

## Reaktionsmechanismen

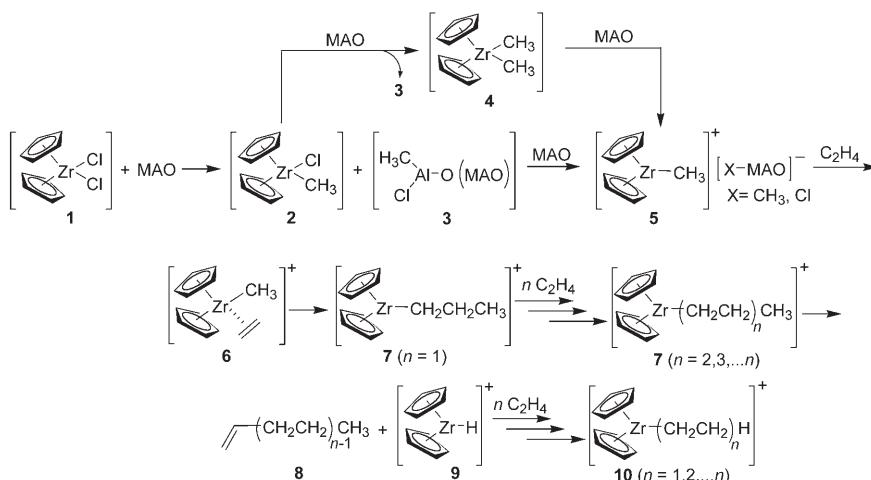
DOI: 10.1002/ange.200503307

## Untersuchung der homogen katalysierten Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen mittels ESI-MS\*\*

Leonardo Silva Santos und Jürgen O. Metzger\*

Homogene Zirconocenkatalysatoren sind von großer Bedeutung für die Olefinpolymerisation. Gegenwärtig wird zur Polymerisation von Ethen mit diesen Katalysatoren meist die Methode von Kaminsky et al. verwendet, die eine bemerkenswerte Steigerung der katalytischen Aktivität bei Zusatz von Wasser beobachteten.<sup>[1]</sup> Diese Beobachtung führte schließlich zur Entdeckung der oligomeren Methylaluminoxane (MAOs) als hocheffizienten Aktivatoren,<sup>[2]</sup> die der Ziegler-Natta-Katalyse neue Impulse gab und die Ära der Single-Site-Ziegler-Natta-Katalysatoren einläutete.

Mechanistische und kinetische Untersuchungen führten zu dem allgemein akzeptierten Reaktionsmechanismus, der in Schema 1 dargestellt ist. Bei Zugabe von MAO zu einer



**Schema 1.** Vorgeschlagener Mechanismus der Ziegler-Natta-Polymerisation von  $C_2H_4$  mit dem homogenen Katalysator  $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$ .  $Cp$  = Cyclopentadienyl.

Lösung von  $[Cp_2ZrCl_2]$  (**1**) in Toluol wird in einem schnellen Ligandenaustausch zuerst die Monomethylverbindung  $[Cp_2ZrCH_3Cl]$  (**2**)<sup>[3]</sup> und mit einem Überschuss an MAO  $[Cp_2ZrMe_2]$  (**4**) gebildet.<sup>[3a]</sup> Abspaltung des Chlorsubstituenten

von **2** oder eines Methylrestes von **4** durch MAO gibt die katalytisch aktive Ionenpaarspezies  $[Cp_2ZrCH_3]^+$  (**5**) mit dem Gegenion  $X-[Al(Me)O]_n^-$  ( $X = Cl, Me$ ),<sup>[3b]</sup> wie Festkörper-röntgenphotoelektronenspektroskopische (XPS)<sup>[4a]</sup> und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische<sup>[4b]</sup> Untersuchungen zeigten; dies wurde auch durch  $^{91}Zr$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von  $[Cp_2Zr(CH_3)_2]/MAO$ -Lösungen bestätigt.<sup>[5]</sup> Kation **5** ergibt in Gegenwart von Ethen über den  $\pi$ -Komplex **6** das Insertionsprodukt **7** ( $n = 1$ ) als erstes Zwischenprodukt des Polymerisationsprozesses, gefolgt von einer Schritt-für-Schritt-Insertion von Ethen zu den Alkylzirconocenationen **7** ( $n = 2, 3, \dots, n$ ). Eine  $\beta$ -Eliminierung liefert das ungeradzahlige Polymer **8** mit einer endständigen C-C-Doppelbindung und das Zirconocenhydridkation **9**, das die Polymerisation über die Zirconocenationen **10** zum geradzahligen Polymer startet.<sup>[6]</sup> Es gibt allerdings experimentelle Hinweise darauf, dass die generelle Klassifizierung des Zirconocen/MAO-Katalysatorsystems als Single-Site-Katalysator zu stark vereinfacht ist.<sup>[7]</sup>

