

Journal of Organometallic Chemistry, 234 (1982) 143–150
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTROSCOPIE DE MASSE D'IONS NEGATIFS DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

J. TIROUFLET, J. BESANÇON, B. GAUTHERON,

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique (LA 33, associé au CNRS),
Faculté des Sciences Gabriel, 6 boulevard Gabriel 21100 Dijon (France)*

F. GOMEZ et D. FRAISSE

*Service Central d'Analyse du CNRS, Echangeur de Solaize, B. P. 22, 69390 Vernaison
(France)*

(Reçu le 1er mars 1982)

Summary

The negative chemical ionization (NCI) mass spectra with methane of organometallic complexes of benchrotrene, titanocene and zirconocene families have been determined. A comparative study with positive mass spectra by electronic impact shows the complementarity and the specificity of the two techniques.

The NCI mass spectra are characterized by very little fragmentation. For the benchrotrene complexes the molecular peaks are considerably enhanced.

For some chlorinated titanocene complexes the NCI mass spectra exhibit an ion-molecule attachment peak corresponding to $[M + Cl]^-$.

Résumé

Ce travail décrit les spectres de masse obtenus en ionisation chimique négative (NCI) avec CH_4 pour trois familles de complexes organométalliques (complexes du benchrotène, du titanocène et du zirconocène). Une étude comparée avec les spectres de masse positifs en ionisation par impact électronique montre la complémentarité et la spécificité des deux méthodes.

Les spectres de masse NCI sont caractérisés par une très faible fragmentation. Pour les complexes du benchrotène, les pics moléculaires sont considérablement augmentés.

Pour certains complexes chlorés du titanocène, les spectres NCI montrent un pic de fixation ion-molécule correspondant à $[M + Cl]^-$.

Introduction

La spectrométrie de masse des ions positifs issus de complexes organométalliques a été largement utilisée et une mise au point a pu être publiée, il y a une décennie, sur les seuls composés métallocéniques [1]. Par contre, la spectrométrie de masse des ions négatifs est beaucoup moins connue. Un article récent [2], publié pendant notre travail, a décrit cependant le spectre des ions négatifs des complexes du type benzène chrome tricarbonyle.

Ce mémoire analyse les spectres de quelques représentants de trois familles de complexes: des complexes benchrotréniques, des complexes dérivés du dichlorure de titanocène (dérivés chloro aryloxy et complexes hétéroleptiques chiraux) et des dérivés symétriques du dicyclopentadiényl zirconium.

Pour les deux dernières familles, nous donnons également, à titre de comparaison, le spectre de masse des ions positifs correspondants.

Complexes fonctionnalisés du benzène chrome tricarbonyle (benchrotrène: *BctH*)

Les spectres de divers complexes du type $\eta^6\text{-LCr}(\text{CO})_3$ (L = benzène, thiophène, indène, fluorène et azofluorène) ont été publiés récemment [2] mais, à notre connaissance, un seul dérivé fonctionnalisé a été étudié dans cette série, l'ester $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Me}$ [3].

Nous avons relevé le spectre de trois composés fonctionnalisés: l'acétyl-benchrotrène (BctCOCH_3), le diester $\text{Bct}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-1,2}$ et la chalcone $\text{BctC}(\text{=O})\text{CH}=\text{CPh}_2$ (Tableau 1).

Ces trois composés donnent un anion moléculaire intense et des fragments qui correspondent à la perte de un, deux ou trois carbonyles. Pour l'acétyl-benchrotrène, l'ion le plus intense correspond au pic moléculaire. Dans les deux autres cas, les ions fragments correspondant à $[M - \text{CO}]^-$ sont les plus abondants. Cette caractéristique a déjà été observée pour les complexes $\eta^6\text{-LCr}(\text{CO})_3$ (L = benzène, thiophène, fluorène) [2] et pour l'ester $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Me}$ [3].

Le fragment correspondant au coordinat benzénique libre n'apparaît que dans un seul cas mais avec une intensité relativement importante.

