

## MASSENSPEKTREN UND IONISIERUNGSPOTENTIALE VON $C_5H_5Mn(CO)_2PX_3$ -KOMPLEXEN

J. MÜLLER UND K. FENDERL

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Mai 1969)

### SUMMARY

The mass spectra of complexes of the type  $C_5H_5Mn(CO)_2PX_3$  ( $X = H, Cl, Br, C_6H_5, iso-C_3H_7, OC_6H_5, \text{ and } iso-OC_3H_7$ ) are reported and the fragmentation processes are discussed. The development of the fragmentation is initiated by the elimination of CO groups, but X radicals may also primarily be removed. The nature of the substituent X plays a decisive role in the various dissociation processes of the ion  $C_5H_5MnPX_3^+$ . If X is highly electronegative, for example, a rearrangement consisting of the migration of the X group to the central metal is preferred. With the elimination of  $MnX_2$ , heterocyclic ions of the general formula  $C_5H_5PX^+$  among others are formed.

Furthermore, correlations are observed between the mass spectroscopically measured ionization potentials of the complexes and the  $\nu(CO)$  force constants as well as the IP values of the free phosphine ligands. The measurements afford information about the donor-acceptor strengths of the  $PX_3$  molecules.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Massenspektren von  $C_5H_5Mn(CO)_2PX_3$ -Komplexen ( $X = H, Cl, Br, C_6H_5, iso-C_3H_7, OC_6H_5$  und  $iso-OC_3H_7$ ) werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse diskutiert. Die Bruchstückbildung setzt mit der Eliminierung der CO-Gruppen ein, doch können auch X-Radikale primär abgespalten werden. Für das Ion  $C_5H_5MnPX_3^+$  bestehen sehr vielfältige Zerfallsmöglichkeiten, wobei die Natur des Substituenten X eine entscheidende Rolle spielt. Zeigt X z.B. höhere Elektronegativität, so treten bevorzugt Umlagerungen unter Wanderung der Gruppe X an das Zentralmetall ein. Unter  $MnX_2$ -Eliminierung können u.a. heterocyclische Ionen der Zusammensetzung  $C_5H_5PX^+$  gebildet werden.

Ferner werden Korrelationen zwischen den massenspektroskopisch gemessenen Ionisierungspotentialen der Komplexe und den  $\nu(CO)$ -Kraftkonstanten sowie den IP-Werten der freien Phosphinliganden betrachtet. Die Messungen geben Aufschluss über die Donor-Akzeptor-Stärken der  $PX_3$ -Moleküle.

### 1. EINLEITUNG

Übergangsmetall-Komplexe mit stabilen Liganden wie CO,  $C_5H_5$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_4$  u.a. unterliegen im Massenspektrometer einfachen und übersichtlichen Zer-

fallsreaktionen, die vorwiegend in der Spaltung der Metall-Ligand-Bindungen bestehen. Abgesehen von analytischen Gesichtspunkten liegt die Bedeutung massenspektrometrischer Studien an derartigen Verbindungen vor allem in der Abschätzung von relativen Ligand-Metall-Bindungsstärken. Geht man zu Komplexen mit komplizierteren Ligandensystemen über, so treten in stärkerem Masse Teilfragmentierungsprozesse der  $\sigma$ - oder  $\pi$ -gebundenen Moleküle in den Vordergrund. Dies ist vor allem dann zu erwarten, wenn die Liganden mehrere zur Komplexbindung prinzipiell befähigte Zentren enthalten, oder wenn solche Zentren durch einfache Spaltreaktionen innerhalb der Liganden entstehen können. Wir haben im Rahmen unserer systematischen massenspektroskopischen Studien an Metallkomplexen bereits mehrfach über derartige Fälle berichtet<sup>1-3</sup>.

