

Fluoraustauschreaktionen an Metalltrifluorphosphin-Komplexen, VII¹⁾

IR-, NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen an Aminofluorophosphin-Komplexen von Nickel(0)²⁾

Thomas Kruck*, Hans Jung, Mathias Höfler und Heinrich Blume

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln,
D-5000 Köln-41, Haedenkampstr. 2

Eingegangen am 24. Dezember 1973

Die NMR-, IR- und Massenspektren der durch F-Substitutionsreaktionen an Ni(PF₃)₄ mit Aminen und Amiden dargestellten Aminofluorophosphin-Komplexe **1–14** werden diskutiert.

Fluorine Exchange Reactions in Metaltrifluorophosphine Complexes, VII¹⁾

I.R., N.M.R., and Mass Spectroscopic Investigations on Aminofluorophosphine Complexes of Nickel(0)²⁾

The n. m. r., i. r., and mass spectra of the aminofluorophosphine complexes **1–14** — obtained by fluorine exchange reactions of Ni(PF₃)₄ with amines and amides — are discussed.

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die Darstellung und Eigenschaften der Aminofluorophosphin-Komplexe **1–14**, die durch Fluoraustausch an Ni(PF₃)₄ mit Aminen und Amiden zugänglich sind. Die NMR-, IR- und Massenspektren dieser Verbindungen werden nachfolgend mitgeteilt und analysiert.

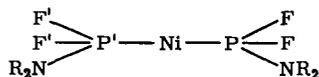
- | | |
|--|--|
| 1 Ni { PF ₂ N(CH ₃) ₂ } ₄ | 8 Ni(PF ₃) ₂ { PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ |
| 2 Ni { PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₄ | 9 Ni(PF ₃) ₂ { PF ₂ N(n-C ₃ H ₇) ₂ } ₂ |
| 3 Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ₄ | 10 Ni(PF ₃) ₂ { PF ₂ N(n-C ₄ H ₉) ₂ } ₂ |
| 4 Ni(PF ₂ NH-i-C ₃ H ₇) ₄ | 11 Ni(PF ₃) ₃ { PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₃ |
| 5 Ni(PF ₃) ₃ { PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } | 12 Ni(PF ₃) ₃ (PF ₂ NC ₅ H ₁₀) ₃ |
| 6 Ni(PF ₃) ₃ (PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) | 13 Ni(PF ₃) ₃ { PFNH[CH ₂] ₂ NH } |
| 7 Ni(PF ₃) ₂ (PF ₂ NH) ₂ | 14 { (PF ₃) ₃ Ni-PF ₂ NHCH ₂ - } ₂ |

¹⁹F-NMR-Spektren

Bei der Diskussion der NMR-Spektren wird folgende Bezeichnungsweise für die Atome der behandelten homogenen Komplexe **1–4** verwendet:

¹⁾ VI. Mitteil. (zugleich 44. Mitteil. über Metalltrifluorphosphin-Komplexe): Th. Kruck, H. Jung, M. Höfler und H. Blume, Chem. Ber. 107, 2145 (1974), vorstehend.

²⁾ 45. Mitteil. über Metalltrifluorphosphin-Komplexe.



Wie man der obigen Skizze entnehmen kann, sind bei den *homogenen Aminodifluorphosphin-Komplexen* — die dem tetraedrischen $\text{AX}_2\text{A}'\text{X}_2'\text{A}''\text{X}_2''\text{A}'''\text{X}_2'''$ -System angehören — folgende Kopplungen möglich: P-F, P-F', P-P' und F-F'. Die Anzahl der Kopplungskonstanten ist also hier die gleiche wie bei den Dialkoxyfluorphosphin-Komplexen vom Typ $\text{Ni}\{\text{PF}(\text{OR})_2\}_4$ ³⁾. Abb. 1 zeigt ein charakteristisches ¹⁹F-NMR-Spektrum.

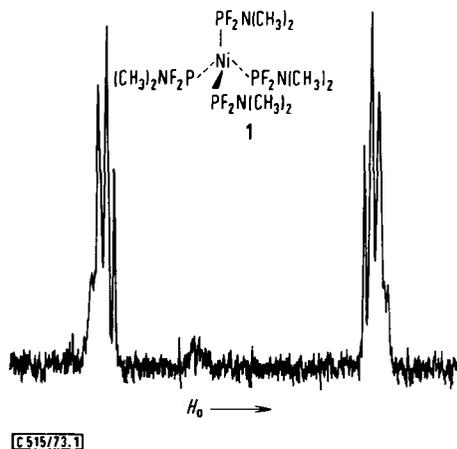


Abb. 1. ¹⁹F-NMR-Spektrum von $\text{Ni}\{\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_4$ (1) (50% in THF)

Wegen der geringen Größe des Wertes der long-range-F-F-Kopplung ist auch der gesamte Habitus dieser Spektren dem der Dialkoxyfluorphosphin-Komplexe ähnlich³⁾. Das der P-F-Kopplung entsprechende Dublett ist weiter in ein Quartett aufgespalten. Mit $L = J_{\text{PF}} - J_{\text{PF}'}$ ergibt sich für die Lage der Banden dieses Quartetts relativ zum Spektrenschwerpunkt:

