

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DICYCLOPENTADIENYLKOMPLEXEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

JÖRN MÜLLER UND LOUIS D'OR

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

Institut de Chimie, Université de Liège, Lüttich (Belgien)

(Eingegangen den 21. April 1967)

1. EINLEITUNG

Eine Reihe von Dicyclopentadienylmetall-Komplexen wurde zusammenfassend erstmalig bereits 1955 von Friedman *et al.* massenspektroskopisch untersucht¹. Seit der Zeit erschienen nur wenige Arbeiten meist spezielleren Charakters über dieses Gebiet. So gelang z.B. Schumacher und Taubenst² der Nachweis von Ionen-Molekül-Assoziaten in den Massenspektren von Ferrocen und Nickelocen. Denning und Wentworth³ verglichen die Massenspektren von Ferrocen, Cyclopentadienylmangan-benzol und Dibenzolchrom. Schließlich waren auch Cyclopentadienylmetall-carbonyl-Komplexe schon mehrfach Gegenstand massenspektroskopischer Untersuchungen⁴⁻⁶.

Wir haben nun die Messungen von Friedman *et al.* fortgeführt und zwar an den Dicyclopentadienylen des V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru und Os, den Dicyclopentadienylhydriden des Tc und Re und dem Dicyclopentadienylwolfram-dihydrid. Dabei widmeten wir unser Interesse vor allem einem eingehenderen Studium der Fragmentierungsprozesse sowie einer exakteren Bestimmung der Ionisations- und Auftrettsenergien.

2. EXPERIMENTELLES

Alle Komplexe wurden durch mehrmalige Sublimation bzw. Rekristallisation gereinigt. Die Messungen wurden mit dem einfachfokussierenden Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle AN4 durchgeführt. Für FeCp_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$), CoCp_2 und NiCp_2 wurde ein beheiztes Gaseinlaßsystem mit Vorratsbehälter und Düse, für die übrigen Komplexe ein Direkteinlaßsystem benutzt. Die Ionenbeschleunigungsspannung betrug 3000 Volt, der Elektronenauffängerstrom 18.5 μA , die Ionenquellentemperatur 250°. Für die Bestimmung der Auftrettspotentiale wurden die Ziehspannungen sowie die Potentialdifferenz zwischen Ionisierungsgehäuse und Elektronenauffänger und das Elektronenblendenpotential gleich null gesetzt. Eine Verschmutzung der Ionenquelle infolge etwaiger thermischer Zersetzung der Verbindungen war nicht zu beobachten.

3. MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren der Dicyclopentadienyl-Komplexe der Metalle der 1. Übergangsreihe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Elektronenenergie betrug 50 eV. Die relativen Ionenintensitäten sind bezogen auf das Molekularion (= 100.0). Es wurden nur die das jeweilig häufigste Metallisotop enthaltenden Massenpeaks berücksichtigt (d.h. ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co und ^{58}Ni).

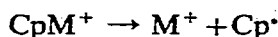
TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER DICYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE VON METALLEN DER 1. ÜBERGANGSREIHE [50 eV]

| Ion | $M = \text{V}$ | $M = \text{Cr}$ | $M = \text{Mn}$ | $M = \text{Fe}$ | $M = \text{Co}$ | $M = \text{Ni}$ |
|------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C_3H_3^+ | 0.7 | 1.1 | 8.0 | 2.1 | 3.5 | 7.3 |
| C_5H_5^+ | | 0.5 | 7.2 | 0.6 | 1.7 | 2.4 |
| M^+ | 14.0 | 66.0 | 84.5 | 26.2 | 17.8 | 27.0 |
| MH^+ | 0.3 | 0.3 | 2.9 | 0.6 | 0.2 | |
| MC_2H^+ | 7.0 | 2.6 | 6.6 | 3.8 | 2.1 | 0.8 |
| MC_2H_2^+ | 0.6 | 0.4 | | 0.7 | 1.3 | 2.8 |
| MC_3H_2^+ | 4.8 | 3.4 | 5.6 | 3.7 | 3.9 | 6.2 |
| MC_3H_3^+ | 14.2 | 1.3 | 0.8 | 5.5 | 9.4 | 18.2 |
| MC_4H_3^+ | 1.6 | 0.3 | | | 0.5 | |
| MC_5H_3^+ | 77.2 | 41.0 | 155.0 | 36.4 | 34.0 | 84.0 |
| MC_6H_3^+ | | | | 0.5 | 0.7 | 1.4 |
| MC_6H_6^+ | | | | 0.9 | 1.5 | 4.7 |
| MC_8H_6^+ | 2.8 | 0.7 | | 0.5 | 0.9 | 1.1 |
| MC_8H_7^+ | 1.6 | 0.9 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | |
| MC_8H_8^+ | 3.5 | 2.0 | | 0.4 | 1.1 | 1.8 |
| MC_9H_7^+ | | | | 0.3 | 1.4 | 4.8 |
| $\text{MC}_{10}\text{H}_8^+$ | 0.6 | 2.5 | | 1.7 | 3.4 | 9.4 |
| $\text{MC}_{10}\text{H}_9^+$ | 1.3 | 1.6 | | 1.4 | 1.1 | 2.2 |
| $\text{MC}_{10}\text{H}_{10}^+$ | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| $\text{MC}_{10}\text{H}_{10}^{++}$ | 4.5 | 5.2 | 4.3 | 7.5 | 7.2 | 8.6 |

