

Received: August 8, 1977

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XV [1]:  
LIGANDENEIGENSCHAFTEN TERMINALER R<sub>n</sub>E-GRUPPEN IN  
EINKERNKOMPLEXEN DES TYPES R<sub>n</sub>EM(CO)<sub>5-m</sub>L<sub>m</sub>

J. GROBE und R. RAU

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt (W.-Germany)

SUMMARY

Ligand properties of terminal R<sub>n</sub>E groups are deduced on the basis of spectroscopic investigations on mononuclear complexes of the type R<sub>n</sub>EM(CO)<sub>5-m</sub>L<sub>m</sub> (E = P, As, n = 2; E = S, Se, n = 1; R = Me, CF<sub>3</sub>; M = Mn, Re; L = PMe<sub>3</sub>, AsMe<sub>3</sub>; m = 0 - 2).

ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Basis spektroskopischer Untersuchungen an Einkernkomplexen des Typs R<sub>n</sub>EM(CO)<sub>5-m</sub>L<sub>m</sub> (E = P, As, n = 2; E = S, Se, n = 1; R = Me, CF<sub>3</sub>; M = Mn, Re; L = PMe<sub>3</sub>, AsMe<sub>3</sub>; m = 0 - 2) werden die Ligandeneigenschaften terminaler R<sub>n</sub>E-Gruppen abgeleitet.

EINLEITUNG

Einkernkomplexe des Typs R<sub>n</sub>EM(CO)<sub>5-m</sub>L<sub>m</sub> (E = P, As, n = 2; E = S, Se, n = 1; R = Me, CF<sub>3</sub>; M = Mn, Re; L = PMe<sub>3</sub>, AsMe<sub>3</sub>; m = 0 - 2) sind auf einfache Weise durch Spaltung von E<sub>2</sub>R<sub>2n</sub>-Verbindungen mit HM(CO)<sub>5-m</sub>L<sub>m</sub> zugänglich [1]. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Informationen über die Ligandeneigenschaften von R<sub>n</sub>E-Gruppen abzuleiten und mit anderen Resten X

(Cl, Br, J, H, CH<sub>3</sub>) zu vergleichen. In dieser Arbeit werden die spektroskopischen Daten (IR, NMR, MS) der neuen Verbindungen im Zusammenhang mit Bindungsmodellen diskutiert.

#### INFRAROT-SPEKTREN

Die Komplexe  $R_nEM(CO)_{5-m}L_m$  weisen im Bereich zwischen 4000 und 400  $cm^{-1}$  generell sehr einfache Spektren auf. Absorptionen finden sich im CH-Valenz- und Deformationsbereich für  $R = Me$  und  $L = PMe_3$  oder  $AsMe_3$ , im CO-Valenzbereich zwischen 2200 und 1900  $cm^{-1}$ , im CF-Valenzgebiet zwischen 1200 und 1000  $cm^{-1}$  und im Bereich der M-C-Valenz- bzw. MCO-Deformationsschwingungen (700 - 400  $cm^{-1}$ ). Stärker variieren die den Gerüstschwingungen der Liganden zuzuordnenden Banden. Angaben über Lage, Intensität und versuchsweise Zuordnung der beobachteten Banden sind im Experimentellen Teil der vorstehenden Arbeit [1] zu finden. Hier sind nur die für die Diskussion der Ligandeneigenschaften relevanten CO-Valenzfrequenzen in Tab. 1 zusammengefaßt. Typische Spektren sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

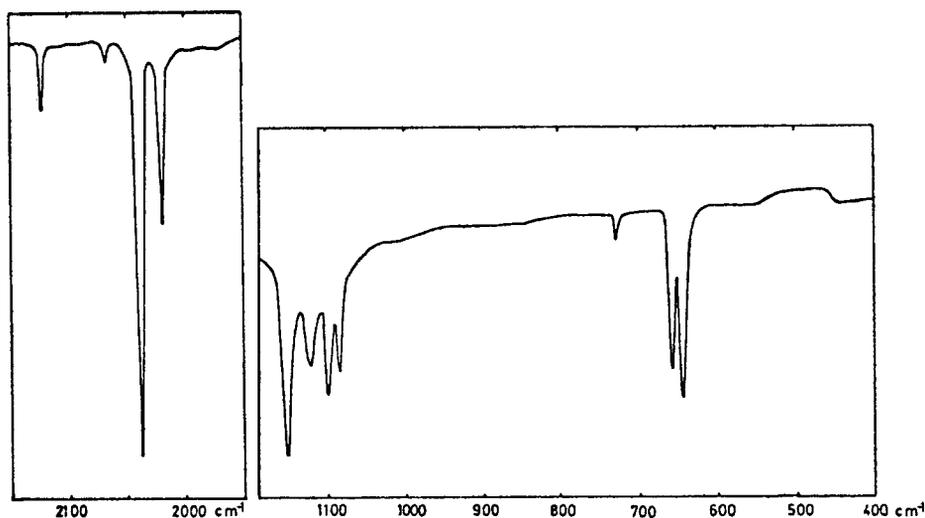


Abb. 1: IR-Spektrum von  $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$ ; Lösungsmittel Cyclohexan.

