

JOM 23217

Metallorganische Chemie des Technetiums

VIII *. Technetium(I)-carbonyl-Komplexe mit Polypyrazol-1-yl-borato-Liganden im Vergleich mit seinen Mn- und Re-Homologen

Jürgen E. Joachim ^{a,b}, Christos Apostolidis ^c, Basil Kanellakopoulos ^{a,b}, Ralph Maier ^a, Noémia Marques ^d, Daniel Meyer ^c, Jakob Müller ^a, Antonio Pires de Matos ^d, Bernhard Nuber ^b, Jean Rebizant ^c und Manfred L. Ziegler [†]

^a Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

^b Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neunheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

^c Europäisches Institut für Transurane, Postfach 2340, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

^d Departamento de Química, ICEN, LNETI, 2686 Sacavém (Portugal)

(Eingegangen den 26. August 1992)

Abstract

The compounds $\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{Tc}(\text{CO})_3$ and $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3\text{Tc}(\text{CO})_3$ have been synthesized for the first time, and their molecular and crystal structure as well as the structures of the known analogous compounds of manganese and rhenium determined by single-crystal X-ray diffraction. The IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, UV- and EI-MS-spectroscopic data are discussed in correlation to the electric dipole moment and the charge distribution within the molecule.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $\text{HB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{Tc}(\text{CO})_3$ und $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{HN}_2)_3\text{Tc}(\text{CO})_3$ wurden erstmals hergestellt und ihre Molekül- und Kristallstrukturen ebenso wie die der bekannten analogen Verbindungen des Mangans und Rheniums durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen ermittelt. Die Daten aus IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, EI-MS- und UV-spektroskopischen Untersuchungen werden im Zusammenhang mit den experimentell ermittelten elektrischen Dipolmomenten und der daraus berechneten Ladungsverteilung im Molekül diskutiert.

1. Einleitung

Die strukturelle und elektronische Ähnlichkeit zwischen η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexen und solchen, die Poly(pyrazol-1-yl)borat als Ligand besitzen, wurde hinreichend diskutiert. Aus diesem Grunde werden oft Verbindungen mit den Liganden Hydrotris-(pyrazol-1-yl)borat (L) und Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-

borat (L*) mit den entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen auf ihr chemisches Verhalten hin verglichen [1]. Obwohl carbonylhaltige Verbindungen des Typs $\text{LM}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{L}^*\text{M}(\text{CO})_3$ mit $\text{M} = \text{Mangan}$ [2] und Rhenium [3,4] seit langem bekannt sind, blieb ihre Molekül- und Kristallstruktur bis heute unbekannt.

Wir berichten hier über die Synthese, Isolierung, Eigenschaften und Struktur der entsprechenden Technetiumverbindungen. Um sie mit den homologen Komplexen des Mangans und des Rheniums vergleichen zu können haben wir auch die Mangan- und Rheniumhomologen nach modifizierten Literaturvorschriften syn-

Correspondence to: Prof. Dr. B. Kanellakopoulos.

* VII. Mitteilung, siehe Lit. 21.

thetisiert und deren Kristall- und Molekülstrukturen erstmals ermittelt.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen LM(CO)₃ für M = Mn (**1**), Tc (**2**), Re (**3**) und L^{*}M(CO)₃ für M = Mn (**4**), Tc (**5**), Re (**6**) wurden durch Umsetzung des entsprechenden Pentacarbonylmetallbromids BrM(CO)₅ mit dem Alkalisalz KL bzw. NaL^{*} in THF synthetisiert, wobei die Substitution des Bromids durch das jeweilige Ligand-anion unter Eliminierung zweier Carbonylgruppen zu den luftstabilen "Halbsandwichverbindungen" führt [5]. Durch Entfernung des Lösungsmittels und anschließende Extraktion des getrockneten Rückstandes mit Pentan fallen analysenreine Kristalle an. Im Gegensatz zu früherer Behauptung [2] sind die Manganverbindungen nicht farblos, sondern gelb gefärbt, während die Kristalle der entsprechenden Technetium- und Rheniumverbindungen farblos sind. Durch Sublimation im Vakuum unter ca. 10 Torr Argon oder durch Umkristallisation aus Hexan/CH₂Cl₂ konnten wir in allen sechs Fällen für Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Charakterisierung der

Verbindungen erfolgte durch IR-, UV-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. Die Verbindungen wurden außerdem zusätzlich massenspektroskopisch untersucht. Im Falle der Tc-Verbindungen wurde eine radiochemische Technetiumbestimmung mittels Flüssigkeitsszintillationsspektroskopie durchgeführt. Die Dipolmomente sämtlicher Verbindungen wurden experimentell gemessen und die partielle Ladungsverteilung im Molekül rechnerisch ermittelt.

2.1. Kristallstruktur

1 und **2** kristallisieren trigonal in der Raumgruppe P₃ mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Bor- und Metallion liegen auf der C₃-Achse. **4**, **5** und **6** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe P2₁/c.

Während bei **1**, **2**, **4**, **5** und **6** durch Sublimation erhaltene wie auch aus Lösung gezüchtete Einkristalle die gleiche Elementarzelle aufweisen, spielt bei **3** die Kristallisationsmethode offensichtlich eine wesentliche Rolle: sublimierte Einkristalle kristallisieren monoklin (Raumgruppe C_c), während bei der Kristallisation aus der Lösung immer Einkristalle erhalten werden (**3a**), die trigonal (Raumgruppe P₃) zu kristallisieren schei-