Energie:	$\pm(1/2 L + 2 J_{\text{PF}'})$	$\pm(1/2 L + J_{\text{PF}'})$	$\pm 1/2 L$	$\pm(1/2 L - J_{\text{PF}'})$
Intensität:	1	3	3	1

Bei allen Linien der Energie $\pm(1/2 L + 2 J_{\text{PF}'})$ handelt es sich um Parallelsplini-
linien (PSL)³⁾. Ihr Abstand liefert unmittelbar $J_{\text{PF}} + 3 J_{\text{PF}'}$. $J_{\text{PF}'}$ kann dem Spektrum
direkt aus dem Abstand der Quartettlinien entnommen werden, so daß auch J_{PF}
bestimmbar ist. Nicht meßbar hingegen sind $J_{\text{PP}'}$ und $J_{\text{FF}'}$. Beide Kopplungskon-
stanten sind jedoch erfahrungsgemäß bei tetraedrischen Fluorphosphin-Komplexen
sehr viel kleiner als $J_{\text{PF}'}$.

Tab. 1 gibt die ¹⁹F-NMR-Parameter der homogenen Aminodifluorphosphin-
Komplexe sowie ihrer freien Liganden wieder.

³⁾ Th. Kruck, M. Höfler und H. Jung, Chem. Ber. 107, 2133 (1974).

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Daten der homogenen Aminodifluorphosphin-Komplexe 1–4 sowie der freien Liganden

Komplex	$\delta_{\text{F}^{\text{a}}}$ (ppm)	Komplex			freier Ligand	
		$J_{\text{PF}} + 3 J_{\text{PF}'}$ (Hz)	J_{PF} (Hz)	$J_{\text{PF}'}$ (Hz)	$\delta_{\text{F}^{\text{a}}}$ (ppm)	J_{PF} (Hz)
1	40.7 50 ⁴⁾ 38.9 ⁵⁾	–1031	–1130 –1125 ⁴⁾ –1104 ^{5, b)}	33.2	65.3 ⁷⁾	1197 ⁷⁾
2	39.7 38.8 ⁵⁾ 38.6 ⁶⁾	–1028	–1129 –1115 ^{5, b)} –1095 ^{6, b)}	33.6	64.8 ⁷⁾	1194 ⁷⁾
3 ^{c)}	44.5	–1113				
4	37.2	–1094	–1194	33.3		

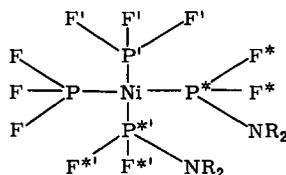
^{a)} Rel. zu CCl_3F , extern.

^{b)} Angegebene Kopplungskonstanten nicht exakt definiert.

^{c)} J_{PF} und $J_{\text{PF}'}$ können wegen der schlechten Auflösung hier nicht angegeben werden.

Wie schon in anderen Fällen gezeigt wurde⁸⁾, beobachtet man auch hier beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex eine deutliche Entschirmung der F-Kerne (Verschiebung der Resonanzlinien zu niedrigerem Feld) sowie eine Verkleinerung des absoluten Wertes von J_{PF} . Als Ursache für diese Abnahme der chemischen Verschiebung wird ein großer paramagnetischer Anteil der Abschirmkonstante der ^{19}F -Kerne von komplex gebundenen Fluorphosphinen diskutiert⁹⁾.

In den heterogenen Aminofluorphosphin-Komplexen des Typs $\text{Ni}(\text{PF}_3)_{4-x}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_x$ treten erheblich mehr Kopplungen auf. Kennzeichnet man wie in der folgenden Skizze die Atome der Aminodifluorphosphin-Gruppe durch einen Stern,



so ergeben sich folgende Kopplungskonstanten:

$$J_{\text{PF}} \quad J_{\text{PF}'} \quad J_{\text{PP}'} \quad J_{\text{FF}'} \quad (1)$$

$$J_{\text{P}^*\text{F}^*} \quad J_{\text{P}^*\text{F}'} \quad J_{\text{P}^*\text{P}^*} \quad J_{\text{F}^*\text{F}'} \quad (2)$$

$$J_{\text{P}^*\text{F}} \quad J_{\text{P}^*\text{P}} \quad J_{\text{F}^*\text{F}} \quad (3)$$

Die in Zeile (1) und (2) angegebenen Kopplungskonstanten beziehen sich auf Kopplungen innerhalb des gleichen oder zwischen gleichen Liganden. Keine dieser „Interligand-Kopplungen“ ist aus dem Spektrum für sich bestimmbar. Lediglich die Größen $J_{\text{PF}} + (n-1)J_{\text{PF}'}$ bzw. $J_{\text{P}^*\text{F}^*} + (n-1)J_{\text{P}^*\text{F}'}$ (Abstand der PSL, wobei $n =$

⁴⁾ R. M. Lynden-Bell, J. F. Nixon und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A 1970, 565.

⁵⁾ G. S. Reddy und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 6, 823 (1967).

⁶⁾ J. F. Nixon, J. Chem. Soc. A 1967, 1136.

⁷⁾ G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. 20B, 104 (1965).

⁸⁾ J. F. Nixon in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Bd. 13, Academic Press, New York und London 1970.

⁹⁾ C. G. Barlow und J. F. Nixon, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 323 (1966).

Anzahl der gleichartigen Liganden) können den Spektren direkt entnommen werden. Exakt bestimmbar sind hingegen auf Grund der scharfen Aufspaltung der PSL die Größen J_{P^*F} und J_{F^*F} (vgl. Tab. 2).

