

Journal of Organometallic Chemistry, 210 (1981) 313–329
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ALTERNATIV-LIGANDEN

XIII *. KOORDINATIVES VERHALTEN DER CHELATLIGANDEN

$\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ (Me = CH₃; X, X' = N, P, As)

K. BETKA und J. GROBE *

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Hochschulstrasse 4, D-6100 Darmstadt (West-Germany)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1980)

Summary

In order to gain information about the coordinating properties of the chelating ligands $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ (abbr. XGeCCX') the chemical and spectroscopic results obtained during the synthesis of the $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$ complexes (M = Cr, Mo, W; X, X' = N, P, As) are critically discussed and compared with the results for the analogous five-membered ring chelates $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCX}')$.

Zusammenfassung

Zur Ableitung von Informationen über die Koordinationseigenschaften der Chelatliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ (im Folgenden abgekürzt: XGeCCX') werden die bei der Synthese der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$ (M = Cr, Mo, W; X, X' = N, P, As) gewonnenen Erkenntnisse und spektroskopischen Daten (IR, NMR) kritisch ausgewertet und mit den bei analogen Fünfringchelaten $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCX}')$ gewonnenen Ergebnissen verglichen.

Einleitung

In einer früheren Arbeit [2] wurde experimentelles Material über Fünfringchelatkomplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_4\text{XM}'\text{CX}'$ (M = Cr, Mo, W; X, X' = N, P, As, M' = Si, Ge) zusammengefasst und im Hinblick auf $(p-d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteile zwischen Elementen der V. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems sowie auf $(d-d)\pi$ -Wechselwirkungen in der Übergangsmetall-Ligand-Verknüpfung

* Mitteilung XII, s. Lit. 1.

fung vergleichend diskutiert. Um den Einfluss der Chelatringgröße auf die spektroskopischen Daten zu überprüfen, haben wir Untersuchungen zur Darstellung analoger Sechsringchelate mit den gleichen Donorgruppen XGe und CX' vorgenommen. Darstellung und Charakterisierung der hierbei erhaltenen Komplexe sind in einer vorausgehenden Arbeit [1] beschrieben. Die Ergebnisse werden hier unter Berücksichtigung der angesprochenen Bindungsmodelle kritisch ausgewertet.

Chemische Befunde: Koordinationseigenschaften der Liganden

Der auffälligste chemische Befund bei dem Versuch, die N-haltigen Chelatliganden NGeCCX' und XGeCCN in die Carbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs einzuführen, ist die Bildung von Mono- und Disubstitutionsprodukten $M(\text{CO})_5\text{L}$ bzw. $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ anstelle der Chelatkomplexe. Die Koordination erfolgt dabei über die X-Atome. Im Gegensatz dazu sind die analogen Fünfringchelatkomplexe $M(\text{CO})_4(\text{XGeCN})$ und $M(\text{CO})_4(\text{NGeCX}')$ mit Ausnahme des $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{AsGeCN})$ zugänglich [3], weisen jedoch nur geringe thermische Stabilität auf. Die wesentliche Ursache für die geringere Stabilität der Sechsringchelatkomplexe dürfte die mit zunehmender Ringgröße verbundene Abnahme des Chelateffektes sein [4]. Auch im Vergleich zu dem in der Literatur beschriebenen Chelatkomplex $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ resultiert für die germaniumhaltigen Systeme $M(\text{CO})_4(\text{PGeCCN})$ und $M(\text{CO})_4(\text{NGeCCP})$ eine Destabilisierung. Als Gründe dafür sind die schlechten Donoreigenschaften der P—Ge- oder N—Ge-Gruppen und sterische Effekte (Unsymmetrie im Sechsring und Raumbedarf der GeMe_2 -Gruppe) zu diskutieren.

Als zusätzlicher Einfluss ist eine intramolekulare $\text{X}' \rightarrow \text{Ge}$ -Wechselwirkung in Betracht zu ziehen, die sich ausserdem in der geringen Reaktivität der GeN-Bindung des Liganden NGeCCN gegenüber Me_2XH ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) und auf die NMR-Parameter auswirkt.

Der Befund, dass die Chelatkomplexe $M(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$ mit $\text{X}, \text{X}' = \text{P}, \text{As}$ zugänglich sind, macht deutlich, dass die angesprochenen Effekte für die Phosphan- und Arsanliganden von geringerer Bedeutung sind. Allerdings ist die thermische Belastbarkeit der Komplexe eindeutig geringer als die der vergleichbaren Fünfringchelate.

Die grosse thermische Stabilität der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{X}'(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ bestätigt die auch aus anderen Untersuchungen bekannten guten Donor—Akzeptor-Eigenschaften der $\text{Me}_2\text{X}'\text{C}$ - und Me_2AsGe -Gruppen. Die Bildung der Verbindung *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi})_2$ bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{NBD}$ mit $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ im Molverhältnis 1/1 ist ebenfalls als Hinweis auf die guten Donor-Eigenschaften der Me_2AsGe -Gruppe zu werten. Die Koordination zweier Me_2AsGe -Gruppen ist also eindeutig gegenüber der Ausbildung des ($\sigma + \pi$)-Chelatsystems $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ unter Beteiligung der Vinylgruppe bevorzugt.

Der Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ ist dagegen nicht darstellbar; ebenso erfolglos bleibt die Reaktion des *cis*-Diolefinkomplexes $M(\text{CO})_4\text{NBD}$ mit $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$, die die Koordination der Me_2NGe und der Vinylgruppe zum Ziel hatte. Da die $M(\text{CO})_5\text{NMe}_3$ -Komplexe in der Literatur [5] als stabile sublimierbare Verbindungen beschrieben werden, sind diese Ergebnisse als Hinweis

auf eine N—Ge(*p*—*d*) π -Wechselwirkung zu werten. Bei rein induktiver Beeinflussung sollte nämlich die Me₂NGe-Gruppe wegen der im Vergleich zu Kohlenstoff geringeren Elektronegativität des Germaniums ein besserer Donor sein als Me₂NC-Systeme.

Das Koordinationsverhalten der Liganden bestätigt somit die auch aus anderen Untersuchungen bekannte Abstufung der Basizität der Amine: Alkylamin > Germylamin. Die entsprechenden Alkyl- und Germylphosphane bzw. -arsane zeigen kaum Unterschiede im Koordinationsvermögen.

Infrarot-Spektren

1. Zuordnung der CO-Valenzbanden

Hinsichtlich der Struktur der Komplexe und der sich daraus ergebenden Zuordnung der CO-Valenzbanden sei auf die vorausgehende Arbeit [2] verwiesen.

