(3%); 82 CCl_2 (10%); 79 SCCl (7%); 78 SO_2N (4%); 76 SONCH_2 (12%); 69 CF_3 (100%); 64 SO_2 (5%); 63 CFS (5%); 61 NCH_3S (98%); 50

CF_2 (3%); 48 SO (12%); 47 CCl (11%); 46 NS (22%); 44 SC (11%); 35 Cl (3%); 32 S (6%); 31 CF (1%); 29 NCH_3 (3%); 28 NCH_2 (40%).

- ¹ H. W. ROESKY u. H. H. GIERE, Inorg. nucl. chem. Letters **7**, 171 [1971].
- ² H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Inorg. nucl. chem. Letters **5**, 597 [1969].
- ³ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Ber. **102**, 2319 [1969].
- ⁴ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Commun. 998 [1971].
- ⁵ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Angew. Chem. **83**, 365 [1971].
- ⁶ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Chem. Ber. **104**, 3204 [1971].
- ⁷ O. GLEMSE, H. W. ROESKY u. P. R. HEINZE, Angew. Chem. **79**, 723 [1967].

- ⁸ H. W. ROESKY, Angew. Chem. **79**, 724 [1967].
- ⁹ H. W. ROESKY, G. HOLTSCHNEIDER u. H. H. GIERE, Z. Naturforsch. **25b**, 252 [1970].
- ¹⁰ E. NIECKE, O. GLEMSE u. H. THAMM, Chem. Ber. **103**, 2864 [1970].
- ¹¹ E. KÜHLE u. E. KLAUKE, DBP 1 187 627 [1962].
- ¹² P. E. FROHBERGER, E. KLAUKE u. E. KÜHLE, DBP 1 222 047 [1966].
- ¹³ T. L. CHARLTON u. R. G. CAVELL, J. chem. Soc. (A) [London] 379 [1970].
- ¹⁴ R. KEAT, J. chem. Soc. (A) [London] 2732 [1970].
- ¹⁵ R. G. CAVELL, T. L. CHARLTON u. W. SIM, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1130 [1971].

^{59}Co -NMR-spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ -Komplexen *

^{59}Co NMR Spectroscopic Investigations of $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ Complexes *

DIETER REHDER und JÖRN SCHMIDT

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **27 b**, 625–630 [1972]; eingegangen am 17. März 1972)

Dinitrosyl-kobalt-halogenid-Komplexe, ^{59}Co -NMR-Verschiebung, π -Akzeptorvermögen von Phosphinen

^{59}Co -nmr-spectroscopic investigations of solutions of the complexes $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]^*$ in CH_2Cl_2 lead to relations between the chemical shift τ_{Co} and bonding parameters of the Co-X-bond and the Co-PZ₃-bond, respectively. With decreasing chemical shift, covalency of the Co-X-bond is increasing in the order $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Regarding the PZ₃ ligands, τ_{Co} is a measure of the π -acceptor ability of PZ₃, which increases in the order $\text{PPh}_3 \sim \text{PPh}_2\text{Z} \sim \text{PPhCl}_2 < \text{alkylphosphine} \sim \text{phenylalkylphosphine} \sim \text{phosphines containing NR}_2\text{-groups} < \text{phosphines containing OR-groups}$. The different π -acceptor abilities are explained by varying Z-P-interaction.

^{59}Co -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden seit Arbeiten von GRIFFITH und ORGEL¹ mehrfach bei der Diskussion von Bindungsfragen in Co-Komplexen verwendet. Die chemischen Verschiebungen an oktaedrischen $\text{Co}(\text{III})$ -Komplexen korrelieren, wie in einer Reihe von Arbeiten^{2–9} gezeigt wurde, mit einigen Ausnahmen geradlinig mit der jeweils langwelligsten Bande im Elektronenspektrum. Die Messung chemischer Verschiebungen gestattet somit – zumindest bei Komplexen mit O_h -Symmetrie – die Einordnung von Liganden in die spektroskopische Reihe. Auch eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und der Summe der Elektronen-