Komplexgebundene Phosphinmoleküle geben ebenfalls Anlass zu einer Fülle von massenspektroskopischen Zerfalls- und Umlagerungsprozessen. Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit dem elektronenstossinduzierten Fragmentierungsverhalten von Komplexen mit verschiedenen substituierten Phosphin- bzw. Phosphitliganden [PH<sub>3</sub>, PCI<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und P(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>], die jeweils an die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>-Einheit gebunden sind. Darüber hinaus werden die massenspektrometrisch gemessenen Ionisierungsenergien der Komplexe angegeben und zu anderen Moleküleigenschaften in Beziehung gesetzt.

Die in den letzten Jahren in der Literatur erschienenen Arbeiten über Massenspektren und Ionisierungspotentiale von Phosphinkomplexen zeigen das grosse Interesse, das dieses Gebiet beansprucht<sup>4-7</sup>.

## 2. MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PX<sub>3</sub>-Verbindungen sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengefasst. Wie von uns schon an den Beispielen anderer Komplexe

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PX<sub>3</sub>-KOMPLEXE (X = HALOGEN)

Ion	Relative Intensität für X =		Ion	Relative Intensität für X =	
	Cl	Br		Cl	Br
Mn <sup>+</sup>	100	100	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnX <sup>+</sup>	98	74
MnH <sup>+</sup>	4.0	3.8	MnPX <sup>+</sup>	1.5	4.1
MnC <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	5.8	5.7	MnPX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.4	3.8
MnC <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.6	3.9	MnPX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.1	4.0
MnP <sup>+</sup>	1.7	3.8	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPX <sup>+</sup>	0.7	1.7
MnX <sup>+</sup>	104	94	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11	13
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	10.8	17	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	24	23
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> P <sup>+</sup>	37	78	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)PX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.3	0.1
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> PX <sup>+</sup>	90	166	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)PX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.4	0.7
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn <sup>+</sup>	65	42	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> PX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	35	30
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnCO <sup>+</sup>	15	13	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> PX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	44
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.3	1.9			

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM VON C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Ion	Relative Intensität	Ion	Relative Intensität
Mn <sup>+</sup>	24	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> POC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3.2
MnH <sup>+</sup>	0.3	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	5.0
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	1.0	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1.1
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> P <sup>+</sup>	0.5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.1
MnPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.4	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn <sup>+</sup>	18	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10.5
MnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.4	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	76
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnCO <sup>+</sup>	2.4	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PO <sup>+</sup>	4.7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> MnP <sup>+</sup>	2.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3.0
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.7	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	15
MnP(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	7.0

TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM VON C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>P(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>

Ion	Relative Intensität	Ion	Relative Intensität
Mn <sup>+</sup>	20	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	35
MnH <sup>+</sup>	1.3	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.5
MnOH <sup>+</sup>	2.2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)P(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.2
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> P <sup>+</sup>	0.3	MnPO(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3.7
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> POH <sup>+</sup>	4.7	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPO(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>	35
MnPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	41	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> P(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.5
MnPO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	3.6	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OH) <sub>2</sub> (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>	14
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn <sup>+</sup>	39	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.1
MnPO(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	22	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> P(OH)(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>	3.4
MnPO(OH)(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup>	27	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OH)(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.6
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	21	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7.6
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnPO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	100	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	65
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MnP(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8.9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>2</sub> P(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	22

vom allgemeinen Typ C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>L (L=CO, Olefin, Isonitril, Amin, Sulfoxid) beschrieben, werden beim Zerfall primär vorwiegend die CO-Gruppen abgespalten; die Gründe hierfür haben wir bereits früher ausführlich behandelt<sup>1</sup>. Die Eliminierung der CO-Liganden erfolgt entweder ausschliesslich gekoppelt (X = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) oder sowohl stufenweise als auch gekoppelt (X = Cl, Br, H). Bezüglich der weiteren Fragmentierungsprozesse seien die Verbindungen im folgenden getrennt behandelt. Alle angeführten Spaltreaktionen werden von den zugehörigen metastabilen Peaks begleitet.

