

УДК 547.1'13 : 543.512

МАСС-СПЕКТРЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Д. Б. Чамберс, Ф. Глоклинг, Дж. Р. С. Лайт

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1294
II. Потенциалы появления	1295
III. Общее обсуждение спектров	1298
IV. Металлы основной группы	1300
V. Переходные металлы	1304

I. ВВЕДЕНИЕ

Недавно были опубликованы обзор и монография по основной теории¹ и органическим аспектам² масс-спектрометрии. Таким образом, уже достаточно хорошо известно посвящение металлоорганических соединений при электронном ударе, чтобы можно было судить об основных различиях между органическими и металлоорганическими молекулами.

В этой статье прежде всего рассматриваются проблемы, связанные с идентификацией ионов, содержащих полиизотопные элементы; затем обсуждается вопрос об измерении потенциалов появления. Далее следуют обзор общих аспектов фрагментации металлоорганических соединений, обзор результатов, полученных в I основной группе и затем обзор данных, относящихся к соединениям переходных металлов. Диапазон рассматриваемых соединений включает металлоиды (Si и As) и карбонилы переходных металлов, но исключает бор и фосфор.

Астон³ применял летучие алкилы и карбонилы металлов для определения их изотопного состава. Для соединений, содержащих полиизотопные металлы, различия в относительных концентрациях изотопов приводят к образованию различных характерных осколочных ионов, которые легко опознать⁴⁻⁶ и которые способствуют идентификации веществ по спектрам низкого разрешения. По мере увеличения числа полиизотопных атомов в веществе расчет относительных интенсивностей пиков и комбинаций масс более целесообразно выполнять с помощью вычислительной техники⁷. При сравнении относительных интенсивностей ионов, содержащих полиизотопные элементы, с другими типами ионов необходимо суммировать вклад каждой комбинации изотопов. Например, спектр, имеющий три пика с относительной высотой 2 : 1 : 1, обусловленных $^{127}\text{I}^+$, $^{87}\text{Br}^+$ и $^{79}\text{Br}^+$ отвечают соотношению $\text{I}^+ : \text{Br}^+$ как 1 : 1 ($^{81}\text{Br} = 49\%$, $^{79}\text{Br} = 51\%$). Подобным же образом при подсчете относительных интенсивностей пиков нужно делать поправки на содержание в каждом ионе ^{13}C .

Хотя можно получить большую информацию при изучении масс-спектров низкого разрешения (1 : 1000), есть некоторые проблемы, для решения которых существенно иметь высокое разрешение, так как это

* Quart. Rev., 22, 317 (1968). Перев. с англ. Р. В. Кудрявцева.

позволяет обнаружить различия в точных значениях масс. Процессы фрагментации ионов, содержащих полиизотопные элементы, иногда приводят к наложению различных пиков, и тогда для идентификации этих ионов требуется высокое разрешение при измерении масс. Подобная ситуация возникает даже в простых молекулах, таких как тетраметилгерман, где ионы GeCH_5^+ , GeCH_4^+ , GeCH_3^+ , GeCH_2^+ , GeCH^+ и GeC^+ дают сложный набор пиков при низком разрешении. Идентификация может оказаться затруднительной также и для соединений с мононизотопным металлом. Например, спектр диэтилберилля имеет осколочный ион с массой 37, что, при отсутствии прибора с высоким разрешением, может быть с одинаковым основанием приписано как $\text{C}_2\text{H}_4\text{Be}^+$, так и C_3H^+ .