negativitäten der direkt an das Co gebundenen Ligandenatome wird beschrieben⁵. LUCKEN et al.¹⁰ diskutieren einen Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und π -Akzeptorvermögen der Liganden NO^+ , CO und PF_3 in zahlreichen nicht-oktaedrischen Co-Komplexen mit Co in niederen Oxidationsstufen. Ein Versuch, die chemische Verschiebung an ^{55}Mn -Komplexen durch Korrelation mit GRAHAMS σ -Parametern¹² in Verbindung mit dem Liganden- σ -Donorvermögen zu bringen, wird von ONAKA et al. beschrieben¹¹. Schließlich werden Zusammenhänge zwischen ^{55}Mn -chemischer Verschiebung und Ligandenfeldstärke bei Mn-Komplexen¹³

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. REHDER, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg-13, Papendamm 6.

* X = Cl, Br, J; Z = H, Alkyl (R), OR, NR_2 , Cl, CN, Phenyl (Ph), substituiertes Phenyl, Vinyl.

sowie eine entsprechende Beziehung bei ^{51}V -Komplexen¹⁴ diskutiert.

Nach einer von RAMSAY¹⁵ angegebenen Formel errechnet sich der paramagnetische Term τ_p der Gesamtverschiebung $\tau = \tau_{\text{dia}} + \tau_p$ (τ_{dia} ist bei gegebenem Kern in einer Reihe ähnlicher Verbindungen näherungsweise konstant) gemäß

$$\tau_p = -2\beta^2 \sum_{n \neq 0} (E_n - E_0)^{-1} [\langle 0 | \sum_i l_i | n \rangle \langle n | \sum_k r_k^{-3} | 0 \rangle + \langle n | \sum_i l_i | 0 \rangle \langle 0 | \sum_k r_k^{-3} | n \rangle], \quad (1)$$

wo β das Bohrsche Magneton ist, E_0 die Energie des Grundzustandes mit der zugehörigen Funktion $\langle 0 |$, E_n die Energie des angeregten Zustandes (Wellenfunktion $\langle n |$), l_i der Bahndrehimpulsoperator des i -ten Elektrons und r_k die Entfernung des k -ten Elektrons vom Kern. Hiernach wird die chemische Verschiebung mit abnehmendem $\Delta E = E_n - E_0$ größer; τ_p wird ein Maß für die Befähigung des Liganden, Metallorbitale zu stabilisieren und zu destabilisieren. Die Aussage gilt in dieser Form allerdings nur unter der Annahme, daß die Orbitale, zwischen denen der Übergang erfolgt, reine Metallorbitale sind. Ist dies nicht der Fall, so wird

$$\tau \propto k^2 \langle r^{-3} \rangle \Delta E^{-1}, \quad (2)$$

wo k der Orbital-Reduktionsfaktor^{7, 6} ist, ein Maß für die Kovalenz der Metall-Liganden-Bindung bzw. für den Ligandenanteil am Molekülorbital, wobei kleine k für großen Ligandenanteil stehen.

Es sollte nun möglich sein, für die Komplexe $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ anhand der chemischen Verschiebung Aussagen über die Wechselwirkungen der PZ_3 wie der X mit dem — formal negativ einwertigen — Kobalt zu machen. Da Wechselwirkungen sowohl über π - wie über σ -Orbitale zu diskutieren sind, sollten ferner Aussagen über relative σ -Donor- und π -Akzeptorstärken der Phosphinliganden sowie über die π -Donoreigenschaften des Halogens möglich sein.

Experimentelles

Die Komplexe $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ wurden durch Umsetzung von $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}]_2$ mit dem Phosphin gemäß

in absolutem CH_2Cl_2 unter N_2 dargestellt, indem das Phosphin unter Rühren direkt in eine ca. 0,4 M Lösung des Bisdinitrosylkobalthalogenids gegeben wurde. Die Umsetzung verläuft innerhalb weniger Minuten quantitativ, zum Teil unter erheblicher Wärmeentwicklung.

