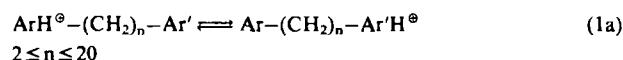


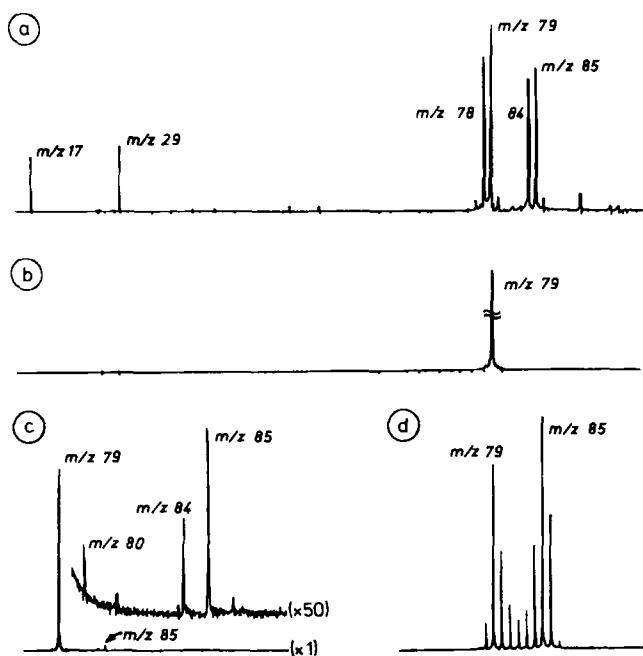
## Protonenaustausch zwischen Arenium-Ionen und Arenen in der Gasphase\*\*

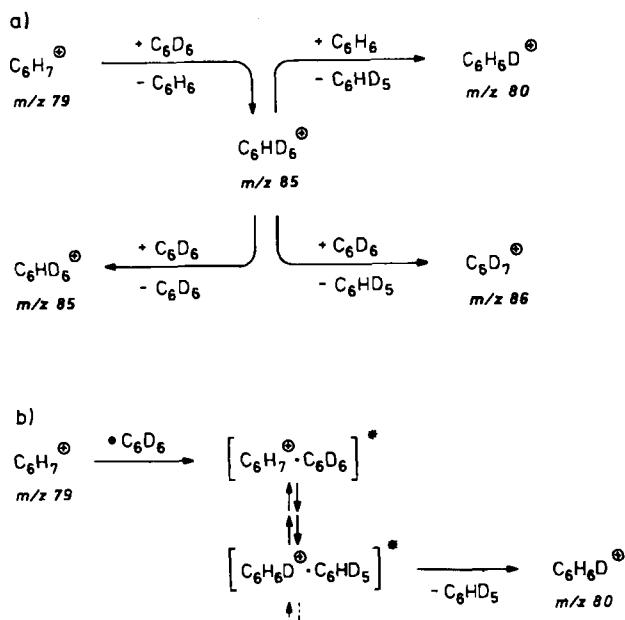
Von Dietmar Kuck\*, Steen Ingemann, Leo J. de Koning, Hans-Friedrich Grützmacher und Nico M. M. Nibbering

Protonentransfer-Reaktionen sind allgemein als äußerst schnell bekannt<sup>[1]</sup>. In der Gasphase können sie durch moderne, zeitaufgelöste Massenspektrometrie gut untersucht werden. So wird zur Untersuchung *intramolekularer* Wasserstoff-Wanderungen, z. B. des Protonenaustausches in protonierten  $\alpha,\omega$ -Diphenylalkanen [Gl. (1a)]<sup>[2]</sup>, die MIKE-Spektrometrie metastabiler Ionen<sup>[3]</sup> (Zeitskala  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  s) eingesetzt, während für *intermolekulare* Austauschreaktionen<sup>[4]</sup> die Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Spektrometrie<sup>[5]</sup> stark an Bedeutung gewinnt (Zeitskala  $10^{-3}$  bis  $10^{+1}$  s). Wir berichten hier über den intermolekularen Protonenaustausch [Gl. (1b)] zwischen einfachen Arenium-Ionen und Arenen<sup>[4c]</sup> in der Zelle eines FT-ICR-Massenspektrometers<sup>[6]</sup> (Ar, Ar' = Aryl).



