniobat in Gegenwart des Phosphans direkt mit dem Halogen (bzw., im Falle der Darstellung der Cyano-Komplexe, mit ICN) umsetzt [Gl. (2)]. Diese Reaktion führt, wie die Umsetzung in Abwesenheit der Phosphane zeigt, offenbar über die Stufe der zweikernigen Komplexe $[Nb_2(CO)_8(\mu-X_3)]^{\ominus 8}$. Vor allem mit den alkylierten Phosphanen werden unter Lichtausschluß stabile Tri- und Dicarbonyl-Komplexe gebildet. Hierbei werden, wie die Verfolgung der Reaktion im IR-Spektrum zeigt, zunächst die Tetracarbonyl-Komplexe gebildet, die aber unter CO-Verlust rasch in die Carbonyl-ärmeren Verbindungen übergehen. Bei längerem Stehen verlieren auch die Tricarbonyl-Komplexe **1** und **2** ein weiteres CO und gehen über in $XNb(CO)_2(PMe_2Ph)_4$ bzw. $XNb(CO)_2(bdpm)_2$, eine Umwandlung, die nicht erfolgt, wenn die Verbindungen in CO-Atmosphäre gehalten werden. Das Halogen kann in bestimmten Fällen auch in Form von Pyridinium-Salzen [Gl. (3)] oder als Niobhalogenid angeboten werden [Gl. (4)], und auch die Synthese direkt aus Niobchlorid, Phosphan und CO, unter Umgehung also der Carbonylniobat-Zwischenstufe, ist möglich [Gl. (5)]. Die Ausbeuten steigen, wenn die Reaktionen in CO-Atmosphäre durchgeführt werden. Die mit Gl. (4) und (5) beschriebene Darstellung ist allerdings nicht generell anwendbar; häufig entstehen mit $NbCl_5$ Carbonyl-freie Produkte.

Einkristallröntgenstrukturanalyse von **5**

Wie in den beiden einzigen bisher durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten Komplexen dieser Gruppe [ITa-

$(CO)_4dppe^4$] und $CITa(CO)_3(PMe_2Ph)_3^6$] liegt in **5** als Grundgerüst ein trigonales Prisma $[Nb(CO)_2(p_2)_2]$ vor; der Chloro-Ligand verkappt die von den vier Phosphor-Funktionen besetzte tetragonale Fläche. Die beiden CO-Gruppen werden damit *cis*-ständig. In Abb. 1 ist das Molekül im SCHA-KAL-Plot wiedergegeben. **5** kristallisiert mit $1/2$ Molekül Kristall-THF. Daten zur Kristallstruktur sind in Tab. 2 zu-

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **5**

$C_{30}H_{28}O_2Nb$; Molmasse: 513.46 g/mol; Kristallabmessungen: $0.53 \times 0.30 \times 0.21$ mm; $a = 980.7(10)$, $b = 1093.9(6)$, $c = 1214.6(6)$ pm; $\alpha = 87.66(4)$, $\beta = 82.09(7)$, $\gamma = 87.92(7)^\circ$; $V = 1298.2 \cdot 10^{-6}$ pm³; $D_c = 1.22$ g/cm³; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 1$; $\mu = 3.91$ cm⁻¹; Meßbereich: $4.5^\circ \leq 2\Theta \leq 45^\circ$; symmetrieunabhängige Reflexe: 3624, davon 2241 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$; verfeinerte Parameter: 350; $R = 0.067$, $R_w = 0.062$

