

CHEMISCHE IONISATION VON ORGANOMETALLKOMPLEXEN

II *. TRICARBONYL-CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-DERIVATE

JÖRN MÜLLER* und CORINNA HÄNSCH

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 20. September 1983)

Summary

The mass spectra of $C_5H_5Mn(CO)_3$, $CH_3COC_5H_4Mn(CO)_3$, and $C_5H_5Mn(CO)_2L$ complexes ($L = NHMe_2$, $SOMe_2$, CNC_6H_{11} , norbornene, norbornadiene) have been recorded under chemical ionization conditions using CH_4 as reagent gas and compared with the electron impact spectra. The intensity ratios of the M^+ and MH^+ ions, as well as the sites of protonation of the molecules are highly dependent on the type of compound. As in organic mass spectrometry, *CI* and *EI* spectra yield complementary structural information. At elevated sample pressures ion-molecule reactions occur, yielding secondary ions of di-, tri-, and higher-nuclearity in considerable quantities.

Zusammenfassung

Die Massenspektren von $C_5H_5Mn(CO)_3$, $CH_3COC_5H_4Mn(CO)_3$ und $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen ($L = NHMe_2$, $SOMe_2$, CNC_6H_{11} , Norbornen, Norbornadien) wurden unter den Bedingungen der chemischen Ionisation mit CH_4 als Reaktandgas aufgenommen und mit den Elektronenstoss-Spektren verglichen. Die Intensitätsverhältnisse der M^+ - und MH^+ -Ionen hängen ebenso wie die Protonierungszentren der Moleküle stark vom Verbindungstyp ab. Wie in der organischen Massenspektrometrie liefern die *CI*- und *EI*-Spektren komplementäre strukturelle Informationen. Bei erhöhten Probedrücken finden Ion-Molekül-Reaktionen statt, die zu zwei-, drei- und höherkernigen Sekundär-Ionen in beachtlichen Häufigkeiten führen.

* I. Mitteilung: siehe Ref. 7.

Einleitung

Obwohl die chemische Ionisation (*CI*) in der organischen Massenspektrometrie neben der klassischen Elektronenstoss-Ionisation (*EI*) seit langem einen festen Platz behauptet [1], befassten sich nur wenige Arbeiten mit Untersuchungen zur *CI*-Massenspektrometrie von Organometallverbindungen der Übergangselemente. Gegenstand derartiger Studien unter Verwendung protonierender *CI*-Reaktandgase waren bislang Metallocene (Fe, Ru, Os, Co, Ni), Dicyclopentadienylmetalldihalogenide (Ti, Zr, Hf), Metallhexacarbonyle (Cr, Mo, W) [2], Dibenzolchrom und Aromatetricarbonylmetall-Derivate (Cr, Mo) [3–5], Dien- bzw. Trieneisentricarbonyle [2,6] sowie Cycloheptatrienmetalltricarbonyle (Cr, Mo, W) [5]. Die bisherigen Ergebnisse lassen folgende Gemeinsamkeiten erkennen:

1. Bei allen untersuchten Verbindungen treten Quasimolekül-Ionen MH^+ auf, auch in Fällen, bei denen unter *EI*-Bedingungen keine Molekül-Ionen M^+ beobachtbar sind [2].
2. Neben den MH^+ -Ionen erscheinen häufig auch die M^+ -Ionen; das Intensitätsverhältnis MH^+/M^+ hängt sowohl vom verwendeten Reaktandgas als auch vom Komplexotyp ab.
3. In Analogie zu den *CI*-Massenspektren organischer Verbindungen ist das Ausmass der Fragmentierung im Vergleich zu den *EI*-Spektren gering; allerdings fehlen bislang genauere Angaben zur Genese der Fragment-Ionen über den Nachweis metastabiler Zerfälle.

TABELLE 1

EI- UND *CI*-MASSENSPEKTREN VON $CpMn(CO)_3$

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		<i>EI</i>	<i>CI</i> 32°C	<i>CI</i> 50°C	<i>CI</i> 70°C
55	Mn^+	68	< 0.5	< 0.5	< 0.5
56	MnH^+	2.6	–	–	–
68	$CHMn^+$	1.9	–	–	–
80	C_2HMn^+	5.8	–	–	–
83	$MnCO^+$	0.8	–	–	–
92	C_3HMn^+	1.4	–	–	–
93	$C_3H_2Mn^+$	5.8	–	–	–
94	$C_3H_3Mn^+$	0.9	–	–	–
119	$C_5H_4Mn^+$	2.5	–	–	–
120	$CpMn^+$	100	1	1	1
148	$CpMnCO^+$	29	2.5	1	1
176	$CpMn(CO)_2^+$	3.6	< 0.5	–	< 0.5
177	$CpMn(CO)_2H^+$	–	2	1	–
204	$CpMn(CO)_3^+$	33	34	64	100
205	$CpMn(CO)_3H^+$	–	100	100	64
324	$Cp_2Mn_2(CO)_3^+$	–	8	32	76
416	$Cp_3Mn_3(CO)_2^+$	–	–	3	21
435	$Cp_2Mn_3(CO)_5^+$	–	–	3	3
528	$Cp_3Mn_3(CO)_6^+$	–	–	2	9
639	$Cp_3Mn_4(CO)_8^+$	–	–	4	18
843	$Cp_4Mn_5(CO)_{11}^+$	–	–	–	3

