

Jörn Müller

Massenspektroskopische Untersuchungen an Tri- und Tetra-cyclopentadienyl-metall-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 4. Juni 1968)

Die Massenspektren der Tri-cyclopentadienyl-metall-Komplexe von Titan, Praseodym, Holmium, Thulium, Ytterbium, Luthetium, Arsen und Antimon, der Tetra-cyclopentadienyle von Thorium und Uran sowie einiger Cyclopentadienyl-metall-halogenide dieser Elemente werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse diskutiert. Die Untersuchungen werden ergänzt durch Messungen der Ionisierungsenergien der Komplexe und von Auftrettsenergien einer Reihe von Bruchstückionen, aus denen die für den Zerfall der Ionen aufzuwendenden Dissoziationsenergien errechnet wurden.

Di-cyclopentadienyl-metall-Komplexe vom Typ des Ferrocens wurden massenspektroskopisch schon mehrfach untersucht¹⁻³. Über das massenspektroskopische Verhalten von Verbindungen mit mehr als zwei an das Metall π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden wurde dagegen bisher noch nicht berichtet.

Die Zahl der bekannt gewordenen Tri- bzw. Tetra-cyclopentadienyl-metall-Komplexe ist keineswegs gering, bleibt jedoch bezüglich des Metalls auf wenige Gruppen des Periodensystems beschränkt. Im Hinblick auf die Elektronenkonfiguration des jeweils beteiligten Zentralmetalls ergibt sich hier etwa folgende Einteilung:

- a) Komplexe von Hauptgruppenelementen (Ga, In, Tl, As, Sb, Bi).
- b) Komplexe von Übergangsmetallen.
 - α) Das Zentralmetall enthält ein freies, in erster Näherung nichtbindendes d-Elektron (Ti).
 - β) Das Zentralmetall enthält freie f-Elektronen (Lanthaniden, Actiniden).
 - γ) Sämtliche Valenzelektronen des Übergangsmetalls werden zur Komplexbildung herangezogen (Sc, Y, La, Lu, Th).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige typische Vertreter der reinen ungeladenen Tri- und Tetra-cyclopentadienyl-metall-Komplexe sowie einige Cyclopentadienyl-metall-halogenide auf ihr massenspektroskopisches Fragmentierungsverhalten hin untersucht. Eingeschlossen sind ferner die Ergebnisse von Messungen der Ionisierungs- und Auftrettspotentiale der Verbindungen bzw. einiger ihrer Bruchstückionen. Es handelt sich im einzelnen um die folgenden Komplexe: TiCp_3^4 , PrCp_3^5 ,

¹) L. Friedman, A. P. Irsa und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3689 (1955).

²) J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

³) E. Schumacher und R. Taubenest, Helv. chim. Acta **47**, 1525 (1964).

⁴) E. O. Fischer und A. Löchner, Z. Naturforsch. **15b**, 266 (1960).

⁵) J. M. Birmingham und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **78**, 42 (1956).

HoCp₃⁶⁾, TmCp₃⁶⁾, YbCp₃⁵⁾, LuCp₃⁶⁾, AsCp₃⁷⁾, SbCp₃⁷⁾, (InCp₃⁸⁾); ThCp₄⁹⁾, UCp₄¹⁰⁾; Cp₃ThF¹¹⁾, Cp₃ThJ¹²⁾, Cp₃UF¹¹⁾, Cp₃UJ¹²⁾ sowie [Cp₂YbCl]₂¹³⁾ und [Cp₂YbNH₂]₂¹⁴⁾.

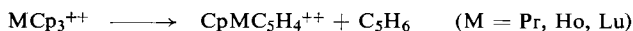
1) Massenspektren

In Tab. 1 sind die Massenspektren der hier behandelten Tri-cyclopentadienylmetall-Komplexe zusammengefaßt. Im Hinblick auf die Bruchstückbildung der Ionen ergibt sich prinzipiell das von den Dicyclopentadienylen her wohlbekannte Bild. Die Fragmentierung besteht also vorwiegend in einer sukzessiven Abspaltung der Cp-Liganden (Cp = C₅H₅). In untergeordnetem Maße unterliegt dabei der π -gebundene Ligand auch einem Verlust von C₂H₂- und C₃H₃-Einheiten, doch beginnt diese Art von Bruchstückbildung erst ausgehend vom Ion MCp₂⁺, da der erste Cp-Ligand sehr leicht abgegeben wird.

