

ALTERNATIV-LIGANDEN

XVI *. KOMPLEXE $M(\text{CO})_n\text{L}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) DER CHELATLIGANDEN $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ UND $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{EMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$; $\text{E}, \text{E}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

P. ASLANIDIS und J. GROBE **

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster (Westf.), Corrensstrasse 36, D 4400 Münster
 (West-Germany)*

(Eingegangen den 28. Januar 1983)

Summary

Reactions of $M(\text{CO})_4\text{NBD}$ (NBD = norbornadiene; $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) with $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ ligands ($\text{E}' = \text{P}, \text{As}$; $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) afford the chelate complexes $M(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ in yields of 30–80%. However, under similar conditions $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ reacts by coordination of the SiP donor to yield the disubstituted products $M(\text{CO})_4\text{L}_2$. $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{As}$) do not form complexes with $M(\text{CO})_4$ fragments. Compounds of the type $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$; $\text{E}' = \text{P}, \text{As}$) do not act as chelating ligands, but lead to the formation of *cis*-disubstituted $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ complexes with $\text{CE}'\text{Me}_2$ donor groups. In order to gain information about the coordinating properties of the ligands $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ and $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{EMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ the chemical and spectroscopic results obtained during the syntheses of these complexes are critically discussed with respect to possible $\text{E} \rightarrow \text{Si} (p-d)\pi$ and $\text{M} \rightarrow \text{L} (d-d)\pi$ interactions.

Zusammenfassung

Die Umsetzungen von $M(\text{CO})_4\text{NBD}$ (NBD = Norbornadien; $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit den Liganden $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ ($\text{E}' = \text{P}, \text{As}$; $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) liefern die Chelatkomplexe $M(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ in Ausbeuten von 30–80%. Dagegen reagiert $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ bei gleichen Bedingungen

* Mitteilung XV s. Lit. 1.

** Dedicated to Prof. H.J. Emeléus on the occasion of his 80th birthday on 22nd June 1983 to express my warmest thanks for his encouragement and advice during my work as a postdoctoral research fellow in his laboratory at Cambridge from 1961 to 1963.

unter Koordination des SiP-Donors zu den Disubstitutionsprodukten $M(CO)_4L_2$. Komplexe mit den Liganden $(2-Me_2NC_6H_4)Si(NMe_2)Me_2$ und $(2-Me_2NC_6H_4)Si(AsMe_2)Me_2$ sind nicht zugänglich. Verbindungen des Typs $(4-XC_6H_4)SiMe(NMe_2)CH_2CH_2E'Me_2$ ($X = F, Cl$; $E' = P, As$) bilden bei der Umsetzung mit $M(CO)_4NBD$ keine Chelatkomplexe, sondern unter Koordination der $CE'Me_2$ -Donorgruppe die *cis*-Disubstitutionsprodukte $M(CO)_4L_2$ ($M = Mo, W$).

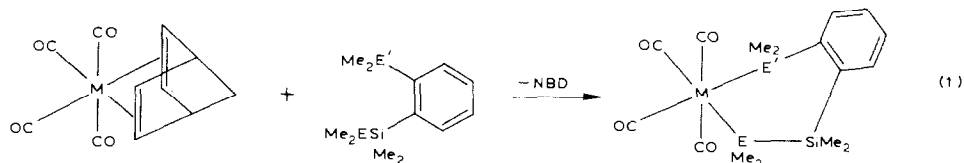
Zur Ableitung von Informationen über die Koordinationseigenschaften der Liganden $(2-Me_2E'C_6H_4)Si(EMe_2)Me_2$ und $(4-XC_6H_4)SiMe(EMe_2)CH_2CH_2E'Me_2$ werden die bei der Synthese der Komplexe gewonnenen Erkenntnisse und spektroskopischen Daten (IR, NMR) kritisch ausgewertet und im Hinblick auf mögliche $E \rightarrow Si$ ($p-d$) π - und $M \rightarrow L$ ($d-d$) π -Wechselwirkungen diskutiert.

Einleitung

Die zur Klärung der Bindungsverhältnisse in Metallcarbonylderivaten $M(CO)_nL$ ($M-L$ ($d-d$) π - und $M'-E$ ($p-d$) π -Wechselwirkungen, $M =$ Übergangsmetall; $M' = Si, Ge$; $E = N, P, As$) während der vergangenen Jahre mit Hilfe von "Alternativ-Liganden" des Typs $Me_2EMe_2(CH_2)_nE'Me_2$ ($M' = Si, Ge$; $E, E' = N, P, As$; $n = 1, 2$) gewonnenen Informationen [2-4] legen die Annahme inselförmiger π -Orbitale [1,5] nahe. Zur Absicherung dieses Bindungsmodells wurden zwei Typen von Liganden, $(2-Me_2E'C_6H_4)Si(EMe_2)$ und $(4-XC_6H_4)SiMe(EMe_2)CH_2CH_2E'Me_2$, in die Untersuchungen einbezogen [1,6]. Wir berichten hier über Darstellung und spektroskopische Untersuchungen der Komplexe als Basis für die Diskussion der Ligandeneigenschaften.

Darstellung der Komplexe $M(CO)_n(2-Me_2E'C_6H_4)Si(EMe_2)Me_2$

Eine elegante Methode zur Darstellung *cis*-disubstituierter Carbonylkomplexe geht von den Norbornadientetracarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs aus [7-12]. Der Austausch von Norbornadien gegen Liganden mit besseren Donor/Akzeptor-Eigenschaften nach Gl. 1 erfolgt hierbei unter milden Bedingungen.



Wegen des gut ausgeprägten Koordinationsvermögens von Donoratomen der V. Hauptgruppe ist im allgemeinen ein rascher Austausch unter Bildung der *cis*-Verbindungen mit guten Ausbeuten zu erwarten. Allerdings sind als Funktion der Donoratome E und E' Unterschiede in der Bildungstendenz der Komplexe vorherzusehen. Nimmt man für die Übergangsmetall-Ligand-Verknüpfung einen synergetischen σ -Donor/ π -Akzeptormechanismus an [13], so sind Amine NR_3 wegen der fehlenden Rückbindungsfähigkeit von vornherein als schlechtere Liganden einzustufen. Bei der Beurteilung der Bildungstendenz der hier interessierenden Komplexe sind eventuell auch sterische Effekte, bedingt durch die unterschiedliche

Grösse der Glieder E, E' und Si sowie durch die fixierte *cis*-Anordnung der Me₂E'- und Me₂ESi-Gruppierung in den Liganden von Bedeutung.

Die Umsetzungen der Liganden (2-Me₂E'C₆H₄)Si(EMe₂)Me₂ (E, E' = P, As) mit M(CO)₄NBD erfolgen in der Regel bei Raumtemperatur in Cyclohexan als Lösungsmittel; der Verlauf der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Die Chelatkomplexe fallen während der Reaktion als Kristallsuspension aus, wobei die Reaktionsdauer weniger von der Art der Donoratome als vom Metallzentrum abhängig ist. So ist die Chelatbildung im Falle des Mo(CO)₄NBD oft wenige Sekunden nach Zugabe des Liganden beendet; die Umsetzungen mit Cr(CO)₄NBD nehmen dagegen bis zu 90 Minuten in Anspruch. Zur Koordinierung der N-haltigen Liganden sind generell längere Zeiten und Temperaturen bis zu 80°C erforderlich.

Die Reinigung der Komplexe erfolgt durch mehrmaliges Waschen der Kristallsuspension mit trockenem und entgastem n-Pentan; dabei werden die Reste an nicht umgesetzten Reaktanden sowie das bei der Reaktion gebildete Norbornadien entfernt. Dieses Verfahren liefert die Komplexe in spektroskopischer Reinheit und erspart damit eine zeitraubende und verlustreiche Sublimation. Die bei früheren Untersuchungen beobachtete Bildung polymerer Folgeprodukte des Norbornadiens [12] tritt hier bei keiner der Reaktionen auf. Die schwach gelben bis braunen Komplexe sind im Vergleich zu den freien Liganden gegen Luftsauerstoff bemerkenswert stabil und lösen sich gut in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Einen Überblick über die durchgeführten Umsetzungen, die Reaktionsbedingungen und die erzielten Produkte und Ausbeuten vermittelt Tab. 1.

Darstellung von Komplexen des Typs M(CO)_n(4-XC₆H₄)SiMe(EMe₂)-CH₂CH₂E'Me₂

Die Umsetzung der Liganden (2-Me₂E'C₆H₄)Si(NMe₂)Me₂ (E' = P, As) mit M(CO)₄NBD führt überraschenderweise zu den Chelatkomplexen M(CO)₄L mit SiNMe₂-Koordination. Ihre Bildung lässt sich auf folgende Ursachen zurückführen:

(a) Die sterisch günstige Anordnung der Donorgruppen durch Fixierung in *ortho*-Positionen des Benzolringes und die Stabilisierung des Systems durch den Chelateffekt.

