

Ю. А. УСТЫНЮК, П. И. ЗАХАРОВ, А. А. АЗИЗОВ, Н. Д. КОЛОСОВА,  
Н. Н. ЗЕМЛЯНСКИЙ, академик К. А. КОЧЕШКОВ

**МАСС-СПЕКТРЫ МОНОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ  
 $h^1$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
IVB ГРУППЫ**

$h^1$ -Циклопентадиенильные соединения переходных и непереходных элементов, представляющие один из классов стереохимически нежестких молекул, интенсивно исследуются в последние годы различными физическими методами (я.м.р.и.-к. спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронография, см., например, <sup>(1)</sup> и цитированные там работы). Данные относительно масс-спектров  $h^1$ -циклопентадиенильных производных весьма ограничены и носят несистематический характер <sup>(2)</sup>.

Основной задачей данного исследования является выяснение особенностей электронной структуры  $h^1$ -циклопентадиенильных соединений, а также разработка критериев для определения типа структуры элементоорганических соединений с помощью масс-спектрометрии. Нами изучена фрагментация под действием электронного удара следующих монометаллированных циклопентадиенов: триметилсилилциклопентадиена (I),  $d_5$ -триметилсилилциклопентадиена (II), метоксидиметилсилилциклопентадиена (III), хлордиметилсилилциклопентадиена (IV), триметилгермилциклопентадиена (V), триметилстаннилциклопентадиена (VI),  $d_5$ -триметилстаннилциклопентадиена (VII), хлордиэтилстаннилциклопентадиена (VIII), диэтилдипентацикленилстаннана (IX), тетрациклопентадиенилстаннана (X). Масс-спектры всех соединений, за исключением веществ, содержащих атом кремния, для наглядности пересчитаны на одноизотопные (изотопы <sup>74</sup>Ge и <sup>120</sup>Sn).