Relative Intensitäten bezogen auf $\text{MC}_{10}\text{H}_{10}^+ = 100.0$.

Die häufigsten Ionen sind in allen Fällen das Molekularion Cp_2M^+ und die Fragmente CpM^+ und M^+ . Wie auch durch das Auftreten der betreffenden metastabilen Peaks belegt wird, finden somit bevorzugt die folgenden einfachen Fragmentierungsprozesse statt:



Die Liganden werden also vorwiegend als Ganzes nacheinander abgespalten. In den Spektren des Fe- und Co-Komplexes beobachtet man ferner metastabile Peaks, die der simultanen Abspaltung zweier Cp-Gruppen entsprechen; dabei ist nicht ganz geklärt, ob diese Liganden in Form zweier getrennter Radikale oder als Cp_2 abgespalten werden. Für die zweite Möglichkeit sprechen Ionen bei $m/e = 128$, 129 und 130 ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$), die in allen diesen Spektren mit geringer Intensität auftreten.

Die Intensität des Ions C_5H_5^+ ist durchwegs sehr niedrig. Diese Erscheinung

läßt sich unschwer erklären, da das Ionisationspotential des Cp-Radikals höher liegt als das der MCp -Radikale bzw. der freien M-Atome und bei der Fragmentierung die Ladung vorwiegend auf dem Bruchstück mit der geringeren Ionisationsenergie verbleibt.

Außer den bisher genannten Ionen tritt nun aber noch eine größere Zahl von Fragmenten auf, die zumeist der Abspaltung von C_2H_2 - bzw. C_3H_3 -Einheiten vom π -gebundenen Liganden entsprechen. Es handelt sich dabei vorwiegend um die Ionen MC_2H^+ (bzw. MC_2H_2^+), MC_3H_3^+ , MC_6H_6^+ [= $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_3)_2^+$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{MCH}^+$] und MC_8H_8^+ (= $\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_3\text{H}_3^+$). Das Massenspektrum des CoCp_2 zeigt die meisten metastabilen Peaks, so daß sich hier am besten die in Frage kommenden Fragmentierungsprozesse deuten lassen (Fig. 1), die auch in gleicher Weise für die übrigen

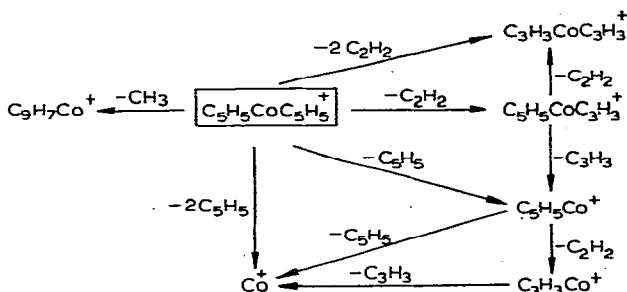
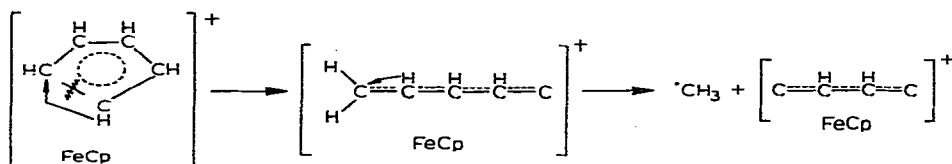


Fig. 1. Fragmentierungsschema des CoCp_2 .

