

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN

XXXI *. LIGANDENEIGENSCHAFTEN VON $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ UND $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ **

J. GROBE*, M. KÖHNE-WÄCHTER und D. LE VAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstrasse 36, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. August 1984)

Summary

The coordinating properties of the trifluoromethyl elemental compounds $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ and $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ have been studied by the synthesis and spectroscopic investigations (IR, NMR, MS) of their complexes *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (**A**), $[(\text{CO})_4\text{ML}]_2$ (**B**) and $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{L}$ (**C**) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Complexes of type **A** with $\text{L} = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ are obtained in good yield by reaction with $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ (NBD = norbornadiene), whereas with $\text{L} = \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ the homobinuclear compounds **B** are formed. The attempt to prepare the *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2]_2$ complexes by treating $\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsH})_2$ with $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ is successful only for $\text{M} = \text{W}$. Binuclear compounds of type **B** or **C**, in general, can be prepared by stepwise reaction of the ligands with either $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ or $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$.

Zusammenfassung

Die Koordinationseigenschaften der Trifluormethylelement-Verbindungen $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ werden durch Synthese und spektroskopische Untersuchung (IR, NMR, MS) der Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (**A**), $[(\text{CO})_4\text{ML}]_2$ (**B**) und $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{L}$ (**C**) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) überprüft. Die Komplexe **A** mit $\text{L} = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ sind in guter Ausbeute durch Umsetzung mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ (NBD = norbornadien) zugänglich, während mit $\text{L} = \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ direkt die homobinuclearen Verbindungen **B** entstehen. Der Versuch, die Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2]_2$ durch Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsH})_2$ mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ darzustellen, ist nur für $\text{M} = \text{W}$ erfolgreich. Die Zweikernverbindungen **B** oder **C** sind generell durch stufenweise Reaktionen der Liganden mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ zugänglich.

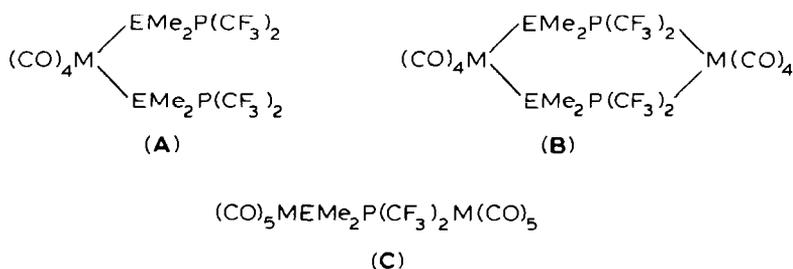
* Mitteilung XXX, siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Anton B. Burg zum 80. Geburtstag am 18. Oktober 1984 gewidmet.

Einleitung

Organosubstituierte Diphosphane, Diarsane und Arsanophosphane haben in den vergangenen Jahren als Liganden grosses Interesse gefunden, weil sie zum einen als Bausteine für die Synthese mehrkerniger Komplexe [1,2], zum anderen zur Klärung der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall/Ligand-Verknüpfungen [3,4] genutzt werden können. Ein wichtiger Hinweis auf die Brauchbarkeit des σ -Donor/ π -Akzeptor-Modells ergab sich bei unseren Untersuchungen vor kurzem durch den Befund, dass bei $L = \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ die Kombination der $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe mit $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmenten ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) thermodynamisch gegenüber der $\text{M}-\text{AsMe}_2$ -Verknüpfung bevorzugt ist [5]. Die Komplexe mit $\text{M}-\text{As}$ -Koordination sind deshalb nur durch gezielte Umsetzung solcher Ausgangsverbindungen (z.B. $(\text{CO})_5\text{MAsMe}_2\text{X}$ ($X = \text{H}, \text{AsMe}_2$)) zugänglich, die die gewünschte Bindung schon enthalten. Die Synthese muss zudem bei möglichst tiefen Temperaturen erfolgen, da die Umwandlung in die bindungsisomeren Komplexe mit $\text{M}-\text{P}$ -Verknüpfung langsam schon bei Raumtemperatur einsetzt.

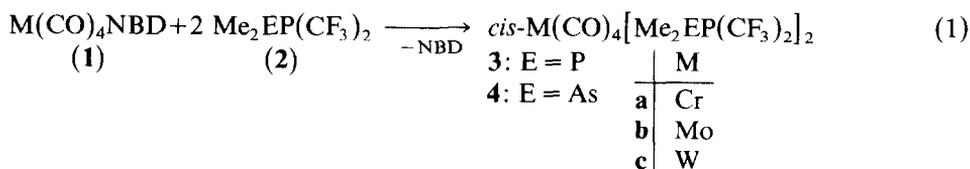
In unsere systematischen Untersuchungen zum koordinativen Verhalten von Organoelement-Element-Verbindungen der 5. und 6. Hauptgruppe [3–6] haben wir in jüngster Zeit auch die Komplextypen **A** bis **C** einbezogen; wir berichten hier über ihre Synthese und spektroskopische Charakterisierung.



