

MASSENSPEKTREN UND STABILITÄTEN VON DIAROMATENCHROM-KOMPLEXEN

G. E. HERBERICH UND J. MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. September 1968)

SUMMARY

The mass spectra of some dibenzenechromium derivatives $\{\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \text{Cr}[1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2, \text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]_2, \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5), \text{and } \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\}$ are reported. The fragment formation proceeds almost exclusively by successive elimination of the ring ligands.

Ionisation potentials as well as appearance potentials were measured and were used to calculate dissociation energies and total bonding energies for the gaseous cations and the neutral complexes. The following stability sequence is established for the metal-ligand bond strength in the neutral complexes:



ZUSAMMENFASSUNG

Die Massenspektren einiger Dibenzolchrom-Derivate $\{\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \text{Cr}[1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2, \text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]_2, \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5) \text{ und } \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\}$ werden angegeben. Die Fragmentierung dieser Komplexe besteht fast ausschliesslich in sukzessiver Abspaltung der Liganden.

Ionisierungspotentiale und Auftrittsenergien wurden bestimmt; daraus wurden Dissoziationsenergien und Gesamtbindungsenergien für die Ionen und die neutralen Komplexe im Gaszustand berechnet. Die Stabilität der Metall-Ligand-Bindung in den Neutralkomplexen nimmt in folgender Reihe der Liganden zu:



I. EINLEITUNG

Die Stabilität von Metall- π -Komplexen mit aromatischen oder olefinischen Ligandensystemen hängt stark von der Art der Substituenten an den C=C-Bindungen der Liganden ab. So beobachtet man bei Dibenzolmetall-Verbindungen mit zunehmender Zahl von Methylsubstituenten an den Sechsring- π -Liganden eine beachtliche Verfestigung der komplexen Bindung. Das zeigt sich allein schon in der Tatsache, dass Bis(hexamethylbenzol)metall-Komplexe in weitaus grösserer Zahl dargestellt werden konnten als entsprechende Verbindungen mit unsubstituiertem Benzol.

Um quantitative Aussagen über die Bindungsfestigkeit von Dibenzolmetall-Komplexen zu gewinnen, wurden bisher in einigen Fällen Messungen der Verbren-

nungswärmen vorgenommen und daraus Ring–Metall-Bindungsenthalpien berechnet, insbesondere für die Verbindungen Dibenzolvanadin¹, Dibenzolchrom^{2–4}, Dimesitylchrom^{2,3}, Dipseudocumolchrom^{2,3}, Bis(hexamethylbenzol)chrom⁵ und Dibenzolmolybdän¹. Die auf diese Weise von verschiedenen Arbeitsgruppen für das $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erhaltenen Werte weichen erheblich voneinander ab, was sicherlich vorwiegend auf die Schwierigkeit zurückzuführen ist, bei der Verbrennung eindeutig definierte Endprodukte zu erhalten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, auf massenspektroskopischem Wege Aufschlüsse über die relativen Stabilitäten von Dibenzolchrom und einigen seiner Methyl- und Phenyl-derivate zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde das elektronenstossinduzierte Fragmentierungsverhalten der Komplexe verglichen, ferner wurden Auftrittspotentiale der Molekül- und Fragmentionen gemessen und daraus die Metall–Ring-Bindungsenergien sowohl für die neutralen als auch die kationischen Verbindungen im Gaszustand berechnet.

Ähnliche Untersuchungen hat einer von uns (J.M.) bereits an Cyclopentadienylmetall-Komplexen^{6,7} und anderen Diaromatenmetall-Verbindungen⁸ durchgeführt.

2. EXPERIMENTELLES

Die Messungen wurden mit einem einfachfokussierenden Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstossionquelle AN4 durchgeführt. Die Verdampfung und Zuführung der Proben erfolgte über ein heizbares Direktionlasssystem.

In der Ionenquelle wurden folgende Bedingungen eingehalten: Temperatur 180°; Elektronenauffängerstrom 18.5 μA ; nominale Elektronenenergie bei Aufnahme der Massenspektren 50 eV; Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Zur Messung der Erscheinungspotentiale wurden die Ionenziehspannungen, das Elektronenblendenpotential und die Spannungsdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger gleich Null gesetzt. Als Standardgas diente Xenon. Die Auswertung der erhaltenen Ionenausbeutekurven erfolgte nach der Methode der extrapolierten Differenzen von Warren⁹. Zur Ionenstrommessung wurde ein Faradayauffänger verwendet.