Wir befassen uns seit einiger Zeit intensiv mit Untersuchungen zur *CI*-Massenspektrometrie von Organometallkomplexen und haben darüber bereits ausschnittsweise in einer Kurzmitteilung berichtet [7]. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Cyclopentadienyl- und Acetylcyclopentadienyltricarbonylmangan sowie $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe mit σ - und π -Donorliganden $L =$ Dimethylamin, Dimethylsulfoxid, Cyclohexylisocyanid, η^2 -Norboren und η^2 -Norbordien. Vorrangig interessierten uns zunächst Vergleiche zwischen *CI*- und *EI*-Massenspektren im Hinblick auf die strukturanalytischen Aussagen, Unterschiede im Fragmentierungsverhalten von MH^+ - und M^+ -Ionen, nicht zuletzt auch die Frage, inwieweit sich aus den Spektren oder der Fragmentierung Rückschlüsse auf das bevorzugte Angriffszentrum für die Protonierung ziehen lassen. Die *EI*-Massenspektren bzw. der elektronenstoss-induzierte Zerfall dieser Verbindungen (ausgenommen $CH_3COC_5H_4Mn(CO)_3$) wurden bereits detailliert beschrieben [8,9].

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit einem Varian-MAT-311A-Massenspektrometer (inverse Nier-Johnson-Geometrie) unter Verwendung einer kombinierten *EI/CI*-

TABELLE 2

EI- UND *CI*-MASSENSPEKTREN VON $CH_3COC_5H_4Mn(CO)_3$ (= $AcpMn(CO)_3$)

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		<i>EI</i>	<i>CI</i> 36°C	<i>CI</i> 72°C	<i>CI</i> 100°C
55	Mn^+	35	—	—	—
70	CH_3Mn^+	55	—	—	—
93	$C_3H_2Mn^+$	10	—	—	—
119	$C_3H_4Mn^+$	4.6	—	—	—
147	$COC_5H_4Mn^+$	2.0	—	—	—
162	$AcpMn^+$	100	1	4	5
190	$AcpMnCO^+$	19	2	4	3
191	$AcpMn(CO)H^+$	—	18	24	7
219	$AcpMn(CO)_2H^+$	—	9	10	2
246	$AcpMn(CO)_3^+$	22	8	26	100
247	$AcpMn(CO)_3H^+$	—	100	100	62
275	$AcpMn(CO)_3C_2H_5^+$	—	11	9	5
287	$AcpMn(CO)_3C_3H_5^+$	—	5	4	2
381	$Acp_2Mn_2(CO)_2H^+$	—	—	2	1
408	$Acp_2Mn_2(CO)_3^+$	—	< 0.5	5	9
409	$Acp_2Mn_2(CO)_3H^+$	—	3	18	16
437	$Acp_2Mn_2(CO)_4H^+$	—	—	5	5
493	$Acp_2Mn_2(CO)_6H^+$	—	6	21	96
627	$Acp_3Mn_3(CO)_5H^+$	—	—	3	15
654	$Acp_3Mn_3(CO)_6^+$	—	—	4	52
655	$Acp_3Mn_3(CO)_6H^+$	—	—	7	24
681	$Acp_3Mn_4(CO)_5^+$	—	—	—	8
765	$Acp_3Mn_4(CO)_8^+$	—	—	—	27
793	$Acp_3Mn_4(CO)_9^+$	—	—	—	12
900	$Acp_4Mn_4(CO)_9^+$	—	—	—	5
928	$Acp_4Mn_4(CO)_{10}^+$	—	—	—	2

Ionenquelle durchgeführt. Die Quellentemperatur betrug 190–200°C, die Ionen-Beschleunigungsspannung 3 kV, die Elektronenenergie bei *EI* 70 eV, bei *CI* 500 eV. Als *CI*-Reaktandgas diente Methan bzw. Perdeuteromethan; die Gaszufuhr wurde so geregelt, dass im Ionenquellengehäuse ein Druck von 5×10^{-5} mbar herrschte (das Gerät erlaubt keine Druckmessung innerhalb des *CI*-Plasmas).

Die Probenverdampfung erfolgte innerhalb der Quelle aus den üblichen Aluminiumtiegel mit durchbohrtem Deckel. Im Falle der sehr flüchtigen Verbindungen $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $CH_3COC_5H_4Mn(CO)_3$ erwies es sich als vorteilhaft, in die Bohrung des Tiegeldeckels zur Erhöhung des Strömungswiderstandes einen passenden Draht einzuführen; überdies wurde hier die Quellentemperatur auf 150–160°C abgesenkt.

Der Nachweis metastabiler Ionen erfolgte unter *EI*-Bedingungen im 1. feldfreien Raum mittels der "linked-scan"-Technik (U_A/B -Mode), unter *CI*-Bedingungen im 2. feldfreien Raum über die DADI-Technik (wegen des hohen Reaktandgasdruckes im 1. feldfreien Raum lassen sich hier nur gemischte unimolekulare und stoss-induzierte metastabile Zerfälle beobachten).

