

Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe, IV¹⁾

Ion-Molekül-Reaktionen von (Cyclopentadienyl)nitrosynickel mit σ - und π -Donatoren in der Gasphase

Jörn Müller* und Werner Goll

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 19. Dezember 1972

Unter geeigneten Meßbedingungen treten im Massenspektrum von C_5H_5NiNO zweikernige Sekundär-Ionen auf. In Gegenwart verschiedener σ - oder π -Donatoren L finden zusätzliche Ion-Molekül-Reaktionen statt unter Bildung der Ionen $C_5H_5NiL^+$ sowie davon abgeleiteter Fragmente. Selbst mit inerten Verbindungen wie n-Hexan oder Cyclohexan werden Reaktionen beobachtet, wobei die Ionen $C_5H_5Ni(Hexen)^+$ bzw. $C_5H_5Ni(Cyclohexen)^+$ entstehen. Die relativen Wirkungsquerschnitte der Ion-Molekül-Reaktionen sowie die Auftrittspotentiale einiger Sekundär-Ionen wurden gemessen und interpretiert.

Ion-Molecule Reactions of Organometallic Complexes, IV¹⁾

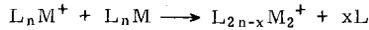
Ion-Molecule Reactions of (Cyclopentadienyl)nitrosynickel with σ - and π -Donors in the Gas Phase

Under suitable measuring conditions binuclear secondary ions appear in the mass spectrum of C_5H_5NiNO . If several σ - or π -donor molecules L are present, additional ion-molecule reactions occur with formation of the ions $C_5H_5NiL^+$ as well as of fragments derived from these. Even with inert compounds like n-hexane or cyclohexane reactions are observed by which the ions $C_5H_5Ni(hexene)^+$ and $C_5H_5Ni(cyclohexene)^+$ respectively are formed. The relative cross-sections of the ion-molecule reactions as well as the appearance potentials of several secondary ions have been measured and interpreted.

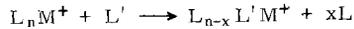
Eine Reihe von Arbeiten hat gezeigt, daß Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe in der Gasphase hohe Wirkungsquerschnitte besitzen und sich deshalb bereits in konventionellen Massenspektrometern bequem untersuchen lassen. Überdies beobachtet man eine wesentlich größere Vielfalt an Reaktionen als bei rein organischen Verbindungen¹⁻⁸⁾. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen läßt sich grundsätzlich zwischen zwei Typen von Ion-Molekül-Reaktionen unterscheiden:

- 1) III. Mitteil.: J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. **104**, 2207 (1971).
- 2) E. Schumacher und R. Taubenest, Helv. Chim. Acta **47**, 1525 (1964).
- 3) E. Schumacher und R. Taubenest, Helv. Chim. Acta **49**, 1447 (1966).
- 4) J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. **103**, 3141 (1970).
- 5) J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. **104**, 2199 (1971).
- 6) C. S. Kraihanzel, J. J. Conville und J. E. Sturm, Chem. Commun. **1971**, 159.
- 7) J. R. Gilbert, W. P. Leach und J. R. Miller, J. Organomet. Chem. **30**, C 41 (1971).
- 8) M. S. Foster und J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4924 (1971).

1. Der Stoß zwischen einem einkernigen Komplex-Ion L_nM^+ und dem Neutralmolekül L_nM ($L = \text{Ligand}$) führt unter Abspaltung eines oder mehrerer Ligandenmoleküle zu einem zweikernigen Ion (für mehrkernige Komplexe gilt sinngemäß das gleiche):



2. Beim Stoß zwischen einem Komplex-Ion L_nM^+ und einem weiteren Ligandenmolekül L' kann eine neue Metall-Ligand-Bindung entstehen:



Die bei Prozessen gemäß 1. bzw. 2. eliminierten Liganden L können die Anregungsenergie des primären Stoßkomplexes $L_{2n}M_2^+$ bzw. $L_nL'M^+$ in Form von kinetischer Energie abtransportieren; die Abspaltung dieser Liganden ist demgemäß von entscheidendem Einfluß auf den Erfolg der Ion-Molekül-Reaktionen.

