

Preliminary communication

ION-MOLEKÜL-REAKTIONEN METALLORGANISCHER KOMPLEXE

VI\*. ZWEIKERNIGE IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN VON TETRAKIS(TRIFLUORPHOSPHIN)NICKEL(0) UND METHOXYMETHYL-CARBEN-PENTACARBONYLCHROM(0)

J. MÜLLER und W. GOLL

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Februar 1974)

Massenspektroskopische Untersuchungen an einkernigen Organometallkomplexen haben gezeigt, dass in der Ionenquelle unter geeigneten Messbedingungen (höherer Druck, längere Verweilzeit der Ionen in der Quelle) Ion-Molekül-Reaktionen ablaufen, bei denen zwei- oder mehrkernige Sekundär-Ionen gebildet werden. Derartige Beobachtungen wurden bislang an reinen Metallcarbonylen [1–4], Metallocenen [2,5,6], Cyclopentadienylmetallcarbonylen [7,8], Dibenzolchrom [2], Aromatenchromtricarbonylen [2,9],  $C_5H_5Cr(NO)(CO)_2$  [2] und  $C_5H_5NiNO$  [10] gemacht. Wir berichten hier über das Auftreten bimettallischer Ionen in den Massenspektren von  $Ni(PF_3)_4$  und  $(CO)_5CrC(CH_3)OCH_3$ . Die "normalen" oder Primär-Ionen-Spektren dieser Komplexe wurden bereits untersucht [11,12].

Die Messungen wurden mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer (Ionenquelle AN4) durchgeführt. Es bestand Potentialgleichheit zwischen Elektronenblende, Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger; die Ionenziehspannungen wurden auf Null gesetzt, die Beschleunigungsspannung betrug 3000 V. Die Ionen-Intensitätsangaben beziehen sich jeweils auf das häufigste Sekundär-Ion. Die Identifizierung der Sekundär-Ionen als Produkte von Ion-Molekül-Reaktionen erfolgte über die Messung ihrer Intensitätsabhängigkeit sowohl vom Druck als auch von den Ionen-Ziehspannungen (vgl. [8]).

Im Spektrum von  $Ni(PF_3)_4$  treten die Sekundär-Ionen-Reihen  $Ni_2(PF_3)_n^+$  ( $n = 2-5$ ) und  $Ni_2(PF_2)(PF_3)_m^+$  ( $m = 2-4$ ) auf (Tabelle 1). Es besteht eine auffallende Analogie zum Primär-Ionen-Massenspektrum von  $Ni(PF_3)_4$ , das im wesentlichen die Ionenreihen  $Ni(PF_3)_n^+$  ( $n = 0-4$ ) und  $Ni(PF_2)(PF_3)_m^+$  ( $m = 0-3$ ) aufweist; diese Analogie erstreckt sich sogar auf den Gang der Ionenintensitäten in den Primär- und Sekundär-Ionen-Spektren.

Das Auftrittspotential (AP) von  $Ni_2(PF_3)_5^+$  entspricht dem Ionisierungs-

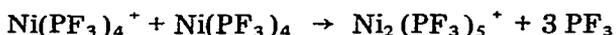
\* V. Mitteilung siehe Ref. 14.

TABELLE 1  
SEKUNDÄR-IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

m/e <sup>a</sup>	Ion	Relative Intensität bei			AP (eV)
		50 eV	20 eV	13 eV	
556	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	15	40	100	8.8 ± 0.2
537	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.8	0	0	
468	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	57	97	40	10.9 ± 0.6
449	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12	8.5	0	
380	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	66	56	2.5	
361	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7.0	0	0	
292	Ni <sub>2</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	100	100	0	

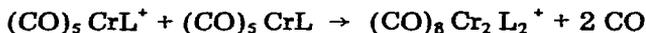
<sup>a</sup> Bezogen auf <sup>58</sup>Ni.