Die in den Tabellen angegebenen Ionenintensitäten wurden im Hinblick auf Isotopenbeiträge von Nachbar-Ionen korrigiert. Doppelt geladene Ionen, die nur in den *EI*-Spektren in geringer Häufigkeit auftreten, wurden nicht berücksichtigt.

TABELLE 3

EI- UND *CI*-MASSENSPEKTREN VON $CpMn(CO)_2NH(CH_3)_2$ ($NH(CH_3)_2 = L$)

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		<i>EI</i>	<i>CI</i> 45°C	<i>CI</i> 90°C	<i>CI</i> 112°C
55	Mn ⁺	35	2	2	< 0.5
56	MnH ⁺	6.2	–	–	–
84	MnNHCH ₂ ⁺	4.2	–	–	–
93	C ₃ H ₂ Mn ⁺	4.4	–	–	–
98	MnN(CH ₃)CH ₂ ⁺	3.9	–	–	–
120	CpMn ⁺	100	4	4	1
163	CpMnN(CH ₃)CH ₂ ⁺	17	4	2	–
164	CpMnN(CH ₃) ₂ ⁺	3.0	2	1	–
165	CpMnL ⁺	69	56	58	8
166	CpMnLH ⁺	–	28	24	1
192	CpMn(CO)N(CH ₃) ₂ ⁺	–	5	–	–
194	CpMn(CO)LH ⁺	–	100	18	< 0.5
210	CpMnL ₂ ⁺	–	–	7	13
219	CpMn(CO) ₂ N(CH ₃)CH ₂ ⁺	0.5	3	1	–
220	CpMn(CO) ₂ N(CH ₃) ₂ ⁺	–	3	2	1
221	CpMn(CO) ₂ L ⁺	26	69	100	71
222	CpMn(CO) ₂ LH ⁺	–	55	50	4
267	CpMn(CO) ₂ L ₂ H ⁺	–	–	23	53
341	Cp ₂ Mn ₂ (CO) ₂ L ⁺	–	–	38	10
386	Cp ₂ Mn ₂ (CO) ₂ L ₂ ⁺	–	–	51	100
441	Cp ₂ Mn ₃ (CO) ₂ L ₂ ⁺	–	–	1	4
542	Cp ₂ Mn ₃ (CO) ₄ L ₃ ⁺	–	–	1	3
562	Cp ₃ Mn ₃ (CO) ₄ L ₂ ⁺	–	–	3	5
607	Cp ₃ Mn ₃ (CO) ₄ L ₃ ⁺	–	–	–	5
662	Cp ₃ Mn ₄ (CO) ₄ L ₃ ⁺	–	–	–	1
717	Cp ₃ Mn ₅ (CO) ₄ L ₃ ⁺	–	–	–	3

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabellen 1–7 sind die *EI*- sowie die *CI*-Massenspektren der Komplexe, letztere jeweils bei drei verschiedenen Proben temperaturen, zusammengestellt. Die folgenden Betrachtungen betreffen zunächst nur die bei niedrigster Temperatur erhaltenen *CI*-Spektren. Alle zu diskutierenden Fragmentierungsprozesse sind durch den Nachweis der betreffenden Übergangssignale belegt.

Gemeinsames Merkmal der *EI*-Spektren ist die Tatsache, dass das Molekül-Ion (M^+) * zunächst die CO-Liganden eliminiert (\rightarrow $CpMnL^+$), bevor die Abspaltung

TABELLE 4

EI- UND *CI*-MASSENSPEKTREN VON $CpMn(CO)_2SO(CH_3)_2$ ($SO(CH_3)_2 = L$)

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		<i>EI</i>	<i>CI</i> 50°C	<i>CI</i> 90°C	<i>CI</i> 110°C
55	Mn^+	70	2	2	2
56	MnH^+	5.3	–	–	–
70	$MnCH_3^+$	3.1	–	–	–
72	$MnOH^+$	8.8	–	–	–
80	C_2HMn^+	5.6	–	–	–
93	$C_3H_2Mn^+$	3.8	–	–	–
102	$MnSCH_3^+$	5.6	–	–	–
118	$MnSOCH_3^+$	7.9	–	–	–
120	$CpMn^+$	100	5	4	3
133	MnL^+	3.6	11	8	4
136	$CpMnO^+$	7.9	1	1	< 0.5
137	$CpMnOH^+$	16	3	2	1
182	$CpMnS(CH_3)_2^+$	4.1	43	34	13
183	$CpMnSOCH_3$	70	7	6	5
184	$CpMnSO(CH_3)H^+$	–	2	2	1
198	$CpMnL^+$	94	100	100	63
199	$CpMnLH^+$	–	36	31	11
238	$CpMn(CO)_2S(CH_3)_2^+$	–	56	70	81
239	$CpMn(CO)_2SOCH_3^+$	–	2	1	–
240	$CpMn(CO)_2SO(CH_3)H^+$	–	6	7	7
253	$CpMn(CO)_2SO(CH_3)CH_2^+$	–	–	1	2
254	$CpMn(CO)_2L^+$	1.7	2	3	5
255	$CpMn(CO)_2LH^+$	–	64	95	86
333	$CpMn(CO)_2L_2H^+$	–	–	–	3
374	$Cp_2Mn_2(CO)_2L^+$	–	–	30	46
387	$CpMn_2(CO)_2L_2^+$	–	–	10	9
452	$Cp_2Mn_2(CO)_2L_2^+$	–	–	26	65
509	$Cp_2Mn_2(CO)_4L_2H^+$	–	–	5	31
563	$Cp_2Mn_3(CO)_4L_2^+$	–	–	3	8
628	$Cp_3Mn_3(CO)_4L_2^+$	–	–	12	100
641	$Cp_2Mn_3(CO)_4L_3^+$	–	–	–	3
683	$Cp_3Mn_4(CO)_4L_2^+$	–	–	–	2
738	$Cp_3Mn_5(CO)_4L_2^+$	–	–	–	4
816	$Cp_3Mn_5(CO)_4L_3^+$	–	–	–	5

