

MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN $C_5H_5Mn(CO)_3$ UND $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -KOMPLEXEN

JÖRN MÜLLER UND MAX HERBERHOLD

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen, den 19. Februar 1968)

SUMMARY

The mass spectra of the complex $CpMn(CO)_3$ ($Cp=C_5H_5$) and its mono-substituted derivatives $CpMn(CO)_2L$ with $L=cycloolefin$ (C_5H_8 , C_7H_{12} , C_8H_{14} , *nor*- C_7H_8 , *nor*- C_7H_{10} , maleic anhydride), isonitrile, amine, phosphine and sulfoxide, as well as the compound $CpMn(CO)butadiene$ are listed and the fragmentation patterns described. While the primary fragmentation of $CpMn(CO)_3^+$ results in stepwise loss of CO ligands, the first decomposition step of the $CpMn(CO)_2L^+$ ions is a simultaneous splitting of both CO groups. However, $CpMn(CO)_2olefin-\pi$ -complexes may lose an olefin or two CO groups in the first step after ionization. During further decomposition of the ion $CpMnL^+$ the ligand L can either be split off as a unit or fragmented while still coordinated to the $CpMn$ residue or to the Mn atom. Rearrangements sometimes accompany the ligand fragmentation.

The ionization potentials of the above complexes and the appearance potentials of the $CpMnL^+$ ions were determined and related to the donor and acceptor qualities of the ligands L. A close relationship has been found between the ionization energies and the C–O stretching frequencies of the $CpMn(CO)_2L$ compounds as well as between the *IP* values of the uncoordinated ligands and the corresponding complexes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Massenspektren des Komplexes $CpMn(CO)_3$ ($Cp=C_5H_5$) und seiner monosubstituierten Derivate $CpMn(CO)_2L$ mit $L=Cycloolefin$ (C_5H_8 , C_7H_{12} , C_8H_{14} , *nor*- C_7H_8 , *nor*- C_7H_{10} , Maleinsäureanhydrid), Isonitril, Amin, Phosphin und Sulfoxid sowie der Verbindung $CpMn(CO)butadien$ werden angegeben, und das Fragmentierungsverhalten dieser Komplexe wird beschrieben. Während $CpMn(CO)_3^+$ primär unter stufenweisem Verlust der CO-Liganden fragmentiert, besteht der erste Zerfallschritt der $CpMn(CO)_2L^+$ -Ionen in einer gekoppelten Abspaltung beider CO-Gruppen. Lediglich die $CpMn(CO)_2olefin-\pi$ -Komplexe können im Primärschritt nach der Ionisation auch den Olefinliganden abspalten. Beim weiteren Zerfall des Ions $CpMnL^+$ über $CpMn^+$ zum Mn^+ kann entweder L als Einheit abgegeben werden oder es treten intermediär Bruchstückionen auf, die Teile von L in komplexer Bindung am $CpMn$ -Rest oder sogar am Mn-Atom selbst enthalten und deren Bildung in einigen Fällen Umlagerungen einschließt.

Die Ionisationspotentiale der genannten Komplexe sowie die Auftrittsentnergien

der CpMnL^+ -Ionen wurden bestimmt und in Beziehung zum Donor- und Akzeptorverhalten der Liganden L gesetzt. So besteht zwischen den Ionisierungsenergien und den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Verbindungen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ sowie zwischen den IP -Werten der freien Liganden und denen der entsprechenden Komplexe ein enger Zusammenhang.

1. EINLEITUNG

Während Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$) gegen eine Substitution der CO-Liganden durch andere Donatoren auch oberhalb 200° sehr resistent ist, lassen sich unter UV-Bestrahlung leicht stabile Monosubstitutionsprodukte $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ erhalten. So sind heute zahlreiche gemischte Cyclopentadienylmangan-dicarbonyl-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ bekannt, die als zusätzlichen Liganden L "klassische" Donatoren wie Amine¹⁻⁶, Phosphine^{3,7-11,25}, Arsine⁸⁻¹⁰, Stibine^{4,10} oder Bismutine¹⁰; Äther^{3-5,12}, Thioäther¹³, Sulfoxide¹³⁻¹⁵, Sulfite^{13,15} oder Schwefeldioxid^{13,15}; Nitrile¹⁶ und Isonitrile^{3,4} enthalten. In gleicher Weise können π -Donatoren wie Monoolefine^{3,17-19}, Diolefine^{3,18-21} oder Alkine^{22,23} als Liganden L eingeführt werden. Die photochemische Substitution einer zweiten CO-Gruppe am gleichen Zentralmetall unter Bildung stabiler $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}_2$ -Verbindungen läßt sich jedoch nur durch starke Liganden mit P^{7-10} , As^{10} , Sb^{10} bzw. S^{14} als koordinativem Zentrum oder unter Ausnutzung des Chelateffekts (1,3-Butadien^{18,20}, 1,3-Cyclohexadien²¹) erreichen; bei der Umsetzung von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ mit zweizähligen Liganden wird in der Regel ein zweikerniger, über den Liganden verbrückter Komplex gebildet. Der photochemische Ersatz aller drei CO-Liganden in $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde bisher nur bei der Bestrahlung in Benzol beobachtet, wobei in einer untergeordneten Nebenreaktion CpMnC_6H_6 entsteht³.