In einer vorausgegangenen Veröffentlichung¹⁾ hatten wir erstmalig Ion-Molekül-Reaktionen vom Typ 2. des (Cyclopentadienyl)tricarbonylmangan-Kations mit einfachen Fluorverbindungen wie NF_3 , PF_3 , AsF_3 , SbF_3 und SF_4 im Massenspektrometer beschrieben. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Ion-Molekül-Reaktionen, bei denen eine größere Zahl von σ - und π -Donatoren die Rolle des neutralen, das aus (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel^{9,10)} gebildete Kation dagegen die Rolle des ionischen Stoßpartners spielt. Im Gegensatz zum $C_5H_5Mn(CO)_3^+$ -Ion mit drei leicht eliminierbaren CO-Gruppen besitzt das $C_5H_5NiNO^+$ -Ion nur einen leicht abspaltbaren Liganden ($L = NO$), so daß relativ einfache und übersichtliche Prozesse zu erwarten sind.

1. Primär- und Sekundär-Ionen im Massenspektrum von C_5H_5NiNO

Tab. 1 zeigt das normale oder Primär-Ionen-Massenspektrum von (Cyclopentadienyl)nitrosylnickel bei 50 eV, das erwartungsgemäß recht einfach ist. Die Fragmen-

Tab. 1. Massenspektrum von C_5H_5NiNO

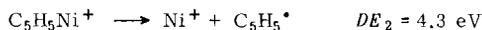
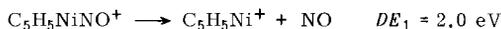
m/e^*	Ion	rel. Intensität	IP bzw. AP [eV]
153	$C_5H_5NiNO^+$	65	8.5
123	$C_5H_5Ni^+$	100	10.5
108	$C_4H_2Ni^+$	1.2	
97	$C_3H_3Ni^+$	24	
96	$C_3H_2Ni^+$	6.6	
95	C_3HNi^+	2.2	
88	$NiNO^+$	1.1	
84	$C_2H_2Ni^+$	3.6	
83	C_2HNi^+	1.0	
76.5	$C_5H_5NiNO^{++}$	1.0	
58	Ni^+	42	14.8

*^o) Bezogen auf das ⁵⁸Ni-Isotop.

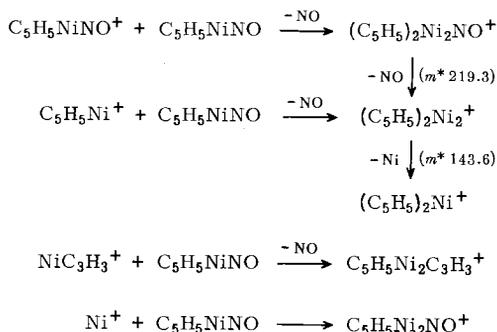
⁹⁾ T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 165 (1955).

¹⁰⁾ E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. Naturforsch. **10b**, 598 (1955).

tierung ist charakterisiert durch den primären Verlust des Nitrosylliganden und den sich anschließenden Abbau des $C_5H_5Ni^+$ -Ions entweder unter Metall-Ligand-Spaltung (Bildung von Ni^+) oder über eine Acetylen- (Bildung von $C_3H_3Ni^+$) und nachfolgende C_3H_3 -Eliminierung. Aus dem in Tab. 1 angeführten Ionisierungspotential (IP) des Komplexes und den Auftrittspotentialen (AP) der wichtigsten Fragment-Ionen ergeben sich folgende Dissoziationsenergien (DE):



Unter geeigneten Meßbedingungen (höherer Druck, niedrigere Elektronenenergie, niedrigere Ionenziehspannung) erscheinen im Massenspektrum von C_5H_5NiNO die in Tab. 2 aufgeführten Sekundär-Ionen als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen. Anhaltspunkte für die Entstehung dieser Ionen ergeben sich einmal aus einem Vergleich der Auftrittspotentiale AP in Tab. 1 und 2; haben nämlich ein Primär- und ein Sekundär-Ion annähernd gleiche AP -Werte, so ist das Primär-Ion mit hoher Wahrscheinlichkeit als Stoßpartner beim Bildungsprozeß des Sekundär-Ions anzusehen⁴⁾. Zum anderen beobachtet man im Sekundär-Ionen-Spektrum einige „metastabile“ Banden, die Fragmentierungen von Sekundär-Ionen anzeigen. Insgesamt ergeben sich folgende Bildungs- und Zerfallsreaktionen:



Tab. 2. Sekundär-Ionen im Massenspektrum von C_5H_5NiNO

m/e^*	Ion	relative Intensität für			AP [eV]
		20 eV	15 eV	12 eV	
276	$(C_5H_5)_2Ni_2NO^+$	100	100	100	8.5
246	$(C_5H_5)_2Ni_2^+$	76	60	22	10.9
220	$C_5H_5Ni_2C_3H_3^+$	13	1.7	0	15.5
211	$C_5H_5Ni_2NO^+$	8.5	2.4	0	15.0
188	$(C_5H_5)_2Ni^+$	77	42	26	7.8

*⁴⁾ Bezogen auf das ⁵⁸Ni-Isotop.