(b) Die Abschwächung der (*p-d*)π-Bindung zwischen N und Si durch Wechselwirkung der *d*-Orbitale des Siliciums mit dem π-Elektronensystem des Phenylrings, die eine erhöhte Basizität der SiNMe₂-Gruppe zur Folge hat.

Weitere Informationen zur Klärung der Ursachen können eventuell aus dem koordinativen Verhalten der Liganden (4-XC₆H₄)SiMe(NMe₂)CH₂CH₂E'Me₂ gewonnen werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Beeinflussung der Basizität der Silylamine durch die π-Wechselwirkung mit dem Phenylsubstituenten. Wäre dies die Ursache für die Koordination der Liganden (2-Me₂E'C₆H₄)Si(NMe₂)Me₂, so sollte auch die Umsetzung der Liganden (4-XC₆H₄)SiMe(NMe₂)CH₂CH₂E'Me₂ mit M(CO)₄NBD unter Beteiligung des SiNMe₂-Donors zu Chelatkomplexen führen. Bei der Reaktion der Verbindungen (4-XC₆H₄)SiMe(NMe₂)CH₂CH₂PMe₂ bzw. (4-FC₆H₄)SiMe(NMe₂)CH₂CH₂AsMe₂ mit M(CO)₄NBD (M = Mo, W) in absolutem Cyclohexan bilden sich bei Raumtemperatur jedoch keine Chelatkomplexe; bei den in 70–88%iger Ausbeute erhaltenen gelben bis braunen, öligen Produkten handelt es sich vielmehr um die Disubstitutionsprodukte M(CO)₄L₂ mit PM- bzw.

TABELLE 1
DARSTELLUNG DER KOMPLEXE: EINGESETZTE MENGEN; REAKTIONSBEDINGUNGEN, PRODUKTE UND AUSBEUTEN

M(CO) ₄ NBD M	Menge (mg/mmol)	Ligand ^a 2-E ₃ C ₃ H ₄ SiE	Menge (mg/mmol)	Reaktionszeit ^b		Reaktions- temperatur (°C)	Produkt	Ausbeute (mg.%)	Farbe
				A	B				
Cr	384/1.5	P P (L ¹)	384/1.5	90 m	210 m	20	Cr(CO) ₄ L ¹	440/69.8	hellgelb
Mo	450/1.5	L ¹	384/1.5	10 s	20 m	20	Mo(CO) ₄ L ¹	520/74.7	hellbraun
W	388/1.0	L ¹	256/1.0	25 m	70 m	20	W(CO) ₄ L ¹	390/70.6	zitronengelb
Cr	256/1.0	As P (L ²)	300/1.0	65 m	125 m	20	Cr(CO) ₄ L ²	310/66.8	hellgelb
Mo	450/1.5	L ²	450/1.5	10 s	20 m	20	Mo(CO) ₄ L ²	550/72.1	hellbraun
W	388/1.0	L ²	300/1.0	16 m	60 m	20	W(CO) ₄ L ²	488/81.8	zitronengelb
Cr	384/1.5	P As (L ³)	450/1.5	40 m	120 m	20	Cr(CO) ₄ L ³	262/37.6	grüngelb
Mo	300/1.0	L ³	300/1.0	20 s	30 m	20	Mo(CO) ₄ L ³	290/57.0	hellgelb
W	388/1.0	L ³	300/1.0	7 m	40 m	20	W(CO) ₄ L ³	330/55.3	hellgelb
Cr	384/1.5	As As (L ⁴)	516/1.5	20 m	75 m	35	Cr(CO) ₄ L ⁴	385/50.5	gelb
Mo	300/1.0	L ⁴	344/1.0	20 s	30 m	20	Mo(CO) ₄ L ⁴	412/74.6	hellbraun
W	388/1.0	L ⁴	344/1.0	14 m	74 m	20	W(CO) ₄ L ⁴	465/72.6	gelb
Cr	256/1.0	P N (L ⁵)	239/1.0		90 m	80	Cr(CO) ₄ L ⁵	255/55.8	grün
Mo	300/1.0	L ⁵	239/1.0		90 m	80	Mo(CO) ₄ L ⁵	195/43.6	hellbraun
W	388/1.0	L ⁵	239/1.0		10 h	60	W(CO) ₄ L ⁵	410/76.6	gelb

Cr	256/1.0	As N (L ⁶)	283/1.0	48 h	70	Cr(CO) ₄ L ⁶	175/39.1	grün gelb
Mo	300/1.0	L ⁶	283/1.0	120 m	20	Mo(CO) ₄ L ⁶	210/42.7	hellbraun
W	388/1.0	L ⁶	283/1.0	5 h	65	W(CO) ₄ L ⁶	190/32.8	gelb
Mo	300/1.0	N P (L ⁷)	239/1.0	40 m	20	Mo(CO) ₄ (L ⁷) ₂	186/41.6	braun
W	582/1.5	L ⁷	358/1.5	60 m	40	W(CO) ₄ (L ⁷) ₂	430/53.5	gelb
$4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{E} > \text{SiCCCE}'$								
Mo	480/1.6	Cl N As (L ⁸)	862/3.0	120 m	20	Mo(CO) ₄ (L ⁸) ₂	820/70.0	grün gelb (Öl)
W	240/0.61	L ⁸	323/1.12	5 h	20	W(CO) ₄ (L ⁸) ₂	848/87.0	gelb (Wachs)
Mo	165/0.55	F N As (L ⁹)	315/1.0	120 m	20	Mo(CO) ₄ (L ⁹) ₂	322/77.0	dunkelbraun
W	213/0.55	L ⁹	315/1.0	4 h	20	W(CO) ₄ (L ⁹) ₂	410/88.0	gelb (Öl)

^a Ligand: 2-E/C₆H₄SiE steht als Abkürzung für (2-Me₂E/C₆H₄)Si(EMe₂)Me₂; $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{E} > \text{SiCCCE}'$ für (4-XC₆H₄)MeSi(EMe₂)CH₂CH₂E'Me₂. ^b Reaktionszeit: Spalte A gibt die Zeit bis zur Abscheidung der ersten Kristalle, Spalte B die gesamte Reaktionszeit an (s = Sekunde, m = Minute, h = Stunde).

TABELLE 2
 CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ) DER KOMPLEXE $M(\text{CO})_4L_n$ IM $^1\text{H-NMR-SPEKTRUM}$
 (Lösungsmittel: Deuterbenzol 0.3 molar. Innerer Standard: TMS, δ 0.00 ppm).

Komplex	$\delta(\text{H})$ (ppm)					
	Me_2ESi	SiMe_2	CE'Me_2	$\text{SiC}_6\text{H}_4\text{E}'$		
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	0.98 (d)	0.20 (d)	1.43 (d)	7.11 (m)		
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	0.98 (d)	0.25 (d)	1.48 (d)	7.16 (m)		
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	1.11 (d)	0.22 (d)	1.61 (d)	7.10 (m)		
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	0.95	0.23	1.41 (d)	7.08 (m)		
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	0.92	0.28	1.45 (d)	7.10 (m)		
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	1.03	0.25	1.60 (d)	7.13 (m)		
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	1.03 (d)	0.20 (d)	1.35	7.10 (m)		
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	1.01 (d)	0.21 (d)	1.35	7.13 (m)		
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	1.15 (d)	0.20 (d)	1.46	7.10 (m)		
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	0.94	0.22	1.36	7.13 (m)		
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	0.93	0.28	1.36	7.11 (m)		

$W(CO)_4(2-Me_2AsC_6H_4)_2Si(AsMe_2)_2Me_2$	1.05	0.26	1.48	7.10 (m)			
$Cr(CO)_4(2-Me_2PC_6H_4)_2Si(NMe_2)_2Me_2$	2.20	0.11	1.55 (d)	7.15 (m)			
$Mo(CO)_4(2-Me_2PC_6H_4)_2Si(NMe_2)_2Me_2$	2.30	0.11	1.50 (d)	7.20 (m)			
$W(CO)_4(2-Me_2PC_6H_4)_2Si(NMe_2)_2Me_2$	2.50	0.15	1.66 (d)	7.16 (m)			
$Cr(CO)_4(2-Me_2AsC_6H_4)_2Si(NMe_2)_2Me_2$	2.23	0.08	1.40	7.16 (m)			
$Mo(CO)_4(2-Me_2AsC_6H_4)_2Si(NMe_2)_2Me_2$	2.35	0.14	1.36	7.16 (m)			
$W(CO)_4(2-Me_2AsC_6H_4)_2Si(NMe_2)_2Me_2$	2.53	0.12	1.46	7.17 (m)			
$Mo(CO)_4[(2-Me_2NC_6H_4)_2Si(PMe_2)_2Me_2]_2$	1.66 (m)	0.66 (m)	2.34	7.36 (m)			
$W(CO)_4[(2-Me_2NC_6H_4)_2Si(PMe_2)_2Me_2]_2$	1.26 (m)	0.68 (m)	2.30	7.33 (m)			
Komplex	$\delta(H)$ (ppm)						
	Me_2ESi	$SiMe$	CE/Me_2	$SiCH_2CH_2E'$	XC_6H_4Si		
$Mo(CO)_4[(4-ClC_6H_4)_2SiMe(NMe_2)CH_2CH_2PMe_2]_2$	2.46	0.26	1.05 (m)	1.46 (m)	7.36 (m)		
$W(CO)_4[(4-ClC_6H_4)_2SiMe(NMe_2)CH_2CH_2PMe_2]_2$	2.45	0.26	1.11 (m)	1.33 (m)	7.26 (m)		
$Mo(CO)_4[(4-FC_6H_4)_2SiMe(NMe_2)CH_2CH_2AsMe_2]_2$	2.46	0.28	0.95	1.46 (m)	7.20 (m)		
$W(CO)_4[(4-FC_6H_4)_2SiMe(NMe_2)CH_2CH_2AsMe_2]_2$	2.46	0.26	1.05	1.66 (m)	7.22 (m)		