Dibenzolchrom wurde nach der Fischer–Hafner-Synthese^{10,11} dargestellt. Die gleiche Synthese lieferte mit Diphenyl als Ligand Bis(diphenyl)chrom¹² vom Schmp. 156°* und eine kleine Menge (Diphenyl)benzolchrom¹³ vom Schmp. 119–121°. Die Produkte wurden durch mehrfache fraktionierte Sublimation rein erhalten. Zur Darstellung des Dimesitylchrom und des Bis(hexamethylbenzol)chrom wurde die Raumtemperaturvariante¹¹ der Fischer–Hafner-Synthese verwendet, um die aluminiumbromidkatalysierte Methylgruppenwanderung zu vermeiden.

3. MASSENSPEKTREN

In Tabelle 1 sind die Massenspektren der hier behandelten Komplexe aufgeführt. Angegeben wurden nur die Cr-haltigen Hauptionen mit relativen Intensitätswerten, die sich jeweils auf die Summe der Intensitäten der betrachteten Ionen bezie-

* Ref. 12 gibt Schmp. 112° an.

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER DIAROMATENCHROM-KOMPLEXE^a

Ion	Relative Intensität ($I/\Sigma I$, in %) für				
	L=L'=Bz	L=Bz; L'=Dph	L=L'=Dph	L=L'=Mes	L=L'=HMB
LL'Cr ⁺	16.5	14.7	17.4	17.3	18.5
LL'Cr ²⁺	3.6	1.9	3.2	5.5	6.9
LCr ⁺		3.0			
	21.8		25.0	29.2	43.3
L'Cr ⁺		21.7			
Cr ⁺	58.0	58.6	54.4	48.0	31.4

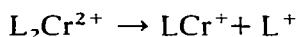
^a Bz = Benzol; Dph = Diphenyl; Mes = Mesitylen; HMB = Hexamethylbenzol.

hen. Dagegen wurden weitere Fragmente wie z.B. CrC₃H₃⁺, CrC₂H₂⁺ u.a.⁸ vernachlässigt, da sie nur in sehr geringen Intensitäten (< 1%) auftreten und für unsere Betrachtungen unwesentlich sind. Nicht berücksichtigt sind ferner die den freien Liganden zugehörigen Ionen, die in allen Spektren mit mehr oder minder grosser Häufigkeit erscheinen. Diese entstehen nämlich vorwiegend vor der Ionisierung durch thermische Zersetzung im Einlasssystem des Massenspektrometers und in der Ionenquelle (Kathode!); ihre relativen Intensitäten hängen daher stark von der Temperatur ab. Demgegenüber werden die relativen Häufigkeiten der komplexen Ionen von Temperaturänderungen nur wenig beeinflusst.

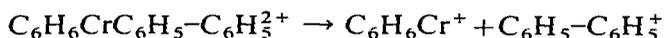
Die Fragmentierung der einfach geladenen Molekülonen verläuft äusserst einfach und übersichtlich. Nach der Art der Bruchstücke und den beobachteten metastabilen Peaks besteht sie praktisch ausschliesslich in der sukzessiven Abspaltung der beiden aromatischen Liganden, wobei die positive Ladung jeweils am Cr-haltigen Rest verbleibt. Metastabile Peaks, die einer gekoppelten Abspaltung der Liganden entsprechen würden, waren in keinem Falle aufzufinden.

Eine partielle Fragmentierung der π -gebundenen Liganden, wie sie bei Cyclopentadienyl- und insbesondere bei Cycloheptatrienyl-Komplexen in stärkerem Masse in Erscheinung tritt, wird bei den Sechsringaromaten-metall-Verbindungen weitgehend unterdrückt. Dies lässt sich wohl in der Weise erklären, dass Benzol und seine Alkyl- und Phenyl-derivate bei der Fragmentierung der Komplexe als sehr stabile Neutralteilchen abgespalten werden können, während der Zerfall von C₅H₅⁻ bzw. C₇H₇⁻-Komplexen die Bildung von energetisch weniger günstigen C₅H₅⁻ bzw. C₇H₇⁻ Radikalen bedingt.

Die doppelt geladenen Molekülonen zerfallen jeweils in zwei einfach geladene Bruchstücke nach dem allgemeinen Schema

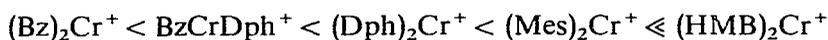


Dies Verhalten scheint allen Diaromatenmetall-Komplexen, die mindestens einen (substituierten) Benzol-Liganden enthalten, gemeinsam zu sein (vgl. Ref. 8). Die zugehörigen metastabilen Peaks sind sehr wenig intensiv und zeigen die typische sehr breite und flache Form mit zwei Seitenmaxima, die darauf schliessen lässt, dass bei der Zerfallsreaktion eine hohe kinetische Energie auf die beiden Bruchstücke übertragen wird⁸. Das C₆H₆CrC₆H₅-C₆H₅ zerfällt hierbei in folgender Weise:



Dieser Zerfallsweg ist sicherlich energetisch günstiger als die Bildung der Fragmente $C_6H_5-C_6H_5Cr^+$ und $C_6H_6^+$, da die Ionisierungsenergie des Diphenyls (8.27 eV) kleiner ist als die des Benzols (9.25 eV) (den Teilchen C_6H_6Cr und $C_6H_5-C_6H_5Cr$ dürften demgegenüber annähernd gleiche Ionisationspotentiale zukommen).

Aus den relativen Intensitäten der Hauptionen in den Massenspektren lassen sich bereits qualitativ Rückschlüsse auf die relativen Stabilitäten der Diaromatenchrom-Kationen ziehen. So steigen die Intensitäten der Molekülionen von der Dibenzol- über die Dimesitylen- zur Bis(hexamethylbenzol)-Verbindung hin an, die Häufigkeiten der aus den entsprechenden Komplexionen gebildeten Fragmente Cr^+ fallen dagegen stark ab. Mit zunehmender Methylsubstitution der aromatischen Sechsringe steigt also die Stabilität der Metall-Ligand-Bindung in den Kationen an. Aus dem Spektrum des Benzolchromdiphenyls lässt sich ferner entnehmen, dass ein Phenylsubstituent am π -gebundenen Benzolring ebenfalls eine relative Verfestigung der komplexen Metall-Ring-Bindung bedingt. Insgesamt gesehen führt die vergleichende Betrachtung der in Tabelle 1 angegebenen Ionenintensitäten etwa zu folgender Stabilitätsreihenfolge:



4. ENERGETISCHE MESSUNGEN

Die von uns gemessenen Ionisierungsenergien der Komplexe sowie die Auftrittspotentiale ihrer Hauptfragmentationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Wie von uns schon früher bei Diaromatenmetall-Komplexen beobachtet, zeigten die Ionenausbeutekurven der Fragmente $L-Cr^+$ und insbesondere Cr^+ im

TABELLE 2

AUFTRITTS- POTENTIALE DER HAUPTIONEN VON DIAROMATENCHROM-KOMPLEXEN (IN eV)

Ion	L=L'=Bz	L=Bz; L'=Dph	L=L'=Dph	L=L'=Mes	L=L'=HMB
$IP[LL'Cr]$	5.91 ± 0.1	5.94 ± 0.05	5.87 ± 0.1	5.47 ± 0.05	5.19 ± 0.05
$AP[L'Cr^+]$	8.8 ± 0.2	8.9 ± 0.1	9.5 ± 0.1	9.3 ± 0.1	10.3 ± 0.2
$AP[Cr^+]$	10.8 ± 0.3	11.6 ± 0.2	12.3 ± 0.2	12.1 ± 0.2	14.0 ± 0.4

Bereich niedriger Elektronenenergien eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Stufe, d.h. es existieren jeweils zwei Prozesse, die zum betrachteten Ion führen können⁸. Einer davon lässt sich auf eine partielle thermische Zersetzung, die der Ionisation des Komplexes vorausgeht, zurückführen; dieser Prozess wurde von uns vernachlässigt, d.h. es wurde jeweils nur der Kurventeil oberhalb der Stufe nach höheren Elektronenenergien hin ausgewertet.

Die vergleichsweise sehr niedrigen Ionisierungspotentiale (IP) der Komplexe, die durchwegs noch unterhalb des IP des freien Cr -Atoms (6.76 eV) liegen, spiegeln das ausgeprägte Bestreben der Verbindungen zum Übergang in den kationischen Zustand wider. Die Tendenz des Zentralmetallatoms, das offenbar vorwiegend Träger der positiven Ladung im Kation ist, zur Abgabe eines Elektrons wird durch Methylgruppen am Benzol-Liganden beträchtlich verstärkt. $C-CH_3$ -Gruppen sind sehr viel stärker polarisierbar als $C-H$ -Bindungen; daher stabilisieren Methylgrup-

pen die Kationen. Die *IP*-Werte von $(\text{Bz})_2\text{Cr}$, $(\text{Mes})_2\text{Cr}$ und $(\text{HMB})_2\text{Cr}$ zeigen etwa den gleichen Gang wie die *IP*-Werte der freien Liganden (*IP* von Benzol = 9.25 eV; *IP* von Mesitylen = 8.39 eV; *IP* von Hexamethylbenzol = 7.85 eV) bzw. wie diejenigen der entsprechenden Aromatenchrom-tricarbonyl (*IP* von $\text{BzCr}(\text{CO})_3$ = 7.30 eV; *IP* von $\text{MesCr}(\text{CO})_3$ = 7.02 eV; *IP* von $\text{HMBCr}(\text{CO})_3$ = 6.88 eV)¹⁶. Ein Phenylsubstituent beeinflusst dagegen das *IP* des Komplexes nur sehr geringfügig. Die beiden Effekte der Phenylgruppe, nämlich ihre elektronenziehende Wirkung und die Möglichkeit zu einer mesomeren Ladungsstabilisierung, heben sich gegenseitig weitgehend auf. Die Parallele zum Verhalten der Aromatenchromtricarbonyl ist auch hier gegeben [*IP* von $\text{DphCr}(\text{CO})_3$ = 7.27 eV]¹⁶.

In gleicher Weise haben schon früher polarographische Messungen gezeigt, dass Methylgruppen die Oxydation zum Kation stark begünstigen¹⁴. Während Phenylgruppen die Ionisationspotentiale im Gaszustand nicht signifikant beeinflussen, erschweren sie in Lösung den Übergang zum Kation merklich¹⁵. In Lösung hat man als zusätzlichen Effekt die Solvatation zu berücksichtigen; diese wird durch die grossvolumigen Phenylgruppen vermindert und stabilisiert so die phenylierten Kationen weniger als das unsubstituierte.

Tabelle 3 zeigt schliesslich die aus den Ionisations- und Auftrittspotentialen

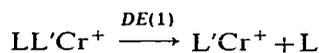
TABELLE 3

DISSOZIATIONSENERGIEN VON DIAROMATENCHROM-KOMPLEXEN (IN eV)

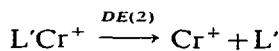
<i>DE</i>	L=L'=Bz	L=Bz; L'=Dph	L=L'=Dph	L=L'=Mes	L=L'=HMB
<i>DE</i> (1)	2.9	3.0	3.6	3.8	5.1
<i>DE</i> (2)	2.0	2.7	2.8	2.8	3.7
<i>DE</i> (3)	4.9	5.7	6.4	6.6	8.8
<i>DE</i> (0)	4.0	4.8	5.5	5.3	7.2

(*AP*) berechneten Dissoziationsenergien (*DE*). Die einzelnen *DE*-Werte sind wie folgt berechnet und zugeordnet:

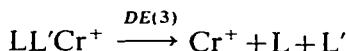
$$DE(1) = AP[\text{L}'\text{Cr}^+] - IP[\text{LL}'\text{Cr}] \quad \text{bezogen auf}$$



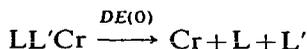
$$DE(2) = AP[\text{Cr}^+] - AP[\text{L}'\text{Cr}^+] \quad \text{bezogen auf}$$



$$DE(3) = AP[\text{Cr}^+] - IP[\text{LL}'\text{Cr}] \approx DE(1) + DE(2) \quad \text{bezogen auf}$$



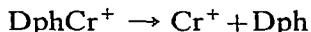
$$DE(0) = AP[\text{Cr}^+] - IP[\text{Cr}_{\text{atomar}}] \quad \text{bezogen auf}$$



Während *DE*(3) also ein Mass für die Stabilität des Kations darstellt, gibt *DE*(0) die Stabilität des Neutralkomplexes wider.

