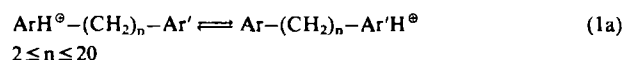


Protonenaustausch zwischen Arenium-Ionen und Arenen in der Gasphase**

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^[1]. 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 α,ω -Diphenylalkanen [Gl. (1a)]^[2], die MIKE-Spektrometrie metastabiler Ionen^[3] (Zeitskala 10^{-5} bis 10^{-4} s) eingesetzt, während für intermolekulare Austauschreaktionen^[4] die Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (FT-ICR)-Spektrometrie^[5] 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^[4c] in der Zelle eines FT-ICR-Massenspektrometers^[6] (Ar , $\text{Ar}' = \text{Aryl}$).



Wir erzeugten die Benzenium-Ionen C_6H_7^+ und C_6HD_6^+ durch Elektronenstoß-Ionisation eines Gemisches aus Benzol, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und Methan bei 10^{-4} Pa (Abb. 1a)^[7a]. Alle Ionen außer C_6H_7^+ (m/z 79) wurden dann durch „notch-ejection“^[8] aus der ICR-Zelle entfernt (Abb. 1b);

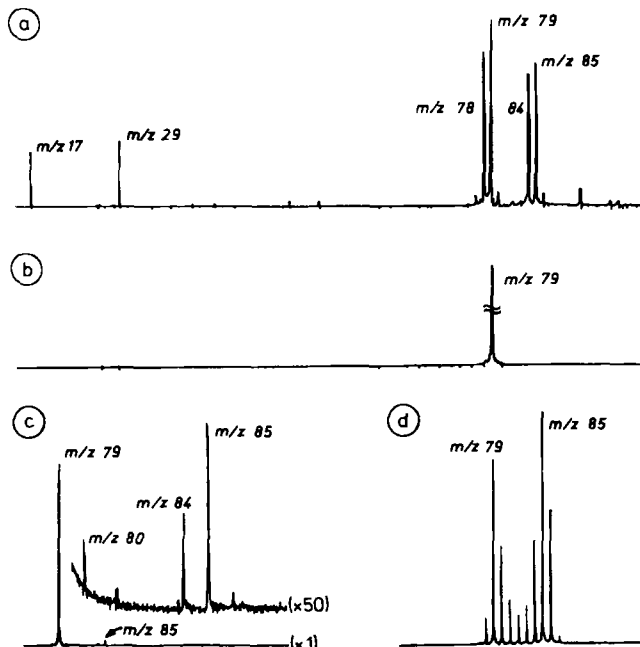


Abb. 1. a) FT-ICR-Massenspektrum einer Mischung von CH_4 , C_6H_6 und C_6D_6 [7a]; b) nach Ejektion aller Ionen außer C_6H_7^+ (m/z 79) zur Zeit $t_r = 0$; c) nach $t_r = 190$ ms und d) nach $t_r = 6290$ ms.

[*] Dr. D. Kuck, Prof. Dr. H.-F. Grützmacher
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 86 40, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. N. M. M. Nibbering, Dr. S. Ingemann, L. J. de Koning
Laboratorium voor Organische Scheikunde, Universiteit van Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, NL-1018 WS Amsterdam (Niederlande)

[**] D. K. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn, und dem Ministerie voor Onderwijs en Wetenschappen, Den Haag, für ein Stipendium.

anschließend wurden die Ion-Molekül-Reaktionen der so isolierten Benzenium-Ionen mit dem $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ -Gemisch in Abhängigkeit der Zeit (t_r) verfolgt. Die Abbildungen 1c und 1d zeigen alle bei $t_r = 190$ ms bzw. 6290 ms in der Zelle vorhandenen Ionen; Abbildung 2 gibt die relativen Häufigkeiten der Produkt-Ionen $\text{C}_6(\text{H,D})_n^+$ in Abhängigkeit von t_r wieder.