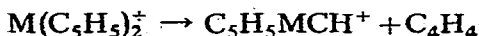
Dicyclopentadienyl-Komplexe der 1. Übergangsreihe gelten dürften. Die bevorzugte Fragmentierung des Cp-Liganden unter Abspaltung von C_2H_2 - und C_3H_3 -Einheiten, die in der gleichen Weise auch beim Benzol stattfindet, verdeutlicht eindrucksvoll den aromatischen Charakter des C_5H_5 -Anions.

Interessant ist die Bildung des Ions MC_9H_7^+ (= $\text{CpMC}_4\text{H}_2^+$), das wahrscheinlich durch Abspaltung eines CH_3 -Radikals aus dem Molekularion entsteht. Ein derartiger Prozess legt die Vermutung nahe, daß möglicherweise vorher eine Ringöffnung des einen Cp-Liganden erfolgt unter Wasserstoffwanderung, so daß wir zu folgendem Fragmentierungsweg kämen:



Eine Parallele findet sich übrigens auch im Massenspektrum des Benzols, bei dem in geringer Intensität das Ion der Masse 63 (C_5H_3^+) auftritt, das ebenfalls durch Abspaltung eines CH_3 -Radikals vom Molekülion entstanden sein könnte. Überdies deuten viele Befunde darauf hin, daß im C_6H_6^+ -Ion nicht mehr die Ring- sondern eine Kettenstruktur vorliegt⁷.

Problematisch ist ferner der direkte Übergang $\text{MC}_{10}\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{MC}_6\text{H}_6^+$. Neben der in Fig. 1 angedeuteten simultanen Abspaltung zweier C_2H_2 -Einheiten unter Bildung des Ions $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_3)_2^+$ stünde hier auch der folgende Prozeß zur Diskussion:



In allen Spektren läßt sich auch das Ion $C_3H_3^+$ beobachten, dagegen zeigt das Ion $C_3H_4^+$ nur verschwindende Intensität, während im Massenspektrum des freien Cyclopentadiens beide Ionen mit vergleichbarer Häufigkeit erscheinen.

In allen hier betrachteten Massenspektren sind die Molekular-peaks am intensivsten mit Ausnahme des $MnCp_2$, dessen Spektrum auch sonst in dieser Reihe einen Sonderfall darstellt. Dies Verhalten dürfte auf den im Vergleich zu den Dicyclopentadienyl-Komplexen der übrigen Übergangsmetalle mehr ionischen Bindungscharakter des $MnCp_2$ zurückzuführen sein. Schon Friedman¹ wies auf die Ähnlichkeit der Massenspektren des ionischen $MgCp_2$ und des $MnCp_2$ hin.

Die im Vergleich zu den übrigen Fragmenten besonders hohe Intensität der Molekularionen in den Spektren des Ferrocens und Cobaltocens steht im Einklang mit der leichten Bildung und hohen chemischen Beständigkeit dieser Ionen.

Die Spektren der übrigen hier behandelten Dicyclopentadienyl-Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, in die zu Vergleichszwecken auch das Spektrum des $FeCp_2$ mit aufgenommen wurde. Die Ionenintensitäten sind in % des Gesamtionstromes angegeben. Die genaue Zuordnung der Massenpeaks vor allem in den Spektren der Ru-, Os- und W-Komplexe bereitet Schwierigkeiten einmal wegen der großen Zahl von Isotopen dieser Metalle, zum anderen wegen der häufig stattfindenden H-Abspaltungen innerhalb der $MC_nH_m^+$ -Gruppen. Deshalb wurde jeweils nur die relative Intensität einer gesamten $MC_nH_m^+$ -Peakgruppe angegeben.

Der Übergang z.B. vom Massenspektrum des Ferrocens über das Ruthenocen zum Osmocen zeigt deutlich, daß die Abspaltung von Cp-Einheiten immer mehr zurücktritt zugunsten der Abspaltung von C_2 - und C_3 -Einheiten. Auch ein Vergleich der "Clastogramme" von Ferrocen und Osmocen veranschaulicht dies besonders gut.