Tab. 3. Atomkoordinaten von **5** $\times 1/2$ THF^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c
Nb	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)
P1	-0.1157(2)	-0.1873(2)	0.1091(2)
P2	-0.0784(2)	0.1960(2)	0.1207(2)
C1	0.2053(15)	-0.0026(12)	0.0750(7)
C11	-0.0689(19)	0.0295(15)	-0.1709(15)
O1	-0.1083(13)	0.0490(11)	-0.2572(11)
C2	-0.2219(52)	0.0151(42)	-0.0267(23)
O2	-0.3353(14)	0.0160(12)	-0.0392(12)
C11	-0.2781(8)	-0.1568(7)	0.1982(7)
C12	-0.2734(9)	-0.1052(8)	0.2994(7)
C13	-0.3952(13)	-0.0744(10)	0.3671(9)
C14	-0.5191(12)	-0.0924(11)	0.3308(12)
C15	-0.5261(11)	-0.1403(10)	0.2341(11)
C16	-0.4061(10)	-0.1710(8)	0.1657(8)
C21	-0.0245(8)	-0.2966(7)	0.1964(6)
C22	-0.0973(9)	-0.3777(7)	0.2703(7)
C23	-0.0271(12)	-0.4624(8)	0.3322(7)
C24	0.1154(12)	-0.4670(9)	0.3187(8)
C25	0.1847(11)	-0.3885(10)	0.2434(8)
C26	0.1192(10)	-0.3034(8)	0.1831(7)
C31	-0.2555(8)	0.2576(7)	0.1304(6)
C32	-0.3628(10)	0.1796(8)	0.1423(8)
C33	-0.4975(10)	0.2235(10)	0.1545(10)
C34	-0.5301(10)	0.3447(10)	0.1497(9)
C35	-0.4237(12)	0.4242(10)	0.1375(10)
C36	-0.2894(11)	0.3806(9)	0.1275(8)
C41	-0.0494(9)	0.1936(7)	0.2671(6)
C42	-0.1576(11)	0.1936(9)	0.3549(8)
C43	-0.1265(14)	0.1917(11)	0.4646(8)
C44	-0.0015(14)	0.1875(11)	0.4885(9)
C45	0.1078(13)	0.1931(13)	0.4028(10)
C46	0.0832(12)	0.1934(11)	0.2929(9)
C5	0.0257(8)	0.3314(7)	0.0654(6)
C6	0.1589(8)	0.2922(7)	-0.0029(6)
O71	0.4744(114)	0.4093(51)	0.4501(36)
C72	0.5851(77)	0.4140(52)	0.5073(103)
C73	0.6248(38)	0.5460(68)	0.4905(35)
C74	0.4927(61)	0.5692(63)	0.4426(61)
C75	0.4246(78)	0.4861(65)	0.5370(41)

a) Zur Numerierung der Atome s. Abb. 1; C11–C46 beziehen sich auf die Phenyl-Ringe, die Atome O71 und C71–C75 auf das THF.

Tab. 4. Ausgewählte Abstände [pm], Winkel [°] und Ebenen (Abweichungen [pm]) des Komplexes 5

Nb—Cl	232.1(15)	Cl—Nb—P1	99.7(3)
Nb—P1	260.3(2)	Cl—Nb—P2	87.5(3)
Nb—P2	267.7(2)	Cl—Nb—C1	137.3(5)
Nb—C1	227.8(18)	Cl—Nb—C2	164.8(7)
Nb—C2	224.3(52)	P1—Nb—P2	106.5(1)
C1—O1	117.4(16)	P1—Nb—P2'	73.5(1)
C2—O2	114.2(52)	C1—Nb—C2	56.7(11)
		O1—C1—Nb	177.0(15)
		O2—C2—Nb	176.2(37)
Ebene 1 Nb—P1—P1'—P2—P2'			
Ebene 2 C1(−2.3)—Nb(0.0)—C1(−0.9)—C2(−21.6)			
Diederwinkel Ebene 1/Ebene 2: 95.9			

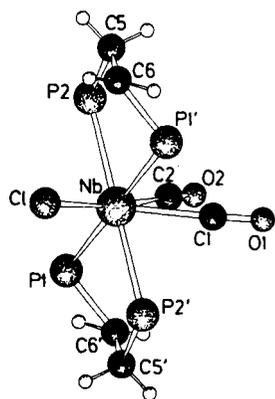


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Verbindung 5; die Phenyl-Ringe an den Phosphor-Atomen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit fortgelassen

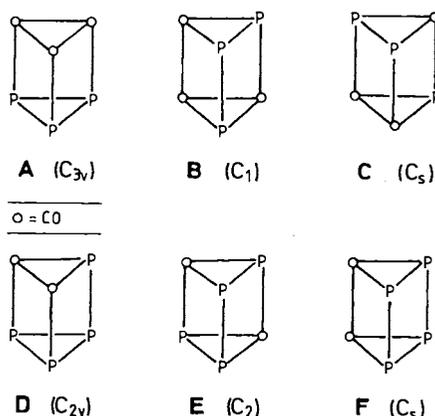
sammengefaßt, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in Tab. 3, ausgewählte Strukturparameter in Tab. 4.⁹⁾ Zwischen Cl und den beiden CO-Gruppen liegt Fehlordnung (mit gleichen Besetzungswahrscheinlichkeiten) vor. Beide CO-Gruppen sind zum Chloro-Liganden in *trans*-Position; eine *cis*-Stellung zwischen Cl und CO kann aus Plausibilitätsüberlegungen ausgeschlossen werden (zu enger Kontakt zwischen den beiden Liganden). Die Molekülstruktur von 5 im Kristall unterscheidet sich von denen, die für die vergleichbaren, heptakoordinierten Hydrido-Komplexe gefunden wurden [pentagonale Bipyramide für HV(CO)₄dppe¹⁰⁾ und HTa(PPh₃)₂(dmpe)₂^{11a)}; verkapptes Oktaeder für HM(CO)₂(dmpe)₂, M = Nb und Ta^{11b,c)}, und HM(CO)₆ - nP_m in Lösung¹⁾].