potential von Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.81 eV [13]), was folgenden Bildungsprozess nahelegt:



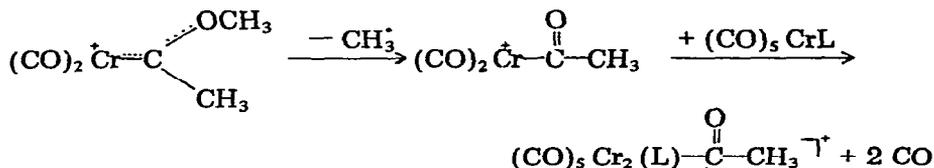
Die Elektronenenergie/Ionenintensitäts-Diagramme der übrigen Sekundär-Ionen in Tabelle 1 lassen keine so eindeutigen Schlüsse auf die Bildungsweise zu; auch ist etwa das AP von Ni<sub>2</sub>(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> nicht identisch mit dem AP eines der Primär-Ionen (z.B. AP[Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>] = 9.23 ± 0.1 eV; AP[Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>] = 10.1 ± 0.2 eV). Es ist jedoch anzunehmen, dass praktisch alle von Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> abgeleiteten Primär-Ionen in den Reaktionen als ionische Stosspartner fungieren können.

Im Gegensatz zum relativ übersichtlichen Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-System erweist sich das Sekundär-Ionen-Massenspektrum von (CO)<sub>5</sub>CrC(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>3</sub> als recht kompliziert (Tabelle 2). Den einfachsten Fall stellt die Ionenreihe (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup> (n = 0–8) dar, deren massenhöchste Spezies auf folgende Weise entsteht:



Die Tatsache, dass keine Ionen der Zusammensetzung (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> bzw. (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub>L<sup>+</sup> auftreten, bestätigt erneut die Regel, dass bei Ion-Molekül-Reaktionen (ebenso wie bei der Fragmentierung der Primär-Ionen) bevorzugt die Liganden mit dem stärksten Akzeptorcharakter abgespalten werden.

Das Auftreten der Ionenreihe (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub>L(L-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> lässt sich aus der Existenz der Primär-Ionen (CO)<sub>m</sub>CrC(CH<sub>3</sub>)O<sup>+</sup> (m = 0–2 [12]) erklären, z.B.



Interessant ist die Sekundär-Ionen-Reihe (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub>(L-H)<sub>2</sub><sup>+</sup> (n = 0–4), für die es kein Analogon im Primär-Ionen-Spektrum gibt. Dies legt die Vermutung nahe, dass beide Carbenliganden eines zunächst erzeugten (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions an der H<sub>2</sub>-Eliminierung beteiligt sind und dem (CO)<sub>n</sub>Cr<sub>2</sub>(L-H)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion folgende Struktur zuzuordnen ist:

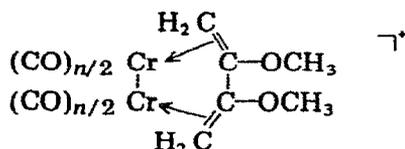
TABELLE 2

SEKUNDÄR-IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON  $(\text{CO})_5 \text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$   $\text{L} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$