TABELLE 1. Analytische und spektroskopische Daten von **1** bis **6**

Verbindung	Tc-Analyse (Gef. (ber.) %)	IR-Spektren (ν, cm ⁻¹ , KBr) ν(CO), ν(BH)	UV-Spektren THF		EI-Massenspektren Fragm. m/z (rel. Int. %)	NMR-Spektren (δ-Werte, TMS, CDCl ₃)		
			E _{max} (cm ⁻¹)	ε (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)		¹ H-NMR	¹³ C-NMR	
LMn(CO) ₃ 1	–	2026s, 2527m 1932vs 1915vs	28901	2236	M ⁺ LMnCO ⁺ LMn ⁺	352 (4.1) 296 (4.5) 268 (100)	6.22 (t, 3H, CH) 7.65 (d, 3H, CH) 7.83 (d, 3H, CH)	105.82 (C(4)) 135.33 (C(5)) 144.20 (C(3))
LTc(CO) ₃ 2	23.48 (24.88)	2024s, 2527m 1913vs	37037	7136	M ⁺ LTc(CO) ₂ ⁺ LTcCO ⁺ LTc ⁺	396 (46) 368 (61) 340 (98) 312 (100)	6.21 (t, 3H, CH) 7.64 (d, 3H, CH) 7.73 (d, 3H, CH)	105.69 (C(4)) 135.27 (C(5)) 144.20 (C(3))
LRe(CO) ₃ 3	–	2020s, 2539m 1896vs	35461	6872	M ⁺ LRe(CO) ₂ ⁺ LReCO ⁺ LRe ⁺	484 ^a (82) 456 (33) 428 (21) 400 (100)	6.22 (t, 3H, CH) 7.65 (d, 3H, CH) 7.84 (d, 3H, CH)	106.31 (C(4)) 135.20 (C(5)) 144.98 (C(3))
L [*] Mn(CO) ₃ 4	–	2023s, 2525m 1912vs	28818	2664	M ⁺ LMn ⁺	436 (2.2) 352 (100)	2.32 (s, 9H, CH ₃) 2.51 (s, 9H, CH ₃) 5.79 (s, 3H, CH)	2.47 (Me(5)), 14.80 (Me(3)) 107.04 (C(4)), 144.20 (C(5)) 152.40 (C(3))
L [*] Tc(CO) ₃ 5	20.35 (20.65)	2022s, 2526m 1911vs	36630	7639	M ⁺ L [*] Tc(CO) ₂ ⁺ L [*] TcCO ⁺ L [*] Tc ⁺	480 (27) 452 (24) 424 (64) 396 (100)	2.34 (s, 9H, CH ₃) 2.43 (s, 9H, CH ₃) 5.80 (s, 3H, CH)	2.57 (Me(5)), 15.03 (Me(3)) 106.42 (C(4)), 144.26 (C(5)) 151.35 (C(3))
L [*] Re(CO) ₃ 6	–	2017s, 2529m 1893vs	35336	6815	M ⁺ L [*] Re(CO) ₂ ⁺ L [*] ReCO ⁺ L [*] Re ⁺	568 ^a (60) 540 (15) 512 (38) 484 (100)	2.34 (s, 9H, CH ₃) 2.46 (s, 9H, CH ₃) 5.84 (s, 3H, CH)	2.92 (Me(5)), 15.55 (Me(3)) 106.64 (C(4)), 144.15 (C(5)) 152.44 (C(3))

^a Bezogen auf das Isotop ¹⁸⁷Re.

TABELLE 2. Kristallographische Daten der Spezies 1–6

Verbindung	1	2	3	3a	4	5	6
Kristallsystem	trigonal	trigonal	monoklin	trigonal	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P_3 (Nr. 143)	P_3 (Nr. 143)	C_2 (Nr. 9)	P_3 (Nr. 143)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Farbe	hellgelb	farblos	farblos	farblos	hellgelb	farblos	farblos
Gitterkonstanten							
<i>a</i> (Å)	11.522(4)	11.464(4)	15.882(4)	11.466(2)	8.007(2)	8.026(3)	7.998(3)
<i>b</i> (Å)	–	–	7.731(3)	–	14.069(3)	14.081(4)	14.091(4)
<i>c</i> (Å)	7.933(3)	8.091(3)	13.410(4)	8.037(3)	18.773(6)	18.995(6)	18.919(2)
β (°)	–	–	106.09(2)	–	98.61(2)	97.51(2)	97.27(2)
Summenformel	$C_{12}H_{10}BMnN_6O_3$	$C_{12}H_{10}BN_6O_3Re$	$C_{12}H_{10}BN_6O_3Re$	$C_{12}H_{10}BN_6O_3Re$	$C_{18}H_{22}BMnN_6O_3$	$C_{18}H_{22}BN_6O_3Tc$	$C_{18}H_{22}BN_6O_3Re$
Mole. gew. (g mol ⁻¹)	352.00	395.06	483.26	483.26	412.15	479.23	567.43
Z	2	2	4	2	4	4	4
Volumen (Å ³)	912.1	920.9	1582.1	915.1	2090.95	2128.4	2115.3
<i>F</i> (000)	356	392	912	–	904	976	1104
Ber. Dichte (g cm ⁻³)	1.282	1.425	2.029	1.754	1.38	1.496	1.782
Kristallabm. (mm)	$0.6 \times 0.7 \times 0.2$	$0.52 \times 0.14 \times 0.32$	$0.2 \times 0.24 \times 0.14$	–	$0.08 \times 0.40 \times 0.90$	$0.2 \times 0.15 \times 0.08$	$0.26 \times 0.3 \times 0.20$
θ Bereich (°)	$1.5 < 2\theta < 22.5$	$1.5 < 2\theta < 30$	$2 < 2\theta < 22.5$	–	$3 < 2\theta < 52.2$	$2 < 2\theta < 22.5$	$2 < 2\theta < 27$
Quadrant	$\pm h + k + l$	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$	–	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$
Gemessene Refl.	2523	9850	4288	–	4684	3162	9484
Unabhäng. Refl.	1858	3587	1073	–	2366	2774	4603
Nutzbare Refl.	1828	3164	941	–	1540	2947	4603
Transmiss. Fkt. (min/max)	0.796/0.997	0.879/0.998	0.555/0.995	–	0.87/1.00	0.888/0.999	0.55/0.99
μ (cm ⁻¹)	7.123	7.803	78.051	–	6.4	6.8889	58.514
Verfeinerung d. Nicht-H-Atome	Mn aniso andere iso	Tc aniso andere iso	Re aniso andere iso	–	alle aniso	alle aniso	alle aniso
H-Atome		Berechnet $d(C-H) = 0.954 \text{ \AA}$, $B_H = 1.3 \times B_{eq}(C)$					
<i>R</i>	0.069	0.057	0.0449	–	0.056	0.0545	0.0377
<i>R_w</i>	0.116	0.102	0.0546	–	0.048	0.0897	0.0450
G.o.F.	2.84	2.305	1.125	–	2.17	2.201	1.035
Shift/err	6.68	3.38	0.03	–	0.007	–	0.03

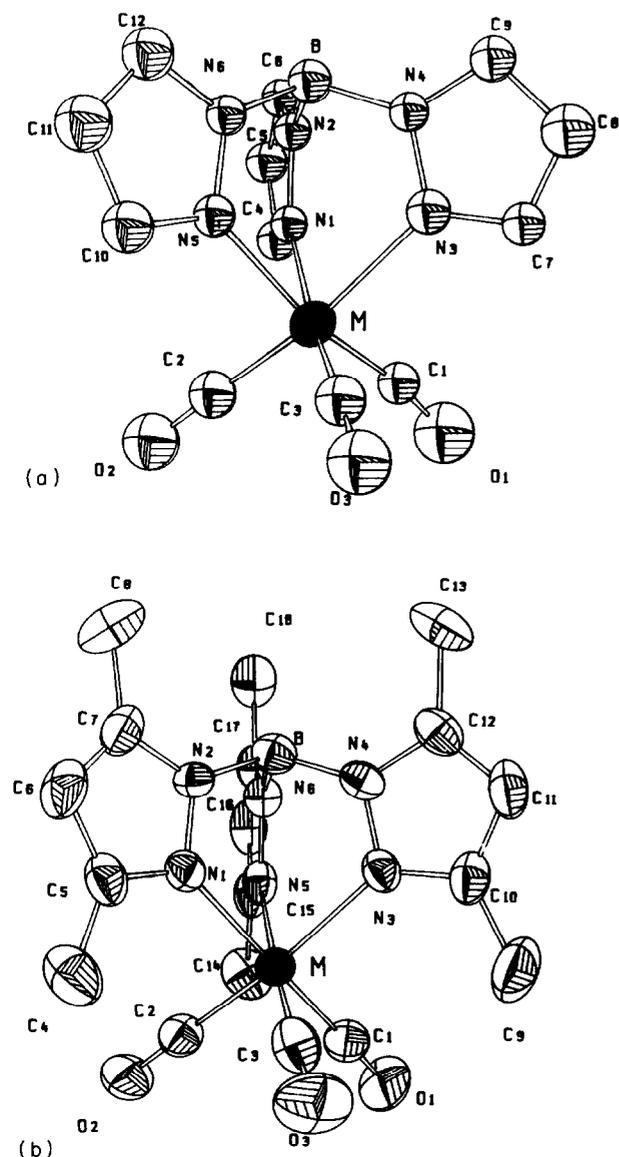


Abb. 1. (a) Die Molekülstruktur der Verbindungen $LM(CO)_3$ [$M = Mn, Tc, Re$]; (b) Die Molekülstruktur der Verbindungen $L'M(CO)_3$ [$M = Mn, Tc, Re$].

nen. Eine vollständige Strukturaufklärung von **3a** ist uns zwar nicht gelungen, ihre Gitterkonstanten liegen jedoch in der selben Größenordnung wie **1** und **2** (Tabelle 2).

Die Verbindungen **1** bis **3** bzw. **4** bis **6** sind wie erwartet isostrukturell. In allen sechs Verbindungen liegen im Kristall diskrete Moleküle vor, in denen das Metallion durch die drei Stickstoffatome und die drei Carbonylgruppen oktaedrisch koordiniert ist. Die Moleküle besitzen eine C_{3v} -Molekülsymmetrie, wobei die C_3 -Achse durch das Bor- und das Metallion festgelegt ist. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Im einzelnen Molekül sind die jeweiligen Metallion–Stickstoff- bzw. Metallion–Carbonylkohlenstoff Abstände innerhalb ihrer Standardabweichungen gleich. Die Metall–Carbonylkohlenstoff Abstände der L^* -Technetium- (**5**) und L^* -Rheniumverbindung (**6**) entsprechen mit *ca.* 190 pm etwa den Abständen der Pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*)-Technetium- (190.7(6) pm) bzw. der Cp^* -Rheniumtricarbonylen (189.4(7) pm) [6]. Ein Vergleich der Tc–N Abstände im $LTc(CO)_3$ (**2**) mit den einzigen bisher bekannten L–Tc-Verbindungen $LTcCl_2O$ (Tc–N *trans* zu Cl: 209 pm; Tc–N *trans* zu O: 226 pm) [7] und $LTc(CO)_2P(Ph)_3$ (Tc–N *trans* zu CO: 221.7 pm; Tc–N *trans* zu $P(Ph)_3$: 216.6 pm) [13] zeigt, daß der Tc–N-Abstand sehr von dem Substituenten in *trans*-Stellung zum Stickstoff und von der Wertigkeit des Zentralions abhängig ist. Da sich bei **2** in *trans*-Stellung zum Stickstoff drei Carbonyle befinden, sind die Tc–N-Abstände nahezu gleich. Die Tc–N-Abstände von $LTc(CO)_2P(Ph)_3$ in *trans*-Stellung zu Carbonyl liegen im Bereich von **2**. Einige kristallographische Daten der Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren und ausgewählte Abstände und Winkel fassen die Tabellen 3 bis 12 zusammen.

2.2. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren, aufgenommen in KBr, zeigen das für $ArM(CO)_3$ -Moleküle mit "Pianostuhl-Struktur" [8] charakteristische CO-Banden-Muster. Es treten zwei starke Banden der Rassen A_1 und E im $\nu(CO)$ -

TABELLE 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von **1**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
<i>(a) Molekül 1</i>				
Mn	0	0	1290	23.5(2)
C(1)	–39(4)	1274(4)	2585(4)	11(6)
O(1)	2104(5)	1(5)	3433(7)	58(1)
N(1)	8538(4)	–19(3)	–465(5)	15.8(6)
N(2)	8750(4)	–69(4)	–1969(5)	26.5(7)
C(4)	7434(6)	0(6)	–195(7)	28.5(9)
C(5)	6842(4)	–78(4)	–1688(7)	15.8(7)
C(6)	7603(5)	–66(5)	–2638(5)	29(1)
B	0	0	–267(1)	16(2)
<i>(b) Molekül 2</i>				
Mn'	6670(7)	3330(2)	5831(1)	26(2)
C(1')	5504(7)	3372(8)	4569(9)	58(1)
O(1')	4533(4)	3282(4)	3769(6)	51(1)
N(1')	5308(4)	1950(4)	7300(4)	19.9(9)
N(2')	5403(4)	2028(4)	9176(4)	24.6(8)
C(4')	4147(5)	739(5)	7071(6)	18.4(8)
C(5')	3601(6)	181(7)	8432(8)	43(2)
C(6')	4504(4)	1059(6)	10002(6)	25(1)
B'	6670	3330	9850(10)	44(2)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .

TABELLE 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 2

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
<i>(a) Molekül 1</i>				
Tc	3330	6670	2100	20.38(7)
C(1)	4610(10)	6590(10)	3360(2)	60(9)
O(1)	5620(9)	6844(9)	4170(2)	70(2)
N(1)	4808(5)	8115(5)	490(7)	30(2)
N(2)	4626(6)	7908(5)	-1258(7)	30(4)
C(4)	5990(7)	9241(7)	630(10)	30(7)
C(5)	6570(8)	9710(8)	-960(10)	40(2)
C(6)	5698(7)	8887(7)	-2070(10)	30(8)
B	3330	6670	-2020(10)	18(3)
<i>(b) Molekül 2</i>				
Tc'	6670	3330	6519(1)	36(2)
C(1')	8039(7)	4734(6)	5112(9)	30(6)
O(1')	8881(7)	5446(7)	4310(10)	50(6)
N(1')	6681(5)	4803(6)	8285(7)	30(4)
N(2')	6740(5)	4621(5)	9878(7)	30(3)
C(4')	6693(8)	5979(8)	8060(10)	40(6)
C(5')	6720(8)	6524(8)	9520(10)	39(8)
C(6')	6762(8)	5644(7)	10740(10)	39(4)
B'	6670	3330	10540(20)	40(2)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .

Bereich auf, von denen die bei längerer Wellenlänge auftretende (E) intensiver, breiter und im Falle der Verbindung LMn(CO)₃ aufgespalten ist. Betrachtet man die Verbindungen LM(CO)₃ und L*M(CO)₃ getrennt, liegen alle CO-Schwingungsbanden aufgrund

TABELLE 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 3

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Re	1500	180.7(7)	1000	28(1)
C(1)	870(20)	2180(30)	780(20)	34(4)
O(1)	440(10)	3460(30)	640(10)	55(4)
C(2)	850(10)	-850(30)	1770(20)	35(4)
O(2)	390(10)	-1470(20)	2230(10)	51(4)
C(3)	910(10)	-880(30)	-190(10)	31(4)
O(3)	390(10)	-1460(30)	-980(20)	68(5)
N(1)	2460(10)	1270(20)	2340(10)	25(3)
N(2)	3330(10)	1090(20)	2500(10)	23(4)
C(4)	2350(20)	2180(30)	3160(20)	35(4)
C(5)	3180(20)	2570(30)	3820(20)	24(3)
C(6)	3800(10)	1890(30)	3420(20)	37(4)
N(3)	2480(10)	1260(20)	230(10)	24(3)
N(4)	3370(10)	1030(20)	680(10)	25(3)
C(7)	2370(10)	2070(30)	-670(20)	33(4)
C(8)	3220(20)	2490(30)	-760(20)	37(4)
C(9)	3810(10)	1740(30)	70(10)	28(4)
N(5)	2450(10)	-2020(20)	1300(10)	29(3)
N(6)	3350(10)	-1720(20)	1600(10)	23(3)
C(10)	2290(10)	-3670(20)	1230(10)	27(3)
C(11)	3070(20)	-4490(30)	1500(20)	40(4)
C(12)	3740(10)	-3250(30)	1740(20)	30(4)
B	3700(20)	100(30)	1700(20)	29(5)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .TABELLE 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 4

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Mn(1)	589(1)	2387(1)	1345(1)	40(1)
C(1)	2366(8)	2268(4)	2048(3)	57(2)
O(1)	3423(6)	2167(4)	2519(2)	99(2)
C(2)	435(9)	1486(4)	1787(3)	60(3)
O(2)	-1037(7)	940(3)	2131(3)	90(2)
C(3)	-325(8)	3246(4)	1878(3)	51(2)
O(3)	-906(6)	3788(3)	2229(2)	78(2)
B(1)	691(8)	2580(5)	-325(3)	43(2)
N(1)	1597(6)	1438(3)	682(2)	41(2)
N(2)	1565(6)	1664(3)	-27(3)	43(2)
C(4)	2655(9)	89(4)	1486(3)	97(4)
C(5)	2335(8)	586(4)	779(3)	55(3)
C(6)	2775(9)	267(4)	131(4)	71(3)
C(7)	2278(8)	954(4)	-370(3)	53(3)
C(8)	2470(9)	998(5)	-1153(3)	89(3)
N(3)	1756(6)	3440(3)	828(2)	39(2)
N(4)	1561(6)	3435(3)	84(3)	41(2)
C(9)	3155(9)	4497(4)	1815(3)	79(3)
C(10)	2614(8)	4236(4)	1045(3)	50(2)
C(11)	2957(8)	4740(4)	448(3)	62(3)
C(12)	2285(8)	4223(4)	-149(3)	55(3)
C(13)	2241(9)	4442(5)	-935(3)	89(3)
N(5)	-1448(5)	2492(3)	520(2)	45(2)
N(6)	-1136(5)	2559(3)	-177(2)	45(2)
C(14)	-4023(7)	2404(5)	1139(3)	81(3)
C(15)	3143(7)	2484(4)	493(3)	55(2)
C(16)	-3896(7)	2570(4)	221(3)	60(2)
C(17)	2632(7)	2609(4)	-631(3)	54(2)
C(18)	-2708(8)	2713(4)	-1431(3)	80(3)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .

der kleineren reduzierten Masse bei Mangan etwa 7–19 cm⁻¹ höher als beim Rhenium, wobei das Technetium erwartungsgemäß dazwischen liegt.

Die Bandenlage in den Verbindungen des selben Metalls hängt stark vom Donorcharakter des Liganden ab. Durch die positiven induktiven Effekte (+I-Effekte) der Methylgruppen in L* erhöht sich die Elektronendichte des Pyrazolringes gegenüber dem unmetathylierten Liganden L. Damit erhöht sich der Elektronendruck, der vom Ligand hin zum Metall ausgeübt wird und ein Teil der erhöhten Elektronendichte am Metall fließt in die π^* -Niveaus der CO-Gruppen (Verstärkung der Rückbindung), wodurch die charakteristischen CO-Schwingungen sich zu kleineren Energien hin verschieben. Dies spiegelt sich auch im höheren Partialdipolmoment $\mu_{M-(CO)_3}$ der Metall-Carbonyl-Bindungen der L*- gegenüber den L-Verbindungen wider (Abb. 2; Tab. 13).

2.3. Ladungsverteilung und Absorptionsspektren

Die Dipolmomente der LM(CO)₃- bzw. L*M(CO)₃-Verbindungen setzt sich vektoriell additiv aus den Partialmomenten zwischen Zentralion und dem Liganden

TABELLE 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Tc	490(2)	2660.4(8)	6322.6(7)	24.7(2)
C(1)	-460(20)	1780(10)	6919(7)	32(4)
O(1)	-980(20)	1239(8)	7272(6)	53(3)
C(2)	2270(20)	2860(10)	7051(8)	44(4)
O(2)	3360(20)	2990(10)	7500(7)	73(4)
C(3)	-660(20)	3640(10)	6785(8)	39(4)
O(3)	-1210(20)	4186(8)	7089(7)	65(3)
N(1)	1730(10)	1547(8)	5772(6)	26(3)
N(2)	1540(20)	1524(8)	5039(6)	26(3)
C(4)	3080(30)	560(10)	6770(10)	56(5)
C(5)	2630(20)	760(10)	5974(9)	37(4)
C(6)	3010(20)	250(10)	5380(10)	52(5)
C(7)	2250(20)	720(10)	4041(9)	55(5)
N(3)	-1620(10)	2496(8)	5474(6)	28(3)
N(4)	-1250(10)	2391(8)	4787(6)	30(3)
C(9)	-4090(20)	2620(10)	6040(10)	57(5)
C(10)	-3280(20)	2500(10)	5443(8)	35(4)
C(11)	-4040(20)	2420(10)	4770(10)	45(4)
C(12)	-2820(20)	2340(10)	4376(9)	48(4)
C(13)	-2690(30)	2200(10)	3550(10)	63(5)
N(5)	1510(20)	3605(8)	5558(6)	29(3)
N(6)	1500(10)	3289(8)	4859(6)	29(3)
C(14)	2440(30)	5020(10)	6250(10)	64(6)
C(15)	2330(20)	4480(10)	5540(10)	53(5)
C(16)	2800(30)	4680(10)	4880(9)	53(5)
C(17)	2270(20)	3940(10)	4455(9)	39(4)
C(18)	2440(20)	3830(10)	3729(8)	48(4)
B	680(20)	2350(10)	4618(9)	31(4)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .TABELLE 8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 6

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Re	484.7(3)	2353.7(2)	1323.6(1)	27.7(5)
C(1)	-460(10)	3256(7)	1909(4)	38(2)
O(1)	-1045(8)	3787(6)	2278(3)	54(2)
C(2)	2350(10)	2179(7)	2038(5)	45(2)
O(2)	3429(9)	2039(7)	2500(4)	71(2)
C(3)	-610(10)	1390(7)	1800(5)	45(2)
O(3)	-1285(9)	829(6)	2096(4)	71(2)
N(1)	1489(7)	1410(5)	558(3)	32(1)
N(2)	1495(7)	1715(5)	-134(3)	32(1)
C(4)	2460(10)	13(8)	1290(7)	65(3)
C(5)	2210(10)	552(6)	609(5)	39(2)
C(6)	2670(10)	311(7)	-51(5)	46(2)
C(7)	2213(9)	1037(7)	-491(4)	37(2)
C(8)	2450(10)	1148(9)	-1270(5)	56(2)
N(3)	-1572(7)	2501(5)	462(4)	33(1)
N(4)	-1212(7)	2594(5)	-241(3)	31(1)
C(9)	-4130(10)	2402(8)	1075(6)	56(2)
C(10)	-3260(9)	2500(6)	414(5)	38(2)
C(11)	-3960(10)	2586(6)	-279(6)	45(2)
C(12)	-2678(9)	2649(6)	684(5)	37(2)
C(13)	-2730(10)	2777(8)	-1473(5)	53(2)
N(5)	1698(7)	3463(3)	763(3)	31(1)
N(6)	1515(7)	3473(5)	31(3)	28(1)
C(14)	3070(10)	4464(9)	1743(5)	56(2)
C(15)	2580(10)	4251(7)	982(5)	39(2)
C(16)	2900(10)	4756(7)	391(5)	47(2)
C(17)	2200(10)	4495(9)	-963(5)	63(3)
B	640(10)	2622(8)	-374(5)	34(2)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .

bzw. den koordinierten Stickstoffatomen und den Partialmomenten der Carbonylgruppen zusammen (Abb. 3). Aufgrund der Molekülsymmetrie heben sich die Beiträge senkrecht zur C_3 -Achse gegenseitig auf. Wirksam bleiben deshalb nur die Beiträge der Partialmomente parallel zur C_3 -Achse.

Die partielle Ladungsverteilung der Komplexe 1 bis 6 wurde nach den Gleichungen 1 bis 4 (Abb. 3) errechnet, wobei neben dem experimentell ermittelten Dipolmoment des jeweiligen Komplexes die kristallographischen Abstände und Winkel innerhalb ihrer Standardabweichung berücksichtigt wurden. Für die Ladung an den Boropyrazolyl-Liganden q_L und q_{L^*} wurden näherungsweise $1e^-$ Elementarladung angenommen, wie für das BH_4^- -Anion im Falle des $Cp_3UBH_4^-$ Komplexes experimentell in früheren Arbeiten ermittelt wurde [15]. Für das Bindungsmoment μ_{M-N} zwischen dem koordinativ gebundenen Stickstoffatom und dem Zentralion wurden die aus den Komplexen L_2UCl_2 [9] und L_2NpCl_2 [10] bzw. L^*UCl_3 [11] berechneten Werte eingesetzt. Die berechneten Partialmomente sind zusammen mit den experimentell gemessenen Dipolmomenten in Tabelle 13 zusammengefasst.

Jede Verbindung zeigt ein Absorptionsmaximum, das dem Charge-Transfer-Übergang des Liganden L bzw. L^* zum Metallzentrum zugeordnet werden kann, wobei die Elektronenübergänge der Tc-Komplexe gegenüber ihren Mangan- und Rheniumhomologen die höchsten Energien aufweisen. Dies steht in Einklang mit den höchsten Partialmomenten μ_{LM} bzw. μ_{L^*M} der Technetiumkomplexe (Tab. 13). Demnach ist der Lig-

TABELLE 9. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel in ($^\circ$) von 1^a

Mn-C(1)	181(1)	N(1)-N(2)	122(1)
N1-C(4)	130(2)	N(2)-C(6)	143(1)
Mn-N(1)	217.7(8)	N(2)-B	151(1)
C(1)-O(1)	115(1)	C(4)-C(5)	135(1)
C(5)-C(6)	115(1)	Mn-B	314(2)
C(1)-Mn-N(1)	92.2(4)	N(2)-N(1)-C(4)	112.4(8)
C(2)-Mn-N(1)	174.8(3)	N(1)-N(2)-C(6)	99.0(8)
C(3)-Mn-N(1)	93.1(4)	N(1)-N(2)-B	124.0(1)
C(6)-N(2)-B	136(1)	N(1)-C(4)-C(5)	108.7(8)
C(4)-C(5)-C(6)	102.5(9)	N(2)-C(6)-C(5)	117.2(9)
Mn-C(1)-O(1)	176.7(9)	Mn-N(1)-N(2)	116.8(6)
Mn-N(1)-C(4)	130.8(6)	N(2)-B-N(2)	107.1(8)

^a Zahlen in Klammern entsprechen der Standardabweichung.

TABELLE 10. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) von **2**^a

Tc–C(1)	182(3)	Tc–N(1)	212(1)
N(1)–N(2)	143(2)	N(1)–N(4)	133(2)
N(2)–C(6)	135(2)	N(2)–B	158(1)
C(5)–C(6)	132(2)	C(4)–C(5)	142(2)
C(1)–O(1)	123(3)	Tc–B	333(1)
C(1)–Tc–C(1)	92.0(1)	Tc–C(1)–O(1)	166.0(3)
N(1)–Tc–N(1)	86.3(5)	N(2)–N(1)–C(4)	104.0(1)
N(1)–N(2)–C(6)	110.0(1)	N(1)–N(2)–B	122.0(1)
C(6)–N(2)–B	128.0(1)	N(2)–C(6)–C(5)	108.0(1)
N(1)–C(4)–C(5)	110.0(1)	C(1)–Tc–N(1)	92.0(1)
C(4)–C(5)–C(6)	107.0(1)	C(1)–Tc–N(1)	176.0(1)
N(2)–B–N(2)	105.8(8)	C(1)–Tc–N(1)	90.0(1)
Tc–N(1)–N(2)	118.9(3)	Tc–N(1)–C(4)	137.4(5)

^a Zahlen in Klammern entsprechen der Standardabweichung.

and L bzw. L* von allen drei Homologen im Falle des Technetiums am stärksten an das M(CO)₃-Fragment koordiniert. Dies wird durch die gute Korrelation zwischen den berechneten Partialmomenten für die Ligand L–Metall- bzw. L*–Metall-Bindung und der Charge-Transfer-Bande L* → M und L → M für die Verbindungen **1** bis **6** bekräftigt.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums der L*- gegenüber den L-Verbindungen zu energieärmeren

TABELLE 11. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von **3**^a

Re–C(1)	182(3)	C(1)–O(1)	119(4)
Re–C(2)	182(2)	C(2)–O(2)	119(3)
Re–C(3)	181(2)	C(3)–O(3)	124(3)
Re–N(1)	218(2)	N(1)–N(2)	136(2)
Re–N(3)	225(2)	N(3)–N(4)	138(3)
Re–N(5)	223(2)	N(5)–N(6)	139(3)
N(1)–C(4)	136(3)	N(4)–C(9)	133(3)
N(2)–C(6)	140(3)	N(5)–C(10)	130(3)
N(3)–C(7)	132(3)	N(6)–C(12)	133(3)
C(4)–C(5)	141(4)	C(8)–C(9)	137(4)
C(5)–C(6)	134(4)	C(10)–C(11)	134(4)
C(7)–C(8)	138(4)	C(11)–C(12)	141(4)
Re–B	336(3)		
C(1)–Re–C(2)	95(1)	Re–C(1)–O(1)	178(3)
C(1)–Re–C(3)	97(1)	Re–C(2)–O(2)	176(2)
C(2)–Re–C(3)	94(1)	Re–C(3)–O(3)	170(2)
N(1)–Re–N(3)	79.7(6)	C(1)–Re–N(1)	92(1)
N(3)–Re–N(5)	81.2(7)	C(1)–Re–N(3)	91.7(9)
N(1)–Re–N(5)	82.1(7)	C(1)–Re–N(5)	171.2(9)
C(2)–Re–N(1)	94(1)	C(3)–Re–N(1)	167.9(8)
C(2)–Re–N(3)	171.1(9)	C(3)–Re–N(3)	91.2(8)
C(2)–Re–N(5)	91(1)	C(3)–Re–N(5)	88.6(9)

^a Zahlen in Klammern entsprechen der Standardabweichung.TABELLE 12. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe **4** bis **6**^a

	4	5	6
M–C(1)	179.8(6)	190(2)	190.4(9)
M–C(2)	178.2(7)	187(2)	189.9(10)
M–C(3)	179.4(6)	193(2)	190.4(10)
M–B	316.0(2)	329.0(20)	325.0(10)
M–N(1)	207.0(5)	220(1)	219.2(7)
M–N(3)	206.9(4)	219(1)	217.5(7)
M–N(5)	208.0(4)	220(1)	218.5(7)
C(1)–O(1)	113.8(7)	113(2)	116.1(11)
C(2)–O(2)	115.4(8)	116(2)	116.3(11)
C(3)–O(3)	115.1(8)	109(2)	114.3(11)
B–N(2)	153.2(8)	153(2)	149.4(13)
B–N(4)	153.7(8)	162(2)	153.1(10)
B–N(6)	152.9(7)	152(2)	154.4(12)
N(1)–N(2)	136.5(6)	138(2)	137.9(10)
N(3)–N(4)	138.3(6)	138(2)	140.1(10)
N(5)–N(6)	137.2(6)	140(2)	137.3(9)
N(1)–C(5)	133.7(7)	135(2)	133.8(12)
N(2)–C(7)	135.9(8)	136(2)	133.9(11)
N(3)–C(10)	134.4(7)	133(2)	134.2(10)
N(4)–C(12)	135.4(8)	139(2)	135.6(10)
N(5)–C(15)	135.0(7)	140(2)	135.3(11)
N(6)–C(17)	136.3(7)	139(2)	133.8(11)
C(4)–C(5)	148.8(9)	154(3)	148.8(14)
C(5)–C(6)	139.1(10)	141(3)	138.8(13)
C(6)–C(7)	136.5(9)	136(3)	134.0(14)
C(7)–C(8)	150.3(9)	148(3)	151.7(13)
C(9)–C(10)	149.1(8)	139(2)	151.2(13)
C(10)–C(11)	138.8(9)	135(2)	136.5(14)
C(11)–C(12)	137.6(8)	132(2)	135.8(13)
C(12)–C(13)	150.3(9)	160(3)	149.9(14)
C(15)–C(16)	88.0(3)	85.3(8)	86.4(5)
C(1)–M–N(1)	92.5(2)	93.6(6)	92.2(3)
C(1)–M–N(3)	92.7(2)	92.2(6)	93.1(3)
C(1)–M–N(5)	178.5(2)	175.3(6)	174.2(3)
C(2)–M–N(1)	93.9(2)	96.3(7)	94.1(4)
C(2)–M–N(3)	91.9(2)	94.9(6)	94.6(4)
C(3)–M–N(1)	177.0(2)	178.4(7)	178.9(3)
C(3)–M–N(3)	91.7(2)	92.4(7)	94.2(4)
C(3)–M–N(5)	91.6(2)	96.3(6)	96.3(4)
N–N–B *	119.3(4)	120(1)	119.0(7)
C _{rg} –C _{rg} –N	108.4(5)	110(2)	108.9(8)
C _{rg} –N–B	131.1(5)	130(1)	132.3(8)
C _{rg} –C _{rg} –C _{rg}	106.8(5)	106(2)	107.1(8)
C _{Me} –C _{rg} –C _{rg}	128.3(5)	130(2)	129.1(9)
C _{Me} –C _{rg} –N	123.3(5)	119(2)	121.8(9)

^a * gemittelte Werte; C_{rg}: Kohlenstoffatom des Ringes; C_{Me}: Kohlenstoffatom der Methylgruppe.

Wellenzahlen ($\Delta E = 83 \text{ cm}^{-1}$ für Mn, 125 cm^{-1} für Re, 407 cm^{-1} für Tc) findet Bestätigung in der Summe der errechneten Partialmomente $\mu_{\text{MN}3}$, und $\mu_{\text{L}^*\text{M}}$ die bei den methylierten Verbindungen höher liegen als bei den unmethylierten. Grund dafür sind die bereits

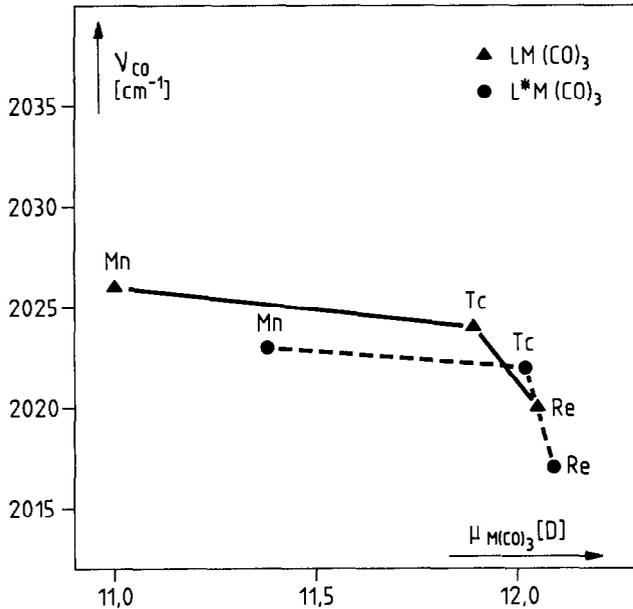


Abb. 2. Korrelation zwischen CO-Valenzschwingungen und Partialmomenten μ_{M-CO} der Verbindungen 1 bis 6.

angesprochenen +I-Effekte der Methylgruppen, welche die Elektronendichte an den Stickstoffatomen erhöhen. Die Zusammenhänge zwischen den Absorptionsmaxima und den Partialmomenten verdeutlicht Abb. 4.

2.4. Kernresonanz- und Massenspektroskopie

Das ¹H-NMR Spektrum der L*-Komplexen zeigt 3 Singulets im Intensitätsverhältnis 3:18 für die H-Atome am Pyrazolring und die H-Atome der Methylgruppen. Bei den L-Verbindungen zeigen die H-Atome, die verschieden positioniert sind, 2 Dubletts und ein Triplet an. Die genauen Verschiebungen können Tabelle 1 entnommen werden.

EI-Massenspektroskopische Untersuchungen der Mangan-, Technetium- und Rheniumkomplexe zeigen jeweils einen Molpeak bei den errechneten Molmassen. Bei den Rheniumverbindungen tritt die

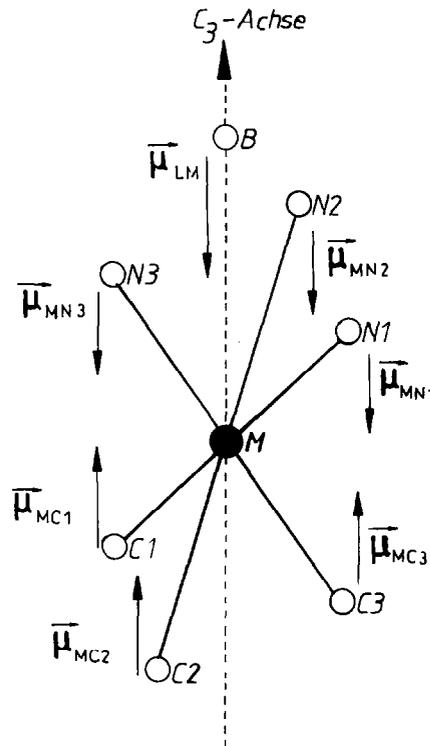


Abb. 3. Schematische Darstellung der Partialmomente innerhalb der Moleküle 1 bis 6 [$M = Mn, Tc, Re$].

$$\mu_{\text{exp}} = \mu_{L-M} + \mu_{M-Ni} + \sum \mu_{M-CO} (\pm \mu_{CO}) \quad (1)$$

(mit $\mu_{CO} = 0$)

wobei:

$$\mu_{L-M} = r_{M-B} q_L \quad (2)$$

$$\mu_{M-Ni} = r_{M-Ni} q_{\text{eff}, Ni} \sin(\alpha - 90) \quad (3)$$

$$\mu_{M-CO} = r_{M-C} q_{\text{eff}, C} \sin(\Phi - 90) \quad (4)$$

mit:

α = Winkel: C₃-Achse-M-N

Φ = Winkel: C₃-Achse-M-C

charakteristische Isotopenverteilung auf. In allen Spektren haben die Fragmente LM bzw. L*M die höchste Intensität (Basepeak, 100% relative Intensität) und

TABELLE 13. Experimentell bestimmtes Dipolmoment und berechnete Partialmomente der Verbindungen 1–6

	1	2	3	4	5	6
μ_{exp} [D]	6.09	6.11	5.85	6.61	6.64	6.42
μ_{L-M} [D]	15.18	16.09	15.99	15.13	15.80	15.66
μ_{MN3} [D]	1.91	1.91	1.91	2.86	2.86	2.86
μ_{M-N} [D]	1.00	1.00	1.00	1.50	1.50	1.50
$\mu_{M(CO)3}$ [D]	11.00	11.89	12.05	11.38	12.02	12.09
μ_{M-CO} [D]	6.14	6.64	6.73	6.35	6.72	6.75

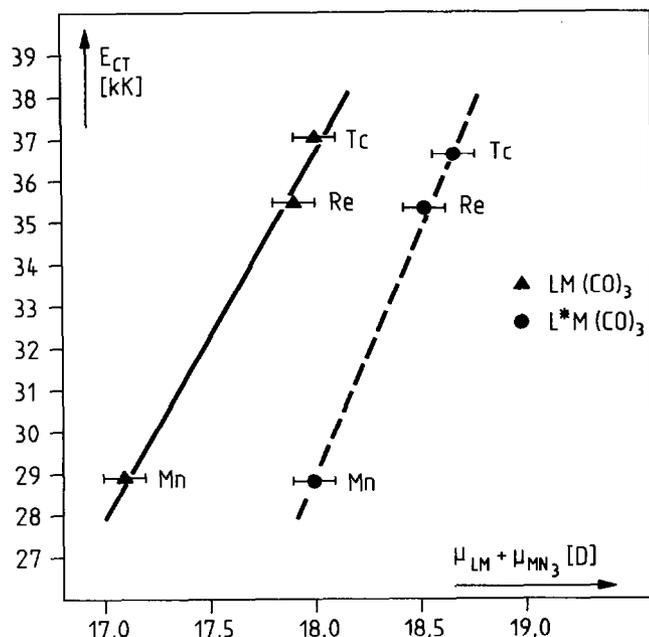


Abb. 4. Korrelation zwischen Charge-Transfer-Energien und der Summe der Partialmomente μ_{L-M} und μ_{MN_3} der Verbindungen 1 bis 6.

repräsentieren somit die thermisch stabilsten Fragmente der Verbindungen.

3. Reaktivität von $LTc(CO)_3$ bzw. $L^*Tc(CO)_3$

Die Verbindungen $LTc(CO)_3$ (2) und $L^*Tc(CO)_3$ (5) eignen sich als Ausgangsverbindungen für photochemische Reaktionen mit neutralen Donor-Liganden. Über entsprechende Reaktionen mit $LMn(CO)_3$ bzw. $L^*Mn(CO)_3$ [12] und $LRe(CO)_3$ [13] wurde bereits berichtet.

Durch Bestrahlung von 3 und 5 in THF im UV-Bereich gelang es uns, über den intermediär entstehenden Komplex $LTc(CO)_2THF$ bzw. $L^*Tc(CO)_2THF$ und anschließende thermische Weiterreaktion mit Triphenylphosphan bzw. Trimethylphosphit die Komplexe $LTc(CO)_2PPh_3$ [14*] und $L^*Tc(CO)_2P(OMe)_3$ zu isolieren und zu charakterisieren [15*].

Während es uns gelang die Verbindung $L^*Re(CO)_2THF$ zu synthetisieren und ihre Molekül- und Kristallstruktur zu ermitteln [16], konnten wir die homologe Technetiumverbindung $L^*Tc(CO)_2THF$ nicht isolieren. Der Grund dafür ist zweifelsohne ihre hohe Reaktivität, was die Reaktion der Verbindung mit elementarem Stickstoff zu dem linear überbrückten Distickstoffkomplex $[L^*Tc(CO)_2]_2N_2$ beweist. Dieser Komplex wurde von uns isoliert, eindeutig charakter-

isiert und seine Kristall- und Molekülstruktur aufgeklärt [16].

4. Experimenteller Teil

4.1. Materialien

$BrTc(CO)_5$ wurde nach bekannter Literaturvorschrift durch Bromierung von $Tc_2(CO)_{10}$ in quantitativer Ausbeute erhalten [17]. Die Verbindungen KL und NaL^* wurden durch Umsetzung von KBH_4 bzw. $NaBH_4$ mit Pyrazol bzw. 3,5-Dimethylpyrazol erhalten [18].