TABLEAU 1

SPECTRES DE MASSE D'IONS NÉGATIFS DE COMPLEXES BENCHROTRÉNIQUES

Ions	BctCOCH_3	$\text{Bct}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{-1,2}$	$\text{BctC}(\text{=O})\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})_2$
M^-	256(100) ^a	330(16.1)	420(27.2)
$(M - \text{CO})^-$	228(86.8)	302(100)	392(100)
$(M - 2\text{CO})^-$		274(0.6)	364(92.8)
$(M - 3\text{CO})^-$	172(7.4)	246(0.5)	335(6.5)
$(M - \text{Cr}(\text{CO})_3)^-$			284(33.2)
$(M - \text{Cr}(\text{CO})_3 + \text{H})^-$			285(7.3)
Cr^-	52(2.0)		

^a Le nombre entre parenthèses indique l'intensité par rapport au pic de base (100%)

L'ion Cr^- est identifié dans le spectre de l'acétylbenchrotrène.

Dans les conditions expérimentales utilisées, nous n'avons observé ni les fragments $[\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_2]^-$ ou $[\text{Cr}(\text{CO})]^-$, ni le fragment $[M - 4\text{CO}]^-$, qui résulterait d'une décarbonylation, suivie de la perte de 3CO , analogue à celle proposée pour le monoester [3].

Le spectre d'ions négatifs ne porte, d'autre part, aucun signal correspondant à des fragments du coordinat fonctionnalisé.

Chloro aryloxy dicyclopentadiényl titanés

Ces complexes ont été choisis comme modèles de composés ayant trois coordinats différents sur l'atome métallique.

La comparaison des spectres négatifs et des spectres positifs des deux complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2,6}$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2\text{-5}$ fait apparaître un certain nombre de données caractéristiques (Tableau 2).

(1) Dans la zone des faibles masses, les spectres d'ions négatifs montrent immédiatement les trois coordinats du métal: Cl, C_5H_5 et le groupe aryloxy OAr. Les pics correspondants sont très intenses et beaucoup plus isolés que les pics positifs correspondants qui, lorsqu'ils apparaissent, sont très souvent accompagnés de satellites.

Cette caractéristique tire certainement son origine de la stabilité spécifique des coordinats σ sous forme d'entités négatives. On en déduira immédiatement que l'ionisation chimique négative sera particulièrement précieuse pour l'étude structurale des complexes hétéroleptiques ayant pour coordinats des fragments issus d'ions négatifs.

TABLEAU 2

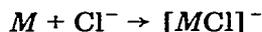
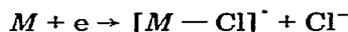
SPECTRES DE MASSE, POSITIFS ET NÉGATIFS DE COMPLEXES DISSYMMÉTRIQUES DU TITANOCÈNE DU TYPE $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$

Attribution	Ar = $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}^a$		Ar = $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me-2CHMe}_2\text{-5}^b$	
	négatif	positif	négatif	positif
$[M + \text{Cl}]$	369(9.8)	—	397(10.4)	—
M	334(35.8)	334	362(76.6)	362
$[M - 2\text{CH}_3]$	304(26.8)	—	332(100)	—
$M - \text{Cl}$	—	299	—	327
$M - \text{C}_5\text{H}_5$	—	—	—	297
$[M - \text{OAr} + \text{Cl}]$	248(7.7)	—	248(17.2)	—
$(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)$	—	—	—	—
$[M - \text{OAr}]$	213(1.4)	213	213(1.1)	213
Cp_2TiCl	—	—	—	—
$[M - \text{OAr} - \text{Cl}]$	—	178	—	178
Cp_2Ti	—	—	—	—
CpTiCl	—	148	—	148
$[\text{OAr}]$	121(100)	—	149(52.4)	—
C_5H_5	65(10.0)	—	65(4.3)	—
Cl	35(639.8)	—	35(265.0)	—

Autres pics (NCI) non attribués: ^a 318 (22.4); 288(8.2); 216(7.9). ^b 316(14.9).