Die Reaktionsprodukte sind in CH_2Cl_2 und anderen halogenierten Kohlenwasserstoffen mit tief rotbrauner Farbe sehr leicht löslich. Die Bisdinitrosylkobalthalogenide wurden nach einem gegenüber der Literatur¹⁶ verbesserten Verfahren¹⁷ durch Einleiten von NO in eine Aceton-Lösung von $\text{CoX}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Überschusses an Co-Pulver, Eindampfen der Lösung und Sublimation dargestellt.

^{59}Co -NMR-Spektren wurden an einem VARIAN Wide-line-Spektrometer Typ V4270B bei 10 kG und 10,2 MHz aufgenommen. Die Proben wurden in 0,4 M CH_2Cl_2 -Lösung bei 23 °C in Schlenkrohren von 16 mm Durchmesser gemessen.

Die chemische Verschiebung wurde gemäß $\tau_{\text{Co}} = (\text{H}_{\text{Probe}} - \text{H}_{\text{Standard}})/10 \text{ kG}$ berechnet. Als Standard dienten eine wäßrige, gesättigte $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ - oder eine 0,4 M $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$ -Lösung in CH_2Cl_2 .

In Tab. 1.1 und 1.2 sind τ_{Co} -Werte relativ zu $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in ‰ sowie Peak-Peak-Breiten in Gauß angegeben. Absolutwerte für τ errechnen sich durch Addition von $\tau_{\text{abs.}} = -1,53\%$ für $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ¹. Der Fehler der τ -Werte liegt bei $\pm 0,01$ bis 0,02‰, bei einigen Komplexen mit sehr schwachen und breiten Signalen bei ca. $\pm 0,06\%$ (PPh_3 , PCy_3 , $\text{P}(\text{But}^n)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$, PPh_2NMe_2 , $\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$).

lfd. Nr.	PZ_3	$-\tau_{\text{Co}}$ [‰]	Δ [Gauss]
1	PCl_2NEt_2	1,94	7
2	PPh_3	1,92	17
3	PPh_2Cl	1,81	11
4	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	1,80	14
5	PCy_3	1,79	21
6	PPhCl_2	1,75	7
7	PPhMe_2	1,74	6
8	PPh_2Me	1,73	12
9	PPh_2H	1,71	15
10	PPh_2NMe_2	1,70	20
11	PPhH_2	1,68	8
12	PCy_2H	1,67	11
13	$\text{P}(\text{vinyl})_3$	1,67	7
14	PPhMeCl	1,67	7
15	$\text{PPh}(\text{NEt}_2)_2$	1,67	15
16	$\text{PPh}(\text{But}^n)_2$	1,65	15
17	PEt_2H	1,63	10
18	$\text{P}(\text{But}^n)_3$	1,64	18
19	PPh_2CN	1,61	9
20	PEt_2Cl	1,60	8
21	PMe_2NMe_2	1,59	7
22	PEt_3	1,59	7
23	PPh_2OEt	1,57	15
24	$\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$	1,58	15
25	$\text{P}(\text{OEt})_3$	1,49	10
26	$\text{PPh}(\text{OEt})_2$	1,46	11
27	$\text{P}(\text{OPh})_3$	1,42	13
28	$\text{PPh}(\text{OPh})_2$	1,38	14

Tab. 1.1. ^{59}Co -chemische Verschiebung τ_{Co} in ‰ und Linienbreite Δ in Gauss der Komplexe $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{PZ}_3)]$.

