

Infrarot-Spektren und Struktur einiger Trifluormethyl-Element-Derivate des Mangancarbonyls

J. GROBE

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe

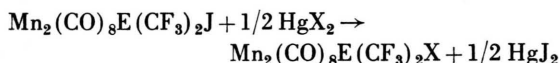
N. SHEPPARD

School of Chemical Sciences, University of East Anglia University Plain, Norwich, England

(Z. Naturforsch. **23 b**, 901—905 [1968]; eingegangen am 18. Dezember 1967)

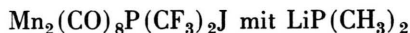
Infra-red data in the CO stretching region are recorded for a series of complexes having the formulae $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ [$\text{E} = \text{P}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , SCF_3 , SeCF_3 , $\text{P}(\text{CF}_3)_2$, SCH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_2$; $\text{E} = \text{As}$, $\text{X} = \text{I}$, SCF_3 , SeCF_3] and $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{ECF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}$, Se). The spectra support the structural formula deduced from chemical and n.m.r. investigations. Considerations of frequency changes and intensities of the bands enable the four series observed to be assigned in pairs to the vibrations of CO groups that are coplanar with the bridge bonds, and those which are oriented perpendicular to this plane. Informations about the ligand properties of the bridging groups are obtained from the spectra.

Die Umsetzung von Mangancarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, mit $(\text{CF}_3)_2\text{PX}$ bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ führte zu Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ [$\text{E} = \text{P}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , J , SCF_3 , SeCF_3 , $\text{P}(\text{CF}_3)_2$; $\text{E} = \text{As}$, $\text{X} = \text{J}$]¹. Komplexe des gleichen Typs mit $\text{E} = \text{P}$; $\text{X} = \text{SCF}_3$, SeCF_3 , SCH_3 und $\text{E} = \text{As}$; $\text{X} = \text{SCF}_3$, SeCF_3 wurden nach



gewonnen^{1, 2}. Die Verbindungen

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{ECF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}$, Se) wurden durch Umsetzung von

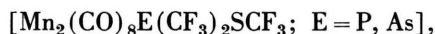


bzw. von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ mit $\text{Hg}(\text{ECF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}$, Se) zugänglich².

Ziel der an dieser Stelle beschriebenen IR-spektroskopischen Untersuchungen im CO-Valenzbereich war es, die für diese Komplexe angenommene Konstitutionsformel zu stützen und qualitative Informationen über den Einfluß der verschiedenen Brückenliganden auf die Bindungsverhältnisse innerhalb der Komplexserie zu erhalten.

I. Die Infrarot-Spektren der Komplexe im CO-Valenzbereich

Die IR-Spektren der neuen Komplexverbindungen zeigen bis auf zwei Ausnahmen



bei denen die beiden mittleren Banden zusammenfallen, vier starke oder sehr starke Absorptionen im CO-Valenzbereich, die zunächst einfach auf Grund ihrer Lage und relativen Intensität den Serien α , β , γ und δ zugeordnet werden (Tab. 1). Im Bereich zwischen 2025 und 2050 cm^{-1} tritt für einige Komplexe Überlappung der beiden Folgen β und γ auf, aber eine der beiden Banden ist praktisch in allen Fällen merklich intensiver als die andere. Mit der einzigen Ausnahme des Komplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$, dessen Daten der Literatur³ entnommen wurden, wird die intensivere der beiden Absorptionen in diesem Bereich der Serie β zugeordnet. Tab. 1 gibt einen Überblick über die beobachteten Bandenfrequenzen und enthält zum Vergleich auch die Daten der Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ [$\text{X} = \text{Cl}$, Br , J ⁴, SCH_3 ⁵, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ⁶].

¹ J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 63 [1964].

² J. GROBE u. H. STIERAND, unveröffentlichte Ergebnisse.

³ W. R. CULLEN u. R. G. HAYTER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1030 [1964].

⁴ M. A. EL-SAYED u. H. D. KAESZ, Inorg. Chem. **2**, 158 [1963].

⁵ P. M. TREICHEL, J. H. MORRIS u. F. G. A. STONE, J. chem. Soc. [London] **1963**, 720.

⁶ R. G. HAYTER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 823 [1964].