(**A**, **B** : $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; **C** : Cr, Mo ; $E = \text{P}, \text{As}$)

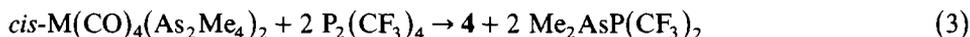
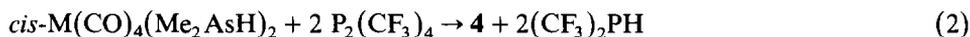
Darstellung der Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($L = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2, \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$)

Zur Synthese der Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{EP}(\text{CF}_3)_2]_2$ ($E = \text{P}, \text{As}$; $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wird generell die bewährte Umsetzung der Liganden mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ ($\text{NBD} = \text{norbornadien}$) [4,7] verwendet; ihr Ablauf nach Gl. 1 wird NMR-spektrometrisch ($^1\text{H}, ^{19}\text{F}$) verfolgt.



Die Einkernkomplexe **3a** bis **3c** entstehen schon bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten. Dagegen wird bei den analogen Umsetzungen mit $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ nicht die Bildung der Derivate **4a** bis **4c** beobachtet, sondern es fallen als Produkte

unabhängig von der vorgegebenen Stöchiometrie die homobinuclearen Verbindungen des Typs **B** an. Als Grund für dieses Verhalten von $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ ist die hinsichtlich der Bindungsstärke etwa gleiche, in der Art jedoch verschiedene Koordination der beiden Ligandenenden anzusehen. Die bessere Donorqualität der Me_2As -Gruppe wird durch die besseren Akzeptoreigenschaften des $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Fragments geringfügig überkompensiert. Wie bei der Darstellung der Einkernkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ erscheint deshalb für die Synthese der Verbindungen **4a** bis **4c** die Nutzung von Reaktionen funktioneller Arsanliganden am Komplex sinnvoll. Dazu bieten sich solche Reaktionen an, die, ausgehend von den nichtkoordinierten Partnern, schon bei sehr tiefen Temperaturen möglichst quantitativ das Arsanophosphan liefern [8]. Es wurden die in Gl. 2 bis 4 formulierten Umsetzungen in Betracht gezogen.



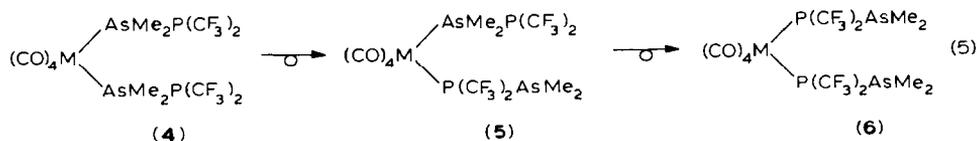
Die bei -30°C registrierten NMR-Spektren der Reaktionsgemische zeigen, dass bei den Umsetzungen 2 und 4 die gewünschten Komplexe **4a** bis **4c** als primäre Produkte gebildet werden. In der Regel erschweren jedoch Folgereaktionen (bei Umsetzungen nach Gl. 4) und die rasche Isomerisierung die Isolierung der Komplexe **4** in reiner Form. Die Synthese nach Gl. 3 wurde nicht näher untersucht, da die Ausgangsverbindungen $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{As}_2\text{Me}_4)_2$ wegen der leichten Umwandlung in die Zweikernkomplexe [9] nicht rein zugänglich sind und diese Reaktion ohnehin gegenüber den beiden anderen keine Vorteile bieten würde. Als einziger Vertreter der Komplexreihe **4a** bis **4c** lässt sich nach Gl. 2 die Wolframverbindung $\text{cis-W}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2]_2$ isolieren. Dies gelingt deshalb, weil die Umwandlung in bindungsisomere Komplexe $\text{W}(\text{CO})_4[(\text{CF}_3)_2\text{PAsMe}_2]_2$ im Einklang mit früheren Befunden [5] wesentlich langsamer abläuft als bei den analogen Chrom- und Molybdänverbindungen.

Die Komplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2]_2$ zeigen zwei Arten der Isomerisierung:

(a) Die sterische Umordnung der *cis*- in die *trans*-Konfiguration, die sich allerdings erst bei erhöhter Temperatur bemerkbar macht [7],

(b) die schon unter milden Bedingungen einsetzende Bindungsisomerisierung, bei der die M-As-Koordination intramolekular in die M-P-Koordination übergeht.

Bei der spektroskopischen Verfolgung dieser Umlagerung ergeben sich Hinweise auf einen mehrstufigen Prozess gemäss Gl. 5:



Zur Klärung des Mechanismus dieser interessanten Bindungsisomerisierung bedarf es weiterer Untersuchungen.

Alle zugänglichen Verbindungen des Typs **A** werden analytisch (C, H) und spektroskopisch (IR, NMR, MS) gesichert. Sie fallen in der Regel als farbige Feststoffe relativ geringer Sauerstoffempfindlichkeit an. Erst bei längerer Luftein-

wirkung ist an der Oberfläche der Kristalle oxidative Zersetzung zu beobachten. Die Verbindungen sind in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Über Einzelheiten der Synthesen gibt Tab. 1 Auskunft.

