

ION—MOLEKÜL-REAKTIONEN METALLORGANISCHER KOMPLEXE

VII*. ION—MOLEKÜL-REAKTIONEN VON DIAROMATEN—METALL- π -KOMPLEXEN

J. MÜLLER, W. HOLZINGER und W. KALBFUS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität,
D-8 München 2, Arcisstrasse 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. April 1975)

Summary

Under suitable measuring conditions binuclear secondary ions appear in the mass spectra of $C_5H_5CrC_6H_6$, $C_5H_5MnC_6H_6$, $C_5H_5VC_7H_7$ and $C_5H_5CrC_7H_7$. In addition a great number of ion—molecule reactions occur between the molecular or fragment ions of the complexes and neutral σ - or π -donors in the ion source of the mass spectrometer. The formation and fragmentation processes of the secondary ions are discussed.

Zusammenfassung

In den Massenspektren von $C_5H_5CrC_6H_6$, $C_5H_5MnC_6H_6$, $C_5H_5VC_7H_7$ und $C_5H_5CrC_7H_7$ erscheinen unter geeigneten Messbedingungen zweikernige Sekundär-Ionen. In grosser Zahl finden ferner Ion—Molekül-Reaktionen zwischen den Molekül- bzw. Fragment-Ionen der Komplexe und neutralen σ - und π -Donatoren in der Ionenquelle des Massenspektrometers statt. Die Bildungs- und Zerfallsprozesse der Sekundär-Ionen werden diskutiert.

Einleitung

Über Reaktionen metallorganischer Komplexe, die als Folge von Stössen zwischen einfach positiv geladenen Ionen und Neutralmolekülen in der Gasphase ablaufen, ist in den letzten Jahren mehrfach berichtet worden [1-14]. Derartige Prozesse wurden sowohl in Massenspektrometern als auch in Ionen-

* VI. Mitteilung siehe Ref. 14.

Cyclotron-Resonanz-Geräten untersucht und zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Wirkungsquerschnitte aus.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Ion-Molekül-Reaktionen der π -Sandwich-Komplexe (Benzol)(cyclopentadienyl)chrom(I), $C_5H_5CrC_6H_6$ [15], (Benzol)(cyclopentadienyl)mangan(I), $C_5H_5MnC_6H_6$ [16], (Cycloheptatrienyl)-(cyclopentadienyl)vanadin(0), $C_5H_5VC_7H_7$ [17], und (Cycloheptatrienyl)(cyclopentadienyl)chrom(0), $C_5H_5CrC_7H_7$ [18], im Massenspektrometer. Die unter normalen Messbedingungen erhaltenen Massenspektren dieser Verbindungen sowie Ionisierungs- und Auftrittspotentiale wurden bereits ausführlich beschrieben [19-23]. Unser Interesse konzentrierte sich auf die Bildung zweikerniger Sekundär-Ionen sowie auf die Frage, in welcher Weise Ligandenaustauschreaktionen bei gleichzeitiger Anwesenheit der Komplexe und potentieller Ligandenmoleküle in der Ionenquelle des Massenspektrometers stattfinden können. Bisher wurden derartige Untersuchungen fast ausschliesslich an solchen Organometallkomplexen vorgenommen, die leicht abspaltbare Liganden wie CO, NO oder PF_3 enthalten.

Experimentelles

Zur Durchführung der Messungen diente ein Atlas-CH4-Massenspektrometer mit der Ionenquelle AN4 und einem SEV-Ionendetektor. Es bestand Potentialgleichheit zwischen Elektronenblende, Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger. Zur Spektrenaufnahme wurde die Elektronenenergie jeweils auf 20 eV gesetzt; die Ionen-Ziehspannung betrug 0 V (Erhöhung der Sekundär-Ionen-Ausbeuten), die Ionen-Beschleunigungsspannung 3000 V. Die Identifizierung der Sekundär-Ionen als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen erfolgte über die Messung ihrer Intensitätsabhängigkeit vom Druck und von der Ionen-Ziehspannung (vgl. [3]). Die Ionen-Intensitätsangaben beziehen sich jeweils auf das häufigste Primär- bzw. Sekundär-Ion.