TABELLE 1

Lage und Intensität der CO-Valenzbanden von Komplexen des Typs  $LM(CO)_5$  ( $M = Mn, Re$ ) (in  $cm^{-1}$ ). Lösungsmittel: Cyclohexan; Intensitäten: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark, w = schwach.

1	2	3	4	5	6	7	8
M	L	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(1)}_{ber}{}^a)$	$\Delta\nu^b)$	Lit.
Mn	CH <sub>3</sub>	2110 w	2011 vs	1990 s	-	0	[2]
	Cl	2139 w	2055 vs	1999 s	2019	- 20	[3]
	Br	2134 w	2050 vs	2001 s	2014	- 13	
	J	2125 w	2043 vs	2003 s	2005	- 2	
	CF <sub>3</sub> S	2134 w	2052 s 2048 s	2011 s	2014	- 3	
	CF <sub>3</sub> Se	2128 w	2040 vs	2010 s	2008	+ 2	
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P	2129 m	2045 vs	2023 s	2009	+ 14	
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As	2124 m	2038 vs	2021 s	2004	+ 17	
Re	CH <sub>3</sub>	2125 w	2011 vs	1981 s	-	0	[2]
	Cl	2155 w	2046 vs	1983 s	2011	- 28	[3]
	Br	2151 w	2044 vs	1985 s	2007	- 22	
	J	2144 w	2041 vs	1989 s	2000	- 11	
	CF <sub>3</sub> S	2150 w	2045 vs	1997 s	2006	- 9	
	MeSe	2132	2028 vs	1982 s	1988	- 6	
	CF <sub>3</sub> Se	2146 w	2042 vs	1997 s	2002	- 5	
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P	2148 w	2045 vs	2017 s	2004	+ 13	
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As	2142 w	2039 vs	2014	1998	+ 16		

a)  $A_1^{(1)}_{ber}$  nach  $\nu_{A_1}^{(1)} = \nu_{A_1}^{(2)} - 120$  (Mn) bzw.  $\nu_{A_1}^{(2)} - 144$  (Re)

b)  $\Delta\nu = \nu_{A_1}^{(1)}_{exp} - \nu_{A_1}^{(1)}_{ber}$

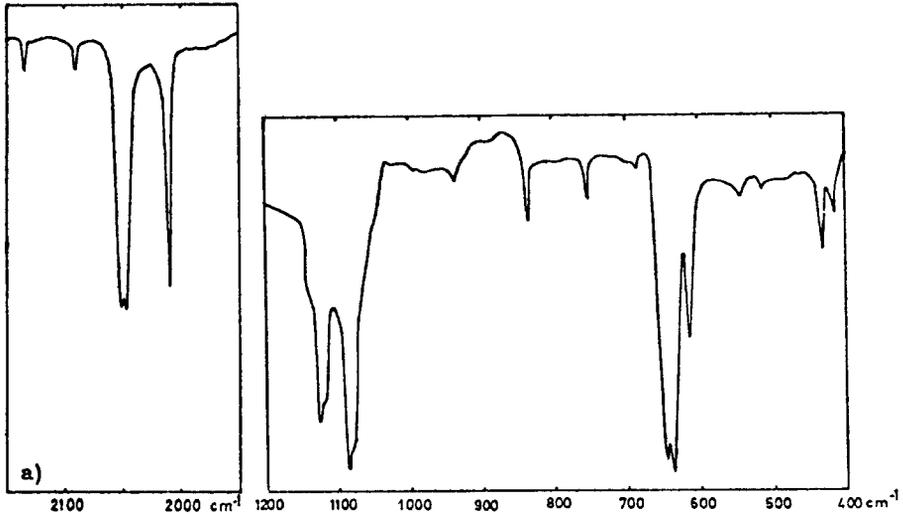


Abb. 2: IR-Spektrum von  $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ; Lösungsmittel: Cyclohexan

$\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_5$ -Komplexe (M = Mn, Re)

Informationen über die Ligandeneigenschaften der terminalen  $\text{R}_n\text{E}$ -Gruppen lassen sich aus den IR-Spektren im CO-Valenzbereich ableiten. Auf Grund der beobachteten Zahl [drei  $\nu(\text{CO})$  der Rassen  $\text{A}_1^{(2)}$  (cis-CO), E und  $\text{A}_1^{(1)}$  (trans-CO)] und Intensität der Banden ist für die Komplexe  $\text{C}_{4v}$ -Lokalsymmetrie anzunehmen. Infolge sterischer oder elektronischer Einflüsse der Liganden, die zur Herabsetzung der Symmetrie führen, wird in einigen Fällen die verbotene (Raman-aktive)  $\text{B}_1$ -Bande ebenfalls im IR-Spektrum nachgewiesen und die Entartung der E-Bande aufgehoben. Für  $\text{R}_n\text{E} = \text{MeSe}, \text{CF}_3\text{Se}$  und  $\text{CF}_3\text{S}$  tritt mit abnehmendem M-E-Abstand eine zunehmende Verbreiterung der E-Bande auf, die im Fall des  $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  schließlich zu einer Aufspaltung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  führt (s. Abb. 3).