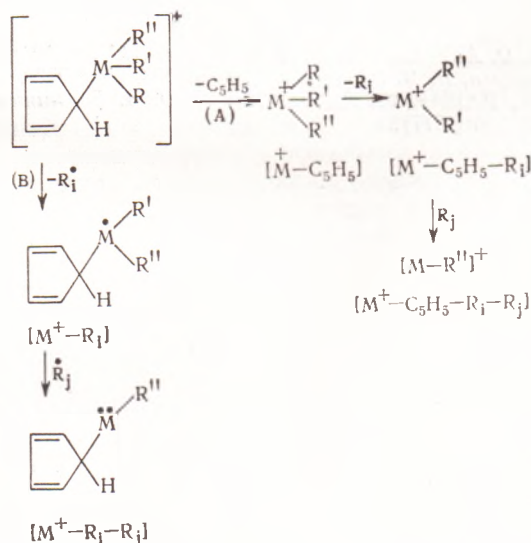


Схема 1

Соединение	Основные ионы ( $m/e$ ) и их относительные интенсивности																
I. $C_5H_5Si(CH_3)_3$	138 (15)	123 (10)	108 (1,0)	97 (1,5)	95 (3,3)	93 (1,9)	85 (0,7)	83 (1,9)	73 (100)	72 (2,4)	69 (1,9)	59 (2,8)	58 (0,8)	45 (5,7)	44 (3,3)	43 (5,0)	39 (2,0)
II. $d_5-C_5D_5Si(CH_3)_3$	143 (12)	128 (14)	113 (0,3)	100 (0,5)	97 (1,5)	98 (2,0)	87 (0,2)	86 (0,2)	73 (100)	72 (1,7)	71 (1,6)	59 (1,5)	58 (1,2)	45 (4,6)	44 (3,3)	43 (4,6)	42 (1,0)
III. $C_5H_5Si(CH_3)_2OCH_3$	154 (18)	139 (16)	124 (0,9)	123 (1,8)	109 (3,6)	95 (1,8)	89 (100)	75 (3,6)	59 (15)	45 (1,8)	43 (2,0)	39 (1,0)	31 (1,0)				
IV. $C_5H_5Si(CH_3)_2Cl$	160 +	145 +	123 +	105 +	95 +	65 +	59 +	45 +	43 +	39 +							
	158 (16)	143 (11)		103 (3,0)	93 (100)												
V. $C_5H_5Ge(CH_3)_3$	184 (10)	169 (19)	139 (21)	119 (100)	104 (4,9)	103 (5,0)	89 (17)	66 (1,0)	65 (1,0)	39 (1,0)							
VI. $C_5H_5Sn(CH_3)_3$	230 (18)	215 (16)	199 (2,4)	185 (44)	165 (100)	151 (2,4)	150 (13)	135 (17)	121 (4,5)	120 (11)	66 (2,3)	65 (11)	40 (8,4)	39 (9,5)			
VII. $d_5-C_5D_5Sn(CH_3)_3$	235 (13)	220 (12)	204 (0,9)	190 (35)	165 (100)	151 (2,2)	150 (13)	135 (22)	121 (3,5)	120 (20)	71 (18)	70 (5,9)	43 (3,0)	42 (7,4)			
VIII. $C_5H_5Sn(C_2H_5)_2Cl$	278 +	249 +	248 +	243 +	219 +	213 +	185 +	155 +	149 +	121 +	120 +	66 +	65 +	40 +	39 +		
	276 (5,8)	247 (5,8)	246 (1,4)	217 (5,0)	211 (21)	153 (50)											
IX. $(C_5H_5)_2Sn(C_2H_5)_2$	308 (0,2)	279 (0,4)	243 (35)	213 (0,4)	185 (100)	159 (1,2)	149 (2,1)	120 (9,6)	66 (2,2)	65 (11)	40 (6,9)	39 (13)					
X. $(C_5H_5)_4Sn$	380 (0,02)	351 (0,02)	329 (0,04)	315 (17)	250 (0,9)	248 (0,9)	199 (0,7)	185 (100)	159 (1,6)	158 (0,9)	145 (1,3)	120 (9,1)	66 (0,2)	65 (0,6)	39 (1,2)		

Примечание. В скобках приведены интенсивности ионов в процентах к общему ионному току. В случае хлорпроизводных (IV) и (VIII) молекулярные ионы и ионы, содержащие хлор, даны для изотопов  $^{35}Cl$  и  $^{37}Cl$ .

На схеме 1 представлены главные направления диссоциативной ионизации монометаллированных  $h^1$ -циклопентадиенов, которыми можно объяснить появление основных фрагментов в масс-спектрах. Каждое из рассмотренных здесь соединений имеет свои особенности распада, обусловленные различием в их структуре. В табл. 1 приведены ионы, наблюдаемые в процессе фрагментации веществ I—X. Как видно из табл. 1, молекулярные ионы  $M^+$   $h^1$ -циклопентадиенильных производных, в отличие от  $h^5$ -циклопентадиенильных производных (<sup>3-5</sup>), не обнаруживают распада с разрывом углерод-углеродных связей циклопентадиенильного кольца. Основным различием диссоциативной ионизации  $h^1$ - и  $h^5$ -соединений является доминирующий разрыв связи  $C_5H_5-M$  в первых из них (путь (A),

Таблица 2

Соединение	$N_A, \%$	$N_B, \%$	$N_A/N_B$	$W_{M^+}, \%$
I. $h^1-C_5H_5Si(CH_3)_3$	71	19,7	3,6	8,9
II. $d_5-h^1-C_5D_5Si(CH_3)_3$	73	19,5	3,7	6,7
III. $h^1-C_5H_5Si(CH_3)_2OCH_3$	79	$M^+-CH_3$ 8,4 $M^+-OCH_3$ 1,4	8,1	9,1
IV. $h^1-C_5H_5Si(CH_3)_2Cl$	74,4	$M^+-Cl$ 4,5 $M^+-CH_3$ 6,6	7,4	8,9
V. $h^1-C_5H_5Ge(CH_3)_3$	66	28	2,4	5,6
VI. $h^1-C_5H_5Sn(CH_3)_3$	61	31	2	7,5
VII. $d_5-h^1-C_5D_5Sn(CH_3)_3$	66,5	28,3	2,4	5,4
VIII. $h^1-C_5H_5Sn(C_2H_5)_2Cl$	59,6	$M^+-Cl$ 3 $M^+-C_2H_5$ 35,6	1,5	1,8
IX. $h^1-(C_5H_5)_2Sn(C_2H_5)_2$	81,2	18,3	4,4	0,09
X. $h^1-(C_5H_5)_4Sn$	99,4	—	—	0,016
$CH_2=CH-CH_2Si(CH_3)_3$	93	6,4	14,6	1,2
$h^5-C_5H_5Pt(CH_3)_3$	8,9	86	0,1	4,6