Die Komplexe wurden ausserhalb der Ionenquelle über ein heizbares Direkt-einlasssystem verdampft. Die Einführung der Liganden erfolgte davon getrennt über ein beheiztes Gaseinlasssystem mit Vorratsbehälter und Düse. Die Ionenquellendrucke der Komplexe wurden so einreguliert, dass der Basispeak des 20-eV-Spektrums im unempfindlichsten Messbereich des Kompensationsschreibers (30 V) nahezu die maximale Registrierhöhe erreichte. Die in den Tabellen angegebenen Auftrittspotentiale (AP) der Primär-Ionen entstammen einer vorangegangenen Arbeit [19].

Bildung zweikerniger Sekundär-Ionen

In den Tabellen 1-4 sind die Primär- und Sekundär-Ionen angegeben, die in den Spektren der Komplexe in Abwesenheit anderer Liganden unter geeigneten Messbedingungen auftreten. Wie in früheren Arbeiten [3,5,6,10,13,14] leiteten wir die Bildungsreaktionen der Sekundär-Ionen wieder bevorzugt aus Vergleichen ihrer Auftrittspotentiale mit denen der Primär-Ionen ab; darüber hinaus konnten in einigen Fällen auch "metastabile" Banden für Zerfallsprozesse von Sekundär-Ionen aufgefunden werden.

TABELLE 1

PRIMÄR- UND SEKUNDÄR-IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON $C_5H_5CrC_6H_6$ (20 eV)

<i>m/e</i>	Ion	Relat. Intensität	AP (eV)
Primär-Ionen			
195	$C_5H_5CrC_6H_6^+$	62	6.13±0.1
117	$C_5H_5Cr^+$	100	9.3±0.2
52	Cr^+	26	13.9±0.3
Sekundär-Ionen			
312	$(C_5H_5)_2Cr_2C_6H_6^+$	13	
234	$(C_5H_5)_2Cr_2^+$	100	
182	$(C_5H_5)_2Cr^+$	^a	

^a Überlagerung mit thermisch gebildetem $(C_5H_5)_2Cr$.

TABELLE 2

PRIMÄR- UND SEKUNDÄR-IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON $C_5H_5MnC_6H_6$ (20 eV)

<i>m/e</i>	Ion	Relat. Intensität	AP (eV)
Primär-Ionen			
198	$C_5H_5MnC_6H_6^+$	54	6.92±0.1
120	$C_5H_5Mn^+$	100	9.4±0.2
55	Mn^+	24	14.1±0.3
Sekundär-Ionen			
318	$(C_5H_5)_2Mn_2C_6H_6^+$	100	6.9±0.2
240	$(C_5H_5)_2Mn_2^+$	73	8.4±0.4
185	$(C_5H_5)_2Mn^+$	86	9.4±0.2
175	$C_5H_5Mn_2^+$	4.4	

TABELLE 3

PRIMÄR- UND SEKUNDÄR-IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON $C_5H_5VC_7H_7$ (20 eV)

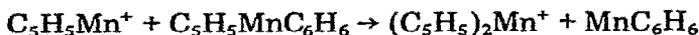
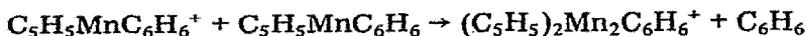
<i>m/e</i>	Ion	Relat. Intensität	AP (eV)
Primär-Ionen			
207	$C_5H_5VC_7H_7^+$	100	7.24±0.1
181	$(C_5H_5)_2V^+$	2.3	
129	$C_6H_6V^+$	48	11.0±0.2
116	$C_5H_5V^+$	16	12.9±0.2
51	V^+	29	13.8±0.3
Sekundär-Ionen			
336	$C_5H_5V_2(C_6H_6)(C_7H_7)^+$	11	
334	$C_{18}H_{16}V_2^+$	5.7	
323	$(C_5H_5)_2V_2C_7H_7^+$	40	12.9±0.2
321	$C_{17}H_{15}V_2^+$	2.6	
258	$C_5H_5V_2C_7H_7^+$	100	11.0±0.2
256	$C_{12}H_{10}V_2^+$	12	
232	$(C_5H_5)_2V_2^+$	4.1	