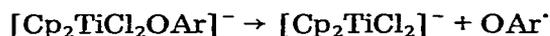
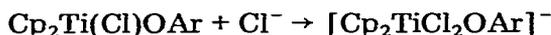
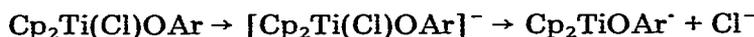
(2) Les pics moléculaires sont relativement plus intenses en ionisation chimique négative.

(3) (Dans les deux cas étudiés, les spectres NCI sont caractérisés par des espèces $[M + Cl]^-$ formées par des réactions ion—molécule. L'ion Cl^- , formé par capture dissociative d'un électron au départ de la molécule, réagit sur une autre molécule suivant la réaction:



Il est intéressant de noter à ce sujet que l'existence d'espèces du type $[MCl]^-$ a été suggérée comme intermédiaire réactionnel lors de la réaction de substitution sur les complexes du type $\eta^5-Cp_2TiX_2$ [4].

(4) Le fragment $[Cp_2TiCl_2]^-$ apparaît dans le spectre NCI. La formation de cet ion pourrait s'expliquer par recombinaison de deux fragments $[Cp_2TiCl + Cl^- \rightarrow Cp_2TiCl_2^-]$. Mais il semble plus vraisemblable de l'attribuer à une fragmentation de l'ion $[MCl]^-$ signalé ci-dessus:

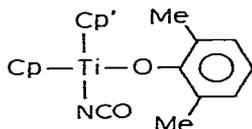


(5) Le fragment $[M - OAr]$ est abondant dans les spectres d'ions positifs, mais il n'apparaît que très faiblement en NCI (ion Cp_2TiCl^-).

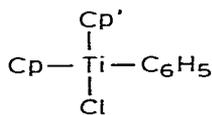
(6) Enfin, les deux ions fragments $[M - Cl - OAr]$ et $[M - C_6H_5 - Cl - OAr]$ n'apparaissent que sur les spectres d'ions positifs sous forme respectivement de Cp_2Ti^+ et $CpTiCl^+$.

Complexes hétéroleptiques chiraux dérivés du titane(IV)

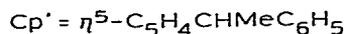
Les spectres observés en ionisation chimique négative



(I)



(II)



apparaissent particulièrement intéressants pour l'analyse des complexes tétra-coordinés du type $LL'L''L'''M$ portant quatre coordinats différents dans la sphère de coordination (complexes chiraux). La caractérisation de tels complexes exige, en effet, l'identification précise des quatre coordinats différents car les synthèses utilisées risquent souvent d'entraîner des réactions de redistribution.

Le complexe I (diastéréoisomère F 107°C sous forme racémique) est caractéristique à cet égard. Le spectre NCI correspondant laisse, en effet, apparaître uniquement l'ion M^- , un ion $[M - L]^-$ et les quatre ions L^- , L'^- , L'''^- et L''''^- .

Les intensités correspondantes sont respectivement: M^- (6.3); $[M - OC_6H_3Me_2]^-$ (1.8); $[C_5H_4CHMeC_6H_5]^-$ (2.9); $[OC_6H_3Me_2]^-$ (4.7); $[C_5H_5]^-$; (2.7) et $[NCO]^-$ (100).

On ne relève, dans le spectre, que trois autres fragments satellites correspondants à $[M + H]^-$ (2.5); $[C_5H_4CHMeC_6H_5]^-$ (2.9) et $[NCOH]^-$ (2.0).

Dans l'ionisation par impact électronique, la fragmentation observée apparaît complémentaire dans la zone des masses élevées: ions $[M + H]^+$, $[M - NCO]^+$, $[M - C_5H_5]^+$. Mais les fragments sont multiples et difficilement identifiables pour les masses plus faibles.

