

Ion-Molekül-Reaktionen metallorganischer Komplexe, V¹⁾

Ion-Molekül-Reaktionen von Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexen 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 6. Februar 1974

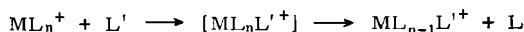
Läßt man unter geeigneten Meßbedingungen $C_5H_5V(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_3$ oder $C_5H_5Co(CO)_2$ zusammen mit einer Vielzahl von σ - oder π -Donatoren L in die Ionenquelle eines Massenspektrometers einströmen, so werden vorwiegend nach der Gleichung $C_5H_5M(CO)_n^+ + L \rightarrow C_5H_5ML^+ + n CO$ Sekundär-Ionen $C_5H_5ML^+$ und davon abgeleitete Fragment-Ionen gebildet. Der Ablauf und die relativen Wirkungsquerschnitte der Ion-Molekül-Reaktionen sowie die Art der Fragment-Ionen werden durch die Liganden L und durch das Metall M bestimmt.

Ion-Molecule Reactions of Organometallic Complexes, V¹⁾

Ion-Molecule Reactions of Carbonyl(cyclopentadienyl)metal Complexes with σ - and π -Donors in the Gas Phase

When under suitable measuring conditions $C_5H_5V(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_3$, or $C_5H_5Co(CO)_2$ together with a variety of σ - and π -donor molecules L are introduced into the ion source of a mass spectrometer, secondary ions $C_5H_5ML^+$ and fragment ions derived therefrom are formed according to the equation $C_5H_5M(CO)_n^+ + L \rightarrow C_5H_5ML^+ + n CO$. The course and the relative cross-sections of the ion-molecule reactions as well as the nature of the fragment ions depend on the ligand molecules L and on the metal atom M.

Der Stoß eines Komplex-Ions ML_n^+ (M = Metall; L = Ligand) mit einem Neutalmolekül L' , das über geeignete zur Komplexbindung befähigte Zentren (σ -Elektronenpaare oder π -Elektronen) verfügt, kann zu einer Ligandenaustauschreaktion führen¹⁻³⁾:



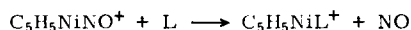
Die Anregungsenergie des nicht beobachtbaren primären Stoßkomplexes $[ML_nL'^+]$ wird als kinetische Energie auf den austretenden Liganden L übertragen. Derartige Prozesse können in der Ionenquelle eines Massenspektrometers ablaufen, wenn die Ion-Molekül-Stoßwahrscheinlichkeit durch Erhöhung des Gasdruckes und Verlängerung der Verweilzeit der Ionen in der Quelle hinreichend groß wird.

¹⁾ IV. Mittel.: J. Müller und W. Goll, Chem. Ber. 106, 1129 (1973).

²⁾ J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. 104, 2207 (1971).

³⁾ M. S. Foster und J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4924 (1971).

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ hatten wir über Ion-Molekül-Reaktionen von (Cyclopentadienyl)nitrosynickel mit σ - und π -Donatoren berichtet, die nach folgendem Schema ablaufen:

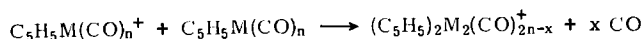


Es ergaben sich interessante Zusammenhänge zwischen den Ligandeneigenschaften der Moleküle L und den relativen Wirkungsquerschnitten der Reaktionen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$ -Kationen mit L = cyclisches Diolefin, wie wir sie bereits im Massenspektrometer erzeugt hatten, sind inzwischen auch auf präparativem Wege erhalten worden^{4,5)}. Daraus läßt sich ersehen, daß das Studium von Ion-Molekül-Reaktionen des genannten Typs wertvolle Impulse für synthetische Arbeiten auf dem Gebiet der metallorganischen Komplexchemie zu geben vermag. Ist nämlich eine Ligandenaustauschreaktion im Massenspektrometer durch einen hohen Wirkungsquerschnitt gekennzeichnet und erfüllen die Produkte zumindest annähernd die Edelgasregel, so besteht Aussicht, derartige Komplexe auch nach präparativen Methoden zu synthetisieren.

In Fortführung der am Beispiel von $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$ durchgeführten Untersuchungen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit Ion-Molekül-Reaktionen von Tetracarbonyl(cyclopentadienyl)vanadin⁶⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan⁷⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, und Dicarbonyl(cyclopentadienyl)kobalt⁸⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, in Gegenwart verschiedener σ - und π -Donatoren. Im Mittelpunkt des Interesses stand die Frage, inwieweit der Ablauf der Reaktionen durch das Zentralmetall bzw. durch die unterschiedliche Zahl der CO-Liganden in den Komplexen bestimmt wird.