In Fig. 1 sind am Beispiel der Chromkomplexe die $\nu(\text{CO})$ - und $k(\text{CO})$ -Daten in Form von Strichdiagrammen dargestellt. Der Abbildung liegen die Daten der Tabellen 6 und 7 [1] zugrunde. Für die Komplexe *cis*-M(CO)₄L_n wird die Bandenfolge $\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) > \nu(B_1) > \nu(B_2)$ bzw. $\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) > \nu(B_1) = \nu(B_2)$

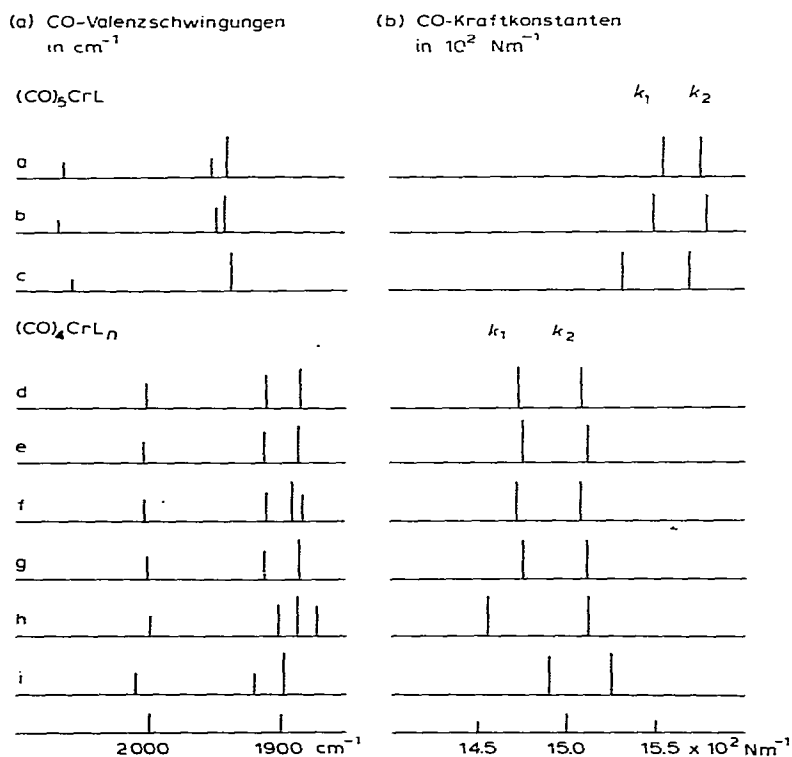


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ bzw. $k(\text{CO})$ -Daten der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_n$: (a) Me₂P(CH₂)₂GeMe₂Cl, (b) Me₂As(CH₂)₂GeMe₂Cl, (c) Me₂AsGeMe₂Vi, (d) Me₂PGeMe₂(CH₂)₂PMe₂, (e) Me₂PGeMe₂(CH₂)₂AsMe₂, (f) Me₂AsGeMe₂(CH₂)₂AsMe₂, (g) Me₂AsGeMe₂(CH₂)₂PMe₂, (h) (Me₂AsGeMe₂Vi)₂, (i) Me₂As(CH₂)₂-AsMe₂.

beobachtet. Für die Derivate $M(\text{CO})_5\text{L}$ werden die Bandenabfolgen $\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) > \nu(E)$ und $\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) = \nu(E)$ registriert.

2. Diskussion der IR-Daten

Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den Komplexen und ihre Beeinflussung durch die Variation von M, X und X' können aus der Lage der unter gleichen Bedingungen registrierten CO-Valenzbanden oder auch aus den daraus errechneten CO-Valenzkraftkonstanten abgeleitet werden. Dabei muss man berücksichtigen, dass die Kraftkonstanten nur innerhalb einer Reihe analoger Komplexe eine zuverlässige Diskussionsgrundlage darstellen. Der Einfluss der Variablen X, X' und M auf die CO-Valenzfrequenzen und -Kraftkonstanten ist aus der graphischen Darstellung der Fig. 1 besser zu erkennen als aus den zugehörigen Daten der Tab. 6 und 7 der vorrigen Arbeit [1].

Die Parameter der monosubstituierten Phosphan- und Arsanchromcarbonylkomplexe variieren nur in einem engen Bereich. Dies stimmt mit der Erwartung überein, da wegen der vergleichbaren Elektronegativität von Phosphor ($x_p = 2.1$) und Arsen ($x_{As} = 2.0$) ähnliche Bindungsverhältnisse in den Komplexen resultieren sollten. Im Widerspruch zur Erwartung steht die beim Übergang vom Alkyl- zum Germylarsan-Liganden beobachtete Verschiebung der CO-Valenzbanden zu niederen Wellenzahlen. Setzt man die Möglichkeit von $(p-d)\pi$ -Anteilen in der As-Ge-Bindung voraus, so sollten sich aufgrund des reduzierten Donor- und erhöhten π -Akzeptorvermögens Datenänderungen in entgegengesetztem Sinn ergeben. Der beobachtete Trend spricht daher für eine grössere Donorstärke des Germylarsans und ist auf der Basis rein induktiver Effekte ($x_C > x_{Ge}$) zu erklären.

Die Daten der Chelatkomplexe $M(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$ variieren innerhalb einer Verbindungsreihe mit gleichem Zentralatom M nur in einem sehr engen Bereich. Die vier möglichen Liganden XGeCCX' mit X, X' = P, As führen also zu vergleichbaren Elektronendichten am Metallzentrum M. Obwohl die Elemente Phosphor und Arsen ähnliche Elektronegativitäten besitzen, ist dieses Ergebnis nur verständlich, wenn man einen Ladungsausgleich zwischen den Donoratomen X' und X unter Beteiligung von M postuliert. X-X'-Wechselwirkungen über das Metallzentrum M hinweg werden auch durch die P-P-Kopplungen im ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen.

Interessant ist der Vergleich der Chelatkomplexe $M(\text{CO})_4(\text{AsGeCCA})$ (M = Cr, W) mit den verwandten *cis*-Verbindungen $M(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeR}_3)_2$, die zwei Germylarsanliganden enthalten. Letztere besitzen niedrigere CO-Valenzfrequenzen und -Kraftkonstanten. Der Ersatz eines CAs-Donors durch einen GeAs-Liganden hat im Fall der *cis*-Disubstitutionsprodukte also die gleichen Konsequenzen wie bei den monosubstituierten Komplexen. Dieser Befund lässt sich deuten, wenn man eine $(p-d)\pi$ -Wechselwirkung zwischen Arsen und Germanium ausschliesst und rein induktive Einflüsse berücksichtigt.