## (a). X = Cl, Br

Beim Zerfall der Halogenphosphin-Komplexe tritt in Konkurrenz zur primären CO-Abspaltung die Eliminierung eines Halogenatoms; für die ersten Abbauprozesse ergibt sich hier folgendes Zerfallsschema:

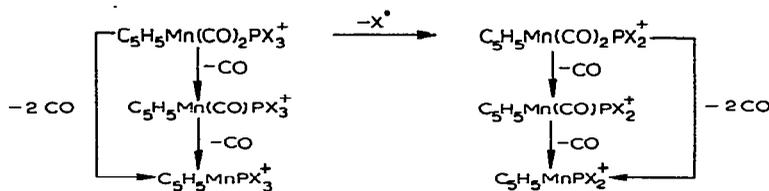


TABELLE 4

 MASSENSPEKTREN VON  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -KOMPLEXEN ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{H}$ )

Ion	Relative Intensität für R =		
	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	H
$\text{Mn}^+$	26	18	67
$\text{MnH}^+$	0.3	1.7	3.9
$\text{MnC}_2\text{H}^+$	0.3	0.1	3.0
$\text{MnC}_3\text{H}_2^+$	0.2	0.2	3.2
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$	0.2	1.6	1.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$	26	30	100
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}^+$	< 0.1	< 0.1	1.8
$\text{MnP}^+$	3.5	0.5	2.0
$\text{MnPR}^+$	0.2	1.4	4.8
$\text{MnPR}_2^+$	0.2	0.3	4.3
$\text{MnPR}_3^+$	0.3	0.5	0.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnP}^+$	0.1	0.2	0.2
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnR}^+$	0.5	0.7	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPR}^+$	0.2	16	0.7
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPH}^+$	1.7	1.1	0.7
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPR}_2^+$	1.2	6.6	7.0
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPH}_2^+$	0.5	0.9	7.0
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPRH}^+$		1.9	7.0
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPR}_3^+$	100	100	26
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPR}_2\text{H}^+$		1.1	26
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{PH}_2^+$			0.4
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{PH}_3^+$			0.1
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PR}_3^+$	6.6	11.2	30
$\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPR}_3^{2+}$	1.1	2.1	4.2

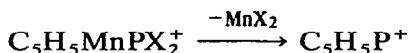
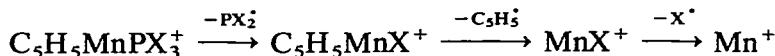
Zur Halogenabspaltung vom Molekülion gibt es eine Parallele im Verhalten der Tris(dimethylamino)phosphin-metall-carbonyl-Komplexe<sup>6,7</sup>, die analog primär ein  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Radikal abgeben können. Die Halogeneliminierung kommt aber nicht nur durch Elektronenstoß zustande, sondern findet teilweise schon vor der Ionisation als thermischer Prozess statt. Dies folgt aus dem Erscheinungsbild der Ionenaussbeutekurve von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBr}_2^+$ , welche bei der gleichen nominalen Elektronenenergie gegen null geht wie die entsprechende Kurve des Ions  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBr}_3^+$ , jedoch *ca.* 3 eV oberhalb dieses Wertes noch eine stark ausgeprägte Stufe zeigt. Die Energiedifferenz von 3 eV dürfte etwa der für die Abspaltung eines Br-Atoms aus dem Molekülion aufzuwendenden Dissoziationsenergie entsprechen.

Die Halogeneliminierung hinterlässt ein ungepaartes Elektron am P-Atom; als Folge wäre der Übergang der koordinativen  $\text{X}_2\text{P}|\rightarrow\text{Mn}$ -Bindung in eine kovalente  $\text{X}_2\text{P}^{\cdot-}\text{Mn}$ -Bindung zu diskutieren. Die formale Oxydationszahl des Mn-Atoms würde also eine Erhöhung von 2+ auf 3+ erfahren.