Verb.-Nr.	X	Y	α	β	γ	δ
I	Cl	P(CF ₃) ₂	2098 (s)	2091 (w, sh)	2039 (ss)	2032 (s, sh) 1998 (s)
II	Br	P(CF ₃) ₂	2096 (s)	2089 (w)	2037 (ss)	2030 (s, sh) 1998 (s)
III	J	P(CF ₃) ₂	2090 (s)	2083 (w)	2033 (ss)	2028 (s, sh) 1996 (s)
IV	SCF ₃	P(CF ₃) ₂	2094 (s)	2088 (w)	2034 (ss)	2006 (s)
V	SeCF ₃	P(CF ₃) ₂	2089 (s)	2082 (w)	2029 (ss)	2036 (s, sh) ^b 2003 (s)
VI	P(CF ₃) ₂	P(CF ₃) ₂	2092 (s)	2086 (w)	2034 (ss)	2040 (s) ^b 2017 (s)
VII	SCH ₃	P(CF ₃) ₂	2084 (s)	2076 (w, sh)	2019 (ss)	2029 (s) ^b 1994 (s)
VIII	P(CH ₃) ₂	P(CF ₃) ₂	2070 (s)		2008 (ss)	2016 (s) ^b 1989 (s)
IX	J	As(CF ₃) ₂	2087 (s)	2080 (w)	2030 (ss)	2025 (s, sh) 1994 (s)
X	SCF ₃	As(CF ₃) ₂	2095 (s)	2089 (w, sh)	2035 (ss)	2004 (s)
XI	SeCF ₃	As(CF ₃) ₂	2100 (s)	2094 (w, sh)	2041 (ss)	2047 (s, sh) ^b 2014 (s)
XII	As(CF ₃) ₂	As(CF ₃) ₂ ^c	2084 (m)		2026 (s)	2044 (ss) 2011 (ss) (1979 (s))
XIII	SCF ₃	SCF ₃	2098 (s)	2091 (w)	2038 (ss)	2026 (s) 1996 (s)
XIV	SeCF ₃	SeCF ₃	2095 (s)		2037 (ss)	2028 (s) 1998 (s)
XV	Cl	Cl ⁴	2104 (w)		2045 (s)	2012 (m) 1977 (m)
XVI	Br	Br ⁴	2099 (w)		2042 (s)	2011 (m) 1975 (m)
XVII	J	J ⁴	2087 (w)		2033 (s)	2009 (m) 1976 (m)
XVIII	SCH ₃	SCH ₃ ^d	2074 (s)		2016 (ss)	2002 (ss) 1969 (s)
XIX	P(CH ₃) ₂	P(CH ₃) ₂ ⁶	2044 (s)		1978 (ss)	1955 (ss)
XX	As(CH ₃) ₂	As(CH ₃) ₂ ⁶	2039 (ss)		1975 (ss)	1952 (s)

Tab. 1. Lage und Intensität ^a der CO-Valenzbanden von Zweikernkomplexen des Typs Mn₂(CO)₈XY (Angaben in cm⁻¹). ^a s = stark, ss = sehr stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter. ^b Absorption β ist immer die intensivere der beiden mittleren Banden mit Ausnahme von Verbindung XII. ^c Daten nach l. c. ³; CS₂ als Lösungsmittel. ^d Daten nach l. c. ⁵; nur die intensivsten Banden wurden hier berücksichtigt.

II. Interpretation und Diskussion der Spektren

a) Zuordnung der Banden und Konstitution der Komplexe

Der Interpretation der Spektren legen wir die in Abb. 1 gezeigte Zweikernstruktur zugrunde. Die Beschränkung der Diskussion auf diese Konstitutionsformel erscheint aus folgenden Gründen gerechtfertigt:

1. Das Fehlen von CO-Absorptionen unterhalb 1900 cm⁻¹ schließt CO-Brücken aus.
2. Alle Komplexe der Serie sind diamagnetisch; die ¹⁹F-KMR-Spektren zeigen keine abnorm breiten oder verschobenen Signale auf Grund paramagnetischer Effekte ¹.
3. Die IR-Spektren weisen Ähnlichkeit mit denen von Mn₂(CO)₈X₂-Komplexen auf [X = Cl, Br, J⁴; X = PR₂, AsR₂⁶]. Für die Verbindung mit X = Br ist die Konstitution durch eine Röntgenstruktur-Untersuchung bewiesen ⁷, für den P(CH₃)₂-Komplex wird sie auf Grund starker P-P-Wechselwirkung in den ¹H-KMR-Spektren postuliert ⁶.