Welche Änderungen sich für die Kraftkonstanten k_1 und k_2 beim sukzessiven Austausch von Me_2AsC - gegen Me_2AsGe -Donorgruppen ergeben, ist aus Tab. 1 zu entnehmen. Der Austausch bewirkt jeweils eine Verringerung von k_1 (Kraftkonstante der zu As *trans*-ständigen CO-Liganden) in praktisch gleichen Beträgen, obwohl innerhalb der Komplexreihen gleichzeitig die Parameter Chelatringgrösse, Zentralatom und funktionelle Gruppen am Germanium variieren. Dies

TABELLE 1

VERÄNDERUNG DER CO-KRAFTKONSTANTEN EINIGER KOMPLEXE $M(\text{CO})_n\text{L}_{6-n}$ BEI SUKZESSIVEM ERSATZ VON Me_2AsC - GEGEN Me_2AsGe -DONORGRUPPEN

Komplex	k (10^2 Nm^{-1})					
	k_1	Δk_1	k_2	Δk_2	k_i	Δk_i
(a) $\text{W}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	14.92		15.29		0.37	
$\text{W}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	14.73	0.19	15.23	0.06	0.38	-0.01
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2$	14.51	0.22	15.19	0.04	0.39	-0.01
(b) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$	15.49		15.80		0.30	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$	15.32	0.17	15.70	0.10	0.29	0.01
(c) $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	14.90		15.26		0.35	
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	14.71	0.19	15.07	0.19	0.36	-0.01
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi})_2$	14.54	0.17	15.11	-0.04	0.36	0.00

kann als Hinweis auf die untergeordnete Bedeutung dieser Variablen innerhalb der Reihe der von uns untersuchten Komplexe gewertet werden.

Besser abgesicherte Erkenntnisse über den Einfluss der Chelatingrösse auf die Grösse der CO-Valenzkraftkonstanten lassen sich aus Tab. 2 ableiten. Hier sind die CO-Kraftkonstanten analoger Fünfring- [3] und Sechsringchelatekomplexe $M(\text{CO})_4(\text{XGeC}_n\text{X}')$ ($n = 1, 2$) einander gegenübergestellt. Die CO-Valenzbanden der Verbindungen werden unter gleichen experimentellen Bedingungen registriert. Die Differenzen:

$$\Delta k = k[M(\text{CO})_4(\text{XGeCX}')] - k[M(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')]$$

lassen gewisse Trends erkennen.

Die Unterschiede Δk sind in allen Fällen sehr gering. Generell ist der Wert von k_1 für die Fünfringchelate gleich oder grösser als der für die Sechsringchelate. Dieser Befund wird verständlich, wenn man für die Donorgruppen im Sechsringchelate geringfügig bessere σ -Donor bzw. schlechtere π -Akzeptoreigenschaften postuliert. Die insgesamt geringen Unterschiede einander entsprechender Kraftkonstanten lassen erkennen, dass die Ringgrösse nur einen untergeordneten Einfluss auf das Donor—Akzeptor-Vermögen der Chelatliganden besitzt.

Interessant wäre in diesem Zusammenhang ein Vergleich der CO-Kraftkonstanten mit denen von Komplexen des Typs $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{X}'\text{Me}_3)(\text{Me}_2\text{XGeMe}_3)$, in denen Ringeffekte gänzlich ausgeschaltet sind. Leider sind Komplexe dieses Typs in der Literatur nicht beschrieben. Versuche zu ihrer Darstellung werden derzeit in unserer Arbeitsgruppe unternommen. Eine Fülle von Informationen liegt dagegen über monosubstituierte Komplexe $M(\text{CO})_5\text{L}$ vor. Diese Daten bieten im Rahmen des vor kurzem von Timney [6] vorgestellten Modells zur Vorhersage von CO-Valenzschwingungen die Möglichkeit, die CO-Valenzkraftkonstanten der Komplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{X}'\text{Me}_3)(\text{Me}_2\text{XGeMe}_3)$ zu berechnen und mit denen geeigneter Fünfring- und Sechsringchelatekomplexe zu vergleichen.

Timney geht von der Vorstellung aus, dass die Effekte einzelner Liganden eines Metallcarbonyls auf die CO-Valenzkraftkonstanten additiv sind, und gibt zu deren Berechnung die folgende empirische Beziehung an:

$$k_{\text{CO}} = k_d + \sum_L \epsilon_L^q$$

TABELLE 2

DIFFERENZEN $\Delta h = h(\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2) - h(\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}'\text{Me}_2)$ VON CO-KRAFTKONSTANTEN

M	X	X'	$(\text{CO})_4\text{M}[\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}'\text{Me}_2]$						$\Delta h = h(n=1) - h(n=2)$					
			$n = j^a$			$n = 2$			Δh_1	Δh_2	Δh_1			
			h_1	h_2	k_1	k_2	h_1	h_2	k_1	k_2	k_1	Δh_1	Δh_2	Δh_1
Cr	P	P	14,77	15,13	0,36	14,73	15,08	0,35	0,04	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr	P	As	14,77	15,14	0,36	14,76	15,11	0,35	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01
Cr	As	P	14,76	15,12	0,36	14,75	15,11	0,36	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0
Cr	As	As	14,77	15,13	0,36	14,71	15,07	0,36	0,06	0,06	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	P	P	14,92	15,29	0,36	14,92	15,28	0,36	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	P	As	14,88	15,33	0,37	14,85	15,35	0,37	0,03	-0,02	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	As	P	14,85	15,33	0,38	14,82	15,34	0,38	0,03	-0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	As	As	14,84	15,38	0,37	14,81	15,35	0,37	0,03	0,03	0,0	0,0	0,0	0,0
W	P	P	14,83	15,20	0,37	14,80	15,18	0,38	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
W	P	As	14,83	15,21	0,38	14,82	15,20	0,37	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
W	As	P	14,82	15,19	0,38	14,79	15,17	0,38	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,0
W	As	As	14,76	15,22	0,38	14,73	15,23	0,38	0,03	-0,01	0,03	-0,01	0,0	0,0

^a Nach Literatur 3.

mit k_d = CO-Kraftkonstante einer isolierten M(CO)-Einheit; d = Anzahl der d -Elektronen des Metallzentrums. ϵ_L^θ = Ligandeneffekt-Konstante; gibt die Grösse der Veränderung von k_d bei Koordination von L im Winkel θ zur M(CO)-Einheit an.

