

Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer

Von Jörn Müller^[*]

Die sichere Interpretation von Massenspektren im Hinblick auf die Konstitutionsermittlung von Molekülen setzt systematische Studien über das Fragmentierungsverhalten von Verbindungsklassen voraus, denn die Vielzahl der kinetischen und energetischen Parameter, die den Abbau angeregter vielatomiger Ionen bestimmen, macht ab-initio-Voraussagen von Spektren nahezu unmöglich. – Dieser Fortschrittsbericht diskutiert eine Reihe allgemeiner Regeln des elektronenstoßinduzierten Abbaus von Organometallkomplexen, nimmt zugleich eine Aufgliederung in Zerfallstypen vor und erläutert diese anhand ausgewählter Beispiele.

1. Einleitung

Die Massenspektrometrie gehört heute neben der NMR- und der IR-Spektroskopie zu den wichtigsten Standarduntersuchungsmethoden im Bereich der Molekülchemie^[1]. Ihre Anwendung auf Struktur- und Bindungsprobleme der Organometallkomplexe von Übergangselementen setzte mit systematischen Untersuchungen um das Jahr 1964 ein und umfaßte bisher folgende Aspekte^[2]:

1. Analytik, d. h. exakte Bestimmung von relativen Molekülmassen (Molekulargewichten) und chemischen Summenformeln, Konstitutionsermittlung;
2. Messung von Ionisierungs- und Metall-Ligand-Bindungsenergien;
3. Studium von Ion-Molekül-Reaktionen.

Bei der gebräuchlichsten, analytischen Anwendung des Massenspektrometers wird die Ionisierung der verdampften Substanz durch Beschuß mit 50–100V-Elektronen erreicht. Die hierbei auf die Moleküle übertragenen, in weiten Grenzen schwankenden Energiebeträge führen zu zahl-

reichen, unterschiedlich populierte Anregungszuständen der gebildeten Molekül-Ionen, aus denen heraus verschiedene Zerfallsprozesse ablaufen können. Aus der nach der Massentrennung im Spektrum registrierten Molekülspitzengruppe ergibt sich unmittelbar das Molekulargewicht der Verbindung im Gasezustand. Die Massenfeinbestimmung des Molekül-Ions mittels eines doppelfokussierenden Gerätes ermöglicht überdies die Angabe der genauen Summenformel der Substanz. Die Übergangsmetalle zeigen zumeist charakteristische Isotopenverteilungsmuster; aus dem Erscheinungsbild einer Molekül- oder Fragment-Ionen-Spitzengruppe im Massenspektrum läßt sich dann leicht ableiten, ob eines oder mehrere der betreffenden Atome in einem Komplex enthalten sind. Die durch den Zerfall des Molekül-Ions erzeugten Fragment-Ionen sowie die anhand der beobachteten „metastabilen Banden“^[1] aufgestellten Zerfallsschemata geben prinzipiell Aufschluß über die Konstitution einer Verbindung.

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, eine allgemeine Theorie der Massenspektren zu erarbeiten, die die Voraussage der Art und Häufigkeit von Bruchstück-Ionen eines Moleküls gestattet. Die am weitesten entwickelte „statistische“ oder „Quasigleichgewichtstheorie“^[3–6] läßt zwar die Berechnung der relativen Intensitäten von Spaltstücken kleiner Moleküle zu, setzt jedoch die Kenntnis der Auf-

[*] Doz. Dr. J. Müller
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

trittspotentiale dieser Ionen sowie einigermaßen sichere Abschätzungen der beim Ionisierungsprozeß übertragenen Energien und der Frequenzfaktoren von Zerfallsprozessen voraus. Die quantitative Beschreibung des Zerfalls größerer Moleküle scheitert an der Komplexität des Problems. Aufgabe des Massenspektroskopikers bleibt es also weiterhin, empirische Regeln für den Abbau von ionisierten und energetisch angeregten Molekülen im Massenspektrometer herzuleiten. Die mechanistische Deutung von Zerfallsreaktionen wird dabei dadurch erschwert, daß sich Ionen im Spektrometer primär nur durch ihre Massen zu erkennen geben; die Aufklärung von Ionenstrukturen bedarf hingegen recht aufwendiger Verfahren, zu denen etwa Vergleiche der Zerfallscharakteristik von Ionen, Isotopenmarkierungen, Messungen von Aufttrittspotentialen, Untersuchungen der Formen und Intensitätsquotienten „metastabiler Banden“ und das Studium von Ion-Molekül-Reaktionen gehören. Der Leser massenspektroskopischer Literatur sollte stets berücksichtigen, daß ein Großteil der vorgeschlagenen Ionenstrukturen fiktiver Natur ist und lediglich auf Plausibilitätsbetrachtungen bezüglich der stabilsten oder für einen Zerfallsprozeß geeignetsten Form eines Ions basiert. Der heuristische Wert derartiger Darstellungen bleibt dennoch unbestritten, solange sich die Spekulation in erträglichen Grenzen hält.

Im folgenden wird angestrebt, aus den inzwischen beträchtlich vermehrten massenspektroskopischen Daten ein allgemeines Bild der die Fragmentierung organischer Übergangsmetallkomplexe bestimmenden Gesetzmäßigkeiten zu entwickeln und eine Reihe charakteristischer Zerfallsreaktionen vorzustellen.

2. Experimentelle Probleme

Voraussetzung für die Aufnahme des Massenspektrums einer Substanz ist ihre Verdampfbarkeit, d. h., sie muß beim Aufwärmen im Hochvakuum einen Dampfdruck von ca. 10^{-6} bis 10^{-4} Torr erreichen können, ohne sich vollständig zu zersetzen. Salzartige oder thermisch instabile und zugleich schwerflüchtige Komplexe sind bestenfalls anhand ihrer Pyrolyseprodukte zu identifizieren.

Thermische Zersetzungerscheinungen erschweren häufig die massenspektroskopische Untersuchung von Organometallkomplexen^[7] und geben nicht selten Anlaß zu Fehlinterpretationen im Hinblick auf die Konstitution oder den Reinheitsgrad einer Verbindung. Als Thermolyseprodukt erscheint etwa in den Massenspektren von Cyclopentadienylcarbonylisen-Derivaten Ferrocen^[8,9], $(\text{CO})_5\text{MnCl}$ ergibt so $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ^[10], und viele Pentacarbonylchrom- oder Tetracarbonylisen-Verbindungen zersetzen sich unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, um nur einige Beispiele zu nennen. Die Zersetzung der Komplexe wird durch die Metallwandungen der Einlaßsysteme und der Ionenquelle beschleunigt; als katalytisch besonders wirksam erweisen sich die von den abgebauten Verbindungen im Gerät hinterlassenen feinen Metallabscheidungen^[7,10]. Diese Handikaps lassen sich durch Verdampfung der Proben in unmittelbarer Nähe des Stoßraumes der Ionenquelle, die auf möglichst niedriger Temperatur gehalten werden sollte, bei der Untersuchung sehr

flüchtiger Komplexe auch durch Verwendung von Einlaßsystemen aus Glas zwar stark verringern, aber nicht völlig ausschließen. Die besonders in der heißen Kathodenregion auftretende Metallabscheidung kann eine häufigere Reinigung der Quelle erforderlich machen.

Das anhand des Massenspektrums bestimmte Molekulargewicht kann vor allem bei mehrkernigen Komplexen vom Molekulargewicht im festen oder gelösten Zustand abweichen, wenn die Verdampfung mit einer Dissoziation einhergeht. Ein entsprechendes Verhalten zeigt z. B. das dimere Cyclopentadienyl-tricarbonylchrom, das aufgrund seiner schwachen Cr—Cr-Bindung im Gaszustand ausschließlich monomer auftritt, wie u. a. das Massenspektrum beweist^[11].

Von den der Ionisierung vorangehenden irreversiblen Thermolysen oder reversiblen Dissoziationen sind solche Fälle zu unterscheiden, bei denen im Massenspektrum nur Fragment-Ionen erscheinen, während das Molekül-Ion fehlt. Der Zerfall wird hier allein durch die vertikale Ionisierung ausgelöst und bedarf keiner zusätzlichen Anregung. So zeigen z. B. folgende Verbindungen im Massenspektrum als schwerstes Ion das gegenüber dem Molekül-Ion um eine CO-Gruppe ärmere Fragment: $\text{R}[\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3]$ ($\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[12], $(\text{CO})_4\text{FeL}$ ($\text{L} = \text{Maleinsäureanhydrid}, \text{Maleinsäuredimethylester}$)^[13], $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{COC}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ^[9].

3. Ionisierung und Ladungslokalisierung

Eine für die Deutung des massenspektroskopischen Abbaus organischer Verbindungen sehr nützliche qualitative Betrachtungsweise ist die Primäranregungstheorie^[14]. Sie geht von der Überlegung aus, daß bei der Wechselwirkung zwischen stoßendem Elektron und Molekül bestimmte Zentren desselben – insbesondere π -Bindungen, p-Elektronen an Heteroatomen sowie leicht spaltbare Bindungen – leicht angeregt werden und demzufolge auch bevorzugt ein Elektron emittieren. Vom Anregungs- und Ladungszentrum aus setzen die Fragmentierungsprozesse ein, die bevorzugt zur Bildung möglichst stabiler ionischer und neutraler Spaltprodukte führen.

