

Jörn Müller und Klaus Fendler

Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe, I

Sekundär-Ionen in den Massenspektren von π -Cyclopentadienyl-metallcarbonyl-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 9. Juni 1970)

In den Massenspektren von $\text{CpV}(\text{CO})_4$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) erscheinen bei geringfügig über das Normalmaß erhöhten Arbeitsdrucken bimetalliche Ionen, die aufgrund der Abhängigkeit ihrer Intensitäten vom Druck und von den Ionenziehspannungen als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen identifiziert wurden. Es wurden ferner metastabile Banden aufgefunden, die Zerfallsprozessen dieser Sekundär-Ionen entsprechen. Aus den Elektronenenergie-Ionenintensitäts-Diagrammen wurden Schlüsse auf die zum Teil recht komplexe Bildungsweise der Sekundär-Ionen gezogen.

Ion-Molecule Reactions of Organometallic Complexes, I

Secondary Ions in the Mass Spectra of π -Cyclopentadienyl Metal Carbonyl Complexes

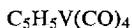
In the mass spectra of $\text{CpV}(\text{CO})_4$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, and $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) bimetallic ions appear when a slightly higher than normal operating pressure is used. The bimetallic ions were identified as products of ion-molecule reactions on the basis of the pressure and drawing-out voltage dependence of their intensities. Metastable peaks were also found which correspond to decomposition processes of these secondary ions. From the electron energy/ion intensity diagrams conclusions could be drawn about the mode of formation of the secondary ions, which is in part very complex.

Übersteigt der Gasdruck in der Ionenquelle eines Massenspektrometers den üblichen Arbeitswert von ca. 10^{-6} bis 10^{-5} Torr, so treten Stöße zwischen den gebildeten Ionen und neutralen Gasmolekülen auf. Unter Umständen können solche Stöße zu chemischen Reaktionen führen; man beobachtet dann im Massenspektrum Ionen, die oberhalb der Masse der untersuchten Verbindung erscheinen und die als Sekundär-Ionen bezeichnet werden¹⁾.

Aus der organischen Massenspektrometrie sind zahlreiche Beispiele für Ion-Molekül-Reaktionen bekannt, die zumeist in der Übertragung von Wasserstoff-

¹⁾ Vgl. die Übersichten: *J. H. Beynon*, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, S. 275 f., Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1960; *C. E. Melton* in *F. W. McLafferty*, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, S. 65 f., Academic Press, New York 1963; *D. P. Stevenson* in *C. A. McDowell*, *Mass Spectrometry*, S. 589 f., McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1963.

atomen, bisweilen auch einfachen Radikalen, vom Neutralmolekül auf ein Ion bestehen¹⁾. Dagegen erschien bislang erst eine Arbeit, die sich mit Ion-Molekül-Reaktionen bei Organometallkomplexen befaßt: *Schumacher* und *Taubenest* berichteten über das Auftreten bimetallischer Ionen wie Fe_2Cp_3^+ oder $\text{Ni}_2\text{Cp}_2\text{C}_3\text{H}_3^+$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) in den Massenspektren von Ferrocen bzw. Nickelocen²⁾. Da Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe hohe Wirkungsquerschnitte erwarten lassen, haben wir mit systematischen Arbeiten auf diesem Gebiet begonnen. Über die an π -Cyclopentadienyl-tetracarbonylvandium(I)³⁾ (**1**), π -Cyclopentadienyl-tricarbonylmangan(I)⁴⁾ (**2**) und π -Cyclopentadienyl-dicarbonylkobalt(I)⁵⁾ (**3**), durchgeführten Untersuchungen sei hier berichtet.



1



2



3

1. Sekundär-Ionen als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen

Die „normalen“ Massenspektren von **1**, **2** und **3** sind bekannt^{6,7)}. Die Fragmentierung besteht in der für Metallcarbonyl-Komplexe charakteristischen primären Eliminierung der CO-Gruppen, an die sich die Abspaltung des C_5H_5 -Liganden anschließt. Ferner beobachtet man Teilfragmentierungen des π -gebundenen Fünfringes unter Verlust von C_2H_2 - und C_3H_3 -Einheiten.