Da die von Timney gegebene Übersicht nur ungenügende Informationen über die für uns interessanten Systeme enthält und die experimentellen Daten für einen zuverlässigen Vergleich unter gleichen Versuchsbedingungen registriert sein müssen, werden hier Ligandeneffekt-Konstanten errechnet, die diese Bedingungen erfüllen. Die Basis der Berechnungen bilden die CO-Valenzbanden der in den Tab. 7 [1] und Tab. 3 zusammengefassten monosubstituierten Komplexe M(CO)₅L. Für alle IR-Spektren wurden Cyclohexanlösungen vergleichbarer Konzentration verwendet. Nach der Methode von Cotton und Kraihanzel werden die ebenfalls in den genannten Tabellen aufgeführten CO-Kraftkonstanten berechnet. Auf der Basis der von Timney angegebenen Bestimmungsgleichungen lassen sich dann aus den CO-Kraftkonstanten die Ligandeneffekt-Konstanten der Tab. 4 berechnen, die folgende Gesetzmässigkeiten erkennen lassen: (a) Die Koordination des σ -Donorliganden NMe₃ an M(CO)₅-Fragmente (M = Cr, Mo, W) führt zur Erniedrigung beider Kraftkonstanten k_1 und k_2 ; und (b) Phosphor und Arsen als Donoratome bewirken eine Erhöhung der Kraftkonstanten k_1 der *trans*-ständigen und eine Erniedrigung der Kraftkonstanten k_2 der *cis*-ständigen CO-Gruppen.

Die auf diese Weise ermittelten Ligandeneffekt-Konstanten werden nun zur Berechnung der CO-Valenzkraftkonstanten der Komplexe *cis*-M(CO)₄LL' heran-

TABELLE 3

IR-SPEKTREN IM CO-VALENZSCHWINGUNGSBEREICH UND CO-KRAFTKONSTANTEN AUSGEWÄHLTER CARBONYLKOMPLEXE LM(CO)₅ ZUR BERECHNUNG VON LIGAND-EFFEKT-KONSTANTEN

(CO) ₅ ML		ν (cm ⁻¹)			k (10 ² Nm ⁻¹)		
M	L	A ₁ ²	A ₁ ¹	E	k_1	k_2	k_i
Cr	NMe ₃ ^a	2072	1920	1937	15.09	15.81	0.33
Cr	PMe ₃ ^a	2066	1953	1941	15.63	15.81	0.30
Cr	AsMe ₃ ^a	2069		1944	15.49	15.86	0.30
Mo	NMe ₃ ^a	2077	1924	1942	15.16	15.89	0.33
Mo	PMe ₃ ^a	2076	1955	1946	15.68	15.92	0.31
Mo	AsMe ₃ ^a	2076		1949	15.54	15.96	0.31
W	NMe ₃ ^a	2076	1921	1931	15.14	15.76	0.35
W	PMe ₃ ^a	2076	1949	1939	15.58	15.84	0.33
W	AsMe ₃ ^a	2076	1943	1937	15.46	15.83	0.34
Cr	PMe ₂ GeMe ₃ ^b	2060w		1931vs	15.27	15.68	0.31
Cr	AsMe ₂ GeMe ₃ ^b	2055w	1945s(sh)	1931vs	15.47	15.66	0.30
Mo	PMe ₂ GeMe ₃ ^b	2065w		1938vs	15.36	15.79	0.31
Mo	AsMe ₂ GeMe ₃ ^b	2065w	1954s(sh)	1940vs	15.64	15.80	0.30
W	PMe ₂ GeMe ₃ ^b	2065w	1945s(sh)	1940vs	15.48	15.78	0.31
				1935vs			
W	AsMe ₂ GeMe ₃ ^b	2065w		1935vs	15.30	15.76	0.32

^a Nach Literatur [5]. ^b Nach Literatur [7].

TABELLE 4

LIGAND-EFFEKT-KONSTANTEN (10^2 Nm^{-1}) FÜR OKTAEDRISCHE KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ ($\theta 90^\circ$)

Ligand	ϵ_L^{cis}	ϵ_L^{trans}	$\frac{1}{2}[\epsilon_L^{cis} + \epsilon_L^{trans}]$
<i>(a) Chromkomplexe</i>			
NMe ₃	-0.34	-0.14	-0.24
PMe ₃	-0.34	0.40	0.03
AsMe ₃	-0.29	0.26	0.02
PMe ₂ CH ₂ CH ₂ GeMe ₂ Cl	-0.38	0.32	-0.03
AsMe ₂ CH ₂ CH ₂ GeMe ₂ Cl	-0.35	0.26	-0.05
PMe ₂ GeMe ₃	-0.47	0.04	-0.22
AsMe ₂ GeMe ₃	-0.49	0.24	-0.13
AsMe ₂ GeMe ₂ CH=CH ₂	-0.45	0.09	-0.18
<i>(b) Molybdänkomplexe</i>			
NMe ₃	-0.28	-0.09	-0.19
PMe ₃	-0.25	0.43	0.09
AsMe ₃	-0.21	0.29	0.04
PMe ₂ GeMe ₃	-0.38	0.11	-0.14
AsMe ₂ GeMe ₃	-0.37	0.39	0.01
<i>(c) Wolframkomplexe</i>			
NMe ₃	-0.33	-0.03	-0.18
PMe ₃	-0.25	0.41	0.08
AsMe ₃	-0.26	0.29	0.02
PMe ₂ GeMe ₃	-0.31	0.31	0.0
AsMe ₂ GeMe ₃	-0.33	0.13	-0.10

gezogen. Die Bestimmungsgleichungen für k in (10^2 Nm^{-1}) lauten:

$$k_1 = k_6 + 3\epsilon_{\text{CO}}^{cis} + \frac{\epsilon_L^{cis} + \epsilon_L^{trans}}{2} + \frac{\epsilon_{L'}^{cis} + \epsilon_{L'}^{trans}}{2}$$

$$k_2 = k_6 + 2\epsilon_{\text{CO}}^{cis} + \epsilon_{\text{CO}}^{trans} + \epsilon_L^{cis} + \epsilon_{L'}^{cis}$$

$$k_i = -0.1 \frac{k_1 + k_2}{2} + 1.88$$

Die Gleichung für k_i wird auf der Basis der CO-Kraftkonstanten der Tab. 7 [1] und 3 graphisch ermittelt. Die Ergebnisse der Berechnungen für gemischt substituierte $cis\text{-M}(\text{CO})_4\text{LL}'$ Komplexe sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die von Cotton und Kraihanzel abgeleitete Bedingung $k_1 < k_2$ ist in allen Fällen erfüllt. Erwartungsgemäss ergibt sich ein sprunghafter Anstieg von k_1 beim Übergang von Amin- zu Phosphan- bzw. Arsanliganden, während die Daten der Komplexe mit Phosphor und/oder Arsen als Donoratomen nur in einem sehr engen Bereich variieren.