Obwohl die Fülle der stabilen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen eine vergleichende Untersuchung mit physikalisch-chemischen Methoden geradezu herausfordert, kreisen die bisherigen Diskussionen fast ausschließlich um die CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum, aus denen sich Aussagen über Donor- und Akzeptoreigenschaften sowohl des Liganden L wie des Zentralmetalls Mn im Komplex gewinnen lassen. Abgesehen von den Koordinationsverbindungen mit Triphenylderivaten der V.Hauptgruppe [$\text{L}=\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{M}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}^{10}$] wurde nur bei den π -Olefin-komplexen ($\text{L}=\text{Olefin}$) eine vergleichende Betrachtung der gruppenspezifischen IR-Schwingungen³, der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren³ und der Struktur der Röntgenabsorptionskante²⁴ durchgeführt, wobei auch einige charakteristische $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe mit "klassischen" Liganden [$\text{L}=\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$] in die Untersuchung miteinbezogen wurden³. Für die Gruppe der Olefin- π -Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ liegt weiterhin eine kinetische Untersuchung über die Substitution des Olefins durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ vor, die nach I. Ordnung verläuft und somit eine Abschätzung der relativen Mn-olefin-Bindungsstärken gestattet¹⁹.

Die vorliegende massenspektroskopische Arbeit befaßt sich ebenfalls im wesentlichen mit dem Fragmentierungsverhalten und einigen Auftrittspotentialen der Ionen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen mit olefinischen Liganden ($\text{L}=\text{Olefin}$), doch wurden auch die analogen Verbindungen mit charakteristischen "klassischen" Liganden [$\text{L}=\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$] sowie der Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}_4\text{H}_6$ und der Grundkörper $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in die Untersuchungen

mit einbezogen. Letztere Verbindung war bereits Gegenstand einer früheren massenspektroskopischen Studie²⁷.

2. EXPERIMENTELLES

Die Messungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 durchgeführt. Die Probenzuführung erfolgte über ein Direkteinlaßsystem; das Einlaßrohr wurde auf möglichst niedriger Temperatur gehalten, um eine etwaige thermische Zersetzung weitgehend auszuschließen. Die Ionenquellentemperatur lag unter 150°, der Elektronenauffängerstrom betrug 18.5 μ A, die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Sämtliche Massenspektren wurden bei einer nominalen Elektronenenergie von 50 eV aufgenommen.

Wir machten die Beobachtung, daß der automatisch geregelte Heizstrom der verwendeten Rheniumkathode bei der Untersuchung einer Reihe von Übergangsmetall-Komplexen nach einiger Zeit stark abfällt (von 4.2 auf ca. 2.6 A bei einer Emission von 18.5 μ A). Diesen Effekt führen wir auf eine mögliche Metallabscheidung an der Kathodenoberfläche infolge thermischer Zersetzung der metallorganischen Verbindungen zurück, wodurch offenbar die Elektronenaustrittsarbeit gesenkt wird. Der relativ niedere Heizstrom bedingt die niedere Temperatur der Ionenquelle.

Zur Aufnahme der Spektren diente ein Normalauffänger, bei der Messung der Potentiale fand hingegen ein SEV Verwendung. Die Auftrittspotentiale wurden sämtlich gegen Xenon als Standard gemessen. Zur Auswertung der Ionenausbeutekurven wurde die Methode der extrapolierten Differenzen nach Warren²⁸ herangezogen.

Die Komplexverbindungen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt, meist durch direkte Bestrahlung einer Lösung von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in Gegenwart des Liganden L [$\text{L} = 1,3\text{-Butadien}^{20}$; C_5H_8^3 , $\text{C}_7\text{H}_{12}^3$, $\text{C}_8\text{H}_{14}^3$, $\text{nor-C}_7\text{H}_8^3$; Maleinsäureanhydrid²⁶; $\text{NH}(\text{CH}_3)_2^3$, $\text{SO}(\text{CH}_3)_2^{14}$]. Die Norbornen-Verbindung $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_{10}$ wurde durch Hydrierung des Norbornadienliganden in $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ erhalten³, zur Herstellung der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe mit $\text{L} = \text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$ bzw. $\text{L} = \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ fanden Ligandensubstitutionen, ausgehend von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ bzw. $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, Verwendung.