* Wir verzichten bei übergangsmetallhaltigen Spezies auf die (in der organischen Massenspektrometrie sinnvolle) Differenzierung zwischen Kationen (M^+) und Radikalkationen ($M^{\cdot+}$).

TABELLE 5

EI- UND CI-MASSENSPEKTREN VON $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ($\text{CNC}_6\text{H}_{11} = \text{L}$)

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		<i>EI</i>	<i>CI</i> 50°C	<i>CI</i> 100°C	<i>CI</i> 120°C
55	Mn^+	29	4	2	< 0.5
56	MnH^+	1.3	–	–	–
81	MnCN^+	3.5	1	< 0.5	–
82	MnCNH^+	2.1	–	–	–
120	CpMn^+	58	10	4	2
147	CpMnCNH^+	100	27	12	4
202	$\text{CpMnC}_6\text{H}_{10}^+$	3.3	2	< 0.5	–
204	$\text{CpMnC}_6\text{H}_{11}\text{H}^+$	–	21	8	1
228	$\text{CpMnCNC}_6\text{H}_{10}^+$	0.5	2	1	0.5
229	CpMnL^+	17	48	35	13
230	CpMnLH^+	–	46	14	2
258	$\text{CpMn}(\text{CO})\text{LH}^+$	–	6	2	< 0.5
284	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_{10}^+$	–	3	2	2
285	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$	11	96	100	100
286	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{LH}^+$	–	100	90	66
405	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{L}^+$	–	–	37	74
406	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{LH}^+$	–	–	5	4
449	$\text{CpMn}_2(\text{CO})_2\text{L}_2^+$	–	–	9	3
487	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})\text{L}_2\text{H}^+$	–	–	5	3
514	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{L}_2^+$	–	–	7	21
569	$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_2\text{L}_2^+$	–	–	–	1
625	$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_4\text{L}_2^+$	–	–	–	2
734	$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_4\text{L}_3^+$	–	–	–	3

des Liganden L unter Bildung des Ions CpMn^+ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) bzw. Teilfragmentierungen von L einsetzen. Die Teilfragmentierungen bedürfen keiner näheren Erläuterung mehr, da sie hinreichend bekannt sind [9]. Lediglich zum bislang nicht massenspektrometrisch untersuchten $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ sei angeführt, dass das Ion $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$ entweder ein Methylradikal absplattet ($\rightarrow \text{COC}_2\text{H}_4\text{Mn}^+$) oder – in wesentlich stärkerem Ausmass – unter Übertragung der Methylgruppe auf das Zentralmetall $\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}$ eliminiert; diese Umlagerung ist charakteristisch für den Zerfall von Cyclopentadienylmetall-Komplexen mit Carbonylfunktionen am Fünfring [10,11].

Analog zum einleitend erwähnten Verhalten anderer Organometallkomplexe treten in den CI-Spektren der Manganverbindungen sowohl MH^+ - als auch M^+ -Ionen auf, deren Häufigkeitsverhältnis von Fall zu Fall stark wechselt. Während die MH^+ -Ionen durch Protonierung gemäss Gl. 1 gebildet werden, ist die Entstehung der M^+ -Ionen in erster Linie auf Ladungsaustauschprozesse mit C_2H_5^+ -Ionen (Gl. 2) zurückzuführen, die im CI-Plasma in annähernd gleicher Häufigkeit auftreten wie die CH_5^+ -Ionen. Der Ladungsaustausch erklärt sich aus den Ionisierungsenergien (*IE*) der Mangankomplexe [9] (vgl. Tab. 8), die durchwegs unter der des C_2H_5^+ -Radikals (~ 8.6 eV) liegen.



Die Fragmentierungsmuster der M^+ -Ionen in den *EI*- und *CI*-Spektren sind

TABELLE 6

EI- UND CI-MASSENSPEKTREN VON $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$ ($\text{nor-C}_7\text{H}_{10} = \text{L}$)