Ferner besteht große Ähnlichkeit zwischen den Massenspektren der "isoelektronischen" Verbindungen Cp_2WH_2 , Cp_2ReH und Cp_2Os . In allen drei Fällen ist das Ion M^+ sehr wenig intensiv, während das Ion $MC_8H_8^+$ gefolgt vom Bruchstück $MC_6H_6^+$ alle übrigen Fragmente an Häufigkeit weit übertrifft.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER DICYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE VON METALLEN DER 2. UND 3. ÜBERGANGSREIHE [50 eV]

| Ion | Cp_2Fe | Cp_2Ru | Cp_2Os | Cp_2WH_2 | Cp_2TcH | Cp_2ReH |
|-------------------|----------|----------|----------|------------|-----------|-----------|
| M^+ | 13.3 | 1.8 | 0.3 | 0.04 | 3.1 | 1.0 |
| MCH_x^+ | | 1.9 | 0.6 | | 2.3 | 0.4 |
| $MC_2H_x^+$ | 2.0 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 2.1 | 1.3 |
| $MC_3H_x^+$ | 4.2 | 5.0 | 1.6 | 1.2 | 3.9 | 1.6 |
| $MC_4H_x^+$ | | 1.9 | 2.9 | 2.7 | 2.0 | 2.8 |
| $MC_5H_x^+$ | 19.3 | 13.6 | 1.5 | 1.0 | 2.5 | 1.1 |
| $MC_6H_x^+$ | 0.6 | 2.7 | 7.9 | 7.7 | 5.6 | 7.7 |
| $MC_7H_x^+$ | | | 0.5 | 0.6 | 0.4 | 1.0 |
| $MC_8H_x^+$ | 0.5 | 5.6 | 17.3 | 17.9 | 10.8 | 20.8 |
| $MC_{10}H_x^+$ | 55.9 | 62.8 | 56.3 | 51.9 | 60.0 | 52.0 |
| $MC_8H_x^{++}$ | | | 1.3 | 3.9 | 0.6 | 1.4 |
| $MC_{10}H_x^{++}$ | 4.0 | 4.2 | 9.0 | 11.7 | 6.6 | 8.9 |

Relative Intensitäten $I_i/\Sigma I_i$ (%).

Wir haben derartige Beobachtungen inzwischen an einer ganzen Reihe weiterer homologer π -Komplexe von Metallen der 1., 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems gemacht: Während bei Komplexen der 1. Übergangsreihe im Zuge der Fragmentierung des Molekularions vorwiegend der Ligand als Einheit abgespalten wird, erfolgt zur 3. Übergangsreihe hin in zunehmendem Maße eine Fragmentierung, bei der sukzessive nur Teile des Liganden abgespalten werden. Dies Verhalten zeigt sich schon bei den Hexacarbonylen des Cr, Mo und W⁸; im Massenspektrum des Cr(CO)₆ tritt das Fragment CrC⁺ nur in geringer Intensität auf, dagegen sind die Ionen MoC⁺ und WC⁺ in den betreffenden Spektren wesentlich intensiver.

Befriedigende Erklärungen für dieses Verhalten sind vorerst noch schwer zu finden; möglicherweise erfolgt z.B. bei den Ionen FeCp₂⁺, RuCp₂⁺ und OsCp₂⁺ in zunehmendem Maße eine Verschiebung der Elektronendichte vom Cp-Liganden zum Metallatom hin, wodurch die C-C-Bindungen des Cp-Liganden im Vergleich zur Metall-Ligand-Bindung gelockert werden.

In den Massenspektren von Cp₂TcH und Cp₂ReH deuten metastabile Peaks an, daß die das C-Gerüst des Liganden bzw. die Ligand-Metall-Bindung beanspruchenden Fragmentierungsketten vom Ion Cp₂M⁺ und nicht vom Molekularion Cp₂MH⁺ ausgehen. Als schwächste Bindung im Komplex wird also zuerst die M-H-Bindung gespalten. Ferner zeigt sich hier schon in den Spektren die größere Festigkeit der Re-H-gegenüber der Tc-H-Bindung, wie sich aus der folgenden Gegenüberstellung der Ionenintensitäten (bei 50 eV) ergibt:

$$I(\text{Cp}_2\text{TcH}^+) : I(\text{Cp}_2\text{Tc}^+) = 100.0 : 106.0$$

$$I(\text{Cp}_2\text{ReH}^+) : I(\text{Cp}_2\text{Re}^+) = 100.0 : 69.9$$

Die Tabelle 2 zeigt auch, daß die Intensität der doppelt geladenen Ionen beim Übergang von den Komplexen der ersten zu denen der dritten Übergangsreihe zunimmt.

4. ENERGIE-IONENINTENSITÄTS-DIAGRAMME

In Fig. 2 sind die "Clastogramme" der untersuchten Dicyclopentadienyl-Komplexe zusammengefaßt. Sie geben die Änderungen der relativen Ionenhäufigkeiten (in % des Gesamtionenstromes) von der Energie der ionisierenden Elektronen wieder. Dabei wurden aus Gründen der besseren Übersicht nur die Kurven der häufigeren Ionen angegeben.

