

Preliminary communication

ZUR URSACHE DER EXTREMEN ^{31}P -NMR-VERSCHIEBUNGEN VON PHOSPHINIDENKOMPLEXEN

GOTTFRIED HUTTNER

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie Universität Konstanz, Postfach 556,
 D-7750 Konstanz, (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. April 1986)

Summary

Phosphinidene complexes $\text{RP}[\text{ML}_n]_2$ (R = univalent residue; $\text{L}_n\text{M} = 16$ electron fragment e.g. $(\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$) show extremely paramagnetic ^{31}P NMR shifts (884 to 1362 ppm). The values of these NMR shifts are strongly correlated with the energy of the electronic $\pi\pi^*$ transition in $\text{M}\equiv\text{P}\equiv\text{M}$ π -systems. The large paramagnetic ^{31}P NMR shift is caused by the small $\text{M}\equiv\text{P}\equiv\text{M}$ HOMO–LUMO separation specific for these compounds.

Phosphinidenkomplexe $\text{L}_n\text{M}\equiv\text{P}(\text{R})\equiv\text{ML}_n$ (R = einbindiger Rest, $\text{L}_n\text{M} = 16$ -Elektronenfragment wie $(\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$) zeigen ungewöhnlich stark paramagnetisch verschobene ^{31}P -Resonanzsignale [1–4]. Ihre chemischen Verschiebungen liegen mit 884 [4] bis 1362 [1] ppm weit ausserhalb des für phosphororganische Moleküle und deren Metallkomplexe bekannten Bereichs. Für die Deutung dieser Beobachtung war angenommen worden [1], dass der kleine HOMO–LUMO-Abstand im 3-Zentren-4 π -System $\text{M}\equiv\text{P}\equiv\text{M}$ den paramagnetischen Beitrag zur ^{31}P -NMR-Verschiebung stark erhöht.

Wenn diese Deutung im Kern richtig wäre, so sollte sich eine Korrelation zwischen der Energie des längstwelligen $\pi\pi^*$ -Übergangs im 3-Zentren-4 π -System der Komplexe $\text{L}_n\text{M}\equiv\text{P}(\text{R})\equiv\text{ML}_n$ und deren ^{31}P -Verschiebung finden lassen.

Figur 1 zeigt, dass für die bisher beschriebenen neun Komplexe, für die zugleich ^{31}P -NMR und UV/VIS-Daten bekannt sind (Tab. 1), die erwartete Korrelation gefunden wird. Mit einem Korrelationskoeffizienten von $\rho = 0.96$ gilt danach $\delta(^{31}\text{P}) = 4.225\lambda_{\pi\pi^*} - 1275$ (δ in ppm; λ in nm). Aus der Theorie [5] folgt, dass der paramagnetische Term der Abschirmung proportional zu $1/\Delta E$ ($\Delta E =$ HOMO–LUMO-Abstand) sein sollte [6]. Sieht man $1/\lambda$ des $\pi\pi^*$ -Übergangs als Abschätzung für ΔE an, so folgt, dass die Auftragung von $\delta(^{31}\text{P})$ gegen $\lambda_{\pi\pi^*}$ eine Gerade mit positiver Steigung ergeben sollte. Dass diese Erwartung über einen Verschiebungsbereich von nahezu 500 ppm und einen $\pi\pi^*$ -Energiebereich von

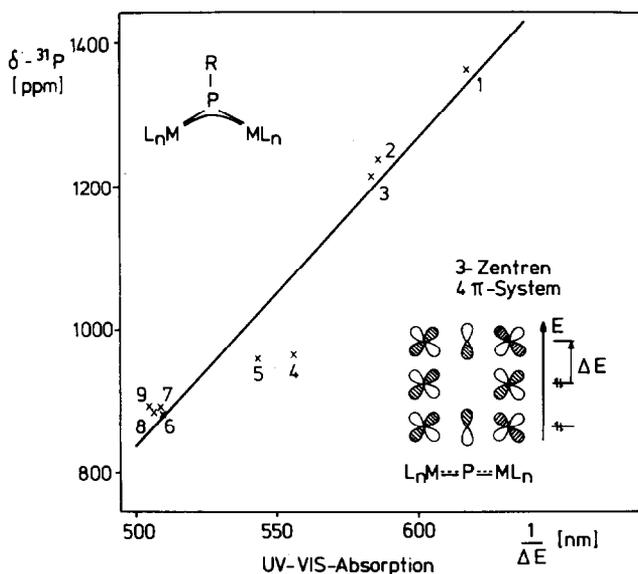


Fig. 1. Korrelation zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und $\lambda\text{-}\pi\pi^*$ von Phosphinidenkomplexen. (Numerierung entsprechend Tabelle 1)

TABELLE 1

^{31}P -NMR-VERSCHIEBUNGEN UND $\pi\pi^*$ -BANDEN VON PHOSPHINIDEN-KOMPLEXEN $(\text{L}_n\text{M})_2\text{PR}$

Nr.	RP	L_nM	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$\nu(\pi\pi^*)^c$ (cm^{-1})	Lit.
1	'BuP	$(\text{CO})_5\text{Cr}$	1362	16200	[1]
2	PipP ^a	$(\text{CO})_5\text{Cr}$	1239	17060	[2]
3	MesP ^b	$(\text{CO})_5\text{Cr}$	1216	17120	[3]
4	MesP ^b	$(\text{CO})_5\text{W}$	961	17950	[3]
5	PipP ^a	$(\text{CO})_5\text{W}$	959	18380	[2]
6	PhP	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$	884	19650	[4]
7	4-BrC ₆ H ₄ P	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$	887	19690	[4]
8	PhP	$\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$	887	19760	[4]
9	4-MeOC ₆ H ₄ P	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$	896	19800	[4]

^a Pip = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl. ^b Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl. ^c Solvens Toluol.

annähernd 4000 cm^{-1} sehr gut erfüllt ist (Fig. 1), muss als Bestätigung dafür gesehen werden, dass die extreme ^{31}P -NMR-Verschiebung von Phosphinidenkomplexen eine Folge des kleinen HOMO-LUMO-Abstandes im π -System $\text{M}\equiv\text{P}\equiv\text{M}$ ist.

Literatur

- 1 G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 263 (1984) C33.
- 2 J. Borm, Dissertation 1985, Universität Konstanz.
- 3 H. Lang, O. Orama und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 291 (1985) 293.

- 4 H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, Chem. Ber., 118 (1985) 574.
- 5 Siehe Lehrbücher der NMR-Spektroskopie, z.B. H.-O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart/New York, 1984; H. Carrington, A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York/ Evanston/London, 1967.
- 6 Diese Aussage impliziert die Annahme sehr ähnlicher Radialterme für die betrachteten sehr ähnlichen π -Systeme (siehe zit. Lit. 5).