Bereits bei relativ geringer Druckerhöhung lassen sich in den Spektren der Komplexe bei hoher Registrierempfindlichkeit Ionen nachweisen, die nur Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen sein können. Die Ionenquellendrucke lagen noch in einem Bereich, der den Druck im Analysatorrohr des Atlas-CH4-Gerätes erst auf $5 \cdot 10^{-7}$ bis maximal 10^{-6} Torr ansteigen ließ. In Tab. 1 sind die registrierten Sekundär-Ionen aufgeführt. Die angegebenen relativen Intensitäten (jeweils auf das häufigste Sekundär-Ion bezogen) blieben über einen weiten Druckbereich annähernd konstant. Zum Nachweis, daß diese Ionen ihre Entstehung Ion-Molekül-Reaktionen verdanken und daß sie nicht etwa von geringfügigen Verunreinigungen der untersuchten Substanzen herrühren, wurde die Abhängigkeit ihrer Intensitäten vom Druck und von den Ionenziehspannungen untersucht.

Da die Intensitäten der primären Molekül-Ionen in einem weiten Bereich linear vom Druck abhängen, wurden sie als Maß für den nicht direkt meßbaren Ionenquellendruck herangezogen. Es erwies sich, daß in Übereinstimmung mit der Theorie¹⁾ eine lineare Beziehung zwischen dem Quadrat der Intensitäten der primären Molekül-Ionen (also auch dem Quadrat des Druckes) und den Häufigkeiten der Sekundär-Ionen existiert. In Abbild. 1 ist dies am Beispiel einiger Sekundär-Ionen im Massenspektrum von **1** gezeigt.

²⁾ E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. chim. Acta* **47**, 1525 (1964).

³⁾ E. O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **9b**, 503 (1954).

⁴⁾ E. O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch.* **9b**, 618 (1954).

⁵⁾ E. O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch.* **10b**, 355 (1955).

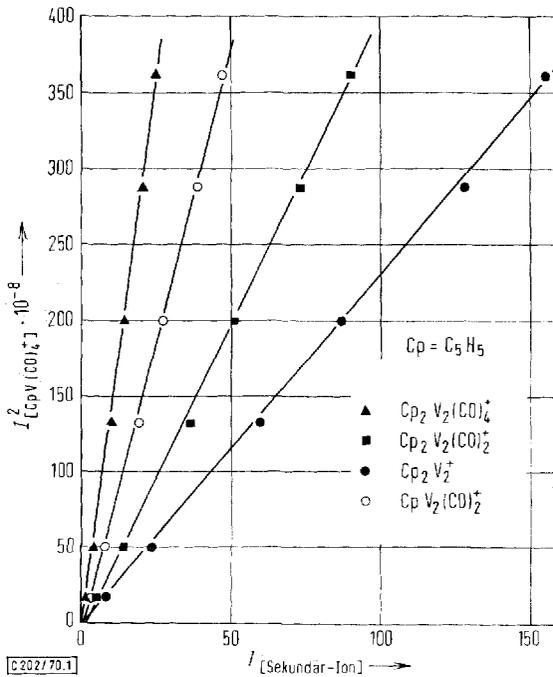
⁶⁾ R. E. Winters und R. W. Kiser, *J. organomet. Chem.* **4**, 190 (1965).

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

Tab. 1. Sekundär-Ionen in den Massenspektren von $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (1), $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (2) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (3) (Elektronenenergie 50 eV)

Ion $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$	M = V		M = Mn		M = Co	
	m/e	I_r	m/e	I_r	m/e	I_r
$\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_5^+$	372	0.3	—	—	—	—
$\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4^+$	344	16	—	—	—	—
$\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_3^+$	316	27	324	76	332	9.8
$\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_2^+$	288	56	296	0.4	304	9.3
$\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})^+$	260	45	268	14	276	26
Cp_2M_2^+	232	100	240	100	248	4.4
$\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO})_2^+$	262	3.3	—	—	—	—
$\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}_2(\text{CO})_3^+$	—	—	297	1.3	—	—
$\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO})^+$	234	34	—	—	250	1.3
$\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}_3^+$	206	26	—	—	222	54
$\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}_2^+$	205	16	213	8.6	221	13
$\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}^+$	204	12	212	2.3	220	3.7
$\text{CpM}_2(\text{CO})_3^+$	251	2.0	259	18	—	—
$\text{CpM}_2(\text{CO})_2^+$	223	28	231	76	239	4.2
$\text{CpM}_2(\text{CO})^+$	195	25	203	?	211	100
CpM_2^+	—	—	—	—	183	17

(I_r = relative Intensität, bezogen auf das häufigste Sekundär-Ion).