IR- und ³¹P-NMR-Spektren

Unter der Annahme, daß das durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelte Grundgerüst (verkapptes trigonales Prisma) auch in Lösung vorliegt, können die in Schema 1 gezeigten Strukturen A—C für die Tricarbonyl-Komplexe 1—4 und D—F für die Dicarboxyl-Komplexe 5—8 vorliegen.

Die Tricarbonyl-Komplexe 1—4 zeigen im CO-Valenzschwingungsbereich drei Banden (Tab. 5); Struktur A scheidet somit aus. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Komplexe 1a—d werden bei 210 K ein Triplet und ein Dublett im Intensitätsverhältnis 1:2 beobachtet [bei Raumtemperatur sind die

Schema 1



Resonanzen durch effektive Kopplung mit ⁹³Nb (Spin 9/2) stark verbreitert; bei tiefen Temperaturen sind die beiden Kerne wegen der dann höheren Viskosität (längerer molekularer Korrelationszeit) weitgehend relaxationsentkoppelt], wie es durch ein AB₂-Spinsystem erzeugt wird (Abb. 2; zu den Daten vgl. Tab. 5). Ein solches Muster wäre mit Struktur C vereinbar, wobei der Halogeno-Ligand eine Position über derjenigen quadrilateralen Fläche einnähme, die zwei P-Atome enthält. Für ClTa(CO)₃(PMe₃)₃ wurde durch Röntgenstrukturanalyse hingegen Struktur B gefunden, mit dem Cl über derjenigen Rechteckfläche, die drei P-Atome enthält. B und C sind sehr ähnlich und können über einen

Tab. 5. Spektroskopische Daten ausgewählter Komplexe XNb(CO)₆ - nP_m

Komplex	$\tilde{\nu}(\text{CO})^a$ [cm ⁻¹]			$\delta(^{31}\text{P})/J(\text{P,P})^b$ [ppm]/[Hz]	$\delta(^{93}\text{Nb})^c/W_{1/2}^d$ [ppm]/[kHz]
1a	1935	1838	1820 ^{d)}	9.5 (t), -12.1 (d)/44	-1410/9.4
1b	1940	1840	1820	5.2 (t), -16.2 (d)/47	-1330/7.5
1c ^{e)}	1945	1852	1825	-1.0 (t), -21.8 (d)/32	-1290/5.8
1d ^{e)}	1937	1852	1830	11.1 (t), -4.3 (d)/60	-1590/n.b.
2a	1940	1845	1820 ^{d)}		-1460/1.8
2b ^{e)}	1940	1837	1818	-9.5, -15.3, -21.6	-1510/2.2
2c	1945	1850	1820	-4.2, -21.7 ^{f)} , -30.4 ^{g)}	-1520/n.b.
2d ^{h)}	1940	1855	1835	-3.4, -7.9, -16.5	
3a	1955	1860	1830 ^{d)}		-1310/11.5
3b	1957	1870	1842 ^{d)}		-1410/7.0 ^{*)}
5	1840	1762 ^{d)}			
6a	1842	1755 ^{d)}		84.2, 80.2 ^{*)}	
6b	1837	1750		86.2, 78.4 ^{*)}	-1380/12
6c	1846	1765		88.6, 75.4 ^{*)}	-1480/21
7 ^{e)}					-1250/3.8
8c	1850	1770 ^{d)}			-1320/9.1 ^{*)}

a) In THF, falls nicht anders gekennzeichnet; die Intensitätsverhältnisse für die drei Banden der Tricarbonyl-Komplexe sind *s*, *vs* und *vs* (die beiden *vs* Banden überlagern sich), die der beiden Banden der Dicarboxyl-Komplexe *vs* und *s*. - b) In THF oder Toluol bei 210 K; die Spektren wurden bei 32.4 bzw. ^{+) 145.8 MHz aufgenommen. Bei fehlender Angabe für *J* sind die Kopplungsmuster nicht aufgelöst. - c) In THF relativ zu [NbCl₆]^{g)}, bei 16 bzw. ^{*) 87.9 MHz. - d) Halbwertsbreite; absoluter Fehler etwa ±10%; n.b. = nicht bestimmt wegen zu ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses. - e) Vgl. Abb. 3. - f) In Toluol. - g) $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2088 \text{ cm}^{-1}$. - h) $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$. - i) Dublett-Struktur angedeutet; ein weiteres Signal bei -16.3 ppm weist möglicherweise auf das Vorliegen eines zweiten Isomeren (andere Position des Iodo-Liganden) hin. - j) In KBr.}}