Ergebnisse und Diskussion

Die normalen oder Primär-Ionen-Massenspektren der genannten Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexe wurden bereits beschrieben^{9,10)}. Die Fragmentierung der Molekül-Ionen ist durch sukzessive Eliminierung der CO-Gruppen und anschließende Abspaltung der Cyclopentadienyl-Liganden gekennzeichnet. In Abwesenheit weiterer Reaktanden beobachtet man in den Massenspektren der Verbindungen unter geeigneten Meßbedingungen zweikernige Ionen, die als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen des folgenden Typs entstehen¹¹⁾:



4) A. Salzer und H. Werner, *Angew. Chem.* **84**, 949 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 930 (1972).

5) A. Salzer, T. L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **54**, 325 (1973).

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

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

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

9) R. F. Winters und R. W. Kiser, *J. Organomet. Chem.* **4**, 190 (1965).

10) J. Müller und M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **13**, 399 (1968).

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

Tab. 1. Sekundär-Ionen im System $C_5H_5V(CO)_4^+ + L$ bei 20 eV

L m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.	m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.
<i>PF₃</i>					
204	$C_5H_5VPF_3^+$	100			
<i>H₂S</i>					
178	$C_5H_5V(CO)SH_2^+$	56	150	$C_5H_5VSH_2^+$	100
<i>H₂O</i>					
162	$C_5H_5V(CO)OH_2^+$	19	134	$C_5H_5VOH_2^+$	100
<i>O(C₂H₅)₂</i>					
190	$C_5H_5VO(C_2H_5)_2^+$	100	125	$VO(C_2H_5)_2^+$	0.3
189	$C_5H_5VOC_4H_9^+$	0.7			
<i>H₃COCH₂CH₂OCH₃</i>					
206	$C_5H_5VC_2H_4(OCH_3)_2^+$	100	178	$C_5H_5V(OCH_3)_2^+$	50
191	$C_5H_5VOC_2H_4OCH_3^+$	2.0	163	$C_5H_5VO(OCH_3)^+$	12
190	$C_5H_5VO_2C_3H_6^+$	2.5	113	$V(OCH_3)_2^+$	2.9
189	$C_5H_5VO_2C_3H_5^+$	50	112	$V(OCH_3)CH_2O^+$	15
<i>NH₃</i>					
161	$C_5H_5V(CO)NH_3^+$	4.2	133	$C_5H_5VNH_3^+$	100
<i>NH(C₂H₅)₂</i>					
189	$C_5H_5VNH(C_2H_5)_2^+$	100	159	$C_5H_5VNH_2CH=CH_2^+$	18
187	$C_5H_5VNH(C_2H_5)CH=CH_2^+$	33	158	$C_5H_5VNHCH=CH_2^+$	15
185	$C_5H_5VNH(CH=CH_2)_2^+$	7.8	157	$C_5H_5VNCH=CH_2^+$	14
<i>Butadien</i>					
170	$C_5H_5VC_4H_6^+$	100			
<i>Cyclohexen</i>					
198	$C_5H_5VC_6H_{10}^+$	34	168	$C_5H_5VC_4H_4^+$	7.4
194	$C_5H_5VC_6H_6^+$	100	130	$VC_6H_7^+$	5.0
<i>1,3-Cyclohexadien</i>					
222	$C_5H_5V(CO)C_6H_6^+$	0.9	167	$C_5H_5VC_4H_3^+$	0.6
195	$C_5H_5VC_6H_7^+$	1.3	166	$C_5H_5VC_4H_2^+$	1.1
194	$C_5H_5VC_6H_6^+$	100	130	$VC_6H_7^+$	2.7
193	$C_5H_5VC_6H_5^+$	5.1	129	$VC_6H_6^+$	4.9
169	$C_5H_5VC_4H_5^+$	1.0	128	$VC_6H_5^+$	1.2
168	$C_5H_5VC_4H_4^+$	5.7			
<i>Benzol</i>					
222	$C_5H_5V(CO)C_6H_6^+$	0.7	155	$C_5H_5VC_3H_3^+$	10.5
194	$C_5H_5VC_6H_6^+$	100	154	$C_5H_5VC_3H_2^+$	2.8
193	$C_5H_5VC_6H_5^+$	4.5	153	$C_5H_5VC_3H^+$	4.5
168	$C_5H_5VC_4H_4^+$	10.2	129	$VC_6H_6^+$	3.8
167	$C_5H_5VC_4H_3^+$	0.7	128	$VC_6H_5^+$	6.2