Die IR-Spektren der $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{PZ}_3)]$ zeigen — wie bei C_s -Symmetrie zu erwarten — zwei ν_{NO} -Banden (bei ca. 1820 und 1750 cm^{-1}), die deutlich unter den

	X=Cl	$\leftarrow - \tau_{\text{Co}} \rightarrow$ X=Br	X=J	
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}]_2$	3,64	3,39	2,79	
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$				lfd. Nr.
PPh ₂ Cl	1,99	1,81	1,04	3
PPhCl ₂	2,04	1,75	1,02	6
PPhMe ₂	1,95	1,74	1,20	7
PPh ₂ NMe ₂	1,97	1,70	1,10	10
PPhMeCl	1,91	1,67	1,02	14
PM ₂ NMe ₂	1,85	1,59	1,03	21
PEt ₃	1,77	1,59	1,03	22
PPh(OEt) ₂	1,71	1,46	0,85	26
P(OPh) ₃	1,61	1,42	0,76	27

Tab. 1.2. ^{59}Co -chemische Verschiebung τ_{Co} für $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}]_2$ und $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ für einige ausgewählte PZ_3 ; X = Cl, Br, J.

Banden der Ausgangsverbindung $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$ (1850 und 1788 cm^{-1}) liegen. Die Unterschiede im IR-Spektrum bei wechselndem Phosphin betragen nur wenige Wellenzahlen, lassen daher differenzierte Aussagen kaum zu. Ähnliches gilt für die UV-Spektren der Verbindungen.

Diskussion

Elektronenkonfiguration

Im $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ hat das Kobalt pseudo-tetraedrische Umgebungs (C_s -Symmetrie). Abb. 1 zeigt ein qualitatives MO-Schema für die Komplexe.

Abb. 1. Qualitatives MO-Schema für die Komplexe $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$.

Die Größe des paramagnetischen Terms τ_p und damit der Gesamtverschiebung τ wird bestimmt durch das Ausmaß, in dem angeregte paramagnetische Zustände mit dem diamagnetischen Grundzustand mittels des Bahndrehimpulsmomentvektors mischen können.

Wie FENSKE et al.¹⁸ zeigten, können die π_X -Donororbitale oberhalb der Metall-d-Orbitale liegen. Das wie a'' transformierende π^{nb} ist höchstens

schwach antibindend. Oberstes besetztes Orbital ist dann ein (bezüglich X) antibindendes Orbital a'^* , das zu einem erheblichen Teil auch PZ_3 -Charakter haben wird.

Grundzustand ist in diesem System $(a')^2 = 1A'$

Erstes nicht besetztes MO ist ein nicht-bindender a'' -Zustand von PZ_3 -Charakter. Der energetisch tiefstliegende angeregte Zustand $[(a')^1(a'')^1]$ transformiert damit wie A'' . Da auch der Bahndrehimpulsmomentvektor wie $A' + A''$ transformiert, können angeregter und Grundzustand mischen.

Die σ -Donororbitale der Liganden liegen zu tief, als daß sie einen wesentlichen Einfluß auf ΔE und damit auf τ haben könnten. (Bei den möglicherweise vergleichbaren Komplexen $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{PZ}_3)]$ beträgt der aus der P-Hfs-Kopplungskonstanten berechnete s-Anteil am $a'(\pi)$ -Orbital 10–15%¹⁰.) ΔE kann demnach hauptsächlich beeinflusst werden durch (a) das π -Donorvermögen der X, (b) das π -Akzeptorvermögen der PZ_3 und u. U. (c) durch deren induktiven Effekt.

Einfluß des Halogens

Vergleicht man die in Tab. 1.1. und 1.2. für einige ausgewählte Phosphine PZ_3 angegebenen τ_{Co} -Werte der Komplexe $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$ (X = Cl, Br, J) bei wechselnden X aber selbem PZ_3 , so zeigt sich in allen Fällen eine Abnahme der τ_{Co} -Werte von Cl nach J, wobei die Abnahme von Br nach J etwa dreimal so groß ist wie die von Cl zu Br. (Ein entsprechender Gang zeigt sich bei den $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}]_2$.)