Die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) entwickelt sich schnell zu einer wichtigen Technik für die Untersuchung chemischer Reaktionen in Lösung,<sup>[8,9]</sup> darunter homogen katalysierte Reaktionen<sup>[10]</sup> und das Hochdurchsatz-Screening homogener Katalysatoren.<sup>[11]</sup> Feichtinger et al.<sup>[12]</sup>

berichteten über ESI-tandemmassenspektrometrische Untersuchungen (ESI-MS/MS) von Ziegler-Natta-Oligomerisierungen von Olefinen durch Alkylzirconocenationen, die durch Reaktion von  $[Cp_2Zr(CH_3)_2]$  mit Borbasierten Aktivatoren generiert wurden.<sup>[13]</sup> Chen studierte die Polymerisation von Ethen mit dem Katalysator  $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$ . Die Reaktion wurde durch Zugabe von *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gestoppt, und die Produkte wurden mit ESI-MS untersucht.<sup>[11b]</sup>

ESI setzt normalerweise Ionen frei, die zuvor in Lösung gebildet wurden;<sup>[14]</sup> daher erwarteten wir, dass die transienten ionischen Spezies **5** und **9** sowie die verschiedenen Spezies **7** und **10** (Schema 1) durch ESI-MS in der reagierenden Lösung unter Quasi-

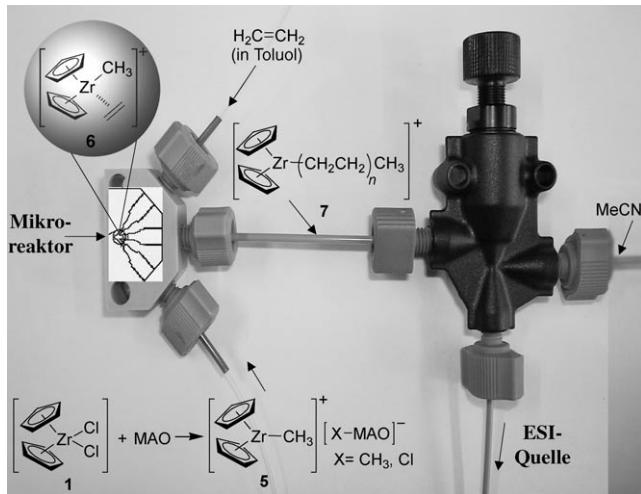
stationaritätsbedingungen trotz des hohen Überschusses nichtionischer Spezies nachweisbar sein sollten. ESI zeichnet sich auch dadurch aus, dass die Ionen unter sehr milden Bedingungen gebildet werden, sodass auch sehr labile Moleküle in die Gasphase transferiert werden können.<sup>[15]</sup>

Hier berichten wir über unsere Untersuchungen zur Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen mit dem homogenen Katalysator  $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$  und einem Mikroreaktor, der direkt an die ESI-Quelle eines Q-TOF-Massenspektrometers gekoppelt ist. Unsere Hauptziele waren der direkte Nachweis und die massenspektrometrische Charakterisierung der transienten kationischen und katalytisch aktiven Spezies sowie die direkte Demonstration ihrer katalytischen Aktivität.

[\*] Dr. L. S. Santos, Prof. Dr. J. O. Metzger  
Institut für Reine und Angewandte Chemie  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 441-798-3618  
E-mail: juergen.metzger@uni-oldenburg.de

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (Me 722/18). ESI-MS = Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie.