Abbild. 1. Abhängigkeit einiger Sekundär-Ionen-Intensitäten im Massenspektrum von $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (1) vom Quadrat des Ionenquellendrucks (dargestellt durch das Quadrat der Intensität des primären Molekül-Ions). Koordinateneinheiten willkürlich

Die Häufigkeiten der Sekundär-Ionen sollten mit abnehmender Verweilzeit der Primär-Ionen in der Ionenquelle stark absinken⁸⁾. Die Verweilzeit wird durch die Ionenziehspannung U_z bestimmt. Mit der von uns verwendeten Ionenquelle AN4 ist die Untersuchung dieses Effektes besonders einfach, da sie für Primär-Ionen zwei annähernd gleichstarke Intensitätsmaxima bei $U_z = 0$ und $U_z = 4.5$ V aufweist⁹⁾. Während sich die Häufigkeit der primären Molekül-Ionen beim Übergang von $U_z = 0$ auf $U_z = 4.5$ V nur um den Faktor 0.2 verringerte, sanken die Intensitäten der Sekundär-Ionen um den Faktor 5 ab.

In den Spektren von **1** und **2** wurden folgende „metastabile Banden“ beobachtet, die dem Zerfall von Sekundär-Ionen zuzuordnen sind (Tab. 2).

Tab. 2. Sekundär-Ionen zuzuordnende „metastabile Banden“ in den Massenspektren von $C_5H_5V(CO)_4$ (**1**) und $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**2**) ($C_5H_5 = Cp$)

1			
$m^* = 290.3$	entspr.	$Cp_2V_2(CO)_4^+$	$\longrightarrow Cp_2V_2(CO)_3^+ + CO$
$m^* = 262.5$	entspr.	$Cp_2V_2(CO)_3^+$	$\longrightarrow Cp_2V_2(CO)_2^+ + CO$
$m^* = 234.7$	entspr.	$Cp_2V_2(CO)_2^+$	$\longrightarrow Cp_2V_2(CO)^+ + CO$
$m^* = 207.0$	entspr.	$Cp_2V_2(CO)^+$	$\longrightarrow Cp_2V_2^+ + CO$
$m^* = 198.1$	entspr.	$CpV_2(CO)_3^+$	$\longrightarrow CpV_2(CO)_2^+ + CO$
$m^* = 170.5$	entspr.	$CpV_2(CO)_2^+$	$\longrightarrow CpV_2(CO)^+ + CO$
2			
$m^* = 270.4$	entspr.	$Cp_2Mn_2(CO)_3^+$	$\longrightarrow Cp_2Mn_2(CO)_2^+ + CO$
$m^* = 242.6$	entspr.	$Cp_2Mn_2(CO)_2^+$	$\longrightarrow Cp_2Mn_2(CO)^+ + CO$
$m^* = 221.7$	entspr.	$Cp_2Mn_2(CO)_3^+$	$\longrightarrow Cp_2Mn_2(CO)^+ + 2 CO$
$m^* = 214.9$	entspr.	$Cp_2Mn_2(CO)^+$	$\longrightarrow Cp_2Mn_2^+ + CO$
$m^* = 206.0$	entspr.	$CpMn_2(CO)_3^+$	$\longrightarrow CpMn_2(CO)_2^+ + CO$
$m^* = 142.6$	entspr.	$Cp_2Mn_2^+$	$\longrightarrow Cp_2Mn^+ + Mn$

Beim Komplex **3** waren die metastabilen Banden zu schwach, um mit Sicherheit im Untergrund erkannt zu werden. Die Sekundär-Ionen dürften hier jedoch ähnlichen Zerfallsprozessen unterliegen.