FENSKE¹⁸ konnte zeigen, daß die durch Überlappung der Metallorbitale mit den π_X^d entstehenden antibindenden MO im Energieschema von Cl nach J hin zunehmend höher anzuordnen sind. Überträgt man diese an $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ erstellten Ergebnisse auf den vorliegenden Fall, so ergibt sich für die a'^* eine energetische Reihenfolge gemäß $a'_{\text{Cl}}^* < a'_{\text{Br}}^* < a'_{\text{J}}^*$. Das entspricht einer Abnahme des Metallanteils am MO und somit einem vom Cl zum J hin kleiner werdenden Faktor $k^2\langle r^{-3} \rangle$ (vgl. Gl. (2)). Zugleich wird auch $\Delta E = A' \rightarrow A''$ kleiner. Beide Effekte wirken auf τ in entgegengesetzter Richtung. Auf Grund der Meßdaten muß geschlossen werden, daß sich die Abnahme der $k^2\langle r^{-3} \rangle$ stärker auswirkt als die Abnahme der ΔE . τ wird hier also zum Maß für die Kovalenz der Co – X-Bindung, indem der kovalente Bindungsanteil vom Cl zum J hin zunimmt.

Einfluß der PZ_3 in den $[Co(NO)_2Br(PZ_3)]$ -Komplexen

In Tab. 1.1 sind für eine größere Zahl von Komplexen $[Co(NO)_2Br(PZ_3)]$ die τ_{Co} nach abnehmenden Werten aufgetragen. Die Phosphinliganden können – wie schon angedeutet wurde – in 1. Näherung nur über ihre π -Akzeptororbitale wechselwirken. Diese transformieren wie $a' + a''$, wobei a'' im wesentlichen als nichtbindend zu betrachten ist. Zunehmende π -Akzeptorfähigkeit der PZ_3 bedeutet ein Absinken (Stabilisierung) der Akzeptororbitale und somit auch des a''^{nb} -Orbitals. Zusätzlich wird das a'^* -MO stabilisiert infolge zunehmender Wechselwirkung mit dem π_{X^d} direkt oder über Vermittlung durch Metall-d-Funktionen. Und zwar wird das a'^* -MO eine größere Stabilisierung erfahren als das a''^{nb} -MO. Ferner scheint die Annahme gerechtfertigt, daß der Faktor $k^2\langle r^{-3} \rangle$ sich innerhalb einer Reihe $[Co(NO)_2X(PZ_3)]$ bei konstantem X nicht entscheidend ändert, da in dem Maße, in dem der Halogenanteil am a'^* geringer wird, der PZ_3 -Anteil wächst. Somit erhält man einen Zusammenhang zwischen π -Akzeptorvermögen und ΔE in der Weise, daß bei zunehmender π -Akzeptorstärke ΔE größer wird. Entsprechend nimmt τ_{Co} ab und anhand der τ_{Co} -Werte lassen sich die PZ_3 in eine Reihe zunehmender π -Akzeptorfähigkeit einordnen. Hiernach lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

(A) Die kleinste chemische Verschiebung und das größte π -Akzeptorvermögen haben solche Phosphine, die Sauerstoff über Phosphor gebunden erhalten;

(B) das geringste π -Akzeptorvermögen haben solche Phosphine, die (mit Ausnahme von PPh_2OEt , PPh_2CN und $PPh_2C_6F_5$) mindestens zwei direkt an Phosphor gebundene Phenylgruppen enthalten oder neben Phenyl noch Chlor;

(C) zwischen (A) und (B) liegt eine Gruppe aus Trialkyl-, Phenyl-dialkyl-, Alkyl-chlor- und Aminophosphinen.

Das gute Akzeptorvermögen der Gruppe (A) mag auf den vom elektronegativen Sauerstoff ausgeübten Elektronensog auf den Phosphor zurückzuführen sein (s. u.), das vergleichsweise weniger gute Akzeptorvermögen der Ph- und Cl-haltigen Phosphine auf ein „Übergreifen der π -Elektronenwolken“ auf den Phosphor ($Z \rightleftharpoons P$ -Bindung).

In Abb. 2 sind die τ_{Co} aufgetragen gegen die ^{31}P -chemische Verschiebung δ_P der freien PZ_3 . Die δ_P -Werte sind Ref. ²⁰ entnommen, für $PPhMeCl$ ($\delta_P =$

Abb. 2. ^{59}Co -chemische Verschiebung τ_{Co} gegen ^{31}P -chemische Verschiebung δ_P . Die Zahlen beziehen sich auf die Durchnummerierung der PZ_3 in Tab. 1.1.