pentagonal-bipyramidalen Zwischenzustand leicht interkonvertieren. Der Strukturtyp C dürfte nach den ^{31}P -NMR-Spektren auch den bdpm-Komplexen **2** in Lösung zugrundeliegen: erwartet werden 2 Dubletts (für die endständigen P) und 1 Dublett von Dubletts (für den mittleren Phosphor); drei, allerdings nicht aufgelöste Signale werden beobachtet.

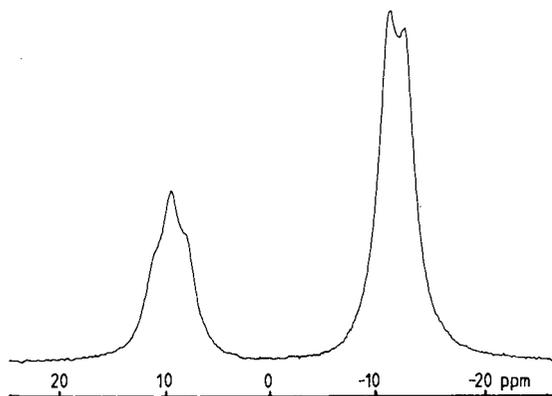


Abb. 2. 32.4-MHz- $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **1a** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 220 K

Die Dicarboxyl-Komplexe **6** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei verbreiterte, nicht weiter strukturierte Signale im Intensitätsverhältnis 1:1, die den beiden brücken- bzw. endständigen Phosphor-Atomen des Liganden p_4 zuzuordnen sind. Dieses Muster ließe die Strukturen E und F zu. Im IR-Spektrum findet man 2 $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden, aus deren Intensitätsverhältnis sich ein $\text{OC}-\text{Nb}-\text{CO}$ -Bindungswinkel von 82° berechnet. Die idealisierten Bindungswinkel im regelmäßigen trigonalen Prisma betragen 130.2° (E) bzw. 98.2° (F); somit ist hier der Strukturtyp F verwirklicht, der für den dppe-Komplex **5** auch für den kristallinen Zustand nachgewiesen ist (der Winkel $\text{OC}-\text{Nb}-\text{CO}$ beträgt hier 56.7° ; s.o.).

^{93}Nb -NMR-Spektren

Der Kern ^{93}Nb [natürliche Häufigkeit 100%, relative Rezeptivität ($I_{\text{H}} = 1$) 0.48, Kernspin 9/2] gehört mit einem elektrischen Kernquadrupolmoment von $-0.32 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ zur mittleren Quadrupolkategorie, für die außer in Verbindungen kubischer Punktsymmetrie effektive Relaxation durch Kopplung des Kernquadrupols mit dem Feldgradienten am Kernort erfolgt. Relaxationszeiten liegen in der Regel im μs - bis ms -Bereich (Halbwertbreiten von einigen kHz bis zu einigen hundert Hz)^{1b,c,12}. Breite ^{93}Nb -Resonanzen finden sich auch in den vorliegenden Komplexen geringer lokaler Symmetrie (vgl. Abb. 3; Daten in Tab. 5). Da der $\delta(^{93}\text{Nb})$ -Bereich aber ca. 3000 ppm umfaßt, entsprechend einer hohen intrinsischen Sensitivität des Kernes ^{93}Nb gegenüber Veränderungen in seiner Umgebung, können, wie wir hier zeigen, ^{93}Nb -NMR-Spektren durchaus für analytische Aussagen und Fragen der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Koordinationszentrum und dem Ligandensystem herangezogen werden.