In allen drei Massenspektren erscheinen ferner die Ionen Cp_2M^+ ($M = V, Mn, Co$); die Druckabhängigkeit ihrer Intensitäten zeigte jedoch einen unregelmäßigen Gang, was ihre Entstehung allein durch Ion-Molekül-Reaktion ausschließt. Vielmehr rührt ein Teil dieser Ionen von geringfügigen Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukten in den untersuchten Proben her. Das metastabile Ion bei $m^* = 142.6$ im Spektrum von **2** weist jedoch darauf hin, daß die Ionen Cp_2M^+ auch im Zuge der Fragmentierung der Sekundär-Ionen entstehen können.

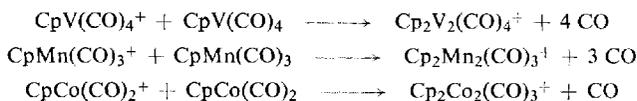
2. Energetische Messungen

Um zu entscheiden, welche Stoßprozesse zwischen Primär-Ionen und Neutralmolekülen jeweils zur Bildung der beobachteten Sekundär-Ionen führen, wurden die Elektronenenergie-Ionenintensitäts-Diagramme der Primär-Ionen aufgenommen und mit denen der Ion-Molekül-Reaktionsprodukte verglichen.

⁸⁾ H. W. Washburn, C. E. Berry und L. G. Hall, Analytic. Chem. **25**, 130 (1953).

⁹⁾ C. Brunnee und H. Voshage, Massenspektrometrie, S. 59, Verlag Karl Thieme KG., München 1964.

Am eindeutigsten liegen die Verhältnisse bei den Ionen $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_4^+$, $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_3^+$ und $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_3^+$, deren Auftrittsenergien in einem Bereich von ± 0.3 eV mit denen der primären Molekül-Ionen $\text{CpV}(\text{CO})_4^+$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2^+$ übereinstimmen. Daraus ergeben sich folgende Bildungsprozesse:



Die primär gebildeten Stoßkomplexe $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_8^+$, $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_6^+$ und $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4^+$ sind aus zwei Gründen nicht stabil und werden daher nicht beobachtet:

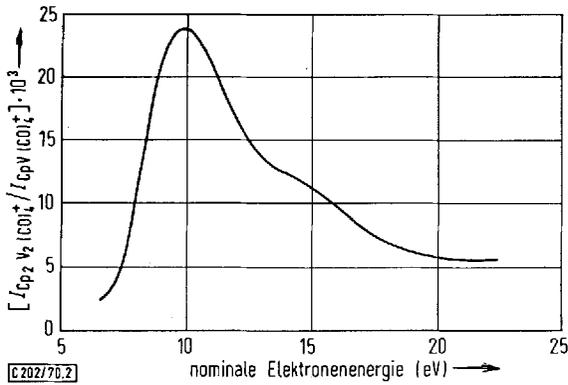
1. Die Neutralkomplexe sind bereits edelgaskonfiguriert; die primären Stoßkomplexe würden lediglich durch Ion-Dipol-Kräfte zusammengehalten werden können. Durch Verlust von CO-Liganden können jedoch stabilere Komplex-Ionen gebildet werden, in denen Metall-Metall- oder CO-Brückenbindungen wirksam werden. In diesem Zusammenhang ist auf die Existenz der stabilen Neutralverbindung $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_5^{10)}$ hinzuweisen, in der beide Bindungstypen nebeneinander vorliegen. Das entsprechende Sekundär-Ion $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_5^+$ wird im Spektrum von **1** mit allerdings sehr geringer Intensität beobachtet. Das aus **2** gebildete Ion-Molekül-Reaktionsprodukt $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_3^+$ ist isoelektronisch mit $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_5^+$.

2. Die primären Stoßkomplexe enthalten sicherlich relativ hohe Anregungsenergien, die sich aus folgenden Komponenten zusammensetzen können: kinetische Energie der Primär-Ionen, wenn sie vor dem Stoß bereits eine gewisse Beschleunigungsstrecke in der Ionisierungskammer durchlaufen haben; elektronische Anregungsenergie der Primär-Ionen durch den Ionisierungsprozeß mit 50V-Elektronen. Die Anregungsenergien der primären Stoßkomplexe können auf die abgespaltenen CO-Moleküle in Form von kinetischer Energie übertragen werden.