Tab. 1 (Fortsetzung)

L m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.	m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.
<i>Cycloocten</i>					
248	C ₅ H ₅ V(CO)C ₈ H ₈ ⁺	0.4	195	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₇ ⁺	1.9
226	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₁₄ ⁺	100	194	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₆ ⁺	15
222	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₁₀ ⁺	97	193	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₅ ⁺	1.6
221	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₉ ⁺	0.9	170	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₆ ⁺	3.8
220	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₈ ⁺	77	157	VC ₈ H ₁₀ ⁺	1.8
218	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₆ ⁺	8.6	156	VC ₈ H ₉ ⁺	14
207	C ₅ H ₅ VC ₇ H ₇ ⁺	5.6			
<i>1,5-Cyclooctadien</i>					
224	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₁₂ ⁺	19	194	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₆ ⁺	5.2
222	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₁₀ ⁺	38	170	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₆ ⁺	100
221	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₉ ⁺	0.6	169	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₅ ⁺	0.6
220	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₈ ⁺	12	168	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₄ ⁺	0.8
218	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₆ ⁺	2.4	167	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₃ ⁺	0.7
207	C ₅ H ₅ VC ₇ H ₇ ⁺	4.0	166	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₂ ⁺	1.1
195	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₇ ⁺	1.0	156	VC ₈ H ₉ ⁺	2.3
<i>1,3,5-Cyclooctatrien</i>					
248	C ₅ H ₅ V(CO)C ₈ H ₈ ⁺	0.6	168	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₄ ⁺	2.9
222	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₁₀ ⁺	42	167	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₃ ⁺	1.6
221	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₉ ⁺	6.5	166	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₂ ⁺	2.6
220	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₈ ⁺	100	157	VC ₈ H ₁₀ ⁺	2.5
219	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₇ ⁺	1.6	156	VC ₈ H ₉ ⁺	16
218	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₆ ⁺	20	155	VC ₈ H ₈ ⁺	3.7
207	C ₅ H ₅ VC ₇ H ₇ ⁺	8.6	154	VC ₈ H ₇ ⁺	4.1
195	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₇ ⁺	2.2	153	VC ₈ H ₆ ⁺	1.9
194	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₆ ⁺	26	130	VC ₆ H ₇ ⁺	3.3
193	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₅ ⁺	3.4	129	VC ₆ H ₆ ⁺	7.0
170	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₆ ⁺	2.2	128	VC ₆ H ₅ ⁺	6.1
169	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₅ ⁺	0.8	127	VC ₆ H ₄ ⁺	1.1
<i>Cyclooctatetraen</i>					
220	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₈ ⁺	100	166	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₂ ⁺	5.0
219	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₇ ⁺	7.4	155	VC ₈ H ₈ ⁺	8.1
218	C ₅ H ₅ VC ₈ H ₆ ⁺	30	154	VC ₈ H ₇ ⁺	2.1
207	C ₅ H ₅ VC ₇ H ₇ ⁺	6.9	153	VC ₈ H ₆ ⁺	3.6
195	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₇ ⁺	1.8	130	VC ₆ H ₇ ⁺	7.7
194	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₆ ⁺	25	129	VC ₆ H ₆ ⁺	14
193	C ₅ H ₅ VC ₆ H ₅ ⁺	4.8	128	VC ₆ H ₅ ⁺	9.9
168	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₄ ⁺	4.0	127	VC ₆ H ₄ ⁺	2.2
167	C ₅ H ₅ VC ₄ H ₃ ⁺	0.9			