– 90 ppm gegen 85% H_3PO_4), PPh_2 (+28), $PPh(But^n)_2$ (+25) und PPh_2CN (+34) eigenen Messungen. Die Korrelation zwischen τ_{Co} und δ_P ist für eine ganze Reihe von PZ_3 deutlich. Nach dem oben gesagten liegen erwartungsgemäß die Phosphine der Gruppe (A), die stark negative δ_P -Werte haben und somit geringe P-Abschirmung, bei den kleinsten τ_{Co} -Werten. Dagegen liegen Phosphine mit besserer P-Abschirmung (weniger negativen δ_P -Werten) bei höheren τ_{Co} -Werten. Eine Reihe von Phosphinen läßt sich in dieses Schema nicht so eindeutig einordnen. Abweichungen treten einerseits bei PCl_2NEt_2 , PPh_2Cl und $PPhCl_2$ auf, andererseits bei einigen Alkyl- und Alkyl-Phenyl-Phosphinen. PCl_2NEt_2 , PPh_2Cl und $PPhCl_2$ erscheinen nach den τ_{Co} -Werten als weniger gute π -Akzeptoren, als sie nach den δ_P -Werten sein sollten, die Alkylphosphine dagegen als bessere π -Akzeptoren.

Ein Zusammenhang zwischen π -Akzeptorfähigkeit des Phosphinliganden und den an den Phosphor gebundenen Atomgruppen wird auch aus den Diagrammen der Abbn. 3 und 4 deutlich.

In Abb. 3 ist τ_{Co} aufgetragen gegen $\Sigma\sigma_I$ (summiert über die σ_I der direkt an P gebundenen Atome), wo σ_I die Tastkonstanten ^{21, 22} sind, die definitionsgemäß umso positiver sind, je elektronenziehender Z ist. Phosphine mit stark elektronenziehenden Z stehen erwartungsgemäß an der Stelle niedriger τ -Werte und umgekehrt. Ausnahmen sind die Cl-haltigen PZ_3 (außer PEt_2Cl) und die Aminophosphine (außer PMe_2NMe_2), die bei höheren τ_{Co} stehen als auf Grund der σ_I zu erwarten wäre. Dieser Effekt läßt sich in Anlehnung an JONES et al. ²³ und MOR-

Abb. 3. Chemische Verschiebung τ_{Co} gegen Summe der Taft-konstanten $\Sigma\sigma_I$ der direkt an P gebundenen Atome.

Abb. 4. Chemische Verschiebung τ_{Co} gegen $\Sigma\Delta\chi$ (s. Text).

RIS et al.²⁴ durch eine π -Elektronenverschiebung von Z zu P erklären. Solche π -Bindung, die bei $\text{P}-\text{NR}_2$ stärker ist als bei $\text{P}-\text{OR}$, wurde auch bei der Deutung von ^{31}P -chemischen Verschiebungen herangezogen²⁵.

In Abb. 4 sind τ_{Co} -Werte gegen die Summe der Elektronegativitätsdifferenzen $\Sigma(\chi_Z - \chi_P) \equiv \Sigma\Delta\chi$ aufgetragen. Aus diesem Diagramm ergeben sich ähnliche Schlußfolgerungen wie aus dem Diagramm der Abb. 3.

Von verschiedenen Autoren wurde versucht, die Bindungsparameter zwischen Phosphinliganden und Metallzentralatom zu korrelieren mit anderen Größen wie den Ionisationspotentialen der freien Liganden²⁶, den Halb-Neutralisationspotentialen²⁷, GRAHAM's σ - und π -Parameter¹¹, die BROWN'schen²⁸ elektrophilen Substitutionskoeffizienten²⁷

und Dipolmomente der Phosphine²⁹. Die geringe Zahl verfügbarer Werte scheint jedoch für die vorliegende Arbeit sinnvolle Aussagen nicht zuzulassen.