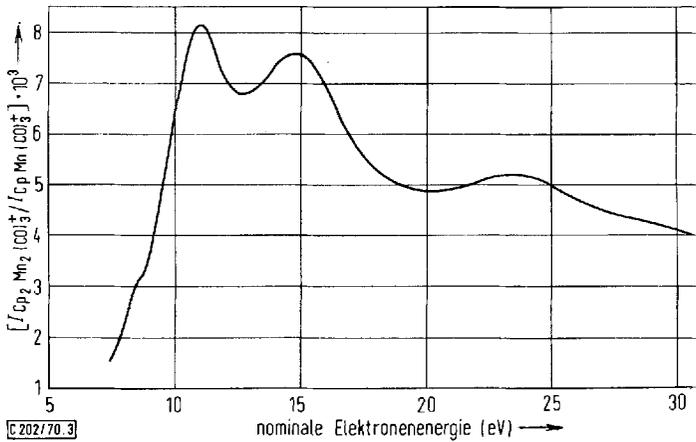
Der Einfluß der elektronischen Anregungsenergie der Primär-Ionen auf die Wirkungsquerschnitte der Ion-Molekül-Reaktionen geht aus Abbild. 2 bis 4 hervor, in denen jeweils das Intensitätsverhältnis $I[\text{Sekundär-Ion}]/I[\text{Primär-Ion}]$ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie aufgetragen ist. Alle drei Kurven zeigen dicht oberhalb der Auftrittspotentiale der Ionen ein ausgeprägtes Maximum, wie es für einen Resonanzprozeß charakteristisch ist, d. h. bei einer bestimmten (aus den Kurven allerdings nicht direkt entnehmbaren) Anregungsenergie des Primär-Ions ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß mit einem Neutralmolekül zur Reaktion führt, besonders hoch. Bezeichnenderweise nimmt die Breite dieses ersten Maximums vom Komplex **1** über **2** nach **3** stark ab, da die Anregungsenergie des primären Stoßkomplexes bei **1** durch vier, bei **2** durch drei und bei **3** nurmehr durch eine abgespaltene CO-Gruppe als kinetische Energie übernommen werden kann. Die Kurve von **2** zeigt noch zwei weitere Maxima bei höheren Anregungsenergien.

Wesentlich komplizierter ist die Bildungsweise der übrigen in Tab. I aufgeführten Sekundär-Ionen, die, wie bereits erwähnt, zu einem Teil über Zerfallsketten aus den

¹⁰⁾ E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **79**, 537 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 569 (1967).



Abbild. 2. Verhältnis der Intensität von $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_4^+$ zur Intensität von $\text{CpV}(\text{CO})_4^+$ als Funktion der Elektronenenergie

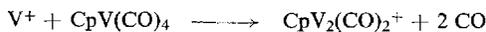


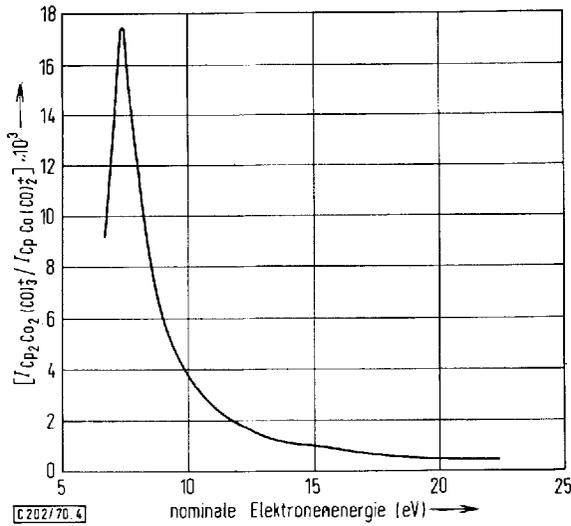
Abbild. 3. Verhältnis der Intensität von $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_3^+$ zur Intensität von $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ als Funktion der Elektronenenergie

Ion-Molekül-Reaktionsprodukten $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_4^+$, $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_3^+$ bzw. $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_3^+$ gebildet werden können. Ein typisches Beispiel für die Energie-Intensitäts-Diagramme dieser Folge-Ionen zeigt Abbild. 5. Die Kurve für das Sekundär-Ion $\text{CpCo}_2(\text{CO})^+$ schwenkt etwa bei der Energie, die gerade dem Auftrittspotential des Primärfragmentes Co^+ entspricht, in einen horizontalen Verlauf ein. Dies deutet auf den Bildungsprozeß