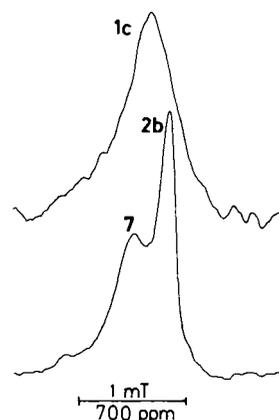


Abb. 3. 16-MHz- ^{93}Nb -NMR-Spektren des Iodo-Komplexes **1c** sowie der Bromo-Komplexe **2b** und **7**; die Aufnahmen wurden an einem Wideline-Spektrometer unter gleichen Bedingungen erhalten (zentrales Magnetfeld = 1.5366 T, Sweep-Breite = 5 mT, Modulationsamplitude = $64 \mu\text{T}$, Scan-Zahl = 256, Scan-Zeit = 2 min, Zeitkonstante = 0.5 s)

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{93}\text{Nb})$ der Komplexe umspannen den Bereich von -1250 bis -1590 ppm, was deutlich kleineren Abschirmungen des ^{93}Nb -Kernes als in den meisten anderen Carbonylniob-Komplexen entspricht¹² (vgl. z. B. $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^\ominus$: -2121 ppm), aber in der Nähe der meisten Hydridoniob-Komplexe $\text{HNb}(\text{CO})_6-n\text{P}_m$ liegt [z. B. $\text{HNb}(\text{CO})_2\text{P}_4$: $\delta = -1440^{10}$]. Aus den in Tab. 5 zusammengestellten $\delta(^{93}\text{Nb})$ -Werten ergibt sich, daß die Abschirmung des ^{93}Nb -Kernes in den Komplexen $\text{HalNb}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ in der Reihe $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ abnimmt; bei den anderen Komplexen sind die Unterschiede in den $\delta(^{93}\text{Nb})$ -Werten für die Komplexe mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I nicht immer signifikant ausgeprägt. Die hier untersuchten Niob-Komplexe unterscheiden sich damit von anderen Übergangsmetallkomplexen mit niederwertigem Metall, für die eine stringente Zunahme der Abschirmung in der Reihe $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ beobachtet wird (z. B. auch für die Abschirmung des Kernes ^{51}V in den Komplexen $[\text{CpV}(\text{X})(\text{CO})_3]^\ominus$ ¹³). Hier liegt demnach ein Sonderfall gegenüber der sonst in open-shell-(d^n -)Systemen auftretenden „normalen“ Abhängigkeit der Metallabschirmung von der Polarisierbarkeit der Liganden vor¹⁴. Die Ursache hierfür ist im paramagnetischen Entschirmungsterm $\sigma(\text{para})$ der Gesamtabschirmung $\sigma = \sigma(\text{dia}) + \sigma(\text{para})$ zu suchen. $\sigma(\text{dia})$ ist praktisch ein konstanter Faktor; Änderungen der Gesamtabschirmung werden damit von $\sigma(\text{para})$ bestimmt. Dieser Term ist umgekehrt proportional zum mittleren HOMO-LUMO-Abstand ΔE und $\langle r_{nd}^3 \rangle$ ($r =$ Abstand der nd -Elektronen vom Metallkern) und proportional zu C_{nd}^2 [C_{nd} ist der $M(nd)$ -LCAO-Koeffizient der an elektronischen Übergängen beteiligten Molekülorbitale]¹⁴. In einer Reihe sehr ähnlicher Komplexe ist ein wesentlicher Einflußfaktor für die Abschirmung C_{nd} . Mit zunehmender Polarisierbarkeit von X nimmt die Kovalenz in der $\text{M}-\text{X}$ -Bindung zu, C_{nd} also ab, und damit wird auch $\sigma(\text{para})$ kleiner bzw. σ größer. Das führt zu der üblicherweise beobachteten normalen Abhängigkeit. Für $\text{M} = \text{Nb}$ spielen aber offenbar zusätzliche Einflüsse durch ΔE eine wesentliche Rolle: Mit abnehmen-

der Elektronegativität des Halogens wird eine Abnahme von ΔE erwartet und damit eine Zunahme von $\sigma(\text{para})$, also ein Einfluß, der dem über C_{4d} entgegenläuft und hier dominant ist. Weiterhin fällt auf, daß in den *Chelat*-Komplexen der Reihe **2** die Abschirmungen, bei gleichem X, etwas größer ausfallen als in den PMe_2Ph -Komplexen **1**. Dieser Chelat-effekt wurde gleichfalls u. a. in der ^{51}V -NMR-Spektroskopie^{14a)} beobachtet.