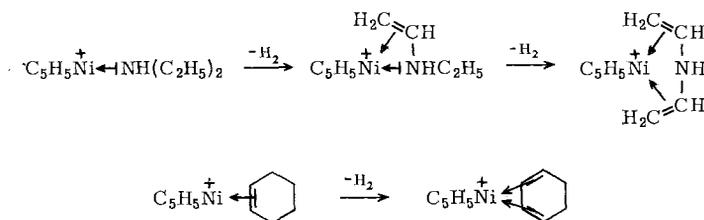
Der besonders niedere Wert für das AP des Ions $(C_5H_5)_2Ni^+$, der noch unter dem IP von C_5H_5NiNO liegt, läßt darauf schließen, daß die untersuchte Substanzprobe

geringe Mengen an Nickelocen ($IP = 7.2 \text{ eV}^{11}$) enthielt. Doch zeigt sowohl der sehr flache exponentielle Anstieg der Elektronenenergie/Ionenintensitäts-Kurve von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$ als auch die „metastabile“ Bande $m^* 143.6$, daß ein Teil des Ionenstromes von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$ über die angeführten Ion-Molekül-Reaktionen entsteht.

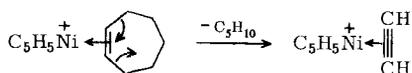
2. Ion-Molekül-Reaktionen im System $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO} + \text{Ligand}$

Läßt man über getrennte Wege $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ und verschiedene σ - oder π -Donatoren L gleichzeitig in die Ionenquelle des Massenspektrometers bei 20 eV einströmen, so erscheinen in den Spektren neben den bereits erwähnten zweikernigen Sekundär-Ionen (Tab. 2) die in Tab. 3 aufgeführten Ionen. Ihre Intensitäten sind linear abhängig von den Vorratsdrücken sowohl des Komplexes als auch der Liganden L, was als wichtigster Beweis dafür gewertet werden muß, daß diese Ionen ebenfalls Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen sind. Überraschend ist die große Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten, die in Tab. 3 zum Ausdruck kommt. Unter den von uns untersuchten Beispielen ergaben lediglich die potentiellen Liganden CO, PF_3 , HCl und CH_3Cl keine Ion-Molekül-Assoziate, was in diesen Fällen auf den zu schwachen Donor- (HCl , CH_3Cl) bzw. den zu starken Akzeptorcharakter (CO , PF_3) dieser Moleküle zurückgeführt werden kann.

Ist L ein Molekül relativ einfacher Struktur wie H_2O , NH_3 , Aceton, Äthylen oder Acetylen, so beobachtet man im Sekundär-Ionen-Spektrum lediglich das Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$. Demgegenüber treten in den übrigen untersuchten Fällen weitere Spezies auf, die bei niedrigeren Massenzahlen erscheinen und offenbar Bruchstücke eines primär entstandenen $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$ -Ions darstellen. Die Fragmentierung der an das Ni-Atom koordinierten Liganden L erfolgt dabei überwiegend in der Weise, daß durch die Abspaltung von H-Atomen bzw. H_2 -Molekülen neue π -Bindungen und damit neue zur Komplexbildung befähigte Zentren entstehen, wie die folgenden Beispiele zeigen:



Damit entspricht diese Art des Abbaus vollauf den Gesetzmäßigkeiten, die die Fragmentierung metallorganischer Komplexe im Massenspektrometer bestimmen¹². Dies trifft auch für die Ringspaltungsprozesse zu, denen die Sekundär-Ionen mit cyclischen Olefinen unterliegen, z. B.:



¹¹ J. Müller und L. D'Or, J. Organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

¹² J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 653 (1972).

