

Ю. С. НЕКРАСОВ, В. Ф. СИЗОЙ, Т. Ю. ОРЛОВА,
член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ π -КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ *.**

**ОБ ЭЛИМИНИРОВАНИИ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА ИЗ ИОНОВ
[M — nCO]⁺ В МАСС-СПЕКТРАХ γ -МЕТИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
 π -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛМЕТАЛЛКАРБЕНИЛОВ**

Характерной чертой масс-спектрометрической фрагментации комплексов переходных металлов типа $C_5H_5MX_nR$ ($X=CO, NO, Hal$ и т. п.), содержащих σ -связанную алкильную или ацильную группу (R), является выброс молекулы водорода из ионов $[C_5H_5MR]^+$.

Известно, что циклопентадиенилметаллкарбонилы с σ -связанным лигандом, не содержащим атомов водорода, например $C_5H_5Re(CO)_2Br_2$ (²), $C_5H_5M(CO)_2X$ ($M=Fe$ или Ru , $X=Cl, Br, I$) (³), $(CH_3)_5C_5Ir(CO)I_2$ (⁴) или $C_5H_5Mo(CO)_3X$ ($X=CF_3, C_3F_7$) (⁵), под электронным ударом подвергаются полному декарбонилированию с образованием ионов $[LMX]^+$ ($L=C_5H_5$ или $(CH_3)_5C_5$, M — переходный металл), которые далее могут выбрасывать σ -связанный лиганд с образованием интенсивных ионов $[LM]^+$. Однако процесса элиминирования молекулы водорода ни в одном случае отмечено не было.

В то же время при введении в молекулу комплекса водородсодержащих лигандов, например метильной (^{2, 6}), ацетильной (⁷) или трет.-бутильной групп (⁸), в масс-спектрах появляется пик иона, отвечающего процессу элиминирования молекулы водорода из иона $[LMR]^+$. Подобный процесс отмечен также и для нитрозильного комплекса $C_5H_5Fe(NO)CH_3$ (⁹), молекулярный ион которого теряет молекулу водорода с образованием иона $[C_5H_5Fe(NO)CH]^+$.

Естественно было предположить, что ответственной за этот процесс является метильная группа, на что прямо указывает Кинг (⁶), т. е. молекула водорода уходит из σ -связанной с атомом металла метильной группы.

С целью установления механизма элиминирования молекулы водорода мы изучили масс-спектры $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ (I) и его тридейтерометильного аналога, $C_5H_5Fe(CO)_2CD_3$ (II).

Фрагментация этих соединений протекает с элиминированием карбонильных и метильной групп, в результате чего образуются ионы $[C_5H_5Fe(CO)_nCH_3]^+$ и $[C_5H_5Fe(CO)_n]^+$ ($n=0, 1, 2$). Ионы $[C_5H_5Fe(CO)_nCH_3]^+$ подвергаются дегидрированию с образованием ионов $[C_5H_4Fe(CO)_n]^+$ ($n=0, 1$). Степень дегидрирования увеличивается с увеличением координационной ненасыщенности атома железа, о чем свидетельствует увеличение отношения $S=[C_5H_4Fe(CO)_n]^+/[C_5H_5Fe(CO)_nCH_3]^+$ с увеличением числа карбонильных групп ($S=0$ при $n=2$, $S=0,06$ при $n=1$, $S=1,9$ при $n=0$).

Если ионы $[C_5H_5Fe(CO)_nCH_3]^+$ структурно идентичны исходной молекуле, т. е. имеют σ -связанную с атомом железа метильную группу (структура III), то существуют три возможных механизма элиминирования молекулы водорода, а именно: а) потеря обоих атомов водорода из циклопентадиенильного кольца; б) потеря одного атома водорода из циклопентадие-

* Сообщение II см. (¹).

нильного кольца и одного атома водорода из метильной группы; в) потеря обоих атомов водорода из метильной группы.

При реализации первого механизма в масс-спектре тридейтерометильного аналога (II) должно наблюдаться элиминирование только молекулы H_2 , во втором случае HD и в третьем D_2 .

Если дегидрирование протекает после полной рандомизации атомов водорода в исследуемом ионе, т. е. когда все атомы водорода и дейтерия равноценны, то соотношение процессов элиминирования H_2 , HD и D_2 должно составлять 0,36 : 0,54 : 0,10 (¹⁰).

Из данных табл. 1, в которой приведены рассчитанные и экспериментально найденные величины, характеризующие процессы элиминирования H_2 , HD и D_2 из иона $[M-2CO]^+$ в масс-спектре II, видно, что ни одна из этих предложенных схем не согласуется с экспериментом. Хорошее согласие получается, если допустить реализацию двух схем дегидрирования, а именно: 1) выброс молекулы водорода из полностью рандомизованной формы (68%) и 2) из исходной структуры (III) с участием атомов водорода как цикlopentadiенильного кольца, так и метильной группы (32%).

Вклад рандомизованной структуры увеличивается при переходе от иона $[C_5H_5Fe(CO)CH_3]^+$ (48%) к иону $[C_5H_5FeCH_3]^+$ (68%), т. е. с увеличением координационной ненасыщенности атома железа, и практически не зависит от энергии ионизирующих электронов. Необходимо отметить, что процессы элиминирования метильной группы с образованием ионов $[C_5H_5Fe(CO)_n]^+$ ($n=0-2$), а также процессы последовательного выброса двух молекул окиси углерода и цикlopentadiенильного кольца с образованием ионов $[CH_3Fe]^+$ протекают без рандомизации атомов водорода.

Таким образом, ионы $[M-nCO]^+$ ($n=0, 1$) являются смесью по крайней мере двух структур, одна из которых (III) идентична структуре исходной молекулы, а другая (V) имеет полностью рандомизованные атомы водорода.

Экспериментальная часть

Масс-спектры получены на масс-спектрометре MX-1303 с системой прямого ввода образца в ионный источник при температуре системы напуска 10° и температуре ионизационной камеры 150° при энергии ионизирующих электронов 50, 30, 25, 20, 18, 16 и 14 эв. I и II получены реакцией натриевой соли π -циклопентадиенилжелезодикарбонила с CH_3J и CD_3J (содержание изотопа 98,6%) соответственно, по методике, описанной в работе (¹¹).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Nesmeyanov, Yu. S. Nekrasov et al., J. Organomet. Chem., v. 61, 225 (1973).
- ² В. Ф. Сузой, Ю. С. Некрасов, Тез. докл. II Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии, Л., «Наука», 1974, стр. 116.
- ³ M. I. Bruce, Intern. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., v. 1, 141 (1968).
- ⁴ R. B. King, A. Efraty, J. Organomet. Chem., v. 27, 409 (1971).
- ⁵ R. B. King, Appl. Spectr., v. 23, 137 (1969).
- ⁶ R. B. King, Canad. J. Chem., v. 47, 559 (1969).
- ⁷ R. B. King, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 1417 (1968).
- ⁸ W. P. Giering, M. Rosenblum, J. Organomet. Chem., v. 25, C71 (1970).
- ⁹ H. Brunner, H. Wachsmann, J. Organomet. Chem., v. 15, 409 (1968).
- ¹⁰ R. G. Cooks, J. H. Beynon et al., Metastable Ions, Amsterdam — London — N. Y., 1973, p. 261.
- ¹¹ I. S. Piper, G. Wilkinson, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 3, 104 (1956).