Diese Vorstellung läßt sich zwanglos auch auf die Fragmentierung von Organometallkomplex-Ionen übertragen. Im allgemeinen ist das Zentralmetall als Ort der größten positiven Ladungsdichte anzusehen. Aus Energieniveaudigrammen geht hervor, daß die obersten besetzten Molekülorbitale (z. B. t_{2g} bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$, e' bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$, a'_{1g} bei $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ oder e_{2g} bei $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), aus denen heraus bei der Ionisierung primär ein Elektron abgespalten wird, nicht oder nur schwach bindend oder antibindend sind und weitgehend den Charakter von Metall-d-Elektronen besitzen, falls in der Verbindung solche existieren. Dies wird experimentell durch Photoelektronen-Spektren^[15–18] sowie durch die massenspektroskopisch ermittelten Ionisierungsenergien von Organometallkomplexen bestätigt. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Ionisierungspotentiale (IP) repräsentativer Komplexe viel näher beim IP-Wert des freien Metallatoms als beim IP-Wert des freien Liganden liegen.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen:

1. Der Zerfall von Organometallkomplexen wird wesentlich durch das Zentralmetall bestimmt; der Abbau komplexgebundener Liganden entspricht anderen Mechanismen als die Fragmentierung der freien organischen Moleküle.
2. Beim Zerfall eines Komplex-Ions bleibt die positive Ladung in der Regel am metallhaltigen Bruchstück.

Tabelle 1. Durch Elektronenstoß gemessene Ionisierungspotentiale [eV] einiger Organometallkomplexe.

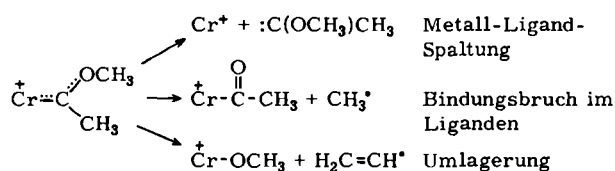
Komplex	IP	IP des freien Metallatoms	IP des freien Liganden
Cr(CO) ₆	8.20 [18]	6.76	14.01
Cr(C ₆ H ₆) ₂	5.91 [19]	6.76	9.25
Cr(C ₃ H ₃) ₂	6.26 [20]	6.76	8.69 [21]
Fe(CO) ₅	8.14 [22]	7.87	14.01
Fe(C ₃ H ₃) ₂	7.15 [20]	7.87	8.69 [21]
Ni(CO) ₄	8.64 [24]	7.63	14.01
Ni(C ₃ H ₃) ₂	7.16 [20]	7.63	8.69 [21]

Relativ häufig treten in den Massenspektren von Organometallkomplexen auch mehrfach positiv geladene Ionen auf. Die Tendenz hierzu steigt von Komplexen der ersten Übergangsperiode zu solchen der dritten beträchtlich an und entspricht damit dem allgemeinen Trend der Metalle bei der Stabilisierung höherer Oxidationsstufen. Ferner beobachtet man bei mehrkernigen Verbindungen doppelt positive Ionen in höherer Intensität als bei einkernigen. Die Fragmentierung mehrfach positiv geladener Ionen ist noch wenig untersucht und soll hier nicht behandelt werden. Es sei lediglich erwähnt, daß in einigen Fällen Unterschiede in der Zerfallscharakteristik einfach und doppelt geladener Ionen gefunden wurden.

4. Zerfallsreaktionen von Organometall-Ionen

Die Abbauprozesse von Komplex-Ionen lassen sich in drei Gruppen gliedern: die Spaltung von Metall-Ligand-Bindungen, einfache Bindungsspaltungen innerhalb der komplexgebundenen Liganden und Fragmentierungsreaktionen unter Umlagerung. Wegen der Schwierigkeiten bei der Aufklärung von Ionenstrukturen ist eine Entscheidung darüber, inwieweit Zerfallsreaktionen der ersten beiden Grundtypen von Umlagerungen begleitet sind, in der Regel nicht möglich.

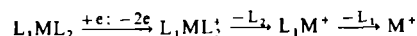
In vielen Fällen ist, ausgehend von ein und demselben Ion, eine Konkurrenz aller drei Hauptabbauweisen möglich, wie folgendes Beispiel zeigt^[23]:



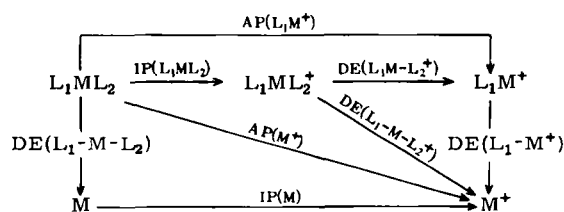
4.1. Spaltung von Metall-Ligand-Bindungen

Dieser einfachste Abbautyp ist zugleich der häufigste und wird sowohl bei Molekül- als auch bei Fragment-Ionen angetroffen. Die Ligandeneliminierung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit dann zu erwarten, wenn die Ligandenmoleküle oder -radikale selbst hinreichend stabil sind, um als Neutralteilchen abgespalten werden zu können, wenn sie keine zu leicht abbaubaren funktionellen Substituenten enthalten und wenn die Metall-Ligand-Bindung nicht zu fest ist im Vergleich zu den Bindungen zwischen den Ligandenatomen. Charakteristisch für Ligandeneliminierungen ist ihr sukzessiver Ablauf, als Ausnahmen werden auch Simultanabspaltungen zweier Liganden beobachtet. Für die Reihenfolge der Abbauprozesse sind die relativen Metall-Ligand-Bindungsstärken in den Ionen maßgebend, die durchaus von denen der neutralen Verbindungen abweichen können. Endprodukt von Fragmentierungen nach diesem Schema, die in den meisten Fällen von den zugehörigen „metastabilen Banden“ begleitet sind, ist das freie Metall-Ion.

Die hier angeführte übersichtliche Zerfallsweise erlaubt bei Komplexen mit einfachen Liganden wie CO, NO, Äthylen, Acetylen, Cyclopentadienyl, Benzol u. a. eine schnelle Identifizierung allein anhand des Massenspektrums und ist daher von großer praktischer Bedeutung. Eine weitere Konsequenz der Metall-Ligand-Spaltung ist die Möglichkeit, über die Messung der Auftrittspotentiale (AP)^[1] von Fragment-Ionen Aufschluß über Metall-Ligand-Bindungsstärken zu erhalten. Hierzu betrachten wir den Zerfall eines Komplexes L₁ML₂ (M = Metallatom, L = Ligand) im Massenspektrometer:



Die Kenntnis der Auftrittspotentiale der Ionen L₁ML₂⁺ [= IP(L₁ML₂)], L₁M⁺ und M⁺ ermöglicht die Aufstellung eines Energiezyklus:



Es ergeben sich vier verschiedene Bindungs-Dissoziationsenergien (DE):

$$\begin{aligned}
 DE(L_1M-L_2^+) &= AP(L_1M^+) - IP(L_1ML_2) \\
 DE(L_1-M^+) &= AP(M^+) - AP(L_1M^+) \\
 DE(L_1-M-L_2^+) &= AP(M^+) - IP(L_1ML_2) \\
 DE(L_1-M-L_2) &= AP(M^+) - IP(M)
 \end{aligned}$$

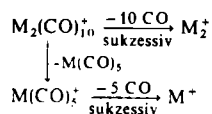
Da die Fragment-Ionen mit überschüssiger kinetischer oder elektronischer Anregungsenergie gebildet werden können, stellen die errechneten DE-Werte obere Grenzen für die wahren Werte dar. Es empfiehlt sich, derartige Berechnungen nur dann anzustellen, wenn der Fragmentierungsweg so eindeutig festliegt wie in dem genannten Beispiel.

4.1.1. Komplexe mit gleichartigen Liganden

An den einfachsten Verbindungen dieses Typs, den Carbonylmetall- und Bis(π -aromaten)metall-Komplexen läßt sich das Prinzip der Metall-Ligand-Spaltung am anschaulichsten demonstrieren.

In den Massenspektren der binären, einkernigen Carbonyl-Komplexe $M(CO)_n$, z. B. $V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$, beobachtet man gemäß den zuvor behandelten Gesetzmäßigkeiten jeweils die vollständige Reihe der Ionen $M(CO)_{n-x}^+$ ($x=0-n$), die durch sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen gebildet werden^[22, 24-30]. Aus den Auftrittspotentialen der Fragment-Ionen folgt, daß die für die Eliminierung der CO-Liganden erforderlichen Dissoziationsenergien mit zunehmendem x ansteigen; im Zuge des schrittweisen Abbaus eines Carbonylmetall-Ions wird also die M—CO-Bindung fester. Ferner ist eine Stabilitätszunahme beim Übergang von Carbonyl-Komplexen der ersten zu solchen der dritten Übergangsperiode feststellbar, die sich etwa in der Reihe $Cr(CO)_6$ — $Mo(CO)_6$ — $W(CO)_6$ in einer Zunahme sowohl der Auftrittspotentiale analoger Fragment-Ionen als auch der relativen Intensitäten der CO-reicheren Fragmente äußert^[22, 25].

Bei mehrkernigen, binären Carbonyl-Komplexen $M_m(CO)_n$ tritt in Konkurrenz zur CO-Eliminierung die Spaltung der Metall-Metall-Bindungen^[31-35]. Die Tendenz zum Abbau der Metallcluster nimmt von Metallen der ersten zu solchen der dritten Übergangsreihe hin stark ab. Die Dekacarbonylverbindungen von Mangan und Rhenium beispielsweise zeigen folgendes, etwas vereinfachtes Fragmentierungsschema:

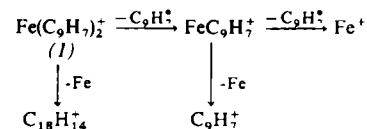


Bei 55 eV beträgt das Intensitätsverhältnis $\sum M(CO)_x^+ / \sum M_2(CO)_x^+$ für $M=Mn$ 0,2, für $M=Re$ hingegen nur noch 0,05^[33]. Die Stabilitätszunahme der Metall-Metall-Bindungen mit steigender Zahl von Metallatomen im Cluster spiegelt sich ebenfalls im Fragmentierungsverhalten wider: Das Massenspektrum von $Co_2(CO)_8$ enthält die Reihen der Ionen $Co_2(CO)_{0-8}^+$ und $Co(CO)_{0-4}^+$ in vergleichbaren Intensitäten^[31], hingegen erfolgt der Abbau von $Co_4(CO)_{12}$ bevorzugt in der Weise, daß zuerst alle zwölf CO-Liganden eliminiert werden, bevor die schrittweise Aufspaltung des Co_4^+ -Clusters einsetzt^[34]. Mit nur geringer Intensität werden noch dreikernige Ionen $Co_3(CO)_{1-6}^+$ beobachtet, im Spektrum der analogen Iridiumverbindung fehlen solche völlig. Ein extremes Beispiel schließlich ist der Abbau von $Ru_6C(CO)_{17}$ ^[36]; der schrittweise Verlust aller siebzehn CO-Moleküle führt zum Ion Ru_6C^+ , das keiner weiteren Fragmentierung unterliegt.