Die von uns auf massenspektroskopischem Wege ermittelten *DE*-Beträge

stellen selbstverständlich obere Grenzen für die tatsächlichen Werte dar, denn es ist immer mit der Möglichkeit zu rechnen, dass die Fragmente nicht im energetischen Grundzustand gebildet werden, sondern überschüssige elektronische Anregungsenergie und/oder kinetische Energie enthalten. Da es sich bei den betrachteten Komplexen jedoch um gleichartige Verbindungen mit gleichartigem Fragmentierungsverhalten handelt, scheint die Annahme gerechtfertigt, dass bei einander entsprechenden Zerfallsprozessen annähernd gleiche Anregungsenergien auf die gebildeten Bruchstücke entfallen, so dass unsere Werte untereinander gut vergleichbar sein dürften. Als Bestätigung für diese Annahme ist z.B. anzuführen, dass die Energien $DE(2)$ für $BzCrDph$ und $(Dph)_2Cr$, die jeweils der Zerfallsreaktion



entsprechen, innerhalb der Messgenauigkeit gleich sind.

Aufgrund der Dissoziationsenergien $DE(1)$ und $DE(2)$ lassen sich die hier behandelten Aromaten bezüglich der Festigkeit der Chrom-Ring-Bindung wieder in folgender Reihe anordnen:



Ein Vergleich der Werte $DE(3)$ und $DE(0)$ lässt die gegenüber den Neutralkomplexen höhere thermodynamische Beständigkeit der Kationen im Gaszustand erkennen. Die Differenz zwischen beiden Energien ist auch hier wieder am grössten beim $(HBM)_2Cr$.

Stellt man unsere Werte für $DE(0)$ den auf thermischem Wege ermittelten Grössen gegenüber, so ergeben sich zum Teil beachtliche Diskrepanzen. Aus Verbrennungswärmen wurden bisher folgende den $DE(0)$ -Beträgen (bezogen auf ca. 450°K) etwa entsprechende Bildungsenthalpien (ΔH_f bezogen auf 298°K) der gasförmigen Komplexe aus gasförmigem Chrom und den gasförmigen Aromaten berechnet. (Für die Komplexe mit Diphenyl sind bisher keine Vergleichswerte bekannt.)

$$\Delta H_f^{298} [(Bz)_2Cr] = 2.21^3 \quad \text{bzw. } 2.45^2 \quad \text{bzw. } 3.51^4 \text{ eV.}$$

$$\Delta H_f^{298} [(Mes)_2Cr] = 2.95^3 \quad \text{bzw. } 3.20^2 \text{ eV.}$$

$$\Delta H_f^{298} [(HMB)_2Cr] = 4.81 \text{ eV}^5.$$

Die von uns ermittelten Dissoziationsenergien stellen die bis jetzt prägnanteste Aussage über die Stabilität der Diaromatenchrom-Komplexe dar.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Sachmittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Überlassung des Massenspektrometers.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND A. RECKZIEGEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2204.
- 2 E. O. FISCHER, S. SCHREINER UND A. RECKZIEGEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 258.
- 3 A. RECKZIEGEL, Dissertation, Universität München, 1962.
- 4 A. K. FISCHER, F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 154.

- 5 F. RÖHRSCHEID, Dissertation, Universität München, 1964.
- 6 J. MÜLLER UND L. D'OR, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
- 7 J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 8 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.
- 9 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
- 10 E. O. FISCHER UND W. HAFNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 286 (1956) 146.
- 11 G. HUTTNER, E. O. FISCHER UND C. ELSCHENBROICH, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 330.
- 12 E. O. FISCHER UND D. SEUS, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1809.
- 13 F. HEIN, P. KLEINERT UND E. KURRAS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 289 (1957) 229.
- 14 C. FURLANI UND G. SARTORI, *Ric. Sci.*, 28 (1958) 973.
- 15 A. A. VLČEK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 304 (1960) 109.
- 16 J. MÜLLER, in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 111–117