Zunächst untersuchten wir die Bildung der katalytisch aktiven Spezies **5** in einer Lösung, die aus **1** und MAO in Toluol nach Literaturvorschrift hergestellt wurde.<sup>[16]</sup> Die Analyse der Toluollösung mit dem Katalysator ergab ein schlechtes Spektrum mit geringer Ionenintensität, da Toluol kein gutes Solvens für den ESI-Prozess ist. Wurde die Lösung dagegen online mit Acetonitril in einem Mikroreaktor gemischt (Abbildung 1), konnte ein sehr sauberes Spektrum

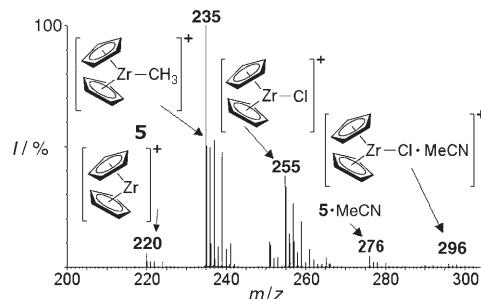


**Abbildung 1.** Mikroreaktor, der online an die ESI-Quelle gekoppelt ist. Im ersten Mikromischer (links) wird der zuvor gebildete Katalysator  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$  (1:1.2 Äquiv.) kontinuierlich mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  gemischt, was die Polymerisation initiiert; dabei liegen sowohl Katalysator als auch  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Toluol vor. Die Reaktion erfolgt in der Kapillare, die die reagierende Lösung in den zweiten Mikromischer (rechts) transferiert, wo die Reaktion durch Vermischen mit MeCN gestoppt wird und von wo die Reaktionslösung kontinuierlich in die ESI-Quelle eingespeist wird.

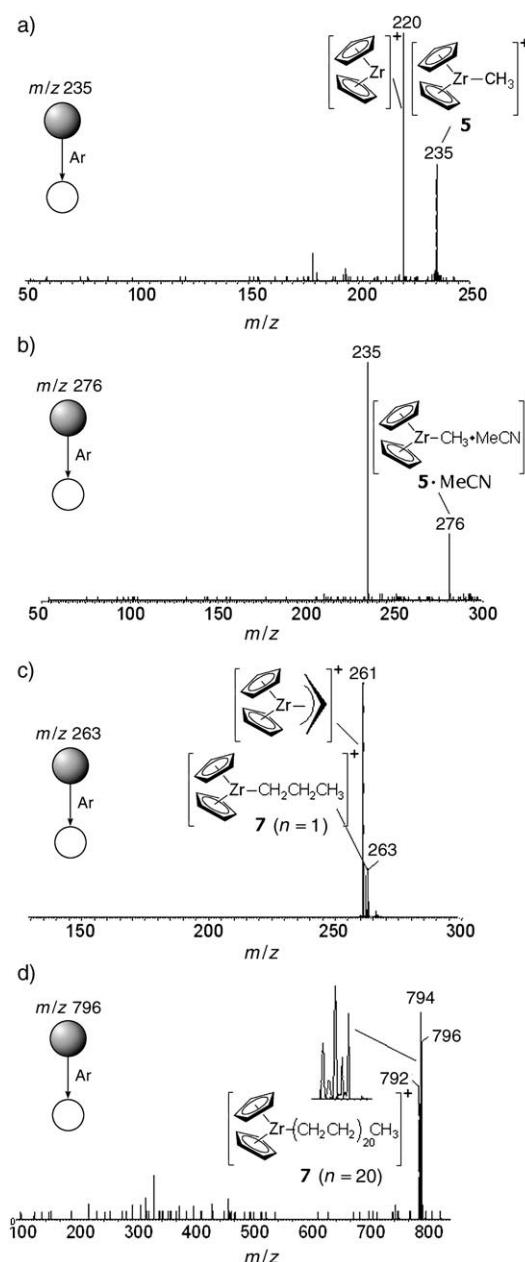
erhalten werden.<sup>[17,18]</sup> Dieses zeigte fünf Zr-haltige kationische Spezies, die durch das Isotopenmuster sehr leicht identifiziert werden konnten: **5** ( $m/z$  235),  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+$  ( $m/z$  255), **5**-MeCN ( $m/z$  276),  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}\cdot\text{MeCN}]^+$  ( $m/z$  296) und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$  ( $m/z$  220; Abbildung 2).<sup>[19]</sup>

