

MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ÜBERGANGSMETALL- π -KOMPLEXEN MIT FÜNF-, SECHS- UND SIEBENGLIEDRIGEN AROMATISCHEN RINGLIGANDEN

JÖRN MÜLLER UND PETER GÖSER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Oktober 1967)

SUMMARY

The mass spectra of the diaromatic π -complexes $V(C_6H_6)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$, $C_5H_5CrC_6H_6$, $C_5H_5MnC_6H_6$, $C_5H_5VC_7H_7$ and $C_5H_5CrC_7H_7$ are given and the fragmentation processes are discussed. The fragment formation proceeds predominantly by successive elimination of the ring ligands. In compounds of the type $C_5H_5MC_6H_6$ and $C_5H_5MC_7H_7$ the first step in this process is preferably the elimination of the six- and seven-membered ring respectively. Rearrangements are also observed. In the spectra of the benzene complexes metastable peaks appear, which indicate the decay of doubly charged ions into singly charged ions. The kinetic energy liberated in this process is calculated from the width of the metastable peaks. The ionisation energies of the complexes and the appearance potentials of the principal fragments are also given. These results allow certain conclusions to be made about the electronic structure of the compounds and reveal information about the dissociation and total bonding energies respectively.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Massenspektren der Diaromaten- π -komplexe $V(C_6H_6)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$, $C_5H_5CrC_6H_6$, $C_5H_5MnC_6H_6$, $C_5H_5VC_7H_7$ und $C_5H_5CrC_7H_7$ werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse diskutiert. Die Bruchstückbildung erfolgt vorwiegend durch sukzessive Abspaltung der Ringliganden. In den Verbindungen vom Typ $C_5H_5MC_6H_6$ bzw. $C_5H_5MC_7H_7$ besteht dabei der erste Schritt bevorzugt in der Abspaltung des 6- bzw. 7-Ringes; auch Umlagerungen werden beobachtet. In den Spektren der Benzolkomplexe erscheinen metastabile Peaks, die den Zerfall doppelt geladener Ionen in einfach geladene anzeigen; die bei diesen Prozessen freigesetzten kinetischen Energien werden aus der Breite der metastabilen Peaks berechnet. Ferner sind die Ionisierungsenergien der Komplexe sowie die Auftrittspotentiale der Hauptfragmentationen angeführt. Sie gestatten gewisse Aussagen über die elektronische Struktur der Verbindungen und geben Aufschluß über Dissoziations- bzw. Gesamtbindungsenergien.

1. EINLEITUNG

Im Anschluß an unsere massenspektrometrischen Messungen an Dicyclopentadienylmetall-Komplexen¹ wandten wir unser Interesse der Untersuchung solcher Verbindungen zu, die auch Benzol oder das Tropyliumion π -gebunden als Liganden enthalten. Wir beschränkten diese Arbeiten auf Komplexe von Metallen der ersten Übergangsreihe des Periodensystems, da hier die Fragmentierung der Ionen einfacher und übersichtlicher verläuft als bei Verbindungen von Metallen der zweiten und dritten Reihe.

Folgende Komplexe wurden untersucht: $V(C_6H_6)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$, $C_5H_5CrC_6H_6$, $C_5H_5MnC_6H_6$, $C_5H_5VC_7H_7$ und $C_5H_5CrC_7H_7$. In dieser Reihe waren bereits das $Cr(C_6H_6)_2$ ^{2,3} und das $C_5H_5MnC_6H_6$ ³ Gegenstand massenspektroskopischer Studien, doch erschien uns eine erneute Untersuchung in diesem Rahmen angebracht, die auch zu teilweise abweichenden Ergebnissen führte.

2. EXPERIMENTELLES

Die Messungen wurden mit dem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 und eines Direkteinlaßsystems durchgeführt. Die Ionen-Beschleunigungsspannung betrug 3000 V, der Elektronen-Auffängerstrom 18.5 μ A und die Ionenquellentemperatur im Durchschnitt 180°. Die Spektren wurden mit einem Faraday-Auffänger gemessen, zur Aufnahme der Ionen-ausbeutekurven diente zwecks Erreichung maximaler Empfindlichkeit ein SEV. Bei der Messung der Auftrittspotentiale wurden zudem die Ionenziehspannungen und die Potentialdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger sowie das Elektronenblendenpotential gleich Null gesetzt. Die Verschmutzung der Ionenquelle infolge thermischer Zersetzung der Komplexe war geringfügig; lediglich im Bereich der Kathode konnten nach Beendigung sämtlicher Messungen stärkere Metallabscheidungen festgestellt werden.

3. MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren wurden bei einer Elektronenenergie von 50 eV aufgenommen. Es wurde jeweils nur die Intensität des häufigsten Metallisotop enthaltenden Massenpeaks angegeben. Die Intensitäten (in % bezogen auf den Basispeak = 100) sind im Hinblick auf Isotopenbeiträge korrigiert. Massendoublets aus metallatomhaltigen und reinen CH-Ionen wurden vollständig aufgelöst.

(a). $V(C_6H_6)_2$ und $Cr(C_6H_6)_2$

Tabelle 1 zeigt die Massenspektren der Dibenzolkomplexe. Beide Spektren sind recht einfach, die Hauptpeaks werden durch das Molekülion und die Bruchstücke $MC_6H_6^+$ und M^+ gebildet. Somit werden vorwiegend die Benzolliganden sukzessive als Einheiten abgespalten, worauf auch die betreffenden metastabilen Peaks hindeuten. Im Massenbereich zwischen dem Molekülion und dem Ion $MC_6H_6^+$ treten, abgesehen von durch H-Abspaltung aus dem $M(C_6H_6)_2^+$ entstandenen Ionen, keine weiteren Fragmente auf. Hingegen tritt beim Weiterzerfall des $MC_6H_6^+$ die Abspaltung des gesamten Liganden in Konkurrenz zu Fragmentierungsprozessen, die

TABELLE 1

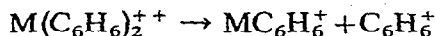
 MASSENSPEKTREN VON $V(C_6H_6)_2$ UND $Cr(C_6H_6)_2$

Ion	Relative Intensität		Metastabile Übergänge
	M = V	M = Cr	
M^+	100.0	100.0	
MH^+	0.9	0.2	
MCH^+	0.1	0.1	
MC_2H^+	10.7	3.1	$M(C_6H_6)_2^+ \rightarrow MC_6H_6^+ + C_6H_6$
$MC_2H_2^+$	2.2	0.6	
MC_3H^+	0.3	0.1	$MC_6H_6^+ \rightarrow M^+ + C_6H_6$
$MC_3H_2^+$	1.0	0.3	
$MC_3H_3^+$	0.6	0.1	
MC_4H^+	1.3	—	$M(C_6H_6)_2^{2+} \rightarrow MC_6H_6^+ + C_6H_6^+$
$MC_4H_2^+$	4.0	0.3	
$MC_4H_3^+$	6.9	0.1	
$MC_2H_4^+$	0.7	0.8	
$MC_6H_3^+$	0.4	0.1	
$MC_6H_4^+$	2.1	0.1	
$MC_6H_5^+$	5.3	2.1	
$MC_6H_6^+$	83.5	37.6	
$MC_{12}H_{10}^+$	0.4	—	
$MC_{12}H_{11}^+$	1.4	0.4	
$MC_{12}H_{12}^+$	85.6	28.5	
$MC_6H_6^{2+}$	2.4	—	
$MC_{12}H_{12}^{2+}$	18.0	6.2	
$C_6H_6^+$	(21.0)	(8.0)	

das C-Gerüst des π -gebundenen Benzolringes beanspruchen und vorwiegend zur Bildung der Ionen $MC_4H_x^+$, $MC_3H_x^+$ und $MC_2H_x^+$ führen. Sieht man von den relativen Intensitäten der letztgenannten Ionen ab, so ergeben sich gewisse Parallelen zur Fragmentierung des freien $C_6H_6^+$. Das Ion MC_2H^+ scheint besonders begünstigt zu sein, was Hand in Hand geht mit der Existenz einer Reihe von stabilen komplexen Acetylenen von Übergangsmetallen.