4.2. Instrumentelle Untersuchungen

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 283 IR-Spektrometer, die Elektronenabsorptionsspektren mit einem Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR-Spektrometer aufgenommen. Die quantitative Technetium-99-Analyse erfolgte durch Messung der β^- Radioaktivität mittels eines Flüssigszintillationszählers Beckman LS 6800. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AC-250 NMR-Spektrometer aufgenommen. Das Dipolmoment der Komplexe wurde bei 20°C in benzolischer Lösung mit einem Dipolmeter DM 01 der Fa. WTW-Weinheim ermittelt. Die Molrefraktion wurde mit einem Präzisionsrefraktometer der Fa. Zeiss bestimmt. Die EI-Massenspektren der Mangan- und Rheniumverbindungen wurden mit einem Finnigan MAT 8200 aufgenommen, die der Technetiumverbindungen mit einem Finnigan MAT 4500.

Bei der Durchführung sämtlicher Arbeiten wurde auf absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Argon geachtet. Die Arbeiten mit Technetium wurden in einem Handschuhkasten unter Berücksichtigung der einschlägigen Sicherheitsbestimmungen durchgeführt.

4.3. Synthese von $LM(CO)_3$ bzw. $L^*M(CO)_3$ ($M = Mn, Tc, Re$)

Da die Herstellung der Verbindungen auf dem gleichen Arbeitsweg erfolgte, ist es sinnvoller nur eine allgemeine Darstellungsmethode zu beschreiben.

Das zu reagierende Pentacarbonylbromid wird unter Inertgas zusammen mit der entsprechenden Menge KL bzw. NaL^* in einen mit Wasserkühler und Überdruckventil versehenen 100 ml Kolben vorgelegt, 50 ml THF zugegeben und die Reaktionsmischungen 14–16 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation bzw. bei den Technetiumverbindungen im Argonstrom abgedampft. Der jeweils getrocknete bräunliche Rückstand wird auf eine Extraktionsfritte (G3) gegeben und unter Inertgas mit Pentan mehrere Tage lang extrahiert. Dabei scheiden sich an der Kolbenwand gelbe (Mn) bzw. farblose (Tc, Re) analysenreine Kristalle ab, die nach Extrak-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 14. Präparative Daten

Verbindung	Mengen der Edukte	Reaktions bzw. Extraktionszeit	Ausbeute ^a	Sublimat. Temp ^b Artd. Kristalle
LMn(CO) ₃ 1	1.59 g Bromid (5.79 mmol)	14 h 4 d	71.4% (1.786 g)	100°C hellgelbe Plättchen
L*Mn(CO) ₃ 4	1.03 g Bromid (3.75 mmol)	16 h 4.5 d	75.3% (1.38 g)	110°C gelbe Tafeln
LTc(CO) ₃ 2	360 mg Bromid (1.12 mmol)	15 h 7 h	76% (391.1 mg)	100°C farbl. Plättchen
L*Tc(CO) ₃ 5	246 mg Bromid (0.77 mmol)	14 h 8 d	85% (320 mg)	120°C farbl. Tafeln
LRe(CO) ₃ 3	466 mg Bromid (1.14 mmol)	12 h 14 d	82% (439 mg)	130°C farbl. Tafeln
L*Re(CO) ₃ 6	384 mg Bromid (0.94 mmol)	13 h 8 d	91% (490 mg)	150°C farbl. Prismen

^a bezogen auf das verwendete Carbonylmetallbromid. ^b In zugschmolzener Ampulle bei ca. 10 Torr unter Argon.

tionsende durch Dekantieren von der Lösung isoliert und im Vakuum getrocknet werden.

Durch Sublimation unter Argon (ca. 10 Torr) bzw. durch Umkristallisieren aus Hexan/CH₂Cl₂ können von allen sechs Verbindungen Einkristalle erhalten werden. Präparative Einzelheiten können aus Tabelle 14 entnommen werden.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

4.4. Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen 1–6

Alle Kristalle wurden auf einem Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, CAD4, Mo K α -Strahlung λ 0.7173 Å, Graphit-Monochromator gemessen. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDP-PLUS mit einer MicroVAX II Rechenanlage.

Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen berechnet. Drei Reflexe zur Intensitätskontrolle wurden jede Stunde gemessen (Korrekturen wurden, wenn nötig, angewendet) und bei allen 400 Messungen wurde

die Orientierung überprüft. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Patterson-Methoden, anschließend mit Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen SHELXTL-PLUS [19] gelöst. Die Atomfaktoren wurden den International Tables entnommen [20]. Der Weighting Factor P war 0.06 für die nicht trigonalen Strukturen und 0.08 für die übrigen. Empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet.

Die experimentellen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Dabei gelten folgende Abkürzungen und Definitionen: $F(000)$ = Zahl der Elektronen pro Elementarzelle, G.o.F. (Goodness of fit) = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$, μ = linearer Absorptionskoeffizient, $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ mit $w = 1 / [\sigma(F_o)]^2$, Z = Besetzungszahl.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln, Herrn Werner Roth^a für die Aufnahmen der Technetium-Massenspektren, Frau Beate Termin^b für die Aufnahmen der Mangan- und Rhenium-Massenspektren.

Literatur

- (a) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 17; (b) A. Shaver, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty (eds.), vol. 2, Pergamon, Oxford, 1987, p. 247; (c) B.G. Ball, F.T. Edelman, J.G. Hatison, J. Takats, N. Marques, J. Margalo, A. Pires de Matos, K.W. Bag-nall, *Inorg. Chim. Acta*, 132 (1987) 137.
- S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3170.
- M. Z. Iqbal, *Proc. Pakistan. Acad. Sci.*, 10 (1973) 57.
- J. A. McCleverty und I. Wolochowicz, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 289.
- S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, 34 (1986) 115.
- K. Raptis, E. Dornberger, B. Kanellakopulos, B. Nuber und M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 61.
- R. W. Thomas, G. W. Estes, R. C. Elder und E. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4581.
- J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1982.
- (a) C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, N. Marques, A. Pires de Matos und I. Santos, *20^{mes} Journées des Actinides, Prague, 17–20 April, 1990*; (b) A. Domingos, J. Marcalo, I. Santos und A. Pires de Matos, *Polyhedron*, 9 (1990) 1645.
- C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, J. Rebizant, A. Pires de Matos und N. Marques, *22^{mes} Journées des Actinides, Méribel, 22–25 April, 1992*.
- A. Domingos, N. Marques und A. Pires de Matos, *Polyhedron*, 9 (1990) 69.
- A. R. Schoenberg und W. P. Anderson, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 85.
- M. Angaroni, G. A. Ardizzoia, G. d'Alfonso, G. La Monica, N. Masciocchi und M. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 1895.

- 14 Kürzlich wurde über die gleiche Verbindung berichtet, die jedoch über einen anderen Reaktionsweg aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und KL dargestellt wurde: R. Alberto, W. A. Herrmann, P. Kiprof und F. Baumgärtner, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 895.
- 15 Eigene nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- 16 *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- 17 I. C. Hileman, D. K. Huggins und H. D. Haesz, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 993.
- 18 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1842.
- 19 W. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Programm*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Corp., Madison, WI, USA, 1989.
- 20 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 21 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant und M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 171.