Wir erzeugten die Benzenium-Ionen  $\text{C}_6\text{H}_7^{\oplus}$  und  $\text{C}_6\text{HD}_6^{\oplus}$  durch Elektronenstoß-Ionisation eines Gemisches aus Benzol,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  und Methan bei  $10^{-4}$  Pa (Abb. 1a)<sup>[7a]</sup>. Alle Ionen außer  $\text{C}_6\text{H}_7^{\oplus}$  ( $m/z$  79) wurden dann durch „notch-ejection“<sup>[8]</sup> aus der ICR-Zelle entfernt (Abb. 1b);





Schema 1.

Tabelle 1. Ionenhäufigkeiten im System  $\text{C}_6\text{H}_7^+/\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$  nach  $t_r = 790$  ms ohne (-) und mit (+) kontinuierlicher Entfernung der Ionen  $\text{C}_6\text{HD}_6^+$  (m/z 85) [a].

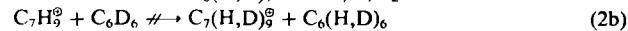
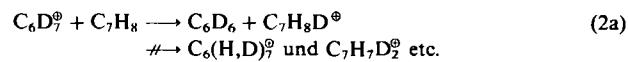
$m/z$	78	79	80	81	82	83	84	85	86
(-)	30	1000	49	8.6	7.9	14.3	70	168	15.8
(+)	30	1000	40	6.4	4.2	10.4	62	0	1.0

[a]  $^{13}\text{C}$ -korrigierte Werte. Die absolute Häufigkeit der Ionen  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  ( $\equiv 1000$ ) war in beiden Experimenten konstant. Zur kontinuierlichen Entfernung der Ionen  $\text{C}_6\text{HD}_6^+$  wurde ein Radiofrequenzpuls mit einer Amplitude von 2.5 V (peak-to-peak) verwendet.

figkeiten – alle  $\text{C}_6(\text{H},\text{D})_7^+$ -Isotopomere. So nimmt z. B. die Häufigkeit der Ionen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+$  (m/z 80) nur um relativ 19% ab; dagegen wird die Bildung der Ionen  $\text{C}_6\text{D}_7^+$  (m/z 86), die ausschließlich durch konsekutive Ion-Molekül-Reaktionen entstehen können (Schema 1a), vollständig<sup>[10]</sup> unterdrückt.

Der Protonenaustausch zwischen Toluinium-Ionen und Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8/\text{C}_7\text{D}_8/\text{CD}_4$ )<sup>[7a]</sup> ist noch langsamer als der zwischen den niederen Homologen. Auch hier findet der Austausch teilweise innerhalb der Stoßkomplexe (z. B.  $[\text{C}_7\text{D}_8^+ \cdot \text{C}_7\text{H}_8]^*$ ) statt. So bleibt bei kontinuierlicher Entfernung der Ionen  $\text{C}_7\text{H}_8\text{D}^+$  wiederum ein Teil der  $\text{C}_7(\text{H},\text{D})_8^+$ -Isotopomere erhalten. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß der Protonenaustausch im Stoßkomplex  $[\text{C}_7\text{H}_8^+ \cdot \text{C}_7\text{H}_8]^*$  nur zwischen Positionen gleicher Protonenaffinität stattfindet (vornehmlich  $\text{para} \rightleftharpoons \text{para}'$ ), was zu einer erheblichen Verlangsamung gegenüber dem Austausch im Stoßkomplex  $[\text{C}_6\text{H}_7^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_6]^*$  führen muß.

Tatsächlich wird bei nicht-thermoneutraler Reaktion, z. B. im System Benzol/Toluol/Methan<sup>[7a]</sup>, kein Protonenaustausch beobachtet. So findet man in exothermer Reaktionsrichtung<sup>[11]</sup> [Gl. (2a)] bei allen  $t_r$  lediglich Protonentransfer und in endothermer Reaktionsrichtung [Gl. (2b)] keinerlei andere Toluinium-Isotopomere.



Die Beobachtungen lassen sich durch ein symmetrisches ( $\text{Ar}=\text{Ar}'$ ) oder ein asymmetrisches Doppelminimum-Ener-

gieprofil<sup>[12]</sup> ( $\text{Ar}+\text{Ar}'$ ) qualitativ erklären (Abb. 3)<sup>[13]</sup>. Nach unseren Ergebnissen muß die Aktivierungsbarriere zwischen den Minima  $[\text{ArH}_2^+ \cdot \text{Ar}'\text{H}]$  und  $[\text{ArH} \cdot \text{Ar}'\text{H}_2^+]$  relativ hoch sein. Dies ist im Vergleich zu dem außerordentlich schnellen intramolekularen Protonenaustausch in protonierten  $\alpha,\omega$ -Diphenylalkanen und verwandten Arenium-Ionen<sup>[2]</sup> besonders bemerkenswert.

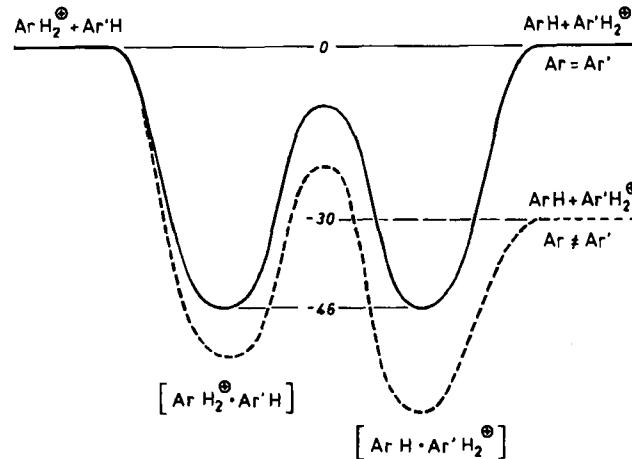


Abb. 3. Energieprofile für den  $\text{H}^\ominus$ -Transfer zwischen Arenium-Ionen und Arenen (Enthalpiewerte [11, 13] in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). (—): Thermoneutraler  $\text{H}^\ominus$ -Transfer,  $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ; (---): nicht-thermoneutraler  $\text{H}^\ominus$ -Transfer,  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ .

Eingegangen am 20. Februar,  
in veränderter Fassung am 24. Mai 1985 [Z 1180]

- [1] a) R. P. Bell: *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Cornell University Press, New York 1973; b) M. Eigen, *Angew. Chem. 75* (1963) 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3* (1964) 1; c) J. E. Crooks in E. Caldin, V. Gold (Hrsg.): *Proton Transfer Reactions*, Wiley, New York 1975, Kap. 6.
- [2] a) D. Kuck, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 47 (1983) 499; b) D. Kuck, W. Bäther, H. F. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7154; c) D. Kuck, W. Bäther, H. F. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* im Druck.
- [3] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. Lester: *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973; b) K. Levsen: *Fundamental Aspects of Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [4] a) B. S. Freiser, R. L. Woodin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6893; b) S. Ghaderi, P. S. Kulkarni, E. B. Ledford, Jr., C. L. Wilkins, M. L. Gross, *Anal. Chem.* 53 (1981) 428; c) Y. Yamamoto, S. Takamuku, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1974, 849; 1975, 683.
- [5] a) C. L. Johlman, R. L. White, C. L. Wilkins, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 389; b) M. L. Gross, D. L. Rempel, *Science* 226 (1984) 261; c) N. M. M. Nibbering, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 1044; d) K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 60 (1984) 11.
- [6] Das FT-ICR-Massenspektrometer wurde an der Universität Amsterdam gebaut: a) Elektronik: J. H. J. Dawson in H. Hartmann, K. P. Wanczek: *Lecture Notes in Chemistry*, Vol. 31, Springer, Berlin 1982, S. 331; b) Software: A. J. Noest, C. W. F. Kort, *Comput. Chem.* 6 (1982) 111, 115; c) allgemeine Meßmethode: J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 17 (1982) 136; S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, S. A. Sullivan, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6520.
- [7] a) Experimentelle Bedingungen: Die magnetische Feldstärke betrug bei allen Experimenten 1.4 T. Die Zelle des FT-ICR-Massenspektrometers [6] wurde mit je  $\approx 1 \cdot 10^{-5}$  Pa der beiden Arene und mit  $\approx 8 \cdot 10^{-5}$  Pa Methan beschickt. Durch einen Elektronenpuls (20 eV, 5 ms) wurden u. a.  $\text{CH}_3^+$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Ionen erzeugt, die in den folgenden 200 ms die Arene zu  $\text{ArH}_2^+$  und  $\text{Ar}'\text{H}_2^+$  protonierten. Alle Ionen außer  $\text{ArH}_2^+$  (oder  $\text{Ar}'\text{H}_2^+$ ) wurden dann durch „notch ejection“ [8] (Radiofrequenz-Puls mit 10 ms Scandauer) aus der Zelle entfernt; dann wurden die in der folgenden Reaktionszeit  $t_r = 0$  bis  $t_r = 6290$  ms aus  $\text{ArH}_2^+$  (oder  $\text{Ar}'\text{H}_2^+$ ),  $\text{ArH}$  und  $\text{Ar}'\text{H}$  entstehenden Ionen gemessen. b) Durch Anlegen eines Radiofrequenz-Pulses für  $m/z$  85 (Amplitude 3.5 V peak-to-peak) während der gesamten Reaktionszeit  $t_r$  wurden alle  $^{12}\text{C}_6\text{HD}_6^+$ -Ionen innerhalb  $\leq 300$   $\mu\text{s}$  nach ihrer Entstehung aus der Zelle entfernt. In dieser Zeit fanden keine Stöße mit den Molekülen des Gasgemisches statt (mittlere Stoßrate  $\approx 10 \text{ s}^{-1}$ ).
- [8] a) A. J. Noest, C. W. F. Kort, *Comput. Chem.* 7 (1983) 81; b) J. C. Kleingeld, N. M. M. Nibbering, *Tetrahedron* 39 (1983) 4193; c) A. G. Marshall, T. C. Lin Wang, T. Lebatnan Ricca, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 233.

- [9] Die Ionen  $m/z$  84 sind zum Teil durch Ladungsaustausch entstandene  $C_6D_6^{+}$ -Molekülionen (vgl.  $m/z$  78,  $C_6H_6^{+}$ ; Tabelle 1).

[10] Die Ionen  $^{13}C^{12}C_6HD_6^+$  ( $m/z$  86, rel. Häufigkeit 0.066 [ $^{12}C_6HD_6^+$ ]) werden nicht ejiziert und erzeugen daher ca. 1/16 der ohne Ejektion von  $m/z$  85 gebildeten  $C_6D_6^+$ -Ionen.

[11]  $PA(C_6H_6) = 777 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $PA(C_6D_6) = 808 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $PA$  = Protonenaffinität); D. H. Aue, M. T. Bowers in M. T. Bowers (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1979, S. 33.

[12] a) M. Jasinski, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2906; b) H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 76 (1964) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 157.

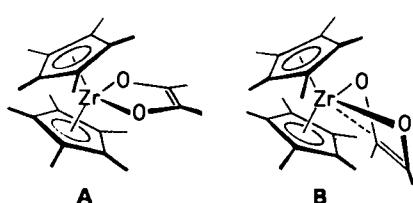
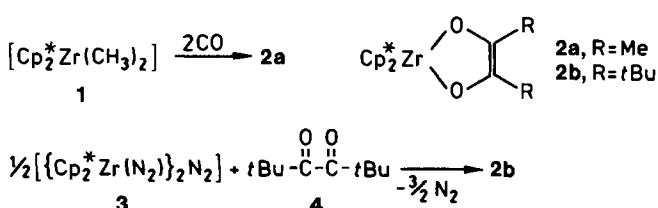
[13] Das proton-gebundene Dimer  $[C_6H_6^+ \cdot C_6H_6]$  ist um  $\Delta H = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler als  $C_6H_6^+$  und  $C_6H_6$ ; M. Mautner, P. Hamlet, E. P. Hunter, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5466.

# Monomere, einkernige Endiolatokomplexe von Zirconium: Molekülstruktur und Elektronenverteilung der Produkte reduktiver CO-Kupplung am Metall\*\*

Von Peter Hofmann\*, Martin Frede, Peter Stauffert,  
Wiltraud Lasser und Ulf Thewalt

## **Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet**

Insertionsreaktionen von CO in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen wird großes Interesse entgegengebracht<sup>[1]</sup>. Bei Dialkyl-bis(cyclopentadienyl)-Komplexen früher Übergangsmetalle  $[\text{Cp}_2\text{MR}_2]$  und  $[\text{Cp}^*\text{MR}_2]$  ( $\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) führt die Carbonylierung über primär entstehende  $\eta^2\text{-Acylkomplexe}$ , deren Chemie experimentell<sup>[2]</sup> und theoretisch<sup>[3]</sup> intensiv untersucht ist, in einigen Fällen (z. B. **1** → **2a**) auch direkt, unter reduktiver Kupplung zweier CO-Bausteine zu einkernigen Endiolatokomplexen<sup>[4]</sup>.



Der Mechanismus dieser bemerkenswerten Aufbaureaktion ist noch nicht sicher bekannt<sup>[5]</sup>, zu seiner Klärung sind unter anderem Kenntnisse über Grundzustandsgeometrie und Elektronenstruktur der Komplexe 2 von Bedeutung; für 2a und 2b berichten wir hier über entsprechende Ergebnisse, die Aussagen von MO-Berechnungen bestätigen.

2a wurde nach Bercaw et al.<sup>[4a]</sup> durch Carbonylierung von 1 synthetisiert. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> beweist den monomeren Bau der Verbindung (Abb. 1 links). Der

ZrO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Chelatring von **2a** ist im Kristall nicht eben, sondern um die O—O-Achse gefaltet, so daß die ZrO<sub>2</sub>- und die O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Ebene einen Winkel von 16.8° bilden (Abb. 1 links unten).