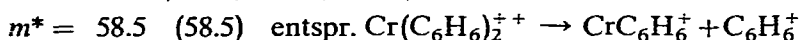
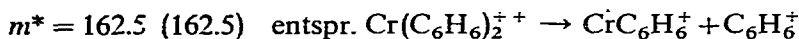
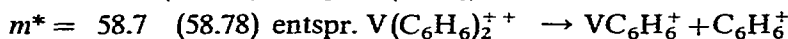
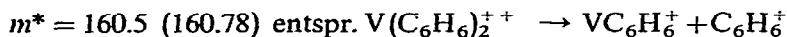
In beiden Fällen wird auch freies Benzol im Massenspektrum beobachtet, jedoch schwankt die relative Intensität des $C_6H_6^+$ stark. Der überwiegende Teil dieses Peaks entsteht offenbar durch Ionisation von durch thermische Zersetzung in der Ionenquelle (Kathode!) oder im Einlaßsystem gebildetem freiem Benzol. So erscheint z.B. bei einer Einlaßrohrtemperatur von 90° im Falle des $V(C_6H_6)_2$ im Massenspektrum ausschließlich Benzol; erst unterhalb von ca. 60° beobachtet man auch das Spektrum des Komplexes. Die Cr-Verbindung erweist sich hier als thermisch wesentlich beständiger.

Bei genügend hoher Registrierempfindlichkeit lassen sich in den Massenspektren der Dibenzolkomplexe auch metastabile Peaks nachweisen, die dem Zerfall eines doppelt geladenen Ions in zwei einfach geladene Fragmente entsprechen und auf den folgenden Prozeß hindeuten:

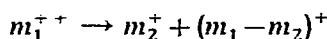


Bisher sind erst relativ wenige Beispiele für derartige Abbaureaktionen nachgewiesen

worden und unseres Wissens liegen hier die ersten Fälle für ein solches Verhalten aus dem Bereich der Komplexverbindungen vor. Die betreffenden metastabilen Peaks sind sehr breit und zeigen eine flache Form mit zwei Seitenmaxima. Ihre Zentren liegen bei folgenden Massenzahlen (in Klammern die berechneten Werte):



Aus der Breite von metastabilen Peaks läßt sich die beim metastabilen Zerfall insgesamt freigesetzte kinetische Energie der Fragmente berechnen⁴⁻⁶. Für den Prozeß



gilt dabei die Beziehung

$$m^* = \frac{2m_2^2}{m_1} \left[1 \pm \left(\frac{T}{2V} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_2} \right)^{\pm} \right]^2$$

(T = gesamte kinetische Energie; V = Ionen-Beschleunigungsspannung). Durch Umformung und Vereinfachung erhält man hieraus

$$T = \frac{V \cdot m_1^2 \cdot \delta m^{*2}}{32(m_1 - m_2) \cdot m_2^3}$$

(δm^* = Breite des metastabilen Peaks in Massenzahlen). δm^* wurde in unserem Falle zwischen den äußeren Flanken der Seitenmaxima der metastabilen Peaks jeweils in 70% der Flankenhöhe gemessen. Es ergaben sich folgende Werte für die auf die Ionen $MC_6H_6^+$ und $C_6H_6^+$ verteilte kinetische Gesamtenergie:



Diese Energiebeträge liegen beachtlich hoch, doch wurden vergleichbare Werte auch für den Zerfall doppelt geladener organischer Ionen gemessen⁷.

Nimmt man an, daß die kinetische Energie der Fragmente ausschließlich von der elektrostatischen Abstoßung der Ladungen im doppelt geladenen Molekülion herrührt, so kann man nach der Beziehung $T = e^2/r$ direkt den Abstand dieser Ladungen im Molekülion berechnen⁸. Für $V(C_6H_6)_2$ ergäbe sich dann ein Wert von 6.3 Å, für $Cr(C_6H_6)_2$ ein solcher von 4.9 Å. Nach Elektronenbeugungsmessungen⁹ beträgt der Cr-C-Abstand im gasförmigen $Cr(C_6H_6)_2$ 2.15 Å. Unser Wert liegt etwas höher als das Zweifache dieses Betrages, woraus zu folgern ist, daß die Ladungen im $Cr(C_6H_6)_2^{2+}$ (und somit auch in der Vanadinverbindung) vorwiegend auf beiden Ringen lokalisiert sein müssen.