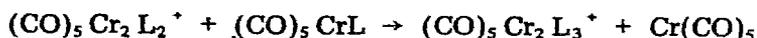
<i>m/e</i> <sup>a</sup>	Ion	Relative Intensität bei <sup>b</sup>			
		50 eV	20 eV	12 eV	9 eV
444	$(\text{CO})_6 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	2.8	17	39	47
418	$(\text{CO})_5 \text{Cr}_2 \text{L}_3^+$	0	0	6.5	22
416	$(\text{CO})_7 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	1.7	9.0	28	41
390	$(\text{CO})_4 \text{Cr}_2 \text{L}_3^+$	0	0	3.5	5.0
388	$(\text{CO})_6 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	2.8	18	51	100
362	$(\text{CO})_3 \text{Cr}_2 \text{L}_3^+$	0	0	5.4	16
360	$(\text{CO})_5 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	5.3	29	52	88
345	$(\text{CO})_5 \text{Cr}_2 \text{L}(\text{L}-\text{CH}_3)^+$	0.9	3.2	0	0
332	$(\text{CO})_4 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	1.7	5.7	4.5	20
330	$(\text{CO})_4 \text{Cr}_2 (\text{L}-\text{H})_2^+$	1.7	4.9	8.3	7.3
317	$(\text{CO})_4 \text{Cr}_2 \text{L}(\text{L}-\text{CH}_3)^+$	0.5	1.3	0	0
304	$(\text{CO})_3 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	3.8	22	42	33
302	$(\text{CO})_3 \text{Cr}_2 (\text{L}-\text{H})_2^+$	2.8	5.4	0	0
289	$(\text{CO})_3 \text{Cr}_2 \text{L}(\text{L}-\text{CH}_3)^+$	2.8	7.9	0	0
276	$(\text{CO})_2 \text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	15	77	100	52
274	$(\text{CO})_2 \text{Cr}_2 (\text{L}-\text{H})_2^+$	6.4	9.1	0	0
261	$(\text{CO})_2 \text{Cr}_2 \text{L}(\text{L}-\text{CH}_3)^+$	7.9	27	3.1	0
248	$(\text{CO})\text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	c	c	c	0
246	$(\text{CO})\text{Cr}_2 (\text{L}-\text{H})_2^+$	33	49	15	0
233	$(\text{CO})\text{Cr}_2 \text{L}(\text{L}-\text{CH}_3)^+$	31	78	0	0
220	$\text{Cr}_2 \text{L}_2^+$	c	c	c	0
218	$\text{Cr}_2 (\text{L}-\text{H})_2^+$	100	100	11	0
205	$\text{Cr}_2 (\text{L}-\text{CH}_3)\text{L}^+$	27	61	0	0

<sup>a</sup> Bezogen auf <sup>53</sup>Cr. <sup>b</sup> Intensitäten korrigiert in Bezug auf Isotopenbeiträge von Nachbar-Ionen.

<sup>c</sup> Intensitäten wegen Überlappung mit Primär-Ionen nicht angebar.



Die Bildung der Sekundär-Ionen  $(\text{CO})_n \text{Cr}_2 \text{L}_3^+$  ( $n = 3-5$ ) lässt sich nur über zwei nacheinander ablaufende Stossprozesse erklären, indem ein zweikerniges Sekundär-Ion eine erneute Ion-Molekül-Reaktion eingeht, z.B.



Die starke Intensitätszunahme dieser Ionen mit fallender Elektronenenergie deckt sich mit früheren Beobachtungen etwa am  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , in dessen Sekundär-Ionen-Massenspektrum dreikernige Ionen, die ihre Entstehung ebenfalls zwei Stossprozessen verdanken, erst bei niedriger Elektronenenergie auftreten [2].

Dank

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

**Literatur**

- 1 C.S. Kraihanzel, J.J. Conville und J.E. Sturm, *Chem. Commun.*, (1971) 159
- 2 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2199
- 3 M.S. Foster und J.L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1971) 4924
- 4 R.C. Dunbar, J.F. Ennever und J.P. Fackler, *Inorg. Chem.*, 11 (1973) 2734
- 5 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1525
- 6 S.M. Schilderout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3846
- 7 E. Schumacher und R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1447
- 8 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3141
- 9 J.R. Gilbert, W.P. Leach und J.R. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C41; 56 (1973) 295
- 10 J. Müller und W. Goll, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1129
- 11 R.W. Kiser, M.A. Krasso und R.J. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3653
- 12 J. Müller und J.A. Connor, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148
- 13 J. Müller, K. Fenderl und B. Mertschenk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 700
- 14 J. Müller und W. Goll, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.