TABELLE 4

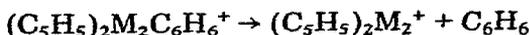
PRIMÄR- UND SEKUNDÄR-IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON $C_5H_5CrC_7H_7$ (20 eV)

<i>m/e</i>	Ion	Relat. Intensität	AP (eV)
Primär-Ionen			
208	$C_5H_5CrC_7H_7^+$	100	5.96 ± 0.1
182	$(C_5H_5)_2Cr^+$	4.3	
143	$C_7H_7Cr^+$	0.8	
130	$C_6H_6Cr^+$	1.4	
117	$C_5H_5Cr^+$	13	10.4 ± 0.6
91	$C_7H_7^+$	6.4	
52	Cr^+	48	12.2 ± 0.3
Sekundär-Ionen			
325	$(C_5H_5)_2Cr_2C_7H_7^+$	28	10.4 ± 0.6
323	$C_{17}H_{15}Cr^+_2$	100	10.4 ± 0.6
260	$C_5H_5Cr_2C_7H_7^+$	30	

Aus den gemessenen AP-Werten ergeben sich für $C_5H_5MnC_6H_6$ folgende Ion-Molekül-Reaktionen:

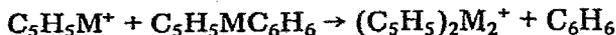


Wegen der geringeren absoluten Sekundär-Ionen-Intensitäten im Spektrum von $C_5H_5CrC_6H_6$ wurden deren AP-Werte nicht bestimmt, doch dürften hier analoge Prozesse ablaufen. Die $(C_5H_5)_2M_2^+$ -Ionen in Tabelle 1 und 2 entstehen u.a. durch Zerfall der Sekundär-Ionen $(C_5H_5)_2M_2C_6H_6^+$ (M = Metallatom):



M = Cr; m^* 175.5. M = Mn; m^* 181.

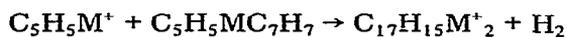
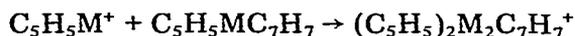
Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass ein Teil dieser Ionen auch direkt durch Ion-Molekül-Reaktionen gebildet wird (die AP-Werte liefern in diesen Fällen keine eindeutigen Informationen):



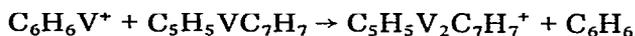
Aus den genannten Reaktionen der (Benzol)(cyclopentadienyl)-metall-Komplexe ist ersichtlich, dass die Tendenz zur Abspaltung des Benzol-Liganden vorherrscht. Die Sekundär-Ionen bzw. die nicht beobachtbaren primären Stosskomplexe verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Molekül-Ionen $C_5H_5MC_6H_6^+$.

Im Gegensatz zu den $C_5H_5MC_6H_6$ -Komplexen führt der Stoss eines Molekül-Ions bei den (Cycloheptatrienyl)(cyclopentadienyl)-metall-Verbindungen mit dem Neutramolekül nicht zu einem stabilen Sekundär-Ion. Die Gründe für diesen Unterschied dürften einmal in der besseren räumlichen Abschirmung des Zentralmetalls durch den grösseren Siebenring-Liganden, zum anderen in der relativ zur $M-C_6H_6$ - grösseren $M-C_7H_7$ -Bindungsenergie zu suchen sein. Die in

Tabelle 3 und 4 angegebenen Sekundär-Ionen entstehen vorwiegend durch Ion-Molekül-Reaktionen, an denen das $C_5H_5M^+$ -Fragment beteiligt ist:



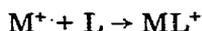
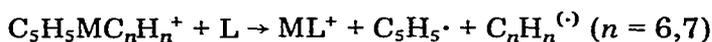
Im Falle des Vanadin-Komplexes spielt auch das Fragment-Ion $C_6H_6V^+$, das durch einen Umlagerungsprozess aus dem Molekül-Ion entsteht [19,22], die Rolle des ionischen Stosspartners:



Ion-Molekül-Reaktionen im System Komplex/Donor

Lässt man die Diaromaten-metall-Komplexe sowie verschiedene σ - und π -Donoren L auf getrennten Wegen in die Ionenquelle des Massenspektrometers einströmen, so beobachtet man eine grosse Vielfalt an Ion-Molekül-Reaktionen, bei denen die Komplexe bzw. ihre Fragmente als ionische, die Liganden L als neutrale Stosspartner fungieren. Folgende Donoren wurden eingesetzt: PF_3 , $P(OCH_3)_3$, H_2O , C_2H_5OH , $O(C_2H_5)_2$, $O=C(CH_3)_2$, NH_3 , $NH(CH_3)_2$, $NH(C_2H_5)_2$, Butadien, Benzol, Cycloheptatrien, 1,5-Cyclooctadien und 1,3,5-Cyclooctatrien. Lediglich der starke Akzeptor PF_3 ergab keine nachweisbaren Reaktionen. Wegen des grossen Umfanges des experimentellen Materials sei auf eine tabellarische Wiedergabe der registrierten Sekundär-Ionen und der AP-Werte in dieser Arbeit verzichtet. Stattdessen sollen lediglich einige charakteristische Reaktionen herausgegriffen werden.

In nahezu allen Fällen tritt das Ion ML^+ auf. AP-Messungen beweisen, dass für seine Bildung u.a. folgende Möglichkeiten existieren:

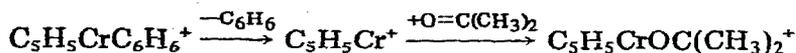
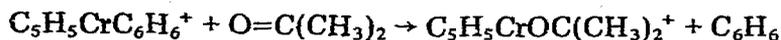


Beide Prozesse können sich überlagern. So schwenkt etwa die Elektronenenergie/Ionenintensitätskurve des im System $C_5H_5CrC_7H_7/NH(C_2H_5)_2$ auftretenden Sekundär-Ions $CrNH(C_2H_5)_2^+$ beim Auftrittspotential des Primär-Ions Cr^+ in einen horizontalen Verlauf ein; der verbleibende Rest-Ionenstrom geht dann nach Durchlaufen eines weiteren Maximums erst beim Auftrittspotential des Molekül-Ions $C_5H_5CrC_7H_7^+$ gegen Null. An den zum Sekundär-Ion ML^+ führenden Stossprozessen sind also mindestens die Ionen Cr^+ und $C_5H_5CrC_7H_7^+$ beteiligt (über eine Beteiligung von $C_5H_5Cr^+$ kann auf diese Weise nichts ausgesagt werden).

Weiterhin wird häufig das Sekundär-Ion $C_5H_5ML^+$ beobachtet, das wie folgt entsteht:

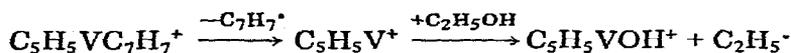
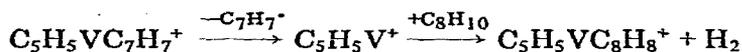
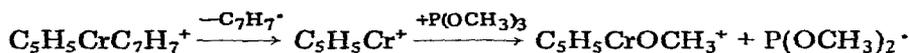


Aufgrund der erhaltenen AP-Daten können auch hier beide Prozesse parallel ablaufen, z.B.:

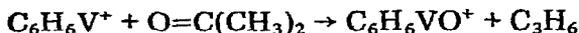
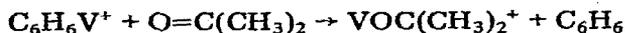
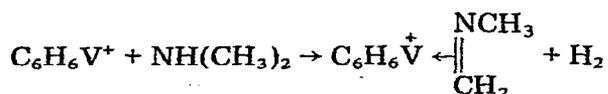
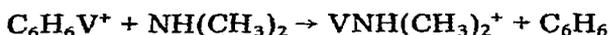


Auch bei diesen Reaktionen zeigt sich, dass ähnlich wie bei der Bildung der zweikernigen Sekundär-Ionen bevorzugt der Benzol- bzw. der Cycloheptatrienyl-Ligand abgespalten wird, während die $\text{C}_5\text{H}_5\text{-M}$ -Bindung erhalten bleibt.

