

Negative-Ionen-CI- und EI-Massenspektrometrie an RP-verbrückten Carbonyleisen-Clustern

Konrad Knoll und Gottfried Huttner *

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.) und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. Januar 1987)

Abstract

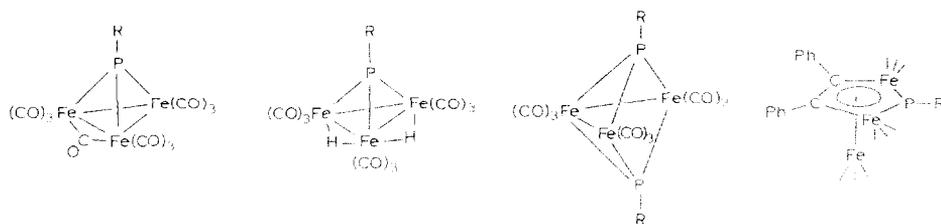
NI-CI mass spectrometry is a selective and sensitive analytical method for carbonyl metal clusters. The base peak corresponds to $M^- - CO$ in each case; compounds containing metal-coordinated to hydrogen show an additional strong signal for $M^- - H$. The usefulness of this analytical method is exemplified for $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ and related clusters.

Zusammenfassung

Carbonylmetallcluster lassen sich mit der Methode der NI-CI-Massenspektrometrie sehr selektiv und empfindlich nachweisen. Das intensivste Signal beobachtet man jeweils für $M^- - CO$; bei Komplexen mit metallständigem Wasserstoff tritt auch für $M^- - H$ ein starkes Signal auf. Die Nützlichkeit dieses Analysenverfahrens wird am Beispiel von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ und verwandten Clustern belegt.

Einleitung

Die Negativ-Ionen-Massenspektrometrie wurde bisher in der metallorganischen Analytik nur wenig eingesetzt. Ihre prinzipielle Nützlichkeit ist hingegen durch eine Reihe von Arbeiten grundsätzlich belegt [1–12]. Am Beispiel von Carbonylclustern wie $M_4(\text{CO})_{12}$ [9] oder $M_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ ($X = \text{S, Se, Te}$) [6] ist die Anwendung der EI-Negativ-Ionen-Massenspektrometrie auch für Cluster belegt. Die Vorteile der CI-Negativ-Ionen-Massenspektrometrie wurden für einkernige Carbonylverbindungen herausgestellt [11]. Wir zeigen hier anhand der Cluster **1–4**, dass die NI-CI-Methode für die Analytik von Clustern sehr nützlich ist und vergleichen die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse mit denen, die durch



(1a, R = Me ;

1b, R = Et ;

1c, R = ^tPr ;1d, R = ^tBu ;1e, R = *p*-Anisyl ;1f, R = NEt₂)(2a, R = ^tBu ;

2b, R = Ph ;

2c, R = *p*-Anisyl)(3, R = ^tBu)(4, R = *p*-Anisyl)

EI-Negativ- oder Positiv-Ionen-Massenspektrometrie an den gleichen Verbindungen erhalten werden.

EI-Bedingungen

Positive Ionen

Unter EI-Bedingungen geben die Komplexe **1–4** Massenspektren, in denen die Molekülionen M^+ wesentlich schwächer auftreten als die von ihnen durch sukzessive CO-Abspaltung abgeleiteten Fragmentionen $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1–10$ für **1**; $n = 1–9$ für **2–4** [13–18]). An die Decarbonylierung schliesst sich eine weitere Fragmentierung des Gerüsts an [13–18].

Negative Ionen

Im Negativ-Ionen-Betrieb erhält man für die Verbindungen **1–4** Signalgruppen, welche den Ionen $M^- - n\text{CO}$ entsprechen. Die Intensität der Signale ist erwartungsgemäss wesentlich schwächer als diejenige, die für den entsprechenden Positiv-Ionen-Betrieb beobachtet wird. Das Molekülion M^- wird nicht beobachtet. Die Fragmentierung ist schwächer als beim Positiv-Ionen-EI-Betrieb; die Freisetzung von Neutralteilchen aus den phosphorständigen Resten wird bei beiden Spektrometriearten beobachtet (vgl. Tab. 1).

CI-Bedingungen

Positive Ionen

Unter CI-Bedingungen ergeben die Verbindungen **1–4** Spektren, in denen nur das Molekülion M^+ beobachtet wird. Die Reaktandgase Isobutan und Xenon liefern dabei das gleiche Ergebnis. Es findet keine Protonierung der Cluster statt, d.h. das Signal MH^+ wird nicht beobachtet.

Negative Ionen

Mit Argon als Reaktandgas beobachtet man für **1–4** den Basispeak jeweils bei $M^- - \text{CO}$ [19]. Die Intensität dieser Signale entspricht etwa der, die im Positiv-

TABELLE I
VERGLEICH DER POSITIV- UND NEGATIV-IONEN-EL-MASSENSPEKTREN VON **1**^{a,b}

Spezies	ref. Int. (%)		Et (1b)		¹ Pr (1c)		¹ Bu (1d)		p-An (1e)		NEt ₂ (1f)	
	R = Me (1a)		p	n	p	n	p	n	p	n	p	n
	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n	p	n
M - CO	59	-	14	-	15	-	11	-	37	-	33	-
M - 2CO	28	66	12	98	8	100	10	65	20	95	15	100
M - 3CO	15	100	6	100	4	82	6	53	13	100	11	93
M - 4CO	18	94	9	99	6	85	10	100	24	96	22	2
M - 5CO	52	30	27	13	34	9	42	18	59	90	96	92
M - 6CO	100	18	43	61	39	3	42	5	53	30	24	6
M - 7CO	99	28	43	37	35	4	45	65	100	62	86	19
M - 8CO	63	24	41	40	29	1	38	30	45	26	100	14
M - 9CO	55	9	31	17	17	-	19	45	50	14	49	3
M - 10CO	52	3	29	6	17	-	19	19	82	7	53	-
Fe ₃ PH(CO) ₆	98	-	45	1	24	-	35	4	89	-	91	-
Fe ₃ PH(CO) ₅	-	-	-	c	-	59	c	c	-	-	-	22
Fe ₃ PH(CO) ₄	-	-	-	c	4	26	c	c	-	-	-	3
Fe ₃ PH(CO) ₃	-	-	-	c	2	41	c	c	-	-	-	9
Fe ₃ PH(CO) ₂	-	-	-	c	2	11	c	c	-	-	-	4
Fe ₃ PH	-	-	-	c	-	-	-	c	-	-	-	1
Fe ₃ P	86	-	100	-	100	-	100	2	-	-	-	-
			55	-	45	-	19	-	4	-	66	-
				-		-		-	58	-	69	-

^a Die Messbedingungen sind im experimentellen Teil beschrieben, die Temperatur des Probeniegels wurde so gewählt, dass die Verdampfungsrates über einen längeren Zeitraum konstant blieb (**1a**: 35; **1b**: 35; **1c**: 45; **1d**: 60; **1e**: 70; **1f**: 60 °C. ^b p = positive Ionen, n = negative Ionen. ^c Die Massendifferenz von 28 oder 56 kann sowohl der Abspaltung von CO bzw. 2CO als auch von C₂H₄ (**1b**) bzw. C₄H₈ (**1d**) zugeordnet werden. Der Verlauf der relativen Intensitäten der Decarbonylierungsprodukte macht auch in den Fällen **1b** und **1d** die Eliminierung von Ethen bzw. Isobuten wahrscheinlich.

Ionen-CI-Betrieb für M^- beobachtet wird. Ähnlich wie beim Positiv-Ionen-CI-Verfahren findet keine nennenswerte weitere Fragmentierung statt: Das durch Einfang eines langsamen Elektrons zunächst gebildete Anion M^- stabilisiert sich unmittelbar durch Abspaltung einer CO-Gruppe zu $M^- - CO$. Die untersuchten Cluster entsprechen in der Elektronenzahl dem, was die verschiedenen Zählregeln für stabile Cluster fordern. Elektrochemische Untersuchungen in Lösung zeigen, dass solche Cluster sich zwar reversibel zu Spezies oxidieren lassen, welche ein Elektron weniger aufweisen als das elektronisch gesättigte Edukt [20]; Reduktion in Lösung entspricht dagegen immer einem elektrochemisch irreversiblen Prozess [21]. Die Notwendigkeit der Besetzung eines antibindenden Orbitals wird durch Abspaltung eines $2e^-$ -Liganden oder, wie bei den Clustern **2**, des $1e^-$ -Liganden H^+ ausgeglichen.

Methodenvergleich

Tabelle 2 gibt am Beispiel von **3** eine Übersicht über die bei Anwendung verschiedener Ionisierungsmethoden erhaltenen Ergebnisse.

$M^- - CO$ und M^+ sind isoelektronische Spezies. Unter milden Darstellungsbedingungen, d.h. im CI-Betrieb, sind diese Ionen und mehr oder weniger intensiv die Ionen $M^- - 2CO$ and $M^+ - CO$ die einzigen, die beobachtet werden können. Im EI-Betrieb führt die überschüssige Energie, die beim Elektronenstoß übertragen wird, zum Zerfall durch Decarbonylierung.

Die Tatsache, dass im CI-Betrieb sehr intensive Signale für $M^- - CO$ auftreten, zeigt, dass Carbonylmetallcluster wie **1–4** einen hohen Einfangquerschnitt für Elektronen aufweisen, d.h. elektronenaffin sind. Die Negativ-Ionen-CI-Massenspektrometrie ist daher besonders dann von Vorteil, wenn der Nachweis des

TABELLE 2

VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN IONISIERUNGSMETHODEN AM BEISPIEL DER VERBINDUNG 3

Spezies	rel. Int. (%)			
	EI ^a	NI-EI ^b	CI ^{c,d}	NI-CI ^{b,d} Methode
M	1	-	100	-
$M - CO$	4	84	44	100
$M - 2CO$	5	100	5	58
$M - 3CO$	10	16	1	4
$M - 4CO$	20	6	-	1
$M - 5CO$	16	9	-	4
$M - 6CO$	5	15	-	3
$M - 7CO$	7	3	-	1
$M - 8CO$	36	12	-	-
$M - 9CO$	25	21	-	-
$M - 8CO - C_4H_8$	6	-	-	-
$M - 9CO - C_4H_8$	5 ^e	3	-	-
$M - 9CO - C_4H_9$	12	-	-	-
$M - 9CO - C_4H_8 - C_2H_9$	41	-	-	-
$M - 9CO - 2C_4H_9$	100	-	-	-

^a Positiv-Ionen-Spektrum, ^b Negativ-Ionen-Spektrum, ^c Isobutan als Reaktandgas, ^d Argon als Reaktandgas.

Vorliegens von Carbonylmetallclustern aus einem Substanzgemisch heraus geführt werden soll, das neben diesen Clustern noch andere flüchtige Verbindungen enthält: Organische Begleitprodukte besitzen in der Regel wesentlich kleinere Einfangquerschnitte, d.h. für solche Gemische werden nur die Spektren der Cluster beobachtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte entsprechend den Literaturzitaten 13–17.

Massenspektrometer. Doppelfokussierendes MS, Typ 312 der Fa. Finnigan MAT; kombinierte EI-CI-Ionenquelle; Beschleunigungsspannung; 3 kV; gewählte Auflösung: $m/\Delta m = 1000$ (10% Tal).

Messbedingungen EI. Probenzufuhr: Direkteinlasssystem; Ionisierungsenergie: 70 eV; Emission: 500 μA ; Ionenquellentemperatur: 200 °C.

Messbedingungen CI. Probenzufuhr: Direkteinlasssystem; Ionisierungsenergie: 150 eV; Emission: 500 μA ; Ionenquellentemperatur: 150 °C; Reaktandgas: Xenon bzw. Isobutan (0.1 mbar) für Positiv-Ionen-CI, Argon (0.3 mbar) für Negativ-Ionen-CI.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Für eine Übersicht siehe: I.K. Gregor und M. Guilhaus, *Mass Spectrom. Rev.*, 3 (1984) 39.
- 2 R.E. Sullivan, M.S. Lupin and R.W. Kiser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 655.
- 3 M.R. Blake, I.W. Fraser, J.L. Garnett, I.K. Gregor und R. Levot, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 1004.
- 4 S. Pignataro, S. Torroni, G. Innorta und A. Foffani, *Gazz. Chim. Ital.*, 104 (1974) 97.
- 5 M.R. Blake, J.L. Garnett, I.K. Gregor und S.B. Wild, *Org. Mass Spectrom.*, 13 (1978) 20.
- 6 R.P. Ferrari, G.A. Vaglio und M. Valle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1164.
- 7 M.R. Blake, J.L. Garnett, I.K. Gregor und S.B. Wild, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 496.
- 8 G.A. Vaglio, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 83.
- 9 P. Michelin Lausarot, G.A. Vaglio und M. Valle, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) 227.
- 10 P. Michelin Lausarot, G.A. Vaglio, M. Valle und P. Volpe, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 459.
- 11 G.A. Vaglio, P. Volpe und L. Operti, *Org. Mass Spectrom.*, 17 (1982) 617.
- 12 P. Michelin Lausarot, L. Operti, G.A. Vaglio und M. Valle, *Inorg. Chim. Acta*, 60 (1982) 185.
- 13 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 14 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucione, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 15 G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161.
- 16 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 976.
- 17 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 379.
- 18 Die in Lit. Zit. 13 angegebene Interpretation ist zu korrigieren; die Fragment-Ionen RPF_3^+ (**1**) bzw. $(\text{RP})_2\text{Fe}_3^+$ (**3**) spalten nicht Fe, sondern organische Fragmente ab: **1b** verliert C_2H_4 , **1c** setzt C_3H_6 frei, **1d** spaltet C_4H_8 ab.
- 19 Bei phosphitsubstituierten Verbindungen wird anstelle von CO vorzugsweise der Phosphitligand als der Ligand mit dem geringsten Akzeptorvermögen abgespalten. Bei der Positiv-Ionen-Massenspektrometrie werden gerade umgekehrt vorzugsweise CO-Gruppen abgespalten, da sie in der Regel ein kleineres Donorvermögen aufweisen als die anderen Liganden.

- 20 So ist z.B. die Ein-Elektronen-Oxidation von $(\mu_3\text{-}^t\text{BuP})\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{P}(\text{OMe})_3)_3$, Lit. Zit. 14, reversibel: Th. Fässler, K. Knöll und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 21 Siehe z.B. Ph.N. Lindsay, B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson, U. Honrath, H. Vahrenkamp und A.M. Bond, *Organometallics*, 3 (1984) 413; die Labilisierung von Liganden durch Reduktion wird beim radikalinduzierten Ligandenaustausch genutzt; J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 139, zit. Lit.