Tab. 2. Sekundär-Ionen im System $C_5H_5Mn(CO)_3^+ + L$ bei 20 eV

L m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.	m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.
<i>PF₃</i>					
236	$C_5H_5Mn(CO)PF_3^+$	16	208	$C_5H_5MnPF_3^+$	100
<i>H₂S</i>					
154	$C_5H_5MnSH_2^+$	100			
<i>H₂O</i>					
166	$C_5H_5Mn(CO)OH_2^+$	0.5	138	$C_5H_5MnOH_2^+$	100
<i>O(C₂H₅)₂</i>					
194	$C_5H_5MnO(C_2H_5)_2^+$	100	129	$MnO(C_2H_5)_2^+$	19
<i>H₃COCH₂CH₂OCH₃</i>					
210	$C_5H_5MnC_2H_4(OCH_3)_2^+$	100	145	$MnC_2H_4(OCH_3)_2^+$	6.2
165	$C_5H_5MnCH_2OCH_3^+$	2.7	135	$C_5H_5MnCH_3^+$	2.0
146	$C_5H_5MnC_2H_2^+$	1.8			
<i>NH₃</i>					
137	$C_5H_5MnNH_3^+$	100			
<i>NH(C₂H₅)₂</i>					
193	$C_5H_5MnNH(C_2H_5)_2^+$	100	128	$MnNH(C_2H_5)_2^+$	40
<i>Butadien</i>					
174	$C_5H_5MnC_4H_6^+$	100			
<i>Cyclohexen</i>					
202	$C_5H_5MnC_6H_{10}^+$	100			
<i>1,3-Cyclohexadien</i>					
228	$C_5H_5Mn(CO)C_6H_8^+$	0.3	197	$C_5H_5MnC_6H_5^+$	10.8
200	$C_5H_5MnC_6H_8^+$	100	160	$C_5H_5MnC_3H_4^+$	3.6
198	$C_5H_5MnC_6H_6^+$	5.2	133	$MnC_6H_6^+$	10.8
<i>Benzol</i>					
226	$C_5H_5Mn(CO)C_6H_6^+$	0.2	197	$C_5H_5MnC_6H_5^+$	5.0
198	$C_5H_5MnC_6H_6^+$	100	133	$MnC_6H_6^+$	3.8
<i>Cycloocten</i>					
230	$C_5H_5MnC_8H_{14}^+$	100	146	$C_5H_5MnC_2H_2^+$	1.2
165	$MnC_8H_{14}^+$	17	124	$MnC_5H_9^+$	6.3
<i>1,5-Cyclooctadien</i>					
228	$C_5H_5MnC_8H_{12}^+$	100	146	$C_5H_5MnC_2H_2^+$	1.3
174	$C_5H_5MnC_4H_6^+$	10.6	133	$MnC_6H_6^+$	1.4
163	$MnC_8H_{12}^+$	10.7	124	$MnC_5H_9^+$	5.5
<i>1,3,5-Cyclooctatrien</i>					
226	$C_5H_5MnC_8H_{10}^+$	100	160	$MnC_8H_9^+$	15
198	$C_5H_5MnC_6H_6^+$	12	146	$C_5H_5MnC_2H_2^+$	1.7
197	$C_5H_5MnC_6H_5^+$	2.1	133	$MnC_6H_6^+$	8.8
<i>Cyclooctatetraen</i>					
224	$C_5H_5MnC_8H_8^+$	100	158	$MnC_8H_7^+$	14
198	$C_5H_5MnC_6H_6^+$	19	146	$C_5H_5MnC_2H_2^+$	3.4
197	$C_5H_5MnC_6H_5^+$	6.1	133	$MnC_6H_6^+$	50
159	$MnC_8H_8^+$	1.8			