Für folgende Zerfallsprozesse treten die zugehörigen metastabilen Peaks auf:

MCp ₃ ⁺	————→	MCp ₂ ⁺ + Cp [•]	(M = Ti, Pr, Ho, Tm, Yb, Lu, As)
MCp ₂ ⁺	————→	MCp ⁺ + Cp [•]	(M = Ti, Pr, Ho, Tm, Yb, Lu, Sb)
MCp ⁺	————→	M ⁺ + Cp [•]	(M = Ho, Tm, Yb, Lu)
MCp ₃ ⁺	————→	MCp ⁺ + 2 Cp [•]	(M = Yb)
MCp ₂ ⁺	————→	M ⁺ + 2 Cp [•]	(M = Tm?, Yb)
MCp ₂ ⁺	————→	CpMC ₃ H ₃ ⁺ + C ₂ H ₂	(M = Ti, Pr, Ho, Lu)
MCp ₂ ⁺	————→	CpMC ₃ H ⁺ + C ₂ H ₄	(M = As, Sb)
MC ₁₀ H ₈ ⁺	————→	CpMC ₃ H ⁺ + C ₂ H ₂	(M = Pr, Ho)
MCp ₂ ⁺	————→	CpMC ₂ H ⁺ + C ₃ H ₄	(M = Ti, Lu)
CpMC ₃ H ₃ ⁺	————→	CpM ⁺ + C ₃ H ₃ [•]	(M = Ti, Pr, Ho, Lu)
CpM ⁺	————→	C ₃ H ₃ M ⁺ + C ₂ H ₂	(M = Ti, As, Sb)
CpMC ₂ H ⁺	————→	C ₅ H ₄ M ⁺ + C ₂ H ₂	(M = Lu)

Ferner lassen sich in einigen Fällen auch metastabile Übergänge für den Zerfall doppelt geladener Ionen beobachten:



Im Unterschied zum einfach geladenen Molekülion wird hier also Cyclopentadien abgespalten, was die Wanderung eines H-Atoms einschließt.

Abgesehen vom YbCp₃, das in vieler Hinsicht einen Sonderfall darstellt (ähnliches gilt für die Verbindungen AsCp₃ und SbCp₃), sind in allen Spektren die Molekülionen relativ wenig intensiv, und offensichtlich stellen die Ionen Cp₂M⁺ die Fragmente größter Stabilität dar, was sich auch anhand der Auftrittsenergien der Hauptfragmentionen zeigen läßt (s. Tab. 6). Unter der Annahme, daß in den Ionen das Zentral-

6) E. O. Fischer und H. Fischer, J. organomet. Chem. **3**, 181 (1965).

7) E. O. Fischer und M. Elian, unveröffentl. Untersuchungen.

8) E. O. Fischer und H. P. Hofmann, Angew. Chem. **69**, 639 (1957).

9) E. O. Fischer und A. Treiber, Z. Naturforsch. **17b**, 276 (1962).

10) E. O. Fischer und Y. Hristidu, Z. Naturforsch. **17b**, 275 (1962).

11) P. Laubereau, K. Deckelmann und E. O. Fischer, unveröffentl. Untersuchungen.

12) P. Laubereau, unveröffentl. Untersuchungen.

13) R. E. Maginn, S. Manastyrskij und M. Dubeck, J. Amer. chem. Soc. **85**, 672 (1963).

14) E. O. Fischer und H. Fischer, J. organomet. Chem. **6**, 141 (1966).