В масс-спектрах низкого разрешения часто появляются размытые «метастабильные» пики, обычно при нецелочисленных значениях масс. Это происходит за счет разложения ионов в зоне свободного полета между магнитным и электростатическим анализаторами (в приборах с двойной фокусировкой) и для превращения (1), если нет потерь внутренней энергии, то кажущаяся масса m^* метастабильного пика m^* может быть выражена уравнением (2):

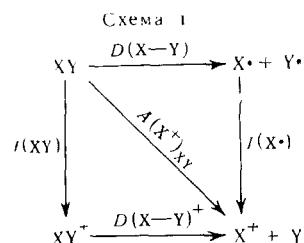


$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad (2)$$

Метастабильные пики не всегда симметричны⁸ и для ионов, содержащих полиизотопные элементы, существуют также и метастабильные изотопные пики. Если m_1 — осколок с большой массой, или если выделяющийся нейтральный фрагмент $(m_1 - m_2)$ достаточно велик, то индивидуальные пики частично налагаются друг на друга. Если нейтральный фрагмент содержит полиизотопный элемент, то направление ионизации тем или иным способом искажается⁴⁻⁶. Изменение ионизирующего напряжения от 30 до 70 эВ обычно не приводит к существенному изменению интенсивности ионов. Ниже 30 эВ осколочные ионы исчезают из спектра по мере достижения пороговой энергии для данного процесса.

II. ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЯВЛЕНИЯ

Теплоты образования и энергии диссоциации связей могут быть измерены или сравнены на основании измерений потенциалов появления с помощью цикла, приведенного на схеме 1¹:



$$A(X^+)_{XY} = I(XY) + D(X - Y)^+ + E_1 = \quad (3)$$

$$= I(X^{\cdot}) + D(X - Y) + E_2 \quad (4)$$

в которой $I(X^\cdot)$ — потенциал ионизации X^\cdot ; $A(X^+)_{xy}$ — потенциал появления X^+ из молекулы XY ; $D(X-Y)$ и $D(X-Y)^+$ — энергии диссоциации молекулы и молекулярного иона. Отсюда вытекают соотношения (3) и (4), в которых E_1 и E_2 — избыток кинетической энергии, возникающий в процессе диссоциации вместе с энергией возбуждения частиц X^+ и Y^\cdot . Такой же цикл может быть написан для образования Y^+ и X^\cdot . Существует множество доказательств¹ того, что если $I(X) < I(Y^\cdot)$, то ион X^+ и радикал Y^\cdot образуются без избытка энергии; тогда E_1 и E_2 можно приравнять нулю, однако, вообще говоря, энергии связей, полученные на основании потенциалов появления, по-видимому, представляют собой

ТАБЛИЦА 1

Средние энергии диссоциации связи металла — углерод в нейтральных молекулах и молекулярных ионах (ккал/моль)¹¹

	$\bar{E}(M-CO)^+$	$\bar{E}(M-CO)$	Термохим. данные ¹²
$Ni(CO)_4$	37	43	35·2
$Fe(CO)_5$	32	33	27·7
$Cr(CO)_6$	31	31	27·1
$Mo(CO)_6$	39	42	35·9
$W(CO)_6$	48	50	42·1
$V(CO)_6$	31	34	

величин зависит от правильности понимания процессов, происходящих в момент измерения, однако, вообще говоря, более надежны данные, полученные при измерении потенциалов появления ионов, образующихся при не слишком глубоких диссоциативных процессах.

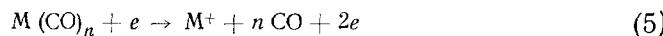
Потенциалы ионизации металлоорганических соединений, измеренные при электронном ударе, уменьшаются по мере увеличения размера органических групп, присоединенных к металлу. Для метильных производных металлов основной подгруппы ионизация происходит с меньшей энергией по мере увеличения атомного номера металла⁹. Для перфторалкиларсинов¹⁰ изменения наблюдавшихся потенциалов ионизации были коррелированы с индуктивным и электроноакцепторным влиянием групп, связанных с мышьяком. Потенциалы ионизации карбонилов металлов приблизительно равны потенциалам ионизации свободных металлов, из чего можно сделать вывод, что электрон удаляется главным образом с несвязывающей орбиты¹¹. Этот вывод подтверждается далее средними энергиями диссоциации связи металла — углерод, которые несколько ниже в молекулярном ионе, чем в молекуле (табл. 1).