AsM-Koordination (Tab. 1). Zur Reinigung werden die Komplexe durch Sublimation vom Ausgangscarbonyl $M(\text{CO})_4\text{NBD}$ und durch Kondensation bei 60°C im Hochvakuum von nicht umgesetztem Liganden befreit. Die Isolierung der entsprechenden Chromkomplexe scheitert an der Zersetzlichkeit; sie lassen sich daher nur im Reaktionsgemisch spektroskopisch charakterisieren.

Spektroskopische Untersuchung der Komplexe

Die spektroskopischen Daten der neuen Komplexe dienen primär zur eindeutigen Charakterisierung, sollen darüber hinaus jedoch für Aussagen über Ligandeneigenschaften und Bindungsfragen herangezogen werden.

1. Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tab. 2–4 zusammengestellt. Die beobachteten Unterschiede in den Daten der freien und koordinierten Liganden geben Aufschluss über die an das Metall gebundenen Donoratome. Die angegebenen δ -Werte für die $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{E}'$ - bzw. $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Si}$ -Protonen beziehen sich auf die Mitte des jeweiligen Multipletts. Die Spektren werden in C_6D_6 registriert (^1H : $c = 0.3 \text{ mol l}^{-1}$, ^{31}P : $c \approx 0.2 \text{ mol l}^{-1}$).

2. Massenspektren

Die Massenspektren dienen vornehmlich der Identifizierung der neuen Verbindungen. Die Spektren zeigen ausser dem Molekülpeak die durch stufenweise Abspaltung von CO erzeugten Fragmentionen mit der charakteristischen natürlichen Isotopenverteilung der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram. In einigen Fällen ist das Bruchstückion M-L^+ der Basispeak des Spektrums. In Tab. 5 sind die relativen Häufigkeiten der wichtigsten Ionen wiedergegeben.

3. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der neuen Komplexe werden im Bereich von 4000 bis 400

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{PH})$ (Hz) DER CHELATKOMPLEXE

Komplex	$^2J(\text{CPMe}_2)$	$^2J(\text{SiPMe}_2)$	$^3J(\text{SiMe}_2)$
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	6.2	7.2	4.2
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	5.5	6.7	4.6
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	6.2	7.4	4.6
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	–	7.0	4.4
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	–	7.0	4.6
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	–	7.2	4.6
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	6.0	–	–
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	5.5	–	–
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	6.0	–	–
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	6.0	–	–
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	5.8	–	–
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	6.6	–	–

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN [$J(\text{PMP})$] DER KOMPLEXE IM ^{31}P -SPEKTRUM(Lösungsmittel: Deuterobenzol ca. 20%ig; externer Standard: $\text{P}(\text{OMe})_3$ ($\delta + 140$ ppm rel zu H_3PO_4 (85%))

Komplex	$\delta(\text{P})$ (ppm)		$J(\text{PP})$ (Hz)
	SiPMe ₂	CPMe ₂	
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	-63.00 (d)	+11.05 (d)	24
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	-85.23 (d)	-12.56 (d)	20
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	-105.56 (d)	-36.68 (d)	16
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	-	+12.97	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	-	-12.26	
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	-	-36.10	
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	-67.95	-	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	-89.36	-	
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	-110.75	-	
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	-	+11.05	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	-	+5.58	
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	-	-30.20	
$\text{Mo}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$	-84.04	-	
$\text{W}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$	-103.73	-	
$\text{Mo}(\text{CO})_4[(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_2$	-	+2.96	
$\text{W}(\text{CO})_4[(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_2$	-	-24.72	

cm^{-1} in benzolischer Lösung aufgenommen. Da die CO-Valenzschwingungen (zwischen 2100 und 1800 cm^{-1}) für Aussagen über die Ligandeneigenschaften herangezogen werden, wird dieser Bereich zusätzlich in Cyclohexan als Lösungsmittel registriert. Typische Spektren sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Die $\nu(\text{CO})$ -Daten und die aus ihnen nach der Methode von Cotton und Kraihanzel berechneten Valenzkraftkonstanten [14] sind in Tab. 6 zusammengefasst.

(Fortsetzung s. S. 114)

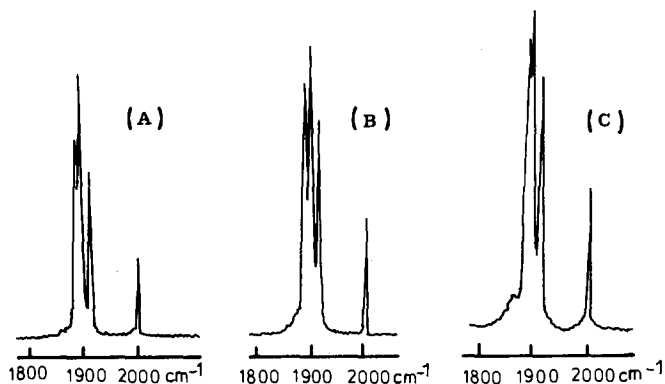


Fig. 1. IR-Spektren im CO-Valenzbereich der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$: (A) $\text{M} = \text{Cr}$, (B) $\text{M} = \text{Mo}$, (C) $\text{M} = \text{W}$.

TABELLE 5

RELATIVE HÄUFIGKEIT EINIGER IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE

(Die Prozentangaben beziehen sich auf den stärksten Massenpeak mit 100% und gelten für die Isotope ^{52}Cr , ^{98}Mo und ^{184}W)

Komplex	$\text{M}(\text{CO})_4\text{L}^+$		$\text{M}(\text{CO})_3\text{L}^+$		$\text{M}(\text{CO})_2\text{L}^+$		$\text{M}(\text{CO})\text{L}^+$		ML^+	
	<i>m</i>	%	<i>m</i>	%	<i>m</i>	%	<i>m</i>	%	<i>m</i>	%
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	420	6	392	1	364	1	336	9	308	73
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	466	9	438	6	410	20	382	17	354	13
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	552	12	524	7	496	14	468	16	440	12
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	464	9	436	—	408	1	380	16	352	67
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	510	34	482	19	454	52	426	22	398	18
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	596	77	568	30	540	57	512	14	484	38
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	464	14	346	—	408	—	380	21	352	93
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	510	34	482	3	454	89	426	20	398	100
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	596	44	568	3	540	100	512	4	484	79
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	508	12	480	1	452	—	424	18	396	74
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	554	29	526	2	498	61	470	10	442	34
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	640	100	612	7	584	90	556	4	528	50
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	403	5	375	2	347	—	319	9	291	95
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	449	3	421	3	393	25	365	12	337	10
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	535	29	507	29	479	67	451	44	423	100
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	447	2	419	—	391	—	363	6	335	35
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	493	4	465	3	437	12	409	5	381	5
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	579	19	551	21	523	33	495	26	467	24