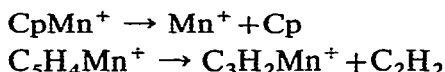
Die Substanzen wurden jeweils vor den Messungen frisch sublimiert. Trotzdem trat in den Massenspektren einiger Komplexe auch etwas $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ auf, das zum Teil von vornherein als Verunreinigung vorgelegen hatte, zum Teil aber erst durch thermische Zersetzung im Einlaßsystem gebildet worden war. Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten wurden jeweils im Hinblick auf das Vorhandensein von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ korrigiert.

3. MASSENSPEKTREN

Bei den Fragmentierungsprozessen der ionisierten Komplexe können wir unterscheiden zwischen allgemeinen Zerfallsreaktionen, die allen hier beschriebenen Verbindungen gemeinsam sind, und solchen, die von der Natur des jeweiligen Liganden L abhängen. Betrachten wir zunächst das allgemeine Verhalten.

Wie in allen bisher beschriebenen Massenspektren von Metall-carbonyl-Komplexen unterliegt das Molekülion primär dem Verlust der CO-Liganden. Diese Erscheinung hat zweierlei Gründe: Einmal ist das CO-Molekül als austretende

Gruppe bemerkenswert stabil; zum anderen hat die Ionisation eine wesentliche Schwächung der Metall-CO-Rückbindung zur Folge, die für die Stabilität von Metall-carbonylen von ausschlaggebender Bedeutung ist. In Einklang damit steht die geringe Zahl bisher bekanntgewordener kationischer Carbonyl-Komplexe. Während im $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ die CO-Gruppen stufenweise nacheinander abgegeben werden, erfolgt die Abspaltung der beiden CO-Liganden in den $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$ -Verbindungen durchwegs in einem Simultanprozeß, der von einem meist verhältnismäßig intensiven metastabilen Peak begleitet ist. In keinem Falle ließ sich dagegen das Ion $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}^+$ beobachten. Es schließt sich die Abspaltung des Liganden L an, und wir erhalten jeweils das Ion CpMn^+ in hoher Intensität, das dann in der üblichen Weise^{29,30} weiter zerfällt. Die generell auftretenden metastabilen Peaks bei $m/e=25.2$ und 72.7 deuten dabei auf folgende Prozesse hin:



Im folgenden sei nun die spezifische Bruchstückbildung in Abhängigkeit von der Art des Liganden betrachtet. Dabei ergeben sich gewisse Parallelen zwischen der Fragmentierung des freien und des an die CpMn-Einheit gebundenen Liganden L.

(a) $L = \text{Olefin}$

Tabelle 1 zeigt die Massenspektren der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{olefin-}\pi$ -Komplexe. Zu

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{OLEFIN-KOMPLEXE}$

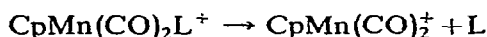
Ion	Relative Intensität für L =							
	C_5H_8	C_7H_{12}	C_8H_{14}	nor- C_7H_8	nor- C_7H_{10}	MA ^a	CO	C_4H_6
Mn^+	60.1	40.3	40.0	59.5	59.2	85.1	93.0	73.8
MnH^+	4.3	4.2	4.0	4.4	3.8	3.0	3.0	6.3
MnC_2H^+	2.2	0.9	1.0	3.2	1.8	5.8	5.3	3.8
MnC_3H_2^+	2.7	1.5	1.3	2.7	(6.1)	4.3	5.6	3.3
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$	1.3	1.1	1.0	0.8	1.4	1.5	2.3	1.2
CpMn^+	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$\text{CpMnC}_2\text{H}_2^+$				9.3		0.8		
CpMnCO^+								
$\text{CpMnC}_2\text{H}_4^+$	6.8	8.2	5.6	4.5	15.9 ^b	12.8	28.0	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	1.1	2.3	
Cp_2Mn^+	1.9							
$\text{CpMnC}_3\text{H}_6^+$				13.5	18.1			
CpMnL^+	18.1	36.1	40.8	42.0	43.7	29.3	28.0	38.6
$\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}^+$								12.3
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$	8.4	9.5	8.2	11.9	12.7	2.5	32.2	
CpMnL^{++}	1.2	2.1	1.7	1.7	(6.1)	1.5	3.0	2.9

^a MA = Maleinsäureanhydrid. ^b Im Falle des $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$ wurde der Massenpeak bei $m/e=148$ mittels eines doppelfokussierenden Gerätes (A.E.I., MS9) aufgelöst und als Dublett (CpMnCO^+ und $\text{CpMnC}_2\text{H}_4^+$ im Intensitätsverhältnis ca. 1:2) identifiziert. (Untersuchung von Dr. A. Prox).