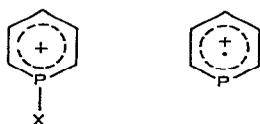
Das nach dem angeführten Zerfallsschema gebildete Ion C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnPX<sub>3</sub><sup>+</sup> kann einmal den gesamten Phosphinliganden abspalten:



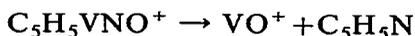
Darüber hinaus laufen jedoch auch Zerfallsprozesse ab, die Wanderungen von einem oder zwei Halogenatomen vom Phosphinliganden an das Manganatom einschliessen:



Umlagerungen dieser Art, d.h. die Wanderung elektronegativer Atome oder Atomgruppen eines Liganden an das Zentralmetall, sind ein Charakteristikum für das Fragmentierungsverhalten von Metallkomplexen<sup>2,3,8-10</sup>. Interessant ist in unserem Falle jedoch die Beteiligung des Fünfringes an der Umlagerung und die Bildung der offenbar sehr stabilen Ionen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>PX<sup>+</sup> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P<sup>+</sup>, denen wir folgende Konstitutionen zuschreiben:



Analoge Zerfallsprozesse haben wir an einigen Cyclopentadienyl-metall-nitrosyl-Komplexen beobachtet. Als Beispiel sei die Fragmentierung des aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(NO)<sub>2</sub>CO gebildeten Bruchstückions C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VNO<sup>+</sup> angeführt:



Für die Konstitution des abgespaltenen Neutralteilchens kommt hier nur die des stabilen Pyridinmoleküls in Frage, die gekoppelte Eliminierung eines C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikals und eines N-Atoms scheidet aus energetischen Gründen aus.

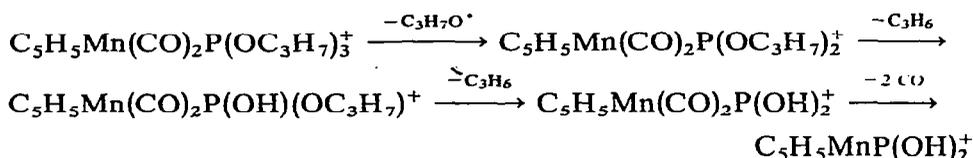
(b).  $X = \text{OC}_6\text{H}_5$ , *iso*-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Der Zerfall des P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Komplexes lehnt sich eng an das Zerfallsschema der Halogenphosphin-Verbindungen an, da der elektronegative C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-Rest für sich betrachtet sehr stabil ist und praktisch keiner Teilfragmentierung unterliegt. Die Unterschiede liegen einmal darin, dass die primäre Abspaltung eines Phenoxy-Radikals vom Molekülion hier unterbleibt (offenbar wegen der im Vergleich zur P-Halogen-Bindung höheren Festigkeit der P-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung) und erst ausgehend vom Fragmention C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> stattfindet. Zum anderen herrschen hier bezüglich des Verbleibs der positiven Ladung bei Spaltprozessen etwas andere Verhältnisse; so kann z.B. ein P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Teilchen die positive Ladung wesentlich besser stabilisieren als eine PCl<sub>2</sub>-Einheit. Nach den bisherigen Ausführungen bedarf das folgende Zerfallsschema des durch gekoppelte CO-Eliminierung gebildeten Ions C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> keiner weiteren Erläuterung.



Neben der Propylen- und Wassereliminierung, die in gleicher Weise auch beim Zerfall des freien Liganden ablaufen, kommt es auch zur Abspaltung von Isopropanol und Diisopropyläther, sowie zur Übertragung von Wasserstoff auf den Fünfring unter Eliminierung von Cyclopentadien. Bei den durch C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Abspaltung entstehenden Ionen dürfte der Ligand nicht mehr über den Phosphor sondern über ein O-Atom an das Zentralmetall gebunden sein; das Ion MnPO(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> etwa wäre als Mn<sup>+</sup>-O-P(OH)<sub>2</sub> zu beschreiben. Die formalen Oxydationszahlen 2+ des Mangans und 3+ des Phosphors bleiben auf diese Weise erhalten.