Analog den binären Carbonylmetall-Komplexen zerfallen auch binäre Cyclopentadienyl-^[20, 37, 38] und Dibenzolmetall-Komplexe^[19, 39-41] unter stufenweiser Abgabe der Liganden, doch können hier bereits in stärkerem Maße zusätzlich Partialfragmentierungen der π -gebundenen Aromaten auftreten (vgl. Abschnitt 4.3.1). Im Hinblick auf den

energetischen Ablauf der Fragmentierung bestehen charakteristische Unterschiede zwischen Carbonyl- und reinen Bis(aromaten)-Komplexen; letztere benötigen im Gegensatz zu den Carbonylverbindungen zur Abspaltung des ersten Liganden wesentlich mehr Energie als für den zweiten. Deshalb erscheinen die Molekül-Ionen von Bis(aromaten)-Komplexen in weit höherer Intensität als die von Carbonylverbindungen. In den Spektren der Tris- und Tetrakis(cyclopentadienyl)-Komplexe sind hingegen die Molekül-Ionen weniger häufig; die Intensitätsverhältnisse geben in diesem Fall vielmehr die relativen Stabilitäten der verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle wieder (die Abspaltung eines C_5H_5 -Radikals geht mit einer Verringerung der formalen Oxidationszahl einher). Entsprechend der Bevorzugung der Oxidationszahlen +3 bei den Lanthanoiden und +4 bei Uran und Thorium treten die Ionen $(C_5H_5)_2\text{Lanthanoid}^+$ bzw. $(C_5H_5)_3U^+$ und $(C_5H_5)_3Th^+$ bei 50 eV mit größter Intensität auf. Die relativ hohe Häufigkeit von $C_5H_5Yb^+$ im Spektrum von $(C_5H_5)_3Yb$ erklärt sich aus der von Ytterbium leicht erreichbaren Oxidationszahl +2^[38].

Die Ionisierungspotentiale höher kondensierter Aromaten sind häufig niedriger als die von Übergangsmetallatomen. In solchen Fällen kann bei der Spaltung der Metall-Ligand-Bindung die positive Ladung am Aromaten verbleiben, wie das Beispiel der Fragmentierung von Bis(indenyl)eisen (1) zeigt^[42].



4.1.2. Komplexe mit verschiedenen Liganden

Bei der Mehrzahl der bekannten Organometallverbindungen sind mehrere verschiedene Liganden an das Zentralatom gebunden. Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall dieser Komplexe spielt die Reihenfolge der Metall-Ligand-Spaltungen eine wichtige Rolle. Nach ihrer Abspaltbarkeit lassen sich die Liganden grob in zwei Gruppen einteilen:

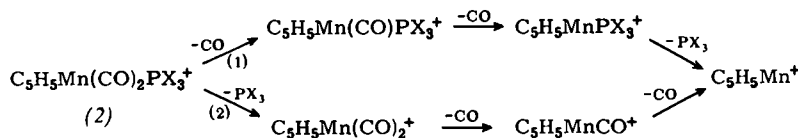
1. Gruppe (leicht eliminierbare Liganden): CO, NO, N_2 , H, PF_3 , CH_3 , CF_3 , PH_3 , AsH_3 , Äthylen, Acetylen.
2. Gruppe (schwerer eliminierbare Liganden): F, Phenyl, Allyl, Phosphane, Phosphite, Amine, Isocyanide, Carbene, Thioäther, Sulfoxide, cyclische Oligoolefine, Aromaten.

Innerhalb dieser Gruppen gibt es Abstufungen, eine streng gültige Eliminierungsreihe läßt sich jedoch nicht aufstellen, denn das Zentralmetall selbst wirkt auf die Eliminierbarkeit von Liganden ein und überdies können Ligandenwechselwirkungen die Reihenfolge beeinflussen.

Für die Spaltbarkeit von Metall-Ligand-Bindungen ist das Verhältnis Donorstärke/Acceptorstärke der Liganden nicht unwesentlich. So resultiert die leichte Abspaltbarkeit einiger zur ersten Gruppe gehörender Liganden (CO, NO, N_2 , PF_3) aus ihrem ausgeprägten Acceptorcharakter. In den Komplex-Ionen wird die Elektronenrückgabebindung – Übertragung von d-Elektronendichte in leere Liganden-Acceptororbitale – durch die vorwiegend am Zentral-

metall lokalisierte positive Ladung stark geschwächt. In Einklang damit ist die geringe Zahl bisher bekannt gewordener kationischer Carbonyl-Komplexe sowie andererseits die Tatsache, daß sich gerade Carbonyl-Komplexe als geeignete Objekte für das Studium negativer Ionen im Massenspektrometer erwiesen haben^[31, 43-45]. In der zweiten Gruppe finden sich dagegen vorwiegend Donor-Liganden; Donor-Bindungen erfahren durch die positive Ladung am Zentralmetall eine Stabilisierung.

Das Donor/Acceptor-Verhältnis von Liganden und damit zugleich ihre Abspaltbarkeit kann durch Wahl der Substituenten am komplexgebundenen Ligandenzentrum in weiten Bereichen variiert werden. Dies sei am Beispiel des Zerfalls der Cyclopentadienyl-dicarbonylmangan-Phosphan-Komplexe (2) mit verschiedenen Gruppen X erläutert^[18,46,47]; man beobachtet, ausgehend vom Molekül-Ion, u. a. zwei Abbauewege.



Im Abbauweg (1) können beide CO-Moleküle auch gekoppelt abgespalten werden. Die Konkurrenz der Zerfallswege (1) und (2) läßt sich vereinfacht durch einen Quotienten Q der Ionenintensitäten I ausdrücken:

$$Q = \frac{I[C_5H_5Mn(CO)_2^+] + I[C_5H_5MnCO^+]}{I[C_5H_5Mn(CO)PX_3^+] + I[C_5H_5MnPX_3^+]}$$

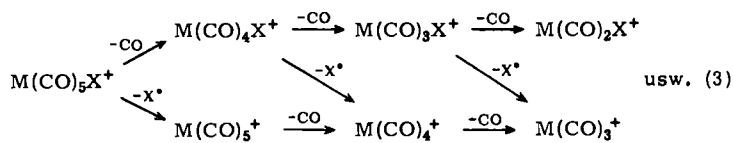
Ein Maß für das Donor/Acceptor-Verhältnis der PX_3 -Liganden stellen die Ionisierungspotentiale der Komplexe dar, die allgemein um so höher liegen, je kleiner das Verhältnis Donorstärke/Acceptorstärke und damit die durch die Metall-Ligand-Wechselwirkung am Zentralatom erzeugte d-Elektronendichte ist^[18, 23, 39, 46–51]. Ein Vergleich der Ionisierungspotentiale und der Q-Werte in Tabelle 2 bestätigt den engen Zusammenhang zwischen Donor/Acceptor-Verhältnis und Abspaltbarkeit von Liganden. Überwiegen die Donorqualitäten von PX_3 (entsprechend niederen IP-Werten), so wird der alternative

Tabelle 2. Ionisierungspotentiale [eV] und Q-Werte von $C_5H_5Mn(CO)_2PX_3$ -Komplexen (IP von $C_5H_5Mn(CO)_3 = 8.12$ eV).

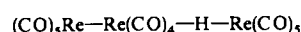
(2), X =	IP	Q
F	8.24	5.57
Cl	8.12	0.69
Br	8.01	0.63
C ₆ H ₅ O	7.40	0.02
H	7.28	0.05
i-C ₃ H-O	7.17	0
C ₆ H ₅	6.93	0
i-C ₃ H ₇	6.90	0

Abbauweg (2) nicht mehr beschriftet und Q verschwindet. Ähnliche Zusammenhänge wurden auch an anderen Komplextypen gefunden^[13, 51].

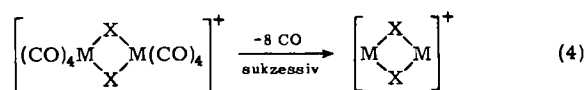
Neben der Donor-Acceptor-Stärke bestimmt auch die Zahl der zu lösenden Bindungen die Abspaltbarkeit eines Liganden. Hierzu betrachten wir den Zerfall von Carbonylhalogeniden und Carbonylhydriden. Sind Halogeno- oder Hydrido-Liganden endständig an das Zentralmetall gebunden, so werden sie ähnlich leicht wie CO eliminiert [Gl. (3)].


$$M = \text{Mn, Re}; \quad X = \text{Cl, Br, J}^{[32, 34, 52, 53]}, \text{H}^{[54, 55]}$$

Hingegen erfolgt die Spaltung der Metall-Halogen-Bindung in halogenverbrückten Carbonyl-Komplexen erst nach vollständigem Verlust aller CO-Gruppen [Gl. (4)]^{132, 34, 52]. Der Komplex}



mit linearer Re—H—Re-Gruppierung spaltet bis zu vierzehn CO-Moleküle ab, eine konkurrierende Eliminierung des Wasserstoffs setzt frühestens ausgehend vom Fragment $\text{HRe}_3(\text{CO})_2^+$ ein^[56].


$$M = Mn, Re; X = Cl, Br, J$$

Die nachstehende Eliminierungsreihenfolge von π -Liganden läßt ebenfalls den Einfluß der Zahl der zu lösenden Bindungen auf die Abspaltbarkeit erkennen:

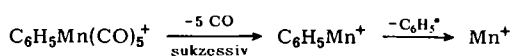
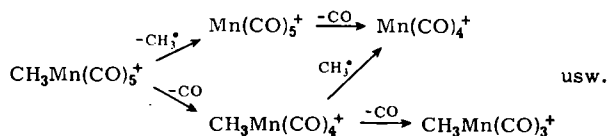
Äthylen, Acetylen, cyclische Monoolefine > Diolefine > Aromaten

Unter den Aromaten ist wiederum der Cyclopentadienylring am schwersten eliminierbar.