Tab. 3. Sekundär-Ionen im System $C_5H_5NiNO^+ + L$

L	<i>m/e</i> *)	Sekundär-Ion	rel. Intensität bei 20 eV	AP [eV]	Q_r
H ₂ O	141	C ₅ H ₅ NiOH ₂ ⁺	100		0.2
C ₂ H ₅ OH	169	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₅ OH ⁺	100		9.9
	167	C ₅ H ₅ NiH ₂ C=CHOH ⁺	1.5		
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	197	C ₅ H ₅ NiO(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	100		16.7
	195	C ₅ H ₅ NiH ₂ C=CHOC ₂ H ₅ ⁺	8.5		
	166	C ₅ H ₅ NiOC ₂ H ₃ ⁺	18		
	164	C ₅ H ₅ NiOC ₂ H ⁺	7.2		
	138	C ₅ H ₅ NiCH ₃ ⁺	4.0		
	137	C ₆ H ₇ Ni ⁺	1.1		
	136	C ₆ H ₆ Ni ⁺	1.7		
H ₃ COCH ₂ CH ₂ OCH ₃	213	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₄ (OCH ₃) ₂ ⁺	100		22.1
	166	C ₅ H ₅ NiOC ₂ H ₃ ⁺	20		
NH ₃	140	C ₅ H ₅ NiNH ₃ ⁺	100	8.4	10.5
HN(C ₂ H ₅) ₂	196	C ₅ H ₅ NiHN(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	100	8.3	16.5
	194	C ₅ H ₅ NiH ₂ C=CHNHC ₂ H ₅ ⁺	38	9.8	
	192	C ₅ H ₅ Ni(H ₂ C=CH) ₂ NH ⁺	9.8		
	166	C ₅ H ₅ NiH ₂ C=CHNH ₂ ⁺	8.8		
Aceton	181	C ₅ H ₅ NiCO(CH ₃) ₂ ⁺	100	8.5	30.7
Äthylen	151	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₄ ⁺	100		1.0
Acetylen	149	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₂ ⁺	100		2.5
Butadien	177	C ₅ H ₅ NiC ₄ H ₆ ⁺	100		9.2
	149	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₂ ⁺	9.1		
Cyclopenten	191	C ₅ H ₅ NiC ₅ H ₈ ⁺	89		8.0
	189	C ₅ H ₅ NiC ₅ H ₆ ⁺	100		
n-Hexan	207	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₁₂ ⁺	100	10.2	6.9
	164	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₅ ⁺	71		
Cyclohexan	205	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₁₀ ⁺	100	10.0	12.8
	203	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₈ ⁺	67		
	201	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₆ ⁺	39		
	164	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₅ ⁺	43		
	137	C ₆ H ₇ Ni ⁺	68		
	136	C ₆ H ₆ Ni ⁺	20		
Cyclohexen	205	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₁₀ ⁺	100	8.6	16.1
	203	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₈ ⁺	61	10.0	
	201	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₆ ⁺	18		
	177	C ₅ H ₅ NiC ₄ H ₆ ⁺	42		
	164	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₅ ⁺	14		

Tab. 3 (Fortsetzung)