Darstellung der Komplexe $[(CO)_4ML]_2$ (**B**) und $[(CO)_5M]_2L$ (**C**) ($L = Me_2PP(CF_3)_2$, $Me_2AsP(CF_3)_2$)

Die homobinuclearen Sechsringskomplexe **B** mit unsymmetrischen Diphosphan-Brücken zwischen den beiden Zentralatomen sind durch stufenweise Umsetzung des Liganden mit $M(CO)_4NBD$ zugänglich. Besonders hohe Ausbeuten werden bei Verwendung der analytisch reinen Einkernkomplexe **3a** bis **3c** nach Gl. 6 erzielt.

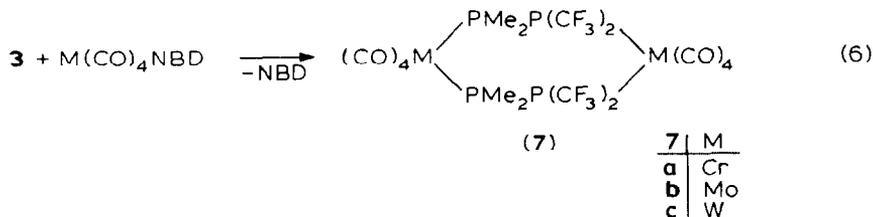


TABELLE 1

DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $cis-M(CO)_4L_2$, $[M(CO)_4L]_2$ UND $[M(CO)_5]_2L$ ($L = Me_2PP(CF_3)_2$, $Me_2AsP(CF_3)_2$, $M = Cr, Mo, W$); EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN, AUSBEUTE UND EIGENSCHAFTEN

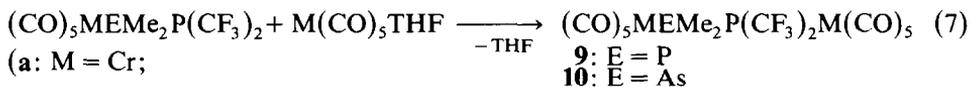
Verbindungs- Typ	Verbin- dung	Synthese methode ^a	Reaktions- bedingungen Zeit (d) (Temp. (°C))	Ausbeute (% d. Th.)	Smp. bzw. zers. Temp. (°C)	Bemerkungen
<i>Einkernkomplex</i>						
	3a	Gl. 1	4 (25)	91	71	gelb
	3b	Gl. 1	1 h (25)	82	45	hellgelb
$cis-M(CO)_4$ $[Me_2EP(CF_3)_2]_2$ (A)	3c	Gl. 1	24 h (25)	63	48	gelb
	4a	Gl. 2	21 (25)	–	–	nicht isoliert ^b
	4b	Gl. 2	1 (25)	–	–	nicht isoliert ^b
	4c	Gl. 2	14 (25)	53	53	gelb
<i>Zweikernkomplex</i>						
	7a	Gl. 6	150 (35)	36	150	gelb
	7b	Gl. 6	21 (25)	60	120	gelb
$[(CO)_4MMe_2$ $EP(CF_3)_2]_2$ (B)	7c	Gl. 6	21 (70)	10	170	gelb
	8a	Gl. 1	28 (25)	17	140	orange
	8b	Gl. 1	24 h (25)	21	140	gelb
	8c	Gl. 1	14 (40)	9	170	gelb
<i>Zweikernkomplex</i>						
	9a	Gl. 7	2 (25)	17	^c	gelb
$[(CO)_5M]_2[Me_2$ $EP(CF_3)_2]$ (C)	9b	Gl. 7	3 (25)	23	^c	hellbraun
	10a	Gl. 7	2 (25)	5	^c	gelb
	10b	Gl. 7	3 (25)	12	^c	hellbraun

^a Für Reaktionsgleichungen siehe Text. ^b Reaktionszeit wurde aus NMR-Kontrollmessungen ermittelt.

^c Nicht bestimmt.

Die analogen Verbindungen **8a** bis **8c** mit $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ als Brücken entstehen, wie oben erwähnt, bei der Umsetzung mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ im Molverhältnis 1/1.

Die Darstellung der Zweikernsysteme **C** gelingt wie bei symmetrischen Diphosphanen bzw. Diarsanen [10] durch Reaktion der Pentacarbonyl-Derivate $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ nach Gl. 7.



b: M = Mo

Da die Substitutionsreaktionen nach Gl. 6 bzw. 7 recht langsam ablaufen, sind Nebenreaktionen unvermeidlich. Die Isolierung der reinen Produkte **7**, **9** und **10** wird dadurch erheblich erschwert. Details zu den besprochenen Umsetzungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Alle Komplexe **7** bis **10** werden in Form feinkristalliner Feststoffe isoliert und erweisen sich als stabil gegenüber Luftsauerstoff. Ihre Löslichkeit unterscheidet sich deutlich von der der Einkernverbindungen und nimmt in der Reihe THF > Benzol > Pentan > Cyclohexan ab. Im Gegensatz zu den freien Liganden oder den einkernigen Komplexen lassen sich die E–P-Bindungen der Zweikernverbindungen **9** und **10** kaum noch mit Me_3SnH spalten [11]. Als Gründe für dieses Verhalten sind das Fehlen einsamer Elektronenpaare sowie die elektronische und sterische Stabilisierung der Element–Element-Bindungen durch die Komplexierung zu diskutieren.