Tab. 5 enthält zum Vergleich mit den berechneten CO-Kraftkonstanten die nach Cotton und Kraihanzel ermittelten Daten der entsprechenden Chelatkomplexe. Die Differenzen $\Delta k = k(cis\text{-M}(\text{CO})_4\text{LL}') - k(\text{Chelat})$ sind gering und bestätigen somit den geringen Einfluss der Ringgrösse auf die CO-Kraftkonstanten. Die beobachteten geringen Unterschiede lassen sich auf der Grundlage des vorliegenden Materials nicht zuverlässig interpretieren; die Darstellung und Untersuchung geeigneter Vertreter der Komplexreihe $cis\text{-M}(\text{CO})_4(\text{X}'\text{Me}_3)\text{-}$

TABELLE 5

CO-VALENZKRAFTKONSTANTEN DER CARBONYLKOMPLEXE $cis\text{-}M(\text{CO})_4(\text{DGeMe}_3)(\text{D}'\text{Me})$, $M(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{D}'$ UND $\Delta k = k[\text{cis-}M(\text{CO})_4(\text{DGeMe}_3)(\text{D}'\text{Me})] - k[M(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{D}']$; $\text{D} = \text{Me}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$); $\text{D}' = \text{Me}_2\text{X}'$ ($\text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$); $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $n = 1, 2$; k IN (10^2 Nm^{-1})

D	D'	$cis\text{-}Cr(\text{CO})_4(\text{DGeMe}_3)(\text{D}'\text{Me})$		$Cr(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2\text{CH}_2\text{D}'^a$		Δk				
		k_1	k_2	k_1	k_2	Δk_1	Δk_2			
Me ₂ P Me ₂ As	NMe ₂	14.43	15.00	0.41	14.43	0.43	0.00	-0.14	-0.02	
	NMe ₂	14.52	14.98	0.41	—	—	—	—	—	
Me ₂ P Me ₂ P Me ₂ As Me ₂ As	PMe ₂	14.70	15.00	0.40	Cr(CO) ₄ DGeMe ₂ (CH ₂) ₂ D'	14.73	15.08	-0.03	-0.08	0.05
	AsMe ₂	14.69	15.05	0.39	14.76	15.11	0.35	-0.07	-0.06	0.04
	PMe ₂	14.79	14.98	0.39	14.75	15.11	0.36	0.04	-0.13	0.03
	AsMe ₂	14.78	15.03	0.39	14.71	15.07	0.36	0.07	-0.04	0.03
Me ₂ P Me ₂ As	NMe ₂	14.58	15.17	0.39	$Mo(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2\text{CH}_2\text{D}'^a$		14.54	15.30	0.42	-0.13
	NMe ₂	14.73	15.18	0.39	14.52	15.29	0.42	0.21	-0.11	-0.03
Me ₂ P Me ₂ P Me ₂ As Me ₂ As	PMe ₂	14.86	15.20	0.38	$Mo(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{D}'$		14.92	15.28	0.36	-0.08
	AsMe ₂	14.81	15.24	0.38	14.85	15.35	0.37	-0.04	-0.11	0.01
	PMe ₂	15.01	15.21	0.37	14.82	15.34	0.38	0.19	-0.13	-0.01
	AsMe ₂	15.01	15.25	0.37	14.81	15.35	0.37	0.20	-0.10	0.00
Me ₂ P Me ₂ As	NMe ₂	14.65	15.11	0.39	$W(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2\text{CH}_2\text{D}'^a$		14.46	15.14	0.43	-0.03
	NMe ₂	14.55	15.09	0.40	14.46	15.13	0.43	0.09	-0.04	-0.03
Me ₂ P Me ₂ P Me ₂ As Me ₂ As	PMe ₂	14.91	15.19	0.38	$W(\text{CO})_4\text{DGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{D}'$		14.80	15.18	0.38	0.11
	AsMe ₂	14.85	15.18	0.38	14.82	15.20	0.37	0.03	-0.02	0.01
	PMe ₂	14.81	15.17	0.38	14.79	15.17	0.38	0.02	0.00	0.00
	AsMe ₂	14.75	15.16	0.39	14.73	15.23	0.38	0.02	-0.07	0.01

^a Nach Literatur 3.

($\text{Me}_2\text{XGeMe}_3$) könnte hier weiterhelfen.

Auf die Anwendung von Literaturmodellen [8,9] zur Separierung von σ -Donor- und π -Akzeptoranteilen der M-L-Bindung wird hier verzichtet, da sich im Fall der Fünfringchelate $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCX}')$ [2] keine Informationen ergeben haben, die wesentlich zur Klärung der Bindungsbeschreibung beitragen könnten.

Kernresonanz-Spektren

1. Ergebnisse der Protonenresonanzuntersuchungen

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der freien und koordinierten Liganden sind in vorhergehenden Arbeiten [1,10] zusammengefasst. Die beobachteten Trends sind der Tab. 6 in Form der $\Delta\delta$ -Werte (Koordinationsverschiebung) und für die Chrom-Komplexe dem Strichdiagramm der Fig. 2 zu entnehmen. Die Auswirkungen der Koordination auf die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Liganden XGeCCX' lassen sich wie folgt zusammenfassen:

(a) Die Signale der GeMe_2 -Protonen werden um 0.15 bis 0.19 ppm zu höherem Feld verschoben. Für die einzähnigen Liganden $\text{Me}_2\text{X}'(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ und $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ fällt diese Verschiebung deutlich kleiner (0.06–0.10 ppm) aus. Bei der Koordination zweier $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{R}$ -Liganden in *cis*-Position wird sogar eine Tieffeldverschiebung von 0.14–0.16 ppm beobachtet.

(b) Ähnliche Koordinationseffekte zeigen die Signale der Ethylen-Protonen $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{X}'$. In den Chelatkomplexen resultieren Hochfeldverschiebungen

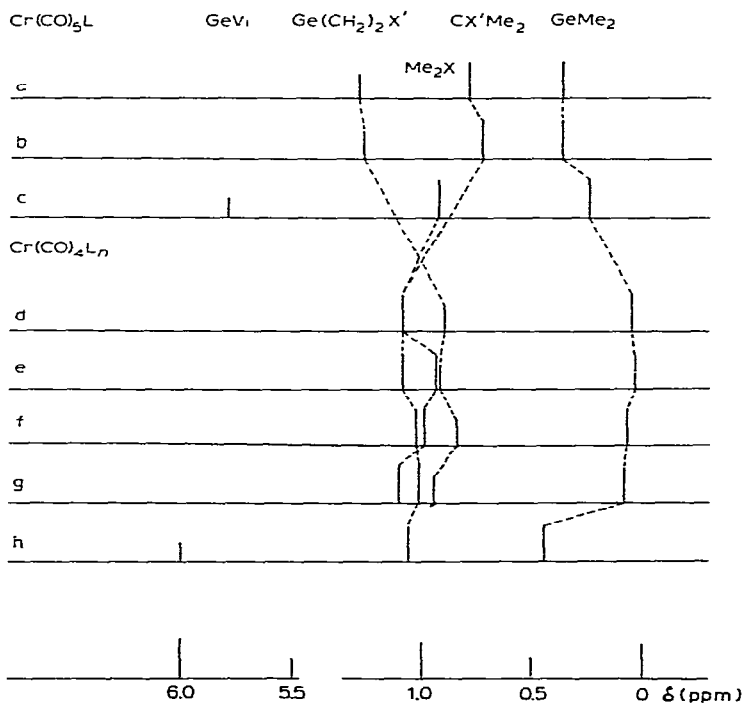


Fig. 2. Chemische Verschiebungen der Protonensignale der Chromkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_n$; Liganden a bis h wie in Fig. 1.