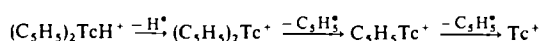
Auch die Zahl der bei einem Metall-Ligand-Bindungsbruch übertragenen Elektronen kann die Abspaltbarkeit bestimmen. Die Fragmentierungsweise von Nitrosyl-Carbonyl-Komplexen läßt deutlich die gegenüber CO erschwerte Eliminierung von NO erkennen, dessen Abspaltung einen Dreielektronenschritt einschließt, während der Verlust von CO nur ein Zweielektronenprozeß ist.

Nachfolgend sind als Beispiele einige Zerfallsschemata gezeigt, in denen die erwähnten Zusammenhänge bezüglich der Eliminierungsreihen zum Ausdruck kommen (Teilfragmentierungen der komplexgebundenen Liganden werden nicht berücksichtigt).

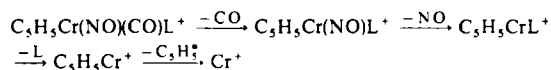
Methyl- und Phenyl-pentacarbonylmangan^[57]:



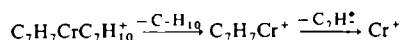
Bis(cyclopentadienyl)hydridotechnetium^[20]:



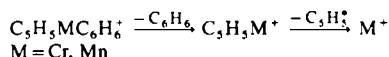
Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbonylchrom-L-Komplexe mit L = Monoolefin, Acetylen^[58], Methylmethoxycarben^[59]:



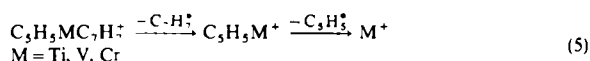
Cycloheptatrienyl-cycloheptadienchrom^[60]:



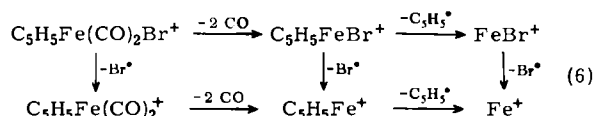
Cyclopentadienyl-benzolmetall-Komplexe^[19]:



Cyclopentadienyl-cycloheptatrienylmetall-Komplexe^[19, 61, 62]:



Schwer zu schematisieren sind die Einflüsse, denen die Eliminierung der endständig gebundenen Halogene Chlor, Brom und Jod unterliegt, denn diese können im Hinblick auf ihre Abspaltbarkeit sowohl mit Liganden wie CO und NO als auch mit Allyl und sogar Cyclopentadienyl konkurrieren, wie etwa der Zerfall von Cyclopentadienyl-carbonyl-metallhalogeniden beweist^[63] [Gl. (6)]. Massenspektroskopisch feststellbar ist jedoch die von Jod zu Fluor hin stark zunehmende Festigkeit der Metall-Halogen-Bindung; beim Zerfall der bisher untersuchten Cyclopentadienylmetallfluoride war ausschließlich der Verlust der C₅H₅-Liganden zu beobachten^[38].

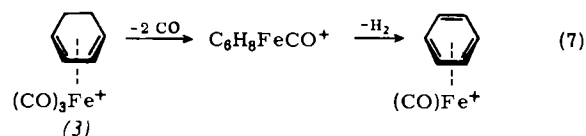


4.2. Einfache Bindungsspaltungen in komplexgebundenen Liganden

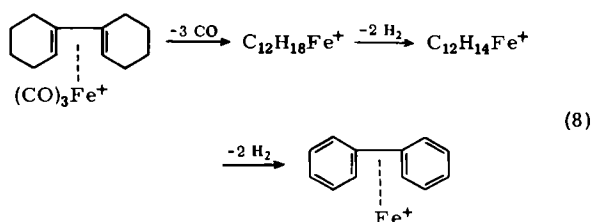
4.2.1. Abspaltung von Wasserstoff

Die Abspaltung von H-Atomen und H₂-Molekülen findet sich vorwiegend beim Zerfall π -gebundener cyclischer Olefine. Treibendes Moment derartiger Prozesse ist die Ausbildung neuer Doppelbindungen und deren Koordination an das Zentralmetall, wenn dieses in einem Komplex-Ion nach Ablauf einiger Zerfallsschritte nicht mehr edelgaskonfiguriert ist. Erleichtert wird die Wasserstoffeliminierung besonders dann, wenn sie die Bildung von 6 π -Elektronensystemen einschließt.

Während beim Zerfall von 1,3-Dien-tricarbonylisen-Komplexen mit offenkettigen Dienen keine nennenswerte Wasserstoffabspaltung beobachtet wird, tritt bei 1,3-Cyclohexadien-tricarbonylisen (3) der Verlust von H₂ bereits ein, bevor alle drei CO-Liganden eliminiert sind^[64-66] [Gl. (7)]. Im Gegensatz dazu wird die Basisspitze im Spektrum von freiem 1,3-Cyclohexadien durch das Ion C₆H₇⁺ hervorgerufen.



Cyclopentadienyl-1,3-cyclohexadien-kobalt, C₅H₅CoC₆H₈, bildet entsprechend das Fragment C₅H₅CoC₆H₆⁺, von dem alle weiteren Abbauprozesse ausgehen, während Cyclopentadienyl-1,3-butadien-kobalt keine H₂-Eliminierung zeigt^[67]. Auch Cyclohexen-Liganden können aromatisiert werden^[65] [Gl. (8)].



Die relativ hohe Beständigkeit kationischer Cyclopentadienyl-Komplexe begünstigt sehr die H-Eliminierung von Cyclopentadien-Verbindungen. Die Basisspitze im Massenspektrum von Cyclopentadienyl-cyclopentadien-rhodium, C₅H₅RhC₅H₆, bildet das Fragment (C₅H₅)₂Rh⁺^[68].

Freies Cycloheptatrien spaltet unter Elektronenbeschuss ein H-Atom ab und geht in das sehr stabile Tropylium-Ion über, π -gebundenes Cycloheptatrien zeigt diese Tendenz nicht notwendigerweise. Cyclopentadienyl-cycloheptatrien-chrom, C₅H₅CrC₇H₈, bildet in hoher Intensität das Ion C₅H₅CrC₇H₇⁺; ebenso erscheinen im Spektrum von Bis(cycloheptatrien)vanadium, (C₇H₈)₂V, die Fragmente C₇H₇VC₇H₈⁺ und (C₇H₇)₂V⁺^[68]. Dagegen beträgt das Intensitätsverhältnis der Ionen CrC₇H₇⁺ und CrC₇H₈⁺ im Spektrum von (CO)₃CrC₇H₈ nur 1:58^[69].

In diesem Zusammenhang sei kurz auf die Frage der Benzylum-Tropylium-Analogie eingegangen. Das Ion C₇H₇⁺,

welches als meist recht intensives Fragment aus Toluol, Cycloheptatrien sowie Benzyl- und Cycloheptatrienyl-Verbindungen entsteht, zeigt unabhängig von der Ausgangsverbindung stets die gleiche Fragmentierungsscharakteristik; es wird ein schneller Wechsel zwischen Benzylum- und Tropyliumstruktur diskutiert. Diese Art einer wechselseitigen Umlagerung wird durch π -Komplexbildung unterbunden, d. h. in Ionen der Zusammensetzung $MC_7H_7^+$ bleibt die Benzyl- oder Cycloheptatrienyl-Struktur der jeweiligen Ausgangsverbindung erhalten, sie zeigen demgemäß unterschiedliche Zerfallsweisen^[69].

4.2.2. Spaltung der C—O-Bindung in Carbonylmetall-Komplexen

In den Massenspektren von Carbonylmetall-Verbindungen treten auch Ionen des Typs $M(CO)_x C^+$ auf, die durch Spaltung der C—O-Bindung von komplexgebundenem Kohlenmonoxid erzeugt werden. Die Intensitäten dieser Fragmente werden durch das Verhältnis der Bindungsstärken der M—C- und der C—O-Bindungen in den jeweiligen Ionen, die als Vorläufer für die $M(CO)_x C^+$ -Bruchstücke fungieren, bestimmt. Da sich die M—C-Bindung mit zunehmender Zahl abgespaltener CO-Liganden verfestigt (vgl. Abschnitt 4.1.1), setzt die C—O-Spaltung üblicherweise erst nach Verlust einiger CO-Moleküle ein. Ferner steigen die Intensitäten von $M(CO)_x C^+$ -Ionen mit zunehmender Ordnungszahl des Metallatoms an, da in dieser Reihe auch die Metall-Kohlenstoff-Bindung an Stabilität gewinnt.