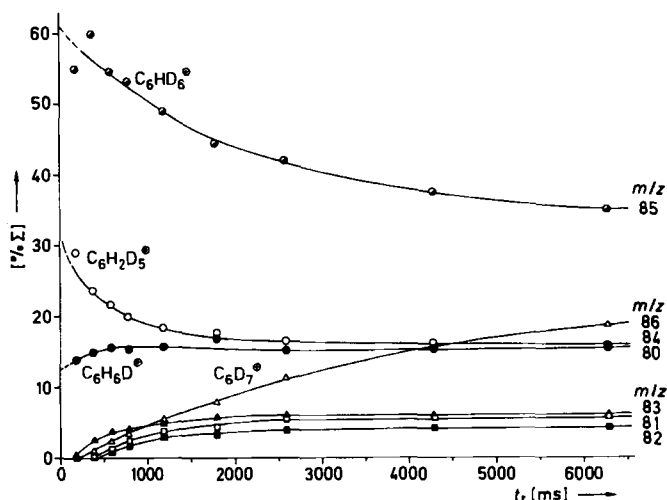


Abb. 2. Relative Häufigkeiten der Produkt-Ionen im System $\text{C}_6\text{H}_7^+/\text{C}_6\text{H}_6$, C_6D_6 als Funktion der Reaktionszeit t_r , bezogen auf die Summe aller Produkt-Ionen und korrigiert bezüglich natürlich vorkommender ^{13}C -Anteile.

Die Messungen ermöglichen zwei Aussagen:

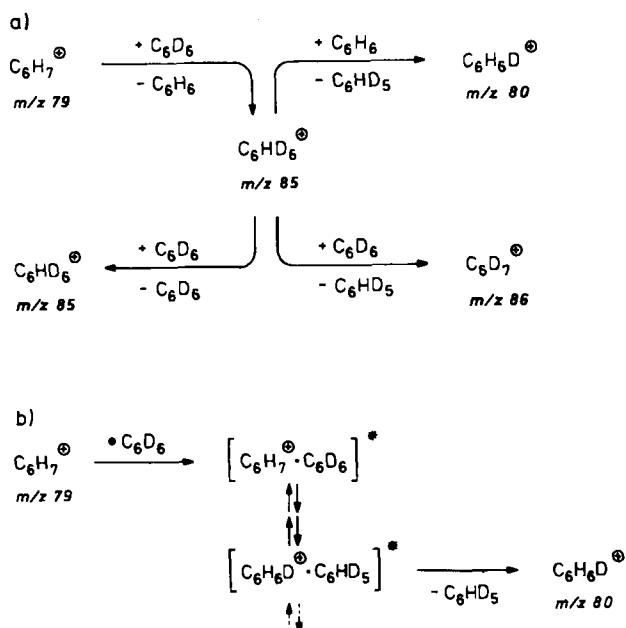
1. Der Protonenaustausch zwischen Benzenium-Ionen und Benzol ist überraschend langsam (vgl. z. B. das System $\text{D}_3\text{O}^+/\text{C}_6\text{H}_6$ ^[4a]). Bei kurzen Reaktionszeiten t_r (unter „single-collision-Bedingungen“) entstehen außer C_6HD_6^+ (einfacher H^+ -Transfer), $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+$ (einfacher H^+/D^+ -Austausch) und $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_5^+$ ^[9] keine weiteren Isotopomere. Auch unter „multiple-collision-Bedingungen“ ($t_r \geq 300$ ms) dominieren die leichten und die schweren Benzenium-Ionen.

2. Der Protonenaustausch kommt nicht nur durch konsekutive Ion-Molekül-Reaktionen, sondern auch bereits innerhalb der Stoß-Komplexe (z. B. $[\text{C}_6\text{H}_7^+ \cdot \text{C}_6\text{D}_6]^*$) zustande. Dies folgt aus der Extrapolation der relativen Häufigkeiten der Produkt-Ionen auf $t_r = 0$: Die Austauschprodukte $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+$ (m/z 80) und $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_5^+$ (m/z 84) sind dort bereits vertreten (Abb. 2).

Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der entsprechenden Untersuchung der Reaktion isolierter C_6HD_6^+ -Ionen mit dem $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ -Gemisch.