Derartige Diagramme veranschaulichen gut die Aufeinanderfolge der Fragmentierungsprozesse. Deutlich treten hier wieder die Unterschiede zwischen der Fragmentierung des FeCp₂ oder NiCp₂ einerseits und des MnCp₂ andererseits auf. Ferner geht aus einem Vergleich der Diagramme des FeCp₂, RuCp₂ und OsCp₂ erneut der unterschiedliche Fragmentierungscharakter dieser Komplexe hervor.

5. IONISATIONS- UND AUFTRIITSENERGIEN

Die Tabelle 3 enthält die von uns gemessenen Ionisations- und Aufttrittspotentiale der Dicyclopentadienyl-Komplexe. Als Referenzgas diente in allen Fällen Xenon. Die Potentiale wurden nach der Methode der extrapolierten Differenzen von Warren⁹ ermittelt. Bei der Berechnung der Potentiale der Molekularionen und der

TABELLE 3
AUFTRITTSPOTENTIALE [eV]

| I_{011} | M = V | M = Cr | M = Mn | M = Fe | M = Co | M = Ni | M = Ru | M = Os | M = Tc | M = Re | M = W |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| $Cp_2MH_2^+$ | | | | | | | | | | | 6.49 ± 0.1 |
| Cp_2MH^+ | | | | | | | | | | | |
| Cp_2M^+ | 7.33 ± 0.1 | 6.26 ± 0.1 | 7.32 ± 0.1 | 7.15 ± 0.1 | 6.21 ± 0.1 | 7.16 ± 0.1 | 7.82 ± 0.1 | 7.59 ± 0.1 | 7.13 ± 0.05 | 6.76 ± 0.05 | |
| $C_3H_8M^+$ | | | | 13.27 ± 0.1 | | 12.19 ± 0.1 | 13.7 ± 0.2 | | 7.86 ± 0.1 | 7.85 ± 0.1 | |
| $C_3H_5M^+$ | 12.65 ± 0.1 | 12.81 ± 0.1 | 11.09 ± 0.1 | 13.78 ± 0.1 | 14.00 ± 0.1 | 12.59 ± 0.1 | 14.3 ± 0.2 | | | | |
| $C_3H_3M^+$ | | | | 18.9 ± 0.1 | 17.62 ± 0.1 | 17.16 ± 0.2 | | | | | |
| M^+ | 14.5 ± 0.5 | 14.6 ± 0.3 | 13.6 ± 0.3 | 14.4 ± 0.5 | 14.66 ± 0.2 | 13.65 ± 0.2 | 16.1 ± 0.5 | | | | |
| I.P.(M) | 6.74 | 6.76 | 7.43 | 7.87 | 7.86 | 7.63 | 7.36 | 8.5 | 7.28 | 7.87 | 7.98 |
| ΔI.P. | -0.59 | +0.50 | +0.11 | +0.72 | +1.65 | +0.47 | -0.46 | +0.91 | +0.15 | +1.11 | +1.49 |