TABELLE 6

IR-SPEKTREN IM CO-VALENZBEREICH UND CO-KRAFTKONSTANTEN DER CARBONYLKOMPLEXE $M(\text{CO})_4\text{L}_n$

Komplex	$\nu(\text{cm}^{-1})$				$k(10^2 \text{ N m}^{-1})$		
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	B_1	B_2	k_1	k_2	k_i
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2000 (m)	1908 (s)	1891 (vs)	1884 (s)	14.68	15.14	0.35
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	2000 (m)	1909 (s)	1890 (vs)	1882 (s)	14.66	15.14	0.36
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2000 (m)	1907 (s)	1890 (vs)	1881 (s)	14.64	15.13	0.35
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	2002 (m)	1909 (s)	1893 (vs)	1880 (s)	14.63	15.20	0.36
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2007 (m)	1903 (s)	1888 (vs)	1860 (s)	14.39	15.23	0.42
$\text{Cr}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2003 (m)	1898 (s)	1886 (vs)	1857 (s)	14.33	15.18	0.41
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2015 (m)	1916 (s)	1900 (vs)	1889 (s)	14.78	15.32	0.37
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	2013 (m)	1917 (s)	1900 (vs)	1885 (s)	14.72	15.33	0.38
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2015 (m)	1916 (s)	1901 (vs)	1889 (s)	14.78	15.33	0.37
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	2014 (m)	1915 (s)	1901 (vs)	1884 (s)	14.71	15.33	0.37
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2017 (m)	1910 (s)	1895 (vs)	1864 (s)	14.46	15.37	0.43
$\text{Mo}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2017 (m)	1908 (s)	1898 (vs)	1863 (s)	14.44	15.40	0.43
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2011 (m)	1914 (s)	1895 (vs)	1887 (s)	14.75	15.24	0.37
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2010 (m)	1911 (s)	1891 (vs)	1879 (s)	14.65	15.22	0.39
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$	2011 (m)	1919 (s)	1902 (vs)	1892 (s)	14.81	15.30	0.35
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	2009 (m)	1910 (s)	1892 (vs)	1878 (s)	14.63	15.23	0.38
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2011 (m)	1900 (s)	1885 (vs)	1862 (s)	14.42	15.18	0.42
$\text{W}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2006 (m)	1897 (s)	1885 (vs)	1860 (s)	14.38	15.06	0.41
$\text{Mo}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$	2014 (m)	1910 (s)	1891 (vs)	1876 (s)	14.62	15.25	0.41
$\text{Mo}(\text{CO})_4[(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_2$	2014 (m)	1915 (s)	1897 (vs)	1885 (s)	14.73	15.29	0.38
$\text{Mo}(\text{CO})_4[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2]_2$	2018 (m)	1915 (s)	1900 (vs)	1890 (s)	14.80	15.31	0.37
$\text{W}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$	2002 (m)	1900 (s)	1885 (vs)	1860 (s)	14.50	15.06	0.38
$\text{W}(\text{CO})_4[(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_2$	2011 (m)	1905 (s)	1881 (vs)		14.69	15.08	0.40
$\text{W}(\text{CO})_4[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2]_2$	2014 (m)	1907 (s)	1891 (vs)	1882 (s)	14.69	15.20	0.38

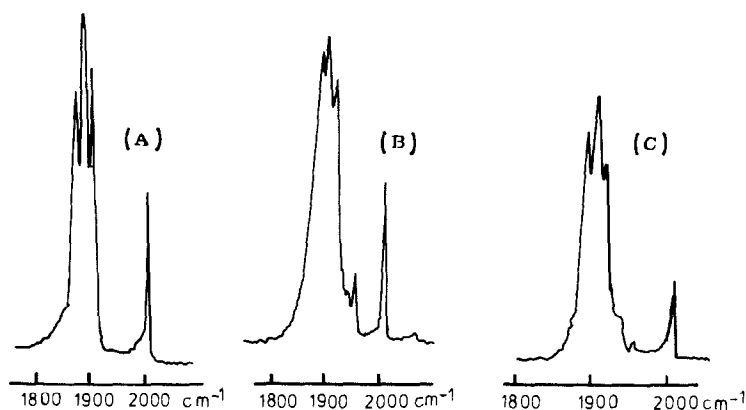


Fig. 2. IR-Spektren im CO-Valenzbereich der Komplexe: (A) $\text{Mo}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$, (B) $\text{Mo}(\text{CO})_4[(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]_2$, und (C) $\text{Mo}(\text{CO})_4[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{-SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2]_2$.

Diskussion der Ergebnisse

Wesentliches Anliegen der hier beschriebenen Untersuchungen war der Nachweis einer Delokalisation von π -Elektronen innerhalb eines Chelatringes unter Einbeziehung aller Glieder einer Ligandenkette sowie des Übergangsmetalls. Darüberhinaus sollte versucht werden, Informationen über ($p-d$)- π -Wechselwirkungen in der Si-C-Bindung von arylsubstituierten Silanen zu gewinnen.

1. Chemische Befunde

Das Koordinationsverhalten der Liganden $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ zeigt Parallelen und Unterschiede zu früheren Ergebnissen mit Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{EM}'\text{Me}_2(\text{CH}_2)_n\text{E}'\text{Me}_2$. Die Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen:

(a) Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, bei denen sich die Verbindungen $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$ als Chelatliganden [11,12], die Si-Analoga $\text{Me}_2\text{NSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$ ($n = 1, 2$) jedoch nur als einzähnige Donoren [15,16] erwiesen, setzt sich der Ligand $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$ überraschenderweise nicht mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ um.

(b) Die Koordination des Me_2NC -Donors bleibt auch bei der Umsetzung der Liganden $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ aus; lediglich für $\text{E} = \text{P}$ werden die Disubstitutionsprodukte $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ mit $\text{M} = \text{Mo}$ bzw. W erhalten. Die gegenüber der Chelatbildung bevorzugte Entstehung der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ auch bei Umsetzung der Reaktanden im Molverhältnis 1/1 demonstriert eindrucksvoll die guten Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Me_2PSi -Gruppe. Qualitativ lässt sich daraus folgern, dass ($p-d$)- π -Bindungsanteile zwischen Phosphor und Silicium von wesentlich geringerer Bedeutung sind als in Si-N-Bindungen. Dennoch ist dieser Befund überraschend, da die Chelatkomplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PSiMe}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_2)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) zugänglich sind [2]. Allerdings lassen sich die Verbindungen mit dem entsprechenden Silylarsan-Liganden $\text{Me}_2\text{AsSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ebenfalls nicht isolieren [15].

(c) Akzeptiert man als Maß für die Nucleophilie der SiEMe_2 -Gruppe ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$,

As) die Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe $M(CO)_4(2-Me_2E'C_6H_4)Si(EMe_2)Me_2$, so lässt sich daraus eine qualitative Abstufung der ($p-d$) π -Wechselwirkung in den Si-E-Bindungen ableiten: $SiN > SiP \sim SiAs$.

(d) Einer der auffallendsten Befunde bei der Darstellung der Komplexe ist das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Liganden $(2-Me_2E'C_6H_4)Si(NMe_2)Me_2$ und $(4-XC_6H_4)SiMe(NMe_2)CH_2CH_2E'Me_2$ ($E' = P, As$): Während die erstgenannten Liganden bei der Reaktion mit $M(CO)_4NBD$ Chelatkomplexe bilden, reagieren die Verbindungen $(4-XC_6H_4)SiMe(NMe_2)CH_2CH_2E'Me_2$ unter Koordination des E' -Atoms zu den Disubstitutionsprodukten $M(CO)_4L_2$.

Das Ausbleiben der Koordination der Silylamingruppe wird im allgemeinen auf die starke ($p-d$) π -Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Silicium und die damit verbundene Reduzierung der Basizität der $SiNMe_2$ -Gruppe zurückgeführt [11,16]. Wenn diese Interpretation richtig ist, muss in den Liganden $(2-Me_2E'C_6H_4)Si(NMe_2)Me_2$ eine Möglichkeit zur Kompensation des Elektronendichte-Defizits am Stickstoff bestehen. Die symmetrisch erlaubte ($p-d$) π -Wechselwirkung zwischen dem π -System des aromatischen Ringes und den d -Orbitalen des Siliciums reicht als Erklärung wahrscheinlich nicht aus, da die $SiNMe_2$ -Gruppen mit XC_6H_4 -Substituenten nicht koordinieren. Es ist deshalb als wesentlicher Beitrag zur Stabilität der Komplexe eine Ladungsdelokalisation innerhalb des Chelatringes in Betracht zu ziehen.

2. Die Infrarotspektren

Metallcarbonylreste $M(CO)_n$ lassen sich als sehr empfindliche Sonden zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Liganden sowie zwischen Liganden und Metallzentren einsetzen, weil die CO-Valenzfrequenzen auf Änderungen der elektronischen Umgebung von M durch deutliche Verschiebungen reagieren. Anstelle der CO-Valenzbanden können die nach Näherungsverfahren berechneten CO-Valenzkraftkonstanten zu Aussagen über die Bindungsverhältnisse herangezogen werden. Als Diskussionsgrundlage finden in dieser Arbeit $\nu(CO)$ -Daten und die nach Cotton und Kraihanzel [14] ermittelten Kraftkonstanten Verwendung. Diese Daten sind in Tab. 6 zusammengefasst. Sie lassen erkennen, dass die Bedingung $k_1 < k_2$ generell erfüllt ist. Damit wird die auf der Basis gruppentheoretischer Vorstellungen und der beobachteten Intensitäten getroffene Zuordnung der Banden bestätigt. Aus den Daten (in Fig. 3 für die $W(CO)_4L$ -Komplexe als Strichdiagramm wiedergegeben) lassen sich folgende Trends ablesen:

(a) Für gleiche Metallzentren M variieren die Daten der Phosphan- und Arsankomplexe nur innerhalb eines sehr engen Bereiches, d.h. alle Liganden mit E, $E' = P, As$ führen zu vergleichbarer Elektronendichte am Zentralatom. Dieses Ergebnis lässt sich wegen angenähert gleicher Elektronegativität von P und As in einfacher Weise als Folge gleicher induktiver Effekte der Liganden erklären. Setzt man allerdings die Möglichkeit von ($p-d$) π -Anteilen in den E-Si-Bindungen voraus, so ist dieses Resultat nur verständlich, wenn man einen Ladungsausgleich zwischen den Donoratomen E und E' unter Beteiligung des Zentralatoms M postuliert.