Ein zusätzliches Experiment ermöglicht eine deutlichere Unterscheidung zwischen diesen beiden Austauschprozessen (Schema 1). Entfernt man die Ionen C_6HD_6^+ (m/z 85) während der gesamten Reaktionszeit kontinuierlich aus der Zelle^[7b], so unterbleibt die Bildung aller weiteren $\text{C}_6(\text{H,D})_n^+$ -Ionen, soweit sie Folgeprodukte von C_6HD_6^+ sind (Schema 1a). Dagegen wird die Bildung von $\text{C}_6(\text{H,D})_n^+$ -Ionen, die durch H^+/D^+ -Austausch innerhalb der Stoßkomplexe $[\text{C}_6\text{H}_7^+ \cdot \text{C}_6\text{D}_6]^*$ entstehen, nicht unterdrückt (Schema 1b). In Tabelle 1 sind die relativen Häufigkeiten der nach $t_r = 790$ ms in der Zelle vorhandenen Ionen – ohne und mit kontinuierlicher Entfernung der Ionen m/z 85 – einander gegenübergestellt.

Die Daten bestätigen, daß der Protonenaustausch innerhalb der Stoßkomplexe stattfindet: Auch bei Ejektion der Ionen m/z 85 bilden sich – mit geringeren absoluten Häu-



Schema 1.

Tabelle 1. Ionenhäufigkeiten im System $C_6H_7^+/C_6H_6/C_6D_6$ nach $t_r = 790$ ms ohne (-) und mit (+) kontinuierlicher Entfernung der Ionen $C_6HD_6^+$ (m/z 85) [a].

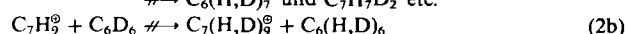
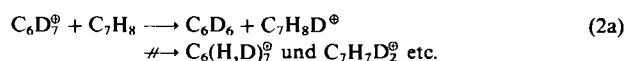
m/z	78	79	80	81	82	83	84	85	86
(-)	30	1000	49	8.6	7.9	14.3	70	168	15.8
(+)	30	1000	40	6.4	4.2	10.4	62	0	1.0

[a] ^{13}C -korrigierte Werte. Die absolute Häufigkeit der Ionen C_6H_7^+ ($\equiv 1000$) war in beiden Experimenten konstant. Zur kontinuierlichen Entfernung der Ionen C_6HD_6^+ wurde ein Radiofrequenzpuls mit einer Amplitude von 2.5 V (peak-to-peak) verwendet.

figkeiten – alle $C_6(H,D)^{\oplus}$ -Isotopomere. So nimmt z. B. die Häufigkeit der Ionen $C_6H_6D^{\oplus}$ (m/z 80) nur um relativ 19% ab; dagegen wird die Bildung der Ionen $C_6D_6^{\oplus}$ (m/z 86), die *ausschließlich* durch konsequente Ion-Molekül-Reaktionen entstehen können (Schema 1a), vollständig^[10] unterdrückt.

Der Protonenaustausch zwischen Toluenum-Ionen und Toluol ($C_7H_8/C_7D_8/CD_4$)^[7a] ist noch langsamer als der zwischen den niederen Homologen. Auch hier findet der Austausch teilweise innerhalb der Stoßkomplexe (z. B. $[C_7H_9^+ \cdot C_7H_8]^*$) statt. So bleibt bei kontinuierlicher Entfernung der Ionen $C_7H_9D^+$ wiederum ein Teil der $C_7(H,D)_9^+$ -Isotopomere erhalten. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß der Protonenaustausch im Stoßkomplex $[C_7H_9^+ \cdot C_7H_8]^*$ nur zwischen Positionen gleicher Protonenaffinität stattfindet (vornehmlich *para* \rightleftharpoons *para'*), was zu einer erheblichen Verlangsamung gegenüber dem Austausch im Stoßkomplex $[C_6H_9^+ \cdot C_6H_6]^*$ führen muß.

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



Die Beobachtungen lassen sich durch ein symmetrisches ($A_r = A_r'$) oder ein asymmetrisches Doppelminimum-Ener-

gieprofil^[12] ($\text{Ar} \neq \text{Ar}'$) qualitativ erklären (Abb. 3)^[13]. Nach unseren Ergebnissen muß die Aktivierungsbarriere zwischen den Minima $[\text{ArH}_2^{\oplus} \cdot \text{Ar}'\text{H}]$ und $[\text{ArH} \cdot \text{Ar}'\text{H}_2^{\oplus}]$ relativ hoch sein. Dies ist im Vergleich zu dem außerordentlich schnellen *intramolekularen* Protonenaustausch in protonierten α,ω -Diphenylalkanen und verwandten Areniumionen^[2] besonders bemerkenswert.