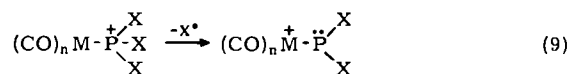
4.2.3. Abspaltung von Halogenatomen sowie von R-, OR- und NR₂-Radikalen

Im allgemeinen überwiegt bei der Partialfragmentierung komplexgebundener Liganden die Eliminierung stabiler Neutralteilchen, doch können unter bestimmten Voraussetzungen auch Radikale abgespalten werden. Radikaleliminierungen sind wie alle einfachen Bindungsbrüche auch auf der massenspektroskopischen Zeitskala schnelle Reaktionen (hoher Frequenzfaktor); deshalb werden häufig keine oder nur wenig intensive sie begleitende „metastabile Banden“ beobachtet. Von den Organometallkomplexen, deren Abbau den Verlust von Radikalen einschließt, seien hier vier verschiedene Typen behandelt.

1. Als Radikale können Gruppen X (X = Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Phenoxy, Dialkylaminy) eliminiert werden, die vorher über ein Heteroatom wie N, P, As, O oder S an das Zentralmetall gebunden sind. Zahlreiche derartige Prozesse wurden an PX_3 -Komplexen^[46, 47, 51, 70–74] und ihren Arsen-Analoga^[68, 75, 76] beobachtet. Die den Carbonylmetall- in vieler Hinsicht ähnlichen Trifluorophosphanmetall-Verbindungen zeigen parallel zur sukzessiven PF_3 -Eliminierung die Spaltung von P—F-Bindungen. Im Massenspektrum von $Ni(PF_3)_4$ erscheinen so u. a. die Reihen der Ionen $Ni(PF_3)_n^+$ ($n=0-4$) und $Ni(PF_3)_m PF_2^+$ ($m=0-3$) sowie das Fragment $NiPF^+$ ^[70].

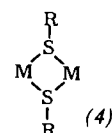
Eine ungewöhnliche Zerfallsweise findet sich bei gemischten Carbonylmetall- PX_3 -Komplexen mit X = Halogen, OR und $N(CH_3)_2$; hier erfolgt bereits, ausgehend vom Molekül-Ion, in Konkurrenz zur CO-Eliminierung die Abspaltung eines X-Radikals. Die Ursache kann darin

gesehen werden, daß der vierbindige Phosphor im Molekül-Ion positive Ladungsdichte übernimmt, was eine Schwächung der P—X-Bindung und zugleich eine Stabilisierung der M—CO-Bindung (vgl. Abschnitt 4.1.2) bedingt [Gl. (9)].

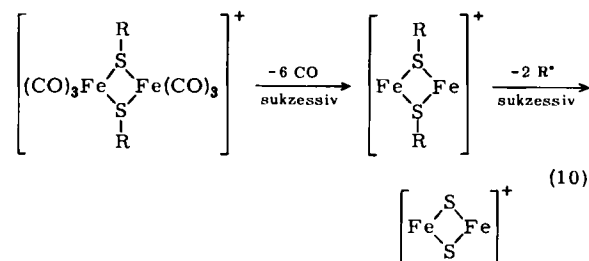


Diese Prozesse verlaufen offenbar unter sehr geringem Energieaufwand, so daß sich bereits thermische Anregung der Moleküle auf die relativen Intensitäten von $(CO)_n MPX_2^+$ -Ionen auswirkt^[46]. Im Spektrum von $(CO)_5 WAs[N(CH_3)_2]_3$ treten neben den durch stufenweise CO-Eliminierung entstandenen Ionen und neben der Reihe $(CO)_n WAs[N(CH_3)_2]_2^+$ ($n=0-5$) sogar Fragmente der Zusammensetzung $(CO)_n WAsN(CH_3)_2^+$ ($n=0-2$) auf^[75].

Eine Gruppe von μ -Mercapto-Verbindungen enthält das Strukturelement (4).

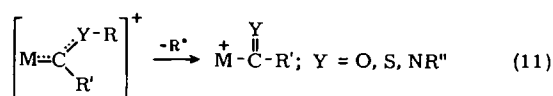
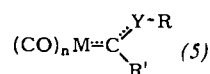


Der M_2S_2 -Vierring erweist sich als recht stabil, wie z. B. aus dem Zerfallsschema von $(CO)_6 Fe_2(SR)_2$ -Komplexen zu folgen ist^[52, 77] [Gl. (10)].



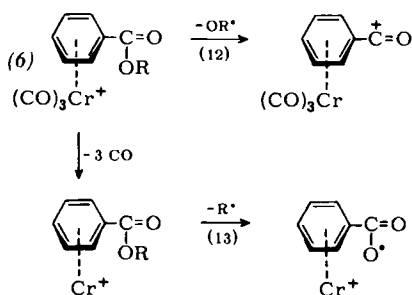
Analogen Zerfallsweisen begegnen wir bei μ -Alkoxo- und μ -Dialkylamino-Verbindungen^[78, 79]. Ist R ein Alkylrest, so tritt mit dessen zunehmender Kettenlänge Olefineliminierung unter Wasserstoffwanderung in den Vordergrund (vgl. Abschnitt 4.3.2).

2. Bei Carben-Komplexen der Art (5) führt die Abspaltung eines R-Radikals vom CO-freien Fragment zu einem Acylmetall-Bruchstück unter Erhöhung der Oxidationszahl des Zentralmetalls um eine Einheit^[23] [Gl. (11)].



3. Der Abbau von Esterfunktionen in π -Komplexen mit aromatischen oder olefinischen Liganden ist ebenfalls durch Radikaleliminierungen gekennzeichnet und weicht darin zum Teil stark von der Fragmentierung der freien

Ester ab. Enthält der Komplex zugleich CO-Liganden, so beobachtet man, ausgehend vom Molekül-Ion, die Eliminierung eines OR-Radikals, während das CO-freie Fragment stattdessen in einigen Fällen ein R-Radikal abspaltet^[68, 69, 80]. Als Beispiel sei ein Ausschnitt aus dem Zerfallsschema von Benzoessäureester-tricarbonylchrom-Komplexen (6) gezeigt^[80].



Die Zerfallprozesse (12) und (13) sind unabhängig von der Kettenlänge von R. Die Reaktion (12) führt zu einem Ion, in dem der π -gebundene Ligand die positive Ladung zugunsten einer relativen Stabilisierung der Metall-CO-Bindung übernehmen kann.

4. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, spalten π -gebundene cyclische Olefine Wasserstoff ab und gehen in π -gebundene Aromaten über. Aus der Zerfallsweise von Cycloheptatrien-tricarbonylchrom-Komplexen und Cyclooctadienmetall-Komplexen, die an der Methylgruppe der Ringliganden in *exo*- oder *endo*-Position zum Metall substituiert sind, geht hervor, daß bevorzugt der *exo*-ständige Substituent als Radikal eliminiert wird^[68, 69, 81]. Somit besteht eine der seltenen Möglichkeiten, massenspektroskopisch eindeutig zwischen Stereoisomeren zu unterscheiden. Die Gegenüberstellung der Massenspektren eines solchen *exo-endo*-Isomerenpaares in Abbildung 1 zeigt, daß, ausgehend vom Molekül-Ion M^+ , der Substituent am π -gebundenen Ring nur im *exo*-Fall abgespalten wird (die Eliminierung von *exo*-H-Atomen hat bei dieser Verbindungsklasse untergeordnete Bedeutung).

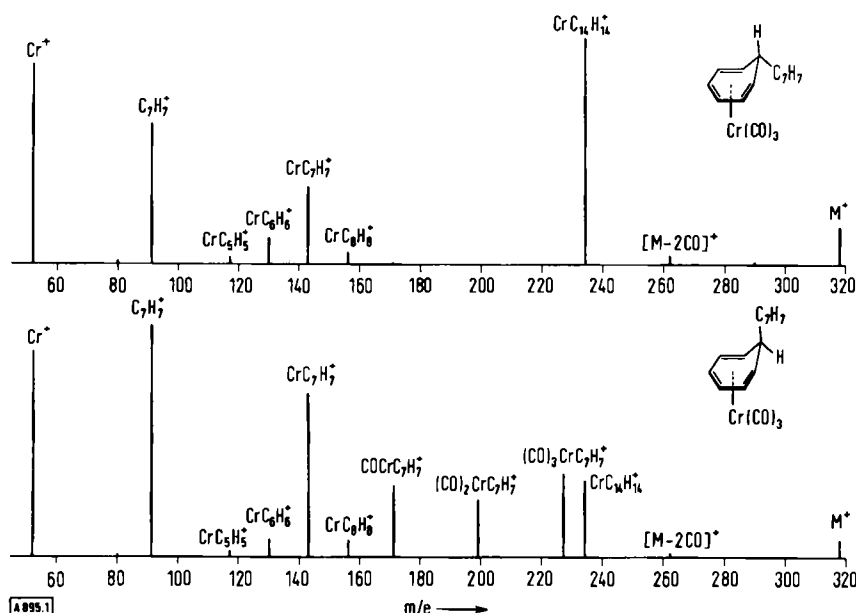


Abbildung 1. Massenspektren von *exo*- und *endo*-7,7'-Bi(1,3,5-cycloheptatrienyl)tricarbonylchrom (50 eV; die Spektren sind im Hinblick auf die Isotopenverteilung der Ionen normiert).