схема 1), протекающий с локализацией положительного заряда преимущественно на металлсодержащем фрагменте  $M^+R_3$ . Вероятность данного процесса  $N_A$  больше вероятности  $N_B$  процесса, соответствующего разрыву связи  $M-R_i$  (путь (B), схема 1). Здесь  $N_A$  определяется соотношением  $\sum_i I_i^A / \sum_j I_j^A$ , где  $I_i^A$  — интенсивность фрагмента, образующегося по пути (A),

$I_j^A$  — интенсивность фрагмента, возникающего по любому из других направлений распада  $M^+$ . В табл. 2 приведены величины  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_A/N_B$  и  $W_M$  (стабильность ионов  $M^+$  к распаду (<sup>6</sup>)), относящиеся к веществам I—X, и соответствующие величины для соединения  $h^5=C_5H_5Pt(CH_3)_3$  и  $CH_2=CH-CH_2Si(CH_3)_3$  (<sup>7, 8</sup>). Из сравнения этих данных видно, что с помощью масс-спектрометрии можно надежно установить тип структуры соединений, относящихся к  $h^1$ - или  $h^5$ -циклопентадиенильным производным металлов. Для первых из них, как и в случае аллильных производных тех же элементов, всегда  $N_A/N_B > 1$ , для вторых  $N_A/N_B \ll 1$ . В то же время стабильность молекулярных ионов к распаду  $W_{M^+}$  не может служить критерием для отнесения указанных веществ к  $h^1$ - или  $h^5$ -классу соединений.

Наблюдаемая закономерность ранее была предсказана Эггером (<sup>7</sup>) на основании качественного рассмотрения энергий связей  $h^1-C_5H_5-M$  и  $Alk-M$ . По его данным, первая на 30 ккал/моль меньше второй. Это различие, вероятно, оказывает решающее влияние на характер фрагментации соответствующих веществ. С этой точки зрения интересно отметить, что вероятность разрыва связи  $C_5H_5-M$  для  $h^1$ -циклопентадиенильных производных, как видно из данных табл. 2, увеличивается в случае соединений, дейтерированных в циклопентадиенильное кольцо, а также для веществ, содержащих электроноакцепторный заместитель у атома металла, но уменьшается с увеличением его ковалентного радиуса. Напротив, сте-

пень диссоциативной ионизации по связи M—R в первых двух случаях падает, а в третьем возрастает.

Соединения I—X, включая и некоторые дейтеропроизводные, были синтезированы, как описано в работах (<sup>9-15</sup>). Их масс-спектры получены на серийном приборе MX-1303 при ионизирующем напряжении 50 в, температуре 25°, с использованием ввода образца непосредственно в источник ионов.

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

Поступило  
8 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. M. Sergeev, G. I. Avramenko et al., J. Organomet. Chem., v. 32, 55 (1971).  
<sup>2</sup> I. Lorberth, S. Weller, J. Organomet. Chem., v. 32, 145 (1971). <sup>3</sup> E. Schumacher, R. Taubenest, Helv. chim. acta, v. 47, 1525 (1964). <sup>4</sup> R. G. Denning, W. A. D. Wentworth, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 4659 (1966). <sup>5</sup> H. L. Fridman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., v. 77, 3689 (1955). <sup>6</sup> M. Paal, Zs. Naturforsch., B. 9b, 418 (1954).  
<sup>7</sup> K. W. Egger, J. Organomet. Chem., v. 24, 501 (1970). <sup>8</sup> P. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, А. А. Петров. Тр. совещ. по физическим методам исследования органических соединений, Фрунзе, 1964, стр. 236. <sup>9</sup> C. S. Kraihansel, M. L. Losee, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 4701 (1968). <sup>10</sup> В. Ф. Миронов, Т. К. Гап, Л. А. Лейрес, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1387. <sup>11</sup> A. V. Kisin, V. A. Korenevsky et al., J. Organomet. Chem., v. 34, 93 (1972). <sup>12</sup> K. Jones, M. F. Lappert, J. Organomet. Chem., v. 3, 295 (1965).  
<sup>13</sup> К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 959.  
<sup>14</sup> E. W. Abel, M. O. Dunster, A. Waters, J. Organomet. Chem., v. 49, 287 (1973).  
<sup>15</sup> S. McLean, C. J. Webster, R. J. D. Rutherford, Canad. J. Chem., v. 47, 1555 (1969).