Tab. 1. Massenspektren von Tri-cyclopentadienyl-metall-Komplexen

Ion	Relat. Intensität für M =							
	Ti	Pr	Ho	Tm	Yb	Lu	As	Sb
M ⁺	1.7	2.7	9.7	19.0	45.1	3.2	0.2	4.1
MC ₂ H ⁺	2.4	1.9	2.8	3.3	3.5	1.6	1.4	2.6
MC ₂ H ₂ ⁺							1.9	
MC ₃ H ₂ ⁺	1.9	2.2	0.7	0.7	2.1	0.5	7.8	4.9
MC ₃ H ₃ ⁺	4.2	2.9	0.3	0.1		0.5	10.5	4.1
MC ₄ H ₄ ⁺							5.8	
MC ₅ H ₄ ⁺	0.6	2.1	1.0	0.2		1.4	5.0	
CpM ⁺	19.5	36.4	25.0	41.5	103.6	8.6	55.8	99.0
MC ₆ H ₈ ⁺								2.1
CpMC ₂ H ⁺	1.0	0.5	1.8	0.5	0.2	4.4	0.6	
MC ₈ H ₄ ⁺								1.7
CpMC ₃ H ⁺	3.2	2.5	2.9	1.0	} 0.3	3.9	17.0	1.6
CpMC ₃ H ₃ ⁺	5.6	0.4	2.3			8.0		
MC ₁₀ H ₈ ⁺		4.1	3.3	2.3		2.4	1.8	
MC ₁₀ H ₉ ⁺							2.2	
Cp ₂ M ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Cp ₃ M ⁺	14.9	23.2	28.5	30.0	35.7	25.6	2.2	< 0.1
CpM ⁺⁺		0.4	0.1			0.4		
CpMC ₅ H ₄ ⁺⁺		6.0	1.7	0.1		0.6		
Cp ₃ M ⁺⁺	1.5	2.3	3.2	3.0		3.6		

metall vorwiegend Träger der positiven Ladung ist, kann man hierin auch die besondere Neigung der meisten Lanthaniden sehen, die Oxydationsstufe +3 auszubilden. Ein extremes Verhalten beobachten wir im Massenspektrum des SbCp₃, das praktisch keinen Molekülpeak aufweist. Dieselbe Erscheinung zeigt das InCp₃, dessen Spektrum hier nicht angegeben wurde, da selbst unter schonendsten Bedingungen (Direktverdampfung innerhalb der Ofen-Ionenquelle TO4) bei der Verdampfung dieses Komplexes immer partielle Zersetzung unter Bildung von InCp eintritt, so daß man nur die Überlagerung der Massenspektren von InCp₃ und InCp beobachtet.

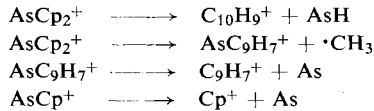
Im Massenspektrum von YbCp₃ tritt das Ion YbCp⁺ mit größter Häufigkeit auf. Hier prägt sich offenbar die relativ zu den übrigen Lanthaniden bevorzugte Tendenz des Zentralmetalls zur Ausbildung der Oxydationszahl +2 aus, die in diesem Ion formal erreicht ist. Das andersartige Bild der relativen Ionenintensitäten spiegelt sich eindrucksvoll auch in den Auftretensenergien der Fragmente von YbCp₃ (Tab. 6) wider. Im Falle des dem Ytterbium benachbarten Thuliums ist die Beständigkeit der Oxydationsstufe +2 schon wesentlich geringer, doch ist auch hier noch eine gewisse Bevorzugung des Ions CpTm⁺ relativ zu den entsprechenden Ionen der Lanthaniden Pr, Ho und Lu zu erkennen.

Einen interessanten Fall bildet das erst unlängst rein dargestellte AsCp₃. Diese Verbindung und ähnlich auch SbCp₃ unterscheiden sich in ihrem Fragmentierungsverhalten wesentlich von den bisher massenspektroskopisch untersuchten Cyclopentadienyl-metall-Komplexen. Die Abweichungen rühren sicherlich nicht nur vom andersartigen Bindungstyp her, sondern beruhen vielmehr auf der bedeutungsvolleren Tatsache, daß die Ionisierungspotentiale von atomarem Arsen (= 9.81 eV)¹⁵⁾ und Antimon (= 8.64 eV)¹⁵⁾ höher liegen oder zumindest vergleichbar sind dem Ionisierungspotential des Cp-Radikals (= 8.69 eV)¹⁶⁾. Die Folge ist, daß z. B. beim Zerfall

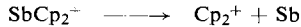
¹⁵⁾ Entnommen der Zusammenstellung in *R. W. Kiser*, Introduction to Mass Spectrometry, S. 302, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1965.