Infolge der unterschiedlichen δ -Werte der PF_3 - und PF_2NR_2 -Gruppen findet man in den ^{19}F -Spektren dieser heterogenen Komplexe zwei infolge der geminalen Phosphor-Fluor-Kopplung weit aufgespaltene Dubletts. Die Feinstruktur der bei den einzelnen Verbindungstypen auftretenden vier Signalgruppen sei im folgenden kurz diskutiert:

1. Komplexe vom Typ $Ni(PF_3)_3(PF_2NR_2)$ (Abb. 2)

Die Parallelsplinielien (PSL) der PF_3 -Gruppen werden durch Kopplung mit P^* in ein Dublett und jede dieser Dublettlinien weiterhin in ein Triplet aufgespalten infolge Kopplung mit 2 F^* -Kernen. Das dem PF_2NR_2 -Teil entsprechende Signal ist auf Grund der Kopplung mit den drei PF_3 -Gruppen in ein Quartett aufgespalten.

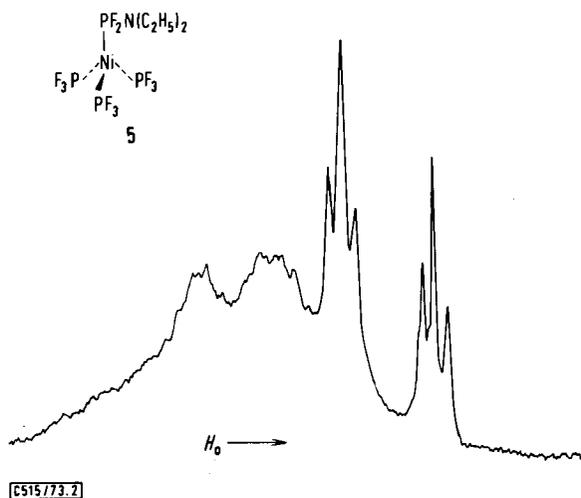


Abb. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von $Ni(PF_3)_3\{PF_2N(C_2H_5)_2\}$ (5), PF_3 -Teil (60% in Pentan)

2. Komplexe vom Typ $Ni(PF_3)_2(PF_2NR_2)_2$ (Abb. 3 und 4)

a) PF_3 -Gruppe: Die PSL ist — wie zu erwarten — durch die Kopplung mit den zwei P^* in ein Triplet aufgespalten. Jede Linie dieses Triplets spaltet weiter in ein Quintett auf durch Kopplung mit den vier F^* .

b) PF_2NR_2 -Gruppe: Während man hier auf Grund der Kopplung mit den beiden Phosphor- und den sechs Fluoratomen der PF_3 -Gruppen die Aufspaltung der PSL in ein aus jeweils sieben Linien bestehendes Triplet erwarten sollte, wird tatsächlich bei allen Verbindungen dieses Typs ein Quartett beobachtet. Wie jedoch insbesondere das ^{19}F -Spektrum von $Ni(PF_3)_2(PF_2NH_2)_2$ (7) zeigt (Abb. 4), ist eine dieser Banden strukturell von den anderen verschieden, also nicht durch Aufspaltung der PSL entstanden.

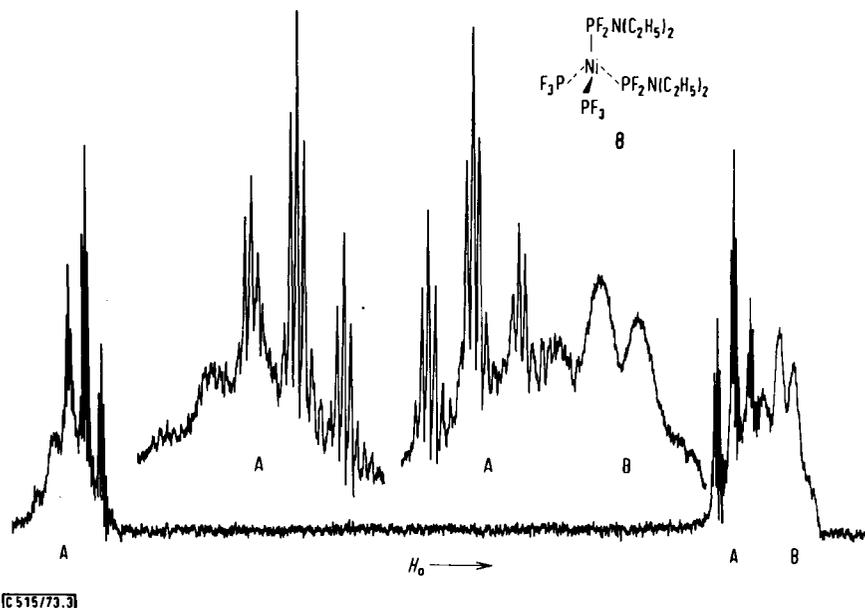


Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2$ (8),
A = PF_3 -Teil, B = PF_2 -Teil (60% in Pentan)