Spektroskopische Untersuchungen

Die hier zusammengefassten spektroskopischen Informationen (IR, NMR, MS) dienen in erster Linie der Identifizierung der neuen Komplexe; darüberhinaus sollen die aus dem Vergleich der Daten von freien und koordinierten Liganden zugänglichen Koordinationseffekte die Basis für eine spätere ausführliche Diskussion der Bindungsverhältnisse in Metallphosphan- bzw. Metallarsankomplexen liefern.

IR-Spektren im CO-Valenzbereich

Die für die Komplexe A–C beobachteten CO-Valenzfrequenzen sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die IR-Spektren der *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe enthalten entsprechend der gruppentheoretischen Vorhersage vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1^{(1)}$, B_2 (CO-Gruppen *trans* zu L) und $A_1^{(2)}$, B_1 (CO-Gruppen zueinander *trans*ständig, axial). Die Berechnung der CO-Valenzkraftkonstanten nach Van der Kelen und Mitarbeitern [12] bestätigt die getroffenen Zuordnungen.

Für die Zweikernverbindungen **B** resultiert im CO-Valenzbereich ein kompliziertes Bandenmuster durch die Überlagerung der Absorptionen von zwei $\text{M}(\text{CO})_4$ -Einheiten mit verschiedenen Ligandengruppen Me_2E bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{P}$. Daher ist eine zweifelsfreie Zuordnung der Banden nicht in allen Fällen möglich. Bei den Komplexen des Types **C** sind die Probleme kleiner, da die erhaltenen Spektren mit denen der Einkernkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{EMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{EMe}_2$ [5,6] verglichen werden können. Jedes $\text{M}(\text{CO})_5\text{ER}_2$ -Fragment führt zu drei IR-aktiven CO-Valenzbanden mit der Abfolge $\nu(A_1^{(2)}) > \nu(A_1^{(1)}) > \nu(E)$.

Im Fall der $\text{M}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Baueinheiten bedingt die Abweichung von der C_{4v} -Symmetrie die Aufspaltung der entarteten E-Bande ($\Delta\nu \approx 10 \text{ cm}^{-1}$).

In Übereinstimmung mit früheren Befunden [6] sind die CO-Valenzbanden der Komplexe A–C mit $L = \text{Me}_2\text{EP}(\text{CF}_3)_2$ gegenüber denen der analogen E_2Me_4 -Derivate [9,10] um $10\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen bestätigen die in den Komplexen vorliegenden Gruppierungen und Verknüpfungen. Sie sind zusammen mit den charakteristischen Änderungen, die sich infolge der Koordination ergeben, in Tab. 3–5 zusammengefasst.

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -VALENZFREQUENZEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]_2$ UND $[\text{M}(\text{CO})_5]_2\text{L}$ ($L = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$; $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W). LÖSUNGSMITTEL: CYCLOHEXAN

Komplex	Verbindung	$\nu(A_1^{(2)})$	$\nu(A_1^{(1)})$	$\nu(B_1)$	$\nu(B_2)$
A ^a	3a	2030m	1969m	1915vs	1915vs
	3b	2038m	1941vs	1928s	1917vs
	3c	2035m	1950m	1919vs	1919vs
	4a^b	2050m	1967s	1956vs	1931s
	4b^b	2039m	1962s	1945vs	1933s
	4c	2038m	1951s	1931vs	1911s
	B ^c	7a	2032s	1946s	1935vs
			1972sh	1968sh	1960s
7b		2050m	1956vs	1945vs	1945vs
			1970vs	1965vs	1965vs
7c		2062m	1959vs	1941s	1922m
			1984m	1966s	1950m
8a		2036s	1946s	1939s	1919m
			1966s	1956vs	1946s
8b		2046s	1956vs	1949vs	1949vs
8c		2043m	1951vs	1940m	1935m
		1966vs	1960vs	1960vs	
		$(A_1^{(2)})$	(B_1)	$(A_1^{(1)})$	(E)
C ^c	9a	2076m	–	1957s	1948vs
		2093m	2027w	1089s	1978vs
					1970vs
	9b	2074m	–	1958s	1950vs
		2089w	2016vw	1990s	1978vs
					1967vs
	10a	2082m	–	1969s	1956vs
		2091w	2020vw	1993s	1982vs
					1974vs
	10b	2077m	–	1960s	1953s
	2091w	2015vw	1991s	1980vs	
				1966vs	

^a Valenzkraftkonstanten k (10^2 N m^{-1}) nach Lit. 12 für die Verbindungen **3a** ($k_1 = 15.26$, $k_2 = 15.70$, $k_1 = 0.45$), **3b** ($k_1 = 15.20$, $k_2 = 15.73$, $k_1 = 0.36$), **3c** ($k_1 = 15.26$, $k_2 = 15.65$, $k_1 = 0.39$) und **4c** ($k_1 = 15.14$, $k_2 = 15.84$, $k_1 = 0.39$). ^b IR-Spektren der Produktgemische aus den Umsetzungen nach Gl. 2. ^c Jeweils der erste Wert gilt für die $\text{Me}_2\text{E-M}(\text{CO})_4$ - bzw. $\text{Me}_2\text{E-M}(\text{CO})_5$ -Gruppe.