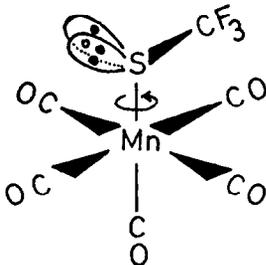


Abb. 3: Rotationsbehinderung des  $\text{CF}_3\text{S}$ -Liganden um die Mn-S-Achse im Komplex  $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Die Bandenlage kann durch die Substituenten  $R_n E$  induktiv ( $\sigma$ -Bindung) und mesomer ( $\pi$ -Bindung) beeinflusst werden [4]. Der  $-I$ -Effekt eines Liganden führt in Übereinstimmung mit der bei den Halogenkomplexen  $XM(CO)_5$  ( $X = Cl, Br, J$ ) vom Chlor zum Jod abfallenden Elektronegativität zur Verschiebung der Banden zu niederen Wellenzahlen (s. Tab. 1) [3,5,6]. Setzt man voraus, daß der induktive Einfluß eines Substituenten L für alle CO-Liganden des Komplexes in erster Näherung gleich ist [4,7,8], so ist bei rein induktiver Beeinflussung eine konstante Frequenzdifferenz  $\Delta\nu[A_1^{(2)}-A_1^{(1)}]$  zu erwarten. Sie läßt sich aus den Daten der Verbindungen  $MeM(CO)_5$  ( $M = Mn, Re$ ), für die mesomere L-M-Wechselwirkungen auszuschließen sind, zu  $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$  ( $M = Mn$ ) bzw.  $\Delta\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$  ( $M = Re$ ) ableiten. Die für verschiedene Liganden L nach

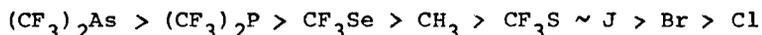
$$\nu_{A_1}(1) = \nu_{A_1}(2) - 120 \quad (M = Mn)$$

bzw.

$$\nu_{A_1}(1) = \nu_{A_1}(2) - 144 \quad (M = Re)$$

berechneten Werte sind in Spalte 6 der Tab. 1 den gefundenen Wellenzahlen in Spalte 5 gegenübergestellt.

Der mesomere  $\pi$ -Bindungseffekt wirkt sich auf cis- und trans-CO-Liganden verschieden aus, da der Ligand L mit den cis-CO-Gruppen ein, mit den trans-CO-Gruppen aber zwei  $d\pi$ -Orbitale gemeinsam hat. Deshalb beeinflusst die  $\pi$ -Wechselwirkung die Lage der  $A_1^{(1)}$ -Bande besonders stark. Eine Erhöhung der Wellenzahl für diese Absorption über den berechneten Wert (Spalte 6) hinaus ist somit als Folge von M-L- $\pi$ -Bindungsanteilen zu deuten. Als Reihe abnehmender  $\pi$ -Akzeptorstärke ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [9] aus Spalte 7 der Tab. 1:



Für die Halogene muß nach diesem Schema überwiegend  $-$ Donor-Verhalten  $X \xrightarrow[\sigma]{\pi} M$  postuliert werden [4]. Die diskutierten Effekte lassen sich qualitativ unmittelbar aus der Abb. 4 ablesen.

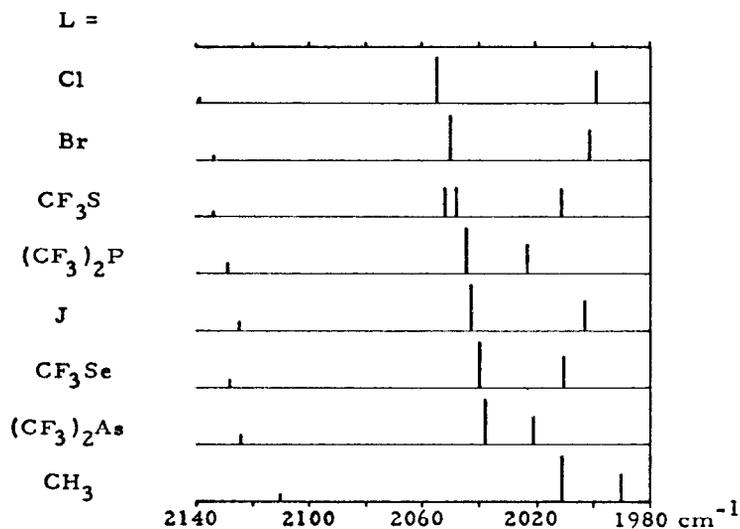
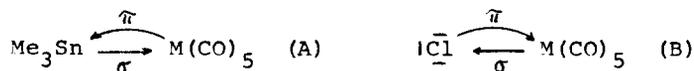


