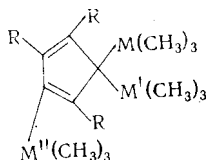


Ю. А. УСТЫНЮК, П. И. ЗАХАРОВ, А. А. АЗИЗОВ

МАСС-СПЕКТРЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ТРИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ГРУППЫ $M(CH_3)_3$
В ОДНОМ КОЛЬЦЕ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 17 X 1974)

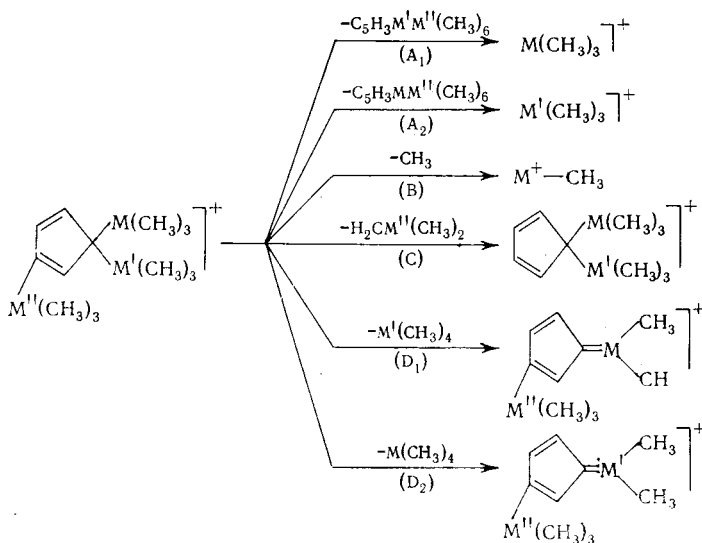
Исследование масс-спектров h^1 -циклопентадиенильных соединений переходных элементов представляет большой интерес с точки зрения выявления особенностей электронного строения этих молекул, ответственных за их способность к быстрым внутримолекулярным перегруппировкам за счет миграции $M(CH_3)_3$ -групп от одного атома углерода кольца к другому и проявляющихся также в особенностях фрагментации их молекулярных ионов под электронным ударом (¹, ²). В настоящей работе нами исследованы масс-спектры элементоорганических производных циклопентадиена I—VIII, содержащих три одинаковых или различных группы $M(CH_3)_3$ ($M=Si, Ge, Sn$) в одном циклопентадиенильном кольце, в том числе веществ, дейтерированных по циклопентадиенильному кольцу.



- I. $M=M'=M''=Si$, $R=H$, II. $M=M'=M''=Si$, $R=D$.
 III. $M=M''=Si$, $M'=Sn$, $R=H$. IV. $M=M'=Si$, $M''=Sn$, $R=D$.
 V. $M=M'=Sn$, $M''=Si$, $R=H$. VI. $M=M''=Sn$, $M'=Si$, $R=D$.
 VII. $M=M'=M''=Sn$, $R=H$. VIII. $M=Ge$, $M'=Sn$, $M''=Si$,
 $R=H$.

Синтез всех соединений был проведен по методикам, описанным ранее (³, ⁴). Дейтерированные соединения получены, исходя из дейтероциклопентадиена- d_6 (⁵). Масс-спектры измерены на серийном спектрометре MX-1303 с непосредственным вводом образца в ионный источник, при температуре $25^\circ C$ и ионизирующем напряжении 70 в, если это не оговаривается особо. Все масс-спектры пересчитаны на одноизотопные (Si^{28} , Ge^{74} , Sn^{120}) для наглядности.

В общем виде пути распада молекулярных ионов I—VIII, объясняющие появление основных фрагментов в их масс-спектрах, можно представить схемой 1:



Основными направлениями фрагментации являются A_1 , A_2 , D_1 и D_2 , протекающие с разрывом одной из связей элементоорганической группы в положении 5 с циклопентадиенильным кольцом. Простой разрыв этой связи по пути A_1 и A_2 происходит с локализацией положительного заряда на металлоорганической группе $M(CH_3)_3$ или $M^I(CH_3)_3$.

В масс-спектрах I и II фрагменты $M^+ - Si(CH_3)_3$ (m/e 209, 212) и в V, VI, VIII фрагменты $M^+ - Sn(CH_3)_3$ (m/e 301, 304, 255 соответственно) имеют незначительную интенсивность. Возникающие при распаде I—VIII ионы $M^{II}(CH_3)_3]^+$ образуются, видимо, из фрагментов типа $M^+ - nCH_3$ ($n=4, 5, 6$) (о чем свидетельствует появление в масс-спектрах I, V, VIII ионов $M^+ - 4CH_3 - Si(CH_3)_3$ (m/e 149), $M^+ - 6CH_3 - Sn(CH_3)_3$ (m/e 303), $M^+ - 5CH_3 - Si(CH_3)_3$ (m/e 272) соответственно) и имеют намного меньшую по сравнению с $M(CH_3)_3]^+$ и $M^I(CH_3)_3]^+$ (см. рис. 1', III, IV, V, VI, VIII) интенсивность. Это позволяет при наличии различных металлоорганических групп в молекуле отличать группу $M^{II}(CH_3)_3$, занимающую положение при двойной связи, от группы $M(CH_3)_3$ и $M^I(CH_3)_3$ в положении 5.