(b) Die Koordination der N-haltigen Liganden hat eine Verschiebung der CO-Banden zu niederen Wellenzahlen bzw. eine Erniedrigung der CO-Valenzkraftkonstanten zur Folge. Dieser Befund entspricht der Erwartung, da beim Ersatz von P oder As durch N keine Elektronendichte durch ($d-d$) π -Rückbindung zum Liganden hin abgeführt werden kann. Interessant ist hier ein Vergleich der Daten der

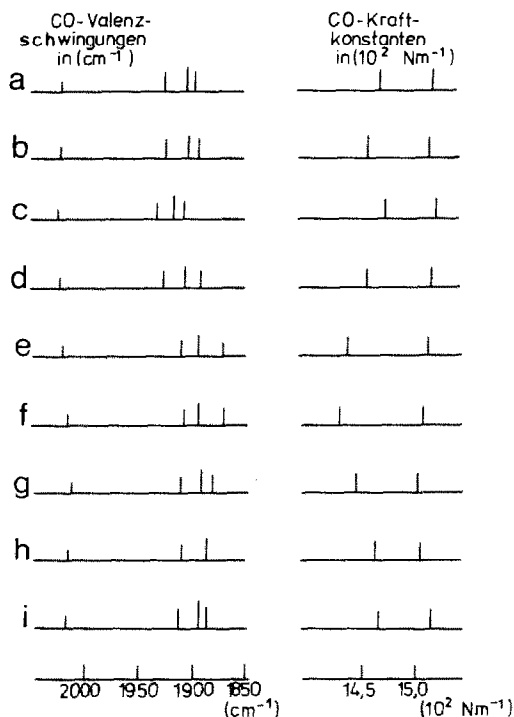


Fig. 3. CO-Valenzbanden (cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (10^2 N m^{-1}) der Komplexe $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_n$.
Liganden:

(a) $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$, (b) $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$, (c) $(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$,
(d) $(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$, (e) $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$, (f) $(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$,
(g) $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$, (h) $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (i) $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$.

Chelatkomplexe $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$ mit denen der Germylaminkomplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2)$ [11]; für gleiche M und E' ergeben sich für erstere grössere k_1 - und kleinere k_2 -Werte.

(c) Vergleicht man die Daten der neuen Chelatkomplexe mit denen der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{AsMe}_2$ [17] und $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{NH}_2$ [18] (s. Tab. 7), so zeigt der *o*-Phenylendiamin-Komplex innerhalb dieser Reihe die niedrigsten $\nu(\text{CO})$ - und kleinsten k -Werte. Beim Übergang vom Si- zum C-substituierten Arsanliganden resultiert eine Verschiebung der CO-Valenzbanden zu höheren Wellenzahlen. Diese Tatsache spricht für eine höhere Donorfähigkeit der Si-Verbindung und ist mit signifikanten (*p-d*) π -Anteilen in der As-Si-Bindung nicht zu vereinbaren. Induktive Effekte (C elektronegativer als Si) machen in Übereinstimmung mit früheren Befunden [2,3,11,15] den beobachteten Trend verständlich.

Insgesamt gesehen, erlauben die IR-Daten also keine eindeutige Aussage zur Frage von Existenz und Ausmass von (*p-d*) π -Anteilen in den E-Si-Bindungen und (*d-d*) π M-E-Wechselwirkungen in den Chelatkomplexen. Da unter diesen Umständen die Anwendung von Modellen zur Separierung von σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der koordinierten Gruppen nach früheren Untersuchungen

TABELLE 7

CO-VALENZSCHWINGUNGEN UND CO-KRAFTKONSTANTEN [14] EINIGER MO-CARBONYLKOMPLEXE $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$

Ligand	$\nu(\text{cm}^{-1})$				$k(10^2 \text{ N m}^{-1})$	
	A_1^2	A_1^1	B_1	B_2	k_1	k_2
$(2\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{NH}_2$ [18]	2007	1877	1864	1826	14.13	15.09
$(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$	2017	1908	1898	1863	14.44	15.40
$(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$	2014	1915	1901	1884	14.71	15.33
$(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{AsMe}_2$ [17]	2016	1938	1923	1914	15.12	15.57

[3] keine wesentlichen zusätzlichen Informationen verspricht, wird hier darauf verzichtet.

3. Die NMR-Spektren

Die mit der Koordination der Liganden verbundenen Änderungen der NMR-Daten stellen die eigentliche Basis für Aussagen über die Bindungsverhältnisse zwischen M und E bzw. E' sowie zwischen Si und E dar. Die NMR-Parameter der freien Liganden sind den Mitteilungen XIV [6] und XV [1] zu entnehmen; die Daten der Komplexe sind in Tab. 2 bis 4 zusammengefasst.

3.1 Protonenresonanzspektren

Die in den ^1H -NMR-Spektren beobachteten Trends sind am Beispiel der Molybdänkomplexe im Strichdiagramm der Fig. 4 wiedergegeben, die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ in Tab. 8 und 9 gesammelt. Die experimentellen Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen:

(a) *Signale der Me_2Si - bzw. MeSi -Protonen.* Die Koordination der Chelatliganden $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ bewirkt eine Hochfeldverschiebung um 0.27 bis 0.37 ppm für $\text{E} = \text{P}$ oder As und um 0.38 bis 0.45 ppm für $\text{E} = \text{N}$.

Eine Verschiebung um 0.34 bis 0.36 ppm zu tieferem Feld resultiert dagegen bei der Koordination von zwei P-Donoratomen in den Komplexen $\text{cis-M}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$.

Die Lage der MeSi -Protonen der Liganden $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{MeSi}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ bleibt bei der Koordination zu $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen praktisch unverändert.

(b) *Signale der SiEMe_2 -Protonen.* Die Protonensignale der Liganden mit $\text{E} = \text{P}$ bzw. As erfahren je nach Zentralatom eine geringe Hoch- oder Tieffeldverschiebung um 0.01 bis 0.15 ppm; die SiNMe_2 -Resonanzen verschieben sich dagegen um 0.03 bis 0.33 ppm zu höherem Feld, wobei die Koordination an Cr die grössten Effekte verursacht.

Eine verhältnismässig grosse Tieffeldverschiebung (0.24 bis 0.34 ppm) wird bei der Koordination zweier SiPMe_2 -Gruppen in *cis*-Position beobachtet.

Die Lage der SiNMe_2 -Resonanzen der Liganden $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{MeSi}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ ($\text{E}' = \text{P}, \text{As}$) bleibt bei Koordination der E'-Atome erwartungsgemäss unverändert.

(c) *Signale der $\text{CE}'\text{Me}_2$ -Protonen.* Für die Liganden $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ resultiert generell eine Tieffeldverschiebung um 0.29 bis 0.56 ppm.