Ion **5** wurde durch stoßinduzierte Dissoziation (CID) charakterisiert. Die Spaltung der Zr-CH<sub>3</sub>-Bindung ergibt ein intensives Fragment-Ion von  $m/z$  220<sup>[12,20]</sup> (Abbildung 3a). Die mit Acetonitril komplexierten Ionen **5**-MeCN und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}\cdot\text{MeCN}]^+$  spalten durch CID sehr leicht MeCN unter Bildung der Kationen **5** (Abbildung 3b) und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+$  ab.<sup>[21,22]</sup> Diese CID-Ergebnisse weisen darauf hin, dass **5** und  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+$ , die im ESI-Massenspektrum (Abbildung 2) beobachtet werden, wahrscheinlich durch Fragmentierung in der ESI-Quelle (in-source decay) der entsprechenden Acetonitril-Addukt-Ionen gebildet werden; auf dieselbe Weise entsteht  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$  durch Fragmentierung von **5**.

Die Bildung von **5** in Lösung ist eine schnelle Reaktion. So wurde beim Mischen einer Lösung von **1** und MAO, beide in Toluol, in einem Mikroreaktor und dem anschließenden Mischen dieser Lösung nach 1.7 s Reaktionszeit mit Acetonitril in einem zweiten Mikroreaktor (Abbildung 1) ein



**Abbildung 2.** Positiv-ESI-Massenspektrum einer Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$  (1:1.2 Äquiv.) in Toluol nach Online-Mischen mit MeCN.



**Abbildung 3.** Positiv-ESI-MS/MS-Spektren von intermediären Zirconiumkationen; a) **5** mit  $m/z$  235, b) **5**-MeCN mit  $m/z$  276, c) **7** ( $n=1$ ) mit  $m/z$  263, d) **7** ( $n=20$ ) mit  $m/z$  796 (exakte Masse 795.6324).

Massenspektrum erhalten, das dem in Abbildung 2 sehr ähnlich ist.

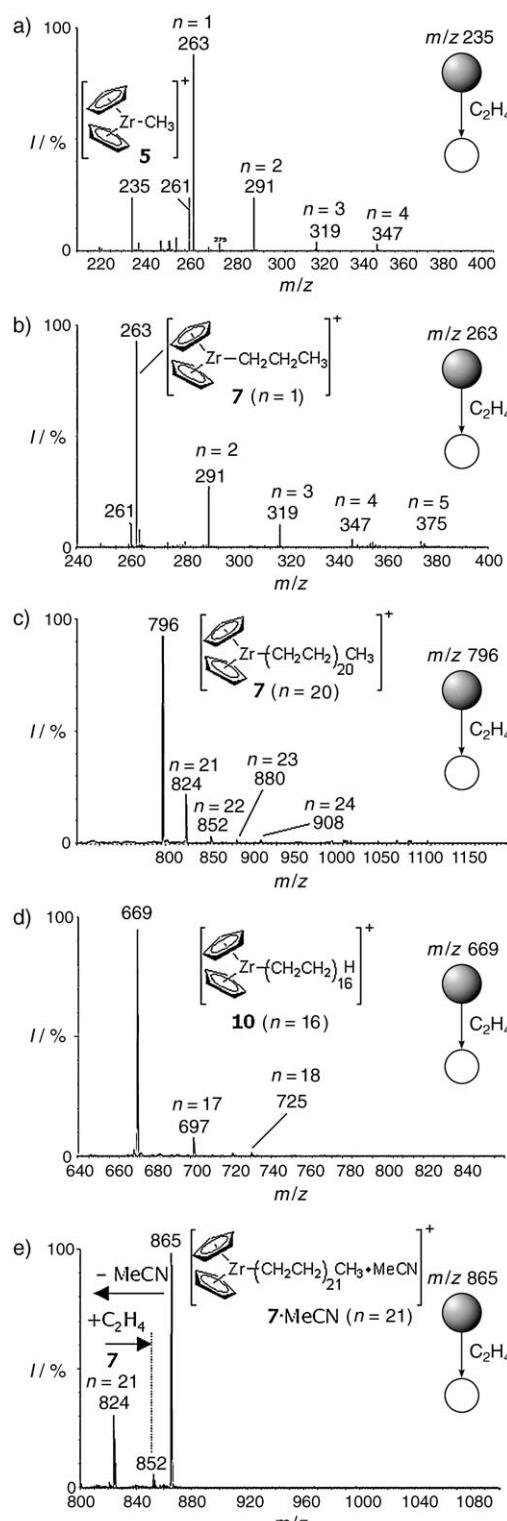
Zum direkten Nachweis, dass **5** tatsächlich die katalytisch aktive Spezies ist, studierten wir die Gasphasenreaktion des im Quadrupol selektierten monoisotopischen Ions **5** mit  $m/z$  235 in der Stoßzelle des Q-TOF mit Ethen.<sup>[23,24]</sup> Die Analyse der Produkt-Ionen wurde mit dem TOF-Analysator durchgeführt.<sup>[25]</sup> Bei Stößen mit niedriger Energie (1.1–2.0 V) reagierte das massenselektierte und relativ kalte Ion **5** in der Stoßzelle unter Insertion von bis zu vier Molekülen Ethen in guter Ausbeute zu den kationischen Produkt-Ionen **7** ( $n=1$ –4; Abbildung 4a).<sup>[12,26,27]</sup>