4.3. Umlagerungen

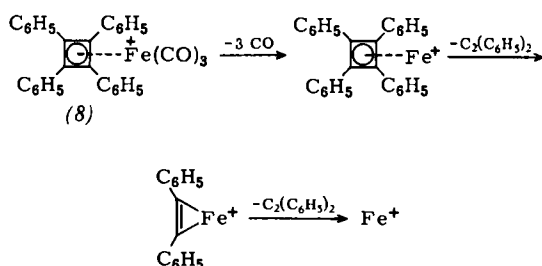
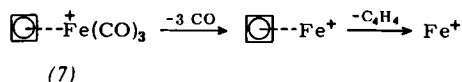
Der elektronenstoßinduzierte Abbau von Molekülen schließt häufig Umlagerungen ein. Während in der Massenspektrometrie organischer Verbindungen Umlagerungen dominieren, die unter Wasserstoffwanderung ablaufen, ist das Spektrum der Atome und Gruppen, die beim Zerfall von Organometallkomplexen übertragen werden können, wesentlich breiter. Die wichtige Rolle des Zentralmetalls bei derartigen Prozessen läßt sich auf seine Eigenschaft als bevorzugter Träger der positiven Ladung und auf seine Tendenz, koordinative Bindungen zu neuentstehenden, zur Komplexbildung befähigten Ligandenzentren aufzunehmen, zurückführen. Umlagerungen laufen im allgemeinen über sterisch anspruchsvolle Übergangszustände ab, sie haben deshalb niedrige kinetische Frequenzfaktoren und werden folglich als langsame Reaktionen meistens von „metastabilen Banden“ begleitet. Im Rahmen dieses Überblicks seien aus der Vielfalt bisher beschriebener elektronenstoßinduzierter Umlagerungen von Organometallkomplexen nur einige charakteristische Typen herausgegriffen.

4.3.1. Ringspaltungsprozesse

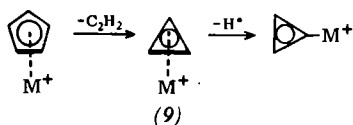
Zerfallreaktionen unter Ringspaltung cyclischer Liganden sind nicht immer mit Sicherheit als Umlagerungen zu bezeichnen, da häufig über die Konstitution der Folge-Ionen keine Klarheit besteht. Sie sollen jedoch aus Gründen der Übersicht hier zusammengefaßt werden.

Eine typische Ringspaltungsreaktion π -gebundener Aromaten oder cyclischer Olefine verläuft unter Verlust von C_2 -Einheiten, welche bei Aromaten-Komplexen bevorzugt als Acetylen, bei Komplexen mit Cycloolefinen, die im Ring Methylengruppen enthalten, auch als Äthylen abgespalten werden können (eine weitere Ringabbauweise unter Verlust von C_3H_3 -Radikalen bleibt in ihrer Bedeutung begrenzt). Diese Art des partiellen Ligandenzerfalls gewinnt umso mehr an Gewicht, je stärker kovalent und je stabiler die Metall-Ligand-Bindungen sind. Ferrocen und Dibenzolchrom unterliegen in erster Linie der Metall-Ligand-

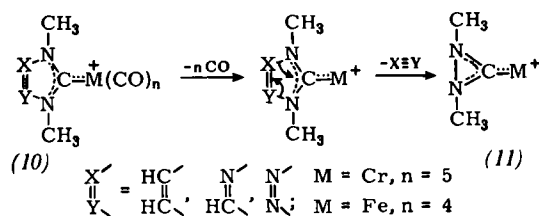
Spaltung, beim Zerfall von Osmocen und Dibenzolwolfram hingegen überwiegt bei weitem die Teilfragmentierung der Liganden unter stufenweiser Acetyleneliminierung, so daß die Massenspektren dieser thermodynamisch stabileren homologen Komplexe kaum mehr Rückschlüsse auf die Struktur zulassen. Das Vorherrschen der C_2H_2 -Abspaltung bedingt z. B., daß sich die isomeren Verbindungen $C_5H_5WC_7H_7$ und $W(C_6H_6)_2$ im Gegensatz zu den entsprechenden Chromkomplexen massenspektrometrisch praktisch nicht unterscheiden lassen^[68, 82]. Ein weiteres Beispiel für die Beziehung zwischen Stabilität und Teilfragmentierung liefert ein Vergleich des Zerfalls der Cyclobutadien-Komplexe (7) und (8); in (8) ist die Ring-Metall-Bindung wesentlich fester als in (7)^[83].



Cyclopentadienylmetall-Ionen gehen durch C_2H_2 -Eliminierung in Fragmente über, in denen wahrscheinlich eine Cyclopropenyl-Struktur (9) realisiert ist; zusätzlich kann Verlust von Wasserstoff auftreten, wie er generell beim Partialabbau von Kohlenwasserstoff-Liganden beobachtet wird.

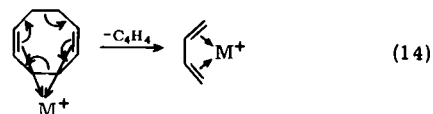


Der partielle Ligandenabbau von π -Pyrrolyl-Komplexen erfolgt analog der Fragmentierung der entsprechenden π -Cyclopentadienyl-Komplexe unter Verlust von HCN, C_2H_2 und C_2H_2N .^[61, 84] Eine verwandte Zerfallsweise findet sich bei Komplexen mit heterocyclischen Carben-Liganden (10); das Fragment der wahrscheinlichen Struktur (11) unterliegt einer weiteren Ringspaltungsreaktion unter Verlust von CH_3NC ^[85].

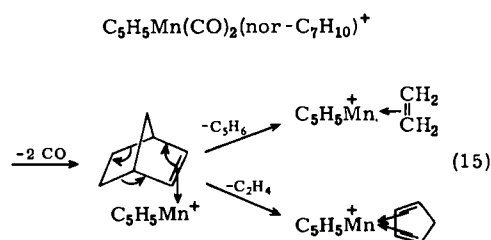


Mit zunehmender Ringgröße cyclischer Liganden erweitert sich die Zahl der Abbaumöglichkeiten. Komplexe mit

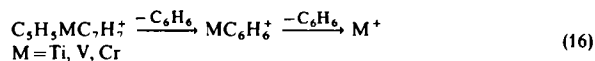
π -gebundenen Achtringsystemen zeigen bereits stark verzweigte Fragmentierungsschemata^[61, 67, 86-89]; zu erwähnen wäre hier auch die Cycloreversion von 1,5-Cyclooctadien-Komplexen [Gl. (14)].



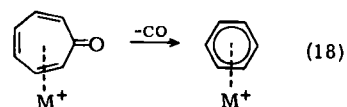
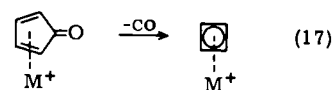
Ein interessanter Fall ist der Abbau von Norbornen- und Norbornadien-Komplexen. Die durch Retro-Diels-Alder-Zerfall aus den bicyclischen Liganden entstandenen Fragmente können wahlweise am Zentralmetall verbleiben [Gl. (15)]; der analoge Norbornadien-Komplex ergibt entsprechend die Bruchstücke $C_5H_5Mn(C_2H_2)^+$ und $C_5H_5Mn(C_2H_2)^+$ ^[47].



Verschiedentlich wurden wechselseitige Ringverengungs-Ringerweiterungs-Prozesse zweier π -gebundener cyclischer Liganden beobachtet. Cyclopentadienyl-cycloheptatrienylmetall-Komplexe zeigen neben der üblichen Zerfallsweise unter Ring-Metall-Spaltung [Gl. (5)] auch den sukzessiven Verlust zweier C_6H_6 -Einheiten^[19, 61, 90, 91] [Gl. (16)]. Als Zwischenprodukt tritt möglicherweise ein bereits umgelagertes Dibenzolmetall-Ion auf. Die Entstehung des in den Spektren von Abbildung 1 erscheinenden Ions $CrC_8H_8^+$ geht auf einen verwandten Prozeß zurück (Eliminierung von Benzol aus $CrC_{14}H_{14}^+$).



Unter den Ringspaltungsprozessen, an denen exocyclische Gruppen beteiligt sind, sind die Abbaureaktionen von π -gebundenen Cyclopentadienonen^[93, 94] und Cycloheptatrienonen^[92] hervorzuheben. Die in den Gleichungen (17) und (18) gezeigte CO-Eliminierung unter Ringverengung erklärt sich aus der Stabilität des abgespaltenen Neutralteilchens bei gleichzeitiger Wahrung der Koordinationszahl des zentralen Metall-Ions.

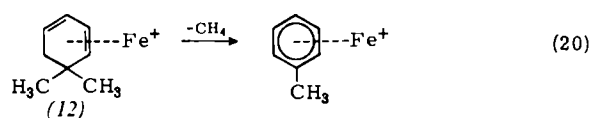


4.3.2. Zerfall unter Wasserstoffwanderung

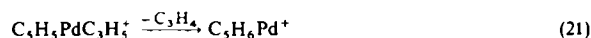
Umlagerungsprozesse organischer oder metallorganischer Verbindungen, die unter Wasserstoffverschiebung verlaufen, schließen meist eine Eliminierung von Molekülen – z. B. von Alkanen, Alkenen, H_2O , H_2S , Halogenwasserstoff, HCN , Alkoholen, Thiolen, Aldehyden, Azomethinen, CO oder Ketenen – ein. In der Stabilität dieser Neutralteilchen ist die treibende Kraft für solche Prozesse zu suchen. Bei der Abspaltung ungesättigter Systeme wird der Wasserstoff auf das verbleibende metallhaltige Ion übertragen. Derartige Teilfragmentierungen komplexgebundener Liganden nehmen häufig einen völlig anderen Verlauf als der Abbau der freien organischen Moleküle. Dies führte des öfteren zu der Annahme, daß dem Zentralmetall die Rolle des eigentlichen H-Acceptors zugeschrieben werden müßte (Bildung von Metallhydrid-Ionen)^[52, 71, 95, 96], ohne daß jedoch schlüssige Beweise dafür angeführt werden konnten – eindeutige Fälle, wie etwa in Gleichung (19) gezeigt, ausgenommen.



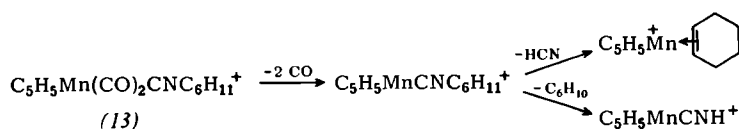
Ein Beispiel für eine Alkaneliminierung stellt Gleichung (20) dar. Die Aromatisierung des π -gebundenen Sechsrings ist bei (12) im Unterschied zu (3) nicht durch H_2 -Abspaltung, sondern nur durch Verlust von Methan zu erreichen^[65].



