

Jörn Müller und Klaus Fenderl

Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe, III¹⁾

Reaktionen des π -Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl-Kations mit einfachen Fluorverbindungen in der Gasphase

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 19. April 1971)

Wird $C_5H_5Mn(CO)_3$ zusammen mit einem Fluorid X wie PF_3 , AsF_3 , SbF_3 oder SF_4 unter bestimmten Meßbedingungen in die Ionenquelle eines Massenspektrometers eingelassen, so finden Ion-Molekül-Reaktionen statt, in denen $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ als ionischer, die Fluorverbindung als neutraler Stoßpartner auftritt. NF_3 reagierte im untersuchten Druckbereich nicht. Je nach der Anregungsenergie des $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ -Ions und nach Art des Fluorids X werden zwei Typen von Reaktionen beobachtet, die zur Bildung der Sekundär-Ionen $C_5H_5Mn(CO)X^+$ und $C_5H_5MnX^+$ führen.

Ion-Molecule Reactions of Organometallic Complexes, III¹⁾

Reactions of the π -Cyclopentadienylmanganetricarbonyl Cation with Simple Fluoro Compounds in the Gas Phase

If $C_5H_5Mn(CO)_3$ together with a fluoride X such as PF_3 , AsF_3 , SbF_3 , or SF_4 is inserted under precise measuring conditions into the ion source of a mass spectrometer, ion-molecule reactions occur in which $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ is the ionic and the fluoro compound the neutral collision partner. NF_3 did not react under the pressure conditions used. Dependent on the excitation energy of the $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ ion and the type of the fluoride X, we observed two types of reaction which lead to the formation of the secondary ions $C_5H_5Mn(CO)X^+$ and $C_5H_5MnX^+$.

In vorausgegangenen Arbeiten berichteten wir über Ion-Molekül-Reaktionen, die zwischen Ionen und Neutralmolekülen metallorganischer Komplexverbindungen unter besonderen Meßbedingungen in der Ionenquelle eines Massenspektrometers ablaufen^{1,2)}. Als Produkte traten bimetallische, in einigen Fällen auch dreikernige Komplex-Ionen auf. Die Wirkungsquerschnitte dieser Reaktionen sind relativ hoch, da sich die primär gebildeten hochangeregten Stoßkomplexe auf vielfache Weise durch Abspaltung von Ligandenmolekülen stabilisieren können.

Wir haben nun an einigen Beispielen untersucht, inwieweit Ion-Molekül-Reaktionen zwischen metallorganischen Komplexverbindungen und Ligandenmolekülen stattfinden können. Als potentielle Liganden wurden die einfachen Fluorverbindungen NF_3 ,

¹⁾ II. Mittel: J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. 104, 2199 (1971), vorstehend.

²⁾ J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. 103, 3141 (1970).

PF₃, AsF₃, SbF₃ und SF₄ gewählt, die pyramidale Struktur aufweisen und am Zentralatom ein freies Elektronenpaar enthalten, das gewisse Donor-Wirkungen entfalten könnte. Trifluorphosphin-metall-Komplexe sind in großer Zahl bekannt geworden und übertreffen teilweise die entsprechenden Carbonylverbindungen an Stabilität³. Von den übrigen genannten Liganden konnten bislang keine stabilen Komplexe dargestellt werden. Da es sich bei diesen Fluoriden um stark elektronenziehende Liganden handeln dürfte, wurde als Partner für die Ion-Molekül-Reaktionen π -Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl, C₅H₅Mn(CO)₃, eingesetzt, denn in dieser Verbindung können CO-Moleküle auch durch starke Akzeptoren substituiert werden⁴⁻⁶.

Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen wurden in der Weise durchgeführt, daß der Komplex und die jeweilige Fluorverbindung der Ionenquelle des Massenspektrometers auf getrennten Wegen gasförmig zugeführt wurden; die Partialdrucke der Reaktionspartner konnten unabhängig voneinander geregelt werden.

Die von uns nach der Elektronenstoßmethode gemessenen Ionisierungspotentiale (*I. P.*) der Liganden liegen durchwegs einige eV über dem *I. P.* von C₅H₅Mn(CO)₃ (Tab. 1). Es war daher zu erwarten, daß in den Ion-Molekül-Reaktionen der Komplex bevorzugt als ionischer, die Fluorverbindungen dagegen als neutrale Stoßpartner in Erscheinung treten würden. Ein derartiger Reaktionsablauf läßt sich prinzipiell auch dadurch erzwingen, daß man die Ionisierungsspannung der Elektronenstoß-Ionenquelle auf einen Wert einstellt, der unterhalb der *I. P.*-Werte der Liganden und etwas oberhalb des *I. P.* von C₅H₅Mn(CO)₃ liegt. Arbeitet man z. B. bei einer Elektronenenergie von 11 eV, so finden sich in der Ionenquelle als potentielle Reaktanden neben Neutralkomplexen der Fluorverbindung und des Komplexes nur die Ionen C₅H₅Mn(CO)₃⁺, C₅H₅Mn(CO)₂⁺ (Auftrittspotential *A. P.* = 8.77 eV⁷) und C₅H₅Mn(CO)⁺ (*A. P.* = 9.46 eV⁷); die Fragment-Ionen C₅H₅Mn⁺ und Mn⁺ treten erst oberhalb von 11 bzw. 14.4 eV auf⁷.