In einer zweiten Reihe von Experimenten untersuchten wir die Polymerisation von Ethen durch Mischen einer Lösung von **1** und MAO in Toluol mit einer gesättigten Lösung von Ethen in Toluol. Die reagierende Lösung wurde mit MeCN gestoppt (Abbildung 1).<sup>[28]</sup> Das Spektrum zeigt vier Ionenserien (Abbildung 5): die ungeradzahligen Serien **7** ( $n=1$ –31) und **7**·MeCN ( $n=1$ –31) sowie die geradzahligen Serien **10** ( $n=8$ –31) und **10**·MeCN ( $n=7$ –29). Es ist bekannt, dass in MeCN keine Polymerisationsaktivität zu beobachten ist.<sup>[29]</sup> Wir postulieren, dass beim Mischen mit MeCN, das etwa 1.7 s nach dem Start der Reaktion von **5** und  $C_2H_4$  in Toluol erfolgt, alle katalytisch aktiven Intermediate<sup>[30]</sup> durch Blockierung des leeren  $d^0$ -Zr-Orbitals durch das Lösungsmittel abgefangen werden,<sup>[29]</sup> wie in Abbildung 6 gezeigt.

Eine Reihe von Ionen, die in diesem Experiment beobachtet wurden, wurde durch CID-Experimente weiter charakterisiert. So spaltet **7** ( $n=1$ ) mit  $m/z$  263 hauptsächlich  $H_2$  ab, wobei  $[Cp_2Zr(Allyl)]^+$  mit  $m/z$  261 entsteht (Abbildung 3c).<sup>[31]</sup> Ein ähnliches Verhalten im CID-Experiment wird für die meisten Ionen **7** und **10** beobachtet.<sup>[20]</sup> Ionen mit höheren Alkylgruppen, z.B. **7** ( $n=20$ ) mit  $m/z$  796, ergeben zwei aufeinander folgende Abspaltungen von  $H_2$  zu den Fragment-Ionen mit  $m/z$  794 und 792 (Abbildung 3d). Die MeCN-Addukt-Ionen zeigen ähnliche Fragmentierungen nach der Abspaltung von MeCN. Beispielsweise spaltet **7**·MeCN ( $n=21$ ) mit  $m/z$  865 MeCN unter Entstehung des Fragment-Ions **7** ( $n=21$ ) mit  $m/z$  824 ab, das durch zweimalige Abspaltung von  $H_2$  weiter fragmentiert (Spektrum ist nicht abgebildet).