Interessanterweise sind auch die Linienbreiten in den Komplexen **2** deutlich geringer als in **1**, und in diesen wiederum geringer als in **3** und **6**, ein Effekt, der auf die größere Sperrigkeit der Moleküle mit Phenyl-Gruppen am Phosphan-Liganden zurückzuführen ist. Diese größere Sperrigkeit führt zu einer Erhöhung der molekularen Korrelationszeit (Verminderung der Beweglichkeit des Moleküls) und damit zu einer Verkürzung der Relaxationszeiten.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2 , CO) und in hochgereinigten, absoluten Lösungsmitteln vorgenommen. Hexacarbonylniobat wurde nach einem von Calderazzo beschriebenen¹⁵⁾ Normaldruckverfahren synthetisiert und durch Fällen aus wäßriger Phase mit ethanolischer Tetraethylammonium-bromid-Lösung in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ übergeführt. Zur Darstellung der Hydrido-Komplexe $\text{HNb}(\text{CO})_4\text{dppe}$ und $\text{HNb}(\text{CO})_3\text{p}_3$ aus den Carbonyl(phosphan)niobaten durch Austauschchromatographie an Kieselgel vgl. Lit.¹¹⁾ NbCl_5 (Merck) (vor Verwendung frisch sublimiert) und die Phosphane PMe_2Ph , p_3 , p_4 und dppe (Ventron) wurden kommerziell erworben; bdpm ¹⁶⁾ wurde freundlicherweise von Prof. Dr. L. Dahlenburg, Universität Hamburg zur Verfügung gestellt.

Spektren: IR-Spektren wurden am IR-Gitterspektrometer 577 der Fa. Perkin-Elmer in THF oder Toluol in 0,1-mm-KBr-Küvetten aufgenommen. – ^{31}P -NMR: Bruker WP 80 (32,4 MHz) und Bruker AM 360 (145,8 MHz), $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 10-mm-Röhrchen, 210 K; Standard: 85proz. H_3PO_4 . – ^{93}Nb -NMR: (1) Bruker SWL-3-100 Wide-line-Spektrometer mit adaptiertem Varian-(WP-60-)Meßkopf, 16 MHz, zentrales Magnetfeld $B_0 = 1,527\text{ T}$, Sweep-Breite = 10 mT, Feldstärke des Hochfrequenzfeldes = 10 dB, Modulation = 0,1 mT, 14-mm-Röhrchen, typische Scanzahl = 150, typische Scanzeit = 2 min; Standard: ges. Lösung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{NbCl}_6]$ in absolutem CH_3CN ($B_0 = 1,5345\text{ T}$). (2) Bruker AM 360 (87,96 MHz), 10-mm-Röhrchen; Sweep-Breite = 125 kHz, 8,2 k Datensatz, Pulsbreite = 16,5 μs , Relaxations-Delay = 0,3 s, Linienverbreiterungsfaktor = 30 Hz, typische Scanzahl: 2500; Standard: wie unter (1), aber in CD_3CN . Alle ^{93}Nb -Messungen wurden bei Raumtemp. und in THF oder Toluol (für die Messungen am AM 360: deuteriert) durchgeführt.

Röntgenbeugungsmuster wurden an einem Syntex- P_2 -Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung und Graphit-Monochromator bei Raumtemp. aufgenommen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch SHELXS-86¹⁷⁾, die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoff-Atome mit dem Programm SHELX-76¹⁸⁾. Wasserstoff-Atome wurden in berechnete Lagen gebracht. Die Fehlordnung zwischen Cl und $(\text{CO})_2$ wurde durch eine Besetzung von 50:50% berücksichtigt. Die Zeichnung (Abb. 1) wurde mit dem Programm SCHAKAL¹⁹⁾ erstellt. Geeignete Kristalle der Zusammensetzung $\text{ClNb}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2 \cdot 1/2\text{ THF}$ dieses nach Gl. (1b) im Gemisch mit $\text{HNb}(\text{CO})_4\text{dppe}$ und $\text{HNb}(\text{CO})_3(\text{dppe})_2$ anfallenden Komplexes wurden aus einer mit Pentan

versetzten Lösung der Komplexe in THF bei mehrwöchigem Stehen bei -25°C erhalten.

Darstellung der Komplexe

Im folgenden wird für die unter Gl. (1)–(5) (s. a. Tab. 1) formulierten Synthesewege jeweils ein Beispiel exemplarisch ausgeführt.

(1a). $\text{ClNb}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2$ (**5**): 225 mg (0,37 mmol) $\text{HNb}(\text{CO})_4\text{dppe}$, gelöst in 15 ml Toluol wurden bei Trockeneistemp. mit 14 mg (0,38 mmol) HCl in 5 ml Toluol versetzt, wobei Gasentwicklung (verstärkt nach Entfernen der Kühlung) und Verfärbung nach dunkelrot erfolgte. Nach 40 min. Rühren bei Raumtemp. wurde von braunem Niederschlag abfiltriert und das weinrote Filtrat auf wenige ml eingengt, wobei **5** als orangefarbenes Pulver ausfiel, Ausb. 141 mg (65%).