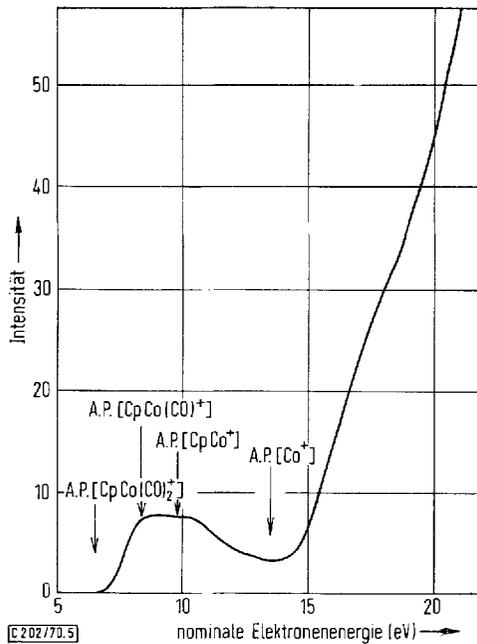


hin. In ähnlicher Weise ergeben sich aus den betreffenden Kurven für $\text{CpV}_2(\text{CO})_2^+$ und $\text{CpMn}_2(\text{CO})_3^+$ folgende Ion-Molekül-Reaktionen:





Abbild. 4. Verhältnis der Intensität von $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_3^+$ zur Intensität von $\text{CpCo}(\text{CO})_2^+$ als Funktion der Elektronenenergie



Abbild. 5. Elektronenenergie-Ionenintensitäts-Diagramm des Sekundär-Ions $\text{CpCo}_2(\text{CO})^+$. Die Pfeile geben die nominalen Auftretspotentiale (A.P.) der bezeichneten Primär-Ionen an. Intensitätsskala in willkürlichen Einheiten

Der durch das Ion $\text{CpCo}_2(\text{CO})^+$ erzeugte Ionenstrom geht jedoch erst nach Durchlaufen eines flachen Maximums beim Auftrittspotential des Primär-Ions $\text{CpCo}(\text{CO})_2^+$ gegen Null; es existiert demnach mindestens noch ein weiterer Bildungsweg für das Sekundär-Ion:



Aus dem Kurvenverlauf ist nicht ersichtlich, inwieweit noch andere Primär-Ionen, deren Auftrittspotentiale zwischen denen von Co^+ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2^+$ liegen, durch Stöße mit neutralen $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Molekülen das Sekundär-Ion $\text{CpCo}_2(\text{CO})^+$ zu bilden vermögen. Das Verhalten, erst beim Auftrittspotential des primären Molekül-Ions wirklich gegen Null zu gehen, ist den Energie-Intensitäts-Diagrammen aller hier betrachteter Sekundär-Ionen gemeinsam. Es sei noch erwähnt, daß die Sekundär-Ionen vom Typ $\text{CpM}_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO})_n^+$ u. a. über die Primär-Ionen MC_3H_3^+ erzeugt werden können:



Orientierende Versuche ergaben bereits, daß auch in den Massenspektren reiner Metallcarbonyle durch Ion-Molekül-Reaktionen erzeugte Sekundär-Ionen auftreten. Hierüber wird demnächst berichtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die Messungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Ionenquelle AN4 durchgeführt. Die Probenzuführung erfolgte über ein Gaseinlaßsystem mit Vorratsbehälter und Düse, das jeweils auf die der unterschiedlichen Flüchtigkeit der Substanzen angemessene Temperatur eingestellt wurde. Die Ionenquellentemperatur betrug ca. 220°, der Elektronenauffängerstrom 35 μA , die Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V; die Ionenziehspannungen wurden zur Erzielung einer hohen Sekundär-Ionen-Ausbeute auf 0 V gesetzt. Die Sekundär-Ionen wurden mit einem SEV registriert, die Primär-Ionen mit einem Faraday-Auffänger.

Die Substanzen wurden vor den Untersuchungen chromatographisch und durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt. Die Metallabscheidung in der Ionenquelle war trotz Anwendung höherer Arbeitsdrucke nur unbedeutend und führte nicht zu Störungen.