Pour le complexe II (diastéréoisomère F 222°C sous forme racémique), le spectre NCI est également relativement simple et caractéristique. Les deux ions coordinats cyclopentadiényles sont très peu abondants mais les intensités de l'ion $C_6F_5^-$ et de l'ion $C_6F_4^-$ sont importantes. On note par ailleurs trois pics notables correspondants à $[M - Cl]^-$, $[CpTiC_6F_5]^-$ et $[Cp'TiC_6F_5]^-$.

Le spectre NCI contraste à nouveau dans ce cas avec le spectre d'ionisation par impact électronique qui est très difficilement interprétable: l'ion le plus abondant apparaît à $[M - HCl]^+$ et la fragmentation observée aux masses plus faibles est difficilement utilisable à des fins d'analyse structurale.

Dihalogénures et dichalcogénures de zirconocène

Cette série de trois complexes symétriques $[\eta^5-Cp'_2ZrCl_2]$, $[\eta^5-Cp'_2Zr(SeC_6H_5)_2]$ et $[\eta^5-Cp'_2Zr(TeC_6H_5)_2]$, avec $Cp' = C_5H_4C(CH_3)_3$ a été étudiée pour disposer de différentes variantes au niveau des coordinats σ liés (coordinats SeC_6H_5 et TeC_6H_5) et au niveau des coordinats π liés (coordinat cyclopentadiényle substitué).

Ces complexes sont tous caractérisés par des amas isotopiques abondants, et à ce point de vue, l'ionisation chimique négative peut apporter une relative simplification car la fragmentation apparente est toujours moins accentuée.

L'analyse des principales données spectrales, dont l'essentiel est porté au Tableau 3, fait apparaître également des différences très sensibles entre les spectres NCI et les spectres d'ions positifs.

(1) On remarque, tout d'abord, que l'ion moléculaire n'apparaît que pour le complexe $\eta^5-Cp'_2ZrCl_2$ en ionisation positive. Par contre, les ions moléculaires sont présents dans tous les cas en ionisation chimique négative. Les composantes des amas isotopiques correspondants sont très nombreuses et nous donnons, à titre d'exemple, les pourcentages et les attributions probables dans deux cas particuliers: $\eta^5-Cp'_2ZrCl_2$: 402 (95.0) [$^{90}Zr + ^{35}Cl$]; 403 (37.1); 404 (100) [$^{92}Zr + ^{35}Cl$]; 405 (33.6); 306 (63.2) [$^{92}Zr + ^{37}Cl$]; 407 (14.6); 408 (30.3) [$^{94}Zr + ^{37}Cl$].

$\eta^5-Cp'_2Zr(SeC_6H_5)_2$: 643 (12.8) [$^{90}Zr + ^{77}Se + ^{80}Se$ ou $^{91}Zr + ^{78}Se + ^{78}Se$]; 645 (21.2) [$^{91}Zr + ^{78}Se + ^{80}Se$] ou [$^{94}Zr + ^{77}Se + ^{78}Se$]; 646 (28.9) [$^{90}Zr + ^{80}Se + ^{80}Se$]; 648 (13.9) [$^{92}Zr + ^{80}Se + ^{80}Se$] ou [$^{90}Zr + ^{80}Se + ^{82}Se$] ou [$^{92}Zr + ^{80}Se + ^{80}Se$]; 649 (20.0) [$^{91}Zr + ^{80}Se + ^{82}Se$].

(2) Pour ce qui concerne les pics des coordinats π liés et des coordinats σ liés, on observe une différenciation également marquée entre les intensités des ions positifs et des ions négatifs. Les deux ions $[C_6H_5Se]^-$ et $[C_6H_5Te]^-$ sont les pics de référence pour les deux dichalcogénures. Les ions positifs correspondants sont présents mais beaucoup moins intenses. Par contre, les ions positifs ou

TABLEAU 3

SPECTRES DE MASSE, POSITIFS ET NÉGATIFS DE COMPLEXES DU ZIRCONOCÈNE DU TYPE $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{ZrA}_2$