Tab. 1. Ionisierungspotentiale der Reaktanden

Verbindung	<i>I. P.</i> [eV]
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	8.12 ± 0.1
NF ₃	13.18 ± 0.1
PF ₃	11.72 ± 0.1
AsF ₃	12.84 ± 0.05
SbF ₃	12.61 ± 0.1
SF ₄	12.03 ± 0.05

³ Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 53 (1967).

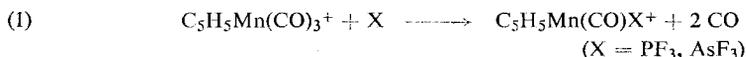
⁴ M. Herberhold und C. R. Jablonski, Chem. Ber. **102**, 778 (1969).

⁵ M. Herberhold und H. Brabetz, Angew. Chem. **81**, 921 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 902 (1969).

⁶ J. Müller und K. Fenderl, J. organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

⁷ J. Müller und M. Herberhold, J. organomet. Chem. **13**, 399 (1968).

Die Versuche zeigten, daß die Liganden mit Ausnahme von NF_3 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ Ion-Molekül-Reaktionen eingehen. Die hierbei gebildeten Sekundär-Ionen (Tab. 2) ließen sich bei genügend hoher Nachweisempfindlichkeit bereits in einem Druckbereich beobachten, der noch innerhalb des normalen Meßbereiches des Massenspektrometers lag (Ionenquellendruck ca. 10^{-6} bis 10^{-5} Torr). Ihre Intensitäten zeigten lineare Abhängigkeit sowohl vom Partialdruck des Komplexes als auch vom Druck der Fluorverbindung. Zwei Typen von Reaktionen wurden festgestellt:



Primär ist mit der Entstehung der wegen ihrer Kurzlebigkeit im Massenspektrum nicht nachweisbaren Stoßkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}^+$ zu rechnen. In diesen wird die Mn—CO-Bindung aufgrund ihrer durch die positive Ladung am Mn-Atom bedingten geringen Stabilität am leichtesten gespalten, wobei die eliminierten CO-Liganden die überschüssige Energie des primären Stoßkomplexes als kinetische Energie abführen können^{1,2}. Aus den (auf das jeweils häufigere Sekundär-Ion bezogenen) relativen Intensitäten der Reaktionsprodukte (Tab. 2) geht hervor, daß der Reaktionstyp (2) bei weitem überwiegt.

Die Auftrittspotentiale der Sekundär-Ionen (Fehlergrenze ca. ± 0.3 eV) liegen in der Nähe des *I. P.* von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (Tabb. 1 und 2), woraus in Bestätigung der zuvor gemachten Annahme folgt, daß dem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ -Ion die Rolle des ionischen Stoßpartners der Ion-Molekül-Reaktionen zuzuschreiben ist. Es läßt sich jedoch anhand der Meßdaten nicht ganz ausschließen, daß bei Ionisierungsspannungen oberhalb ihrer Auftrittspotentiale auch die Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2^+$ — für die Reaktionen (1) und (2) — oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})^+$ — für den Reaktionstyp (2) — als Stoßpartner fungieren können.

Tab. 2. Ion-Molekül-Reaktionsprodukte

Fluor- verbindung	Produkte	relative Intensität bei			<i>A. P.</i> [eV]	<i>E_a</i> [eV]
		50 eV	20 eV	12 eV		
NF_3	—	—	—	—	—	—
PF_3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{PF}_3^+$	15	19	29	8.1	10.4
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPf}_3^+$	100	100	100	8.3	11.8
AsF_3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{AsF}_3^+$	8.0	10.3	15	8.5	10.5
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnAsF}_3^+$	100	100	100	8.6	11.9
SbF_3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnSbF}_3^+$	100	100	100	8.4	11.5
SF_4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnSF}_4^+$	100	100	100	8.3	11.7