Abb. 4: Strichdiagramm der Absorptionen im CO-Valenzbereich des IR-Spektrums für LMn(CO)<sub>5</sub>-Komplexe

Für die Ableitung von Ligandeneigenschaften werden anstelle der CO-Frequenzen häufig die nach Näherungsverfahren (z. B. Cotton-Kraihanzel [10]) ermittelten CO-Valenzkraftkonstanten herangezogen. Auf der Grundlage dieser Daten schlug W. A. G. Graham [4] einfache Beziehungen zur Separierung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteilen der M-L-Bindung vor. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Abb. 5 und 6 geben die Einordnung der terminalen R<sub>n</sub>E-Liganden in die von Graham bestimmten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Parameter wieder.

Die extremen Möglichkeiten für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen sind durch die Liganden Me<sub>3</sub>Sn bzw. Cl gekennzeichnet, für die sich die Bindungsverhältnisse schematisch durch die Formeln (A) bzw. (B) darstellen lassen [4].



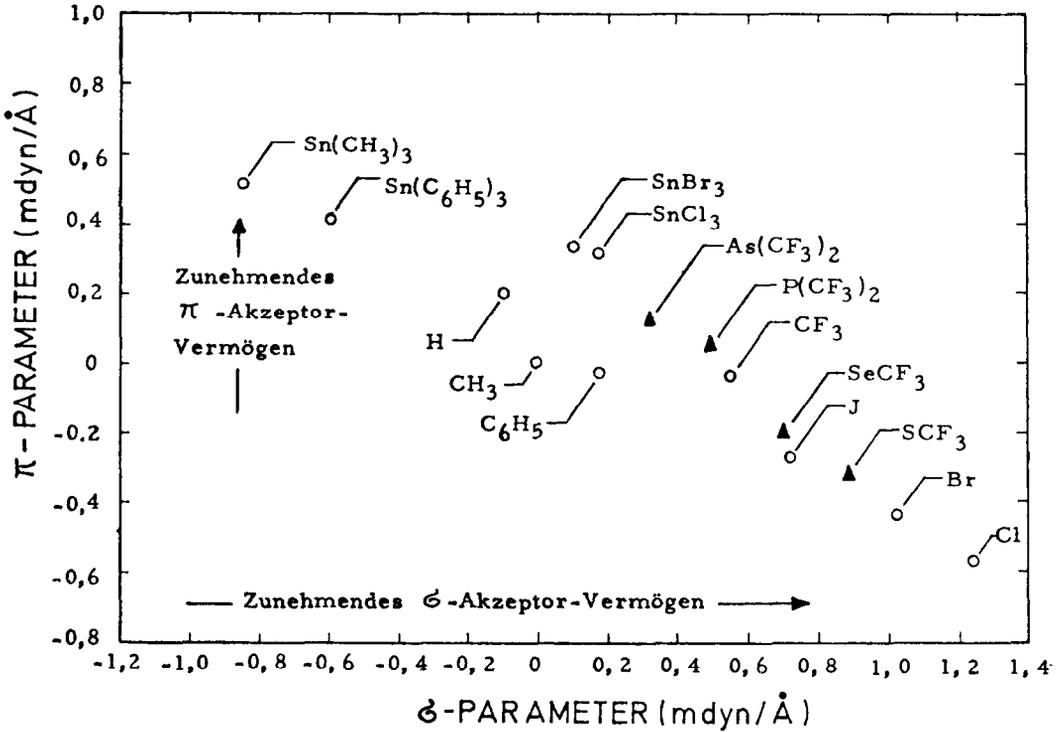


Abb. 5: Graphische Darstellung der nach Graham [4] berechneten relativen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Parameter für terminale Liganden in  $LMn(CO)_5$ -Komplexen (positive Werte bedeuten Akzeptor-, negative Donorwirkung der Liganden).

