

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

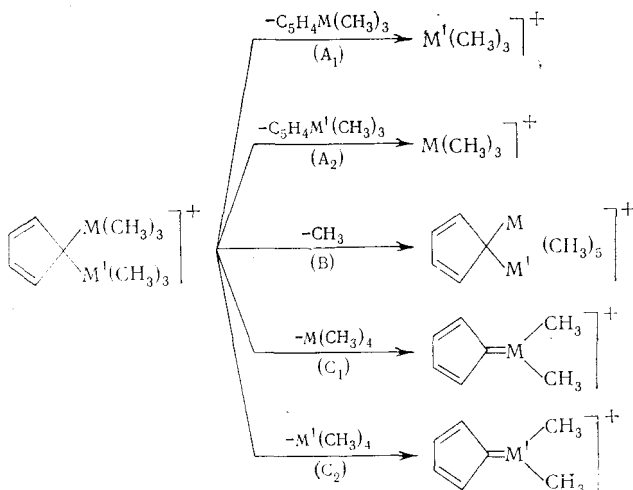
**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХ
ДВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ГРУППЫ $M(CH_3)_3$ В ОДНОМ
КОЛЬЦЕ**

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

Ранее нами были исследованы масс-спектры монометаллированных циклопентадиенов $C_5H_5MR_3$ ($M=Si, Ge, Sn$) (¹, ⁸). В настоящем сообщении мы изучили масс-спектры семи соединений $C_5H_4M(CH_3)_3M'(CH_3)_3$ ($M, M'=Si, Ge, Sn$, табл. 1), которые представляют интерес в связи с особенностями распада их молекулярных ионов под действием электронного удара, обусловленным наличием двух одинаковых или различных элементоорганических групп при одном атоме углерода C^5 .

В общем виде пути распада молекулярных ионов $M^+(I)-(VII)$, объясняющие появление основных фрагментов в их масс-спектрах (см. рис. 1, 2), можно представить схемой 1:

Схема 1



В табл. 1 даны вероятности диссоциативной ионизации соединений (I) — (VII) по направлениям А, В, С (N_A, N_B, N_C соответственно) и устойчивость их молекулярных ионов к распаду W_{M^+} (²). Из нее видно, что доминирующим является направление А для всех веществ, кроме (IV), где $N_A < N_B$ и примерно в два раза меньше вероятностей разрыва связи C_5H_4-M в соединениях (I) — (III). Значительное возрастание W_{M^+} для (IV) дает основание предполагать возрастание стабилизации его молекулярного иона за счет π -составляющей связи C_5H_4-Sn , чему способствует взаимное отталкивание групп $Sn(CH_3)_3$, сближающее циклопентадиенильное кольцо и атомы олова в молекуле этого соединения. В (V) — (VII), где взаимное отталкивание двух атомов металла должно быть меньше ввиду различия их радиусов, больший по величине атом металла имеет и большую вероятность разрыва связи C_5H_4-M .

Второе направление распада диметаллированных циклопентадиенильных производных (схема 1, путь В) обуславливает в общем случае появление ионов типа $M^+ - nCH_3$ ($n=1-6$). Однако в масс-спектрах веществ (I) — (II) наблюдаются также ионы $M^+ - nCH_3 - n_1CH_2$ ($n=2-6$, $n_1=1, 2$), а в масс-спектре (III) — ионы $M^+ - nCH_3 - H_2$ ($n=2, 4, 6$). Кроме того, при распаде (IV) не возникает ионов $M^+ - nCH_3$ ($n=2, 4$), и в масс-спектре (V) вместо фрагментов $M^+ - nCH_3$ ($n=2, 4$) образуют ионы $M^+ - CH_4$ и