Vergleichszwecken werden auch $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ sowie $\text{CpMn}(\text{CO})$ butadien hier aufgeführt. Die Ionenintensitäten sind wie auch in den folgenden Tabellen auf die Inten-

sität des CpMn^+ -Ions (=100.0) bezogen.

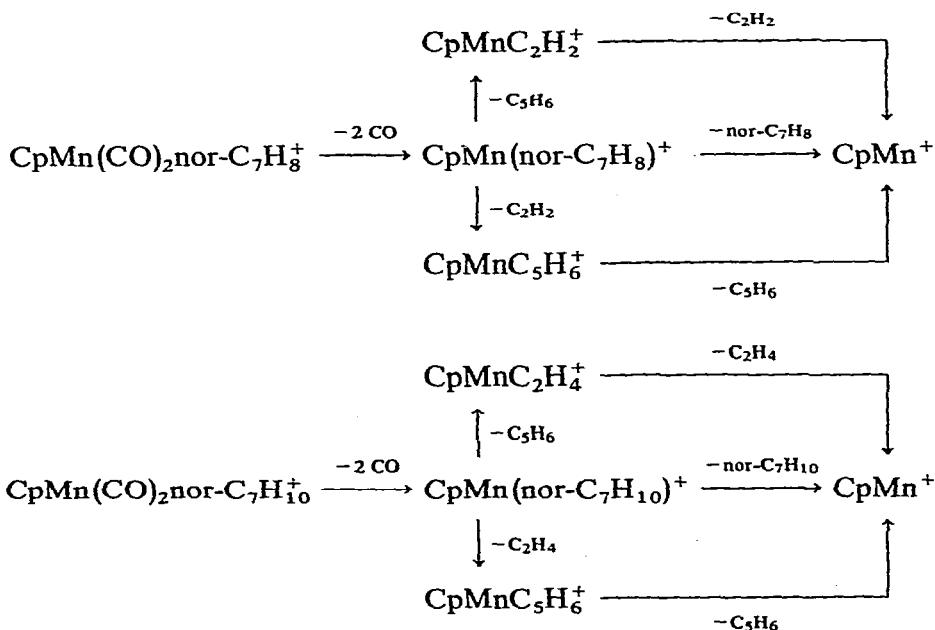
Abgesehen von den Komplexen mit $\text{L}=\text{nor-C}_7\text{H}_8$ und $\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$ werden die cyclischen Olefinliganden nur als Einheiten abgespalten. Aus der Existenz der Ionen CpMn(CO)_2^+ und CpMn(CO)^+ folgt dabei, daß das Molekülion zu einem gewissen Grade auch unter primärem Verlust des Olefins fragmentieren kann. Leider waren keine metastabilen Peaks für den Vorgang



aufzufinden; erst der Weiterzerfall des CpMn(CO)_2^+ über CpMn(CO)^+ zu CpMn^+ gab sich wieder durch metastabile Peaks bei $m/e=124.5$ und 97.3 zu erkennen.

Das Ion $\text{CpMnC}_5\text{H}_8^+$ geht unter Abgabe von drei H-Atomen in das offenbar stabilere Cp_2Mn^+ über.

Ein interessantes Verhalten zeigen der Norbornadien- und der Norbornen-Komplex, wie aus folgenden Zerfallsschemata hervorgeht:



Für alle angegebenen Fragmentierungsschritte existieren die entsprechenden metastabilen Peaks. Es können also jeweils beide Bruchstücke, die beim Zerfall des π -gebundenen Liganden im Zuge einer Art von Retro-Diels-Alder-Reaktion entstehen, wahlweise am Zentralmetall verbleiben.

(b) $\text{L} = \text{Isonitril}$

Tabelle 2 enthält die in den Massenspektren der untersuchten Isonitril-Komplexe auftretenden Ionen. Die Bruchstücke CpMn(CO)_2^+ und CpMn(CO)^+ lassen sich hier wie in allen folgenden Fällen nicht mehr beobachten. Dies bedeutet, daß in den hier betrachteten Komplexionen mit σ -Donatoren die Liganden L fester an das Zentralmetall gebunden sind als im Falle der vorher genannten π -Donatoren.