Das durch einen Stossprozess zwischen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$ und L entstandene Sekundär-Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}^+$ sollte nur dann auftreten, wenn die Reaktion endotherm ist oder zumindest ohne Energiefreisetzung abläuft; andernfalls könnte ein stabiles Sekundär-Ion nur dann entstehen, wenn gleichzeitig ein Neutralteilchen oder ein Radikal abgespalten wird, das die Überschussenergie als kinetische Energie abführen kann. Tatsächlich wird in einigen Fällen nicht das Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}^+$ beobachtet, sondern lediglich ein Ion niedrigerer Masse. Einige Reaktionen dieser Art seien als Beispiele angeführt:



Das Primär-Ion $\text{C}_6\text{H}_6\text{V}^+$ im Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$ reagiert ausschliesslich in dieser Weise, es treten also keine Sekundär-Ionen $\text{C}_6\text{H}_6\text{VL}^+$ auf sondern nur davon abgeleitete massenärmere Spezies, die entweder durch Verlust des Benzol-Liganden oder durch Teilfragmentierung von L entstehen. Beispiele:



Der zuletzt genannte interessante Prozess beweist die hohe Neigung des Vanadins zur Ausbildung von $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen. Diese Tendenz findet sich in allen Systemen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$ und sauerstoffhaltigen Donoren, in denen in relativ hohen Intensitäten Sekundär-Ionen der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{VO}^+$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}^+$ oder VO^+ auftreten.

Die nach den geschilderten Ion-Molekül-Reaktionen gebildeten Sekundär-Ionen unterliegen ihrerseits wieder zahlreichen Zerfallsprozessen. Der Abbau des an das Metallatom gebundenen Liganden L folgt dabei offenbar den allgemeinen

Gesetzmässigkeiten, die die Fragmentierung metallorganischer Komplexe im Massenspektrometer bestimmen; wir haben darüber in ähnlichem Zusammenhang bereits ausführlich berichtet [10,13].

Unsere Untersuchungen über Ion-Molekül-Reaktionen, die durch diese Arbeit abgeschlossen werden, haben gezeigt, welche prinzipiellen Reaktionsweisen in Systemen, die relativ einfache Organometallverbindungen enthalten, möglich sind. Mit zunehmender Komplexität der Systeme steigt die Zahl unterschiedlicher Sekundär-Ionen und ihrer Bildungs- und Zerfallsmöglichkeiten so stark an, dass eine genauere Analyse der Prozesse mit den normalerweise zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln unmöglich wird.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, **47** (1964) 1525.
- 2 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, **49** (1966) 1447.
- 3 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3141.
- 4 C.S. Kraihanzel, J.J. Conville und J.E. Sturm, *Chem. Commun.*, (1971) 159.
- 5 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 2199.
- 6 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 2207.
- 7 M.S. Foster und J.L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4924.
- 8 J.R. Gilbert, W.P. Leach und J.R. Miller, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) C41.
- 9 J.R. Gilbert, W.P. Leach und J.R. Miller, *J. Organometal. Chem.*, **56** (1973) 295.
- 10 J. Müller und W. Goll, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1129.
- 11 R.C. Dunbar, J.F. Ennever und J.P. Fackler, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2734.
- 12 S.M. Schildcrout, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3846.
- 13 J. Müller und W. Goll, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2084.
- 14 J. Müller und W. Goll, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) C23.
- 15 E.O. Fischer und H.P. Kögler, *Z. Naturforsch. B*, **13** (1958) 197.
- 16 E.O. Fischer und S. Breitschaft, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 2213.
- 17 R.B. King und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5263.
- 18 E.O. Fischer und S. Breitschaft, *Angew. Chem.*, **75** (1963) 94.
- 19 J. Müller und P. Göser, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 163.
- 20 R.G. Denning und R.A.D. Wentworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4619.
- 21 R.B. King, *Appl. Spectrosc.*, **23** (1969) 148.
- 22 M.F. Rettig, C.D. Stout, A. Klug und P. Farnham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 5100.
- 23 H.O. van Oven und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 159.