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		<i>EI</i>	<i>CI</i> 42°C	<i>CI</i> 60°C	<i>CI</i> 80°C
55	Mn^+	45	8	4	1
56	MnH^+	3.5	1	–	–
80	C_2HMn^+	2	–	–	–
120	CpMn^+	100	34	17	3
147	$\text{CpMnC}_2\text{H}_3^+$	0.5	2	1	–
148	$\text{CpMnCO}^+/\text{CpMnC}_2\text{H}_4^+$	5.5/9.7	11	5	1
185	Cp_2Mn^+	2.2	5	3	12
186	$\text{CpMnC}_5\text{H}_6^+$	17	11	7	1
213	$\text{CpMnC}_7\text{H}_9^+$	0.8	19	18	5
214	CpMnL^+	44	100	60	7
215	CpMnLH^+	–	56	94	12
241	$\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}_7\text{H}_9^+$	–	1	1	–
243	$\text{CpMn}(\text{CO})\text{LH}^+$	–	52	43	10
268	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8^+$	–	2	4	1
269	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_9^+$	–	2	2	0.5
270	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$	10	66	79	40
271	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{LH}^+$	–	46	34	11
390	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{L}^+$	–	17	100	100
416	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_2^+$	–	–	5	7
445	$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_2\text{L}^+$	–	–	2	1
482	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})\text{L}^+$	–	–	3	6
485	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{L}_2\text{H}^+$	–	–	7	6
501	$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	2	3
566	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	2
621	$\text{Cp}_3\text{Mn}_4(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	4
686	$\text{Cp}_4\text{Mn}_4(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	3

qualitativ gleichartig; die niederen Anregungsenergien der unter CI-Bedingungen erzeugten MH^+ - und M^+ -Ionen erlauben jedoch in nennenswertem Ausmass nur energetisch wenig aufwendige Zerfallsprozesse, zu denen vorrangig die Eliminierung der CO-Liganden gehört. So bilden die $[\text{MH} - n\text{CO}]^+$ - und die $[\text{M} - n\text{CO}]^+$ -zusammen mit den MH^+ - und M^+ -Ionen den Hauptanteil des Gesamtionenstroms der CI-Spektren. Allerdings bestehen bereits hinsichtlich der CO-Abspaltungen Unterschiede. Mit Ausnahme von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_8$, die schrittweisen CO-Verlust zeigen, eliminiert M^+ zwei CO-Moleküle ausschliesslich in einem gekoppelten Schritt (dies gilt auch für die Acetylcyclopentadienyl-Verbindung), das Ion $[\text{M} - \text{CO}]^+$ tritt also nicht auf (interessanterweise erscheint jedoch das betreffende Signal für den metastabilen Zerfall). Demgegenüber zerfallen die MH^+ -Ionen sowohl unter gekoppelter als auch unter sukzessiver CO-Abspaltung, das $[\text{MH} - \text{CO}]^+$ -Fragment weist vergleichsweise hohe Häufigkeit auf und ist folglich stabiler als die entsprechende unprotonierte Spezies; die Ausnahme bildet hier der Dimethylsulfoxid-Komplex, der jedoch auch in anderer Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt.

Die Frage nach dem Angriffszentrum der Protonierung gemäss Gl. 1 lässt sich nicht zweifelsfrei beantworten, plausible Argumente sprechen jedoch bei der Mehr-

TABELLE 7

EI- UND CI-MASSENSPEKTREN VON $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_8$ ($\text{nor-C}_7\text{H}_8 = \text{L}$)

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensität			
		EI	CI 50°C	CI 80°C	CI 110°C
55	Mn^+	45	8	6	< 0.5
56	MnH^+	4	1	< 0.5	–
80	C_2HMn^+	3.7	1	1	–
120	CpMn^+	100	29	19	1
146	$\text{CpMnC}_2\text{H}_2^+$	9.6	3	2	–
147	$\text{CpMnC}_2\text{H}_3^+$	–	19	9	–
148	CpMnCO^+	4.6	7	4	–
185	Cp_2Mn^+	0.6	5	5	11
186	$\text{CpMnC}_5\text{H}_6^-$	12	6	4	–
211	$\text{CpMnC}_7\text{H}_7^+$	–	5	5	1
212	CpMnL^+	39	100	100	10
213	CpMnLH^+	–	49	49	7
239	$\text{CpMn}(\text{CO})\text{C}_7\text{H}_7^+$	–	2	2	–
240	$\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}^+$	0.8	1	3	1
241	$\text{CpMn}(\text{CO})\text{LH}^+$	–	65	43	11
267	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_7^+$	–	1	–	< 0.5
268	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$	7.8	54	70	42
269	$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{LH}^+$	–	7	4	1
332	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2\text{L}^+$	–	–	1	4
388	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{L}^+$	–	6	63	100
416	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_2^+$	–	–	3	5
444	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	5
480	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})\text{L}^+$	–	–	2	7
499	$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	3	4
508	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_2\text{L}^+$	–	–	–	2
564	$\text{Cp}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	18
619	$\text{Cp}_3\text{Mn}_4(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	5
684	$\text{Cp}_4\text{Mn}_4(\text{CO})_4\text{L}^+$	–	–	–	2

zahl der Komplexe für eine bevorzugte Protonierung am Manganatom. Eine solche wird zunächst durch Protonierungsexperimente in kondensierter Phase gestützt [12,13], wobei sich allerdings die Stammverbindung $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ als sehr schwache Base erwies, wesentlich schwächer als etwa das isoelektronische Benzoltri-