Eine entsprechende Umsetzung zwischen $\text{HNb}(\text{CO})_3\text{p}_3$ und HCl führt nach Ausfällen mit Heptan zu **8a** (Ausb. 36%) bzw., wenn unter CO-Atmosphäre gearbeitet wird, zu **3a** (Ausb. 53%).

(2). $\text{NCNb}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (**1d**): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 400 mg (1,02 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ in 25 ml THF wurden 158 mg (1,03 mmol) ICN gegeben. Nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung (ca. 10 min), wurden 483 mg (3,5 mmol) PMe_2Ph eingebracht und innerhalb 1 h auf Raumtemp. gebracht. Die Lösung wurde noch 2 h gerührt, filtriert und das weinrote Filtrat eingedampft. Das hierbei erhaltene schwarzrote Öl wurde mit 6 ml Hexan gewaschen und 5 h i. Hochvak. getrocknet. Hierbei fiel **1d** als dunkelroter, grünlich changierender Feststoff an, Ausb. 403 mg (64%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NNbO}_3\text{P}_3$ (617,4)

Ber. C 54,47 H 5,39 N 2,27 Nb 15,05 P 15,05

Gef. C 54,1 H 5,5 N 2,2 Nb 15,1 P 15,3

Ebenso dargestellt wurden **2d** (Ausb. 63%) sowie durch Umsetzung von Hexacarbonylniobat mit I_2 , **1c** (rotes Pulver, Ausb. 79%), **2c** (Ausfällen mit Hexan, Ausb. 69%) und **6c** (Ausfällen mit Hexan, Ausb. 45%) sowie **8c** (Ausb. 57%). Umsetzung von $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^\ominus$ mit Br_2 in Gegenwart von PMe_2Ph unter CO-Atmosphäre ergab **1b** (orangerotes Pulver, Ausb. 78%).

(3). $\text{BrNb}(\text{CO})_3\text{bdpm}$ (**2b**): Eine Suspension von 320 mg (2,00 mmol) Pyridiniumbromid und 250 mg (0,99 mmol) bdpm in 25 ml THF wurde bei Raumtemp. und in CO-Atmosphäre unter Rühren mit 398 mg (1,02 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ versetzt und 2 d gerührt (verhaltene Gasentwicklung während der ersten Stunde). Nach Filtration der orangefarbenen Lösung wurde bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft und das entstandene leuchtend rote Öl mit 10 ml Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Hochvak. fiel **2b** als intensiv roter Feststoff an, Ausb. 254 mg (51%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BrNbO}_3\text{P}_3$

Ber. C 33,03 H 5,35 Br 15,70 Nb 18,25 P 18,25

Gef. C 29,8 H 5,1 Br 16,0 Nb 18,0 P 18,3

Ebenso wurde, unter N_2 , durch Ausfällen mit Hexan **6b** erhalten (Ausb. 88%).

(4). $\text{ClNb}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (**1a**): Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 391 mg (1,0 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Nb}(\text{CO})_6]$ und 483 mg (3,5 mmol) PMe_2Ph in 25 ml THF wurde in CO-Atmosphäre unter Rühren vorsichtig mit 274 mg (1,1 mmol) NbCl_5 versetzt. Hierbei setzte sogleich Gasentwicklung ein. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wurde die Reaktionsmischung innerhalb 1 h auf Raumtemp. gebracht und noch weitere 2 h gerührt. Die Farbe der Lösung wechselte dabei von Gelb nach Grünschwartz. Nach Filtration wurde eingedampft, der schwarzbraune Rückstand mit 20 ml Toluol aufgenommen, erneut von Ungelöstem abfiltriert und das

Filtrat auf 5 ml eingengt, wobei **1a** als orangerotes Pulver ausfiel, Ausb. nach dem Trocknen i. Hochvak. 458 mg (73%).

$C_{27}H_{33}ClNbO_3P_3$ (626.8)

Ber. C 51.74 H 5.31 Cl 5.66 Nb 14.82 P 14.82

Gef. C 51.3 H 5.3 Cl 5.8 Nb 14.7 P 14.0

In analoger Weise wurden auch **2a** (Ausb. 76%) und, durch Ausfällen mit Hexan, **6a** (Ausb. 67%) gewonnen.