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN DER M(CO)₄L₂-, [M(CO)₄L₂]- UND [M(CO)₅]₂L-KOMPLEXE (L = Me₂-PP(CF₃)₂, Me₂AsP(CF₃)₂; M = Cr, Mo, W) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER FREIEN LIGANDEN (Lösungsmittel: C₆D₆; innerer Standard: TMS (0.0 ppm))

Verbindung	δ(L) (ppm)	δ(K) (ppm)	Δδ(H) ^a (ppm)	² J(L) (Hz)	² J(K) (Hz)	Δ ² J(PH) ^b (Hz)	³ J(L) (Hz)	³ J(K) (Hz)	Δ ³ J(PH) ^b (Hz)
3a	1.08	1.45	0.37	6.2	-13.0	-19.2	13.0	-	-
3b	1.08	1.41	0.33	6.2	-6.8	-13.0	13.0	-	-
3c	1.08	1.54	0.46	6.2	-13.0	-19.2	13.0	-	-
4a	0.91	1.60 ^c	0.69	-	-	-	11.2	7.6	-3.6
4b	0.91	1.50 ^c	0.59	-	-	-	11.2	6.4	-4.8
4c	0.91	1.52	0.61	-	-	-	11.2	6.2	-5.0
7c	1.08	1.50	0.42	6.2	-13.0	-19.2	13.0	-	-
7b	1.08	1.57	0.49	6.2	-10.0	-16.2	13.0	-	-
7c	1.08	1.39	0.31	6.2	-13.0	-19.2	13.0	-	-
8a	0.91	1.54	0.63	-	-	-	11.2	9.5	-1.7
8b	0.91	1.50	0.59	-	-	-	11.2	9.5	-1.7
8c	0.91	1.62	0.71	-	-	-	11.2	7.0	-4.2
9a	1.08	1.42	0.34	6.2	-4.4	-10.6	13.0	9.4	-3.6
10a	0.91	1.33	0.42	-	-	-	11.2	9.8	-1.4
10b	0.91	1.08	0.17	-	-	-	11.2	9.8	-1.4

^a Δδ(H) = δ(K) - δ(L) (δ(K) = δ(H)(Komplex); δ(L) = δ(H)(Ligand)). ^b ΔJ(PH) = J(K) - J(L); (J(K) = J(PH)(Komplex); J(L) = J(PH)(Ligand)). ^c Signale aus Tieftemperatur-NMR-Messung ermittelt.

Die Protonensignale des koordinierten Diphosphans Me₂PP(CF₃)₂ sind im Fall der *cis*-M(CO)₄L₂-Komplexe als Spinsysteme des Typs H₆PP'H₆ zu interpretieren; wegen der grossen PP'-Kopplung zeigen die Resonanzen Pseudotripletstruktur mit

TABELLE 4

¹⁹F-NMR DATEN DER M(CO)₄L₂-, [M(CO)₄L₂]- UND [M(CO)₅]₂L-KOMPLEXE (L = Me₂PP(CF₃)₂, Me₂AsP(CF₃)₂, M = Cr, Mo, W) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER FREIEN LIGANDEN (Lösungsmittel: C₆D₆; innerer Standard: CCl₃F (0.0 ppm))

Verbindung	δ(L) (ppm)	δ(K) (ppm)	Δδ(F) ^a (ppm)	² J(L) (Hz)	² J(K) (Hz)	Δ ² J ^b (Hz)
3a	-49.1	-42.5 ^c	6.6	64.3	60.4	-3.9
3b	-49.1	-42.3 ^d	6.8	64.3	60.4	-3.9
3c	-49.1	-42.2 ^d	6.9	64.3	60.7	-3.6
4a	-41.6	-43.6 ^e	-2.0	60.0	62.0	2.0
4b	-41.6	-44.0 ^e	-2.4	60.0	62.0	2.0
4c	-41.6	-41.9	-0.3	60.0	64.6	4.6
7a	-49.1	-47.1 ^d	2.0	64.3	54.0	-10.3
7b	-49.1	-47.4 ^d	1.7	64.3	56.5	-7.8
7c	-49.1	-47.9 ^d	1.2	64.3	56.8	-7.5
8a	-41.6	-47.1	-5.5	60.0	56.0	-4.0
8b	-41.6	-47.5	-5.9	60.0	59.1	-0.9
8c	-41.6	-48.3	-6.7	60.0	58.6	-1.4
9a	-49.1	-51.9 ^d	-2.8	64.3	57.0	-7.3
10a	-41.6	-48.5	-6.9	60.0	57.0	-3.0
10b	-41.6	-49.6	-8.0	60.0	61.0	1.0