TABELLE 8

DIFFERENZEN $\Delta\delta = \delta(\text{Ligand}) - \delta(\text{Komplex})$ DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN IM KOMPLEXGEBUNDENEN UND FREIEN LIGANDEN (2-Me₂E'C₆H₄)Si(EMe₂)Me₂ (Angabe in ppm)

Ligand		SiMe ₂			SiEMe ₂			CE'Me ₂			SiC ₆ H ₄ E'		
E	E'	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
P	P	0.37	0.32	0.35	0.07	0.07	-0.06	-0.30	-0.35	-0.48	0.25	0.30	0.26
P	As	0.33	0.28	0.31	0.01	0.04	-0.07	-0.28	-0.32	-0.47	0.28	0.26	0.23
As	P	0.33	0.32	0.33	-0.03	-0.01	-0.15	-0.29	-0.29	-0.40	0.23	0.20	0.23
As	As	0.33	0.27	0.29	-0.02	-0.01	-0.13	-0.31	-0.31	-0.43	0.20	0.22	0.23
P	N	0.45	0.45	0.41	0.33	0.23	0.03	-0.45	-0.40	-0.56	0.26	0.21	0.25
As	N	0.42	0.36	0.38	0.25	0.13	-0.05	-0.37	-0.33	-0.43	0.22	0.22	0.21
(N	P) ₂	-	-0.34	-0.36	-	-0.24	-0.34	-	0.06	0.10	-	0.05	0.08

TABELLE 9

DIFFERENZEN $\Delta\delta = \delta(\text{Ligand}) - \delta(\text{Komplex})$ DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN IM KOMPLEXGEBUNDENEN UND FREIEN LIGANDEN (4-XC₆H₄)SiMe(EMe₂)CH₂CH₂E'Me₂ (Angabe in ppm)

Ligand			SiMe		SiEMe ₂		SiCH ₂ CH ₂ E'		CE'Me ₂		XC ₆ H ₄ Si	
X	E	E'	Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo	W
(Cl	N	P) ₂	-0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.23	-0.10	-0.17	-0.23	-0.03	0.07
(F	N	As) ₂	0.05	0.03	0.00	0.00	-0.20	-0.60	-0.14	-0.24	0.03	0.01

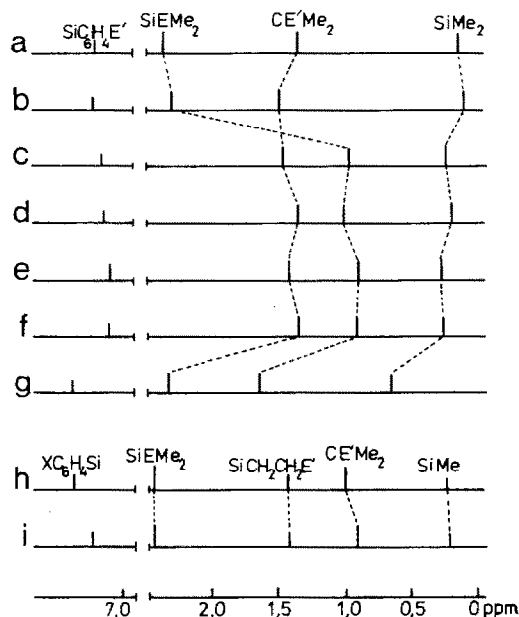


Fig. 4. Chemische Verschiebung der Protonensignale der Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$. Liganden:

(a) $(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$, (b) $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$, (c) $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$, (d) $(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$, (e) $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$, (f) $(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{AsMe}_2)\text{Me}_2$, (g) $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$, (h) $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (i) $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$.

Bei den Disubstitutionsprodukten $\text{cis-M}(\text{CO})_4[(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2]_2$ ist die Resonanz der NMe_2 -Protonen im Vergleich zu der des freien Liganden um 0.06 bis 0.10 ppm zu hohem Feld verschoben.

Um 0.14 bis 0.24 ppm zu tiefem Feld verschoben werden die Signale der $\text{CE}'\text{Me}_2$ -Gruppen bei der Koordination der Liganden $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ unter Bildung der $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe.

(d) *Signale der $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{E}'$ -Protonen.* Die Koordination zweier $\text{Me}_2\text{E}'$ -Gruppen in den Komplexen $\text{cis-M}(\text{CO})_4[(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2]_2$ ($\text{E} = \text{P, As}$; $\text{X} = \text{F, Cl}$) bewirkt eine Verschiebung der Resonanz um 0.10 bis 0.60 zu tieferem Feld.

(e) *Signale der Benzol-Ringprotonen.* Bei der Bildung von Chelatkomplexen werden die entsprechenden Signale um 0.20 bis 0.30 ppm zu höherem Feld verschoben.

Eine geringe Hochfeldverschiebung (0.05 bis 0.08 ppm) resultiert, wenn zwei Liganden $(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ nur einzähnig in *cis*-Position koordiniert werden.

Vergleichbar geringe Verschiebungen zu höherem Feld treten bei der Koordination der einzähnigen Liganden $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ auf.

(f) Für die $J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten führt die Koordination zu einer Erhöhung der Absolutwerte und zum Wechsel des Vorzeichens [19]. Die Änderungen $\Delta J = {}^2J(\text{PH})(\text{Komplex}) - {}^2J(\text{PH})(\text{Ligand})$ liegen im Bereich von 9.1 bis 10.6 Hz. Die

ΔJ -Werte für C- und Si gebundene Me_2P -Gruppen unterscheiden sich nur um 0.6–1.1 Hz.

Die beobachteten Effekte können auf der Grundlage der bestehenden Bindungsmodelle wie folgt interpretiert werden:

1. Die erhöhte Abschirmung der SiMe_2 -Protonen wird verständlich, wenn man in den freien Liganden zwischen Donor und Silicium ($p-d$) π -Bindungsanteile postuliert, die bei der Koordination wegfallen. Dadurch vergrössert sich der s -Charakter der SiC-Bindungen. Obwohl diese Hypothese durch die spektroskopischen Daten aller in diesem Programm dargestellten Chelatkomplexe gestützt wird, kann dieser Effekt nicht die einzige Ursache für die relativ grosse Hochfeldverschiebung (0.30 bis 0.45 ppm) sein. Bei der Koordination von zwei Silylphosphan-Liganden unter Bildung der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ tritt nämlich eine entsprechend grosse Tieffeldverschiebung der SiMe_2 -Protonen auf. Daraus ist zu schliessen, dass in den Chelatkomplexen mit der Kombination von SiE- und CE'-Donor offensichtlich ganz andere Verhältnisse herrschen als in den Verbindungen $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$. Hierbei ist insbesondere an die Möglichkeit eines Ladungsausgleichs zwischen E und E' über das Metallzentrum M hinweg sowie im Fall der hier beschriebenen Liganden an eine Ladungsübertragung vom π -Elektronensystem des Benzolrings in die leeren d -Orbitale des Siliciums zu denken.

2. Die Koordination der Donoratome E und E' hat in der Regel eine Tieffeldverschiebung der EMe_2 - und E'Me_2 -Protonen zur Folge (Koordinationsentschirmung). Die Tatsache, dass die Tieffeldverschiebungen der SiMe_2 -Protonen generell geringer ausfallen als die der CE'Me_2 -Protonen, findet ihre Erklärung ebenfalls in der ($p-d$) π -Wechselwirkung: Aufgrund von ($p-d$) π -Bindungsanteilen in der Si-E-Bindung ist die Entschirmung der Me_2ESi -Protonen bereits in den freien Liganden grösser als die von vergleichbaren $\text{Me}_2\text{E'C}$ -Protonen. Im Komplex wird diese Wechselwirkung aufgehoben und durch einen Koordinationseffekt E-M ersetzt. Insgesamt resultiert also eine Verschiebung, die bei gleichen Metallzentren M in erster Näherung von der Stärke der Si-E-Wechselwirkung im freien Liganden abhängt. Ist die durch die ($p-d$) π -Wechselwirkung verursachte Entschirmung grösser als die Koordinationsentschirmung durch Ausbildung der E-M-Bindung, so wird wie im Falle der SiNMe_2 -Protonen eine Hochfeldverschiebung beobachtet. In Übereinstimmung damit können die Tieffeldverschiebungen der CE'Me_2 - und $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{E'}$ -Protonen in den Komplexen $\text{cis-M}(\text{CO})_4[(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{NMe}_2)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{E'Me}_2]_2$ (E' = P, As) als Folge dieser Koordinationsentschirmung angesehen werden. Erwartungsgemäss ändert sich hier die Lage der SiMe- und SiNMe_2 -Protonen nicht.

Versucht man auf dieser Basis die im Vergleich zu den entsprechenden Chelatkomplexen recht hohe Entschirmung der SiMe_2 -Protonen in den Komplexen $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ mit $\text{L} = (2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ (E = P, As) zu interpretieren, so ist dies nur möglich unter der Annahme, dass die ($p-d$) π -Wechselwirkung zwischen Si und E für E = P und As sehr klein ist; ihr Beitrag zur Entschirmung der SiMe_2 -Protonen im freien Liganden muss deutlich kleiner sein als die Koordinationsentschirmung in den Komplexen. In diesem Fall resultiert bei der Komplexbildung für die SiMe_2 -Gruppen generell eine Tieffeldverschiebung, die in den Chelatringen allerdings durch Ladungsausgleich innerhalb des Systems E-M-E' zum grössten Teil wieder rückgängig gemacht wird. Zwischen zwei gleichen Donorgruppen in cis -Position bleibt dieser Effekt aus.