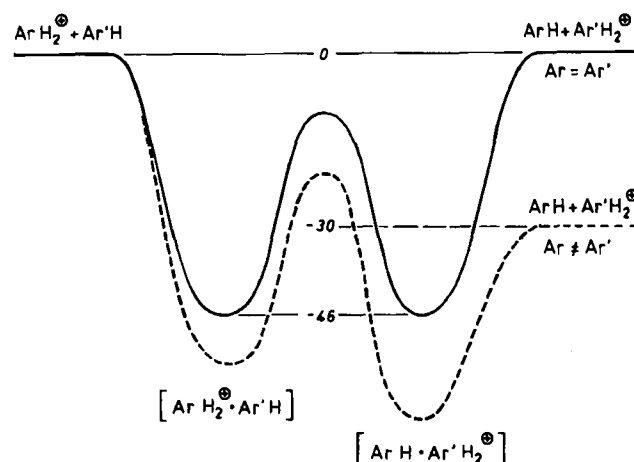


Abb. 3. Energieprofile für den H^{\oplus} -Transfer zwischen Arenium-Ionen und Arenen (Enthalpiewerte [11, 13] in kJ mol^{-1}). (—): Thermoneutraler H^{\oplus} -Transfer, $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; (---): nicht-thermoneutraler H^{\oplus} -Transfer,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

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. Bätcher, H. F. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7154; c) D. Kuck, W. Bätcher, 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. CH_3^+ - und C_2H_3^+ -Ionen erzeugt, die in den folgenden 200 ms die Arene zu ArH_2^+ und ArH_3^+ protonierten. Alle Ionen außer ArH_2^+ (oder ArH_3^+) 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 ArH_2^+ (oder ArH_3^+), ArH und Ar^+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 ≤ 300 µs 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.

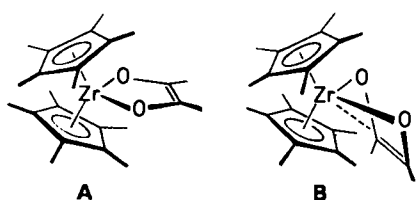
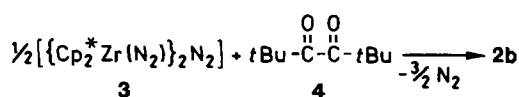
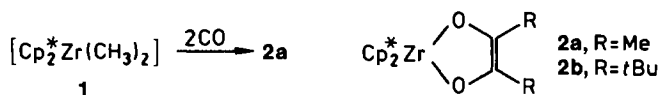
- [9] Die Ionen m/z 84 sind zum Teil durch Ladungsaustausch entstandene $C_6D_6^+$ -Molekülionen (vgl. m/z 78, $C_6H_6^+$; Tabelle 1).
- [10] Die Ionen $^{12}C^{12}C_5HD_6^+$ (m/z 86, rel. Häufigkeit 0.066 [$^{12}C_6HD_6^+$]) werden nicht ejiziert und erzeugen daher ca. 1/16 der ohne Ejektion von m/z 85 gebildeten $C_6D_6^+$ -Ionen.
- [11] $PA(C_6H_6) = 777 \text{ kJ mol}^{-1}$, $PA(C_7H_8) = 808 \text{ kJ mol}^{-1}$ (PA = Protonenaffinität); D. H. Auc, 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 Zirkonium: 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^[1]. Bei Dialkyl-bis(cyclopentadienyl)-Komplexen früher Übergangsmetalle $[Cp_2MR_2]$ und $[Cp^*MR_2]$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$; $M = Ti, Zr, Hf$) führt die Carbonylierung über primär entstehende η^2 -Acylkomplexe, deren Chemie experimentell^[2] und theoretisch^[3] intensiv untersucht ist, in einigen Fällen (z. B. **1** \rightarrow **2a**) auch direkt, unter reduktiver Kupplung zweier CO-Bausteine zu einkernigen Endiolatokomplexen^[4].