Die in Tab. 2 und den Abb. 5 und 6 wiedergegebenen Daten lassen sich wie folgt interpretieren:

- 1) Es besteht ein Zusammenhang zwischen  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit; starke  $\sigma$ -Donorgruppen sind gleichzeitig starke  $\pi$ -Akzeptoren und umgekehrt.
- 2) Für die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkung der Liganden L wird folgende Abstufung gefunden

zunehmendes  $\sigma$ -Akzeptorvermögen  $\longrightarrow$

$(CF_3)_2As$ ,  $(CF_3)_2P$ ,  $CF_3Se$ , J,  $CF_3S$ , Br, Cl

$\longleftarrow$  zunehmendes  $\pi$ -Akzeptorvermögen

TABELLE 2

CO-Valenzkraftkonstanten sowie  $\sigma$ - und  $\pi$ -Parameter für  
 $LM(CO)_5$ -Komplexe (M = Mn, Re) (Angaben in mdyn/Å )

M	L	$k_1$	$k_2$	$k_i$	$\Delta k_1$	$\Delta k_2$	$\sigma$	$\pi$
Mn	CH <sub>3</sub>	16,11	16,82	0,25	0	0	0	0
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P	16,68	17,35	0,23	0,57	0,53	0,49	0,04
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As	16,65	17,25	0,24	0,54	0,43	0,32	0,11
	CF <sub>3</sub> S	16,43	17,42	0,22	0,32	0,60	0,88	-0,28
	CF <sub>3</sub> Se	16,41	17,31	0,22	0,29	0,49	0,69	-0,20
Re	CH <sub>3</sub>	16,05	16,90	0,28	0	0	0	0
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P	16,59	17,49	0,30	0,54	0,59	0,64	-0,05
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As	16,53	17,40	0,30	0,49	0,50	0,51	-0,01
	CF <sub>3</sub> S	16,24	17,49	0,30	0,19	0,59	0,99	-0,24
	CF <sub>3</sub> Se	16,24	17,44	0,30	0,19	0,53	0,87	-0,18
	CH <sub>3</sub> Se	15,98	17,13	0,27	-0,07	0,23	0,53	-0,30

- 3) Die Charakterisierung von CF<sub>3</sub>E-Gruppen (E = S, Se) als Pseudohalogene wird bestätigt. Dies gilt in geringerem Maß auch für die Reste (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>E (E = P, As). Die basischen Eigenschaften und die relativ leichte Oxidierbarkeit von E sind Hinweise auf ein von den Halogenen abweichendes chemisches Verhalten.
- 4) Die in Abhängigkeit von M (Mn, Re) beobachteten Unterschiede sprechen für einen höheren  $\sigma$ - und geringeren  $\pi$ -Anteil in der Re-E-Bindung. Dieser Befund steht in Einklang mit MO-Berechnungen an XM(CO)<sub>5</sub>-Verbindungen (X = Cl, Br, J) [11] und findet eine einfache Deutung in der Zunahme der Radien und der Abnahme der Elektronegativität vom Mangan zum Rhenium.

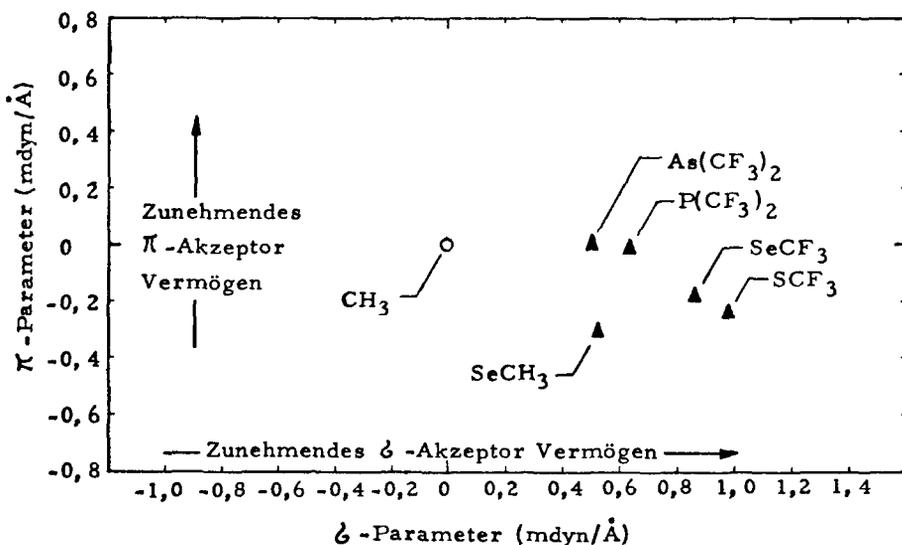


Abb. 6: Graphische Darstellung der nach Graham [4] berechneten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Parameter für Liganden L in  $L\text{Re}(\text{CO})_5$ -Komplexen (positive Werte bedeuten Akzeptor-, negative Donorwirkung der Liganden)

cis- $R_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}'$ -Komplexe (M = Mn, Re; L' =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ )

Die Derivate cis- $R_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}'$  besitzen  $C_s$ -Symmetrie; die CO-Valenzbanden lassen sich jedoch entsprechend der  $C_{2v}$ -Lokalsymmetrie der  $M(\text{CO})_4$ -Gruppe zuordnen. Es werden generell vier CO-Absorptionen der Rassen  $A_1^{(2)}$ ,  $B_1$  (zueinander trans-ständige CO),  $A_1^{(1)}$  und  $B_2$  (cis-CO) beobachtet. Die Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt; ein typisches Spektrum ist in Abb. 7 wiedergegeben. Zum Vergleich sind in die Tabelle die Derivate cis- $\text{XMn}(\text{CO})_4\text{L}'$  (X = Cl, Br, J) mit aufgenommen. Die für die Komplexe  $R_n\text{EM}(\text{CO})_5$  gefundenen Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Ligandeneigenschaften der  $R_n\text{E}$ -Gruppen werden durch die Verschiebungen der CO-Valenzbanden der cis- $R_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}'$ -Komplexe bestätigt.

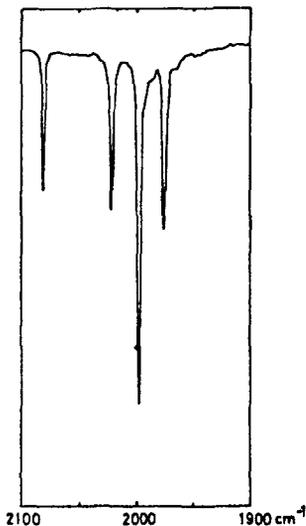


Abb. 7: IR-Spektrum von  
 $\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{Pm}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$   
 im CO-Valenzbereich

TABELLE 3

CO-Valenzbanden von  $\text{cis-LM}(\text{CO})_4\text{L}'$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ )  
 (in  $\text{cm}^{-1}$ ); Lösungsmittel: Cyclohexan

M	L	L'	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	$B_1$	$B_2$	Lit.
Mn	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As	PMe <sub>3</sub>	2076 s	2017 s	1991 vs	1972 s	
		PMe <sub>3</sub>	2082 s	2022 s	1998 vs	1975 s	
		AsMe <sub>3</sub>	2082 s	2019 s	1998 vs	1975 s	
	MeSe	AsMe <sub>3</sub>	2063 s	1992 s	1982 vs	1948 s	
	J	PMe <sub>3</sub>	2079 s	2017 s	1999 vs	1955 s	[12]
	Br <sup>a)</sup>	PMe <sub>3</sub>	2093 s	2020 m	2006 vs	1958 s	[13]
	Cl <sup>a)</sup>	PMe <sub>3</sub>	2092 s	2020 m	2004 vs	1955 s	[13]
Re	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As	PMe <sub>3</sub>	2096 m	2023 s	1997 vs	1970 s	
		MeSe	PMe <sub>3</sub>	2080 m	2000 m	1989 vs	1940 s

a) Lösungsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## KERNRESONANZSPEKTREN

Die endständigen Liganden in den neuen Komplexen  $(CF_3)_n EM(CO)_{5-m} L'_m$  ( $E = P, As, S, Se$ ;  $M = Mn, Re$ ;  $n = 1, 2$ ;  $L' = PMe_3, AsMe_3$ ;  $m = 0-2$ ) zeigen ähnliche chemische Verschiebungen ihrer  $^{19}F$ -Resonanzsignale, wie sie für andere in der Literatur [14-17] beschriebene Metallcarbonylderivate angegeben sind (Tab. 4). Gegenüber den Verbindungen  $HE(CF_3)_n$  bzw.  $E_2(CF_3)_{2n}$  bewirken  $M(CO)_{5-m} L'_m$ -Gruppen ähnliche Tieffeldverschiebungen wie  $Me_3M'$ -Reste der Elemente der IV.

TABELLE 4

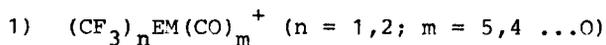
$^{19}F$ -NMR-Daten von  $(CF_3)_n EM(CO)_{5-m} L'_m$ -Komplexen im Vergleich mit Literaturwerten (Innerer Standard:  $CCl_3F$ )

Komplex	$\delta_F$ [ppm]	$^2J(PF)$ [Hz]	Lit.
$(CF_3)_2 PMn(CO)_5$	44,0	57,4	
$(CF_3)_2 PRe(CO)_5$	44,7	59,6	
$(CF_3)_2 PMn(CO)_4 PMe_3$	44,0	55,8	
$(CF_3)_2 PMn(CO)_4 AsMe_3$	43,7	57,4	
$(CF_3)_2 PFe(CO)_2 (\pi-C_5H_5)$	45,5	54,3	[14]
$(CF_3)_2 AsMn(CO)_5$	40,2		
$(CF_3)_2 AsRe(CO)_5$	40,5		
$(CF_3)_2 AsMn(CO)_4 PMe_3$	40,2		
$(CF_3)_2 AsRe(CO)_4 PMe_3$	40,2		
$(CF_3)_2 AsRe(CO)_3 (PMe_3)_2$	40,0		
$(CF_3)_2 AsFe(CO)_2 (\pi-C_5H_5)$	42,16		[19]
$(CF_3)_2 AsMo(CO)_3 (\pi-C_5H_5)$	40,45		[19]
$CF_3 SMn(CO)_5$	24,4		
$CF_3 SRe(CO)_5$	26,7		
$CF_3 SFe(CO)_2 (\pi-C_5H_5)$	26,1		[20]
$CF_3 SMO(CO)_3 (\pi-C_5H_5)$	26,2		[17]