(b). $C_5H_5CrC_6H_6$ und $C_5H_5MnC_6H_6$

Die Massenspektren dieser Komplexe sind in Tabelle 2 angeführt. Diese Spektren ähneln sich weitgehend. Die Ionen größter Intensität sind hier das Molekülion und die Fragmente $MC_5H_5^+$ und M^+ , wohingegen das Ion $MC_6H_6^+$ nur äußerst geringe Häufigkeit zeigt. Im Verein mit dem Auftreten der betreffenden

TABELLE 2

 MASSENSPEKTREN VON $C_5H_5CrC_6H_6$ UND $C_5H_5MnC_6H_6$

Ion	Relative Intensität		Metastabile Übergänge
	M = Cr	M = Mn	
M^+	83.3	71.5	
MH^+	0.2	2.6	
MCH^+	0.3	0.5	
MC_2H^+	2.3	4.3	$C_5H_5MC_6H_6^+ \rightarrow C_5H_5M^+ + C_6H_6$
$MC_2H_2^+$	0.4	0.2	
MC_3H^+	0.6	0.5	$C_5H_5M^+ \rightarrow M^+ + C_5H_5$
$MC_3H_2^+$	4.2	3.7	
$MC_3H_3^+$	1.9	0.6	
MC_4H^+	0.2	0.3	$C_5H_5MC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5M^+ + C_6H_6^+$
$MC_4H_3^+$	0.4	0.1	
$MC_5H_4^+$	0.8	2.0	$C_5H_5MnC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5^+ + MnC_6H_6^+$
$MC_5H_5^+$	100.0	100.0	
$MC_5H_6^+$	—	0.2	
$MC_6H_5^+$	0.3	0.3	
$MC_6H_6^+$	0.2	0.1	
$MC_{11}H_{10}^+$	0.4	0.4	
$MC_{11}H_{11}^+$	56.0	50.2	
$MC_{11}H_{12}^+$	8.0	5.5	
$C_5H_5^+$	(0.5)	(1.1)	
$C_6H_6^+$	(5.4)	(6.0)	

metastabilen Peaks geht daraus hervor, daß zuerst der Benzol- und dann erst der Cyclopentadienylring abgespalten wird. Wiederum treten im Massenbereich zwischen dem Molekülion und dem Bruchstück $MC_6H_6^+$ praktisch keine Fragmente auf. Die Ionen der freien Liganden zeigen auch hier wechselnde Intensitäten, ein Hinweis auf teilweisen thermischen Zerfall der Verbindungen.

Im Hinblick auf das Massenspektrum der Manganverbindung ergeben sich Differenzen zu den Beobachtungen von Denning und Wentworth³, denen zufolge hier das Ion $C_6H_6MnH^+$ mit einer relativen Intensität von 1.5 auftreten sollte. Trotz praktisch gleicher Versuchsbedingungen konnten wir diesen Befund nicht bestätigen; auch bei 70 eV beträgt die relative Häufigkeit des " $C_6H_6MnH^+$ " in unserem Falle höchstens 0.01. Auch der von den Autoren vorgeschlagene Fragmentierungsmechanismus dürfte kaum zutreffen; das Ion $MnC_6H_6^+$ entsteht nämlich aus dem doppelt geladenen Molekülion. So konnten wir in den Massenspektren der Cr- und der Mn-Verbindung folgende metastabile Peaks nachweisen, die wieder Zerfallsprozessen doppelt geladener Ionen entsprechen:

- (1) $m^* = 140.0$ (140.4) entspr. $C_5H_5CrC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5Cr^+ + C_6H_6^+$
 $m^* = 62.4$ (62.4) entspr. $C_5H_5CrC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5Cr^+ + C_6H_6^+$
- (2) $m^* = 146.0$ (145.5) entspr. $C_5H_5MnC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5Mn^+ + C_6H_6^+$
 $m^* = 62.0$ (61.5) entspr. $C_5H_5MnC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5Mn^+ + C_6H_6^+$
- (3) $m^* = 178.5$ (178.7) entspr. $C_5H_5MnC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5^+ + MnC_6H_6^+$
 $m^* = 42.6$ (42.7) entspr. $C_5H_5MnC_6H_6^{2+} \rightarrow C_5H_5^+ + MnC_6H_6^+$

Das $C_5H_5MnC_6H_6^{++}$ kann also auf zweierlei Weise in einfach geladene Ionen zerfallen. Aus der Breite der metastabilen Peaks wurden auch hier wieder die kinetischen Energiewerte und aus diesen die Ladungstrennung berechnet. Für den Prozeß (1) ergab sich ein Betrag von 2.9 eV mit einer Ladungstrennung von 5.0 Å, für den Prozeß (3) erhielten wir einen Wert von 2.5 eV entsprechend einer Ladungstrennung von 5.8 Å. Die Ladungen im zweifach geladenen Molekülion dürften also wieder auf beiden Ringen lokalisiert sein.