Das Ion $\text{CpMnCNC}_6\text{H}_{11}^+$ kann auf zweierlei Weise weiter zerfallen:

TABELLE 3

 MASSENSPEKTRUM DES $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{CH}_3)_2$

Ion	Relat. Intens.	Metastabile Übergänge
Mn^+	86.1	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{CpMnSO}(\text{CH}_3)_2^+ + 2 \text{CO}$
MnH^+	7.4	$\text{CpMnSO}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{CpMnSOCH}_3^+ + \text{CH}_3$
MnOH^+	8.0	
MnC_2H^+	5.4	$\text{CpMnSO}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{CpMnO}^+ + \text{S}(\text{CH}_3)_2$
MnC_3H_2^+	4.1	
MnSOCH_3^+	7.3	$\text{CpMnSOCH}_3^+ \rightarrow \text{CpMnOH}^+ + \text{S}=\text{CH}_2$
$\text{MnSO}(\text{CH}_3)_2^+$	4.0	$\text{CpMnSO}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{SO}(\text{CH}_3)_2$
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$	2.2	$\text{CpMnSOCH}_3^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{SOCH}_3$
CpMn^+	100.0	$\text{MnSO}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{MnSOCH}_3^+ + \text{CH}_3$
CpMnO^+	6.5	
CpMnOH^+	4.1	$\text{CpMn}^+ \rightarrow \text{Mn}^+ + \text{Cp}$
CpMnSOCH_3^+	82.3	
$\text{CpMnSO}(\text{CH}_3)_2^+$	109.1	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{CH}_3)_2^+$	2.4	
$\text{CpMnSO}(\text{CH}_3)_2^{+}$	7.2	

TABELLE 4

 MASSENSPEKTRUM DES $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$

Ion	Relat. Intens.	Metastabile Übergänge
Mn^+	78.5	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{CpMnNH}(\text{CH}_3)_2^+ + 2 \text{CO}$
MnH^+	8.0	
MnC_2H^+	2.6	$\text{CpMnNH}(\text{CH}_3)_2^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{NH}(\text{CH}_3)_2$
MnC_3H_2^+	4.7	$\text{CpMnN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
MnNCH_3^+	4.2	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2\text{Mn}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$
$\text{MnN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$	3.9	
$\text{MnN}(\text{CH}_3)_2^+$	1.3	$\text{CpMn}^+ \rightarrow \text{Mn}^+ + \text{Cp}$
$\text{MnNH}(\text{CH}_3)_2^+$	2.5	
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$	2.6	
CpMn^+	100.0	
CpMnNCH_2^+	1.9	
CpMnNCH_3^+	0.9	
CpMnNHCH_3^+	1.0	
$\text{CpMnN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$	17.2	
$\text{CpMnN}(\text{CH}_3)_2^+$	4.6	
$\text{CpMnNH}(\text{CH}_3)_2^+$	66.7	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$	0.9	
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$	28.7	
$\text{CpMnNH}(\text{CH}_3)_2^{+}$	5.5	

TABELLE 5

MASSENSPEKTRUM DES $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$

Ion	Relat. Intens.	Metastabile Übergänge
Mn^+	59.0	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PR}_3^+ \rightarrow \text{CpMnPR}_3^+ + 2 \text{CO}$
MnH^+	5.7	$\text{CpMnPR}_3^+ \rightarrow \text{CpMnPR}_2^+ + \text{R}$
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$	5.3	$\text{CpMnPR}_3^+ \rightarrow \text{CpMnPR}^+ + \text{R-R}$
CpMn^+	100.0	$\text{CpMnPR}_2^+ \rightarrow \text{CpMnPR}^+ + \text{R}$
$\text{CpMnP}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)^+$	64.7	$\text{CpMnPR}_2^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{PR}_2$
$\text{CpMnP}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2^+$	22.0	$\text{CpMnPR}^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{PR}$
$\text{CpMnP}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3^+$	333.0	$\text{CpMn}^+ \rightarrow \text{Mn}^+ + \text{Cp}$
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3^+$	37.3	
$\text{CpMnP}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3^{2+}$	7.0	

Die Komplexe mit $\text{L} = \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ ergeben im Zuge der Fragmentierung auch Ionen der Zusammensetzung MnL^+ und deren Folgeprodukte, doch existieren leider keine auf die Bildung dieser Bruchstücke hinweisenden metastabilen Übergänge.