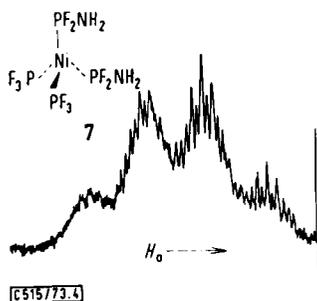
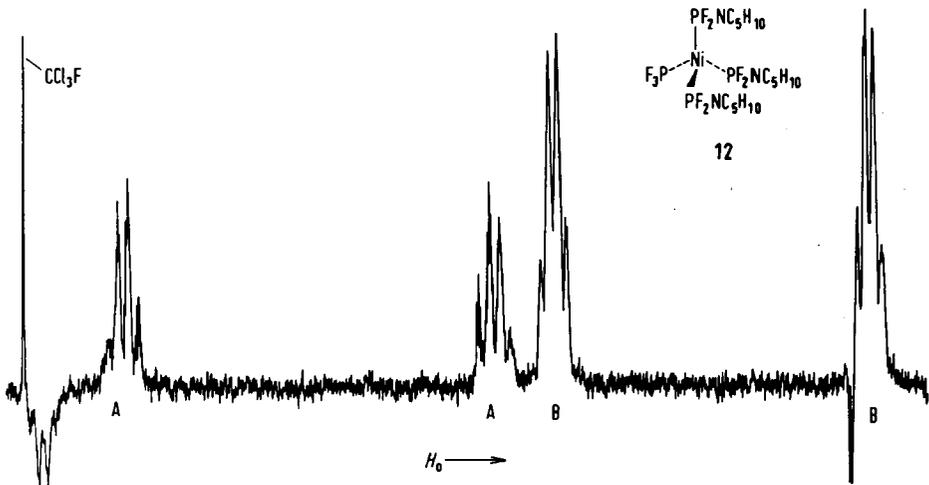


Abb. 4. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NH}_2)_2$ (7) (60% in Pentan), PF_2 -Teil

Die PSL ist also tatsächlich in ein Triplet aufgespalten, dessen weitere Aufspaltung auf Grund der Kopplung mit den Fluoratomen der PF_3 -Gruppe – vermutlich wegen der Quadrupolnatur des ^{14}N -Kerns – im allgemeinen nicht mehr sicher zu erkennen ist. Dagegen ist im Spektrum von 7 die Aufspaltung der PSL sowohl durch die $\text{F}^*\text{-F}$ -Kopplung als auch die F-H -Kopplung deutlich zu erkennen: $J_{\text{FH}} = 1/2 J_{\text{F}^*\text{F}} = 2.5 \text{ Hz}$.

3. Komplexe vom Typ $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NR}_2)_3$ (Abb. 5)

Die Aufspaltung der PSL der PF_3 -Gruppe zeigt die zu erwartende Quartettstruktur. Überraschend ist jedoch die Quartettstruktur des PF_2 -Teils. Der Grund hierfür ist noch unklar.

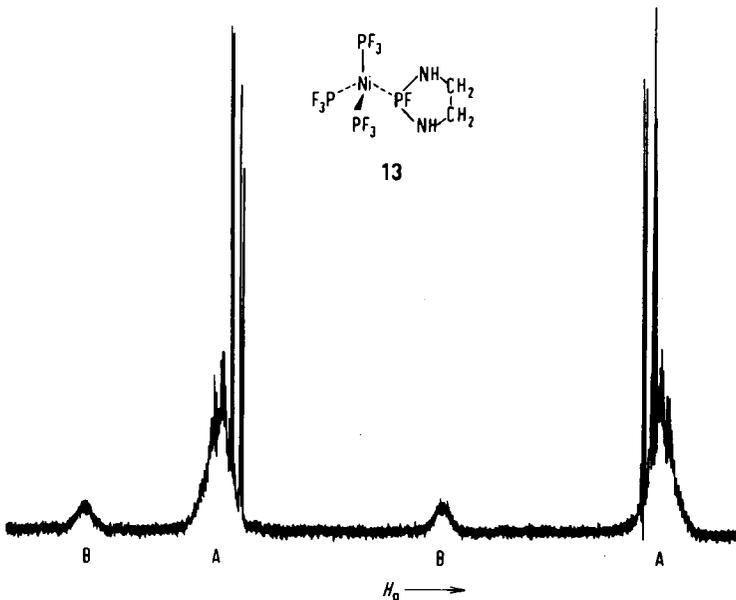


C515/73.5

Abb. 5. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_3$ (12),
A = PF_3 -Teil, B = PF_2 -Teil (50% in THF)

4. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PFNH}[\text{CH}_2]_2\text{NH}\}$ (13) (Abb. 6)

Der PF_3 -Teil des Spektrums zeigt Aufspaltung der PSL in ein Dublett auf Grund der Kopplung mit dem Phosphor der PF-Gruppe und eine weitere Dublett-



C515/73.6

Abb. 6. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PFNH}[\text{CH}_2]_2\text{NH}\}$ (13) (Reinsubstanz),
A = PF_3 -Teil, B = PF-Teil

aufspaltung jeder Dublettlinie durch die Kopplung mit dem Fluor dieser Gruppe. Das der Aminofluorphosphin-Gruppe zugehörige Dublett zeigt — wie auch im Falle der anderen Aminofluorphosphin-Komplexe — keine weitere Aufspaltung.