TABELLE 8

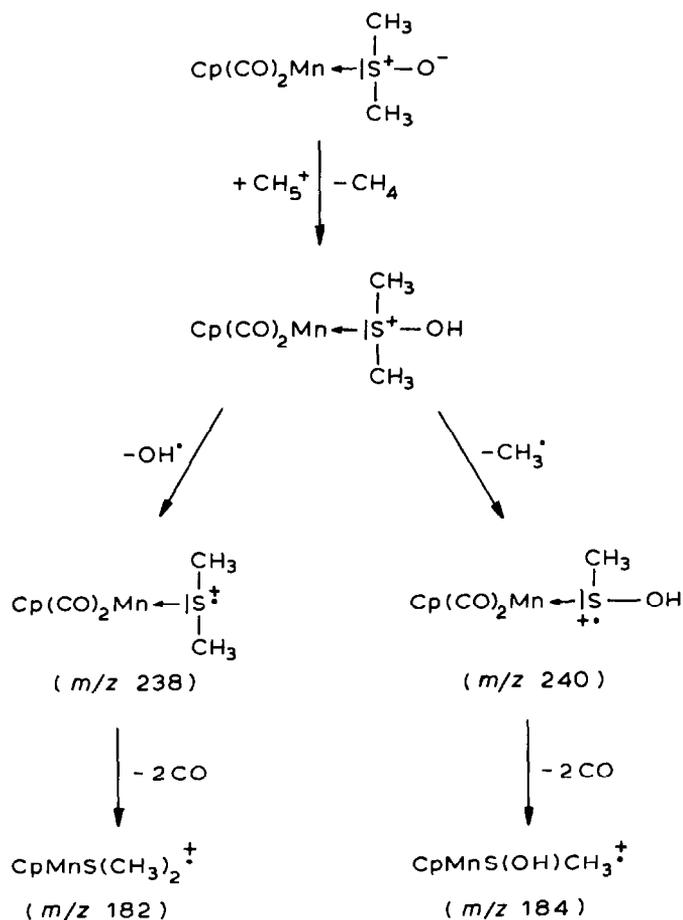
IONISIERUNGSENERGIEN UND V -WERTE (Gl. 3) DER KOMPLEXE

Komplex	IE (eV)	V
$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	8.12	2.79
$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	–	12.7
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_8$	7.27	0.78
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$	7.19	0.93
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SOME}_2$	7.12	0.98
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	7.01	1.06
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHMe}_2$	6.55	1.46

carbonylchrom. Die Metallprotonierung sollte umso leichter erfolgen, je höher die d -Elektronendichte am Zentralmetall ist, d.h. je niedriger die Ionisierungsenergie des Komplexes liegt. Als Mass für die Protonierungsrate lässt sich nicht einfach das Intensitätsverhältnis der MH^+ - und M^+ -Peaks im CI -Spektrum heranziehen; vielmehr wurde gemäss Gl. 3 das Intensitätsverhältnis V definiert, das auch die Intensitäten I der durch CO -Verlust entstandenen Folge-Ionen berücksichtigt und damit das Ausmass der Protonierung besser beschreibt. Wie die Werte in Tab. 8 zeigen, existiert wenigstens für die $CpMn(CO)_2L$ -Komplexe eine annähernd lineare Korrelation zwischen IE und V .

$$\frac{I[MH^+] + I[(MH - CO)^+] + I[(MH - 2CO)^+]}{I[M^+] + I[(M - CO)^+] + I[(M - 2CO)^+]} = V \quad (3)$$

Eine Protonenübertragung vom Metall auf einen Liganden bzw. die direkte Ligandenprotonierung sollte sich unter gewissen Voraussetzungen im Fragmentierungsmuster des MH^+ -Ions äussern. Dies ist eindeutig beim Dimethylsulfid-Komplex der Fall. Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich das MH^+ -Ion hier



SCHEMA 1

von denen der anderen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen nicht nur durch die andersartige Eliminierung der CO-Liganden, es spaltet überdies ein OH^- oder alternativ ein CH_3^- Radikal ab. Verwendet man CD_4 als Reaktandgas, so beobachtet man OD^- -Verlust. Diese Vorgänge lassen sich nur unter der Annahme verstehen, dass die Protonierung am nicht koordinativ gebundenen Sauerstoff des DMSO-Liganden erfolgt ist (Schema 1). Bezieht man übrigens die Intensitäten der Fragmente des MH^+ -Ions bei m/z 240, 238, 184 und 182 in den Zähler und die von m/z 183 in den Nenner von Gl. 3 mit ein, so resultiert für V ein Wert von 1.90, der weit abseits der IE/V -Korrelationsgeraden liegt.

Einen Sonderfall stellt auch $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ dar; der V -Wert ist aussergewöhnlich gross (Tab. 8), zudem erscheinen nur bei dieser Verbindung auch $[\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5]^+$ - und $[\text{M} + \text{C}_3\text{H}_5]^+$ -Ionen im CI -Spektrum. Hier ist eine Protonierung am Carbonylsauerstoff der Acetylgruppe weitaus wahrscheinlicher als am wesentlich schwächer basischen Mn-Atom. Da jedoch durch die Protonierung keine geeignete Abgangsgruppe entsteht, wird das Fragmentierungsmuster des MH^+ -Ions qualitativ nicht beeinflusst.