4. ENERGETISCHE BETRACHTUNGEN

Tabelle 6 enthält die von uns gemessenen Auftrittspotentiale der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe sowie die IR-spektroskopischen $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der betreffenden Verbindungen. Die Potentialmessungen waren unter den gegebenen Bedingungen innerhalb einer mittleren Fehlergrenze von 0.1 eV reproduzierbar. Sämt-

TABELLE 6

AUFTRIITSPOTENTIALE UND $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN DER $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -KOMPLEXE

Verbindung	IP [$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$] (eV)	IP (L) (eV)		$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	AP (CpMnL^+) (eV)	$AP(\text{CpMnL}^+) - IP[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}]$ (eV)
		PI^a	EI^b			
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	8.12	14.01		2022 1932	9.46	1.34
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{MA}$	8.04	9.9		2012 1955	8.73	0.69
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$	7.29	9.01	9.25	1950 1891	8.11	0.82
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_{12}$	7.12		8.94	1950 1890	7.98	0.86
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}$	7.00		8.86	1951 1889	7.88	0.88
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_8$	7.27		8.73	1957 1898	7.93	0.66
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$	7.19		8.98	1952 1894	7.80	0.61
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	7.12	8.85		1949 1884	7.68	0.56
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	7.01			1944 1890	7.82	0.81
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$	6.55		7.75	1923 1855	7.80	1.25
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	6.55	8.24		1916 1840	7.42	0.87
$\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}_4\text{H}_6$	6.60	9.07	9.13	1916	7.41	0.81

^a PI = Photoionisation. ^b EI = Elektronenstoßionisation.

liche $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen wurden in Benzol vermessen, da alle Komplexe in Benzol ausreichend löslich sind.

Wir betrachten zunächst das Ionisierungspotential ($=IP$) der Verbindungen. Die Ladung des komplexen Kations dürfte weitgehend am Zentralmetall lokalisiert sein. Je höher nun die Elektronendichte des Mn-Atoms in der Neutralverbindung ist, desto leichter läßt sich ein Elektron bei der Ionisation entfernen, d. h. die Ionisierungsenergie stellt in vereinfachender Betrachtungsweise ein Maß für die durch die Gesamtheit der Liganden am zentralen Mn-Atom erzeugte Elektronendichte dar. Die Elektronendichte wird im wesentlichen durch das Donor- und Akzeptorvermögen der Liganden bestimmt. Das CO-Molekül ist ein besonders guter Akzeptor, dagegen scheint das Elektronenaufnahmevermögen von Olefinen wesentlich geringer zu sein. Aus dieser Sicht erklärt sich die relativ starke Abnahme der IP -Werte in der Reihe $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{olefin}$ und $\text{CpMn}(\text{CO})\text{butadien}$. Während im $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ alle d -Elektronen des Zentralmetalls zur Rück- oder π -Bindung zu den CO-Liganden herangezogen werden, steigt mit zunehmender Substitution der CO-Gruppen durch Donatoren die Zahl der Elektronen in nichtbindenden oder sogar leicht antibindenden Orbitalen, und das IP fällt bis unter den Wert für das freie Mn-Atom (7.43 eV).

Die in den IR-Spektren beobachteten $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sind ein Maß für den Grad der auf die CO-Liganden übertragenen Rückbindung: je niedriger die Frequenz, desto stärker der π -Bindungsanteil. Der π -Bindungscharakter der Mn-CO-Bindung wächst aber mit steigender Donor- und abnehmender Akzeptorfunktion des Liganden L, so daß auch enge Beziehungen zwischen den Ionisierungspotentialen und den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe bestehen sollten. Diese Annahme wird eindeutig anhand der vorliegenden Werte in Tabelle 6 bestätigt.

Im Hinblick auf die IP -Werte der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen lassen sich 3 Gruppen unterscheiden, die im folgenden einzeln diskutiert seien:

(a) $L = \text{CO}$ oder Maleinsäureanhydrid (MA). Der Ligand L zeigt schwaches Donor-, aber starkes Akzeptorvermögen; die Ionisationspotentiale und die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen liegen entsprechend hoch. Im MA ist die schwache Donorfunktion durch die in Nachbarschaft zur koordinativ gebundenen C=C-Doppelbindung befindlichen stark elektronenziehenden Carbonylgruppen bedingt. Die in diesem Liganden bestehende Delokalisierung der π -Elektronen hat gleichzeitig eine Senkung der π^* -Niveaus und parallel dazu eine Zunahme des Akzeptorcharakters zur Folge.