Tab. 3. Sekundär-Ionen im System $C_5H_5Co(CO)_2^+ + L$ bei 20 eV

L m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.	m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.
<i>PF₃</i>					
240	$C_5H_5Co(CO)PF_3^+$	2.9	212	$C_5H_5CoPF_3^+$	100
<i>H₂S</i>					
158	$C_5H_5CoSH_2^+$	100			
<i>H₂O</i>					
170	$C_5H_5Co(CO)OH_2^+$	2.9	142	$C_5H_5CoOH_2^+$	100
<i>O(C₂H₅)₂</i>					
226	$C_5H_5Co(CO)O(C_2H_5)_2^+$	1.6	183	$C_5H_5CoOC_3H_7^+$	14
198	$C_5H_5CoO(C_2H_5)_2^+$	100	155	$C_5H_5CoOCH_3^+$	28
196	$C_5H_5CoO(C_2H_5)CH=CH_2^+$	12	139	$C_5H_5CoCH_3^+$	3.9
194	$C_5H_5CoO(CH=CH_2)_2^+$	2.7			
<i>H₃COCH₂CH₂OCH₃</i>					
214	$C_5H_5CoC_2H_4(OCH_3)_2^+$	100	139	$C_5H_5CoCH_3^+$	3.0
197	$C_5H_5CoO_2C_3H_5^+$	20	138	$CoC_6H_7^+$	4.5
155	$C_5H_5CoOCH_3^+$	3.3			
<i>NH₃</i>					
169	$C_5H_5Co(CO)NH_3^+$	27	141	$C_5H_5CoNH_3^+$	100
<i>NH(C₂H₅)₂</i>					
225	$C_5H_5Co(CO)NH(C_2H_5)_2^+$	15	195	$C_5H_5CoNH(C_2H_5)CH=CH_2^+$	31
197	$C_5H_5CoNH(C_2H_5)_2^+$	100	193	$C_5H_5CoNH(CH=CH_2)_2^+$	6.7
<i>Butadien</i>					
178	$C_5H_5CoC_4H_6^+$	100	150	$C_5H_5CoC_2H_2^+$	3.2
163	$C_5H_5CoC_3H_3^+$	1.4	137	$CoC_6H_6^+$	3.0
<i>Cyclohexan</i>					
206	$C_5H_5CoC_6H_{10}^+$	87	138	$CoC_6H_7^+$	100
204	$C_5H_5CoC_6H_8^+$	72	137	$CoC_6H_6^+$	40
202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	86			
<i>Cyclohexen</i>					
206	$C_5H_5CoC_6H_{10}^+$	76	138	$CoC_6H_7^+$	57
204	$C_5H_5CoC_6H_8^+$	45	137	$CoC_6H_6^+$	100
202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	77			
<i>1,3-Cyclohexadien</i>					
204	$C_5H_5CoC_6H_8^+$	64	138	$CoC_6H_7^+$	13
202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	83	137	$CoC_6H_6^+$	100
201	$C_5H_5CoC_6H_5^+$	12			
<i>Benzol</i>					
202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	100	137	$CoC_6H_6^+$	55
201	$C_5H_5CoC_6H_5^+$	7.9			
<i>Cycloocten</i>					
234	$C_5H_5CoC_8H_{14}^+$	100	202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	59
232	$C_5H_5CoC_8H_{12}^+$	16	163	$CoC_8H_8^+$	0.4
230	$C_5H_5CoC_8H_{10}^+$	25	162	$CoC_8H_7^+$	7.9

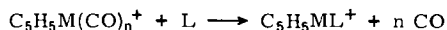
Tab. 3 (Fortsetzung)

L	Sekundär-Ion	relat. Int.	m/e	Sekundär-Ion	relat. Int.
229	$C_5H_5CoC_8H_9^+$	2.5	150	$CoC_7H_7^+$	4.1
228	$C_5H_5CoC_8H_8^+$	2.1	138	$CoC_6H_7^+$	30
203	$C_5H_5CoC_6H_7^+$	3.0	137	$CoC_6H_6^+$	6.4
<i>1,5-Cyclooctadien</i>					
232	$C_5H_5CoC_8H_{12}^+$	74	202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	100
231	$C_5H_5CoC_8H_{11}^+$	1.3	201	$C_5H_5CoC_6H_5^+$	1.5
230	$C_5H_5CoC_8H_{10}^+$	19	163	$CoC_8H_8^+$	3.0
229	$C_5H_5CoC_8H_9^+$	7.8	162	$CoC_8H_7^+$	10.2
228	$C_5H_5CoC_8H_8^+$	6.2	150	$CoC_7H_7^+$	4.5
215	$C_5H_5CoC_7H_7^+$	0.4	138	$CoC_6H_7^+$	24
203	$C_5H_5CoC_6H_7^+$	4.7	137	$CoC_6H_6^+$	10.5
<i>1,3,5-Cyclooctatrien</i>					
230	$C_5H_5CoC_8H_{10}^+$	12	201	$C_5H_5CoC_6H_5^+$	1.9
229	$C_5H_5CoC_8H_9^+$	6.8	163	$CoC_8H_8^+$	6.9
228	$C_5H_5CoC_8H_8^+$	2.3	162	$CoC_8H_7^+$	2.6
227	$C_5H_5CoC_8H_7^+$	1.3	150	$CoC_7H_7^+$	0.3
215	$C_5H_5CoC_7H_7^+$	14	138	$CoC_6H_7^+$	4.6
202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	100	137	$CoC_6H_6^+$	31
<i>Cyclooctatetraen</i>					
228	$C_5H_5CoC_8H_8^+$	100	163	$CoC_8H_8^+$	14
227	$C_5H_5CoC_8H_7^+$	68	162	$CoC_8H_7^+$	7.5
202	$C_5H_5CoC_6H_6^+$	83	150	$CoC_7H_7^+$	41
201	$C_5H_5CoC_6H_5^+$	9.6	137	$CoC_6H_6^+$	59

