

УДК 539.196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. ФУРЛЕЙ, В. П. ЮРЬЕВ, В. П. ХВОСТЕНКО,
Г. А. ТОЛСТИКОВ, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

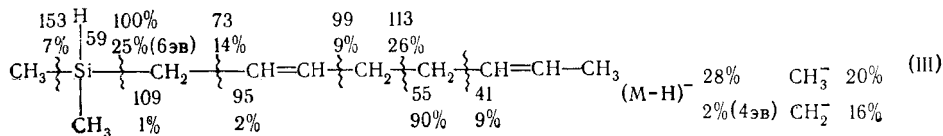
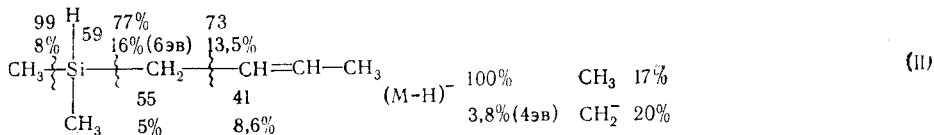
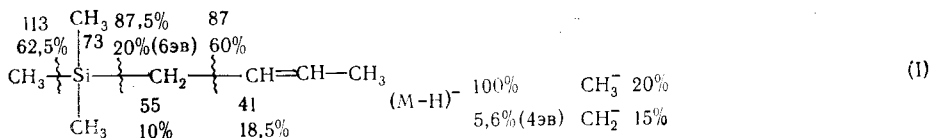
МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ АЛКЕНИЛСИЛАНОВ

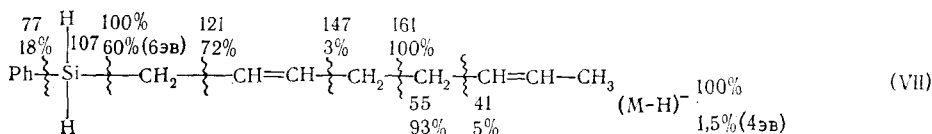
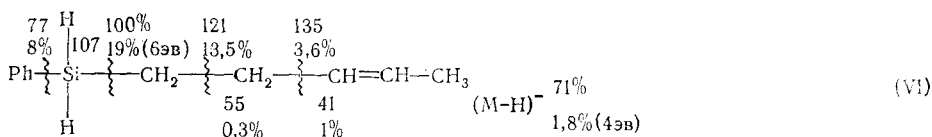
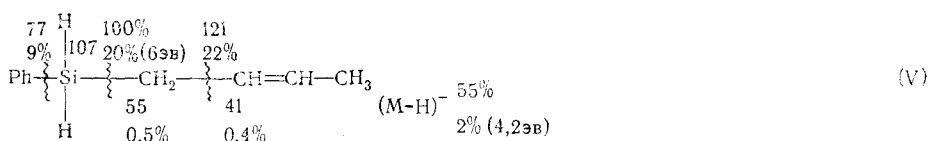
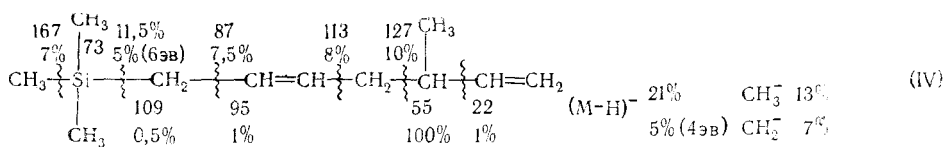
В данном сообщении мы демонстрируем возможности применения масс-спектрометрии отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов (д.з.э.) для установления структуры алифатических алкенилсиланов. Эти соединения были получены путем гидросилилирования 1,3-диенов арил- и алкилсиланами в присутствии комплексов пикеля и алюминийтриалкилов.

Ранее было показано, что масс-спектры д.з.э. полиенов состоят практически из линий ионов, образованных при α - и β -разрыве связей (¹), что позволяет относительно просто определять местонахождение двойной связи. С целью изучения влияния силильных заместителей на д.з.э. молекул непредельных углеводородов и распространения этой закономерности на другие классы органических соединений, исследовались масс-спектры отрицательных ионов следующих соединений: триметил-(2-бутенил)- (I), диметил-(2,6-октаденил)- (II), диметил-(2,6-октаденил)- (III), триметил-(5-метил, 2,6-октаденил)- (IV), фенил-(2-бутенил)- (V), фенил-(3-пентенил)- (VI), фенил-(2,6-октаденил)-силанов (VII). Все исследованные соединения содержат цис-ди-замещенную двойную связь.