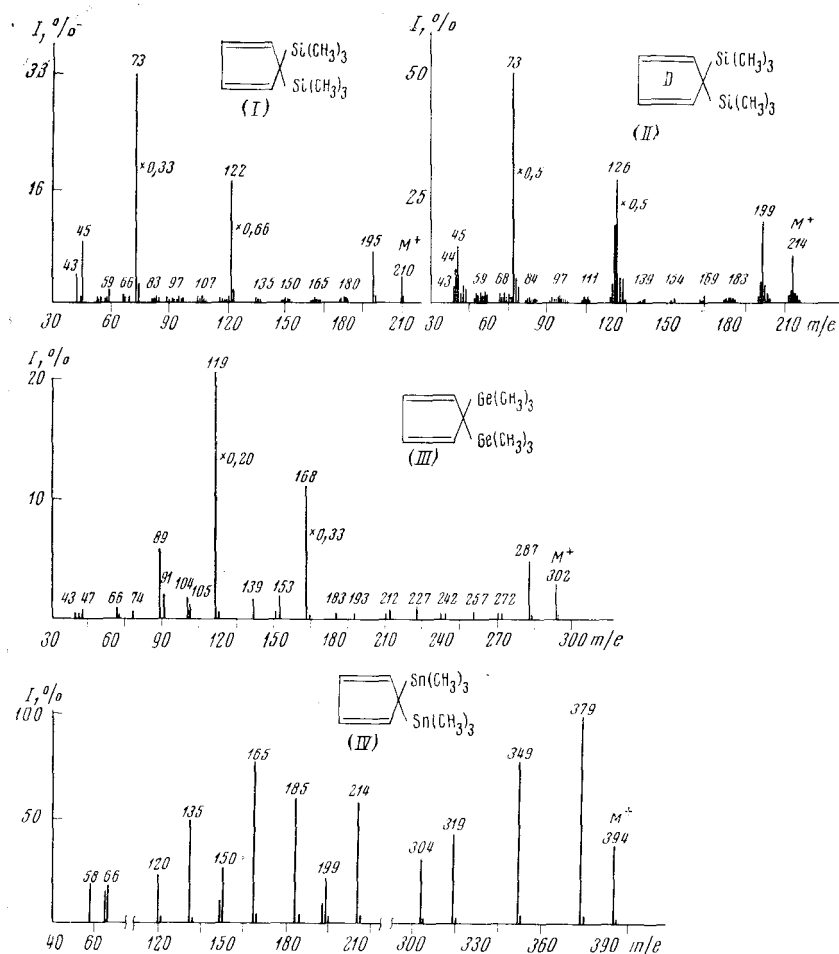


Рис. 1

$M^+ - 3CH_3 - CH_4$. Вероятность разрыва связи $M^+ - CH_3$ N_B для всех веществ меньше N_A , как и в случае монометаллированных производных (1). Возрастание N_B для соединения (IV) согласуется с предположением о повышенной прочности связи $C_5H_4 - Sn$ в нем.

Сдвиг ионов $M^+ - nCH_3$ ($n=1-6$) в масс-спектре дейтерированного 5,5-бис-(триметилсилил)-циклопентадиена на 4 единицы в область больших масс доказывает отсутствие рандомизации дейтерия между метильными группами и циклопентадиенильным кольцом в его молекулярном ионе. Изотопный эффект в (II) приводит к уменьшению вероятности N_A разрыва связи $C_5H_5 - Si$, увеличению вероятности N_B разрыва связи $Si - CH_3$ и повышению устойчивости к распаду W_{M^+} молекулярного иона, что противоположно изотопному эффекту для монометаллированных h^1 -циклопентадиенильных производных (1).