^a Δδ(F) = δ(K) - δ(L); (δ(K) = δ(F)(Komplex), δ(L) = δ(F)(Ligand)). ^b ΔJ(PF) = J(K) - J(L); (J(K) = J(PF)(Komplex), J(L) = J(PF)(Ligand)). ^c ³J(PF) 3.6 Hz; ³ΔJ(PF) -4.3 Hz. ^d ³J(PF): schlecht aufgelöst. ^e Signale aus Tieftemperatur-NMR-Messung der Reaktionen nach Gl. 2.

einer sehr breiten mittleren Bande. Die Signale werden durch die weitere Kopplung mit dem ^{31}P -Kern der benachbarten $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe noch komplizierter. Allerdings sind die Kopplungskonstanten $^3J(\text{PH})$ aus den erhaltenen Spektren nicht zu ermitteln. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die Zweikernverbindungen des Typs **B** mit zwei $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ -Molekülen als Brückenliganden. Dagegen werden für die Komplexe **C** mit $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ als Brücke zwischen zwei $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten ähnliche Signalmuster wie für den freien Liganden (Dublett aus Dubletts) registriert. In allen Fällen verursacht die Koordination der Me_2P -Gruppe an Übergangsmetalle eine Tieffeldverschiebung $\Delta\delta(\text{H}) = \delta(\text{H})(\text{Komplex}) - \delta(\text{H})(\text{Ligand})$ von 0.3 bis 0.7 ppm. Für die Änderungen $\Delta^2J(\text{PH}) = ^2J(\text{PH})(\text{Komplex}) - ^2J(\text{PH})(\text{Ligand})$ ergeben sich unter Berücksichtigung des durch die Koordination bedingten Vorzeichenwechsels [13] Werte zwischen 10 und 19 Hz. Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe mit $\text{L} = \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ zeigen wie der freie Ligand Dublettsignale, wobei folgende Koordinationseffekte beobachtet werden: $\Delta\delta(\text{H}) = 0.17$ bis 0.71 ppm (Tieffeldverschiebung); $\Delta^3J(\text{PH}) = -1.4$ bis -5.0 Hz.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Komplexe werden primär durch die grosse $^2J(\text{PF})$ -Kopplung bestimmt, so dass als Grundmuster generell Dublettsignale auftreten. Weitere Aufspaltungen resultieren bei den Diphosphankomplexen durch die Wechselwirkung der Fluorkerne mit den Phosphoratomen der koordinierten Me_2P -Gruppen (z.T. $\text{F}_6\text{PP}'\text{F}'_6$ -Teilspektren). Die $^3J(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten liegen in der Grössenordnung von 2–4 Hz und sind in der Regel nur schlecht aufgelöst. Verglichen mit den freien Liganden, sind die $^2J(\text{PF})$ -Kopplungen der Komplexe in der Regel kleiner; die chemischen Verschiebungen $\delta(\text{F})$ liegen für $\text{L} = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ generell bei tieferem, für $\text{L} = \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ bei höherem Feld (s. Tab. 4).

TABELLE 5

^{31}P -NMR DATEN ^a DER $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -, $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]_2$ - UND $[\text{M}(\text{CO})_5]_2\text{L}$ -KOMPLEXE ($\text{L} = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER FREIEN LIGANDEN

Verbindung	$\delta(\text{L})^b$ (ppm)	$\delta(\text{K})^b$ (ppm)	$\Delta\delta(\text{P})^c$ (ppm)	$^1J(\text{PP})$ (Hz)
3a	-57.5/10.8	55.0/22.4	112.5/11.6	295
3b	-57.5/10.8	10.9/22.6	68.4/11.8	282
3c	-57.5/10.8	-15.0/22.4	45.5/11.6	275/ ^d
4c	9.0	7.2	-1.8	^e
7a	-57.5/10.8	36.6/84.8	94.1/74.0	266
7b	-57.5/10.8	16.1/66.5	73.6/55.7	249
7c	-57.5/10.8	-6.5/32.2	51.0/21.4	246
8a	9.0	74.2	65.2	-
8b	9.0	53.6	44.6	-
8c	9.0	22.8	13.8	^e
9a	-57.5/10.8	50.2/102.3	107.7/91.5	254
10a	9.0	96.4	87.4	-

^a Lösungsmittel: C_6D_6 ; externer Standard: $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\delta(\text{P})$ relativ zu 85% H_3PO_4 . ^b Jeweils der erste Wert gilt für die Me_2P -Gruppe. ^c $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{K}) - \delta(\text{L})$ ($\delta(\text{K}) = \delta(\text{P})(\text{Komplex})$, $\delta(\text{L}) = \delta(\text{P})(\text{Ligand})$). ^d $J(\text{WP})$ 233 Hz. ^e $J(\text{WP})$ und $J(\text{PF})$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum überlagert.