Vergleich der τ_{Co} -Reihen der $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$

Für die $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}(\text{PZ}_3)]$ findet man eine ganz analoge Reihenfolge für das π -Akzeptorvermögen wie für die $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}(\text{PZ}_3)]$: Gute π -Akzeptoren sind auch hier $\text{P}(\text{OPh})_3$ und $\text{PPh}(\text{OEt})_2$, weniger gute PPhCl_2 und PPh_2Cl . Dazwischen stehen PPh_2NMe_2 , PMe_2NMe_2 , PPhMeCl , PPhMe_2 und PEt_3 . Bei den $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{J}(\text{PZ}_3)]$ findet man hingegen die größten τ_{Co} -Werte bei PPhMe_2 und PPh_2NMe_2 , während alle Halogenphosphine in der Mittelgruppe stehen. Dies mag verständlich sein, wenn man bedenkt, daß über das Phosphin auch ein induktiver Effekt auf das Metallelektronensystem wirksam werden kann, derart, daß die Metallorbitale durch elektronegative Gruppierungen im Liganden stabilisiert werden entsprechend einem Absinken des a'^* -MO und einer Abnahme von τ_{Co} . Während dieser Effekt bei $\text{X}=\text{Cl}$ und Br durch andere Effekte überkompensiert ist, wirkt er sich bei $\text{X}=\text{J}$ wenigstens soweit aus, daß die Cl-haltigen Phosphine als bessere π -Akzeptoren erscheinen.

Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß die ^{59}Co -chemische Verschiebung in den Komplexen $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}(\text{PZ}_3)]$, soweit es die Halogene betrifft, von der Kovalenz der Co-X -Bindung abhängt. Da die Faktoren $k^2\langle r^{-3} \rangle$ schneller abnehmen als die ΔE (vergleiche Gl. (2)), wenn man von Cl über Br nach J geht, entspricht kleiner werdenden τ_{Co} zunehmende Co-X -Kovalenz gemäß $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Einordnung der Halogene in die nephelauxetische Reihe. Der Einfluß der Phosphinliganden PZ_3 auf die ^{59}Co -chemische Verschiebung läßt sich im wesentlichen durch Wechselwirkungen über die π_{P} -Akzeptororbitale erklären: In dem Maße, in dem die π -Akzeptorfähigkeit der PZ_3 zunimmt, wird das oberste besetzte MO (das bezüglich der X ein a'^* -MO ist) stabilisiert. Die Energiedifferenz zum ersten nicht besetzten MO (nichtbindendes a''_{P}) wird größer und τ_{Co} somit kleiner. Gemäß den τ -Werten lassen sich danach die Phosphine in drei Gruppen unterschiedlicher π -Akzeptorfähigkeit einordnen: Besonders gute π -Akzeptoren sind Phos-

phine mit P–O-Bindungen; es folgen Alkyl- und Phenyl-dialkylphosphine sowie Phosphine mit P–N-Bindungen. Weniger gute π Akzeptoren – wenigstens bei X = Cl und Br – sind dagegen PPh₃, die meisten Diphenylphosphine PPh₂Z und Phenylchlorphosphine. Zur π -Akzeptorfähigkeit der PZ₃ trägt einerseits die elektronenziehende Wirkung der Z bei; dies kommt in Korrelationsdiagrammen zwischen τ_{Co} und δ_P , $\Sigma\sigma_I$ oder $\Sigma\Delta\chi$ zum Ausdruck. Andererseits lassen sich Abweichungen in diesen Diagrammen

teilweise durch π -Rückbindungen von Z nach P verstehen. Schließlich deutet auf eine Beziehung zwischen π -Akzeptorvermögen der Phosphine und τ_{Co} auch ein Zusammenhang zwischen τ_{Co} und den aus ESR-Daten an [Fe(NO)₂X(PZ₃)] gewonnenen g-Faktoren hin, die ebenfalls eine Anordnung der PZ₃ nach deren π -Akzeptoreigenschaften gestatten¹⁹. Ferner stimmt die aus τ_{Co} -Daten getroffene Anordnung überein mit der aus Mößbauer-Daten für [Fe(NO)₂(PZ₃)₂] hergeleiteten³⁰.