Charakteristisch für den überwiegenden Teil der von uns bislang untersuchten Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe ist die Existenz von bestimmten Anregungszuständen des ionischen Stoßpartners, bei denen die Reaktionen jeweils maximale Wirkungsquerschnitte erreichen. Diese Energiewerte lassen sich finden, wenn man den Quotienten aus Sekundär- und Primär-Ionen-Intensität gegen die Elektronenenergie aufträgt. In den resultierenden Kurven erscheinen dann ein oder

mehrere ausgeprägte Maxima; die zugehörigen Elektronenenergien, von uns als E_a -Werte bezeichnet¹⁾, entsprechen der Summe aus *I. P.* bzw. *A. P.* und Anregungsenergie der an den Ion-Molekül-Reaktionen beteiligten Primär-Ionen. In den Energie/Intensitäts-Diagrammen der nach (1) und (2) gebildeten Sekundär-Ionen tritt nun ebenfalls je ein scharfes Maximum auf, die zugehörigen E_a -Werte sind in Tab. 2 angegeben. Sie schwanken für den Reaktionstyp (1) um 10.5 eV, für den Typ (2) um 11.7 eV und sind offenbar unabhängig vom jeweils beteiligten Liganden. Dies ist verständlich, da nur dem ionischen Reaktionspartner über die der Ion-Molekül-Reaktion vorausgehende Elektronenstoß-Ionisation Aktivierungsenergie zugeführt werden kann, während der neutrale Stoßpartner lediglich thermische Energie mitführt. Die beiden optimalen Anregungszustände des $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ -Ions, die zu maximalen Wirkungsquerschnitten der Reaktionen (1) und (2) führen, ergeben sich aus der Differenz des E_a -Wertes und des *I. P.* des Komplexes, liegen also bei 2.4 und 3.6 eV.

Messungen der Sekundär-Ionen-Ausbeute in Abhängigkeit von den Partialdrücken der Reaktanden ergaben, daß die Wirkungsquerschnitte der Ion-Molekül-Reaktionen von PF_3 zu AsF_3 stark, von AsF_3 zu SbF_3 hin schwach zunehmen. Darin spiegelt sich wahrscheinlich weniger die Stabilität der gebildeten Sekundär-Ionen wider als vielmehr die von der Molekülgröße bestimmte Polarisierbarkeit der Fluorverbindungen; die Polarisierbarkeit des neutralen Stoßpartners ist maßgebend für den Stoßquerschnitt einer Ion-Molekül-Reaktion.

Für das Ausbleiben von Ion-Molekül-Reaktionen von $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ mit NF_3 wären über die geringe Polarisierbarkeit dieses Moleküls hinaus zwei Gründe anzuführen. Einmal ist der Donor-Charakter von NF_3 sicher nur sehr schwach ausgeprägt, wie das hohe *I. P.* dieser Verbindung beweist, das für ein sehr niedriges Energieniveau des freien Elektronenpaares am N-Atom spricht. Zum anderen stehen für eine Akzeptor-Funktion des Moleküls nur lockernde Orbitale der N—F-Bindungen zur Verfügung, nicht dagegen unbesetzte d-Orbitale im Gegensatz zu den übrigen genannten Liganden.

Unsere Versuchsergebnisse zeigen, daß über den bekannten Fall von PF_3 -Metall-Verbindungen hinaus auch Komplexbindungen zwischen einem Übergangsmetall und den Liganden AsF_3 , SbF_3 und SF_4 eine gewisse Stabilität zuzuschreiben ist. Angeregt durch diese Untersuchungen haben wir inzwischen auf normal präparativem Wege den ersten AsF_3 -Komplex dargestellt⁸⁾. Versuche zur Synthese von stabilen Übergangsmetall-Verbindungen mit SbF_3 oder SF_4 als Liganden wurden in Angriff genommen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen.

⁸⁾ J. Müller und K. Fenderl, *Angew. Chem.*, im Druck.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 durchgeführt. Die Ionenquellentemp. betrug ca. 220°, der Elektronenauffängerstrom 18.5 μ A, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Die Ionenziehspannungen wurden auf 0 V gesetzt, um eine hohe Sekundär-Ionen-Ausbeute zu erzielen. Als Ionendetektor diente ein SEV.

Die Ionisierungspotentiale wurden nach der Methode von *Warren*⁹⁾ gemessen.

Die Probenzuführung erfolgte über ein auf 80° aufgeheiztes Doppel-Gaseinlaßsystem, in dessen getrennten Vorratsbehältern sich der gasförmige Komplex und die jeweilige Fluorverbindung befanden; von dort strömten die Gase über druckreduzierende Düsen in die Ionenquelle ein. Lediglich SbF₃ wurde wegen seiner Schwerflüchtigkeit über ein Direkteinlaßsystem verdampft.

Die verwendeten Substanzen waren hochgereinigt bis auf SF₄, das ca. 20% OSF₂ enthält; es ergaben sich jedoch keine Anzeichen für eine Beteiligung von OSF₂ an den Ion-Molekül-Reaktionen.

⁹⁾ *J. W. Warren*, Nature [London] **165**, 810 (1950).