Alkylmetall-Ionen, $\text{MC}_n\text{H}_{2n+1}^+$ mit $n > 1$, zerfallen bevorzugt unter Olefinabspaltung und Bildung von Metallhydrid-Fragmenten. Beim Abbau von Allyl-Komplexen kann in Konkurrenz zur Metall-Ligand-Spaltung auch Eliminierung von Allen [Gl. (21)]^[61] oder Propylen [Gl. (22)]^[97] eintreten.

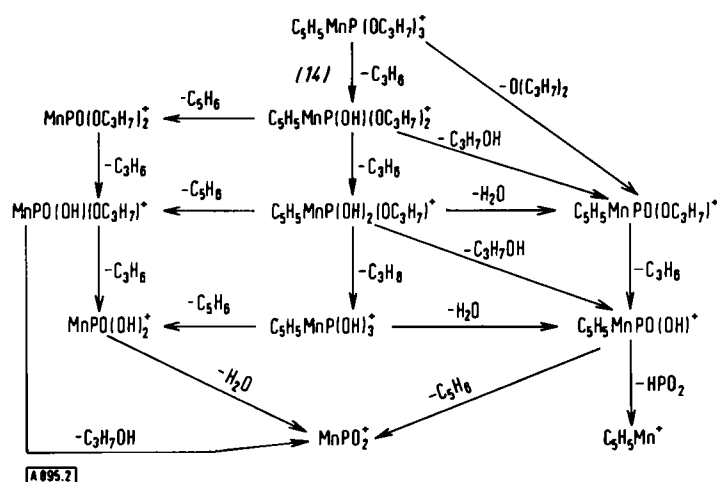


Die Abspaltung von HCN (oder CNH) unter Wasserstoffübertragung findet sich bevorzugt bei Isocyanid-Komplexen^[47, 51]. Das Beispiel des Zerfalls der Cyclohexyloisocyanid-Verbindung (13) zeigt, daß das CNH-Fragment auch am Zentralmetall verbleiben kann^[47].

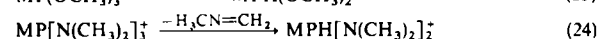


Umlagerungen unter H-Wanderung sind mit Sicherheit beim Abbau von Komplex-Ionen zu erwarten, die über O, S oder N gebundene Alkylgruppen mit Kettenlängen ab C_2 enthalten. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob die ge-

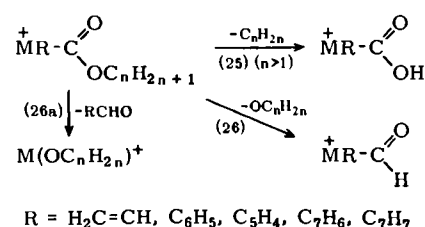
nannten Heteroatome direkt an das Zentralmetall koordiniert sind [vgl. Gl. (19)] oder in nichtkoordinierten Gruppen von Liganden vorkommen. Das vollständige Fragmentierungsschema des Ions (14) (entstanden aus Cyclopentadienyl-dicarbonyl-triisopropylphosphit-mangan) vermittelt einen Eindruck von der Vielfalt der für H-Übertragungen existierenden Möglichkeiten^[46]. Komplexege-



bundene Phosphite können überdies auch durch Aldehydeliminierung abgebaut werden. Dies gilt insbesondere für Trimethylphosphit-Liganden [Gl. (23)], bei denen keine Olefinabspaltung möglich ist^[71, 74]. Tris(dimethylamino)phosphan- und -arsan-Liganden zerfallen analog unter Abgabe von *N*-Methylazomethin [Gl. (24)]^[71, 73, 75].

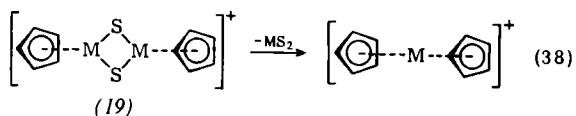
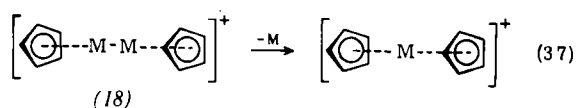


Schließlich seien einige von Wasserstoffwanderungen begleitete Abbaureaktionen π -gebundener Liganden mit Esterfunktionen erwähnt, die recht gut untersucht worden sind^[13, 69, 80, 92, 96, 98, 99]. Welcher der Prozesse (25) oder (26) überwiegt, hängt vom Zentralmetall und vom π -gebundenen Rest R ab. Reaktion (25) verläuft bei den freien Estern unter Übertragung des H-Atoms aus der β -Position der Alkylkette auf den Carbonylsauerstoff (McLafferty-Umlagerung). Untersuchungen an deuterierten π -Benzoesäureester-tricarbonylchrom-Komplexen ergaben jedoch im Gegensatz dazu, daß das H-Atom aus beliebigen Positionen der Alkylkette übertragen werden kann – ein Beispiel dafür, daß der Zerfall eines organischen Moleküls durch Komplexbildung bei sonst analoger Bruttoreaktion mechanistische Änderung erfahren kann^[100]. Prozeß (26) wird bei den freien Liganden normalerweise nicht beobachtet. Er ist meistens von einer vorangehenden, gekoppelten oder nachträglichen Abspaltung der Carbonylgruppe be-



Besonders begünstigt sind Wanderungen elektronegativer Gruppen dann, wenn gleichzeitig sehr stabile Ionen wie das Tropylium-Ion entstehen können [Gl. (32)^[69] und (33)^[108]].

ten liefert das Fragment (19), das in einer Diproportionsierungsreaktion ebenfalls unter Bildung von $M(C_5H_5)_2^+$ abgebaut wird^[78, 79] [Gl. (38)].



Die Zahl der Beispiele für Umlagerungen beim Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer ließe sich fast beliebig erweitern; ein Großteil der bisher beobachteten Umlagerungsprozesse läßt sich jedoch den drei in dieser Übersicht vorgestellten Grundtypen eingliedern.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 895]

[1] Eine detaillierte Einführung in Grundlagen und Anwendungen der Massenspektrometrie geben z. B.: J. H. Beynon: *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1960; C. A. McDowell: *Mass Spectrometry*. McGraw-Hill, New York 1963; F. W. McLafferty: *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, New York 1963; C. Brunnée u. H. Voshage: *Massenspektrometrie*. Verlag Karl Thieme KG, München 1964; R. W. Kiser: *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1965; R. I. Reed: *Mass Spectrometry*. Academic Press, London 1965; G. Spiteller: *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1966; H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D. H. Williams: *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day, San Francisco 1967; H. Kienitz: *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[2] Mit Massenspektren von Organometallverbindungen befassen sich folgende Übersichten: M. I. Bruce, *Advan. Organometal. Chem.* 6, 273 (1968); D. B. Chambers, F. Glockling u. J. R. C. Light, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 22, 317 (1968); M. Cais u. M. S. Lupin, *Advan. Organometal. Chem.* 8, 211 (1970); R. B. King, *Fortschr. Chem. Forsch.* 14, 92 (1970).

[3] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig u. H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 38, 667 (1952).

[4] H. M. Rosenstock u. M. Krauss in F. W. McLafferty: *Mass Spectrometry of Organic Ions*. Academic Press, New York 1963, S. 2.

[5] R. Taubert, *Z. Anal. Chem.* 170, 333 (1959).

[6] M. L. Vestal, *J. Chem. Phys.* 43, 1356 (1965).

[7] S. Pignataro u. F. P. Lossing, *J. Organometal. Chem.* 11, 571 (1968).

[8] R. B. King, *Inorg. Chem.* 5, 2227 (1966).

[9] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1417 (1968).

[10] H. J. Svec u. G. A. Junk, *Inorg. Chem.* 7, 1688 (1968).

[11] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 2075 (1966).

[12] D. J. Patmore u. W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* 5, 2222 (1966).

[13] E. Körner von Gustorf, M. C. Henry u. D. J. McAdoo, *Liebigs Ann. Chem.* 707, 190 (1967).

[14] G. Spiteller u. M. Spiteller-Friedmann, *Liebigs. Ann. Chem.* 690, 1 (1966).

[15] D. W. Turner: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience, London 1970, S. 361.

[16] D. R. Lloyd u. E. W. Schlag, *Inorg. Chem.* 8, 2544 (1969).

[17] M. J. S. Dewar u. S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* 50, 654 (1969).

[18] J. Müller, K. Fenderl u. B. Mertschen, *Chem. Ber.* 104, 700 (1971).

[19] J. Müller u. P. Göser, *J. Organometal. Chem.* 12, 163 (1968).

[20] J. Müller u. L. D'Or, *J. Organometal. Chem.* 10, 313 (1967).

[21] A. G. Harrison, L. R. Honnen, H. J. Dauben u. F. P. Lossing, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5593 (1960).

[22] A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone u. F. Grasso, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* 45, 79 (1965).

[23] J. Müller u. J. A. Connor, *Chem. Ber.* 102, 1148 (1969).

[24] R. E. Winters u. R. W. Kiser, *Inorg. Chem.* 3, 699 (1964).

[25] R. E. Winters u. R. W. Kiser, *Inorg. Chem.* 4, 157 (1965).

[26] R. E. Winters u. R. W. Kiser, *J. Chem. Phys.* 44, 1964 (1966).

[27] R. E. Winters u. J. H. Collins, *J. Phys. Chem.* 70, 2057 (1966).

[28] B. Cantone, F. Grasso u. S. Pignataro, *J. Chem. Phys.* 44, 3115 (1966).