- ¹ J. S. GRIFFITH u. L. E. ORGEL, Trans. Faraday Soc. **53**, 601 [1957].
- ² R. FREEMAN, G. R. MURRAY u. R. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc. A **242**, 455 [1957].
- ³ S. S. DHARMATTI u. C. R. KANEKAR, J. chem. Physics **31**, 1436 [1959].
- ⁴ C. R. KANEKAR, M. M. DHINGRA, V. R. MARATHE u. R. NAGARAJAN, J. chem. Physics **46**, 2009 [1967].
- ⁵ A. YAMASAKI, F. YAJIMA u. S. FUJIWARA, Inorg. Chim. Acta **2**, 39 [1968].
- ⁶ G. P. BETTERIDGE u. R. M. GOLDING, J. chem. Physics **51**, 2497 [1969].
- ⁷ S. FUJIWARA, F. YAJIMA u. A. YAMASAKI, J. Magn. Res. **1**, 203 [1969].
- ⁸ N. S. BIRDARAR u. M. A. PUJAR, Z. anorg. allg. Chem. **379**, 88 [1970].
- ⁹ N. A. MATWIYOFF u. W. E. WAGEMANN, Inorg. Chim. Acta **4**, 460 [1970].
- ¹⁰ E. A. C. LUCKEN, K. NOACK u. D. F. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 148.
- ¹¹ S. ONAKA, T. MIJAMOTO u. Y. SASAKI, Bull. Chem. Soc. Jap. **44**, 1851 [1971].
- ¹² W. A. G. GRAHAM, Inorg. Chem. **7**, 315 [1968].
- ¹³ F. CALDERAZZO, E. A. C. LUCKEN u. D. F. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 154.
- ¹⁴ D. REHDER, J. Organomet. Chem. **37**, 303 [1972].
- ¹⁵ N. F. RAMSAY, Phys. Rev. **78**, 699 [1950].
- ¹⁶ W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 23 [1940].
- ¹⁷ H. RUST, J. SCHMIDT u. D. REHDER, unveröffentlicht.
- ¹⁸ R. F. FENSKE u. R. L. DEKOCK, Inorg. Chem. **9**, 1053 [1970].
- ¹⁹ J. SCHMIDT, Z. Naturforsch., im Druck.
- ²⁰ V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD u. J. R. VAN WAZER, Topics in Phosphorous Chem. **5**, 238 [1967].
- ²¹ R. W. TAFT, JR., J. Amer. chem. Soc. **79**, 1045 [1957].
- ²² H. K. HALL, JR., J. Amer. chem. Soc. **79**, 5441 [1957].
- ²³ C. E. JONES u. K. J. COSKRAN, Inorg. Chem. **10**, 55 [1971].
- ²⁴ E. D. MORRIS, JR. u. C. E. NORDMAN, Inorg. Chem. **8**, 1673 [1969].
- ²⁵ J. H. LETCHER u. J. R. VAN WAZER, J. chem. Physics **44**, 815 [1966].
- ²⁶ G. DISTEFANO, G. INNORTA, PIGNATARO u. A. FOFFANI, J. Organomet. Chem. **14**, 165 [1968].
- ²⁷ F. CALDERAZZO, S. A. LOSI u. B. P. SUSZ, Helv. Chim. Acta **54**, 1156 [1971].
- ²⁸ H. C. BROWN u. J. OKAMOTO, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4979 [1958].
- ²⁹ C. BARBEAU u. J. TURCOTTE, Canad. J. Chem. **48**, 3583 [1970].
- ³⁰ J. P. CROW, W. R. CULLEN, F. J. HERRING, J. R. SAMS u. R. L. TAPPING, Inorg. Chem. **10**, 1616 [1971].