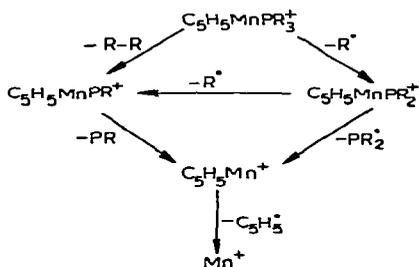
Das freie P(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> unterliegt u.a. der Abspaltung eines OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Radikals. Dieser Prozess findet im Falle des Komplexes nur ausgehend vom Molekülion statt, nicht dagegen vom Ion C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnP(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>. Als Erklärung für diesen Unterschied wäre die Aufnahme zusätzlicher koordinativer Bindungen der O-Atome des Phosphitliganden zum Zentralmetall zu diskutieren, die aber nur im koordinativ ungesättigten CO-freien Ion möglich sind und dort den Bruch der P-O-Bindungen zugunsten der Olefinabspaltung hemmen. Die Radikaleliminierung vom Molekülion bedingt eine zusätzliche Zerfallsfolge des komplexen Kations:



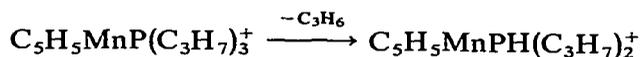
Die Bruchstücke C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P<sup>+</sup> bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P-OH<sup>+</sup> dürften durch Abspaltung von Mn(OH)<sub>2</sub> aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnP(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnP(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> entstehen. Metastabile Peaks, die auf ihre Bildungsweise hindeuten, konnten nicht aufgefunden werden.

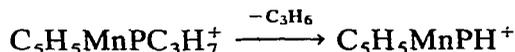
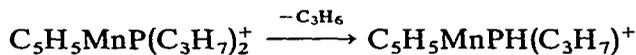
(c). X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, H

Die Fragmentierung der durch gekoppelte CO-Eliminierung entstandenen sehr intensiven C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MnPR<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen ist im Gegensatz zu den vorher genannten Beispielen durch sukzessive Abspaltung von R-Radikalen oder R-R-Einheiten gekennzeichnet. Die Phosphinliganden enthalten als zur Komplexbildung befähigtes Zentrum nur das Phosphoratom, so dass Umlagerungen kaum begünstigt sind.



Ist R = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, so erfolgt erwartungsgemäss auch Propyleneliminierung; diese Reaktionen sind jedoch von untergeordneter Bedeutung, da die gebildeten P-H-Bindungen nur wenig stabil sind.





Die Intensität der Ionen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnR}^+$  ist nur sehr gering, das Bruchstück  $\text{MnR}^+$  tritt gar nicht auf; andererseits erreichen die entsprechenden Fragmente bei den Halogenphosphin-Komplexen sehr hohe Häufigkeiten. Die geringe Elektronegativität des Phenyl- und des Isopropylrestes reicht zum Ablauf der erforderlichen Umlagerungen nicht aus.

Die Ionen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}^+$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PR}^+$  treten in diesen Massenspektren ebenfalls nicht auf. Ihre Entstehung würde die gleichzeitige Eliminierung von  $\text{MnR}_2$ -Neutralteilchen bedingen, einen Vorgang also, der wegen der geringen Stabilität dieser Moleküle nicht den für die Umlagerung benötigten Energiebedarf aufbringen könnte.

Der Zerfall des  $\text{PH}_3$ -Komplexes erfolgt ähnlich dem der  $\text{PR}_3$ -Verbindungen mit dem Unterschied, dass die CO-Liganden auch sukzessive abgespalten werden und die Eliminierung eines H-Atoms bereits vom Ion  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{PH}_3^+$  aus stattfinden kann.