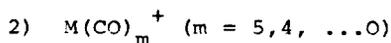
Hauptgruppe ( $M' = \text{Si, Ge, Sn}$ ) [18]. Dabei ergibt sich für den Entschirmungseffekt die Abstufung  $\text{Mn} > \text{Re}$ . Die  $^{19}\text{F}$ -Signale der Rheniumkomplexe liegen generell um 0,3 bis 2,3 ppm bei höherem Feld als die der entsprechenden Manganverbindungen. Überraschend ist, daß die Einführung von Liganden  $L' = \text{PMe}_3$  oder  $\text{AsMe}_3$  ohne Auswirkung auf die Lage der  $\text{CF}_3$ -Signale bleibt [s.  $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_{5-m}\text{L}'_m$ ]. Die durch  $L'$  auf das Metallzentrum übertragene Elektronendichte wird offensichtlich vollständig von den CO-Liganden übernommen; die CO-Valenzbanden reagieren mit Verschiebungen um jeweils  $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen.

#### MASSENSPEKTREN

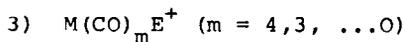
Die Massenspektren dienen in erster Linie der Bestimmung der Molekülgröße und der Charakterisierung von Substanzgemischen (FI-Spektren) [1]. Da die Registrierung unter gleichen Bedingungen erfolgte, lassen die Ergebnisse einige Aussagen zum Abbau der Einkernverbindungen zu. Generell sind 6 Abbauprozesse zu erkennen, die zu folgenden Ionentypen führen:



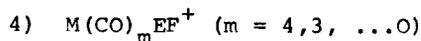
Zur Bildung dieser für Carbonylkomplexe typischen Fragmente kommt es durch sukzessive Eliminierung neutraler CO-Moleküle.



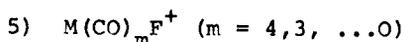
Die Gegenwart dieser Ionen zeigt die in Konkurrenz zur CO-Abspaltung beobachtete M-E-Bindungsspaltung an; sie tritt mit abnehmender M-E-Bindungsenergie bevorzugt auf ( $\text{As} > \text{P}; \text{Se} > \text{S}$ ).



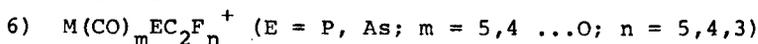
Durch das Auftreten dieser Ionen offenbart sich die in Konkurrenz zur CO-Eliminierung erfolgende Abspaltung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen.



Diese Ionen entstehen durch Abspaltung einer Difluorcarbeneinheit ( $\alpha$ -Eliminierung von  $\text{CF}_2$ ).



Der Nachweis dieser Ionen deutet auf eine Fluorübertragung von Kohlenstoff zum Übergangsmetall hin [ $\beta$ -Eliminierung unter Abspaltung von  $\text{CF}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) bzw.  $\text{CF}_3\text{ECF}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )]. Die Ionisation der Fragmente  $\text{CF}_2\text{E}$  bzw.  $\text{CF}_3\text{ECF}_2$  führt zu den entsprechenden Ionen im Massenspektrum.



Ionen dieses Typs entstehen durch Abspaltung von Fluoridionen und sind nur bei den  $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Komplexen ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) zu beobachten.

Genauere Angaben über die Fragmentierungswege setzen Detailuntersuchungen bei verschiedenen Anregungsenergien voraus.

Die relativen Intensitäten [normiert auf  $I(\text{LM}(\text{CO})_5^+) = 100$ ] der durch CO-Eliminierung auftretenden Bruchstückionen können als qualitatives Maß für die Stabilität der im Molekül vorhandenen Bindungen verwendet werden. Tab. 5 gibt die Daten für vergleichbare Bruchstücke wieder und läßt folgende Tendenzen erkennen:

- a) Die Stabilität der Mn-E-Bindung nimmt erwartungsgemäß vom Phosphor zum Arsen ab. Dies wird u. a. durch die größere Intensität des Bruchstückions  $(\text{CF}_3)_2\text{PMn}^+$  gegenüber  $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}^+$  deutlich.
- b) In der Reihe der Pentacarbonylrheniumverbindungen ist für die Stabilität der Re-E-Bindung ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se}$ ) die Abstufung  $\text{S} > \text{Se} > \text{P} > \text{As}$  festzustellen. Hohe Intensitäten der Bruchstücke  $\text{LM}(\text{CO})^+$  und  $\text{LM}^+$  weisen auf besonders stabile L-M-Bindungen hin, hohe Intensitäten der  $\text{M}(\text{CO})_5^+$ - und  $\text{M}(\text{CO})_4^+$ -Ionen bedeuten geringe M-L-Bindungsstärke.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der  $\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_{5-m}\text{L}'_m$ -Komplexe ist in der vorstehenden Mitteilung beschrieben [1]. Die IR-Spektren im CO-Valenzbereich wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel mit einem Gitterspektrometer Modell 325 der Fa. Perkin-Elmer in KBr-Flüs-

TABELLE 5

Vergleich der relativen Intensitäten der durch CO-Eliminierung im Elektronenionisationsmassenspektrum auftretenden Bruchstückionen für die Einkernkomplexe vom Typ  $\text{LM}(\text{CO})_5$

[L =  $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ ,  $\text{CF}_3\text{S}$ ,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ; M = Mn, Re]

Die Angaben (in %) beziehen sich auf die Intensität des jeweiligen Molekülpeaks

[ $\text{I}(\text{LM}(\text{CO})_5^+) = 100\%$ ]

Komplex	$\text{LM}(\text{CO})_4^+$	$\text{LM}(\text{CO})_3^+$	$\text{LM}(\text{CO})_2^+$	$\text{LMCO}^+$	$\text{LM}^+$	$\text{M}(\text{CO})_5^+$	$\text{M}(\text{CO})_4^+$
$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$	50	-	40	50	90	120	60
$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$	-	-	6	31	60	375	87
$(\text{CF}_3)_2\text{PRe}(\text{CO})_5$	24	10	7	13	-	96	21
$(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$	-	-	-	-	-	303	75
$\text{CF}_3\text{SRe}(\text{CO})_5$	105	14	24	71	192	-	19
$\text{CF}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$	59	8	20	73	53	19	9
$\text{CH}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$	94	33	84	73	42	-	8

sigkeitszellen mit 0,105 mm Schichtdicke registriert. Die Wellenzahlgenauigkeit für die sehr scharfen Banden liegt bei  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Die NMR-Daten wurden mit Hilfe eines T 60-NMR-Spektrometers der Fa. Varian in Benzol als Lösungsmittel unter Zusatz von  $\text{CCl}_3\text{F}$  bzw. TMS als innere Standardsubstanzen aufgenommen. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Massenspektrometer vom Typ 311 A der Firma Varian MAT in Kombination mit dem Datensystem SS 100 bei folgenden Aufnahmebedingungen:

Elektronenstrom	3 mA
Ionenbeschleunigungsspannung	8 kV
Elektronenbeschleunigungsspannung	70 V

Die Einlaßtemperatur wurde dem Dampfdruck der Proben angepaßt.

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 Mitteilung XIV: J. Grobe u. R. Rau  
J. Fluorine Chem. (vorstehend)
- 2 J. B. Wilford u. F. G. A. Stone, Inorg. Chem. 4 (1965) 389
- 3 H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson u. J. M. Smith  
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 2844
- 4 W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7 (1968) 315
- 5 W. Hieber u. W. Schropp Jr.  
Z. Naturforsch. 14b (1959) 460; 15b (1960) 271
- 6 M. A. El-Sayed u. H. D. Kaesz, J. Mol. Spectry 9 (1962) 310
- 7 C. Barbeau u. J. Trucotte, Can. J. Chem. 54 (1976) 1603
- 8 R. A. Brown u. G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 65
- 9 J. Grobe u. N. Sheppard, Z. Naturforsch. 23b (1968) 901
- 10 F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc.  
84 (1962) 4432
- 11 D. A. Brown u. W. J. Chambers, J. Chem. Soc. (A) (1971) 2083

- 12 M. Bigorgne, A. Loutellier u. M. Pankowski, J. Organometal. Chem. 23 (1970) 201
- 13 J. A. Connor u. G. A. Hudson, J. Organometal. Chem. 73 (1974) 351
- 14 R. C. Dobbie u. P. R. Mason, J. Chem. Soc. Dalt. Trans (1976) 189
- 15 R. C. Dobbie u. P. R. Mason, *ibid.* (1974) 2439
- 16 R. C. Dobbie u. P. R. Mason, *ibid.* (1973) 1124
- 17 J. L. Davidson u. D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. Dalt. Trans (1972) 107
- 18 S. Ansari, J. Grobe u. P. Schmid, J. Fluorine Chem. 2 (1972/73) 281
- 19 W. R. Cullen u. R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 1032
- 20 R. B. King u. N. Welcman, Inorg. Chem. 8 (1969) 2540