Ein Vergleich der in Tab. 2 wiedergegebenen chemischen Verschiebungen der ^{19}F -Kerne der heterogenen Aminodifluorphosphin-Komplexe mit denen der freien Liganden zeigt, daß erstere gegenüber letzteren nach kleineren Werten verschoben sind [$\delta_{\text{F}}(\text{PF}_3) = 33.7 \text{ ppm}^{10}$], $\delta_{\text{F}}(\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2) = 65.3 \text{ ppm}^{7,8}$]. Bei der Aminodifluorphosphin-Gruppe ist diese Verschiebung mit ca. 26 ppm bedeutend größer als beim PF_3 mit ca. 17 ppm.

Tab. 2. ^{19}F -NMR-Daten der heterogenen Aminofluorphosphin-Komplexe 5–14

Komplex	PF ₃ -Gruppen			PF ₂ - bzw. PF-Gruppen		
	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$ (ppm)	$J_{\text{PF}} + (n-1)J_{\text{PF}^{\cdot\text{b})}$ (Hz)	$\delta_{\text{F}^{\cdot\text{a})}$ (ppm)	$J_{\text{P}^{\cdot\text{F}^{\cdot\text{a})}} + (n-1)J_{\text{P}^{\cdot\text{F}^{\cdot\text{b})}}$ (Hz)	$J_{\text{P}^{\cdot\text{F}^{\cdot\text{a})}}$ (Hz)	$J_{\text{F}^{\cdot\text{F}}}$ (Hz)
5	17.5	1266	39.0	1137	29.9	4.3
6	18.5	1295	45.5	1132	32.0	5.0
7	9.1	1259	24.4	1088	38.8	5.0
8	17.4	1295	39.1	1125	32.6	4.9
9	18.4	1298	38.8	1115	30.8	4.4
10	17.4	1292	38.8	1108	32.6	4.4
11	17.9	1349	40.1	1100	33.2	5.2
12	17.1	1292	41.1	1101	36.0	5.1
13	18.0	1287	11.7	1119	37.6	6.4
14	17.6	1254	44.7	1153	44.7	

a) Rel. zu CCl_3F , extern.

b) n = Anzahl der gleichartigen Gruppen.

Besonders bemerkenswert ist die starke Entschirmung des Fluorkerns der PF-Gruppe in 13, die offensichtlich immer dann auftritt, wenn der an ein Metall komplex gebundene Phosphor Teil eines cyclischen Systems ist (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Vergleich von δ_{F} bei Komplexen mit offenkettigen und cyclischen Fluorphosphin-Liganden

Komplex	Phosphinstruktur	$\delta_{\text{F}}(\text{PF-Gruppe})^{\text{a)}$
$\text{Ni}(\text{CO})_2\{\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}_2$	offenkettig	+68.8 ^{5,8)}
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PFNH}[\text{CH}_2]_2\text{NH}\}$ (13)	cyclisch	+11.7
$\text{Ni}\{\text{PF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_4$	offenkettig	+35.6 ³⁾
$\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{PF} \right)_4$	cyclisch	+13.9 ¹¹⁾

a) ppm rel. zu CCl_3F .

¹⁰⁾ H. S. Gutowsky und D. W. McCall, J. Chem. Phys. 21, 279 (1953).

Massenspektren

Die Spektren sind gekennzeichnet durch die Eliminierung von PF_3 - und PF_2NR_2 -Gruppen, der sich eine Abspaltung von Fluoratomen überlagert. Während die F-Abspaltung im Falle von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ¹²⁾ aber nur bei höherer Anregungsenergie (70 eV) erfolgt, tritt sie bei seinen hier diskutierten Substitutionsprodukten auch schon bei 20 eV auf.

Als wichtigstes Ergebnis zeigten die Spektren der heterogenen Komplexe die größere Bindungsfestigkeit von PF_2NR_2 gegenüber PF_3 in den betreffenden Ionen. Erst wenn alle PF_3 -Gruppen abgespalten sind, werden auch die PF_2NR_2 -Gruppen eliminiert (vgl. Tab. 4). Ihre stärkere Bindung erklärt sich aus dem gegenüber PF_3 größeren Donorvermögen der PF_2NR_2 -Gruppe, das wiederum auf Grund der im Vergleich zu Fluor stärkeren Basizität der Aminogruppe verständlich ist. Die $\text{M}-\text{P}$ - σ -Donorbindung wird daher bei diesem Liganden wesentlich verstärkt. Zwar wird gleichzeitig die π -Rückbindung geschwächt, doch scheint diese Bindungsschwächung durch die größere Fähigkeit des Ni^+ zur Aufnahme des σ -Elektronenpaares überkompensiert zu werden.

Neben den diesem „normalen Abbau“ zuzuordnenden Signalen werden in den Spektren jedoch noch zusätzliche Peaks beobachtet. So tritt im Spektrum von **8** das Bruchstück $\text{Ni}\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3^+$ auf. Diese Spezies hat sich offensichtlich durch Umlagerung im Spektrographen gebildet, denn weder analytisch noch NMR-spektroskopisch konnten in **8** Spuren von $\text{Ni}(\text{PF}_3)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3$ nachgewiesen werden.