Die in Tab. 5 aufgeführten Phosphorresonanzdaten der zugänglichen Komplexe liefern den Beweis für die Koordination der Me_2P - bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe an Metallcarbonyleinheiten. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale der Me_2P -Gruppe erfahren bei der Komplexierung des Liganden $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ unter Bildung der Derivate *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ Tieffeldverschiebungen von 45 bis 112 ppm mit den bekannten Trends [3,14,15]: $\Delta\delta(\text{P})(\text{Cr}) > \Delta\delta(\text{P})(\text{Mo}) > \Delta\delta(\text{P})(\text{W})$. Die Resonanzen der nicht koordinierten $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe ändern sich dabei in ihrer Lage nur wenig. Erst bei der Kombination der Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ mit einem weiteren $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragment ergeben sich für die $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Resonanzen Tieffeldverschiebungen $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})(\text{Komplex}) - \delta(\text{P})(\text{Ligand})$ zwischen 20 und 70 ppm. Ähnliche Koordinationseffekte werden bei der Bildung der Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{M}(\text{L})\text{M}(\text{CO})_5$ beobachtet. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen mit $\text{L} = \text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ gehören generell zum *AB*-Spinsystem, ein Befund, der die Komplexität der zugehörigen ^1H - und ^{19}F -Spektren verständlich macht. Die Koordination der Me_2P -Gruppe unter Bildung der Einkernverbindungen **A** führt zu einem Anstieg der *PP*-Kopplung von 252 auf 275 bis 295 Hz. Dagegen werden für die zweikernigen Systeme **B** und **C** Kopplungsdaten gefunden, die in etwa denen des freien Diphosphans entsprechen. Besonders einfache ^{31}P -NMR-Spektren resultieren für die Komplexe mit $\text{L} = \text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$; die Koordinationseffekte liegen in der erwarteten Grössenordnung.

Massenspektren

Die Massenspektren der 16 neuen Komplexe bestätigen die Molmasse und die Zusammensetzung der Verbindungen. Die Fragmentierung erfolgt in der Regel durch sukzessive Abspaltung der *CO*-Liganden. Die Basispeaks sind je nach Art von **M** und **E** verschieden, entsprechen also nicht allgemein analogen Fragmenten. Erwähnenswert ist die in der Mehrzahl der Fälle hohe relative Häufigkeit der Bruchstückionen $[\text{ML}_2]^+$ (für **A**), $[\text{M}_2\text{L}_2]^+$ (für **B**) und $[\text{M}_2\text{L}]^+$ (für **C**).

Experimentelles

1. Untersuchungsmethoden; Ausgangsverbindungen

Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphan- bzw. Arsanverbindungen werden sämtliche Umsetzungen in geschlossenen Reaktionsgefässen mit Hilfe einer Standard-Vakuumpapparat (10⁻³ Torr) oder unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die benötigten Lösungsmittel (*n*-Pentan, *n*-Hexan, THF) werden absolutiert und entgast.

Die IR-Spektren werden mit den Gitterspektrometern 337 bzw. 683 der Firma Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit den Geräten WP 80 CW bzw. WH 90 der Firma Bruker Analytische Messtechnik und die Massenspektren mit einem Modell CH 5 der Firma MAT-Finnigan registriert.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Liganden [8] bzw. Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ [16–19], $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ [20], $\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ [5,6] und $\text{M}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsH})_2$ [21] wurden nach Literaturverfahren dargestellt. Tabelle 6 gibt die Analysendaten und die aus den Massenspektren entnommenen Molmassen (M^+) wieder.

2. Darstellung der *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe (Typ **A**)

2 mmol $\text{M}(\text{CO})_4\text{NBD}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4(\text{AsMe}_2\text{H})_2$ werden in 20 ml *n*-Pentan vorgelegt. Mit Hilfe der HV-Apparatur werden 4.4 mmol (10%iger Überschuss)

TABELLE 6

ANALYSENDATEN DER *cis*-M(CO)₄L₂, [M(CO)₄L]₂- UND [M(CO)₅]₂L-KOMPLEXE (L = Me₂PP(CF₃)₂, Me₂AsP(CF₃)₂; M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Summenformel	Analysen (Gef. (ber.) (%))		Mol- masse ^a gef. (M ⁺)
		C ^b	H	
3a	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ CrF ₁₂ P ₄	23.46 (23.10)	2.05 (1.94)	624
3b	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ MoF ₁₂ P ₄	22.65 (21.58)	1.95 (1.81)	668
3c	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ WF ₁₂ P ₄	19.60 (18.60)	1.63 (1.56)	756
4a	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ As ₂ CrF ₁₂ P ₂	20.60 (20.24)	2.25 (1.70)	712
4c	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ As ₂ WF ₁₂ P ₂	17.69 (17.08)	1.53 (1.43)	844
7b	C ₁₆ H ₁₂ O ₈ Cr ₂ F ₁₂ P ₄	23.69 (21.92)	1.82 (1.37)	876
7c	C ₁₆ H ₁₂ O ₈ W ₂ F ₁₂ P ₄	18.50 (18.25)	1.42 (1.14)	1052
8a	C ₁₆ H ₁₂ O ₈ As ₂ Cr ₂ F ₁₂ P ₂	22.34 (21.92)	1.52 (1.37)	876
8b	C ₁₆ H ₁₂ O ₈ As ₂ Mo ₂ F ₁₂ P ₂	20.46 (19.92)	1.00 (1.24)	964
8c	C ₁₆ H ₁₂ O ₈ As ₂ W ₂ F ₁₂ P ₂	17.54 (16.85)	1.17 (1.05)	1140
9a	C ₁₄ H ₆ O ₁₀ Cr ₂ F ₆ P ₂	27.36 (27.96)	1.14 (0.98)	614
10a	C ₁₄ H ₆ O ₁₀ AsCr ₂ F ₆ P	25.72 (25.53)	1.05 (0.91)	658

^a Ermittelt aus Massenspektren; M⁺ bezogen auf ⁹⁶Mo, ¹⁸⁴W. ^b Größere Abweichungen von den Sollwerten sind durch die Empfindlichkeit und den Fluorgehalt der Substanzen bedingt.