L	m/e^*	Sekundär-Ion	rel. Intensität bei 20 eV	AP [eV]	Q_T
	138	$C_5H_5NiCH_3^+$	6.8		
	137	$C_6H_7Ni^+$	39		
	136	$C_6H_6Ni^+$	53		
1,3-Cyclohexadien	203	$C_5H_5NiC_6H_8^+$	100		19.1
	201	$C_5H_5NiC_6H_6^+$	15		
	200	$C_5H_5NiC_6H_5^+$	18		
	137	$C_6H_7Ni^+$	2.8		
	136	$C_6H_6Ni^+$	37		
Benzol	201	$C_5H_5NiC_6H_6^+$	100		14.5
	200	$C_5H_5NiC_6H_5^+$	12		
	175	$C_5H_5NiC_4H_4^+$	9.4		
	136	$C_6H_6Ni^+$	32		
Cyclohepten	219	$C_5H_5NiC_7H_{12}^+$	70		25.6
	217	$C_5H_5NiC_7H_{10}^+$	13		
	189	$C_5H_5NiC_5H_6^+$	5.1		
	149	$C_5H_5NiC_2H_2^+$	100		
Cycloheptatrien	215	$C_5H_5NiC_7H_8^+$	64	8.3	37.3
	214	$C_5H_5NiC_7H_7^+$	9.3		
	149	$C_5H_5NiC_2H_2^+$	100	10.1	
	137	$C_6H_7Ni^+$	4.7		
	136	$C_6H_6Ni^+$	5.4		
Norbornadien	215	$C_5H_5NiC_7H_8^+$	100		26.0
	214	$C_5H_5NiC_7H_7^+$	12		
	213	$C_5H_5NiC_7H_6^+$	8.2		
	189	$C_5H_5NiC_5H_6^+$	5.9		
	149	$C_5H_5NiC_2H_2^+$	72		
	137	$C_6H_7Ni^+$	5.7		
	136	$C_6H_6Ni^+$	6.7		
Cycloocten	233	$C_5H_5NiC_8H_{14}^+$	100		29.9
	231	$C_5H_5NiC_8H_{12}^+$	14		
	229	$C_5H_5NiC_8H_{10}^+$	9.5		
	167	$C_5H_5NiC_3H_8^+$	12		
	166	$C_5H_5NiC_3H_7^+$	2.5		
	165	$C_5H_5NiC_3H_6^+$	17		
	164	$C_5H_5NiC_3H_5^+$	11		
	163	$C_5H_5NiC_3H_4^+$	44		
	149	$C_5H_5NiC_2H_2^+$	5.3		
	137	$C_6H_7Ni^+$	32		
	136	$C_6H_6Ni^+$	3.9		

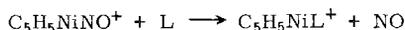
Tab. 3 (Fortsetzung)

L	<i>m/e</i> *)	Sekundär-Ion	rel. Intensität bei 20 eV	AP [eV]	<i>Q_r</i>
1,5-Cyclooctadien	231	C ₅ H ₅ NiC ₈ H ₁₂ ⁻	100		35.5
	229	C ₅ H ₅ NiC ₈ H ₁₀ ⁺	9.4		
	203	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₈ ⁺	16		
	166	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₇ ⁺	8.9		
	165	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₆ ⁺	6.4		
	164	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₅ ⁺	3.0		
	163	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₄ ⁺	43		
	149	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₂ ⁺	4.8		
	137	C ₆ H ₇ Ni ⁺	39		
	136	C ₆ H ₆ Ni ⁺	5.3		
	1,3-Cyclooctadien	231	C ₅ H ₅ NiC ₈ H ₁₂ ⁺	100	
229		C ₅ H ₅ NiC ₈ H ₁₀ ⁺	11.4		
203		C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₈ ⁺	12		
166		C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₇ ⁺	5.8		
165		C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₆ ⁺	6.4		
164		C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₅ ⁺	5.9		
163		C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₄ ⁺	46		
149		C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₂ ⁺	4.4		
137		C ₆ H ₇ Ni ⁺	31		
136		C ₆ H ₆ Ni ⁺	6.1		
1,3,5-Cyclooctatrien	229	C ₅ H ₅ NiC ₈ H ₁₀ ⁺	100		30.2
	214	C ₅ H ₅ NiC ₇ H ₇ ⁺	6.7		
	201	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₆ ⁺	17		
	200	C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₅ ⁺	4.2		
	166	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₇ ⁺	2.7		
	165	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₆ ⁺	1.0		
	164	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₅ ⁺	3.5		
	163	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₄ ⁺	28		
	162	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₃ ⁺	3.8		
	161	C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₂ ⁺	9.3		
	151	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₄ ⁺	2.8		
	149	C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₂ ⁺	3.3		
	137	C ₆ H ₇ Ni ⁺	23		
	136	C ₆ H ₆ Ni ⁺	11		
	Cyclooctatetraen	227	C ₅ H ₅ NiC ₈ H ₈ ⁺	100	
201		C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₆ ⁺	12		
200		C ₅ H ₅ NiC ₆ H ₅ ⁺	7.4		
162		C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₃ ⁺	7.3		
161		C ₅ H ₅ NiC ₃ H ₂ ⁺	26		
149		C ₅ H ₅ NiC ₂ H ₂ ⁺	13		
136		C ₆ H ₆ Ni ⁺	18		

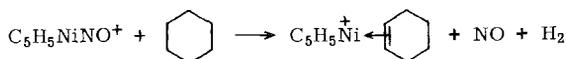
*) Bezogen auf das ⁵⁸Ni-Isotop.