In Tab. 1–3 sind nun die Sekundär-Ionen zusammengestellt, die neben den zweikernigen Ionen in Gegenwart verschiedener Liganden L bei einer Elektronenenergie von 20 eV beobachtet werden. Wegen ihrer im Vergleich zu den Primär-Ionen geringen Intensitäten konnten naturgemäß nur solche Sekundär-Ionen identifiziert werden, die nicht in die Massenbereiche der Primär-Ionen fallen. Daß die Sekundär-Ionen ebenfalls Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen sind, wurde anhand zweier Kriterien sichergestellt: 1. Die Intensitäten der Ionen (bezogen auf das jeweils häufigste Sekundär-Ion, dessen Intensität = 100 gesetzt wurde) hängen linear sowohl vom Druck des Komplexes $C_5H_5M(CO)_n$ als auch vom Druck des jeweiligen Liganden L ab; die Sekundär-Ionen entstehen also über bimolekulare Stoßprozesse. 2. Die Intensitäten der Sekundär-Ionen $C_5H_5ML^+$ fallen bei Erhöhung der Ionenziehspannungen (gleichbedeutend mit einer Verringerung der Ionenverweilzeit im Stoßraum der Quelle) wesentlich stärker ab als die der Primär-Ionen $C_5H_5M(CO)_n^+$ (vgl. I. c. ¹¹).

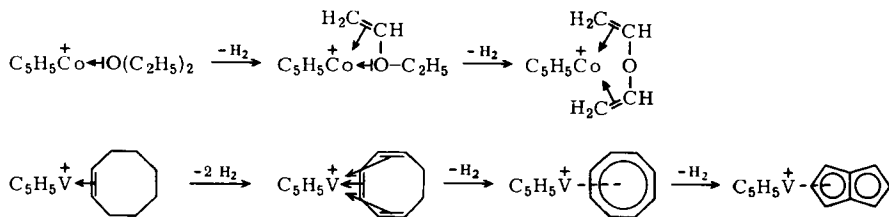
Überraschend ist nun die Tatsache, daß die Ion-Molekül-Reaktionen bevorzugt unter Eliminierung sämtlicher CO-Liganden der Komplex-Ionen ablaufen, und zwar unabhängig von der Zahl der im Komplex enthaltenen CO-Moleküle und unabhängig davon, ob der neu eintretende Ligand L über ein oder mehrere zur Komplexbindung befähigte Zentren verfügt. In einigen Fällen erscheint zwar noch das Sekundär-Ion $C_5H_5M(CO)L^+$, doch ist seine Häufigkeit durchweg recht gering.

An einigen Beispielen wurden Messungen der Auftrittspotentiale (AP) der Sekundär-Ionen $C_5H_5ML^+$ durchgeführt. Die AP-Werte entsprechen zumeist den Ionisierungsenergien der Primär-Ionen $C_5H_5M(CO)_n^+$ oder sind nur geringfügig höher, so daß letztere als bevorzugte ionische Stoßpartner fungieren. Die Mehrzahl der Ion-Molekül-Reaktionen gehorcht also der folgenden Gleichung:

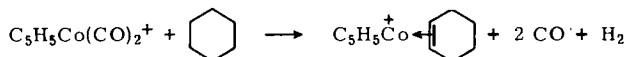


Damit ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß auch die CO-ärmeren Spezies $C_5H_5M(CO)_{n-x}^+$ ($x = 1 - n$), die bei 20 eV noch auftreten, ebenfalls die Rolle der ionischen Stoßpartner übernehmen können; die Elektronenenergie/Ionenintensitätsdiagramme lassen in dieser Hinsicht keine schlüssigen Aussagen zu. Sicher ist jedoch, daß die Liganden L in jedem Falle als Neutralmoleküle an den Reaktionen beteiligt sind.

Neben den Ion-Molekül-Reaktionsprodukten $C_5H_5M(CO)L^+$ und $C_5H_5ML^+$ werden Sekundär-Ionen beobachtet, die überwiegend durch partiellen Abbau des koordinativ gebundenen Liganden L entstehen (Tab. 1–3). Das Ausmaß dieser Fragmentierung hängt sowohl von L als auch vom Zentralmetall M ab. Ist L ein schwer spaltbares einfaches Molekül wie H_2S , PF_3 , H_2O oder NH_3 , so lassen sich keine weiteren Abbauprozesse nachweisen, es sei denn, der intakte Ligand L wird unter Bildung des Ions $C_5H_5M^+$ eliminiert. Die bei den übrigen Liganden auftretenden Teilfragmentierungen gehorchen in der Mehrzahl bekannten Zerfallsregeln¹²⁾, worauf wir bereits am Beispiel der Ion-Molekül-Reaktionen von C_5H_5NiNO hingewiesen haben¹⁾. So ist ein wichtiger Abbauprozess der Verlust von H_2 -Molekülen unter Bildung neuer Doppelbindungen, die an das Metallatom koordiniert werden können, z. B.