Me₂PP(CF₃)₂ bzw. P₂(CF₃)₄ aufkondensiert. Nach den in Tab. 1 angegebenen Reaktionszeiten werden die flüchtigen Anteile im Vakuum abgezogen und die erhaltenen Rohprodukte durch wiederholte Kristallisation aus n-Hexan bei -30°C gereinigt (weitere Angaben in Tab. 1).

3. Darstellung der [(CO)₄ML]₂-Komplexe (Typ B)

2 mmol M(CO)₄NBD werden, wie unter 2. angegeben, mit 2 mmol Me₂AsP(CF₃)₂ in 20 ml n-Pentan umgesetzt. Die Reaktionen werden NMR-spektroskopisch (¹H, ¹⁹F) verfolgt. Nach vollständigem Verbrauch der Ausgangsverbindungen werden die Zweikernkomplexe aus dem Rohprodukt durch mehrfache Kristallisation in reiner Form isoliert. Zur Darstellung der Diphosphanderivate werden die Einkernverbindungen *cis*-M(CO)₄[Me₂PP(CF₃)₂]₂ mit M(CO)₄NBD in n-Hexan zur Reaktion gebracht. Um Isomerisierungen (*cis* → *trans*) zu vermeiden, müssen niedrige Temperaturen (25–70°C) eingehalten und lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden. Zur Reinisolierung der Produkte wird nach Abziehen der flüchtigen Komponenten aus n-Hexan umkristallisiert (Einzelheiten s. Tab. 1).

4. Darstellung der [(CO)₅M]₂L-Komplexe (Typ C)

In einem 500 ml-Rundkolben mit Hahn werden 3 mmol Einkernkomplex

$(\text{CO})_5\text{M}[\text{Me}_2\text{EP}(\text{CF}_3)_2]$ in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und im Stickstoffstrom 3.5 mmol des frisch bereiteten $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ zugegeben. Danach wird die Lösung durch Anlegen von Vakuum entgast und der Kolben schliesslich unter Kühlung auf -196°C (fl. N_2) sorgfältig evakuiert. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung unter Lichtausschluss bis zur vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner gerührt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden braunen Rückstände werden mit 20 ml heissem Cyclohexan extrahiert. Aus der heiss filtrierten Lösung fallen die Rohprodukte bei Abkühlung auf -10°C in Form gelber ($\text{M} = \text{Cr}$) bzw. hellbrauner ($\text{M} = \text{Mo}$) Kristalle aus. Die reinen Verbindungen **9** bzw. **10** sind daraus durch mehrfaches verlustreiches Umkristallisieren zugänglich (Näheres s. Tab. 1).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Grobe und R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 J. Grobe und R. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414 (1975) 19; *J. Fluor. Chem.*, 11 (1978) 265; A.B. Burg und W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2334; W.R. Cullen und R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1030; F.A. Cotton und T.R. Webb, *Inorg. Chim. Acta*, 10 (1974) 127; L. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 218.
- 3 J. Grobe und D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1984 im Druck; M.C. Böhm, R. Gleiter, J. Grobe und D. Le Van, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 203.
- 4 J. Grobe, M. Köhne-Wächter und D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1984 im Druck.
- 5 J. Grobe und D. Le Van, *J. Fluor. Chem.*, 19 (1982) 279; J. Grobe und D. Le Van, *ibid.*, 24 (1984) 25.
- 6 J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1653; J. Grobe und D. Le Van, *ibid.*, B, 35 (1980) 694.
- 7 J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 39.
- 8 P. Dehnert, W. Hildebrandt, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1646.
- 9 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1343.
- 10 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3716; D. Le Van, *Diss. TH Darmstadt* 1980.
- 11 J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 666.
- 12 F.T. Delbeke, E.G. Claeys, R.M. de Caluwe und G.P. Van der Kelen, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 505.
- 13 G. Mavel, *Progr. NMR Spectroscopy*, 1 (1966) 251; J.P. Albrand und O.D. Gagnaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 874.
- 14 J.F. Nixon und A. Pidcock, *Annual Rev. NMR Spectroscopy*, 2 (1969) 345.
- 15 S.O. Grim, D.A. Weatland und W. Mc Farlane, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573; S.O. Grim, R.M. Singer, A.W. Johnson und F.J. Randal, *J. Coord. Chem.*, 8 (1978) 121.
- 16 M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 17 R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266.
- 18 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 19 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 20 F.J. Müller und W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 21 J. Grobe und G.F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 83.