Из молекул, содержащих в своей структуре атом кремния, ранее были изучены $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (³) и SiH_4 (⁴). Для тетраметилсилана основным процессом при д.з.э. является образование ионов $(\text{M}-\text{H})^-$ в двух областях энергии электронов (4,2 и 8,5 эв). Наблюдались также ионы $(\text{M}-2\text{H})^-$, $(\text{M}-\text{CH}_3)^-$, CH_3^- и CH_2^- во второй области энергий электронов.

Масс-спектры отрицательных ионов веществ, изученных в настоящей работе на масс-спектрометре МХ-13-03, приспособленном для регистрации отрицательных ионов (²), представлены в виде схем распадов с указанием массового числа и относительной интенсивности в максимумах эффективного выхода ионов при энергии электронов 8,5 эв.





Относительно большая интенсивность линий ионов $(\text{M-H})^-$ по сравнению с полиенами, а также образование этих ионов в области энергий электронов ~ 4 эв свидетельствуют, что за образование ионов $(\text{M-H})^-$ в основном ответственна силильная группа. (Это же можно сказать и об образовании ионов CH_2^- , CH_3^- , что подтверждается отсутствием этих ионов в последних трех соединениях.) Остальные ионы, как видно из схем распадов, образуются разрывом простых связей, что позволяет, как и в случае полиенов, провести простую и однозначную корреляцию между масс-спектром отрицательных ионов и структурой молекулы. Большая часть этих ионов имеет в своей структуре атом кремния, причем преобладает β -разрыв со стороны гетероатома (см. III, IV и VI). Это, вероятно, связано с тем, что в этом случае образуется устойчивый ион структуры типа аллильного аниона.

Такая же закономерность была замечена и в случае исследования полиеновых углеводов.

Интенсивности линий чисто углеводородных ионов для молекул с небольшой углеводородной цепочкой невелики и только для соединений III, IV и VI достигают 90–100% (ионы с $m/e=55$). Образование этих ионов можно, как и в работе (1), условно интерпретировать $\sigma \rightarrow \pi^*$ -возбуждением с захватом дополнительного электрона на σ^* -разрыхляющую орбиталь. В этом случае наблюдаемое уменьшение вероятности образования углеводородных ионов посредством α - и β -разрыва относительно двойной связи, соседней с атомом кремния, можно объяснить как влиянием силильной группы на эти орбитали*, так и конкуренцией процесса образования ионов с атомом кремния. Эти ионы, по-видимому, имеют большее сродство к электрону, чем чисто углеводородные ионы. Из общих соображений следует ожидать, что сродство к электрону PhSiH_2 больше, чем $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$. Поэтому наблюдаемое уменьшение относительных интенсивностей линий углеводородных ионов при переходе от заместителей $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ к PhSiH_2 проще всего объяснить второй причиной, т. е. конкуренцией процесса образования ионов, имеющих в своей структуре атом кремния.

* Энергетические уровни заместителя SiR_3 лежат значительно выше, чем CR_3 , поэтому следует ожидать, что группа SiR_3 будет в большей степени оказывать стабилизирующее влияние на разрыхляющие орбитали.

Приведенный экспериментальный материал позволяет говорить о том, что арил-алкенил- и алкил-алкенил-силаны с длиной цепи C_4-C_8 в принципе ведут себя при д.з.э. аналогично линейным полиенам. Это позволяет по масс-спектрам отрицательных ионов д.з.э. определить, как и в случае полиенов, местонахождение двойной связи в молекуле.

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Поступило
25 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Хвостенко, В. И. Юрьев и др., ДАН, т. 202, № 4, 861 (1972). ² В. А. Ма-
зунов, В. И. Хвостенко, Приборы и техн. эксл., № 4, 223 (1969). ³ Р. Г. Костянов-
ский, Изв. АН СССР, сер. химич., т. 12, 2784 (1967). ⁴ H. Ebinghaus, K. Kraus et al.,
Zs. Naturforsch., B. 19a, № 6, 732 (1964).