¹⁶⁾ *A. G. Harrison*, *L. R. Honnen*, *H. J. Dauben, Jr.* und *F. P. Lossing*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5593 (1960).

des Ions CpAs^+ die positive Ladung auf dem Cp-Rest verbleibt. Hieraus erklären sich die sehr niedrigen Intensitäten der Ionen As^+ und Sb^+ und die (nicht angegebenen) relativ hohen Häufigkeiten der Ionen Cp^+ bzw. Cp_2^+ in den Massenspektren. Im Spektrum von AsCp_3 treten auch zusätzlich noch folgende metastabile Übergänge auf:



Im Massenspektrum von SbCp_3 findet sich ferner der metastabile Übergang:



Es sei erwähnt, daß die Massenspektren von AsCp_3 und SbCp_3 eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen; hier macht sich die der Ionisation vorangehende thermische Anregung in der heißen Ionenquelle stärker bemerkbar (die angegebenen Spektren gelten für eine Temperatur von 170°).

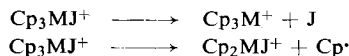
Wie bei den Tricyclopentadienylen erfolgt auch bei den Tetra-cyclopentadienylmetall-Komplexen (Tab.2) die Abspaltung des ersten Cp-Liganden bemerkenswert leicht. Das Ion Cp_3M^+ , entsprechend der stabilen Oxydationsstufe +4 des Thoriums

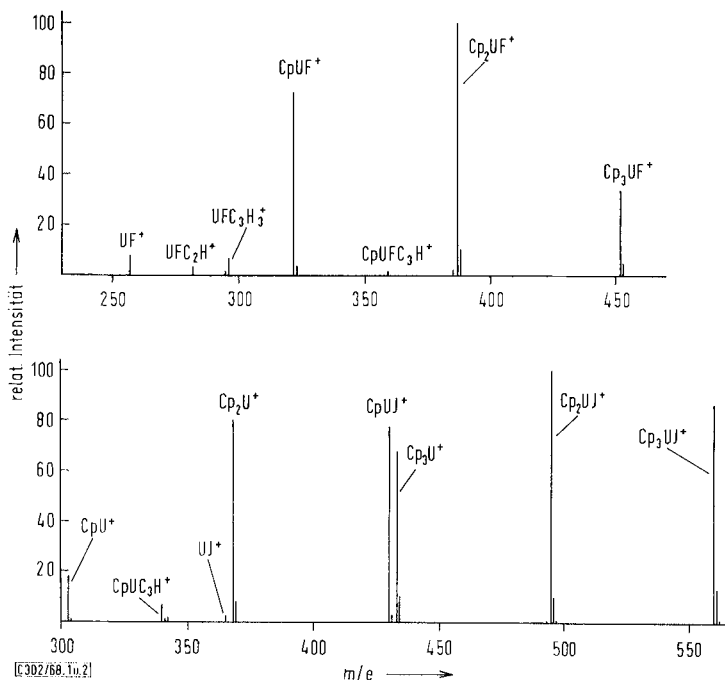
Tab. 2. Massenspektren von Tetra-cyclopentadienylmetall-Komplexen

Ion	Relat. Intensität für M =		Ion	Relat. Intensität für M =	
	Th	U		Th	U
M^+		0.1	$\text{MC}_{10}\text{H}_7^+$		6.5
MC_2H^+		1.0	Cp_2M^+	15.1	62.7
MC_3H_2^+		1.4	$\text{Cp}_2\text{MC}_2\text{H}^+$	0.4	
MC_3H_3^+		1.1	$\text{Cp}_2\text{MC}_3\text{H}_3^+$	0.8	
CpM^+		8.4	$\text{Cp}_2\text{MC}_5\text{H}_3^+$	3.0	2.6
CpMC_2H^+	0.5	1.6	Cp_3M^+	100.0	100.0
CpMC_3H^+	2.4		Cp_4M^+	2.6	3.3
$\text{Cp}_2\text{MC}_3\text{H}_2^+$	4.7		$\text{Cp}_2\text{MC}_5\text{H}_4^{++}$	8.8	3.5
$\text{Cp}_2\text{MC}_3\text{H}_3^+$	4.1	5.0	Cp_3M^{++}	1.9	1.4