(b) $L = \text{Olefin}$, Isonitril bzw. Sulfoxid. Hier liegen Liganden mit mittlerem Donor-, jedoch schwächerem Akzeptorcharakter vor, wir erhalten demgemäß mittlere Werte sowohl für die Ionisierungsenergien als auch für die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen. Bei den untereinander am besten vergleichbaren π -Olefinkomplexen mit $L = \text{Cyclopenten}$, Cyclohepten und Cyclookten beobachtet man einen Abfall der IP -Werte mit zunehmender Ringgröße der Liganden.

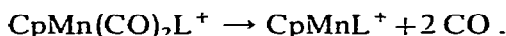
(c) $L = \text{Alkylamin}$ oder Alkylphosphin. Neben der sehr starken Donorwirkung dieser Liganden verschwindet das Akzeptorvermögen praktisch ganz, und die Ionisationspotentiale sowie die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sinken auf ein Minimum ab. Die bei Phosphinen prinzipiell mögliche Rückbindung in die $3d$ -Orbitale des P-Atoms wird durch die elektronenschiebenden Alkylgruppen geschwächt, da letztere offenbar eine Aufweitung der ohnedies schon recht diffusen $3d$ -Radialfunktionen bedingen.

Die Donorstärke eines Liganden steht in einem gewissen Zusammenhang mit

seinem Ionisationspotential: je höher das *IP*, desto niedriger das Donorvermögen. Dies wird wiederum anhand der Werte in Tabelle 6 deutlich, in der auch die Ionisierungsenergien einiger Liganden aufgeführt sind; die *PI*-Werte wurden der Literatur³³ entnommen, die *EI*-Werte stellen eigene Meßergebnisse dar. Selbstverständlich kann man keine lineare Beziehung zwischen den Ionisierungsenergien der Komplexe und denen der Liganden erwarten, da sich der Akzeptorcharakter im Potential des Liganden selbst nicht ausdrückt. Über ähnliche Zusammenhänge zwischen Donor- und Akzeptorvermögen von Liganden, Ionisierungspotentialen und $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen in Metallcarbonyl-Komplexen wurde auch von anderer Seite berichtet^{31,34,35}.

Neben der Frage nach dem Donor- und Akzeptorverhalten der Liganden *L* wäre natürlich auch die Festigkeit der Mn–*L*-Bindung bzw. die Stabilität der Komplexe von Interesse. Dieses Problem ließ sich leider anhand der vorliegenden massenspektroskopischen Meßergebnisse nicht befriedigend klären.

Tabelle 6 enthält auch die Auftrittspotentiale der CpMnL^+ -Fragmente. Bilden wir die Differenzen dieser Potentiale zu den Ionisierungsenergien der Komplexe, so erhalten wir die Dissoziationsenthalpien für den Prozeß



Diese Dissoziationsenthalpien, die in Tabelle 6 ebenfalls aufgeführt sind, unterscheiden sich nur relativ wenig voneinander, und es lassen sich kaum wesentliche Beziehungen zur Stabilität der Verbindungen erkennen. Auffallend ist der geringe Wert dieser Energiebeträge, in denen sich die Tendenz der Molekülonen zur bevorzugten Abgabe der CO-Liganden ausdrückt.

Wie schon erwähnt, treten in den Massenspektren der $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ olefin- π -Komplexe auch die Ionen $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ und CpMnCO^+ auf (Tabelle 1), d.h. hier konkurriert die Abspaltung der CO-Gruppen mit der Abspaltung von *L*. Demgemäß ergab auch die Messung der Auftrittspotentiale der Ionen $\text{CpMnC}_5\text{H}_8^+$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ im Spektrum von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$ den (hier zufällig) gleichen Wert von 8.11 eV. Diese Befunde zeigen zumindest, daß die Mn–olefin-Bindung in den betreffenden Komplexen nicht sonderlich fest sein kann.

Über die Stabilität der Mn–*L*-Bindung im CpMnL^+ -Ion könnte die Differenz der Auftretensenergien dieses Ions und des jeweils daraus gebildeten CpMn^+ -Ions Aufschluß geben. Hier stehen jedoch zwei prinzipielle Schwierigkeiten im Wege: Einmal ist das Fragmentierungsverhalten der betrachteten Komplexe zu unterschiedlich, z.B. erfolgt nur in wenigen Fällen ausschließlich der direkte Übergang $\text{CpMnL}^+ \rightarrow \text{CpMn}^+ + \text{L}$ ohne Fragmentierung des koordinativ gebundenen Liganden *L*. Zum anderen ist die Fehlergrenze bei der Bestimmung der Auftrittspotentiale des CpMn^+ -Ions infolge der langen "tails" der entsprechenden Ionenausbeutekurven zu groß, um eindeutige Werte zu ergeben. Auch aus Ionenintensitätsverhältnissen lassen sich keine überzeugenden Schlüsse auf die Stabilität dieser Komplexe ziehen. Derartige Betrachtungen sind zudem nur unter der Voraussetzung zulässig, daß Verbindungen mit gleichartigem Fragmentierungsverhalten vorliegen.