Третье направление распада (схема 1, путь С) диметаллированных цикlopентадиенильных производных является основной особенностью их фрагментации. Этот перегруппировочный процесс протекает с выбросом нейтральной молекулы $M(CH_3)_4$ и подтверждается наличием в масс-спектрах соответствующих метастабильных пиков. При этом положительный заряд целиком локализуется на образующемся фрагменте $C_5H_4M(CH_3)_2]^+$, что подтверждается отсутствием в масс-спектрах (I) — (VII) как пона

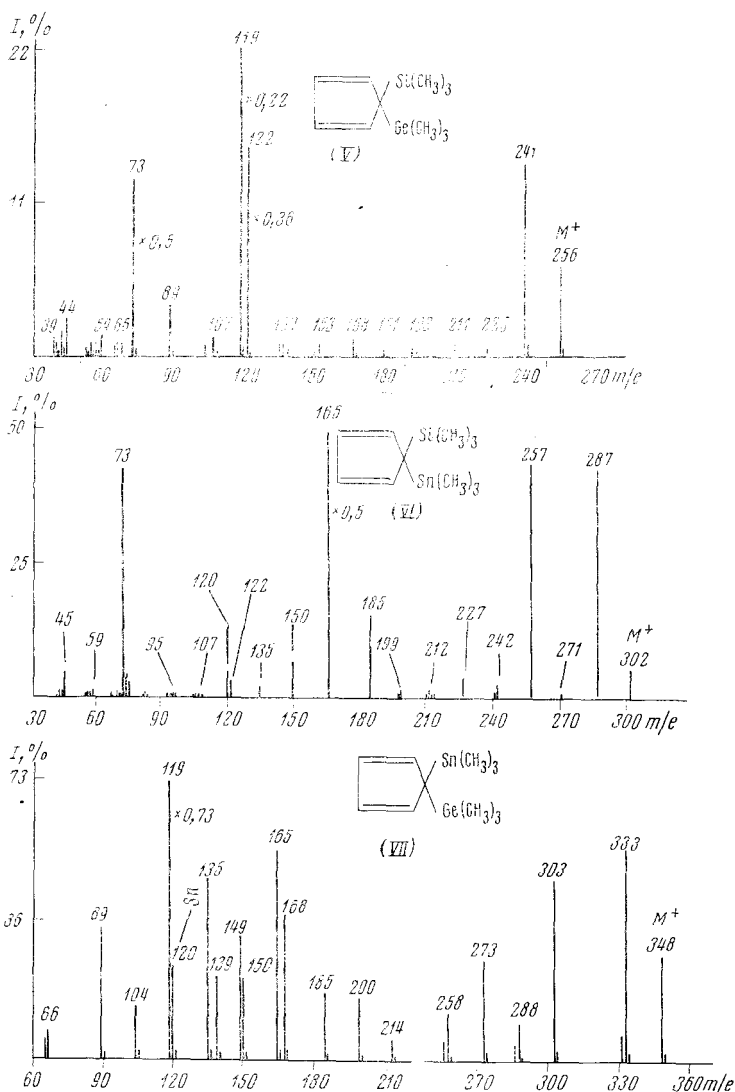


Рис. 2

$M(CH_3)_4]^+$, так и метастабильного пика для перехода $M(CH_3)_4]^+ \rightarrow M(CH_3)_3]^+$, если предположить малую устойчивость иона $M(CH_3)_4]^+$. Перегруппировочный характер данного распада подтверждается низковольтным масс-спектром (IV) (снятым при $u=12$ в), где интенсивность по отношению к общему ионному току осколочных ионов $M^+ - CH_3$ (m/e 379), $M^+ - Sn(CH_3)_3 - C_2H_5$ (m/e 185), $Sn(CH_3)_3$ (m/e 165) резко падает, а иона $C_5H_4Sn(CH_3)_2]^+$ (m/e 214) остается прежней. Образование ионов $M^+ - M(CH_3)_4$ и $M^+ - M'(CH_3)_4$ служит критерием наличия двух атомов металла при одном атоме углерода цикlopентадиенильного кольца.

Из данных табл. 1 следует, что вероятность процесса С несколько возрастает при увеличении порядкового номера элемента в (I) — (IV), где $M=M^1$, и для дейтерированного производного (II). В случае (V) — (VII) ($M \neq M^1$) эта величина в каждом соединении выше для более тяжелого из двух атомов металла, если последние находятся в соседних периодах периодической таблицы элементов, и меньше, если номера их периодов разнятся больше чем на единицу.

