

Рис. 2

Таким образом, различия фрагментации элементоорганических соединений при переходе сверху вниз по группе можно объяснить увеличением конфигурационной стабильности элемента и соответственно ослаблением способности к эффективной стабилизации фрагмента с участием электронной пары.

Таблица 1

Процесс	Относительная интенсивность при 12,08 эв, %	Потенциал ионизации I и появления A , эв	$A - I$, эв
$\text{Et}_3\text{P} + h\nu \xrightarrow{-e^-} \text{Et}_3\text{P}^{\dot{+}}$	22,4	$7,86 \pm 0,03$	—
$\text{Et}_2\text{P}^{\dot{+}} = \text{CHCH}_3 + \text{H}^{\cdot}$	0,8	—	—
$\text{Et}_2\text{P}^{\dot{+}} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3^{\cdot}$	10,8	$10,15 \pm 0,05$	2,29
$\text{Et}_2\text{PH}^{\dot{+}} + \text{C}_2\text{H}_4$	100,0	$9,67 \pm 0,05$	—
$\text{Et}_2\text{P}^{\dot{+}} + \text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$	5,2	$11,00 \pm 0,05$	—
$\text{EtPH}_2^{\dot{+}} + 2\text{C}_2\text{H}_4$	26,00	$10,45 \pm 0,05$	—
$\text{Et}_3\text{N} \xrightarrow{-e^-} \text{Et}_3\text{N}^{\dot{+}}$	—	$7,58 \pm 0,03$	—
$\text{Et}_2\text{N}^{\dot{+}} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3^{\cdot}$	—	$8,70 \pm 0,20$	1,12 *
$\text{Et}_2\text{O} \xrightarrow{-e^-} \text{Et}_2\text{O}^{\dot{+}}$	100,0	$9,54 \pm 0,01$	—
$\text{Et}_2\text{O}^{\dot{+}} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3^{\cdot}$	34,0	$10,35 \pm 0,05$	0,81
$\text{Et}_2\text{S} \xrightarrow{-e^-} \text{Et}_2\text{S}^{\dot{+}}$	43,5 **	$8,42 \pm 0,01$	—
$\text{EtS}^{\dot{+}} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3^{\cdot}$	100,0	$10,16 \pm 0,05$	1,74
$\text{EtSH}^{\dot{+}} + \text{C}_2\text{H}_4$	48,5	$9,90 \pm 0,03$	—
$\text{EtSC}_3\text{H}_{11} \xrightarrow{-e^-} \text{EtSC}_3\text{H}_{11}^{\dot{+}}$	60 **	$8,32 \pm 0,01$	—
$\text{EtS}^{\dot{+}} = \text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_9^{\cdot}$	100,0	$10,27 \pm 0,07$	1,95

* Данные из (10); для Et_2NH $A - I = 0,85$ эв. Для иона $\text{CH}_2 = \text{N}^{\dot{+}}\text{H}_2$ значения $A - I$ в случае MeNH_2 , EtNH_2 , PrNH_2 и BuNH_2 равны соответственно 0,93; 0,41; 0,57; 0,22 эв (11).

** При 13,75 эв (12).

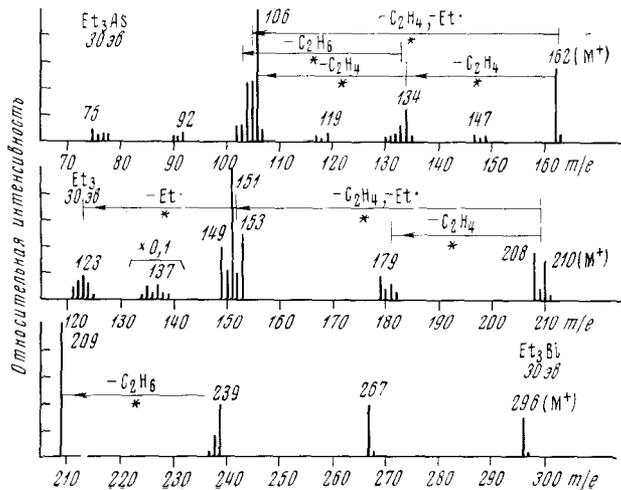


Рис. 3

В случае диэтилфосфина измерены масс-спектры отрицательных ионов (табл. 2).

Основные процессы диссоциативной ионизации состоят в отщеплении заместителей H^\cdot или Et^\cdot . При этом, в отличие от тетраалкильных производных элементов IV группы (¹⁵), в спектре отсутствуют ионы $\text{M}-1^-$ и $\text{M}-15^-$.

Таблица 2

Ионизирующее напряжение *, эВ	Относительная интенсивность (%) ионов при m/e													
	89	88	62	61	60	59	57	45	43	41	33	32	31	25
4,5 **	100	—	0,6	1,5	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5
7,7 ***	1,4	1,2	1,6	100	6,0	—	—	2,5	—	—	0,5	0,6	—	—
30	100	—	—	38	2,3	2,0	2,0	12,5	8,3	2,0	13,3	25	3,8	14,4

* Ток электронов 10 μA , распределение по энергиям 0,4 эВ ширины на полувысоте.

** Резонансный максимум иона Et_2P^- (m/e 89).

*** Резонансный максимум иона EtPH^- (m/e 61).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
3 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Halfmann, J. Chem. Soc., 1962, 3270. ² Y. Wada, R. W. Kiser, J. Phys. Chem., 68, 2290 (1964). ³ A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 87, 2920 (1965). ⁴ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2363. ⁵ R. Colton, Q. N. Porter, Australian J. Chem., 21, 2215 (1968). ⁶ Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1399, 1968, 391, 651; 1969, 2588; R. G. Kostyanovsky, V. V. Yakschin, S. L. Zimont, Tetrahedron, 24, 2995 (1968). ⁷ R. G. Gillis, G. J. Long, Org. Mass Spectr., 2, 1315 (1969). ⁸ Г. М. Боголюбов, Н. Н. Гришин, А. А. Петров, ЖОХ, 39 (8), 1808 (1969). ⁹ R. E. Winters, R. W. Kiser, J. Organomet. Chem., 10, 7 (1967). ¹⁰ Л. И. Исаков, В. К. Потапов, Хим. высоких энергий, 4, 381 (1970). ¹¹ В. К. Потапов, Л. И. Исаков, Хим. высоких энергий, 4, 354 (1970). ¹² М. Е. Акоюн, Ю. Л. Сергеев, Ф. И. Вилесов, Хим. высоких энергий, 4, 305, 353 (1970). ¹³ J. M. Lehn, In: Topics in Current Chemistry, 15, № 3, 311 (1970). ¹⁴ Г. М. Боголюбов, В. Ф. Плотников, З. Н. Коляскина, ЖОХ, 41, в. 3, 520 (1971). ¹⁵ Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2784; Tetrahedron Letters, № 22, 2721 (1968).