Betrachtet man die verbleibenden Komplexe im Hinblick auf eine mögliche Ligandenprotonierung, so scheiden die Fälle $\text{L} = \text{NHMe}_2$ und Norbornen mangels verfügbarer basischer Zentren von vornherein aus; beim Norbornadien-Komplex stünde zwar die freie Doppelbindung als Angriffszentrum der Protonierung zur Diskussion, das CI -Spektrum ist jedoch dem der Norbornen-Verbindung sehr ähnlich, im Fragmentierungsmuster werden keine Abweichungen erkennbar. Im Falle $\text{L} = \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ wäre eine Protonierung am N-Atom prinzipiell vorstellbar, wiederum liefert jedoch das CI -Spektrum hierfür keine Anhaltspunkte; es treten aber Unterschiede im Fragmentierungsverhalten von M^+ und MH^+ nach erfolgter CO-Eliminierung auf. So spaltet das Ion $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ teils HCN ($\rightarrow \text{CpMnC}_6\text{H}_{10}^+$), teils C_6H_{10} ($\rightarrow \text{CpMnCNH}^+$) ab, während das $[\text{MH} - 2\text{CO}]^+$ -Fragment unter CN^- ($\rightarrow \text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{H}^+$) oder $\text{C}_6\text{H}_{11}^-$ -Verlust ($\rightarrow \text{CpMnCNH}^+$) zerfällt. Der übertragene Wasserstoff im CpMnCNH^+ -Ion entstammt in beiden Fällen dem Cyclohexylrest, denn mit CD_4 als Reaktandgas tritt kein CpMnCND^+ auf, was erneut die Metallprotonierung stützt. Als plausible Strukturalternativen des bei der CN^- -Eliminierung entstandenen $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{H}^+$ -Fragments lassen sich die Ionen $[(\eta^1\text{-Cyclohexyl})(\eta^4\text{-cyclopentadien})\text{mangan}]^+$ und $[(\eta^1\text{-Cyclohexyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{hydridomangan}]^+$ diskutieren.

Schliesslich seien kurz Wasserstoffabspaltungen innerhalb der MH^+ -Zerfallsreihen erwähnt. Bei $\text{CpMn}(\text{CO})_3\text{H}^+$ finden sich metastabile Peaks für den gekoppelten Verlust von zwei oder drei CO-Liganden mit einem H-Atom, bei der Acetylverbindung tritt die H-Abspaltung bereits ausgehend von MH^+ auf, so dass bei beiden Komplexen die MH^+ - in die M^+ -Zerfallsreihe übergehen kann. In den Fällen $\text{L} = \text{nor-C}_7\text{H}_8$ und $\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$ zeigen alle $[\text{MH} - n\text{CO}]^+$ -Ionen ($n = 0-2$) H_2 -Eliminierungen, während eine solche beim NHMe_2 -Komplex nur vom MH^+ -Ion ausgeht; unter CI/CD_4 -Bedingungen tritt an die Stelle der H_2 - die HD -Eliminierung.

In den CI -Spektren der $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexe erscheinen erwartungsgemäss auch LH^+ -Spezies, bei allen Verbindungen überdies C_5H_6^+ -Ionen; sie wurden in die Tabellen 1-7 nicht aufgenommen, denn diese Ionen verdanken ihre Entstehung zumindest partiell Thermolysevorgängen.

Als besonders interessantes Phänomen in den CI -Spektren ist das Auftreten von Ionen höherer Massen zu werten, deren relative Häufigkeiten mit steigender Proben-

temperatur, d.h. steigendem Substanzdruck, sehr stark anwachsen. Es handelt sich um zumeist mehrkernige Sekundär-Ionen als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen. Über Ion-Molekül-Reaktionen, untersucht mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Elektronenstoss, haben wir in einer Reihe von Arbeiten berichtet; auch an $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurden von uns derartige Studien vorgenommen [14–17]. Unter EI-Bedingungen bleiben allerdings die relativen Intensitäten der Sekundär-Ionen stets sehr gering. Als Beispiel sei angeführt, dass im 70 eV-EI-Spektrum (MAT-311A-Gerät, Standardmessbedingungen) von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{nor-C}_7\text{H}_{10}$ bei einer Proben temperatur von 130°C das Sekundär-Ion m/z 390 erst eine Intensität von 1%, bezogen auf das Molekül-Ion m/z 270, erreicht; unter CI-Bedingungen stellt das Ion m/z 390 dagegen bereits bei 60°C den Basispeak im Spektrum.

Für die hohen Sekundär-Ionen-Ausbeuten unter CI-Bedingungen lassen sich mehrere Gründe anführen. Im CI-Plasma sind die Verweilzeiten der Ionen vergleichsweise sehr lang (sie werden erst beschleunigt, wenn sie die CI-Ionisierungskammer durch Diffusion über den Austrittsspalt verlassen haben), die Wahrscheinlichkeit für Stöße zwischen Ionen und Neutralkmolekülen ist entsprechend sehr hoch. Ferner haben die Ionen geringe Anregungsenergien (auch unter Elektronenstoss wächst die Sekundär-Ionen-Ausbeute mit fallender Elektronenenergie), überdies können Überschussenergien exothermer Ion-Molekül-Reaktionen durch Stöße von den Produkt-Ionen auf Reaktandgasmoleküle übertragen werden. Als Besonderheit der Organometallverbindungen kommt hinzu, dass sich durch Ion-Molekül-Reaktionen vielfältige Möglichkeiten zur Bildung relativ stabiler mehrkerniger Metallcluster-Ionen eröffnen, in denen die Einheiten durch Metall-Metall-Bindungen und/oder Ligandbrücken zusammengehalten werden.