### 3. IONISIERUNGSPOTENTIALE

Die Ionisierungsenergien der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PX}_3$ -Komplexe sind zusammen mit anderen Daten, zu denen Korrelationen bestehen, in Tabelle 5 aufgeführt. Da die Angaben über die Ionisierungspotentiale (IP) der freien Phosphorliganden in der Literatur grösseren Schwankungen unterliegen, haben wir diese Werte unter konstanten Bedingungen selbst noch einmal gemessen.

TABELLE 5

IONISIERUNGSPOTENTIALE UND  $\nu(\text{CO})$ -KRAFTKONSTANTEN DER  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PX}_3$ -KOMPLEXE

Komplex	IP(Komplex) (eV)	IP(Ligand) (eV)	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )
1. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	8.12	14.01	2028, 1944	15.71
2. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCl}_3$	8.12	10.52	1994, 1944	15.66
3. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBr}_3$	8.01	9.85	1994, 1945	15.67
4. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	7.40	8.60	1968, 1906	15.16
5. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$	7.28	10.10	1958, 1899	15.02
6. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$	7.17	8.05	1947, 1881	14.80
7. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	6.93	7.83	1944, 1883	14.79
8. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$	6.90	7.75	1932, 1870	14.60

Wir haben bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass bei Komplexen, die neben anderen Liganden auch Carbonylgruppen enthalten, zwischen den Ionisierungspotentialen und den  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bzw. den Symmetriekraftkonstanten der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen enge Beziehungen bestehen<sup>1,12</sup>. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die positive Ladung im komplexen Kation weitgehend am Zentralmetall lokalisiert ist. Die für die Entfernung eines nichtbindenden  $d$ -Elektrons bei der Ionisation aufzuwendende Energie ist umso geringer, je höher die durch die Gesamtheit der Liganden am Metallatom erzeugte negative Ladungsdichte ist; das IP eines

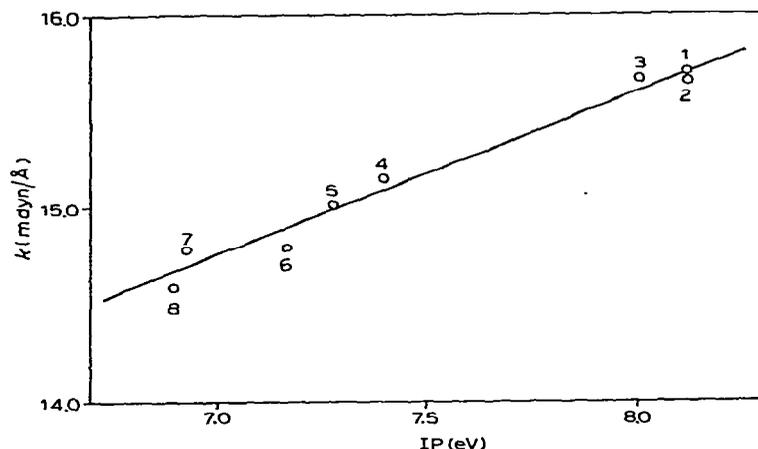


Fig. 1. Korrelation zwischen den Ionisierungspotentialen und den  $\nu(\text{CO})$ -Symmetriekraftkonstanten der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PX<sub>3</sub>-Komplexe. (Die Ziffern beziehen sich auf die Nummerierung in Tabelle 5.)

Komplexes wird also durch die Donor-Akzeptor-Stärke der Liganden beeinflusst. Das Donor-Akzeptor-Vermögen von Zweitliganden beeinflusst jedoch auch die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Komplexe. Aus Fig. 1 ist zu entnehmen, dass zwischen den Ionisierungsenergien und den  $\nu(\text{CO})$ -Kraftkonstanten der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PX<sub>3</sub>-Verbindungen eine annähernd lineare Korrelation existiert. Die IP-Werte solcher Verbindungen können also in gleicher Weise wie die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zur Charakterisierung des Donor-Akzeptor-Vermögens von Liganden herangezogen werden.