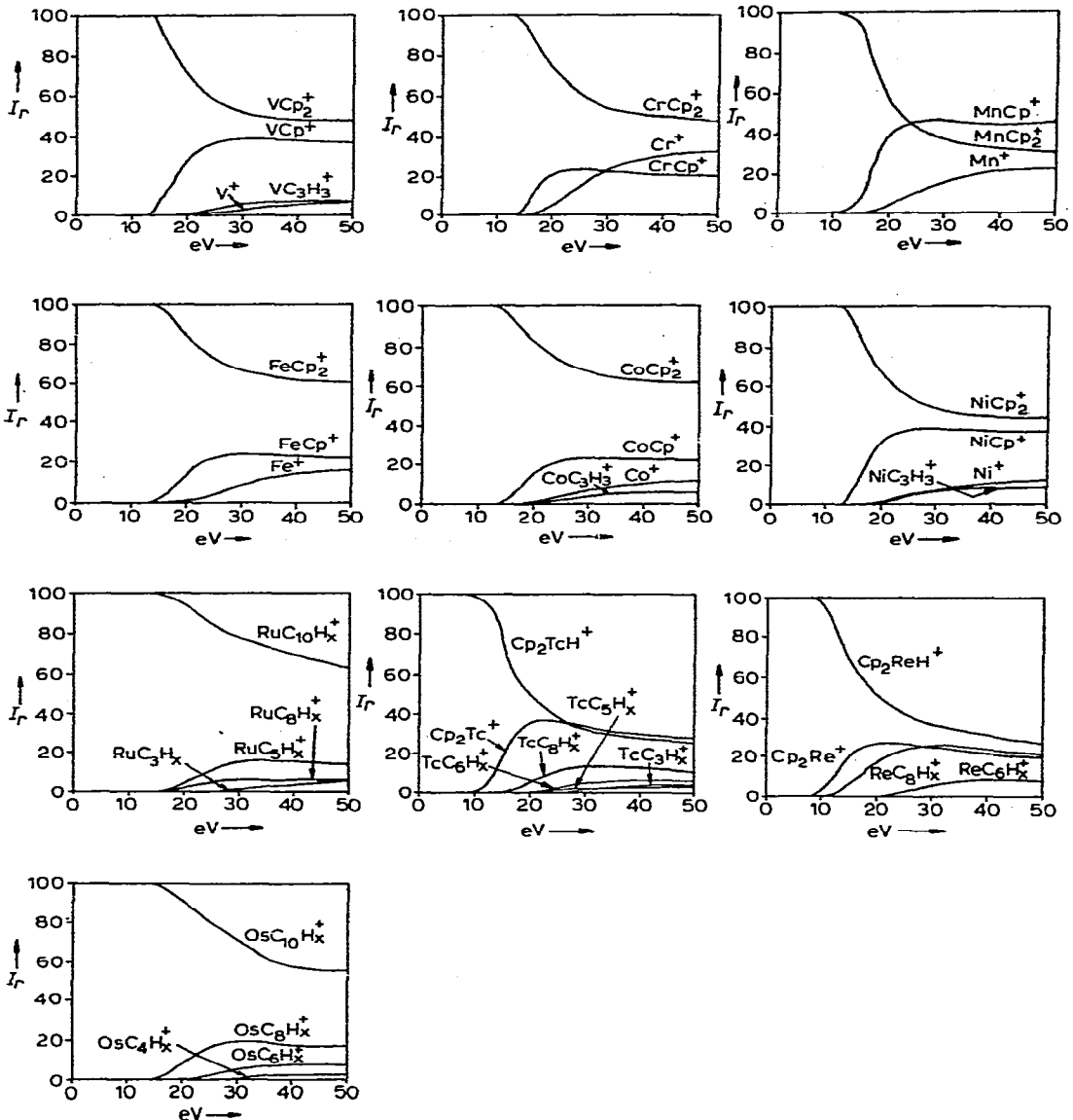
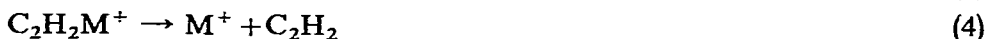
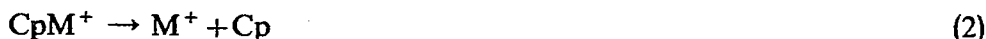


Fig. 2. Energie-Ionenintensitäts-Diagramme ($I_r = I_i / \sum I_i$).

durch einfachere Bindungspaltung entstandenen Fragmente (z.B. MCp^+ oder MC_8H_8^+) ergaben sich dabei keine Schwierigkeiten, da die Ionisationsausbeutekurven dieser Komplexionen mit denen des Standards in der Gegend der Ionisationsschwelle in ihrer Form etwa übereinstimmten. Problematisch wurde dagegen die Auswertung der Ionisationskurven der M^+ -Fragmente, die durchwegs sehr lange "tails" zeigten. Hierfür dürften mehrere Gründe maßgebend sein: Einmal ist anzunehmen, daß das M^+ -Ion einen mehr oder weniger großen Betrag an elektronischer Anregungsenergie besitzt. (Spezielle Messungen ergaben keine Anhaltspunkte für

das Auftreten von kinetischer Energie beim M^+ -Ion.) Zum anderen dürften an der Bildung des M^+ -Ions sicher viel mehr Fragmentierungsschritte beteiligt sein als z.B. an der Bildung des CpM^+ -Ions. Es kämen etwa folgende Prozesse in Frage:



Jeder dieser Schritte zeigt eine andere Energieverteilung, die Gesamtenergieverteilung spiegelt sich dann in der Ionisationskurve des M^+ -Ions wieder; die Schritte (1) und (2) dürften dabei am wenigsten Energie beanspruchen.

Unter allen bekannten Verfahren schien uns aber die Methode nach Warren zur Bestimmung der Auftrittspotentiale der M^+ -Ionen noch am geeignetsten wenn auch keineswegs ideal.