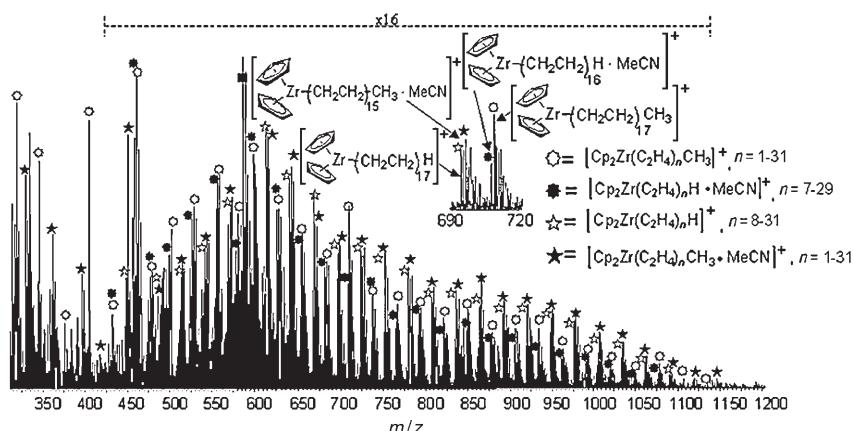
Alle Ionen **7** und **10** sollten katalytisch aktiv, die Acetonitril-Addukt-Ionen dagegen inaktiv sein. Dies wurde durch Untersuchung ihrer Reaktion mit Ethen in der Gasphase direkt gezeigt. Ion **7** ( $n=1$ ) mit  $m/z$  263 (die kritischste Verbindung in Bezug auf die  $H_2$ -Abspaltung)<sup>[12]</sup> addierte vier Moleküle Ethen zu den Produkt-Ionen mit  $m/z$  291, 319, 347 und 375 (Abbildung 4b). Auch die Ionen **7** mit  $n=3$ , 10, 20, die aus der Lösung erhalten wurden, inserierten  $C_2H_4$ , wie für **7** ( $n=20$ ) mit  $m/z$  796 in Abbildung 4c gezeigt ist. Die geradzahlige Spezies **10** ( $n=16$ ) mit  $m/z$  669 war ebenfalls katalytisch aktiv und ergab zwei Insertionsprodukte mit  $m/z$  697 und 725 (Abbildung 4d). Schließlich ist die Reaktion von **7**·MeCN ( $n=21$ ) mit  $m/z$  865 interessant, da zuerst MeCN abgespalten wird, wobei Kation **7** ( $n=21$ ) mit  $m/z$  824 entsteht; dieses ist katalytisch aktiv und inseriert Ethen zu dem Produkt-Ion **7** ( $n=22$ ) mit  $m/z$  852 (Abbildung 4e).<sup>[29]</sup>

$[Cp_2ZrCH_3]^+$  (**5**) konnte in der Reaktionslösung von  $[Cp_2ZrCl_2]$  und MAO durch ESI-MS nachgewiesen und durch

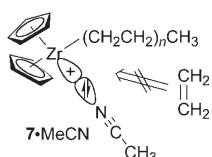


**Abbildung 4.** Nachweis der katalytischen Aktivität in der Gasphase: MS/MS-Massenspektren der Produkt-Ionen der Reaktionen von Ethen mit a) 5, b) 7 ( $n=1$ ), c) 7 ( $n=20$ ), d) 10 ( $n=16$ ) und e) 7·MeCN ( $n=21$ ).

MS/MS charakterisiert werden. Die katalytische Aktivität wurde direkt durch Ionen-Molekül-Reaktion von **5** und Ethen in der Gasphase gezeigt. Weiterhin konnten wir erst-



**Abbildung 5.** Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen: Positiv-ESI-Massenspektrum der mit MeCN gestoppten Reaktionslösung von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{MAO}$  (1:1.2 Äquiv.) und  $\text{C}_2\text{H}_4$  (siehe Abbildung 1). Das Spektrum zeigt die ungeraden und die geraden  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Alkyl-Spezies sowie die MeCN-Addukte. Die Gesamtreaktionszeit betrug ca. 1.7 s. Das mit ■ markierte Ion ist ein katalytisch inaktives Zirconocen-Dimer.



**Abbildung 6.** MeCN-Koordination an die Zr-Kationen 7, wodurch die für die Katalyse entscheidende freie Koordinationsstelle (single-site) blockiert wird, was weitere Additionen verhindert.

mals mithilfe eines Mikroreaktors, der direkt an die ESI-Quelle gekoppelt war, die reaktiven Alkylzirconiumkationen 7 der wachsenden Polymerkette der homogenen Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen aus der Reaktionslösung nachweisen, massenspektrometrisch charakterisieren und ihre katalytische Aktivität direkt durch Gasphasenreaktion mit Ethen zeigen.

Ein eingegangen am 16. September 2005  
Online veröffentlicht am 30. Dezember 2005

**Stichwörter:** Homogene Katalyse · Massenspektrometrie · Mikroreaktoren · Polymerisationen · Reaktionsmechanismen

- [1] A. Andresen, H. G. Cordes, H. Herwig, W. Kaminsky, A. Merk, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630–632.
- [2] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99–149; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390–392.
- [3] a) W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375–2381; b) D. Cam, U. Giannini, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049–1055.
- [4] a) XPS: P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875–7876; b)  $^{13}\text{C}$ -NMR: C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112–1114.