[29] R. D. Bidinosti u. N. S. McIntyre, *Can. J. Chem.* 45, 641 (1967).

[30] G. A. Junk u. H. J. Svec, *Z. Naturforsch.* 23b, 1 (1968).

[31] R. E. Winters u. R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* 69, 1618 (1965).

[32] J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller u. J. M. Wilson, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1663.

[33] H. J. Svec u. G. A. Junk, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2836 (1967).

[34] J. Lewis u. B. F. G. Johnson, *Accounts Chem. Res.* 1, 246 (1968).

[35] G. A. Junk u. H. J. Svec, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2102.

[36] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston u. J. Lewis, *Chem. Commun.* 1967, 1057.

[37] L. Friedmann, A. P. Irsa u. G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3689 (1955).

[38] J. Müller, *Chem. Ber.* 102, 152 (1969).

[39] G. E. Herberich u. J. Müller, *J. Organometal. Chem.* 16, 111 (1969).

[40] R. G. Denning u. R. A. D. Wentworth, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4619 (1966).

[41] S. Pignataro u. F. P. Lossing, *J. Organometal. Chem.* 10, 531 (1967).

[42] R. B. King, *Can. J. Chem.* 47, 559 (1969).

[43] R. E. Winters u. R. W. Kiser, *J. Organometal. Chem.* 4, 190 (1965).

[44] S. Pignataro, A. Foffani, F. Grasso u. B. Cantone, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* 47, 106 (1965).

[45] R. S. Sullivan, M. S. Lupin u. R. W. Kiser, *Chem. Commun.* 1969, 655.

[46] J. Müller u. K. Fenderl, *J. Organometal. Chem.* 19, 123 (1969).

[47] J. Müller u. M. Herberhold, *J. Organometal. Chem.* 13, 399 (1968).

[48] J. Müller, *J. Organometal. Chem.* 18, 321 (1969).

[49] A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano u. G. Innorta, *J. Organometal. Chem.* 7, 473 (1967).

[50] G. Distefano, G. Innorta, S. Pignataro u. A. Foffani, *J. Organometal. Chem.* 14, 165 (1968).

[51] S. Pignataro, A. Foffani, G. Innorta u. G. Distefano in E. Kendrick: *Advances in Mass Spectrometry*, Bd. 4. Elsevier, Amsterdam 1968, S. 323.

[52] K. Edgar, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams u. J. M. Wilson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 379.

[53] G. A. Junk, H. J. Svec u. R. J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5758 (1968).

[54] W. F. Edgell u. W. M. Risen, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5451 (1966).

[55] B. F. G. Johnson, J. Lewis u. P. W. Robinson, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1684.

[56] J. M. Smith, K. Mehner u. H. D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1759 (1967).

[57] M. J. Mays u. R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1936.

[58] M. Herberhold, H. Alt u. J. Müller, unveröffentlicht.

[59] J. Müller, *J. Organometal. Chem.* 23, C 38 (1970).

[60] E. O. Fischer, A. Reckziegel, J. Müller u. P. Göser, *J. Organometal. Chem.* 11, P 13 (1968).

[61] R. B. King, *Appl. Spectrosc.* 23, 148 (1969).

[62] H. O. van Oven u. H. J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.* 23, 159 (1970).

[63] E. Schumacher u. R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta* 49, 1447 (1966).

[64] R. E. Winters u. R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* 69, 3198 (1965).

[65] W. G. Dauben u. M. E. Lorber, *Org. Mass Spectrometry* 3, 211 (1970).

[66] M. A. Haas u. J. M. Wilson, *J. Chem. Soc. B* 1968, 104.

[67] K. Yasufuku u. H. Yamazaki, *Org. Mass Spectrometry* 3, 23 (1970).

[68] J. Müller, unveröffentlicht.

[69] J. Müller u. K. Fenderl, *Chem. Ber.* 103, 3128 (1970).

[70] R. W. Kiser, M. A. Krassoi u. R. J. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3653 (1967).

[71] P. S. Braterman, *J. Organometal. Chem.* 11, 198 (1968).

[72] F. E. Saalfeld, M. V. McDowell, S. K. Gondal u. A. G. McDiarmid, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3684 (1968).

[73] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1412 (1968).

- [74] V. Harder, J. Müller u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 54, 1 (1971).
- [75] R. B. King u. T. F. Korenowski, *Org. Mass Spectrometry* 5, 939 (1971).
- [76] J. Müller u. K. Fenderl, *Angew. Chem.* 83, 445 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 418 (1971).
- [77] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1429 (1968).
- [78] F. J. Preston u. R. I. Reed, *Chem. Commun.* 1966, 51.
- [79] F. J. Preston u. R. I. Reed, *Org. Mass Spectrometry* 1, 71 (1968).
- [80] J. Müller u. P. Göser, *Chem. Ber.* 102, 3314 (1969).
- [81] K. Moseley u. P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* 1969, 616.
- [82] H. W. Wehner, E. O. Fischer u. J. Müller, *Chem. Ber.* 103, 2258 (1970).
- [83] R. B. King u. A. Efraty, *Org. Mass Spectrometry* 3, 1233 (1970).
- [84] R. B. King u. A. Efraty, *Org. Mass Spectrometry* 3, 1227 (1970).
- [85] J. Müller u. K. Öfele, unveröffentlicht.
- [86] R. B. King, *J. Organometal. Chem.* 14, P19 (1968).
- [87] I. M. T. Davidson, M. Jones u. R. D. Kemmitt, *J. Organometal. Chem.* 17, 169 (1969).
- [88] M. I. Bruce, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 2, 349 (1969).
- [89] J. Müller u. P. Göser, *Angew. Chem.* 79, 380 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 364 (1967).
- [90] M. F. Rettig, C. D. Stout, A. Klug u. P. Farnham, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5100 (1970).
- [91] H. O. van Oven u. H. J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.* 23, 159 (1970).
- [92] J. Müller u. B. Mertschenk, *J. Organometal. Chem.* 34, C 41 (1972).
- [93] M. I. Bruce, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 1, 335 (1968).
- [94] M. M. Bursey, F. E. Tibbets u. W. F. Little, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1087 (1970).
- [95] B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams u. J. M. Wilson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 338.
- [96] M. Cais, M. S. Lupin, N. Maoz u. J. Sharvit, *J. Chem. Soc. A* 1968, 3086.
- [97] J. K. Becconsall, B. E. Job u. S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* 1967, 423.
- [98] A. Mandelbaum u. M. Cais, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3847.
- [99] D. T. Roberts, Jr., W. F. Little u. M. M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4917, 6156 (1967).
- [100] J. Müller u. G. Krebs, unveröffentlicht.
- [101] J. M. Miller, *J. Chem. Soc. A* 1967, 828.
- [102] M. I. Bruce, *Org. Mass Spectrometry* 1, 503, 687 (1968); 2, 63, 997 (1969).
- [103] M. I. Bruce u. M. A. Thomas, *Org. Mass Spectrometry* 1, 835 (1968).
- [104] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6368 (1967).
- [105] R. B. King, *Appl. Spectrosc.* 23, 137 (1969).
- [106] L. D. Smithson, A. K. Bhattacharya u. F. L. Hedberg, *Org. Mass Spectrometry* 4, 383 (1970).
- [107] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller u. E. Winkler, *Chem. Ber.* 105, 162 (1972).
- [108] J. Müller u. B. Mertschenk, unveröffentlicht.
- [109] N. Maoz, A. Mandelbaum u. M. Cais, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2087.
- [110] R. B. King, *Org. Mass Spectrometry* 2, 387 (1969).
- [111] M. I. Bruce, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 1, 141 (1968).
- [112] R. B. King, *Org. Mass Spectrometry* 2, 657 (1969).

Verschiebungsreagentien in der NMR-Spektroskopie

Von Reinhard von Ammon und Rainer Dieter Fischer

Die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten der NMR-Spektroskopie ist in den letzten Jahren stark gewachsen. Durch die Einführung supraleitender Elektromagnete, der verschiedenen Verfahren der Kernspin-Entkoppelung sowie der „gepulsten Fourier-Transform“-NMR-Spektroskopie sind neue Anwendungsbereiche erschlossen worden. Während dies vor allem Fortschritte auf apparativem Gebiet waren, ist die NMR-Spektroskopie in letzter Zeit um eine nicht minder nützliche, doch weitaus weniger kostspielige „Technik“ bereichert worden, die hauptsächlich auf chemischen und spektroskopischen Erfahrungen beruht. Der vorliegende Aufsatz befaßt sich mit dem Prinzip, den Grundlagen und den wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten dieser als „NMR-Verschiebungsreagens-Technik“ bekannt gewordenen Methode.

1. Einführung

Ein NMR-Spektrum läßt sich um so leichter auswerten, je deutlicher die chemischen Verschiebungen der Kerne einer Probe gegenüber dem Einfluß der Kernspin-Koppelung erkennbar sind. Ideal sind Spektren erster Ordnung,

in denen die Abstände der einzelnen Multipllett-Schwerpunkte größer als die der Multipllett-Komponenten sind. Sieht man von der Möglichkeit der Spin-Entkoppelung^[1] oder der gezielten Einführung geeigneter Isotope in das zu untersuchende Molekül ab, so bietet sich zur Herabsetzung der Spektrenordnung vor allem die Variation des auf die einzelnen Kernmagnete einwirkenden Magnetfeldes an. Unterscheiden wir hierbei noch zwischen der Verstärkung des homogenen, externen Magnetfeldes des Spektrometers und der Überlagerung dieses „Primärfeldes“ durch besonders ausgeprägte, probeninterne Zusatz- oder „Sekundärfelder“, so zeichnen sich zwei Wege ab.

[*] Dr. R. v. Ammon
Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640
Prof. Dr. R. D. Fischer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg