

## IONISIERUNGSPOTENTIALE VON SUBSTITUIERTEN BENZOLCHROM-TRICARBONYL-KOMPLEXEN

J. MÜLLER

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

(Eingegangen, den 9. Mai 1969)

### SUMMARY

The ionization energies of ring-substituted benzene chromium tricarbonyls, measured by electron impact mass spectrometric methods, are presented and discussed. Differences were found between these values and those obtained by the CT-method. As a first approximation, a linear correlation exists between the  $\nu(\text{CO})$  force constants of the complexes and their ionization potentials, but no simple connection with the I.P. values of the free aromatic ligands could be found. The ionization energies of the complexes reflect the donor-acceptor capabilities of the ligands. The changes in the electronic structure of the aromatic ligands upon complex formation are discussed also.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die massenspektroskopisch nach der Elektronenstossmethode gemessenen Ionisierungsenergien von ringsubstituierten Benzolchrom-tricarbonylen werden angegeben und diskutiert. Es treten Abweichungen von den nach der CT-Methode erhaltenen Werten auf. Zwischen den  $\nu(\text{CO})$ -Kraftkonstanten der Komplexe und ihren Ionisierungspotentialen besteht eine in erster Näherung lineare Korrelation, dagegen existiert kein einfacher Zusammenhang mit den I.P.-Werten der freien Aromaten. Die Ionisierungsenergien der Komplexe geben Aufschluss über das Donor-Akzeptor-Vermögen der Liganden. Ferner werden Änderungen der elektronischen Struktur der Aromaten bei der Komplexbildung diskutiert.

### EINLEITUNG

Kürzlich haben wir über die Massenspektren von ringsubstituierten Benzolchrom-tricarbonylen berichtet<sup>1</sup>. Im Anschluss an diese Arbeiten führten wir jetzt ebenfalls auf massenspektroskopischem Wege Messungen der Ionisierungspotentiale (I.P.) von derartigen Komplexen durch. Eine Reihe von I.P.-Werten von Benzolchrom-tricarbonyl-Derivaten war bereits früher veröffentlicht worden<sup>2</sup>. Diese Energien wurden aus der Lage der CT-Banden in den UV-Spektren der Charge-Transfer-Komplexe von Aromatenchrom-tricarbonylen mit 1,3,5-Trinitrobenzol errechnet.

## EXPERIMENTELLES

Unsere Messungen wurden mit einem ATLAS-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstossionquelle AN4 bei den von uns mehrfach angegebenen Bedingungen durchgeführt<sup>3-8</sup>. Die Bestimmung des I.P. von  $C_6H_6Cr(CO)_3$  erfolgte gegen Xenon als Standard; für die Messung der übrigen I.P.-Werte wurde dann die unsubstituierte Stammverbindung als Standard herangezogen. Dieses Vorgehen gestattete die weitgehende Ausschaltung von Fehlerquellen, da die erhaltenen Ionenaussbeutekurven der Komplexe, aus denen die Potentialdifferenzen nach der Methode von Warren<sup>9</sup> bestimmt wurden, einen sehr ähnlichen Verlauf zeigten. Die gemessenen Grössen sind also untereinander gut vergleichbar, lediglich für die Lage der Absolutskala ist ein Fehler von maximal  $\pm 0.2$  eV anzunehmen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Tabelle 1 sind die nach der Elektronenstossmethode erhaltenen Ionisierungsenergien und Vergleichsdaten zusammengestellt. Drei Zusammenhänge sollen der Reihe nach diskutiert werden: Vergleich mit I.P.-Werten, die nach der CT-Methode erhalten wurden, Korrelation mit den  $\nu(CO)$ -Symmetriekraftkonstanten der Komplexe und Gegenüberstellung der Ionisierungspotentiale der freien Aromaten.

TABELLE 1

IONISIERUNGSPOTENTIALE [eV] UND  $\nu(CO)$ -KRAFTKONSTANTEN [mdyn/Å] VON  $LCr(CO)_3$ -KOMPLEXEN

Nr.	Ligand (L)	I.P. [ $LCr(CO)_3$ ] (Elektronenstoss)	I.P. [ $LCr(CO)_3$ ] (CT-Methode)	I.P. [L]	$\nu(CO)$ -Kraft- konstante <sup>a</sup>
1	$C_6H_5-F$	7.47		9.20	15.012
2	$C_6H_5-COCH_3$	7.44		9.27	15.064
3	$C_6H_5-COOCH_3$	7.41		10.0	15.100
4	$C_6H_5-Br$	7.40		8.98	15.042
5	$C_6H_5-Cl$	7.37		9.07	15.038
6	$C_6H_5-J$	7.36		8.73	15.022
7	$C_6H_6$	7.30	7.41	9.25	14.852
8	$C_6H_5-C_6H_5$	7.27	7.35	8.27	14.860
9	$C_6H_5-CH_3$	7.19	7.39	8.82	14.774
10	$C_6H_5-Si(CH_3)_3$	7.15			14.814
11	$C_6H_5-OCH_3$	7.11	7.38	8.22	14.774
12	$C_6H_5-C(CH_3)_3$	7.08		8.68	14.743
13	$C_6H_5-NH_2$	7.05		7.70	14.615
14	$1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3$	7.05	7.33	8.39	14.652
15	$C_6H_5-N(CH_3)_2$	6.92	7.28	7.14	14.489
16	$C_6(CH_3)_6$	6.88	7.24	7.85	14.401
17	$p-C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$	6.46	7.14		14.341

<sup>a</sup> Gemessen in  $CH_2Cl_2$ .