Attribution	$\eta^5\text{-Cp}'_2\text{ZrCl}_2$		$\eta^5\text{-Cp}'_2\text{Zr}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$		$\eta^5\text{-Cp}'_2(\text{TeC}_6\text{H}_5)_2$	
	négatif	positif	négatif	positif	négatif	positif
<i>M</i>	402(95.0) ^a	402	646(28.9)	—	746(1.7)	—
<i>M</i> — CH ₃	387(0.7)	387	—	—	—	—
<i>M</i> — C ₆ H ₅	—	—	569(1.8)	—	669(2.9)	—
<i>M</i> — 2(C ₆ H ₅)	—	—	—	—	592(1.2)	—
<i>M</i> — Cl	—	367	—	—	—	—
<i>M</i> — SeC ₆ H ₅	—	—	—	489	—	539
<i>M</i> — TeC ₆ H ₅	—	—	—	—	—	—
Cp' ₂ Zr	—	—	—	—	332(0.6)	—
<i>M</i> — t-BuCp	—	281	—	—	—	—
C ₆ H ₅ Se	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ Te	—	—	157(100)	157	207(100)	207
t-BuCp	121(0.7)	121	—	—	121(1.0)	—
t-BuCp — CH ₃	—	106	—	106	—	—
t-BuCp — 2CH ₃	—	91	—	91	—	—
C ₆ H ₅	—	—	—	77	—	71
Cl	32(42.8)	—	—	—	—	—

^a Le pic 100 apparaît à la masse 404 (⁹²Zr, ³⁵Cl ou ⁹⁰Zr, ³⁷Cl).

négatifs du coordinat $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$, sont peu intenses dans tous les cas. Cet ion est d'ailleurs absent pour le dérivé séiéné. On observe par contre des ions positifs à la masse 106 que l'on peut attribuer à des fragments de type fulvéni-que.

(3) Pour ce qui concerne les ions $[M - L]^-$ et $[M - L]^+$ (L étant un coordi-nat), on remarquera l'absence des ions $[M - \text{Cl}]^-$, $[M - \text{SeC}_6\text{H}_5]^-$ et $[M - \text{TeC}_6\text{H}_5]^-$ d'une part, de l'ion $[M - \text{C}_6\text{H}_5]^+$ d'autre part.

(4) L'ion adduit $[M + \text{Cl}]^-$ n'apparaît pas dans le spectre de $\eta\text{-Cp}'_2\text{ZrCl}_2$ con-trairement à ce qui est observé pour le dichlorure de titanocène.

(5) Pour ce qui concerne, enfin, les entités du type $[\text{Cp}'_2\text{MCl}]^-$, $[\text{Cp}'_2\text{M}]^+$ et $[\text{Cp}'\text{MCl}]^+$ qui étaient nettement marquées dans les spectres des titanocènes elles sont pratiquement absentes dans les spectres des dérivés du zirconium. On note toutefois un faible amas isotopique à 332 $[\text{Cp}'_2\text{Zr}]$ dans le spectre d'ions négati-fs du dérivé telluré.

L'absence du signal à la masse correspondant à $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}$ est peut-être une traduction spectroscopique de l'instabilité bien connue du monochlorure de zirconocène qui contraste avec le stabilité du chlorure de titanocène corre-spondant.

Conclusion

Les spectres de masse obtenus en ionisation chimique négative présentent certains avantages spécifiques pour l'identification des complexes organo-métalliques signalés: (a) L'intensité du pic moléculaire est en général suffisam-ment intense pour être décelée.

(b) La très faible fragmentation conduit à une grande simplification du

spectre. Cette simplification rend l'analyse plus immédiate et permet, éventuellement, de détecter plus facilement des produits secondaires.

(c) La spectrométrie NCI est intrinsèquement favorable pour la détection des fragments naturellement anioniques.

(d) La transparence observée aux faibles masses, conséquence de la très faible fragmentation, laisse apparaître facilement les pics des coordinats anioniques.

Ces deux dernières caractéristiques apparaissent particulièrement précieuses pour l'étude des complexes hétéroleptiques.

Partie expérimentale

Spectroscopie de masse

Les spectres obtenus en ionisation chimique négative ont été enregistrés sur un spectromètre de masse VG 70-70 (VG Analytical Limited, Altrincham, Cheshire, Angleterre) équipé d'une source combinée Impact Electronique-Ionisation Chimique Standard.

Afin d'extraire, d'analyser et de collecter les ions négatifs formés dans la source, les polarités de la tension d'accélération de l'analyseur électrique et du courant magnétique ont été inversées.

La pression du méthane utilisé comme gaz modérateur d'énergie des électrons engendrés par un filament de rhénium (courant d'environ 500 μA) était optimisée dans la source à environ 0.4–0.5 Torr pour obtenir une réponse optimale (sur l'ion 281) du perfluorokérosène. La température de la source était maintenue à 180–200°C. Les échantillons ont été prélevés sous atmosphère contrôlée d'argon sec et introduits par la sonde à solide.

Les spectres obtenus en ionisation positive par impact électronique ont été enregistrés à partir d'échantillons en solution dans le benzène sur un spectromètre Finnigan 3002 (tension d'ionisation 70 eV).

Préparation des complexes

Nous avons déjà décrit la préparation de la plupart des complexes étudiés: BctCOCH₃ [5], Bct[CO₂CH₃]₂-1,2 [6], BctC(=O)CH=CPh₂ [7],

Cp₂Ti(Cl)OC₆H₃(CH₃)₂-2,6 et Cp₂Ti(Cl)OC₆H₃(CH₃)₂-CH(CH₃)₂-5 [8],

CpCp'TiClC₆F₅ (Cp' = η^5 -C₅H₃CH₃-1-CH(CH₃)₂-2) [9], Cp₂ZrCl₂ [10],

Cp'₂Zr(SePh)₂ (Cp' = η^5 -C₅H₄C(CH₃)₃) [11].

Le dérivé Cp'₂Zr(TePh)₂ (Cp' = η^2 -C₅H₄C(CH₃)₃) a été obtenu en opposant PhTeLi au dichlorure de zirconocène substitué à l'ébullition du benzène (cristaux rouge-violet, F 205°C benzène/pentane).

La forme F 107°C du complexe I s'obtient par action du sel de sodium du diméthyl-2,6 phénol sur le dérivé CpCp'Ti(NCO)₂ (Cp' = C₅H₄CHMeC₆H₅) [12] en milieu benzénique.

Cette synthèse donne un mélange des deux formes diastéréoisomères (racémiques), une forme F 107°C et une forme F 130°C. Les deux formes ont été séparées par chromatographie (CCM éluant benzène/hexane/éther: 6/4/0,2). La forme F 107°C est récupérée en fin d'éluion.

Bibliographie

- 1 M. Caise et M.S. Lupin, Mass Spectra of Metallocenes and related compounds dans *Advan. Organometal. Chem.*, 8 (1970) 211.
- 2 V.I. Khoutenko, Yu.S. Nekrasov, I.I. Furlen, N.I. Vasyukova et G.A. Tostikov, *J. Organometal. Chem.*, 212 (1981) 369.
- 3 M.R. Blake, I.W. Fraser, J.L. Garnett, I.K. Gregor et R. Levot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 1004.
- 4 V.N. Latyaeva, L.I. Vyshinskaya, V.B. Shur, L.A. Fyodorov et M.E. Volpin, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 103.
- 5 J. Besançon et J. Tirouflet, *Revue Chim. Minérale*, 5 (1968) 363.
- 6 J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet et B. Gautheron, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 35.
- 7 J. Besançon, A. Radecki-Sudre, C. Degrand et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 293 (1981) 365.
- 8 J. Besançon, F. Huq et M. Colette, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 63.
- 9 J. Besançon, B.H. Tan, F. Huq et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. France*, II (1978) 465.
- 10 G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4281.
- 11 B. Gautheron, G. Tainturier et Ph. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C49.
- 12 D. Camboli, J. Besançon et B. Trimaille, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 290 (1980) 365.