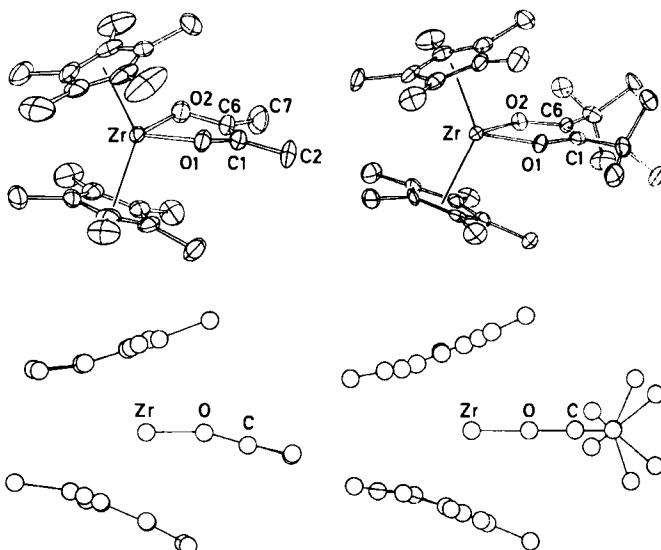


Abb. 1. Links: Struktur von **2a** im Kristall, oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Zr—O1 2.031(4), Zr—O2 2.048(6), O1—C1 1.371(10), O2—C6 1.367(9), C1—C6 1.315(13), Zr—C(C<sub>5</sub>Mes) 2.519—2.570, C—C (C<sub>5</sub>-Ringe) 1.357—1.435; O1—Zr—O2 79.2(2), Zr—O1—C1 111.2(5), Zr—O2—C6 110.0(6), O1—C1—C6 117.3(7), O2—C6—C1 118.7(8), Z1—Zr—Z2 137.0(3) (Z1, Z2: Zentren der C<sub>5</sub>-Ringe). Rechts: Struktur von **2b** im Kristall, oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Zr—O1 2.022(6), Zr—O2 2.011(6), O1—C1 1.372(11), O2—C6 1.400(11), C1—C6 1.357(13), Zr—C(C<sub>5</sub>Mes) 2.525—2.616, C—C (C<sub>5</sub>-Ringe) 1.372—1.458; O1—Zr—O2 75.9(2), Zr—O1—C1 118.4(5), Zr—O2—C6 118.0(5), O1—C1—C6 114.9(9), O2—C6—C1 113.5(8), Z1—Zr—Z2 136.1(4) (Z1, Z2: Zentren der C<sub>5</sub>-Ringe).

**2a** zeigt also analog zu Endithiolatokomplexen<sup>[7]</sup> oder *s-cis*-Dienkomplexen<sup>[8]</sup> von  $d^0\text{-Cp}_2\text{Zr}$ -Fragmenten eine deutlich von **A** und  $\sigma^2$ -Struktur in Richtung auf **B** und  $\sigma^2,\pi^4$ -Bindungsmodus abweichende Geometrie. Wir schließen aus diesem Befund am weniger Lewis-aciden und sterisch die Ringsfaltung mehr erschwerenden  $\text{Cp}_2^*\text{Zr}$ , daß dies auch ein allgemeines Strukturmerkmal für monomere  $d^0\text{-Cp}_2\text{M}$ -Endiolatokomplexe<sup>[9]</sup> ist<sup>[10]</sup>. MO-Modellrechnungen<sup>[11]</sup> für **2a** ergeben bei planarer Ringgeometrie entsprechend Abbildung 2 das  $\pi$ -Orbital der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung als HOMO ( $b_2$ ) und ein MO mit  $y^2$ -Charakter ( $a_1$ ) am Metall als LUMO.

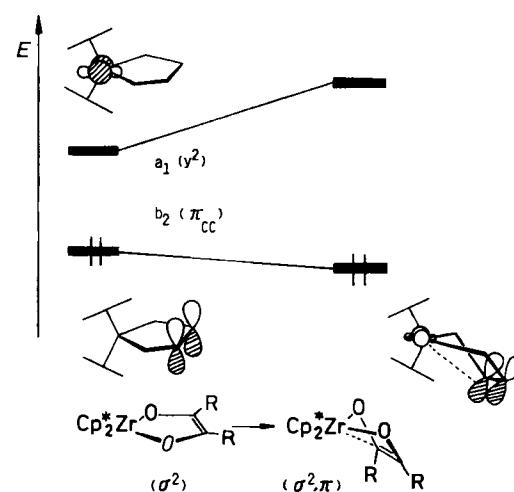


Abb. 2. Grenzorbitalenergien für  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-, \pi$ -Geometrien von **2** (nur Hauptbeiträge der Wellenfunktionen im C=C-Teil und an Zr gezeigt).

[\*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. M. Frede, Dipl.-Chem. P. Stauffert  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dipl.-Chem. W. Lasser, Prof. Dr. U. Thewalt  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.