Ионы $C_5H_4M(CH_3)_2]^+$ в масс-спектрах (I) — (VII) имеют, по-видимому, фульвеновую структуру с двосвязанным атомом элемента. Это подтверждается общностью основных направлений распада иона

$C_5H_4Si(CH_3)_2]^+$ в масс-спектрах (I), (V) и (VI) с фрагментацией молекулярного иона диметилфульвена (2). Процесс с отрывом атома водорода метильной группы из аллильного положения протекает для этого иона с меньшей вероятностью (8%), чем для диметилфульвена (24%). Для ионов с Ge и Sn такого распада не происходит. Это указывает на уменьшение степени двосвязности связей $C=M$ в ряду $M=C, Si, Ge, Sn$,

что согласуется с литературными данными (4). Высокая стабильность ионов $C_5H_4Si(CH_3)_2]^+$ к дальнейшему распаду позволяет надеяться, что и соответствующие нейтральные молекулы будут обладать более высокой устойчивостью, чем другие соединения с двойной $p_\pi-p_\pi$ -связью $C=Si$, которые могут образоваться лишь как короткоживущие соединения в некоторых реакциях пиролиза (5). В связи с этим представляется перспективной попытка их прямого синтеза.

Вещества (I) — (VII) синтезированы согласно (6), включая и (II), которое получено исходя из d_6 -циклопентадиена (7). Их масс-спектры получены на серийном приборе MX-1303 при ионизирующем напряжении 70 в с использованием ввода образца непосредственно в ионный источник. Для наглядности масс-спектры (I) — (VII) пересчитаны на одноизотопные ($Si^{28}, Ge^{74}, Sn^{120}$).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Iu. A. Ustynyuk*, VI Intern. Conf. on Organomet. Chem., Abstr., Amherst, August, 1973, p. 12. ² *M. Paal*, Zs. Naturforsch., B, 96, 448 (1954). ³ *J. Kitahara, J. Murata, R. Shirahata*, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 39, 629 (1966). ⁴ *C. J. Attidge*, Organomet. Chem. Rev. Section A, v. 5, 323 (1970). ⁵ *J. M. T. Davidson, C. A. Lambert*, J. Chem. Soc. D, 1971, 251. ⁶ *I. M. Pribytkova, A. V. Kisin et al.*, J. Organomet. Chem., v. 30, C57 (1971). ⁷ *S. McLean, C. J. Webster, R. J. D. Rutherford*, Canad. J. Chem., v. 47, 1555 (1969). ⁸ *Ю. А. Устынюк, П. И. Захаров и др.*, ДАН, т. 247, № 5, 1136 (1974).

Таблица 1

Соединение	Таблица 1			
	$N_A, \%$	$N_B, \%$	$N_C, \%$	$W_{M^1}, \%$
$C_5H_4[Si(CH_3)_2]_2$ (I)	67	22	7,0	2,4
$d_6-C_5H_4[Si(CH_3)_2]_2$ (II)	50	32	12,2	5,1
$C_5H_4[Ge(CH_3)_2]_2$ (III)	69	23	4,4	1,6
$C_5H_4[Sn(CH_3)_2]_2$ (IV)	26	27	39	5,7
$C_5H_4Si(CH_3)_2Ge(CH_3)_2$ (V)	Si: 18 Ge: 46	Si: 1,2 Ge: 22	8,0	3,4
$C_5H_4Si(CH_3)_2Sn(CH_3)_2$ (VI)	Si: 24 Sn: 38	Si: 5,8 Sn: 1,0	32	1,8
$C_5H_4Ge(CH_3)_2Sn(CH_3)_2$ (VII)	Ge: 25 Sn: 28	Ge: 4,0 Sn: 10	27	4,5