TABELLE 6

DIFFERENZEN $\Delta\delta = \delta(\text{LIGAND}) - \delta(\text{KOMPLEX})$ DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN IM KOMPLEXGEBUNDENEN UND FREIEN LIGANDEN (Angabe in ppm)

R	R'	Me ₂ XGe			GeMe ₂			GeCH ₂ CH ₂ X'			GeVi			CX'Me ₂		
		Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
<i>M(CO)₄L</i>																
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ PMc ₂	-0.06	-0.06	-0.21	0.15	0.17	0.17	0.31	0.37	0.34	-	-	-0.23	-0.20	-0.34	
Me ₂ F	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	-0.06	-0.06	-0.22	0.16	0.18	0.18	0.30	0.39	0.25	-	-	-0.16	-0.15	-0.26	
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	-0.07	-0.07	-0.20	0.17	0.15	0.15	0.38	0.29	0.29	-	-	-0.18	-0.18	-0.29	
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ PMc ₂	-0.06	-0.06	-0.16	0.16	0.16	0.19	0.26	0.36	0.32	-	-	-0.25	-0.22	-0.35	
(Me ₂ As	CH=CH ₂) ₂	-0.27	-	-	-0.14	-	-	-	-	-	-0.02	-	-	-	-	
(Me ₂ As	(CH ₂) ₂ NMe ₂) ₂	-	-	-0.28	-	-	-0.16	-	-	0.05	-	-	-	-	0.04	
<i>Cr(CO)₅L</i>																
Cl	(CH ₂) ₂ PMc ₂	-	-	-	0.10	-	-	-0.08	-	-	-	-	0.00	-	-	
Cl	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	-	-	-	0.06	-	-	-0.06	-	-	-	-	0.03	-	-	
Me ₂ As	CH=CH ₂	0.01	-	-	0.06	-	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-	

zwischen 0.26 und 0.39 ppm; die *cis*-Koordination zweier AsGeCCN-Liganden führt dagegen nur zu einer Verschiebung um 0.05 ppm zu höherem Feld. Eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale um 0.06–0.08 ppm tritt im Fall der Halbliganden $\text{Me}_2\text{X}'(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ auf.

(c) Die Signale der Me_2XGe - bzw. $\text{Me}_2\text{X}'\text{C}$ -Protonen erfahren bei der Bildung der Chelatkomplexe Tieffeldverschiebungen von 0.06–0.22 bzw. 0.16–0.35 ppm, wobei folgende Abhängigkeit von M zu erkennen ist: $\text{Cr} \sim \text{Mo} < \text{W}$. Die Koordination eines Me_2XGe - oder $\text{Me}_2\text{X}'\text{C}$ -Liganden (X, X' = P, As) ist mit nur geringen Änderungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale (0.01–0.03 ppm) in Richtung höherer Feldstärke verbunden; dagegen wirkt sich die *cis*-Anordnung zweier Me_2XGe -Gruppen für X = As in einer Tieffeldverschiebung um 0.27 ppm aus.

(d) Für die phosphorhaltigen Liganden verursacht die Koordination eine betragsmässig grosse Änderung der $J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten. Nach Literaturangaben ist mit der Ausbildung der M–P-Bindung ein Vorzeichenwechsel für die $^2J(\text{PH})$ -Kopplung verbunden [11]. Die Änderungen $\Delta J = ^2J(\text{PH})_{\text{Komplex}} - ^2J(\text{PH})_{\text{Ligand}}$ liegen im Bereich von 8.9 bis 10.7 Hz. Die ΔJ -Werte sind für die Me_2PC -Gruppen mit Ausnahme des $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ um 0.4 bis 1.8 Hz kleiner als für die Me_2PGe -Donorgruppen. Für Kopplungen über mehr als zwei Bindungen ist eine ähnliche Betrachtung nicht möglich, weil die Vorzeichen solcher Wechselwirkungen nicht bekannt sind.

Die beobachteten Effekte lassen sich auf der Basis der bestehenden Bindungsmodelle folgendermassen interpretieren: Die Hochfeldverschiebung der Me_2Ge - und $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{X}'$ -Protonen wird verständlich, wenn man in den freien Liganden (*p-d*) π -Bindungsanteile zwischen E und Germanium postuliert, die bei der Koordination wegfallen. Die erhöhte Abschirmung resultiert aus dem grösseren s-Charakter der Germanium–Kohlenstoff-Bindungen. Mit dieser Hypothese in Einklang steht auch der Befund, dass die Me_2Ge -Protonenresonanzen der Liganden $\text{Me}_2\text{X}'(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ bei der Koordination zu hohem Feld verschoben werden. Hier wird die in den freien Liganden nachgewiesene intramolekulare $\text{X}' \rightarrow \text{Ge}$ -Wechselwirkung durch die Koordination aufgehoben.

Die generell kleineren Tieffeldverschiebungen der Me_2Ge -Protonen im Vergleich zu den $\text{CX}'\text{Me}_2$ -Protonen lassen sich ebenfalls auf dieser Grundlage interpretieren. Die Wechselwirkung zwischen X und Ge führt bereits in den freien Liganden zu grösseren δ -Werten für die Me_2XGe - als für die vergleichbaren $\text{Me}_2\text{X}'\text{C}$ -Gruppen. Die Tieffeldverschiebung bei der Koordination, eine Folge der Koordinationsentschirmung, fällt deshalb für die Me_2XGe -Protonen geringer aus als für die $\text{Me}_2\text{X}'\text{C}$ -Protonen. Die beobachteten Effekte sind für die Me_2PGe - und Me_2AsGe -Resonanzen ungefähr gleich gross.

Die Abhängigkeit der Koordinationsverschiebung von M zeigt ebenso wie die bei der Koordination von zwei Germylarsan-Liganden beobachteten Tieffeldverschiebungen der Me_2As - und der Me_2Ge -Protonen, dass den diskutierten Bindungseffekten noch andere Einflüsse überlagert sind. Hierbei ist insbesondere an die Möglichkeit des Ladungsausgleichs zwischen X und X' über M hinweg, an sterische Nachbargruppen- und an Ringeffekte zu denken.