In der vorletzten Reihe der Tabelle 3 sind die Ionisationspotentiale der freien Metallatome zum Vergleich angegeben. Es fällt auf, daß die Ionisationspotentiale der Dicyclopentadienyl-Komplexe denen der zugrundeliegenden freien Metallatome sehr ähnlich sind, mit Ausnahme der V- und Ru-Verbindung liegen sie sogar tiefer; die Differenzen der Ionisationspotentiale sind in der letzten Reihe der Tabelle 3 aufgeführt. Daraus geht hervor, daß das bei der Ionisation des Cp_2M entfernte Elektron einem überwiegend nichtbindenden molecular orbital entstammen muß, das weitgehend Metallcharakter und weniger Ligandencharakter besitzt (das Ionisationspotential des C_5H_5 -Radikals liegt mit 8.69 eV^{10} merklich höher). Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den MO-Betrachtungen des Ferrocens¹¹, die zeigen, daß das oberste mit Elektronen besetzte MO dieses Komplexes in der Tat Metallcharakter aufweist.

Im Vergleich dazu liegen die Ionisationspotentiale der Carbonyle durchwegs höher als die der entsprechenden Metallatome [$Cr(CO)_6$: 8.15 eV^8 ; $Fe(CO)_5$: 8.14 eV ; $Ni(CO)_4$: 8.64 eV^{12}], was in Übereinstimmung mit der Erfahrung steht, daß Cp-Liganden eine positive Ladung des Komplexes besser stabilisieren als CO-Liganden. Das besonders niedere I.P. z.B. des $CoCp_2$ steht im Einklang mit der leichten Oxydierbarkeit dieses paramagnetischen Komplexes unter Bildung eines sehr stabilen, diamagnetischen Kations.

TABELLE 4

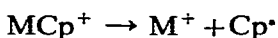
DISSOZIATIONSENERGIEN

| | $M = V$ | $M = Cr$ | $M = Mn$ | $M = Fe$ | $M = Co$ | $M = Ni$ |
|------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| D.E. ₁ (eV) | 5.32 | 6.55 | 3.77 | 6.63 | 7.79 | 5.43 |
| D.E. ₂ (eV) | 1.8 | 1.8 | 2.5 | 0.6 | 0.66 | 1.06 |

Weiterhin wird anhand der Tabelle 3 deutlich, daß für die Abspaltung des ersten Cp-Liganden wesentlich mehr Energie erforderlich ist als für die Abspaltung des zweiten. Die entsprechenden Dissoziationsenergien (in eV) sind in Tabelle 4 angeführt. Dabei ist D.E.₁ die Dissoziationsenergie für den Prozeß



und D.E.₂ die Energie für den Prozeß



Das MnCp_2 fällt aus dieser Reihe wieder heraus; die vergleichsweise niedrigere Energie D.E.₁ und die höhere Energie D.E.₂ bedingen in diesem Falle auch die besonders hohe Intensität des CpMn^+ -Ions im Massenspektrum des Komplexes.

Die Auftrettsenergien der $\text{C}_3\text{H}_3\text{M}^+$ -Ionen in den Spektren von Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen liegen durchwegs höher als die Potentiale der entsprechenden M^+ -Fragmente. Hieraus ist ersichtlich, daß zur Abspaltung eines Cp-Radikals aus dem CpM^+ -Ion weniger Energie erforderlich ist als zur Abspaltung einer C_2H_2 -Einheit aus dem π -gebundenen Liganden.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Auftrettsenergien der $\text{CpMC}_3\text{H}_3^+$ -Ionen. Da D.E.₁ selbst schon recht hoch ist, ergeben sich hier für die Abspaltung einer C_2H_2 - oder einer C_5H_5 -Einheit aus dem Molekülion energetisch nicht so große Unterschiede. Ein Vergleich der Auftrettspotentiale der MC_8H_8^+ - und MC_5H_5^+ -Fragmente in den Massenspektren von Ferrocen und dem homologen Ruthenocen verdeutlicht jedoch die energetisch begünstigtere Bildung des RuC_8H_8^+ gegenüber dem FeC_8H_8^+ und damit auch die oben diskutierten Unterschiede in den Massenspektren der Komplexe beim Übergang zu höheren Metallhomologen.