Die in den Tabellen 1–7 aufgelisteten CI-Spektren wurden jeweils als repräsentative Beispiele willkürlich aus bei kontinuierlich steigender Proben temperatur aufgenommenen Spektrenserien herausgegriffen. Konstanz aller sonstigen Messbedingungen vorausgesetzt, sind die Serien gut reproduzierbar, bei sinkender Temperatur nehmen die Sekundär-Ionen-Intensitäten wieder ab; thermische Umwandlungen der Komplexe innerhalb des Proben tiegels lassen sich ausschliessen. Die Absolutintensitäten der Primär-Ionen MH^+ und M^+ wachsen mit steigendem Substanzdruck zunächst an, um dann annähernd konstant zu bleiben oder sogar etwas abzufallen, während die Gesamthäufigkeit der Sekundär-Ionen ständig ansteigt. Auch die relativen Intensitäten der Primär-Ionen erfahren mit steigendem Substanzdruck charakteristische Änderungen; das Intensitätsverhältnis $I[MH^+]/I[M^+]$ nimmt ab, ebenso sinken die Intensitäten der Fragment- relativ zu denen der MH^+ - und M^+ -Ionen.

Die Sekundär-Ionen haben die Zusammensetzung $\text{Cp}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_z^+$ bzw. $\text{Cp}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_z\text{L}_u^+$, wobei unter den angewandten Messbedingungen Spezies bis $y = 5$ und $u = 3$ beobachtet wurden. Protonierte Sekundär-Ionen erscheinen ebenfalls, sind allerdings zumeist weniger häufig, im Spektrum der Acetylcyclopentadienylmangan-Verbindung jedoch auffallend stark vertreten (ein zusätzlicher Hinweis auf die bevorzugte Protonierung am Acylsauerstoff). Dass die mehrkernigen Ionen sehr energiearm sind, folgt aus dem Umstand, dass sie kaum nennenswert zerfallen. So sollte z.B. das Ion $\text{Cp}_3\text{Mn}_4(\text{CO})_8^+$ (m/z 639) im CI-Spektrum von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bereits bei relativ niedriger Anregungsenergie zumindest eine Serie von CO-Abspaltungen zeigen, diese fehlt jedoch. Im 2. feldfreien Raum lässt sich lediglich ein metastabiler Zerfall unter Verlust eines $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Moleküls nachwei-

sen ($\rightarrow m/z$ 435). Erst durch die im 1. feldfreien Raum herrschenden Stossaktivierungsbedingungen (vgl. den Hinweis im experimentellen Teil) werden zahlreiche Zerfälle ausgelöst, die zu Fragmenten bei m/z 583 [$\text{Cp}_3\text{Mn}_4(\text{CO})_6^+$], 555 [$\text{Cp}_3\text{Mn}_4(\text{CO})_5^+$], 435 [$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_5^+$], 379 [$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_3^+$], 323 [$\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{CO})^+$], 295 [Cp_2Mn_3^+] und 230 [CpMn_3^+] führen; ausgenommen m/z 435 erscheint keines von diesen im "normalen" *CI*-Spektrum. Die Stossaktivierung erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als das geeignete Mittel, um in Zweifelsfällen Informationen über die Zusammensetzung der Sekundär-Ionen zu gewinnen.

Wie die hier dargelegten Resultate zeigen, ist die chemische Ionisation, angewandt auf Organometallkomplexe, nicht nur eine interessante und wertvolle Ergänzung zur Elektronenstoss-Massenspektrometrie, sie eröffnet auch einen bequemen Weg zum Studium von Ion-Molekül-Reaktionen. Die bei letzteren beobachtete Vielfalt an offenbar relativ stabilen Produkten stellt zugleich eine Herausforderung an die präparative Chemie dar.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 Vgl. die Übersicht: W.J. Richter und H. Schwarz, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 449; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 424.
- 2 D.F. Hunt, J.W. Russell und R.L. Torian, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 175.
- 3 W.P. Anderson, N. Hsu, C.W. Stanger und B. Munson, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 249.
- 4 W.J.A. Vandenheuvel, R.W. Walker, S.B. Nagelberg und B.R. Willeford, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 73.
- 5 M.R. Blake, J.L. Garnett, I.K. Gregor und D. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 219.
- 6 M.R. Blake, J.L. Garnett, I.K. Gregor und D. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 203.
- 7 J. Müller, E. Baumgartner und C. Hänsch, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 47 (1983) 523.
- 8 R.E. Winters und R.W. Kiser, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 190.
- 9 J. Müller und M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 399.
- 10 N. Maoz, A. Mandelbaum und M. Cais, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 2087.
- 11 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.
- 12 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 13 B.V. Lokshin, A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, D.N. Kursanov und I.B. Nemirowskaya, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 347.
- 14 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3141.
- 15 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2207.
- 16 J. Müller und W. Goll, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2084.
- 17 J. Müller, *Adv. Mass Spectrom.*, 6 (1974) 823.