und Urans, ist hier vergleichsweise wieder sehr intensiv; dagegen tritt das Ion M^+ bei 50 eV praktisch nicht auf. Die Häufigkeitsunterschiede der Fragmente Cp_2Th^+ und Cp_2U^+ lassen sich wiederum mit dem gegenüber Thorium viel stärker ausgeprägten Bestreben des Urans zur Annahme der Oxydationszahl +3 interpretieren. Bei der Fragmentierung treten sonst keine Unterschiede im Vergleich zum Verhalten der Tri-cyclopentadienylmetall-Komplexe auf.

Das Fragmentierungsverhalten der Tri-cyclopentadienylmetall-halogen-Komplexe wird wesentlich von der Festigkeit der Metall-Halogen-Bindung bestimmt (Tab. 3, Abbild. 1 u. 2). Beim Zerfall des Ions Cp_3MF^+ bleibt die M-F-Bindung bis hinunter zum Bruchstück MF^+ erhalten. Dagegen besteht für das Ion Cp_3MJ^+ die Möglichkeit, sowohl den Cp-Liganden als auch Jod abzuspalten; wir beobachten demgemäß folgende metastabile Übergänge:





Abbild. 1. Massenspektrum von Tricyclopentadienyl-uran-fluorid

Abbild. 2. Massenspektrum von Tricyclopentadienyl-uran-jodid

Tab. 3. Massenspektren von Tri-cyclopentadienyl-metall-halogenid-Komplexen

Ion	Relat. Intensität			
	Cp ₃ ThF	Cp ₃ UF	Cp ₃ ThJ	Cp ₃ UJ
CpM ⁺				18.1
CpMC ₃ H ⁺				7.1
CpMC ₃ H ₃ ⁺				1.7
Cp ₂ M ⁺			2.1	80.1
Cp ₃ M ⁺			84.0	67.8
MX ⁺		7.8	1.2	2.2
MXC ₂ H ⁺		3.4		
MXC ₃ H ₃ ⁺		6.7		
CpMX ⁺	9.7	72.5	10.5	77.7
CpMXC ₂ H ⁺	2.2		3.6	
CpMXC ₃ H ⁺		1.7	5.4	
CpMXC ₃ H ₃ ⁺	5.0		6.6	
Cp ₂ MX ⁺	100.0	100.0	100.0	100.0
Cp ₃ MX ⁺	22.5	33.8	29.0	86.4
Cp ₃ MX ⁺	1.6	0.5	2.2	2.0

M = Metall. X = Halogen.

Das Ion Cp₃UBr⁺ kann übrigens ebenfalls Br abgeben, doch erfolgt diese Abspaltung hier nur in sehr untergeordnetem Maße (relative Intensität des Ions Cp₃U⁺, bezogen auf den Basispeak Cp₂UBr⁺, nur 0.5%). Der Übergang vom Fluor- zum Jodkomplex ist also mit einer beträchtlichen Lockerung der Metall-Halogen-Bindung verknüpft.

Auch hier treten wieder solche Ionen, die formal die Oxydationsstufe +4 des Zentralmetalls aufweisen, mit größter Häufigkeit auf. Außerdem fällt erneut die höhere Stabilität der Oxydationsstufe +3 des Urans ins Auge, d. h. die Fragmente Cp_2U^+ bzw. CpUX^+ sind wesentlich intensiver als die entsprechenden Ionen des Thoriums. In den Spektren der Jodide tritt übrigens auch CpJ auf, das durch thermische Zersetzung der Komplexe gebildet sein dürfte.

Es sei noch kurz auf die Massenspektren des Chloro- und des Aminoderivates von YbCp_3 eingegangen (Tabellen 4 und 5). Beide Verbindungen liegen in benzolischer Lösung dimer vor, die Einheiten sind über Cl- bzw. NH_2 -Brücken miteinander verbunden. In Tetrahydrofuran erfolgt jedoch bereits Aufspaltung der Brücken. Interessant ist nun, daß die dimeren Formen beim Übergang in die Gasphase erhalten bleiben.