(5) $CINb(CO)_3bdpm$ (**2a**): 561 mg $NbCl_4 \times 2$ THF (1.45 mmol) (hergestellt durch Reduktion von $NbCl_5 \times 2$ MeCN mit Al in THF) und 378 mg (1.50 mmol) $bdpm$ wurden in 50 ml THF suspendiert, mit 0.74 ml Na/Hg (1%) versetzt und unter Überleiten eines schwachen CO-Stromes ca. 12 h gerührt (erste CO-Banden von **2a** treten bereits nach etwa 1 h auf). Nach Absetzen eines feinen, dunklen Niederschlags wurde dekantiert und über 1 cm Celite (vorbehandelt durch Entgasen i. Hochvak. und Belegen mit N_2) filtriert. Die dunkelorangebraune Lösung wurde bis auf 5 ml eingengt, unter Rühren mit 25 ml Hexan versetzt und einige Tage bei $-20^\circ C$ belassen. Sodann wurde **2a** als orangefarbenes, feinkristallines Pulver abfiltriert, Ausb. 145 mg (22%). In Lösung verliert **2a** langsam CO und geht über in $CINb(CO)_2(bdpm)_2$ [$\nu(CO) = 1805$ und 1734 cm^{-1}].

In gleicher Weise wurde auch **3a** erhalten (Ausb. 31%).

CAS-Registry-Nummern

1a: 121096-98-8 / **1b**: 121072-84-2 / **1c**: 121072-85-3 / **1d**: 121072-79-5 / **2a**: 121072-86-4 / **2b**: 121096-99-9 / **2c**: 121072-87-5 / **2d**: 121072-88-6 / **3a**: 121097-00-5 / **3b**: 121097-01-6 / **4**: 121072-89-7 / **5**: 121072-81-9 / **6a**: 121072-90-0 / **6b**: 121072-91-1 / **6c**: 121072-92-2 / **7**: 121072-82-0 / **8a**: 121072-93-3 / **8c**: 121097-02-7 / Nb: 7440-03-1 / $HNb(CO)_4dppe$: 93800-25-0 / $HNb(CO)_3p_3$: 93799-64-5 / $[Et_4N][Nb(CO)_6]$: 82581-56-4 / $CINb(CO)_2(bdpm)$: 121072-83-1

^{1) 1a)} D. Rehder, U. Puttfarcken, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 348. — ^{1b)} K. Bachmann, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **276**

- (1984) 177. — ^{1c)} D. Rehder, P. Oltmanns, M. Hoch, C. Weidemann, W. Priebisch, *ibid.* **308** (1986) 19. — ^{1d)} D. Rehder, M. Fornalczyk, P. Oltmanns, *ibid.* **331** (1987) 207.
- ²⁾ A. Davison, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **36** (1972) 113.
- ³⁾ F. J. Wells, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **6** (1987) 1351.
- ⁴⁾ F. Calderazzo, G. Pampaloni, G. Pelizzi, F. Vitali, *Organometallics* **7** (1988) 1083.
- ⁵⁾ R. J. Burt, G. J. Leigh, D. L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 793.
- ⁶⁾ M. L. Luetgens, Jr., D. J. Santure, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 552.
- ^{7) 7a)} S. Datta, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1134. — ^{7b)} L. D. Brown, S. Datta, J. K. Kouba, L. K. Smith, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 729.
- ^{8) 8a)} F. Calderazzo, G. Pampaloni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1249. — ^{8b)} F. Calderazzo, G. Pampaloni, P. F. Zanazzi, *ibid.* **1982**, 1305.
- ⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53718, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁰⁾ T. Greiser, U. Puttfarcken, D. Rehder, *Transition Met. Chem.* **4** (1979) 168.
- ^{11) 11a)} P. J. Domaille, B. M. Foxman, T. J. McNeese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4114. — ^{11b)} P. Meakin, L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1025. — ^{11c)} R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **121** (1982) 373.
- ¹²⁾ D. Rehder in *Multinuclear NMR* (J. Mason, Ed.), Kap. 19, Plenum Press, New York 1987.
- ¹³⁾ R. Talay, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **77** (1983) L175.
- ^{14) 14a)} D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* **9** (1984) 125. — ^{14b)} D. Rehder, *Chimia* **40** (1986) 186.
- ¹⁵⁾ F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, G. Pellizi, R. Zamboni, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1865.
- ¹⁶⁾ M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4170.
- ¹⁷⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solutions*, Universität Göttingen, 1986.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976.
- ¹⁹⁾ E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 58. [80/89]