(c). $C_5H_5VC_7H_7$ und $C_5H_5CrC_7H_7$

Tabelle 3 zeigt die Massenspektren dieser Komplexe, die wesentlich komplizierter sind als die der bisher genannten Verbindungen. Doch treten auch metastabile Peaks in großer Zahl auf, die in einfacher Weise das Fragmentierungsverhalten deuten lassen, das für beide Verbindungen im Prinzip gleich ist. Die Unterschiede liegen hier

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON $C_5H_5VC_7H_7$ UND $C_5H_5CrC_7H_7$

Ion	Relative Intensität		Metastabile Übergänge
	M = V	M = Cr	
M^+	49.2	79.5	
MH^+	0.3	0.3	$C_5H_5MC_7H_7^+ \rightarrow M(C_5H_5)_2^+ + C_2H_2$
MCH^+	0.8	0.3	$C_5H_5MC_7H_7^+ \rightarrow C_5H_5M^+ + C_7H_7$
MC_2H^+	5.0	1.7	$C_5H_5MC_7H_7^+ \rightarrow C_6H_6M^+ + C_6H_6$
$MC_2H_2^+$	0.9	0.4	
MC_3H^+	1.4	0.4	$C_5H_5MC_5H_5^+ \rightarrow C_5H_5M^+ + C_5H_5$
$MC_3H_2^+$	4.5	2.3	$C_6H_6M^+ \rightarrow M^+ + C_6H_6$
$MC_3H_3^+$	9.5	1.0	$C_5H_5M^+ \rightarrow M^+ + C_5H_5$
$MC_3H_4^+$	0.5	0.2	$C_7H_7M^+ \rightarrow C_7H_7^+ + M$
$MC_4H_2^+$	1.4	0.1	
$MC_4H_3^+$	2.1	0.7	
$MC_4H_4^+$	0.5	—	
$MC_5H_3^+$	1.6	0.2	$C_5H_5CrC_7H_7^+ \rightarrow C_7H_7Cr^+ + C_5H_5$
$MC_5H_4^+$	2.1	0.3	$C_5H_5CrC_7H_7^+ \rightarrow Cr^+ + C_5H_5 + C_7H_7$
$MC_5H_5^+$	34.3	17.9	
$MC_5H_6^+$	1.5	0.2	
$MC_6H_5^+$	3.3	1.9	
$MC_6H_6^+$	40.8	1.2	$C_5H_5V^+ \rightarrow C_3H_3V^+ + C_2H_2$
$MC_7H_5^+$	2.6	0.3	
$MC_7H_6^+$	1.0	0.5	
$MC_7H_7^+$	1.4	1.1	
$MC_{10}H_{10}^+$	2.5	4.1	
$MC_{12}H_{10}^+$	2.3	1.0	
$MC_{12}H_{11}^+$	1.5	2.0	
$MC_{12}H_{12}^+$	100.0	100.0	
$MC_{12}H_{12}^{2+}$	2.5	2.0	
$C_7H_7^+$	(6.6)	(12.1)	

vor allem wieder in den relativen Ionenintensitäten, die teilweise ein Maß für die relativen Stabilitäten der Fragmente darstellen.

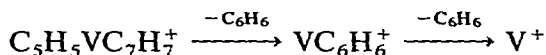
Die Abspaltung einer C_2H_2 -Einheit aus dem Molekülion, die zum Dicyclopentadienylion führt, stellt eine Parallele zum Verhalten des freien $C_7H_7^+$ dar. Daß

das $M(C_5H_5)_2$ nicht etwa als Verunreinigung vorliegt, zeigen die betreffenden metastabilen Peaks sowie die im Falle der Cr-Verbindung gemessene Auftrittsenergie des $CrC_{10}H_{10}^+$ von 12.2 eV, die wesentlich höher liegt als das Ionisationspotential des $Cr(C_5H_5)_2$ (= 6.26 eV).

Obwohl die Abspaltungen des 5- und 7-Ringliganden aus dem Molekülion gleichermaßen erfolgen, ist offensichtlich das $MC_5H_5^+$ wesentlich stabiler als das $MC_7H_7^+$. Wegen der geringen Intensität des letzteren konnte dessen Auftrittspotential nicht genügend genau bestimmt werden, doch ist anzunehmen, daß der 5-Ring stärker gebunden ist als der 7-Ring.

Die Cr-Verbindung kann beide Liganden in einem Simultanprozeß abspalten, wie der relativ starke metastabile Peak bei $m/e=13.0$ anzeigt.