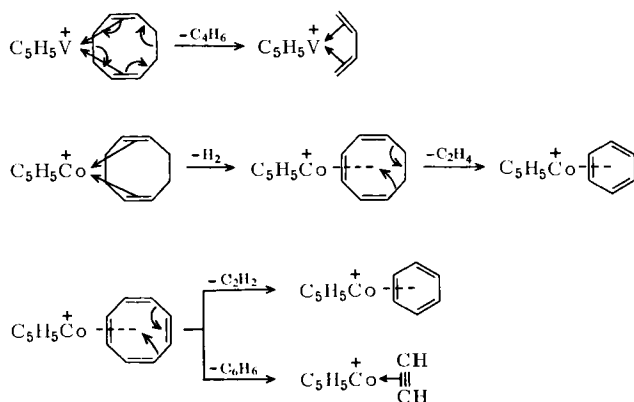
Ist L = Cyclohexan, so wird durch H_2 -Abspaltung überhaupt erst ein zur Komplexbindung befähigtes Zentrum geschaffen, allerdings nur im Falle von $C_5H_5Co(CO)_2$:



Am stärksten ausgeprägt sind die Wasserstoffabspaltungen im Falle $M = V$, was plausibel erscheint angesichts der Tatsache, daß hier zur Ausbildung edelgaskonfigurierter Ionen die größte Zahl von Doppelbindungen erforderlich ist.

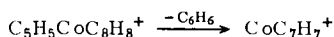
¹²⁾ J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 653 (1972).

Die Sekundär-Ionen mit $L = \text{Cycloolefin}$ unterliegen darüber hinaus vielfältigen Ringspaltungsprozessen, deren Ablauf ebenfalls stark vom Zentralmetall beeinflusst wird. Beispiele:

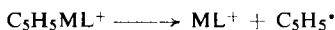


Die geringste Tendenz zur Teilfragmentierung des Liganden L besteht bei $M = \text{Mn}$.

Hinzuweisen ist ferner auf wechselseitige Ringverengungs-Ringerweiterungs-Prozesse zweier π -gebundener cyclischer Liganden, wie sie bereits mehrfach an anderen Beispielen nachgewiesen wurden¹²⁾. So dürfte etwa das im System $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2^+/\text{Cyclooctatetraen}$ auftretende Sekundär-Ion CoC_7H_7^+ (Tab. 3) über eine derartige Zerfallsreaktion aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_8\text{H}_8^+$ entstanden sein:



Besondere Beachtung verdienen die Sekundär-Ionen ML^+ , die in vielen der untersuchten Beispiele beobachtet werden. Ihre Bildung kann nur partiell über einen Zerfall des Sekundär-Ions $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}^+$ nach



erfolgen, da üblicherweise ein Ligand L , insbesondere wenn es sich um einen Zweielektronendonator handelt, viel leichter abgespalten wird als der Cyclopentadienyl-ligand¹²⁾. So tritt z. B. im Massenspektrum von Benzol(cyclopentadienyl)mangan das Ion MnC_6H_6^+ nicht auf¹³⁾; die Häufigkeit des Ions $\text{MnNH}(\text{CH}_3)_2^+$ im Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ ist sehr gering¹⁰⁾. Man vergleiche demgegenüber die relativ hohen Intensitäten der Ionen ML^+ in Tab. 2 für $L = \text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dies läßt vermuten, daß die Sekundär-Ionen ML^+ auch über einen weiteren Typ von Ion-Molekül-Stoßprozessen erzeugt werden können, beispielsweise über die Reaktion



In Tab. 4 sind die relativen Wirkungsquerschnitte Q_r der Ion-Molekül-Reaktionen angegeben (zur Definition und Berechnung von Q_r vergleiche I. c.¹⁾). Als Bezugswerte wurden jeweils die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen mit $L = \text{H}_2\text{S}$ gewählt.

¹³⁾ J. Müller und P. Göser, J. Organomet. Chem. 12, 163 (1968).

Q_r liefert für jedes System $C_5H_5M(CO)_n/L$ ein ungefähres Maß für die Gesamtionen- ausbeute der Ion-Molekül-Reaktionen und gibt damit zugleich Hinweise auf die Stabilitäten der in diesen Systemen erzeugten Sekundär-Ionen.

Tab. 4. Relative Wirkungsquerschnitte Q_r der Ion-Molekül-Reaktionen in den Systemen $C_5H_5M(CO)_n/L$

L	Q_r für		
	$C_5H_5V(CO)_4$	$C_5H_5Mn(CO)_3$	$C_5H_5Co(CO)_2$
H ₂ S	1.0	1.0	1.0
PF ₃	0.03	0.04	0.2
H ₂ O	1.9	3.6	1.8
O(C ₂ H ₅) ₂	2.1	3.8	4.0
H ₃ COCH ₂ CH ₂ OCH ₃	3.6	4.7	4.3
NH ₃	1.7	2.5	3.1
NH(C ₂ H ₅) ₂	3.3	2.4	3.6
Butadien	1.6	2.1	3.1
Cyclohexan	0	0	2.9
Cyclohexen	2.8	1.5	4.2
1,3-Cyclohexadien	1.8	1.6	4.7
Benzol	2.3	2.0	3.5
Cycloocten	2.9	2.1	3.5
1,5-Cyclooctadien	3.1	2.6	6.9
1,3,5-Cyclooctatrien	3.3	2.2	4.6
Cyclooctatetraen	3.8	3.5	5.9

Die Q_r -Werte hängen sowohl von L als auch vom Komplex $C_5H_5M(CO)_n$ ab. Den breitesten Bereich nehmen die Q_r -Werte für $C_5H_5Co(CO)_2$ (1.0 bis 6.9), den engsten die für $C_5H_5V(CO)_4$ (1.0 bis 3.8) ein. Der Gang von Q_r in Abhängigkeit von L ähnelt im Falle von $C_5H_5Co(CO)_2$ weitgehend dem von C_5H_5NiNO ¹⁾; in beiden Beispielen gelten ähnliche Prinzipien, weshalb nur auf zwei wichtige Unterschiede zu den Systemen $C_5H_5Mn(CO)_3/L$ und $C_5H_5V(CO)_4/L$ eingegangen werden soll.

Geht man von L = H₂O zu L = NH₃, so ergibt sich für M = Co ein starker Anstieg, für M = Mn oder V dagegen ein Abfall von Q_r . Dieses Phänomen kann unter Zuhilfenahme der HSAB-Theorie gedeutet werden, d. h. das weichere Kobalt bevorzugt den weicheren Stickstoff, die härteren Metallatome Mn und V gehen stabilere Bindungen zum härteren Sauerstoff ein.

Der zweite Unterschied betrifft die Ion-Molekül-Reaktionen mit L = Cycloolefin (einschließlich Benzol). Im Falle des Kobalts erreichen die Q_r -Werte beim Dien jeweils ein Maximum, offenbar weil die Ionen $C_5H_5Co(Dien)^+$ bereits nahezu edelgaskonfiguriert sind. Bei Mangan und Vanadin gilt dieser Umstand nicht, die Q_r -Werte steigen deshalb mit zunehmender Zahl von π -Elektronen im Liganden L weiter an.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß einige Verbindungen, die als Sekundär-Ionen im Rahmen dieser Arbeit im Massenspektrometer erzeugt wurden, in Gestalt der Neutralkomplexe bereits existieren. Dies gilt etwa für das bereits erwähnte

Benzol(cyclopentadienyl)mangan sowie für eine Reihe von C_5H_5Co (Dien)-Komplexen. Kürzlich gelang uns überdies die Synthese von Benzol(cyclopentadienyl)vanadin sowie von (Cyclooctatrien)(cyclopentadienyl)vanadin und von (Cyclooctatrienyl)(cyclopentadienyl)vanadin¹⁴⁾. Die eingangs aufgestellte Behauptung bezüglich der Bedeutung des Studiums von Ion-Molekül-Reaktionen auch für die präparative Chemie erfährt dadurch eine weitere Bekräftigung.

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

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 durchgeführt. Die Ionen-Beschleunigungsspannung betrug 3000 V, der Elektronenauffänger-Strom 20 μA , die Temperatur der Ionenquelle ca. 180°C. Zur Registrierung der Spektren diente ein SEV in Verbindung mit einem Kompensationsschreiber. Zur Erhöhung der Sekundär-Ionen-Ausbeuten wurden die Ionen-Ziehspannungen auf Null gesetzt, was eine Erhöhung der Verweilzeit der Primär-Ionen im Stoßraum der Ionenquelle bedingt.

Die hochreinen Substanzen wurden über ein Doppelinlaßsystem mit Vorratsbehältern und Düsen in die Ionenquelle eingeleitet; die Temperatur des Einlaßsystems betrug 70°C.

Die in Tab. 1–3 angegebenen Ionenintensitäten sind im Hinblick auf Isotopenbeiträge korrigiert.

¹⁴⁾ J. Müller und W. Goll, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.