Der Effekt der Substituenten X auf die Donor-Akzeptor-Stärke des koordinativ gebundenen Phosphoratoms ist signifikant und bewirkt die beachtliche Änderung des IP von 1.2 eV beim Übergang vom PCl<sub>3</sub>- zum P(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>-Komplex. Aufgrund ihrer Elektronegativität bzw. ihrer Polarisierbarkeit erzeugen die Substituenten am P-Atom unterschiedliche positive Partiaalladungen. Die stark elektronenziehende Wirkung der Halogensubstituenten z.B. hat zur Folge, dass nicht nur das Donorvermögen des PCl<sub>3</sub>-Liganden geschwächt ist, sondern dass andererseits seine Akzeptorstärke erhöht in Erscheinung tritt. Die positive Partiaalladung bewirkt eine Kontraktion der Radialfunktionen der für die Rückbindung des P-Atoms verantwortlichen freien *d*-Orbitale, die dadurch günstigere Überlappungsmöglichkeiten mit besetzten *d*-Bahnfunktionen des Zentralmetalls erhalten und in stärkerem Masse Ladungsdichte übernehmen können.

Zwischen den Ionisierungspotentialen der Komplexe und denen der freien Phosphorliganden besteht ebenfalls ein in erster Näherung linearer Zusammenhang (Fig. 2). Lediglich der Messpunkt für die PH<sub>3</sub>-Verbindung liegt weit ab von der erhaltenen Näherungsgeraden, wofür eine Erklärung vorerst aussteht. Ähnliche Korrelationen wurden unlängst auch an anderen Phosphinkomplexen gefunden<sup>1,3</sup>.

Lineare Beziehungen dieser Art sind nur dann zu erwarten, wenn man bei gleichbleibendem koordinativ bindendem Ligandenzentrum (z.B. ein S-, N- oder P-Atom, die Isonitrilgruppe u. a.) lediglich die daran gebundenen Substituenten ändert. Der Messpunkt für das C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> liegt daher nicht im Bereich der Näherungsgeraden. Die Erklärung für den erhaltenen Zusammenhang ist folgende. Das IP des Phosphinliganden ist gleichbedeutend mit der Energie, die zur Entfernung eines Elektrons aus seinem nichtbindenden  $\sigma$ -Orbital aufgebracht werden muss. Je nie-

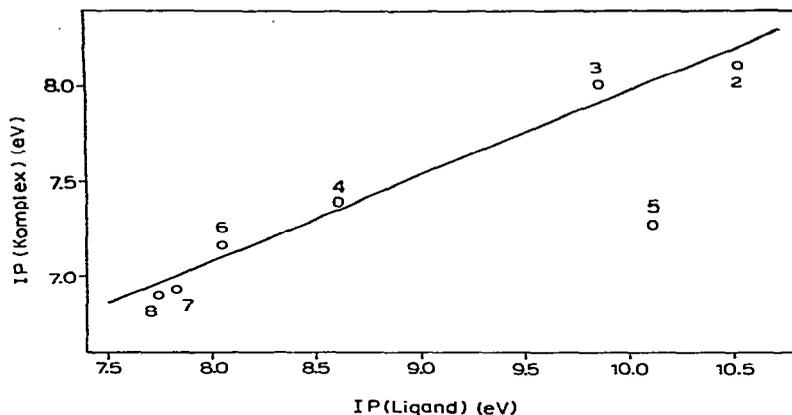


Fig. 2. Beziehung zwischen den Ionisierungspotentialen der  $PX_3$ -Liganden und der  $C_5H_5Mn(CO)_2PX_3$ -Komplexe. (Die Ziffern beziehen sich auf die Nummerierung in Tabelle 5.)

driger diese Energie ist, desto leichter kann das freie Elektronenpaar jedoch auch seine Donorwirkung entfalten und die Elektronendichte am Zentralmetall des gebildeten Komplexes erhöhen, damit also dessen IP erniedrigen.