Bei **12** finden sich neben dem Molekülpeak und den normalen Abbauprodukten zwei interessante Ionen: $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$ mit $m/e = 295$ und $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2^+$ mit $m/e = 226$. Hier müssen direkt ans Metall gebundene Piperidinreste vorliegen. Dies erinnert an die direkt ans Zentralmetall gebundenen Fluoratome von Bruchstücken, wie sie z. B. in den Massenspektren von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$ ¹³⁾ auftreten. Man erklärt sich ihr Entstehen durch eine der PF_2 -Abspaltung vorausgehende Umlagerung $\text{Ni}(\text{PF}_3)^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{PF}_2)\text{F}^+$. Diese Erklärung bietet sich auch für den Piperidinrest an, und das umso mehr, als die Spaltung der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung leichter ablaufen dürfte als die der $\text{P}-\text{F}$ -Bindung. Demnach erfolgt also Umlagerung gemäß $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PF}_2)(\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$ und anschließende Abspaltung von PF_2 , worauf sich der Vorgang wiederholt und so zum $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2^+$ führt.

Einige weitere wichtige Befunde seien an Hand des Spektrums von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NH}_2)_2$ (**7**) diskutiert:

1) Nicht $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NH}_2)^+$, sondern $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NH}_2)_2^+$ ist das stabilste zweifach koordinierte Ion und damit stabilstes Ion überhaupt. Dies findet sich in den Spektren aller Aminodifluorphosphin-Komplexe mit mehr als einer PF_2NR_2 -Gruppe und unterscheidet diese charakteristisch von denen der Alkoxydifluorphosphin-Komplexe^{3,13)}. Im Anschluß an die dort gegebene Erklärung muß man also folgern, daß die Aminodifluorphosphin-Gruppe für sich schon das ausgewogenste Donor-Akzeptorverhalten für Ni^+ besitzt.

¹¹⁾ G. S. Reddy und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **6**, 823 (1967).

¹²⁾ R. W. Kiser, M. A. Krasso und R. J. Clarke, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3653 (1967).

¹³⁾ Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes und K. Glinka, *Chem. Ber.* **101**, 3827 (1968).

Tab. 4. Massenspektren der Aminodifluorphosphin-Komplexe 3, 6, 7, 8, 12 und 14
 (Auswahl typischer Beispiele)

	Nr.	<i>m/e</i>	Ion	Relative Intensität	
				20 eV	70 eV
3	1	566	Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ₄ ⁺	20	100
	2	557	1 - F	1	11
	3	508	1 - NH-n-C ₃ H ₇	1	9
	4	439	Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ₃ ⁺	30	12
	5	438	4 - H	2	41
	6	420	4 - F	2	34
	7	381	4 - NH-n-C ₃ H ₇	3	68
	8	312	Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ₂ ⁺	100	
	9	311	8 - H	8	
	10	309	8 - 3H	5	
	11	293	8 - F	4	
	12	185	Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ⁺	42	
	13	166	12 - F	4	
6	1	449	Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇ ⁺	29	
	2	361	Ni(PF ₃) ₂ PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇ ⁺	100	
	3	342	2 - F	3	
	4	273	Ni(PF ₃)PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇ ⁺	100	
	5	254	4 - F	2	
	6	185	NiPF ₂ NH-n-C ₃ H ₇ ⁺	1	
7	1	404	Ni(PF ₃) ₂ (PF ₂ NH ₂) ₂ ⁺		21
	2	319	Ni(PF ₃) ₂ (PF ₂ NH ₂) ⁺		3
	3	316	Ni(PF ₃)(PF ₂ NH ₂) ₂ ⁺		96
	4	300	2 - F		4
	5	297	3 - F		69
	6	231	Ni(PF ₃)(PF ₂ NH ₂) ⁺		30
	7	230	6 - H		17
	8	228	Ni(PF ₂ NH ₂) ₂ ⁺		100
	9	227	8 - H		25
	10	212	6 - F		31
	11	209	8 - F		32
	12	208	11 - H		4
	13	146	Ni(PF ₃) ⁺		32
	14	143	Ni(PF ₂ NH ₂) ⁺		94
	15	142	14 - H		42
	16	124	14 - F		56

Tab. 4 (Fortsetzung)

	Nr.	m/e	Ion	Relative Intensität	
				20 eV	70 eV
8	1	481	$\text{Ni}\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3^+$	26	7
	2	428	$\text{Ni}(\text{PF}_3)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2^+$	61	21
	3	409	2 - F	51	8
	4	340	$\text{Ni}\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2^+$	100	100
	5	287	$\text{Ni}(\text{PF}_3)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^+$	2	11
	6	268	5 - F	7	11
	7	199	$\text{Ni}\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^+$	33	79
	8	141	$\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	0	39
12	1	605	$\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_3^+$	6	19
	2	586	1 - F	0	11
	3	517	$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_3^+$	100	35
	4	498	$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2(\text{PFNC}_5\text{H}_{10})^+$	0	27
	5	433	$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2(\text{PF}_2)^+$	0	77
	6	364	$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2^+$	100	100
	7	345	6 - F	0	19
	8	295	$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$	0	51
	9	226	$\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2^+$	0	20
	10	211	$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$	0	100
	11	153	$\text{PF}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$	100	88
	12	134	$\text{PFNC}_5\text{H}_{10}^+$	0	85
14	1	840	$\{(\text{PF}_3)_3\text{Ni}-\text{PF}_2\text{NHCH}_2-\}_2^+$	4	4
	2	821	1 - F	0	1
	3	664	1 - 2 PF_3	39	46
	4	645	3 - F	0	25
	5	576	1 - 3 PF_3	100	100
	6	557	5 - F	0	23
	7	488	1 - 4 PF_3	11	79
	8	459	7 - F	0	20
	9	419	$(\text{PF}_3)_2\text{NiPF}_2\text{NH}[\text{CH}_2]_2\text{NHNiF}^+$		5
	10	400	1 - 5 PF_3		85
	11	399	10 - H		23
	12	381	10 - F		7
	13	342	10 - Ni		8
	14	331	$\text{PF}_3\text{NiPF}_2\text{NH}[\text{CH}_2]_2\text{Ni}^+$		16
	15	312	$\text{NiPF}_2\text{NH}[\text{CH}_2]_2\text{PF}_2\text{Ni}^+$		69
	16	311	15 - H		20
	17	254	$\text{PF}_3\text{NiPF}_2\text{NH}[\text{CH}_2]_2\text{NH}^+$		59
	18	235	17 - F		53