- [5] a) A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, J. N. Schroepfer, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 257–271; b) I. Tritto, S. X. Li, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5358–5362; c) I. Tritto, S. Li, M. C. Sacchi, G. Zannoni, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7111–7115.
- [6] a) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907–3945; b) W. Kaminsky, C. Strubel, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 191–200.
- [7] a) D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1208–1214; b) J.-N. Pédeutour, D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1215–1221; c) D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 558–567.
- [8] L. S. Santos, L. Knaack, J. O. Metzger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *246*, 84–104.
- [9] a) J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2863–2866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2738–2742; b) S. Meyer, R. Koch, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4848–4851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4700–4703.
- [10] a) L. S. Santos, C. H. Pavam, W. P. Almeida, F. Coelho, M. N. Eberlin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4430–4433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4330–4333; b) J. B. Domingos, E. Longhinotti, T. A. S. Brandao, C. A. Buntun, L. S. Santos, M. N. Eberlin, F. Nome, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6024–6033; c) E. C. Meurer, L. S. Santos, R. A. Pilli, M. N. Eberlin, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1391–1394; d) A. A. Sabino, A. H. L. Machado, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2568–2572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514–2518.
- [11] a) C. Hilderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831–2835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685–2689; b) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938–2954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832–2847; c) C. Raminelli, M. H. G. Prechtl, L. S. Santos, M. N. Eberlin, J. V. Comasseto, *Organometallics* **2004**, *23*, 3990–3996.
- [12] D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7125–7126.
- [13] a) X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015–10031; b) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715–1718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634–1637; c) L. Jia, X. M. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135–3137.]
- [14] a) C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675–679; b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64–71; c) R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectroscopy*, Wiley, New York, **1997**.
- [15] F. C. Gozzo, L. S. Santos, R. Augusti, C. S. Consorti, J. Dupont, M. N. Eberlin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187–6193.
- [16] W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507–508.
- [17] Eine Lösung von 17.2  $\mu\text{mol}$  (5.0 mg)  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  und 20.6  $\mu\text{mol}$  MAO (34.0  $\mu\text{L}$ , 10-proz. Lösung in Toluol) in wasserfreiem, entgastem Toluol (5.0 mL) wurde unter Argon mit wasserfreiem, entgastem MeCN durch eine duale Spritzenpumpe mit derselben Flussgeschwindigkeit von  $5 \mu\text{L min}^{-1}$  in einem effektiven Mikromischer, der direkt an die Ionenquelle gekoppelt war, gemischt und kontinuierlich in das Massenspektrometer eingespeist (Abbildung 1). Die Flussgeschwindigkeit kann im Bereich von 2.5 bis  $100 \mu\text{L min}^{-1}$  variiert werden. Reaktionszeiten von 0.3–28 s werden erreicht, wenn man den Mikroreaktor direkt mit der Spraykapillare verbindet.