Der Mechanismus dieser bemerkenswerten Aufbaureaktion ist noch nicht sicher bekannt^[5], 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.^[4a] durch Carbonylierung von **1** synthetisiert. Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] beweist den monomeren Bau der Verbindung (Abb. 1 links). Der

ZrO_2C_2 -Chelatring von **2a** ist im Kristall nicht eben, sondern um die O—O-Achse gefaltet, so daß die ZrO_2 - und die O_2C_2 -Ebene einen Winkel von 16.8° bilden (Abb. 1 links unten).

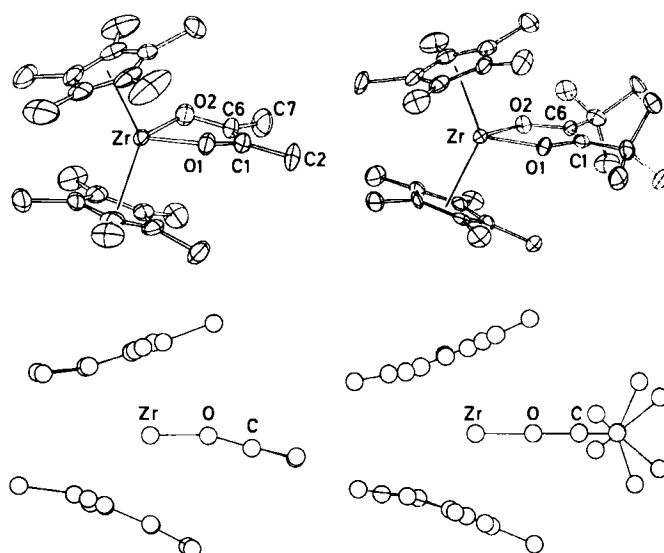


Abb. 1. Links: Struktur von **2a** im Kristall, oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Zr—O1 2.031(4), Zr—O2 2.048(6), O1—C1 1.371(10), O2—C6 1.367(9), C1—C6 1.315(13), Zr—C(C₅Me₅) 2.519—2.570, C—C (C₅-Ringe) 1.357—1.435; O1—Zr—O2 79.2(2), Zr—O1—C1 111.2(5), 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 C₅-Ringe). Rechts: Struktur von **2b** im Kristall, oben Aufsicht, unten Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [Å] 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(C₅Me₅) 2.525—2.616, C—C (C₅-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 114.2(9), O2—C6—C1 113.5(8), Z1—Zr—Z2 136.1(4) (Z1, Z2: Zentren der C₅-Ringe).

2a zeigt also analog zu Endithiolatokomplexen^[7] oder *cis*-Dienkomplexen^[8] von d^0 - Cp_2Zr -Fragmenten eine deutlich von A und σ^2 -Struktur in Richtung auf B und σ^2, π -Bindungsmodus abweichende Geometrie. Wir schließen aus diesem Befund am weniger Lewis-aciden und sterisch die Ringfaltung mehr erschwerenden Cp_2^*Zr , daß dies auch ein allgemeines Strukturmerkmal für monomere d^0 - Cp_2M -Endiolatokomplexe^[9] ist^[10]. MO-Modellrechnungen^[11] für **2a** ergeben bei planarer Ringgeometrie entsprechend Abbildung 2 das π -Orbital der C=C-Bindung als HOMO (b_2) und ein MO mit y^2 -Charakter (a_1) am Metall als LUMO.

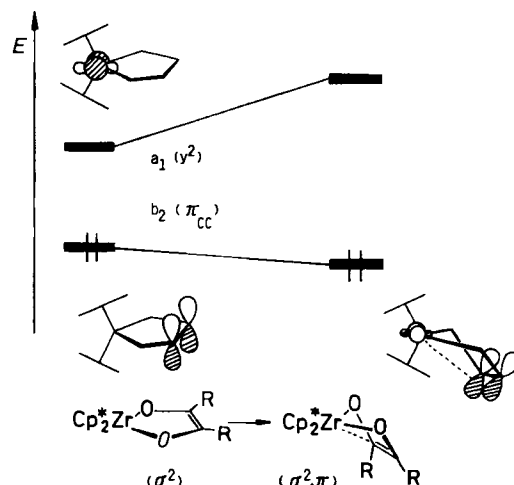


Abb. 2. Grenzorbitalenergien für σ^2 - und σ^2, π -Geometrien von **2** (nur Hauptbeiträge der Wellenfunktionen im C=C-Teil und an Zr gezeigt).

[*] 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.