⁷ L. F. DAHL u. C. H. WEI, Acta crystallogr. [Copenhagen] 16; 611 [1963].

Die in Abb. 1 wiedergegebene Zweikernstruktur läßt sich zu den Einkernkomplexen *cis*-M(CO)₄X₂ (C_{2v}) und *cis*-M(CO)₄XY (C_s) in Beziehung setzen. Gruppentheoretische Betrachtungen lassen für diese beiden Verbindungstypen vier IR-aktive CO-Valenz-

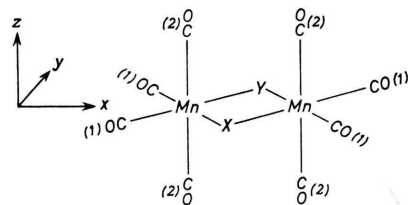


Abb. 1. Angenommene Konstitution der Zweikernkomplexe der allgemeinen Formel Mn₂(CO)₈XY.

schwingungen erwarten. Bezeichnen wir die CO-Gruppen in *trans*-Stellung zu den Liganden X bzw. X und Y als Typ-1-, die CO-Gruppen in *cis*-Stellung als Typ-2-CO-Liganden, so gehören die erwarteten vier Normalschwingungen den Symmetrierassen A₁, B₂ (Typ-1-CO) und A₁, B₁ (Typ-2-CO) für *cis*-M(CO)₄X₂, den Symmetrierassen A' (Typ-1-CO) und A', A'' (Typ-2-CO) für *cis*-M(CO)₄XY an.

Die hier interessierenden Zweikernkomplexe lassen sich aus M(CO)₄X₂ bzw. M(CO)₄XY dadurch ableiten, daß man zwei solcher Einheiten in einer gemeinsamen X-X- bzw. X-Y-Brückenkante ver-

knüpft. Dadurch wird die Zahl der CO-Gruppen je Molekel verdoppelt, gleichzeitig aber auch die Molekelsymmetrie von C_{2v} auf D_{2h} (V_h) für das X_2 - bzw. von C_s auf C_{2v} für das XY-Brückensystem erhöht. Grundsätzlich sind nun acht CO-Valenzschwingungen möglich. Da aber Kopplungen der Einzelschwingungen zwischen den beiden Molekelhälften über die Brücken hinweg vernachlässigbar klein sein werden, erwarten wir vier Paare von Schwingungen sehr ähnlicher Frequenz, die denen der $M(CO)_4X_2$ - bzw. $M(CO)_4XY$ -Einheiten entsprechen. Für die Struktur höherer Symmetrie D_{2h} ist je eine Bande der vier Paare IR-inaktiv. Dabei bestehen für die in Abb. 1 angegebene Achsenlage [analog zur Wahl der Achsen in l. c. 4, 8, 9] folgende Beziehungen zwischen den Symmetrierassen der Normalschwingungen der Ein- und Zweikernkomplexe:

	Typ-1-CO		Typ-2-CO	
$cis-M(CO)_4X_2$	$A_1^{(1)}$	B_2	$A_1^{(2)}$	B_1
$Mn_2(CO)_8X_2$ (IR-aktiv)	B_{3u}	B_{2u}	B_{3u}	B_{1u}

Für die C_{2v} -Symmetrie der Zweikernkomplexe mit verschiedenen Brücken sind sieben der acht CO-Normalschwingungen im IR-Spektrum erlaubt. Gefunden wurden wie bei den symmetrischen Analoga jedoch nur vier Banden. Diese Tatsache kann mit der gruppentheoretischen Forderung in Einklang gebracht werden, wenn man annimmt, daß die Kopplung der Schwingungen über die XY-Brücke hinweg zu gering ist, um die drei Paare IR-aktiver Banden aufzuspalten.

Die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden zu bestimmten Schwingungen der CO-Gruppen erfolgt nach der von ORGEL¹⁰ angegebenen Methode. Für die Komplexe $Mn_2(CO)_8[P(CF_3)_2]_2$, $Mn_2(CO)_8(SCF_3)_2$ und $Mn_2(CO)_8(SeCF_3)_2$, die unter der vereinfachenden Betrachtung der Brückengruppen als Punktmassen dem Typ $Mn_2(CO)_8X_2$ mit D_{2h} -Symmetrie angehören, ist die Zuordnung auf Grund der relativen Intensität der Banden in Anlehnung an den $cis-M(CO)_4X_2$ -Typ direkt möglich. Für die Typ-1-CO-Gruppen erwarten wir zwei Banden etwa gleicher Intensität, während die Typ-2-CO-Liganden zu einer schwächeren Absorption hoher Frequenz und einer sehr starken Bande niedrigerer Frequenz führen sollten. In Übereinstimmung damit werden die α -Banden der $B_{3u}/A_1^{(2)}$ -, die sehr starken β -Banden der B_{1u}/B_1 -Normalschwingung der