Überraschend ist das Auftreten des Ions $MC_6H_6^+$, das vor allem bei der V-Verbindung in unerwartet hoher Intensität erscheint und nur durch einen Umlagerungsprozeß entstanden sein kann. Das Vorliegen als $C_5H_5VCH^+$ scheint ausgeschlossen, nachdem metastabile Peaks den Fragmentierungsweg



anzeigen; analog sind die Verhältnisse bei der Cr-Verbindung. Eine Reihe von Gründen spricht eindeutig dafür, daß in den untersuchten Proben nicht etwa das isomere $V(C_6H_6)_2$ enthalten war. So war die relative Intensität des $VC_6H_6^+$ unabhängig von der untersuchten Probe konstant. Auch bei einer Einlaßrohrtemperatur von über 90° war das Ion unverändert zu beobachten. Ferner liegt das Auftrittspotential des $VC_6H_6^+$ aus $C_5H_5VC_7H_7$ höher als das des entsprechenden aus $V(C_6H_6)_2$ gebildeten Fragments. Und schließlich tritt im Spektrum des $C_5H_5VC_7H_7$ im Unterschied zum $V(C_6H_6)_2$ kein freies Benzol auf. Versuche, eine Umlagerung, wie sie hier beobachtet wird, auch auf präparativem Wege zu erzielen, sind im Gange.

4. IONISATIONS- UND AUFTRIITSPOTENTIALE

In Tabelle 4 sind die von uns gemessenen Ionisations- und Auftrittspotentiale der Hauptionen in den Massenspektren der hier behandelten π -Komplexe zusammengefaßt. Zur Auswertung der aufgenommenen Ionenausbeutekurven wurde die Methode der extrapolierten Differenzen von Warren¹⁰ herangezogen; die für die Ionisationspotentiale erhaltenen Werte wurden ferner durch die semilogarithmische Methode von Lossing *et al.*¹¹ überprüft, wobei sich gute Übereinstimmung ergab. Als Standardgase dienten Krypton und Xenon.

Die Ionisationspotentiale der Komplexe liegen fast durchwegs unter den Ionisationsenergien der zugrundeliegenden freien Metallatome, die in der letzten Zeile der Tabelle aufgeführt sind. Ähnlich wie im Falle der Dicyclopentadienyl-Komplexe¹ ergibt sich hieraus die Folgerung, daß das oberste besetzte molecular orbital der Verbindungen weitgehend den Charakter einer $3d$ -Funktion des freien Metallatoms beibehalten hat und zumindest nichtbindend, wenn nicht sogar leicht antibindend ist. In Übereinstimmung damit findet z.B. Fischer¹² für das hier in Frage kommende a'_{1g} -Orbital beim $V(C_6H_6)_2$ das nur sehr geringe Überlappungsintegral von 0.067 (gegenüber 0.495 für das a_{1g} -Orbital). Die niederen Werte für die Ionisationspotentiale insbesondere bei den Dibenzol-Komplexen gehen auch Hand in Hand mit

TABELLE 4

IONISATIONS- UND AUFTRIITSPOTENTIALE (IN eV)

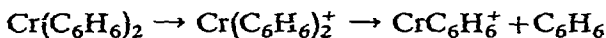
Ion	Ausgangsverbindung					
	$C_5H_5VC_7H_7$	$C_5H_5CrC_7H_7$	$V(C_6H_6)_2$	$Cr(C_6H_6)_2$	$C_5H_5CrC_6H_6$	$C_5H_5MnCrC_6H_6$
$C_5H_5MC_7H_7^+$	7.24 ± 0.1	5.96 ± 0.1				
$C_6H_6MC_6H_6^+$			6.26 ± 0.1	5.91 ± 0.1		
$C_5H_5MC_6H_6^+$					6.13 ± 0.1	6.92 ± 0.1
$MC_6H_6^+$	11.0 ± 0.2		10.5 ± 0.2	8.8 ± 0.2		
	7.3 ± 0.5		6.3 ± 0.5	6.4 ± 0.5		
$MC_5H_5^+$	12.9 ± 0.2	12.7 ± 0.2				
	9.2 ± 0.8	10.4 ± 0.6			9.3 ± 0.2	9.4 ± 0.2
	7.8 ± 0.5	7.0 ± 0.5			6.4 ± 0.5	
M^+	13.8 ± 0.3	12.2 ± 0.3	13.6 ± 0.3	10.8 ± 0.3	13.9 ± 0.3	14.1 ± 0.3
	7.4 ± 0.5	6.8 ± 0.5	6.7 ± 0.5	6.6 ± 0.5	7.1 ± 0.5	
I.P. von M_{atomar}	6.74	6.76	6.74	6.76	6.76	7.43