3. Die wichtigste Information über die Bindungsverhältnisse in den von uns untersuchten Komplexen wird aus der Lage der Ringprotonen in den freien Liganden und in den Komplexen erhalten. In allen Chelatkomplexen resultiert eine vom Metallzentrum M unabhängige Hochfeldverschiebung von 0.20 bis 0.30 ppm, die gleichzeitig mit einer Zunahme der Symmetrie im Ring verbunden ist. Diese Hochfeldverschiebung bedeutet für ein aromatisches System eine Erniedrigung der Ladungsdichte. Sie resultiert im vorliegenden Fall aus der Wechselwirkung des π -Elektronensystems mit geeigneten Orbitalen der Donoratome E' und des Siliciums und ist mit einer Ladungsübertragung und Delokalisierung innerhalb des Chelatringes verbunden. Die Annahme einer Ladungsdelokalisierung wird durch die Tatsache gestützt, dass die Lage der Ringprotonen bei der Koordination zweier SiEMe₂- oder CE'Me₂-Gruppen nahezu unverändert bleibt. Interessant ist dabei, dass das Ausmass der Ladungsübertragung von der Art des Donors E und damit von der Stärke der (*p-d*) π -Wechselwirkung offensichtlich unabhängig ist.

3.2. Phosphoresonanzspektren

Für die Diskussion von Bindungsfragen interessieren auch hier die durch die Koordination der P-haltigen Liganden bedingten Effekte. Die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ sind in Tab. 10 wiedergegeben; die Daten lassen folgende Effekte erkennen:

1. Die chemischen Verschiebungen $\delta(\text{P})$ der Liganden (2-Me₂PC₆H₄)Si(EMe₂)Me₂ liegen bei -55 ppm, die der Liganden (4-XC₆H₄)SiMe(EMe₂)CH₂CH₂PMe₂ bei etwa -47 ppm. Für Me₂PCH₂CH₂PMe₂ wird in der Literatur [20] der Wert $\delta(\text{P}) = -48.5$ ppm angegeben. Die Daten für die Resonanzen der Me₂PSi-Gruppierung der freien Liganden liegen zwischen -128 und -130 ppm für (2-Me₂E'C₆H₄)Si(PMe₂)Me₂ und bei -134 ppm für (4-XC₆H₄)SiMe(PMe₂)CH₂CH₂E'Me₂. Die beim Ersatz von Alkyl- durch Silylgruppen beobachtete Hochfeldverschiebung stimmt mit Literaturangaben [21,22] gut überein.

2. Bei der Koordination der phosphorhaltigen Liganden werden für die Me₂PC- und Me₂PSi-Gruppe etwa gleich grosse Tieffeldverschiebungen beobachtet, die in der Reihe Cr > Mo > W stark abnehmen. Der gleiche Trend ist auch bei den Vergleichskomplexen M(CO)₄(Me₂PCH₂CH₂PMe₂) zu verzeichnen; allerdings fallen hier die $\Delta\delta(\text{P})$ -Werte wegen kleineren Chelatringe grösser aus [23].

3. Die in den Chelatkomplexen M(CO)₄(Me₂PM'Me₂CH₂PMe₂) (M' = Si, Ge) beobachtete P-P-Kopplung wurde als ein wichtiges Indiz für Wechselwirkungen zwischen den Ligandenatomen E und E' im System E-M-E' gewertet. Diese Kopplungen liegen zwischen 0 und 13 Hz und zeigen sowohl eine Abhängigkeit von M' (Ge > Si) als auch von M (Cr > Mo > W) [13]. Obwohl die für die Komplexe M(CO)₄(2-Me₂PC₆H₄)Si(PMe₂)Me₂ registrierten Kopplungskonstanten erheblich grösser sind (Cr, *J*(PP') 24 Hz; Mo, *J*(PP') 20 Hz; W, *J*(PP') 16 Hz), fällt es in diesem Fall schwer, daraus auf eine P-P-Wechselwirkung über M hinweg zu schliessen, da im freien Liganden mit *J*(PP') 68.5 Hz sogar eine grössere Kopplung beobachtet wird.

Nach den heute gültigen Vorstellungen wird die chemische Verschiebung im ³¹P-Spektrum im wesentlichen von drei Faktoren bestimmt, und zwar von den Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den Substituenten, der Besetzung der *d*-Orbitale des Phosphors durch (*p-d*) π - oder (*d-d*) π -Bindungen und von Veränderungen der Bindungswinkel am Phosphoratom [24]. Eine klare Aussage über

TABELLE 10

GESAMTVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{gesamt}) = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$ DER PHOSPHORRESONANZSIGNALE BEI DER KOORDINATION VON PHOSPHORLIGANDEN IN KOMPLEXEN *cis*-M(CO)₄L₂, *cis*-M(CO)₄L UND M(CO)₅L

Komplex	$\Delta\delta(\text{gesamt})$ (ppm) ^a						
	Cr		Mo		W		Lit.
	SiPMe ₂	CPMe ₂	SiPMe ₂	CPMe ₂	SiPMe ₂	CPMe ₂	
M(CO) ₅ (Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂) ^b	–	67.0	–	46.3	–	25.7	[20]
M(CO) ₄ ((2-Me ₂ NC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂) ₂	–	–	46.2	–	26.5	–	
M(CO) ₄ ((4-ClC ₆ H ₄)SiMe(NMe ₂)CH ₂ CH ₂ PMe ₂) ₂	–	–	–	50.2	–	22.5	
M(CO) ₄ (Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂) ^b	–	104.2	–	50.2	–	60.0	[20]
M(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	65.3	66.9	43.0	43.3	22.7	19.2	
M(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	–	68.8	–	43.6	–	19.7	
M(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	61.4	–	40.0	–	18.6	–	
M(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	–	65.3	–	59.8	–	24.1	

Lösungsmittel: ^a Deuterobenzol ca. 20%. ^b Deuteroacetone. Externer Standard: P(OMe)₃ ($\delta + 140$ ppm, rel. zu H₃PO₄ (85%)).

TABELLE 11

ERMITTLUNG DER CHELATVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{Chelat})$ FÜR DEN LIGANDEN (2-Me₂PC₆H₄)Si(PMe₂)Me₂ UND DER KOORDINATIONSVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{Koord.})$ FÜR DIE SiPMe₂-GRUPPE IN DEN KOMPLEXEN M(CO)₄(2-Me₂PC₆H₄)Si(PMe₂)Me₂ (Angaben in ppm)

Komplex	$\Delta\delta(\text{gesamt})$		$\Delta\delta(\text{Koord.})$	$\Delta\delta(\text{Chelat})$ ^b	$\Delta\delta(\text{Koord.})$ ^c
	SiPMe ₂	CPMe ₂	CPMe ₂ ^a		
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	65.3	66.9	67.0	–0.1	65.4
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	43.0	43.3	46.3	–3.0	46.0
W(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	22.7	19.2	25.7	–6.5	29.2

^a Nach Tab. 10; M(CO)₅(Me₂PCH₂CH₂PMe₂). ^b $\Delta\delta(\text{Chelat}) = \Delta\delta(\text{gesamt}) - \Delta\delta(\text{Koord.})$. ^c $\Delta\delta(\text{Koord.})_{\text{SiP}} = \Delta\delta(\text{gesamt})_{\text{SiP}} - \Delta\delta(\text{Chelat})$.

TABELLE 12

ABLEITUNG DER CHELATVERSCHIEBUNG $\Delta\delta(\text{Chelat})$ FÜR DIE KOMPLEXE $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{AsC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ UND $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ (E = N, As): $\Delta\delta(\text{Chelat}) = \Delta\delta(\text{gesamt}) - \Delta\delta(\text{Koord.})$ (in ppm)

Komplex	$\Delta\delta(\text{gesamt})^a$		$\Delta\delta(\text{Koord.})$		$\Delta\delta(\text{Chelat})$
	SiPMe ₂	CPMe ₂	SiPMe ₂ ^c	CPMe ₂ ^b	
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	61.4	–	65.4	–	– 4.0
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	40.0	–	46.0	–	– 6.6
W(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	18.6	–	29.2	–	– 10.6
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	–	65.3	–	67.0	– 1.7
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	–	59.8	–	46.3	+ 13.5
W(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	–	24.1	–	25.7	– 1.6
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	–	68.8	–	67.0	+ 1.8
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	–	43.6	–	46.3	– 2.7
W(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	–	19.7	–	25.7	– 6.0

^a Nach Tabelle 10. ^b Nach Tabelle 10; $\text{M}(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$. ^c Nach Tabelle 11.

die Bedeutung dieser Einflüsse für die von uns beobachteten Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{gesamt})$ ist z.Zt. nicht möglich.

4. Die bei der Komplexbildung beobachteten Effekte $\Delta\delta(\text{P})$ sind für Chelatliganden im allgemeinen grösser als für sterisch nicht beanspruchte Phosphan-Liganden. Die Gesamtverschiebung $\Delta\delta(\text{gesamt})$ lässt sich daher in zwei Anteile, die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{Koord.})$ und die Chelatverschiebung $\Delta\delta(\text{Chelat})$ zerlegen [3]:

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

Unter der Annahme gleicher Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{Koord.})$ für die CPMe_2 -Gruppe des Liganden $(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ und des Vergleichsliganden $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ lassen sich nach obiger Formel die Chelatverschiebungen $\Delta\delta(\text{Chelat})$ für die CPMe_2 -Gruppe der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{PC}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{PMe}_2)\text{Me}_2$ berechnen (Tab. 11). Geht man ausserdem davon aus, dass der Chelateffekt für beide Ligandenenden gleich ist, so können aus den beobachteten Gesamtverschiebungen $\Delta\delta(\text{gesamt})_{\text{SiP}}$ nach: $\Delta\delta(\text{Koord.})_{\text{SiP}} = \Delta\delta(\text{gesamt})_{\text{SiP}} - \Delta\delta(\text{Chelat})$, die Koordinationsanteile $\Delta\delta(\text{Koord.})_{\text{SiP}}$ bestimmt werden (Tab. 12). Die so ermittelten $\Delta\delta(\text{Chelat})$ -Werte liegen zwischen +13.5 und -10.6 ppm. Abgesehen von der Tatsache, dass im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen an Fünfring- [2] und Sechsringchelaten [4] keine eindeutige Abhängigkeit der Effekte vom Metallzentrum M erkennbar ist, sind die hier ermittelten Werte erheblich kleiner; in einigen Fällen resultieren für die Chelatverschiebung sogar positive Werte. Damit zeigt sich die Grenze dieses Verfahrens; die Annahme konstanter Koordinationsverschiebungen für gleiche Donor-Gruppen ohne Rücksicht auf die Art des Liganden erscheint daher fragwürdig.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eindeutige Antworten auf die eingangs angeschnittenen Bindungsfragen aus den ^{31}P -Resonanzspektren nicht abzuleiten sind. Wesentlicher Grund dafür ist, dass die Daten von mehreren Parametern beeinflusst werden, deren Beitrag zum Gesamteffekt z.Zt. nicht sicher genug abgeschätzt werden kann.

Experimentelles

Bezüglich der Arbeitstechniken zur Dosierung, Umsetzung und Isolierung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen sei auf frühere Mitteilungen [6,12] verwiesen. Die Analysendaten (C, H, N) der neuen Komplexe sind in Tab. 13 zusammengefasst.

1. Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rührmagnet und Stickstoffüberleitung werden 2 mmol $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ in 25 ml absolutem und entgastem Cyclohexan gelöst. Dann werden unter Stickstoff 2 mmol des Liganden $(2\text{-Me}_2\text{E}'\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{EMe}_2)\text{Me}_2$ einpipettiert und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird durch Entnahme kleiner Proben IR-spektrometrisch verfolgt. Je nach Art von M und L fällt nach mehr oder weniger langer Zeit (s. Tab. 1) aus der deutlich entfärbten Lösung ein kristalliner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird je nach Reaktionszeit zwischen 10 min und mehreren Stunden

TABELLE 13

ANALYSENDATEN (C, H, N) DER KOMPLEXE; BERECHNETE WERTE IN KLAMMERN

(Beim Einbringen der Substanzen in das Analysengerät ist ein kurzzeitiger Kontakt mit Luft unvermeidlich, was in einigen Fällen mit der Zersetzung geringer Substanzmengen verbunden ist. Dies führt zu grösseren Abweichungen einiger Analysendaten von den Sollwerten.)

Verbindung	C (%)	H (%)	N (%)
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	46.21 (45.71)	5.13 (5.27)	
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	41.51 (41.39)	4.67 (4.77)	
W(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	30.57 (34.80)	3.38 (4.01)	
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	41.88 (41.39)	4.86 (4.77)	
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	36.75 (37.81)	4.36 (4.36)	
W(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂	32.37 (32.23)	3.73 (3.72)	
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	41.00 (41.39)	4.78 (4.77)	
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	37.87 (37.81)	4.34 (4.36)	
W(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	32.34 (32.23)	3.70 (3.72)	
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	37.56 (37.81)	4.37 (4.36)	
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	33.84 (34.80)	3.98 (4.01)	
W(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(AsMe ₂)Me ₂	29.90 (30.02)	3.40 (3.46)	
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	46.82 (47.63)	5.57 (5.49)	3.12 (3.47)
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	43.13 (42.95)	4.97 (4.95)	3.05 (3.13)
W(CO) ₄ (2-Me ₂ PC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	35.45 (35.90)	4.18 (4.14)	2.59 (2.61)
Cr(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	42.10 (42.95)	4.92 (4.95)	2.99 (3.15)
Mo(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	39.03 (39.11)	4.38 (4.51)	2.78 (2.85)
W(CO) ₄ (2-Me ₂ AsC ₆ H ₄)Si(NMe ₂)Me ₂	33.19 (33.18)	3.79 (3.82)	2.35 (2.41)
Mo(CO) ₄ [(2-Me ₂ NC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂] ₂	46.01 (48.97)	6.24 (6.45)	3.75 (4.07)
W(CO) ₄ [(2-Me ₂ NC ₆ H ₄)Si(PMe ₂)Me ₂] ₂	41.98 (43.41)	5.53 (5.72)	3.36 (3.61)
Mo(CO) ₄ [(4-ClC ₆ H ₄)SiMe(NMe ₂)CH ₂ CH ₂ PMe ₂] ₂	47.80 (49.53)	6.06 (6.37)	3.41 (3.85)
W(CO) ₄ [(4-ClC ₆ H ₄)SiMe(NMe ₂)CH ₂ CH ₂ PMe ₂] ₂	42.61 (41.34)	5.17 (5.32)	2.69 (3.21)
Mo(CO) ₄ [(4-FC ₆ H ₄)SiMe(NMe ₂)CH ₂ CH ₂ AsMe ₂] ₂	42.25 (42.96)	4.95 (5.52)	2.00 (3.34)
W(CO) ₄ [(4-FC ₆ H ₄)SiMe(NMe ₂)CH ₂ CH ₂ AsMe ₂] ₂	38.72 (38.89)	4.80 (5.00)	1.79 (3.02)

gerührt. In einigen Fällen wird die Mischung zur Beschleunigung der Umsetzung auf Temperaturen von 80°C erhitzt. Anschliessend werden die Kristalle mit Hilfe einer Umkehrfritte von der Mutterlauge getrennt und viermal mit je 5 ml trockenem und entgastem Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wird der Komplex isoliert, die Ausbeute bestimmt und die spektrometrische und analytische Charakterisierung vorgenommen.

2. Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe $M(\text{CO})_4\text{E}'\text{Me}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiMe}(\text{EMe}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$

3 mmol $(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}(\text{EMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{E}'\text{Me}_2$ und 1.5 mmol $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ werden in 30 ml Cyclohexan gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird zunächst das Lösungsmittel abkondensiert, dann werden eventuelle Reste $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ absublimiert. Das erhaltene ölige Produkt wird anschliessend im Hochvakuum unter Rühren und Erhitzen auf 60°C von dem nicht umgesetzten Liganden befreit. Nähere Angaben zu den Syntheseversuchen finden sich in Tab. 1.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm Gedächtnis-Stiftung für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Die Förderung unserer Arbeiten durch Chemikalienspenden der Firmen Bayer AG, BASF AG und Metallgesellschaft AG wird dankend anerkannt.

Literatur

- 1 Mitteilung XV: P. Aslanidis und J. Grobe Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 J. Grobe und G. Heyer, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 133.
- 3 J. Grobe, J. Hendriock und G.F. Scheuer, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 97.
- 4 K. Betka und J. Grobe, J. Organometal. Chem., 210 (1981) 313.
- 5 D.P. Craig und N.L. Paddock, J. Chem. Soc., (1962) 4118.
- 6 P. Aslanidis und J. Grobe, Z. Naturforsch., im Druck.
- 7 J.M. Jenkins, J.R. Moss und B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A, (1969) 2796.
- 8 R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 1266.
- 9 M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1961) 2037.
- 10 C.G. Barlow, J.F. Nixon und H. Webster, J. Chem. Soc., A, (1968) 2216.
- 11 J. Grobe und J. Hendriock, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 70.
- 12 K. Betka und J. Grobe, J. Organometal. Chem., 210 (1981) 19.
- 13 F.A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1980, 4. Auflage, S. 82 ff.
- 14 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, Inorg. Chem., 2 (1963) 533.
- 15 J. Grobe und G.F. Scheuer, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 83.
- 16 J. Grobe und D. Syndikus, unveröffentlicht.
- 17 H.L. Nigam, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc., (1960) 1803.
- 18 H.D. Murdock und R. Henzi, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 463.
- 19 J.P. Albrand und D. Gagnaire, Chem. Commun., (1970) 874.
- 20 J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones und G.K. McEwen, J. Chem. Soc. (Dalton), (1973) 347.
- 21 G. Engelhardt, Z. Anorg. Allg. Chem., 387(1972) 52.
- 22 G. Fritz und H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem., 409 (1974) 137.
- 23 P.E. Garrou, Inorg. Chem., 14 (1975) 1435.
- 24 J.H. Letcher und J.R. van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, New York 1967.