Tab. 4. Massenspektrum von $[\text{Cp}_2\text{YbCl}]_2$

Ion	relat. Intensität	Ion	relat. Intensität
Yb^+	6.5	$\text{CpYb}_2\text{Cl}_2^+$	10.8
YbCl^+	4.1	$\text{Cp}_2\text{Yb}_2\text{Cl}_2^+$	17.2
CpYb^+	136.4	$\text{Cp}_3\text{Yb}_2\text{Cl}_2^+$	100.0
Cp_2Yb^+	138.1	$\text{Cp}_4\text{Yb}_2\text{Cl}_2^+$	56.2
Yb_2Cl_2^+	0.5		

Tab. 5. Massenspektrum von $[\text{Cp}_2\text{YbNH}_2]_2 (= \text{P})$

Ion	relat. Intensität	Ion	relat. Intensität
Yb^+	8.5	$(\text{P} - 4 \text{ Cp} - \text{H})^+$	3.6
YbNH_2^+	2.3	$(\text{P} - 3 \text{ Cp} - 2 \text{ NH}_3)^+$	1.7
YbC_2H^+	0.5	$(\text{P} - 3 \text{ Cp} - \text{NH}_3)^+$	12.9
YbC_3H_2^+	0.3	$(\text{P} - 3 \text{ Cp} - \text{H})^+$	7.2
CpYb^+	39.9	$(\text{P} - 2 \text{ Cp} - 2 \text{ NH}_3)^+$	4.6
CpYbNH_{1-2}^+	3.8	$(\text{P} - 2 \text{ Cp} - \text{NH}_3)^+$	24.5
Cp_2Yb^+	21.2	$(\text{P} - 2 \text{ Cp})^+$	5.8
Cp_2YbNH^+	0.5	$(\text{P} - \text{ Cp} - 2 \text{ NH}_3)^+$	9.3
Cp_3Yb^+	8.0	$(\text{P} - \text{ Cp} - \text{NH}_3)^+$	22.0
		$(\text{P} - \text{ Cp})^+$	100.0
		$(\text{Cp}_2\text{YbNH}_2)_2^+ = \text{P}^+$	10.3

Das dimere $[\text{Cp}_2\text{YbCl}]_2$ zerfällt bei einer Ionenquellentemperatur von 250° schon weitgehend in die monomere Form, bei ca. 180° ist diese thermische Aufspaltung jedoch noch nicht zu beobachten. Die Fragmentierung des dimeren Moleküllions verläuft wieder über eine Abspaltung der Cp-Liganden, die Cl-Brücken bleiben bis hinunter zum Ion Yb_2Cl_2^+ erhalten. Ein analoges Verhalten trifft man z. B. auch bei dimeren Metall-carbonyl-halogen-Komplexen an¹⁷⁾. Nicht ganz geklärt ist die Bildung der sehr intensiven Ionen Cp_2Yb^+ und CpYb^+ ; ihre Entstehung allein aufgrund eines der Ionisation vorangehenden thermischen Zerfalls ist auszuschließen, denn die relativen Intensitäten dieser Ionen bleiben in einem weiten Temperaturbereich und selbst bei Aufnahme des Spektrums mit der Ofen-Ionenquelle TO4 praktisch konstant.

¹⁷⁾ K. Edgar, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams und J. M. Wilson, J. chem. Soc. [London] A 1967, 379.

Beim Zerfall des Moleküliions $[\text{Cp}_2\text{YbNH}_2]_2^+$ konkurrieren die Abspaltung der Cp-Liganden und der Aminobrücken, die unter H-Wanderung als Ammoniak abgegeben werden. Zusätzlich tritt Verlust von H-Atomen ein. Die Ionen Cp_2Yb^+ und CpYb^+ sind hier wesentlich weniger häufig als im Spektrum der Chlorverbindung.