der leicht erfolgenden Oxydation unter Bildung relativ stabiler Kationen. Demgegenüber erhöhen CO-Gruppen das Ionisationspotential beträchtlich: im Falle des $Cr(CO)_6$ wurde ein I.P. von 8.15 eV gemessen¹³ und für $C_6H_6Cr(CO)_3$ erhielten wir¹⁴ einen Wert von 7.30 eV. In den Carbonylkomplexen sind die obersten besetzten Bahnfunktionen also offensichtlich leicht bindend; so wird das höchste mit Elektronen besetzte t_{2g} -Orbital im $Cr(CO)_6$ zur π -Bindung mit den CO-Liganden herangezogen¹⁵.

Interessant ist die Gleichheit der Ionisationsenergien der "isoelektronischen" Verbindungen $C_5H_5CrC_7H_7$ und $Cr(C_6H_6)_2$. Demgegenüber stellt das I.P. des $C_5H_5VC_7H_7$ in dieser Reihe eine Ausnahme dar. Aufgrund der Tatsache, daß im Massenspektrum dieses Komplexes die sukzessive Abspaltung zweier Benzolliganden beobachtet wird, nehmen wir an, daß die Verbindung in ionisierter Form zumindest teilweise als $V(C_6H_6)_2^+$ vorliegt; in der Ionisierungsenergie von 7.24 eV wäre dann aber auch die zur entsprechenden Umlagerung erforderliche Energie enthalten, womit der relativ hohe Wert eine plausible Erklärung finden würde.

Die Ionisationskurven einiger in der Tabelle aufgeführter Fragmente zeigten im Bereich der Ionisationsschwelle eine oder sogar zwei ausgeprägte Stufen, die bei genügend hoher Registrierempfindlichkeit mit allerdings nicht sehr hoher Genauigkeit ausgewertet werden konnten. Den verschiedenen Stufen müssen verschiedene Auftrittspotentiale und damit auch verschiedene Prozesse zugeordnet werden, die zur Bildung des betrachteten Ions führen. Wir nehmen an, daß thermische Zerfallsprozesse hier eine wichtige Rolle spielen. Dies sei an einem Beispiel erläutert:

Das Fragment $CrC_6H_6^+$ im Spektrum des Dibenzolchroms erscheint bei den Auftrittspotentialen von 8.8 und 6.4 eV. Der obere Wert entspricht sicher dem Prozeß



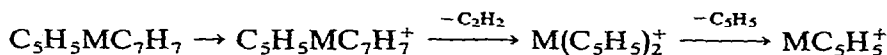
Der Wert von 6.4 eV liegt zwischen den Ionisationspotentialen des Komplexes (5.91 eV) und des freien Cr-Atoms (6.76 eV), und so ist der Schluß naheliegend, daß er dem I.P. einer durch thermischen Zerfall entstandenen CrC_6H_6 -Einheit zuzuordnen

ist. Für den thermischen Zerfall spricht auch das Auftreten von freiem Benzol im Massenspektrum und die für das $C_6H_6^+$ gemessene Auftrittsenergie von ca. 9.5 eV, die gerade das I.P. des freien Benzols darstellt. Die thermische Zersetzung dürfte vorwiegend im Bereich der heißen Kathode stattfinden. Ähnliche Überlegungen gelten für die Auftrittspotentiale des Cr^+ von 10.8 und 6.6 eV. Der letztere Wert liegt innerhalb der Fehlergrenze beim I.P. des freien Cr-Atoms, das hier analog beim thermischen Zerfall des Komplexes in der Gasphase entsteht.