2) Wasserstoff- und Fluorabspaltungen treten erst bei den Ionen niedrigerer Koordinationszahl auf. Auch hier erfolgt also möglicherweise zunächst eine Umlagerung zu $\text{Ni}(\text{F})(\text{PF}_2)(\text{PF}_2\text{NH}_2)^+$ bzw. $\text{Ni}(\text{H})(\text{PF}_2\text{NH})^+$.

3) Es scheint keine P–N-Spaltung aufzutreten, denn sonst sollte man z. B. die Peaks bei $m/e = 215$ (Ion 6 – NH_2 , Tab. 4) und $m/e = 127$ (Ion 14 – NH_2 , Tab. 4) finden. Auch dies wird bei allen heterogenen Aminodifluorphosphin-Komplexen beobachtet.

Ganz im Unterschied hierzu tritt in den Spektren der homogenen Aminodifluorphosphin-Komplexe 1–4 (Tab. 4), deren Grundstruktur im regelmäßigen Abbau des Liganden PF_2NR_2 besteht, gerade diese Spaltung der P–N-Bindung neben der Emission von PF_2NR_2 und F als charakteristisches Merkmal auf. Vergleicht man dabei die Intensitäten der Bruchstücke, die auf Grund der Abspaltung eines Fluoratoms entstehen, mit jenen, die infolge der P–N-Spaltung auftreten (Tab. 5), so stellt man fest, daß die Spaltung häufiger auftritt als statistisch zu erwarten ist.

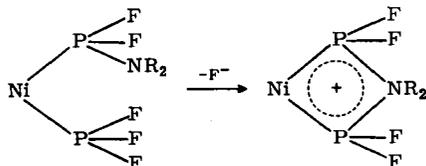
Tab. 5. Intensitätsvergleich der durch P–F- und P–N-Spaltung entstandenen Ionen von 2 bei 20 eV [L = $\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]

Ionenpaare	Intensitätsverhältnis	
	statistisch	gefunden
$\text{NiL}_3(\text{PF}_2)^+/\text{NiL}_3\{\text{PFN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^+$	1:2	1.6:2
$\text{NiL}_2(\text{PF}_2)^+/\text{NiL}_2\{\text{PFN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^+$	1:2	4 :2
$\text{NiL}(\text{PF}_2)^+/\text{NiL}\{\text{PFN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^+$	1:2	16 :2

Dies ist aus zwei Gründen erstaunlich:

1. Ionen des Typs $\text{Ni}(\text{PFNR}_2)^+$ sollten besser stabilisiert sein als solche des Typs $\text{Ni}(\text{PF}_2)^+$.

2. Wie bereits oben bemerkt, tritt in den heterogenen Komplexen ausschließlich Fluorabspaltung und nie Spaltung der P–N-Bindung ein. Dieses unterschiedliche Verhalten deutet darauf hin, daß bei diesen Komplexen die Fluorabspaltung überwiegend an den PF_3 -Gruppen erfolgt, und dies, obwohl Ionen des Typs $\text{Ni}(\text{PFNR}_2)(\text{PF}_3)^+$ stabiler sein sollten als solche vom Typ $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NR}_2)(\text{PF}_2)^+$. Es ist unwahrscheinlich, daß dies auf eine starke unterschiedliche P–F-Bindungsfestigkeit im PF_3 - und PF_2NR_2 -Liganden zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist die Bildung eines Ions mit cyclischer Delokalisierung der Ladung gemäß



Dieses Postulat wird durch den Befund unterstützt, daß von den einfach koordinierten Ionen keine P–N-Spaltungen mehr ausgehen.

Infrarotspektren

Eine genaue Analyse des IR-Spektrums von (Dimethylamino)difluorosphin haben *Fleming* und Mitarbb.¹⁴⁾ publiziert. Fußend auf die dort – sowie bei *Colthup*¹⁵⁾ – gegebenen Zuordnungen können die in den IR-Spektren aller Aminodifluorosphin-Komplexe auftretenden Banden wie folgt grob zugeordnet werden:

3500–3300 cm ⁻¹	Antisymm. und symm. N–H- bzw. NH ₂ -Valenzschwingungen
3000–2800 cm ⁻¹	Antisymm. und symm. C–(H ₃) und C–(H ₂)-Valenzschwingungen
1570 cm ⁻¹	NH ₂ -Deformationsschwingung (nur bei 7)
1500 cm ⁻¹	CH ₃ - und CH ₂ -Deformationsschwingungen
1200 cm ⁻¹	C–N-Valenzschwingung
1010–990 cm ⁻¹	Antisymm. C–N–P-Valenzschwingung
900–750 cm ⁻¹	P–F-Valenzschwingung
710–700 cm ⁻¹	Symm. N–P–F-Valenzschwingung
600–400 cm ⁻¹	P–F-Deformationsschwingung