Um Informationen über den Einfluss der Ringgrösse auf die Verschiebung der Protonenresonanzen bei der Koordination der Chelatliganden zu erhalten, werden in Tab. 7 die $\Delta\delta$ -Werte der sich nur um eine CH_2 -Gruppe unterscheidenden Fünfring- und Sechsringchelatekomplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeC}_n\text{X}')$ ($n = 1, 2$) gegen-

übergestellt. In guter Übereinstimmung mit der Erwartung werden für die Fünf- und Sechsringchelate gleichgerichtete Koordinationsverschiebungen für die einzelnen funktionellen Gruppen der Liganden beobachtet. In der Regel ist der $\Delta\delta$ -Wert für die Fünfringchelate grösser. Ausnahmen bilden in einigen Fällen die Protonenresonanzen der Me_2EGe -Protonen, bei denen eine deutliche Abhängigkeit von M zu erkennen ist. Hier spielen wahrscheinlich sterische Einflüsse, insbesondere die Ringspannung in den Chrom- und Molybdänfünfringchelaten, eine Rolle.

2. Ergebnisse der Phosphorresonanzuntersuchungen

Nach den heute gültigen Vorstellungen beeinflussen vor allem drei Faktoren die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum. Dies sind die Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den Substituenten, die Besetzung der d -Orbitale am Phosphoratom durch (p - oder $d-d$) π -Bindungsanteile und Veränderungen der Bindungswinkel am Phosphoratom [12].

Die in dieser Arbeit gewonnenen Phosphorresonanzdaten werden im Hinblick auf σ -Donor- und π -Rückbindungseffekte unter Verwendung geeigneter Vergleichswerte aus der Literatur überprüft. Die Ergebnisse der Messungen sind in den vorhergehenden Arbeiten [1,10] zusammengestellt. Der Tab. 8 sind die durch die Koordination bewirkten chemischen Verschiebungen:

$$\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$$

zu entnehmen. Die Daten lassen folgende Effekte erkennen [$\delta(\text{P})$ (ppm) rel. zu H_3PO_4 (85%)]:

1. In den freien Liganden ergibt sich für die Me_2PC -Gruppen eine chemische Verschiebung von etwa -48 ppm. Diese Lage ist typisch für tertiäre Alkylphosphane und stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von -48.5 ppm für den Vergleichsliganden $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ überein [4]. Der Vergleich mit dem um eine CH_2 -Gruppe kürzeren Liganden erscheint zulässig, da die ^{31}P -NMR-Daten der untersuchten Liganden praktisch keine Abhängigkeit vom anderen Donor des Chelatliganden erkennen lassen. Ausserdem werden auch für die Liganden $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})_2$ ($n = 2, 3$) [13] praktisch gleiche $\delta(\text{P})$ -Werte gefunden. Die Signale der Me_2PGe -Gruppen liegen bei etwa -118 ppm. Die beobachtete Verschiebung um etwa 70 ppm beim Ersatz von Alkyl- durch Germylgruppen stimmt in der Grössenordnung mit Literaturangaben [14] überein. [$\text{MeP}(\text{GeMe}_3)_2$ $\delta(\text{P}) -177$ ppm; $\text{P}(\text{GeMe}_3)_3$ $\delta(\text{P}) -228$ ppm].

2. Die Koordination der phosphorhaltigen Liganden führt generell zur Tiefeldverschiebung der ^{31}P -Resonanzen. Die beobachteten Effekte liegen für die Me_2PC - und Me_2PGe -Gruppen in der gleichen Grössenordnung und nehmen in der Reihe $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ ab. Der gleiche Trend ist auch bei den Vergleichskomplexen $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ zu beobachten; allerdings sind für diese infolge der kleineren Chelatringe erheblich grössere $\Delta\delta(\text{P})$ -Werte zu verzeichnen, ein Ergebnis, das gut mit Literaturbefunden übereinstimmt [13]. Die Unterschiede der $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ sind wichtige Indizien für das Vorliegen von Sechsringchelatkomplexen.

3. Die P—P-Kopplung in den Chelatkomplexen $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) ist ein Beleg für die Wechselwirkung zwischen X und X'

TABELLE 7

DIFFERENZEN $\Delta(\Delta\delta) = \Delta\delta(\text{FÜNFRINGCHELATAKOMPLEXE})^a - \Delta\delta(\text{SECHSEHRINGCHELATAKOMPLEXE})$ DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN IN DEN KOMPLEXEN $(\text{CO})_4\text{M}[\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}'\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}; n = 1, 2; \text{X, X}' = \text{P, As}$)

Ligand	Me_2XGe			GeMe_2			$\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{X}'$			$\text{CX}'\text{Me}_2$		
	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
P	-0,03	-0,01	0,02	0,13	0,11	0,10	0,11	0,09	0,07	0,05	0,04	0,05
As	-0,04	-0,01	0,03	0,13	0,09	0,09	0,20	0,13	0,28	0,01	0,03	0,04
As	0,01	0,00	0,03	0,13	0,15	0,14	0,17	0,29	0,33	-0,01	0,03	0,04
As	-0,04	0,00	0,03	0,13	0,14	0,16	0,19	0,15	0,23	0,05	0,05	0,08

^a Nach Literatur 2.

TABELLE 8

GESAMTVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{gesamt}) = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ DER PHOSPHORRESONANZSIGNALE BEI DER KOORDINATION VON PHOSPHAN-LIGANDEN IN KOMPLEXEN *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{LL}'$ UND $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$

Komplex	$\Delta\delta(\text{gesamt})$ (ppm) ^a						Literatur
	Cr	Mo	W	GePMe ₂	CPMe ₂	CPMe ₂	
$\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ ^b	—	—	—	—	46,3	—	25,7 [4]
$\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$	—	—	—	—	—	—	—
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$	—	—	—	—	46,5	—	23,2 [15]
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)$ ^b	—	—	—	—	75,2	—	60,0 [4]
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)$	58,7	61,2	34,0	—	37,1	8,6	13,6
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2)$	56,9	—	32,8	—	—	7,0	—
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)$	—	61,1	—	—	37,3	—	14,0

^a Lösungsmittel: Deuterobenzol 0,5 molar. ^b Deuteroacetone, Innerer Standard: $\text{P}(\text{OMe}_3)$ (δ 140 ppm rel. zu H_3PO_4 (85%)).

über M hinweg. Die $^2J(\text{P}-\text{P})$ -Kopplung beträgt für den Chromkomplex 29 Hz und für den Molybdänkomplex 22 Hz.

Für die beobachteten Unterschiede in den spektroskopischen Daten sind eine Reihe nicht eindeutig abschätzbarer Einflüsse verantwortlich. Die im Vergleich zu den CH_2PMe_2 -Gruppen erhöhte Abschirmung der GePMe_2 -Gruppen lässt sich nach Deutungsversuchen der Literatur [14] der geringeren Elektronegativität des Germaniums zuschreiben. Änderungen im Hybridisierungszustand des Phosphoratoms als Folge veränderter Bindungswinkel wirken jedoch in die gleiche Richtung.