In der gleichen Weise hat die Zuordnung der übrigen Potentiale der Tabelle 4 zu erfolgen. Eine Besonderheit liegt allerdings bei den Auftrittsenergien der Ionen $MC_5H_5^+$ aus $C_5H_5MC_7H_7$ vor; die oberen Werte von 12.9 und 12.7 eV für die V- bzw. die Cr-Verbindung erscheinen uns zu hoch, als daß man sie dem direkten Übergang



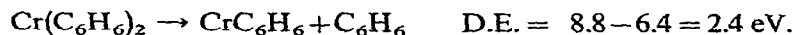
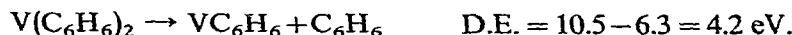
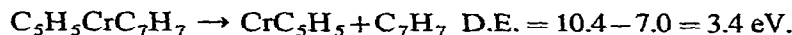
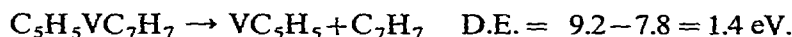
zuordnen könnte. Wir nehmen vielmehr an, daß sie sich auf den Prozeß



beziehen und erst die Werte von 9.2 bzw. 10.4 der direkten Abspaltung des 7-Ringliganden vom Molekülion entsprechen.

Die Ungenauigkeit der den unteren Stufen der Ionisationskurven entsprechenden Potentiale kommt zum Ausdruck, wenn man die Werte für das I.P. des CrC_5H_5 , das einmal aus $C_5H_5CrC_7H_7$, andernfalls aus $C_5H_5CrC_6H_6$ durch thermischen Zerfall entsteht, miteinander vergleicht; es sollte jeweils der gleiche Betrag resultieren.

Die Differenzen aus den Auftritts- und den Ionisierungspotentialen der Aromat-Metall-Fragmente geben direkt die Dissoziationsenergien (D.E.) für die Abspaltung des einen Ringliganden aus dem neutralen Komplex wieder:



In Tabelle 5 sind schließlich die Gesamtbildungsenergien der neutralen Komplexe aufgeführt für den allgemeinen Prozeß



Sie wurden jeweils aus der Differenz der Auftrittsenergie des aus dem Komplex gebildeten M^+ -Ions und der Ionisierungsenergie des freien Metallatoms berechnet. Die untere Reihe der Tabelle enthält zum Vergleich die aus Verbrennungs- und Subli-

TABELLE 5

BILDUNGSENERGIEN DER DIAROMATENMETALL-KOMPLEXE IN KCAL/MOL

	$C_5H_5VC_7H_7$	$C_5H_5CrC_7H_7$	$V(C_6H_6)_2$	$Cr(C_6H_6)_2$	$C_5H_5CrC_6H_6$	$C_5H_5MnC_6H_6$
$-\Delta H_{(g)}$	163	124	159	92	163	154
$-\Delta H_{(g)}$			143	51 bzw. 81	102	

mationswärmern berechneten Werte^{16,17}, die allerdings auch mit größeren Fehlern behaftet sein dürften. Unsere Meßergebnisse stellen jeweils obere Grenzen für die wahren Bildungsenthalpien dar, da mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß das M⁺-Ion mit einem Überschuß an elektronischer oder kinetischer Anregungsenergie gebildet wird, die natürlich in die Werte mit eingeht.

DANK

Wir sind zu großem Dank verpflichtet Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn W. DOLLACKER für seine Mithilfe bei der Durchführung der Messungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Massenspektrometers.

LITERATUR

- 1 J. MÜLLER UND L. D'OR, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
 - 2 J. LONGRÉE, *Thèse de Licence*, Université de Liège (Belgien), 1965.
 - 3 R. G. DENNING UND R. A. D. WENTWORTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4619.
 - 4 J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS UND A. E. WILLIAMS, *Z. Naturforsch.*, 20a (1965) 180.
 - 5 W. HIGGINS UND K. R. JENNINGS, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 97.
 - 6 R. FUCHS UND R. TAUBERT, *Z. Naturforsch.*, 20a (1965) 823.
 - 7 M. BARBER, K. R. JENNINGS UND R. RHODES, *Z. Naturforsch.*, 22a (1967) 15.
 - 8 J. H. BEYNON UND A. E. FONTAINE, *Chem. Commun.*, (1966) 717.
 - 9 A. HAALAND, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 41.
 - 10 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
 - 11 F. P. LOSSING, A. W. TICKNER UND W. A. BRYCE, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1254.
 - 12 R. D. FISCHER, *Theor. Chim. Acta*, 1 (1963) 418.
 - 13 R. E. WINTERS UND R. W. KISER, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 157.
 - 14 J. MÜLLER, in Vorbereitung.
 - 15 H. B. GRAY UND N. A. BEACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2922.
 - 16 A. K. FISCHER, F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 154.
 - 17 A. RECKZIEGEL, *Dissertation*, Universität München, 1962.
- J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163-172