Die Zuordnung im Bereich zwischen 1200 und 700 cm⁻¹ ist dabei – wie auch schon beim freien Liganden – mit Ausnahme der P–F-Valenzschwingungen problematisch. Im freien Liganden ordnet *Fleming*¹⁴⁾ die Bande bei 1195 cm⁻¹ einer C–N-Valenzschwingung zu, deren Normalkoordinate allerdings einen erheblichen Anteil einer P–N-Valenzschwingung enthält. In diesem Bereich treten auch bei allen Aminofluorosphin-Komplexen Absorptionen – meist in Form eines charakteristischen Dubletts – auf, so daß diese Zuordnung auch hier zutreffen dürfte. Dies wird unterstrichen durch die Abwesenheit dieser Bande im Spektrum von 7. Ziemlich sicher dürften auch die bei allen Komplexen auftretenden Banden zwischen 1010 bis 990 cm⁻¹ antisymmetrischen C–N–P-Valenzschwingungen zuzuordnen sein; allerdings diskutieren *Nixon* und *Cavell*¹⁶⁾ in diesem Bereich auch eine N–C-wagging-Schwingung. Eine Bande bei ca. 700 cm⁻¹ tritt in allen Spektren intensiv auf. Da sie in den Bereich der Phosphorylamide fällt, ist die Zuordnung als N–P–F-Valenzschwingung naheliegend.

Bei sämtlichen Absorptionsbanden – mit Ausnahme der P–F-Valenzschwingung – tritt beim Übergang vom freien zum komplexierten Liganden nur eine geringfügige Verschiebung ein. Deshalb können die von *Fleming* und Mitarbb.¹⁴⁾ getroffenen Zuordnungen auch hier übernommen werden. Im Bereich der P–F-Valenzschwingungen tritt eine deutliche kurzweilige Verschiebung beim Übergang zum Komplex ein. Man kann dies – wie auch im Fall des PF₃¹⁷⁾ – mit einer Zunahme des π -Bindungsanteils der P–F-Bindung bei der Komplexierung erklären. Die Struktur der Spektren im ν_{P-F} -Bereich entspricht im Falle der monosubstituierten Ni(PF₃)₄-Derivate, die als einzige gut aufgelöste Gasspektren liefern, der von Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅)¹³⁾. Bei den höher substituierten Komplexen lassen sich wegen

¹⁴⁾ M. A. Fleming, R. J. Wyma und R. C. Taylor, Spectrochim. Acta **21**, 1189 (1965).

¹⁵⁾ N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1964.

¹⁶⁾ J. F. Nixon und R. G. Cavell, J. Chem. Soc. **1964**, 5983.

¹⁷⁾ Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 53 (1967).

Tab. 6. IR-Absorptionen (cm^{-1}) bei Komplexen der Reihe $\text{Ni}(\text{PF}_3)_x\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_{4-x}$

x = 0 (2)	x = 1 (11)	x = 2 (8)	x = 3 (5)	
2980 s	2980 s	2980 s	2980 s	} νCH
2940 sh	2940 sh	2940 sh	2940 sh	
2890 sh	2900 sh	2900 sh	2900 sh	
	2875 sh	2873 sh		
1465 w	1463 w	1464 w	1463 w	} δCH_3
1450 sh	1451 sh	1448 sh	1450 sh	
1380 s	1381 s	1384 s	1380 m	
1370 sh	1368 sh	1370 sh	1370 sh	
1345 m, sh	1345 m, sh	1345 sh	1345 sh	
1295 vw	1290 vw	1290 vw	1290 vw	
1210 s	1206 s	1205 s	1207 s	} νCN
1168 s	1167 s	1168 s	1170 s	
1098 vw	1096 vw	1095 vw	1090 vw	
1060 vw	1060 vw	1060 vw		
1015 s	1020 s	1020 s	1030 s	vantisym. PNC
940 m	945 m	940 m	940 m	} νPF
920 w	920 w	925 w	915 w	
780 s, b	895 s	900 s	890 s	
745 s, b	870 m, sh	875 m, sh	860 m, sh	
	800 s, b	810 s, b	815 s, b	

ihrer geringen Flüchtigkeit nur schlecht aufgelöste Kapillarspektren anfertigen, die bei den einzelnen Aminofluorosphin-Komplexen weitgehend identisch sind. Tab. 6 zeigt dies für die Verbindungsreihe $\text{Ni}(\text{PF}_3)_x\{\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_{4-x}$ ($x = 0 - 3$) (2, 11, 8, 5).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. K. Glinka und Herrn Dr. P. Junkes für die Aufnahme der Massen- bzw. NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der untersuchten Substanzen wurde in der voranstehenden Publikation mitgeteilt¹⁾.

^{19}F -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrograph KIS 2 der Firma Spektrospin, Massenspektren: Atlas-CH 4 der Firma Varian mit TO 4 Ionenquelle und Rheniumkathode, IR-Spektren: Beckman IR 10.