Фрагменты $M(CH_3)_3]^+$ и $M^I(CH_3)_3]^+$ и $M^{II}(CH_3)_3]^+$ образуются также из ионов $M^+ - H_2C = M(CH_3)_2$, как и при диссоциативной ионизации диметаллированных производных⁽⁶⁾. Суммарная вероятность их образования равна 62% (I), 42% (II), 63,2% (III), 58,9% (IV), 31,8% (V), 24,8 (VI), 18% (VII) и 26% (VIII), уменьшается в случае дейтерированных соединений и при увеличении порядкового номера элементов M и M^I. Последний факт можно объяснить увеличением π -составляющих связей $h^1-C_5H_3M(CH_3)_3M^I(CH_3)_3$ в результате сближения атомов M и M^I с циклопентадиенильным кольцом при возрастании их ковалентного радиуса.

Диссоциативная ионизация I—VIII по направлению (B) приводит в общем случае к ионам типа $M^+ - nCH_3$ ($n=1-9$).

В масс-спектрах I, II, V, VI, VIII наблюдаются также дополнительно ионы $M^+ - nCH_3 - CH_4$ ($n=1, 3$), а в VIII — ионы $M^+ - nCH_3 - H_2$ ($n=3, 6$) и $M^+ - 3CH_3 - CH_4 - H_2$, но отсутствуют фрагменты $M^+ - 9CH_3$, $M^+ - 8CH_3$, $M^+ - 4CH_3$, $M^+ - nCH_3$ ($n=2, 4$) для соединений (III—V), (V, VI), (VII), (V, VI, VIII) соответственно.

Сдвиг ионов $M^+ - nCH_3$ ($n=1-9$) в дейтерированных веществах II, IV, VI на три единицы в область высоких массовых чисел доказывает, что в триметаллированных h^1 -циклопентадиенильных производных не происходит рандомизации водорода между метильными группами, связанными с атомами металла, и циклопентадиенильным кольцом.

Распад молекулярных ионов I—VIII по направлению (C) наблюдается лишь для соединений I—V и VII, при этом атом металла элиминирующей группы $H_2C = M^I(CH_3)_2$, видимо, может находиться как в винильном положении (I, II, VII), так и в положении 5 циклопентадиенильного кольца (III, IV). В случае $M = M^I = M^{II}$ (I, II, VII) данный процесс значительно интенсивней протекает для вещества VII, содержащего атомы элемента более высокого периода.

Перегруппировочный характер процесса (C) подтверждается низковольтовым масс-спектром VII ($u=10,5$ в), где интенсивность фрагмента $M^+ - H_2C = M(CH_3)_2$ (m/e 394) увеличивается в три раза по отношению к интенсивности осколочного иона $M^+ - CH_3$ (m/e 543). В масс-спектрах дейтерированных соединений II, IV ионы $M^+ - H_2C = M^{II}(CH_3)_2$ (m/e 213) смещаются на три единицы в область больших масс, что также подтверждает путь их образования, приведенный на схеме 1.

В отличие от распада (C) диссоциативная ионизация ионов M^+ по направлениям ($D_{1,2}$) наблюдается для всех веществ I—VIII. Однако ее вероятность имеет большую величину лишь при отсутствии или малой вероятности распада (C), что указывает на конкурирующий характер этих процессов.

В соединениях I, II, VII не только ион M^+ , но и фрагмент M^+-CH_3 элиминирует молекулу $M(CH_3)_4$ и данный процесс подтверждается соответствующими метастабильными пиками.

Таким образом, ионы $M(CH_3)_3]^+$, $M^I(CH_3)_3]^+$, $M^{II}(CH_3)_3]^+$, $M^+-n(CH_3)_3$ ($n=1-9$), в отличие от фрагментов $M^+-H_2C=M^{II}(CH_3)_2$, $M^+-M(CH_3)_4$, $M^+-M^I(CH_3)_4$, являются характеристическими для диссоциативной ионизации триметаллированных производных и позволяют идентифицировать этот класс веществ масс-спектрометрическим методом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Устынюк, П. И. Захаров и др., ДАН, т. 217, № 5, 152 (1974). ² H. J. Albert, U. Schröer, J. Organomet. Chem., v. 60, C6 (1973). ³ I. M. Pribytkova, A. V. Kisin et al., J. Organomet. Chem., v. 30, C57 (1971). ⁴ Ю. А. Устынюк, VI Intern. Conf. on Organomet. Chem., Abstr., Amherst, 1973, p. 12. ⁵ S. McLean, C. I. Webster, R. I. D. Rutherford, Canad. J. Chem., v. 47, 1555 (1969). ⁶ Ю. А. Устынюк, П. И. Захаров, А. А. Азизов, ДАН, т. 220, № 5 (1975).