#### 4. 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 betrug etwa  $200^\circ$ , die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Sämtliche Massenspektren wurden bei einer nominalen Elektronenenergie von 50 eV aufgenommen. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Faraday-Ionenauffänger. Die angegebenen Ionenintensitäten wurden im Hinblick auf Isotopenbeiträge von Nachbarionen korrigiert. Die Beimengung an  $C_5H_5Mn(CO)_3$  im Falle des  $C_5H_5Mn(CO)_2PCl_3$  fand ebenfalls durch Korrektur der Ionenintensitäten Berücksichtigung.

Bei der Messung der Ionisierungspotentiale wurde ein SEV verwendet; hierbei wurden ferner die Ionenziehspannungen, die Potentialdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger sowie das Elektronenblendenpotential gleich null gesetzt. Die Ionisierungspotentiale der Komplexe wurden sämtlich gegen  $C_5H_5Mn(CO)_3$  ( $IP = 8.12 \text{ eV}^1$ ) als Standard gemessen. Durch dieses Vorgehen ergaben sich bei der Auswertung der erhaltenen Ionenausbeutekurven nach der Extrapolationsmethode von Warren<sup>14</sup> keinerlei Schwierigkeiten, da der exponentielle Verlauf der Kurven der Komplexionen mit dem der Standardkurve in der Form weitgehend übereinstimmte, so dass für die relativen Potentialdifferenzen ein Fehler von nur  $\pm 0.05 \text{ eV}$  resultierte. Die Messung der IP-Werte der freien Phosphine erfolgte gegen Xenon als Standard.

Die in Tabelle 5 angegebenen Kraftkonstanten wurden aus den in Hexanlösung gemessenen  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe nach der Näherungsmethode

von Cotton und Kraihanzel<sup>15</sup> errechnet.

Die Darstellung der bereits bekannten Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>L mit L = PH<sub>3</sub><sup>16</sup>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>17</sup>, P(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>1</sup>, PCl<sub>3</sub><sup>18</sup> und P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>18</sup> erfolgte durch UV-Bestrahlung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> in Benzol in Gegenwart der Liganden. Die erstmalig synthetisierten Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PBr<sub>3</sub> (rote Nadeln, Schmp. 72°) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>P(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (gelbe Kristalle, Schmp. 37°) wurden ausgehend von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>THF in THF durch Austausch des THF gegen die betreffenden Liganden erhalten. Zur Reinigung wurden die Komplexe an Silicagel mit Hexan/Benzol chromatographiert und anschliessend im Hochvakuum sublimiert.

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. Fischer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Fräulein M. Pest für die Mitwirkung bei der Durchführung der Messungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Überlassung des Massenspektrometers.

#### LITERATUR

- 1 J. MÜLLER UND M. HERBERHOLD, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399.
- 2 J. MÜLLER UND J. A. CONNOR, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 3 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 4 J. LEWIS, A. R. MANNING, J. R. MILLER UND J. M. WILSON, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 1663.
- 5 A. FOFFANI, S. PIGNATARO, G. DISTEFANO UND G. INNORTA, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 473.
- 6 P. S. BRATERMAN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 198.
- 7 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1412.
- 8 M. J. BRUCE, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 495.
- 9 R. B. KING UND F. T. KORENOWSKI, *Chem. Commun.*, (1966) 771.
- 10 J. M. MILLER, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 828.
- 11 J. L. OCCOLOWITZ UND G. L. WHITE, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1179.
- 12 J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 13 G. DISTEFANO, G. INNORTA, S. PIGNATARO UND A. FOFFANI, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 165.
- 14 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
- 15 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 16 E. O. FISCHER, E. LOUIS UND R. J. J. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 122.
- 17 W. STROHMEIER UND C. BARBEAU, *Z. Naturforsch., B*, 17 (1962) 848.
- 18 W. STROHMEIER UND F. J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.

*J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 123–133