2) Energetische Messungen

Die Ionisierungspotentiale der Komplexe, die Auftrittsentnergien einer Reihe von Fragmentionen sowie die daraus errechneten Dissoziationsenergien sind in Tab. 6 aufgeführt. Die weiten Fehlergrenzen bei den Auftrittspotentialen einiger Fragmente ergeben sich aus der Tatsache, daß die entsprechenden Ionenausbeutekurven sehr lange „tails“ zeigen, was unter anderem darauf beruht, daß die zugehörigen Bruchstückionen auf dem Wege mehrerer Zerfallsreaktionen gebildet werden können, die jeweils etwas voneinander abweichende Energiebeiträge benötigen. Ein weiterer Grund ist darin zu sehen, daß einige Fragmente partiell auch durch Ionisation thermischer Zerfallsprodukte entstehen können, was sich u. a. durch das Auftreten ausgeprägter, in Bezug auf ihre relative Höhe temperaturabhängiger Stufen im exponentiellen Teil der Ionenausbeutekurven bemerkbar macht.

Wir betrachten zunächst kurz die Ionisationspotentiale (I.-P.) der Neutralkomplexe, die in einer späteren Arbeit¹⁸⁾ ausführlicher diskutiert werden sollen. Ein Vergleich mit den I.-P.-Werten der den Komplexen jeweils zugrunde liegenden freien Metallatome (Spalte 3 in Tab. 6) zeigt, daß nur im Falle von TiCp_3 das I.-P. des Komplexes unterhalb des I.-P. des freien Ti-Atoms liegt. Ein solches Verhalten trifft man in der Regel auch bei Übergangsmetall-dicyclopentadienyl-Komplexen^{1, 2)} sowie bei anderen „sandwich“-artig gebauten Di-aromaten-metall-Komplexen¹⁹⁾ an. Allen diesen genannten Verbindungen ist das Vorliegen nichtbindender bzw. leicht antibindender d-Elektronen am Zentralmetall gemeinsam; ein solches energetisch hoch liegendes d-Elektron kann aber bei der Ionisation besonders leicht entfernt werden, die I.-P.-Werte liegen entsprechend tief. Die übrigen in Tab. 6 aufgeführten Tri- und Tetracyclopentadienyle enthalten keine nichtbindenden d-Elektronen mehr, was sich in einer relativen Erhöhung der I.-P.-Werte ausdrückt. Es ist kaum anzunehmen, daß bei der Ionisation f-Elektronen entfernt werden; vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß die Ionisation aus nichtbindenden Ligandenorbitalen heraus erfolgt.

Der Übergang vom reinen Cyclopentadienyl-Komplex zum Cyclopentadienylmetall-halogenid zieht eine weitere Erhöhung des I.-P. nach sich. Diese Erhöhung ist qualitativ durch die starke Elektronegativität des Halogenliganden bzw. die hohe Bindungsfestigkeit und die damit gekoppelte stärkere Absenkung der obersten mit Elektronen besetzten bindenden Molekülorbitale bedingt.

Aus den gemessenen Auftrittsentnergien der Fragmentionen lassen sich die zur Abspaltung der Cp-Liganden aufzuwendenden Dissoziationsenergien berechnen. Die in Tab. 6 angegebenen Werte für D.-E. (1) und D.-E. (2) beziehen sich auf folgende Prozesse:



¹⁸⁾ R. D. Fischer und J. Müller, in Vorbereitung.

¹⁹⁾ J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

Tab. 6. Ionisations-, Auftritts- und Dissoziationsenergien [eV]