Aus Untersuchungsergebnissen von Mathieu et al. [15] geht hervor, dass die Tieffeldverschiebung der $\delta(\text{P})$ -Werte für Mono- und Disubstitutionsprodukte der Hexacarbonyl konstant ist. Garrou [13] berichtet über deutliche Einflüsse der Chelatringgröße auf die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{P})$ der Phosphoratom. Zum Vergleich sind die Daten der Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$, $\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ und $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ mit in die Tabelle 8 aufgenommen. Nach Garrou [13] lässt sich die Gesamtverschiebung $\Delta\delta(\text{gesamt})$ für einen Chelatliganden in zwei Anteile, die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{Koord.})$ und die Chelatverschiebung $\Delta\delta(\text{Chelat})$ zerlegen:

$$\Delta\delta(\text{gesamt}) = \Delta\delta(\text{Koord.}) + \Delta\delta(\text{Chelat})$$

Unter der Annahme, dass die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{Koord.})$ für die CH_2PMe_2 -Gruppe der PGeCCP -Liganden den Werten für die $\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) entsprechen, lassen sich als Differenz zu den Messdaten die Chelatverschiebungen $\Delta\delta(\text{Chelat})$ für die MPMe_2CH_2 -Kombinationen bestimmen (Tab. 9). Auf der Basis gleicher Chelateffekte für beide Liganden lassen sich dann die Koordinationsanteile $\Delta\delta(\text{Koord.})_{\text{GeP}}$ (Tab. 9) nach:

$$\Delta\delta(\text{Koord.})_{\text{GeP}} = \Delta\delta(\text{gesamt})_{\text{GeP}} - \Delta\delta(\text{Chelat})$$

ermitteln. Die Annahme konstanter Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{Koord.})$ für die CH_2PMe_2 - und GePMe_2 -Gruppen bei gleichem Metallatom M ermöglicht schliesslich die Berechnung der in Tab. 10 angegebenen Chelatverschiebungen für die übrigen phosphorhaltigen Liganden.

Die ermittelten Werte für $\Delta\delta(\text{Chelat})$ liegen zwischen -5.8 und -13.7 ppm

TABELLE 9

ERMITTLUNG DER CHELATVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{Chelat})$ FÜR DEN LIGANDEN $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ UND DER KOORDINATIONSVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{Koord.})$ FÜR DIE GePMe_2 -GRUPPE IN DEN KOMPLEXEN $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ (Angabe in ppm)

	$\Delta\delta(\text{gesamt})^a$		$\Delta\delta(\text{Koord.})$		$\Delta\delta(\text{Chelat})$
	GePMe_2	CPMe_2	GePMe_2	CPMe_2^b	
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	58.7	61.2	64.5	67.0	-5.8
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	34.0	37.1	43.2	46.3	-9.2
$\text{W}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	8.6	13.6	20.7	25.7	-12.1

^a Nach Tabelle 8. ^b Nach Tabelle 8 $\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$.

TABELLE 10

ABLEITUNG DER CHELATVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{Chelat})$ FÜR DIE KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ UND $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ (Angabe in ppm)

$\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$			$\Delta\delta(\text{gesamt})^a$		$\Delta\delta(\text{Koord.})$		$\Delta\delta(\text{Chelat})$
M	X	X'	GePMe ₂	CpMe ₂	GePMe ₂ ^c	CpMe ₂ ^b	
Cr	As	P	—	61.1	—	67.0	-5.9
Mo	As	P	—	37.3	—	46.3	-9.0
W	As	P	—	14.0	—	25.7	-11.7
Cr	P	As	56.9	—	64.5	—	-7.6
Mo	P	As	32.8	—	43.2	—	-10.4
W	P	As	7.0	—	20.7	—	-13.7

^a Nach Tabelle 8. ^b Nach Tabelle 8, $\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$. ^c Nach Tabelle 9.

und stimmen somit gut mit den für andere Sechsringsysteme gefundenen Werten [13] überein. Sie machen deutlich, dass die Tieffeldverschiebung der ³¹P-Resonanzen für die Sechsringchelate geringer ausfällt als für die einzähnigen Liganden. Die Beträge der Chelatverschiebungen lassen sowohl eine Liganden- als auch eine Metallabhängigkeit erkennen. Ligandenabhängigkeit: $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2 \sim \text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2 < \text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$. Metallabhängigkeit: $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$.

Der Vergleich der $|\Delta\delta(\text{Koord.})_{\text{GeP}}|$ -Werte mit den Daten der analogen Fünfringchelate ergibt um 6.7 bis 9.4 ppm grössere Werte für letztere. Dies zeigt, dass die Annahme konstanter Koordinationsverschiebungen nur eine grobe Näherung darstellt. Ein wichtiger Schritt zur Separierung der Effekte ist in der Synthese und Untersuchung von Ein- und Zweikernsystemen der Chelatliganden $\text{XGeC}_n\text{X}'$ ($n = 1, 2$) zu sehen, in denen die X/X'-Wechselwirkung über das Metallatom ausgeschaltet ist. Zur Ableitung der Nachbargruppeneffekte erscheinen Verbindungen des Typs *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{X}'\text{Me}_3)(\text{Me}_2\text{XGeMe}_3)$ besonders geeignet.

Experimentelles

Einzelheiten zur Darstellung und Charakterisierung der Liganden und Komplexe sind den früheren Publikationen [1,10] zu entnehmen. Von besonderer Bedeutung für die kritische Sichtung der spektroskopischen Daten war ihre Ermittlung unter vergleichbaren standardisierten Bedingungen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung sind wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sehr verbunden. Für die Durchführung der Elementaranalysen und die Aufnahme der Massenspektren danken wir den hierfür zuständigen Abteilungen des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Literatur

- 1 K. Betka und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 193.
- 2 J. Grobe, J. Hendriock und G.F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 97.
- 3 J. Grobe und J. Hendriock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 70.
- 4 J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones und G.K. McEwen, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 347.
- 5 J. Grobe und P. Kunik, unveröffentliche Ergebnisse
- 6 J.A. Timney, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2502.
- 7 J. Grobe und W. Frenzer, unveröffentliche Ergebnisse.
- 8 W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315.
- 9 R.A. Brown und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 65.
- 10 K. Betka und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 19.
- 11 J.P. Albrand und O.D. Gagnaire, *Chem. Commun.*, (1970) 874.
- 12 J.R. van Wazer und J.H. Letcher, *Topics Phosphorus Chem.*, 5 (1967) 169.
- 13 P.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1435.
- 14 G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 387 (1972) 52.
- 15 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.