Vergleicht man in der Tabelle die nach der Elektronenstossmethode erhaltenen Ionisierungsenergien mit den aus den CT-Spektren errechneten, so ergeben sich beträchtliche Unterschiede. Zwar ist der Gang der Potentiale im wesentlichen gleich, unsere Werte erstrecken sich jedoch über einen relativ viel grösseren Bereich. Die

Abweichungen dürften daher rühren, dass die zur Bestimmung der Potentiale nach der CT-Methode benutzte Beziehung

$$h\nu_{CT} = 0.97 I_D - 4.5 \text{ eV} \quad (I_D = \text{Ionisierungspotential der Aromatenchrom-tricarbonyl-Verbindung})$$

lediglich eine grobe Näherung darstellt und in dieser Form nicht auf alle Fälle ohne Vorbehalt angewendet werden kann.

Wie wir bereits anhand der Beispiele von  $C_5H_5Mn(CO)_2L^{-5}$ , Carbenchrom-<sup>8</sup> und Diaromatenchrom-Verbindungen<sup>6</sup> gezeigt haben, wird das I.P. eines Metallkomplexes wesentlich durch die Donator- und Akzeptoreigenschaften der Liganden bestimmt. Die im Bereich von 6.5 bis 7.5 eV liegenden Potentiale zeigen, dass das abgespaltene Elektron einem vorwiegend nichtbindenden *d*-Orbital des Zentralmetalls (I.P. von Cr = 6.76 eV) entstammt. Bei den Aromatenchrom-tricarbonylen beeinflussen die Substituenten am  $\pi$ -gebundenen Sechsring dessen Tendenz, in mehr oder weniger starkem Masse Elektronendichte an das Chromatom abzugeben. Die Ionisation erfolgt umso leichter, je höher die durch die Gesamtheit der Liganden am Zentralatom erzeugte Ladungsdichte ist.

Die hier betrachteten Aromaten dürften vorwiegend Donorcharakter haben, ihr Akzeptorvermögen ist jedenfalls im Vergleich zu dem der CO-Liganden nur von geringer Bedeutung. Die CO-Gruppen können leicht einen Teil des durch andere Donatoren auf das Metallatom übertragenen negativen Ladungsüberschusses auf dem Wege der Rückbindung übernehmen, was sich in einer von der Donorstärke der Aromaten direkt abhängigen Erniedrigung der  $\nu(CO)$ -Valenzschwingungen äussert. Folglich sollte ein einfacher Zusammenhang zwischen den Symmetriekraftkonstanten\* der  $\nu(CO)$ -Schwingungen und den I.P.-Werten der Aromatenchrom-tricarbonyle bestehen. Das Diagramm zeigt, dass diese Beziehung in erster Näherung linear ist.

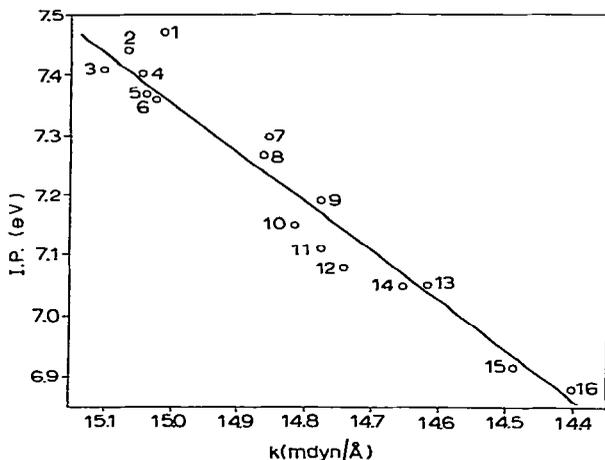
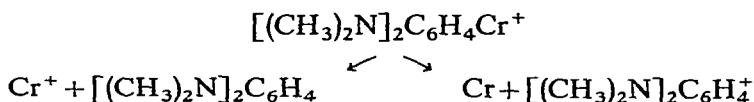


Fig. 1. Korrelation zwischen den I.P.-Werten und den  $\nu(CO)$ -Kraftkonstanten der Aromatenchrom-tricarbonyle (die Ziffern beziehen sich auf die Nummerierung in der Tabelle).

\* Berechnet nach der Methode von F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, siehe Ref. 10.