Bildet man die Differenz zwischen dem Auftrettspotential des aus dem Komplexion entstandenen M^+ -Ions und dem Ionisationspotential des freien Metallatoms, so kommt man zu einem Wert, der eine obere Grenze für die Bildungsenergie des neutralen Dicyclopentadienyl-Komplexes aus Metallatomen und C_5H_5 -Radikalen im Gaszustand darstellt. Die erhaltenen Werte (ausgedrückt in kcal/Mol) zeigt Tabelle 5.

TABELLE 5

 BILDUNGSENTHALPIEN FÜR DEN PROZESS $\text{M}(\text{gas}) + 2 \text{Cp}^\cdot(\text{gas}) \rightarrow \text{Cp}_2\text{M}(\text{gas})$

| | $M = V$ | $M = Cr$ | $M = Mn$ | $M = Fe$ | $M = Co$ | $M = Ni$ |
|------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $-\Delta H(\text{kcal/Mol})$ | 179 | 179 | 143 | 150 | 156 | 138 |

Leider sind die entsprechenden thermochemisch ermittelten Werte bisher nur von FeCp_2 (−147 kcal/Mol) und NiCp_2 (−123 kcal/Mol) bekannt¹³. Die Übereinstimmung ist hier wider Erwarten gut.

Bei den Dicyclopentadienylhydriden des Tc und Re ergeben sich aus den Differenzen der Ionisationspotentiale und der Auftrettspotentiale der MCp_2^+ -Fragmente die Energien der Metall-H-Bindungen in den Molekularionen. Sie betragen für das Cp_2TcH 0.73 eV und für das Cp_2ReH 1.09 eV. Zum Vergleich seien die Symmetriekraftkonstanten der Metall-H-Schwingungen in den IR-Spektren angeführt; für die Tc-H-Schwingung ergeben sich 2.20 mdyne/Å, für die Re-H-Schwingung 2.41 mdyne/Å¹⁴.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Massenspektren der Dicyclopentadienyle von V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru und Os, der Dicyclopentadienyl-hydride des Tc und Re sowie des Dicyclopentadienylwolfram-dihydrids werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse diskutiert. Die Komplexe der Metalle der ersten Übergangsreihe unterscheiden sich in ihrem Fragmentierungsverhalten stark von denen der zweiten und dritten Übergangsreihe. Die "isoelektronischen" Verbindungen Cp_2Os , Cp_2ReH und Cp_2WH_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) ergeben nahezu identische Massenspektren. Ferner werden die Energie-Ionenintensitäts-Diagramme der Komplexe sowie die Ionisations- und eine Reihe von Auftrittspotentialen angeführt und interpretiert. Die aus den gemessenen Potentialen errechneten Bindungsenergien werden zu den Massenspektren und zu anderen chemischen Eigenschaften der Komplexe in Beziehung gesetzt.

SUMMARY

The mass spectra of the dicyclopentadienyl compounds of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru and Os, of the dicyclopentadienyl hydrides of Tc and Re and of dicyclopentadienyltungsten dihydride have been measured and the fragmentation patterns are discussed. The complexes of the first row transition metals show a marked difference in their fragmentation to that of the second and third row elements. The "isoelectronic" compounds Cp_2Os , Cp_2ReH and Cp_2WH_2 ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) give rise to almost identical mass spectra. I/V diagrams for the compounds, together with ionisation potentials and some appearance potentials, are presented and discussed. The bond energies (E values) obtained from the measured potentials are related to the observed mass spectra as well as to other chemical properties of the complexes.

LITERATUR

- 1 L. FRIEDMAN, A. P. IRSA UND G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3689.
- 2 E. SCHUMACHER UND R. TAUBENEST, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1525.
- 3 R. G. DENNING UND R. A. D. WENTWORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4619.
- 4 R. E. WINTERS UND R. W. KISER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 190.
- 5 N. MAOZ, A. MANDELBAUM UND M. CAIS, *Tetrahedron Letters*, (1965) 2087.
- 6 E. SCHUMACHER UND R. TAUBENEST, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1447.
- 7 L. BRAKIER, L. D'OR UND J. MOMIGNY, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.*, 47 (1962) 1002.
- 8 R. E. WINTERS UND R. W. KISER, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 157.
- 9 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
- 10 A. G. HARRISON, L. R. HONNEN, H. J. DAUBEN, JR., UND F. P. LOSSING, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5593.
- 11 E. RUCH, *Z. Physikal. Chem.*, NF, 6 (1956) 356.
- 12 R. E. WINTERS UND R. W. KISER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 699.
- 13 G. WILKINSON, P. L. PAUSON UND F. A. COTTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1970.
- 14 E. O. FISCHER UND M. W. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 99.