Typ-2-CO-Gruppen, die intensitätsgleichen γ - bzw. δ -Banden der $B_{3u}/A_1^{(1)}$ - bzw. B_{2u}/B_2 -Normalschwingung der Typ-1-CO-Gruppen zugeordnet.

Analoge Zuordnungen folgen auf der Basis von Intensitätsbetrachtungen für die Spektren der Komplexe der $Mn_2(CO)_8P(CF_3)_2X$ -Serie mit zwei verschiedenen Brücken $P(CF_3)_2$ und X. Die $Mn_2(CO)_8As(CF_3)_2X$ -Serie läßt sich nur dann zwanglos in die Diskussion einbeziehen, wenn man für den Komplex $Mn_2(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$ statt der β - die γ -Absorption als stärkste Bande annimmt. HAYTER³ gibt für die Verbindung fünf CO-Frequenzen an, ohne die zusätzliche Bande erklären zu können (persönliche Mitteilung). Für die vorliegende Betrachtung wurden nur die Banden höchster Frequenz berücksichtigt.

Die angegebene Zuordnung der beobachteten CO-Valenzbanden wird durch folgende experimentellen Befunde gestützt:

1. Die Bandenfolgen α und β sowie γ und δ zeigen qualitativ sehr ähnliche Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit von den Brückenliganden, wie sich durch Bildung der Frequenzdifferenzen $\alpha - \beta$ bzw. $\gamma - \delta$ unmittelbar verifizieren läßt (s. auch Abb. 2 und 3).
2. Für die Typ-1-CO-Gruppen in *trans*-Stellung zu den wechselnden Brückenliganden ergeben sich erwartungsgemäß größere Bandenverschiebungen als für die Typ-2-CO-Liganden in *cis*-Stellung.
3. Die CO-Frequenzen der Verbindungen mit verschiedenen Brücken X und Y stimmen gut mit den Mittelwerten der Absorptionen der symmetrischen Komplexe $Mn_2(CO)_8X_2$ und $Mn_2(CO)_8Y_2$ überein (Tab. 2). Damit ist die strukturelle Übereinstimmung der hier beschriebenen Verbindungen mit den von EL-SAYED und KAESZ⁴ untersuchten Komplexen $Mn_2(CO)_8X_2$ (X = Cl, Br, J) gesichert.

Tab. 1 enthält neben den vier intensiven Banden für eine Reihe von Verbindungen eine fünfte schwache Absorption etwa $6 - 8 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb der Frequenz α . Da diese Absorption auch im Spektrum des Komplexes $Mn_2(CO)_8[P(CF_3)_2]_2$ mit D_{2h} -Symmetrie auftritt, bei dem alle erlaubten CO-Normalschwingungen identifiziert wurden, handelt es sich auch bei den übrigen Verbindungen offenbar nicht um eine weitere CO-Grundschiwingung. Für eine Zu-

⁸ F. A. COTTON, Inorg. Chem. 3, 702 [1964].

⁹ L. E. ORGEL, Inorg. Chem. 3, 303 [1964].

¹⁰ L. E. ORGEL, Inorg. Chem. 1, 25 [1962].

ordnung dieser Absorptionen zu ^{13}CO -Gruppen ist ihre Intensität zu groß und ihr Frequenzabstand von der α -Bande zu klein. Möglicherweise handelt es sich um die Oberschwingung zu einer Mn-CO-Bande niedriger Frequenz, die durch Fermi-Resonanz mit der α -Absorption größere Intensität erhält.

Verbindung		α	β	γ	δ
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$	beob.	2098	2039	2032	1998
	ber.	2098	2040	2026	1997
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{Br}$	beob.	2096	2037	2030	1998
	ber.	2096	2038	2026	1996
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	beob.	2090	2033	2028	1996
	ber.	2090	2034	2025	1997
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$	beob.	2094	2034	2034	2006
	ber.	2095	2036	2033	2007
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	beob.	2087	2030	2025	1994
	ber.	2086	2030	2027	1994
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$	beob.	2095	2035	2035	2004
	ber.	2091	2032	2035	2004

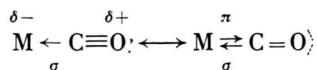
Tab. 2. Beobachtete und berechnete * Frequenzwerte (in cm^{-1}) der CO-Valenzbanden der Komplexe

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ [E=P; X=Cl, Br, J, SCF_3 ; E=As, X=J, SCF_3]. * Berechnet aus den Frequenzen der symmetrischen Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ (X=Cl, Br, J, SCF_3) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ (E=P, As).

Zur Überprüfung der Zuordnung wurde die Methode von COTTON und KRAIHANZEL¹¹ herangezogen, da sie für die von EL-SAYED und KAESZ⁴ untersuchten Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ (X=Cl, Br, J) in Übereinstimmung mit der Orgelschen Methode eine sinnvollere Zuordnung ergibt. Sie führt bei der hier beschriebenen Komplexserie zu zwei möglichen Zuordnungen, in denen die beiden nahe benachbarten Banden β und γ vertauscht sind, ist also wegen des geringen Frequenzunterschiedes der beiden mittleren Absorptionen nicht eindeutig. Es sei deshalb auf eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

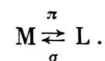
b) Aussagen über die Ligandeneigenschaften der Brückengruppen

Die Bindungsverhältnisse in den Übergangsmetallcarbonylen lassen sich durch zwei mesomere Grenzformeln beschreiben:



¹¹ F. A. COTTON u. C. S. KRAIHANZEL, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 [1962].

Ganz analog läßt sich die Bindung zwischen Übergangsmetallen und anderen zur π -Rückbindung befähigten Ligandenatomen (z. B. P, As, S, Se) charakterisieren:



Aus dieser Betrachtung folgt die Abhängigkeit der CO-Valenzfrequenzen von dem Ausmaß der π -Rückbindung der Nicht-CO-Liganden an das Übergangsmetall, und zwar führen Liganden mit hoher π -Affinität zu einer Erhöhung, solche mit geringer π -Affinität zu einer Erniedrigung der CO-Frequenzen.

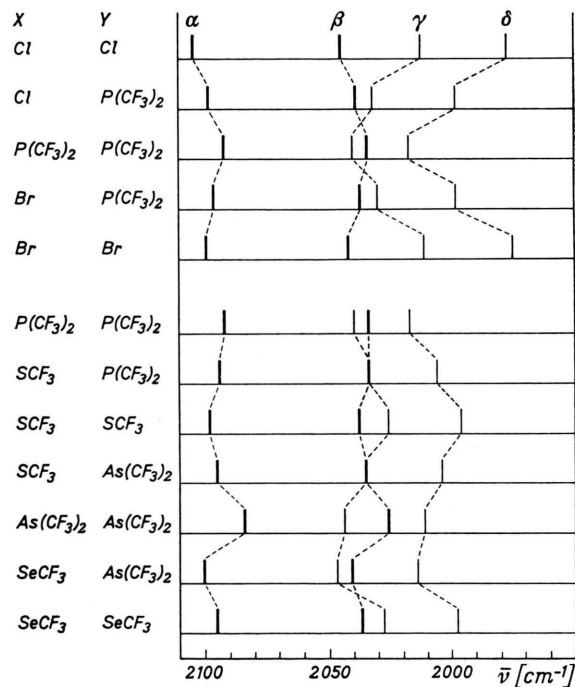
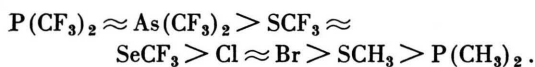


Abb. 2. Abhängigkeit der CO-Valenzbanden von den Brückenliganden X und Y in Komplexen der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{XY}$.

Für Verbindungen des Typs $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ ergibt sich diese Abhängigkeit der CO-Valenzfrequenzen von den Brückenliganden X und Y unmittelbar aus den Abbn. 2 und 3. Die Gesetzmäßigkeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Entsprechend den zwei Typen von CO-Gruppen in den Komplexen (Typ 2 in *cis*-, Typ 1 in *trans*-Stellung zu den Brückenliganden X und Y) treten zwei Paare von CO-Banden α , β und γ , δ auf. Die Banden γ und δ , die den CO-Gruppen in *trans*-Stel-

lung zugeordnet werden, zeigen bis auf wenige Ausnahmen die größten Bandenverschiebungen, die damit als Auswirkungen des *Trans*-Effektes der Brückenliganden gedeutet werden können. Die praktisch konstante Frequenzdifferenz zwischen den Banden γ und δ deutet auf einen Bindungsausgleich zwischen den Mn-X- und Mn-Y-Bindungen hin und berechtigt zur Zusammenfassung der vier CO-Gruppen in *trans*-Stellung zu den Brückenliganden zu einem gemeinsamen Typ auch für die Komplexe mit unterschiedlichen Brücken X und Y. Aus der Lage der Banden γ und δ läßt sich folgende Ligandenreihe abnehmenden *Trans*-Effektes, d. h. abnehmender π -Affinität ableiten:



2. Der Einfluß der CF_3 -Gruppe auf die Donator-Akzeptor-Eigenschaften des Bindungspartners folgt besonders deutlich aus dem starken Frequenzabfall aller Banden in der Serie $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$. Schreibt man diesen Einfluß der unterschiedlichen Elektronegativität der Substituenten am Phosphor zu, so folgt in Übereinstimmung mit anderen Befunden: $\text{XCF}_3 \gg \text{XCH}_3$.

3. Der „normale“ Gang der Bandenlage innerhalb einer Periode ergibt sich aus der Serie $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCH}_3)_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{Cl}_2$ (Abb. 3). Alle Banden verschieben sich in dieser Reihenfolge zu höheren Wellenzahlen. Dieser Gang ist bei den entsprechenden CF_3 -Derivaten für die Banden α und β im Prinzip unverändert, aber weniger ausgeprägt, ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der Zuordnung dieser Banden zu den *cis*-CO-Gruppen. Dagegen tritt für die Banden γ und δ eine Umkehrung der Folge ein; sie fallen von der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ - über die SCF_3 - zur Cl -Verbindung in ihrer Frequenz stark ab.

4. Ein überraschendes Ergebnis ist der unregelmäßige Gang der Bandenverschiebung beim Übergang vom $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ über

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$ zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$. Hier übt die Kombination zweier verschiedener Brückenliganden SeCF_3 und $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ einen größeren *Trans*-Effekt aus als je zwei gleiche. Eine Deutung dieses Ergebnisses ist zur Zeit nicht möglich.

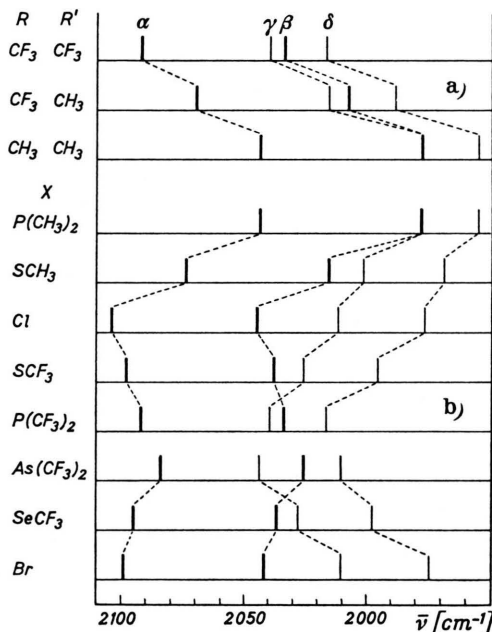


Abb. 3. Lage der CO-Valenzbanden. a) in Abhängigkeit von den Substituenten R, R' in Komplexen der Formel $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PRR}')_2$; b) in Abhängigkeit von den Brückenliganden $\text{X} = \text{P}(\text{CH}_3)_2$, SCH_3 , Cl bzw. $\text{P}(\text{CF}_3)_2$, SCF_3 , Cl bzw. $\text{As}(\text{CF}_3)_2$, SeCF_3 , Br in $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ -Verbindungen.

III. Experimentelles

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Methoden dargestellt, die an anderer Stelle beschrieben sind^{1, 2}. Ihre Reinigung erfolgte durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-3} Torr). Zur Registrierung der Spektren wurden das GS2A-Doppelstrahl-Gitter-Spektrophotometer (Verb. I–IV und IX, Tab. 1) und der „Spectromaster“ (Ver. VII, VIII, X, XI, XIII und XIV, Tab. 1) der Fa. Grubb-Parsons verwendet. Als Lösungsmittel diente CCl_4 .