Völlig unerwartet war das Verhalten der komplexchemisch indifferenten Moleküle n-Hexan und Cyclohexan, die mit C_5H_5NiNO ebenfalls Ion-Molekül-Reaktionen eingehen. In diesen Fällen werden durch Abspaltung von H_2 überhaupt erst die zur Komplexbildung erforderlichen π -Bindungen geschaffen; das Ion $C_5H_5NiL^+$ wird demgemäß nicht beobachtet, vielmehr erscheint das Ion $C_5H_5Ni(L-H_2)^+$.

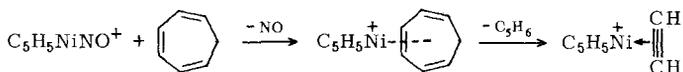
Um weitere Aufschlüsse über die Bildung der Sekundär-Ionen in den Systemen $C_5H_5NiNO + L$ unter Elektronenbeschuß zu erhalten, wurden an einigen repräsentativen Beispielen die Auftrittspotentiale gemessen (Tab. 3). Die AP -Werte der Ionen $C_5H_5NiL^+$ ($L = NH_3, HN(C_2H_5)_2, \text{Aceton, Cyclohexan, Cycloheptatrien}$) sind innerhalb der Fehlergrenzen (ca. $\pm 0.3 \text{ eV}$) gleich dem IP von C_5H_5NiNO und liegen unterhalb der durch Elektronenstoß gemessenen IP -Werte der Liganden L . Daraus folgt, daß das $C_5H_5NiNO^+$ -Ion die Rolle des positiven, der Ligand L die des neutralen Stoßpartners spielt. Der primäre Stoßkomplex $C_5H_5Ni(NO)L^+$ kann sowohl den Liganden L unter Rückbildung des $C_5H_5NiNO^+$ -Ions als auch die NO -Gruppe unter Bildung des $C_5H_5NiL^+$ -Ions eliminieren, wobei letzterer Vorgang angesichts des starken Akzeptorcharakters der NO -Gruppe, die aus einem positiven Komplex-Ion leichter abgespalten werden kann als ein Donorligand, bevorzugt ablaufen sollte. Die Bildungsgleichung der $C_5H_5NiL^+$ -Ionen ist demnach wie folgt zu formulieren:



Die durch H_2 -Abspaltung oder andere Abbaureaktionen des $C_5H_5NiL^+$ -Ions entstandenen Fragmente haben erwartungsgemäß höhere Auftrittspotentiale. Im Falle $L = \text{Cyclohexan}$ kann das Ion $C_5H_5NiC_6H_{10}^+$ überhaupt erst gebildet werden, wenn das Primär-Ion $C_5H_5NiNO^+$ über eine zusätzliche Anregungsenergie von 1.5 eV verfügt. Die Bildungsgleichung lautet dann:



Nahezu die gleichen Anregungsenergien sind erforderlich für den Ablauf der Reaktion mit $L = n\text{-Hexan}$ (Bildung von $C_5H_5NiC_6H_{12}^+$), für die Abspaltung von H_2 für $L = \text{Cyclohexan}$ sowie für die Bildung des $C_5H_5NiC_2H_2^+$ -Ions im Falle von $L = \text{Cycloheptatrien}$, die unter Abspaltung von Cyclopentadien verlaufen dürfte:



Interessante Aufschlüsse über die Ion-Molekül-Reaktionen im System C_5H_5NiNO/L geben die in der letzten Spalte von Tab. 3 aufgeführten relativen Wirkungsquerschnitte Q_r , die in folgender Weise ermittelt wurden. Zunächst wurde für jedes C_5H_5NiNO/L -System eine Maßzahl Q_L errechnet, die sich aus der Summe der

Intensitäten sämtlicher identifizierter Sekundär-Ionen des Systems ergibt und die auf gleiche Intensität I des Primär-Ions sowie auf gleichen Vorratsdruck p des Liganden bezogen ist:

$$Q_L = \frac{\Sigma I[\text{Sekundär-Ionen}]}{I[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}^+] \cdot p[\text{L}]}$$

Der Q_L -Wert für L = Äthylen wurde = 1 gesetzt, so daß für die Q_r -Werte gilt:

$$Q_r = \frac{Q_L}{Q_{\text{Äthylen}}}$$

Die Q_r -Werte in Tab. 3 lassen nun qualitativ eine Reihe von Einflüssen erkennen, die sich auf die Wirkungsquerschnitte der Ion-Molekül-Reaktionen auswirken und die abschließend diskutiert seien:

1. Die Molekülgröße des Liganden L. Man erkennt diesen Einfluß bei einem Vergleich der Q_r -Werte von Liganden gleicher Zahl und gleicher Natur der funktionellen Gruppen aber unterschiedlicher Ringgröße wie 1,3-Cyclohexadien, Norbornadien und 1,3- bzw. 1,5-Cyclooctadien. Die Molekülgröße dürfte vor allem den Stoßquerschnitt (d. h. die „Kinetik“ der Reaktionen) beeinflussen, wobei sowohl ein geometrischer Faktor als auch die bei zunehmender Molekülgröße steigende Polarisierbarkeit des neutralen Stoßpartners L in Betracht gezogen werden muß.

2. Der Donorcharakter bzw. die Nucleophilie des Liganden L. Die Zunahme des Donorcharakters in den Reihen $\text{H}_2\text{O} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ oder $\text{NH}_3 < \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ spiegelt sich deutlich in einer Zunahme der Q_r -Werte wider.

3. Die Zahl der Donorzentren im Liganden L. Zur Erläuterung sei als Beispiel die Reihe Cyclohexan—Cyclohexen—Cyclohexadien—Benzol gewählt. Bis zum Cyclohexadien steigt Q_r stark an und erreicht hier ein Maximum, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß das Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_6\text{H}_8^+$ gerade edelgaskonfiguriert ist. Der relativ starke Abfall zum Benzol ist sicherlich teilweise auf dessen Resonanzstabilisierung zurückzuführen, die bei der Komplexbindung an die $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$ -Einheit partiell aufgehoben wird. Ein Abfall der Q_r -Werte ist zwar auch in der Reihe Cyclooctadien—Cyclooctatrien zu beobachten, bleibt jedoch relativ geringer als in der Reihe Cyclohexadien—Benzol. Der starke Abfall zum Cyclooctatetraen entzieht sich allerdings einer einfachen Deutung.

Eine scharfe Trennung der geschilderten Effekte ist naturgemäß nicht möglich. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß das Studium von Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase wertvolle Aufschlüsse über Metall-Ligand-Wechselwirkungen liefern kann und daß zugleich der Ablauf von Komplexbildungsreaktionen untersucht werden kann, die lediglich als Folge von Stößen zwischen zwei Teilchen und unter Ausschluß störender Solvatationseffekte zustande kommen.

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

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 durchgeführt. Die Ionenbeschleunigungsspannung betrug 3000 V, die Temperatur der Ionenquelle 200°, der Elektronenauffänger-Strom 20 μ A. Zur Erhöhung der Sekundär-Ionen-Ausbeuten wurden die Ionenziehspannungen auf Null gesetzt (Erhöhung der Verweilzeit der Primär-Ionen im Stoßraum der Ionenquelle). Ferner wurde Potentialgleichheit zwischen Ionisierungskammer, Elektronenblende und Elektronenauffänger hergestellt. Zur Registrierung der Spektren diente ein SEV in Verbindung mit einem Kompensationsschreiber.

Die Substanzen wurden vor den Untersuchungen frisch destilliert und über ein Doppelinlaßsystem mit Vorratsbehältern und Düsen in die Ionenquelle eingeleitet. Die Temperatur des Einlaßsystems betrug 70°, die des Verbindungsrohres zur Ionenquelle 80°. Die Vorratsdrucke wurden mit einem Membran-Mikromanometer gemessen.

Die Identifizierung der Sekundär-Ionen in ihrer Eigenschaft als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen erfolgte über die Messung der Abhängigkeit ihrer Intensitäten sowohl von den Vorratsdrucken als auch von den Ionenziehspannungen⁴⁾. Die in Tab. 2 und 3 angegebenen Intensitäten der Sekundär-Ionen sind jeweils auf das intensivste Sekundär-Ion bezogen.

Zur Messung der Auftrittspotentiale wurde nach der Methode der extrapolierten Differenzen von *Warren*¹³⁾ verfahren. Als Standard für das *IP* von C_5H_5NiNO diente Xenon, alle anderen Potentiale wurden gegen C_5H_5NiNO als Standard gemessen.

¹³⁾ *J. W. Warren*, Nature (London) **165**, 810 (1950).