- [18] Die ESI-MS- und ESI-MS/MS-Messungen wurden mit einem hochauflösenden Hybrid-Quadrupol- und orthogonalen Flugzeitmassenspektrometer (Q-TOF Premier, Micromass) mit einer konstanten Temperatur des Vernebelungssprays von 150°C durchgeführt. Positive Ionen wurden bei einem Konus- und Extraktorpotential von 10 bzw. 4.5 V gemessen; der Messbereich war  $m/z$  200–3000. Die Reaktionslösungen wurden direkt mit einer Mikrospritzenpumpe in die ESI-Quelle mit Flussgeschwindigkeiten von 5–100  $\mu\text{L min}^{-1}$  eingespeist. Für MS/MS-Experimente wurde ein bestimmtes Ion im Quadrupol Q<sub>1</sub> massenselektiert und dann durch Stoßaktivierung (CID) mit Argon in der Stoßzelle fragmentiert. Die Produkt-Ionen wurden mit dem hochauflösenden orthogonalen TOF analysiert.
- [19] Da Zr fünf Isotope –  $^{90}\text{Zr}$  (51.45 %),  $^{91}\text{Zr}$  (11.22 %),  $^{92}\text{Zr}$  (17.15 %),  $^{94}\text{Zr}$  (17.38 %) und  $^{96}\text{Zr}$  (2.80 %) – hat, werden die Zr-haltigen Spezies als Cluster von isotopologen Ionen detektiert.
- [20] Ein entsprechendes CID-Verhalten wurde beschrieben in Lit. [12] und in: C. S. Christ, Jr., J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 596–607.
- [21] Chen und Mitarbeiter<sup>[12]</sup> berichteten, dass hohe Spannungen zur Fragmentierung ähnlicher Cluster notwendig seien, während wir eine leichte Abspaltung von MeCN beobachteten.
- [22] Es ist bekannt, dass **5** mit MeCN zu einem stabilen Produkt mit  $m/z$  276,  $[\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$ , reagiert: Y. W. Alelyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, *10*, 1406–1416. Wir führten die gleiche Reaktion wie von Jordan et al. beschrieben, aber mit MAO als Cokatalysator durch. Selbst nach 48 h konnten wir kein Produkt der Reaktion von **5** mit MeCN in CID-Experimenten beobachten.
- [23] Die „T-Wave“-Stoßzelle des Q-TOF Premier ermöglicht die Beobachtung von mehreren Produkt-Ionen: K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, R. H. Bateman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, *18*, 2401–2414.
- [24] Das Argon in der Stoßzelle wurde gegen hochreines Ethen ausgetauscht. Der Ethendruck betrug zwischen  $3 \times 10^{-3}$  und  $2 \times 10^{-2}$  mbar. Beispiele für QqTOFs: I. V. Chernushevich, A. V. Loboda, B. A. Thomson, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 849–865.
- [25] Durch Mehrfachstöße in der Stoßkammer wurde die Intensität des primären Ions um 50–70% abgeschwächt, um die Ausbeute an Produkt-Ionen zu erhöhen und durch Stöße sowohl Ausgangsverbindungs- als auch Produkt-Ionen abzukühlen. Die Ionen sollten deshalb keinen oder nur einen vernachlässigbaren Überschuss an innerer Energie enthalten. Ähnliche Untersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen: A. E. P. M. Sorrilha, L. S. Santos, F. C. Gozzo, R. Sparrapan, R. Augusti, M. N. Eberlin, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7009–7020, zit. Lit.
- [26] Die Gasphasenreaktion mit **5** erforderte eine sorgfältige Abstimmung der Quadrupol-, Stoßzellen- und TOF-Potentiale, um der H<sub>2</sub>-Abspaltung zu Allylderivaten, die katalytisch inaktiv sind, vorzubeugen.<sup>[12,27]</sup> Obwohl die H<sub>2</sub>-Abspaltung in diesem speziellen Experiment nicht vollständig unterdrückt werden konnte – wie Abbildung 4a zeigt –, beobachteten wir die Produkt-Ionen von bis zu vier C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Insertionen ( $n = 1$ –4) mit hoher Intensität.
- [27] P. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471–6473; J. E. Bercaw, D. L. Davia, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443–450.
- [28] Eine Lösung von **1** und MAO (Lit. [17]) in Toluol wurde mit Ethen-gesättigtem Toluol mit einer dualen Spritzenpumpe mit derselben Flussgeschwindigkeit in einem effektiven Mikromischer unter Argon gemischt. Die reagierende Lösung wurde in einem zweiten Mikromischer, der direkt an die Ionenquelle gekoppelt war, mit MeCN gemischt und die Lösung kontinuierlich in das Massenspektrometer eingespeist (Abbildung 1). Die Reaktionszeit betrug ca. 0.3 s (50  $\mu\text{L min}^{-1}$ ) bis 1.7 s (5  $\mu\text{L min}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Fördergeschwindigkeit und dem Volumen der Kapillare, die beide Mikromischer miteinander verbindet: Mikromischer (MR<sub>1</sub>): Kapillare 75  $\mu\text{m}$  (ID),  $l_1 = 3$  cm,  $V = 2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^3$ ; Mikromischer (MR<sub>2</sub>): Kapillare 75  $\mu\text{m}$  (ID),  $l_2 = 5$  cm.
- [29] a) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718–1719; b) R. F. Jordan, C. S. Bajgar, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410–7411.
- [30] Bei Variation der Länge  $l_2$  der Kapillare, die die Reaktionslösung vom zweiten Mikromischer nach dem Vermischen mit MeCN zur Ionenquelle bringt (Abbildung 1, rechts unten), veränderte sich die relative Intensität der beobachteten Ionen nicht wesentlich.
- [31] D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 736–742.