Verbindung (V)	I.-P.-[V]	I.-P.-[M(atomp)]	A.-P.-[IV-Cp] ⁺	A.-P.-[IV-2Cp] ⁺	A.-P.-[IV-3Cp] ⁺	D.-E. (1)	D.-E. (2)
TiCp ₃	6.47 ± 0.1	6.82	8.27 ± 0.2	—	—	1.8	—
PrCp ₃	7.68 ± 0.1	5.46	8.48 ± 0.2	17.0 ± 0.4	—	0.8	8.5
HoCp ₃	7.46 ± 0.1	5.89	8.92 ± 0.3	—	—	1.5	—
TmCp ₃	7.43 ± 0.1	5.81	—	—	—	—	—
LuCp ₃	7.36 ± 0.1	5.32	8.94 ± 0.2	18.3 ± 0.2	—	1.6	9.4
YbCp ₃	7.30 ± 0.1	6.2	8.94 ± 0.2	12.0 ± 0.4	10.9 ± 0.5	1.6	3.1
Cp ₂ YbCl *	8.65 ± 0.1	6.2	—	—	—	—	—
[Cp ₂ YbNH ₂] ₂	7.87 ± 0.1	6.2	—	—	—	—	—
ThCp ₄	7.41 ± 0.1	6.95	7.73 ± 0.1	—	—	0.3	—
Cp ₃ ThF	8.06 ± 0.1	6.95	9.18 ± 0.2	—	—	1.1	—
UCp ₄	6.50 ± 0.1	6.08	7.29 ± 0.1	15.1 ± 0.5	—	0.8	7.8
Cp ₃ UF	7.53 ± 0.2	6.08	10.18 ± 0.2	—	—	2.7	—

* Hier wurde das I.-P. des durch thermischen Zerfall entstandenen Monomeren gemessen.

Die Werte für D.-E. (1) sind durchweg sehr niedrig, worauf schon bei der Diskussion der Massenspektren hingewiesen wurde; dagegen übertreffen die Werte für D.-E. (2) die D.-E. (1)-Beträge um ein Vielfaches. In dieser Eigenschaft heben sich die Tri- und Tetra-cyclopentadienyle deutlich von den Di-cyclopentadienyl-metall-Komplexen ab. So beträgt D.-E (1) im Falle des Ferrocens 6.6 eV, D.-E (2) dagegen nur 0.6 eV. Aus dieser Gegenüberstellung wird klar, warum einerseits in den Massenspektren der Dicyclopentadienyle im allgemeinen die Molekülionen die weitaus größte Intensität zeigen, während dies bei den Tri- und Tetra-cyclopentadienylen erst für die Fragmente MCp_{n-1}^+ gilt. Das YbCp_3 fällt allerdings aus der Reihe heraus; D.-E. (2) ist hier ebenfalls relativ niedrig und erst die Energie zur Abspaltung des dritten Cp-Liganden nimmt einen höheren Wert an (D.-E. (3) = 7.0 eV). Daraus erklärt sich die relativ sehr hohe Intensität des YbCp^+ -Ions im Massenspektrum des YbCp_3 .

Herrn Professor Dr. *E. O. Fischer*, Herrn Dr. *R. D. Fischer*, Herrn Dr. *P. Laubereau*, Herrn *K. Deckelmann* und Herrn *M. Elian* bin ich für die Überlassung von teilweise andernorts noch nicht beschriebenen Verbindungen zu großem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt ferner der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Als Meßgerät diente das einfachfokussierende Atlas-CH4-Massenspektrometer mit der Elektronenstoßionenquelle AN4. Die Substanzen wurden über ein heizbares Direkteinlaßsystem ohne Vorratsbehälter und Düse in die Ionenquelle hineingedampft. Die Ionenquellentemperatur lag bei ca. 180°, die Temperatur des Einlaßrohres wurde jeweils etwa 20° oberhalb der Verdampfungstemperatur der untersuchten Verbindung gehalten. Die Ionenbeschleunigungsspannung betrug 3000 V, der Elektronenauffängerstrom 18.5 μA , die nominale Elektronenenergie bei der Aufnahme der Massenspektren 50 eV.

Zur Messung der Auftrittspotentiale wurden die Ionenziehspannungen, die Potentialdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger sowie das Elektronenblendenpotential gleich Null gesetzt. Als Standardgas diente Xenon. Die Ionenausbeutekurven wurden nach der Methode der extrapolierten Differenzen nach *Warren*²⁰⁾ und zur Kontrolle teilweise nach dem semilogarithmischen Verfahren von *Lossing et al.*²¹⁾ ausgewertet.

Bei der Aufnahme der Massenspektren fand ein Faraday-Ionenauffänger, bei der Messung der Auftrittsennergien dagegen ein SEV Verwendung.

²⁰⁾ *J. W. Warren*, Nature [London] **165**, 810 (1950).

²¹⁾ *F. P. Lossing, A. W. Tickner und W. A. Bryce*, J. chem. Physics **19**, 1254 (1951).