Abschließend seien noch die von uns gemessenen Auftrittspotentiale der wichtigsten Ionen im Massenspektrum des $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ aufgeführt; in Klammern jeweils die von Winters und Kiser²⁷ angegebenen Werte:

Aus dem Auftrittspotential des Mn^+ -Ions errechnet sich für den Prozeß

Ionen	AP (eV)	
CpMn(CO) ₃ ⁺ ,	8.12 ± 0.1	(8.3 ± 0.4)
CpMn(CO) ₂ ⁺ ,	8.77 ± 0.1	
CpMnCO ⁺ ,	9.46 ± 0.2	(9.8 ± 0.3)
CpMn ⁺ ,	11.0 ± 0.3	(12.0 ± 0.3)
Mn ⁺ ,	14.4 ± 0.5	(15.9 ± 0.3)



eine Bildungsenthalpie von 161 ± 12 kcal/Mol.

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Überlassung des Massenspektrometers.

LITERATUR

- 1 W. STROHMEIER UND K. GERLACH, *Z. Naturforsch. B.*, 15 (1960) 675.
- 2 W. STROHMEIER UND J. F. GUTTENBERGER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2112.
- 3 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, *Essays in Coordination Chemistry*, Exper. Suppl. IX, Birkhäuser Verlag Basel, 1964, p. 259.
- 4 W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER UND H. HELLMANN, *Z. Naturforsch. B.*, 19 (1964) 353.
- 5 W. STROHMEIER UND J. F. GUTTENBERGER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1256.
- 6 W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER, H. BLUMENTHAL UND G. ALBERTI, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3419.
- 7 W. STROHMEIER UND C. BARBEAU, *Z. Naturforsch. B.*, 17 (1962) 848.
- 8 J. LEWIS, R. S. NYHOLM, G. A. OSBORNE, S. S. SANDHU UND M. H. B. STIDDARD, *Chem. cnd. (London)*, (1963) 1398.
- 9 R. S. NYHOLM, S. S. SANDHU UND M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5916.
- 10 C. BARBEAU, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 161.
- 11 W. STROHMEIER UND F. J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.
- 12 W. STROHMEIER, C. BARBEAU UND D. VON HOBE, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3254.
- 13 W. STROHMEIER UND J. F. GUTTENBERGER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1871.
- 14 W. STROHMEIER UND J. F. GUTTENBERGER, *Z. Naturforsch. B.*, 18 (1963) 667.
- 15 W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER UND G. POPP, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2248.
- 16 W. STROHMEIER UND H. HELLMANN, *Z. Naturforsch. B.*, 19 (1964) 164.
- 17 H. P. KÖGLER UND E. O. FISCHER, *Z. Naturforsch. B.*, 15 (1960) 676.
- 18 M. L. ZIEGLER UND R. K. SHELIN, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1230.
- 19 R. J. ANGELICI UND W. LOEWEN, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 682.
- 20 E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER UND P. KUZEL, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.
- 21 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, *Z. Naturforsch. B.*, 16 (1961) 841.
- 22 W. STROHMEIER UND D. VON HOBE, *Z. Naturforsch. B.*, 16 (1961) 402.
- 23 J. L. BOSTON, S. O. GRIM UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3468.
- 24 G. FIEDLER, *Z. Phys. Chem.*, 37 (1963) 79.
- 25 E. O. FISCHER, E. LOUIS UND R. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 122.
- 26 M. HERBERHOLD, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 27 R. E. WINTERS UND R. W. KISER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 190.
- 28 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
- 29 J. MÜLLER UND L. D'OR, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
- 30 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.
- 31 S. PIGNATARO, A. FOFFANI, G. INNORTA UND G. DISTEFANO, *Vortrag auf der International Mass Spectrometry Conference*, Berlin, 1967.

- 32 E. O. FISCHER UND R. SCHNEIDER, unveröffentlichte Untersuchungen.
 - 33 R. W. KISER, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965, S. 308ff.
 - 34 E. KOERNER VON GUSTORF, M. C. HENRY UND D. J. MCADOO, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 707 (1967) 190.
 - 35 A. FOFFANI, S. PIGNATARO, G. DISTEFANO UND G. INNORTA, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 473.
- J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399-410