Lediglich der (nicht eingezeichnete) Punkt für den  $N,N,N',N'$ -Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-Komplex liegt weit ab von der erhaltenen Geraden. Die Abweichung muss in der Weise gedeutet werden, dass hier die positive Ladung im komplexen Kation nicht mehr bevorzugt am Zentralmetall lokalisiert ist. Dies folgt aus der Tatsache, dass beim massenspektroskopischen Zerfall des intermediär gebildeten Fragments  $[(CH_3)_2N]_2C_6H_4Cr^+$  die positive Ladung im Unterschied zum Verhalten der übrigen hier genannten Komplexe sowohl am Chrom als auch am Liganden verbleiben kann (für beide Prozesse erscheinen die zugehörigen metastabilen Peaks):



Bei Ligandensystemen mit überwiegendem Donorcharakter sollte ein enger Zusammenhang zwischen ihren I.P.-Werten und ihren Donorstärken und folglich auch den I.P.-Werten der gebildeten Komplexe bestehen. So erhält man z.B. bei Komplexen mit verschiedenen substituierten Phosphinliganden annähernd lineare Beziehungen zwischen beiden Grössen<sup>11,12</sup>. Solche linearen Zusammenhänge zwischen den I.P.-Werten von Komplexen und Liganden sind allerdings nur unter der Voraussetzung zu erwarten, dass das eigentliche Komplexbildungszentrum der Liganden unverändert bleibt. Aus unserer Tabelle ist nun ersichtlich, dass zwischen den I.P.-Werten der freien Aromaten\* und denen ihrer Chromtricarbonyl-Verbindungen keine deutliche Korrelation existiert, obwohl die genannte Voraussetzung hier erfüllt wäre. Offenbar erfährt der aromatische Ligand bei der Komplexbildung eine stärkere Veränderung seiner elektronischen Struktur; insbesondere muss an einen teilweisen Verlust der aromatischen Resonanzenergie gedacht werden. Die positive Ladung des freien Aromatenkations wird durch die hier bestehenden ausgeprägten Resonanzmöglichkeiten über das gesamte Molekül delocalisiert. Im Komplex dagegen ist sie weitgehend am Zentralmetall lokalisiert, auf die Stabilisierung wirken die Substituenten am Ring im wesentlichen nur noch auf Grund ihrer Polarisierbarkeit ein. Derartige Veränderungen sind bei der Komplexbildung eines einfachen  $\sigma$ -Donators naturgemäss nicht zu erwarten.

In diesem Zusammenhang sind die Ionisierungsenergien zweier weiterer Chromtricarbonyl-Komplexe mit cyclischen  $6\pi$ -Elektronenliganden interessant [sie wurden ebenfalls gegen  $C_6H_6Cr(CO)_3$  als Standard gemessen]:

Cyclopentadienylchrom-tricarbonyl      I.P. = 7.30 eV

Cycloheptatrienchrom-tricarbonyl      I.P. = 7.10 eV

Das I.P. des in der Gasphase monomeren<sup>14</sup>  $C_5H_5Cr(CO)_3$  ist also genau dem des  $C_6H_6Cr(CO)_3$  gleich. Obwohl es sich bei der Cycloheptatrien-Verbindung nicht um einen  $\pi$ -Aromaten-, sondern um einen  $\pi$ -Olefin-Komplex handelt, weicht hier das I.P. nur um 0.2 eV ab. Für die Elektronendichte am zentralen Chromatom sowie für die Ladungsstabilisierung im Kation (bzw. für das Zusammenwirken beider Effekte bei der Ionisation) spielt es also keine grosse Rolle, ob ein aromatisches oder ein konjugiertes olefinisches  $6\pi$ -Elektronensystem an der Komplexbindung beteiligt ist. Dieser Effekt stützt die Annahme, dass der aromatische Charakter der Benzolliganden bei der Komplexbildung teilweise verloren geht.

\* Entnommen der Zusammenstellung in R. W. Kiser, siehe Ref. 13.

Die Abweichungen unserer durch Elektronenstoss erhaltenen und damit vom Franck-Condon-Prinzip bestimmten Ionisierungspotentiale von den adiabatischen Werten dürften in allen hier genannten Fällen etwa gleich sein. Die I.P.-Werte stellen unter dieser Annahme ein Mass für die Energien der obersten mit Elektronen besetzten Molekülorbitale der Verbindungen dar und können zur Kontrolle für die Exaktheit theoretischer Behandlungen der Komplexe herangezogen werden.

## DANK

Ich danke Herrn Professor Dr. E. O. Fischer sowie Herrn Dr. G. Huttner für die Überlassung von Substanzproben, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Massenspektrometers.

## LITERATUR

- 1 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 G. HUTTNER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 299.
- 3 J. MÜLLER UND L. D'OR, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
- 4 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.
- 5 J. MÜLLER UND M. HERBERHOLD, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399.
- 6 G. E. HERBERICH UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 111.
- 7 J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 152.
- 8 J. MÜLLER UND J. A. CONNOR, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 9 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
- 10 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 11 G. DISTEFANO, G. INNORTA, S. PIGNATARO UND A. FOFFANI, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 165.
- 12 J. MÜLLER UND K. FENDERL, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 13 R. W. KISER, *Introduction to Mass Spectrometry*, S. 308ff, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1965.
- 14 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2075.

*J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 321–325