Потенциалы ионизации бис-цикlopентадиенильных металлических комплексов также свидетельствуют о том, что электрон удаляется с несвязывающей орбиты, локализованной на металле, что согласуется с рассчитанными уровнями энергий молекулярных орбит в ферроцене¹³.

Методом электронного удара было определено сравнительно мало абсолютных значений энергий диссоциации связей, так как потенциалы ионизации металлоорганических радикалов в большинстве случаев неизвестны. Потенциал ионизации радикала $Mn(CO)_5$ (9,26 эв) был определен непосредственно, и в сочетании с потенциалом появления $Mn(CO)^+$ он приводит к величине 19—22 ккал/моль для $D[(CO_5)Mn-Mn(CO_5)]$. Хотя приведенное значение представляет собой энергию, необходимую для возникновения двух радикалов $Mn(CO)_5$, эти радикалы могут иметь различную геометрическую конфигурацию¹⁴. При термическом разложении пентакарбонила железа при высокой температуре источника (250—300°) образуются радикалы $Fe(CO)_4$, и их потенциал ионизации может

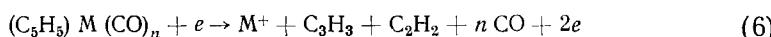
верхние возможные пределы. Для определения теплот образования и средней энергии связи металла — углерод использовались также потенциалы появления ионов металлов M^+ в спектрах многих металлоорганических соединений. Обоснованность использования измерений потенциалов появления для вывода термодинамических

быть измерен. При низких температурах источника (60—70°) может быть определен потенциал появления иона $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$, из которого было получено значение $D[\text{CO}_4\text{Fe}-\text{CO}]$, равное 6,1—6,9 ккал/моль¹⁵. В табл. 1 даны средние энергии диссоциации связи металл — углерод в карбонилах металлов, выведенные из потенциалов появления иона металла и исходя из предположения, что образование этого иона идет в соответствии с уравнением (5):

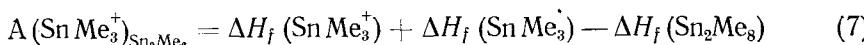


Разница между этими значениями энергий связи и величинами, полученными термохимическим путем, может быть обусловлена процессом фрагментации, протекающим с выделением энергии. Аналогичным образом были выведены средние энергии связей металл — кольцо в бис-цикlopентадиенильных комплексах^{13, 16}: $\{E(\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5)\} = 90 \pm 6$ (V, Cr); 72 ± 6 (Fe), 112 ± 6 (Ru), 79 ± 6 (Co); 71 ± 6 (Ni) ккал/моль]. Величины для ферроцена и никелоценена хорошо согласуются со значениями, полученными термохимическим методом.

Теплоты образования молекул могут быть вычислены на основе измерений потенциалов появления, если известна теплота образования лиганда или лигандов. В применении к бис-цикlopентадиенилам эти величины хорошо согласуются с калориметрическими измерениями¹³. Существует несколько примеров, когда потенциалы появления доказывают наличие специфического процесса разложения, протекающего при пороговой энергии. Например, для цикlopентадиенилметаллкарбонилов, $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{V}$) на основе потенциала появления иона металла можно сделать вывод о суммарном процессе, приводящем к его образованию¹⁷:



Были определены потенциалы ионизации триметилсилильных ионов Me_3Si^+ , полученные при изучении различных триметилсилильных соединений, однако лишь недавно удалось оценить¹⁸ энергию диссоциации связей $\text{Me}_3\text{Si}-\text{X}$. Потенциал ионизации триметилсилильных радикалов (7,1 эв) был определен на основе потенциала появления триметилсилильного иона из гексаметилдисилана, а также с помощью кинетических определений энергии диссоциации связи Si—Si в Me_6Si_2 . Альтернативный метод определения потенциалов ионизации и теплот образование металлоорганических радикалов применим к соединениям, содержащим связь металл — металл, таким как $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ ¹⁹. Сначала определяют теплоту образования SiMe_3^+ исходя из потенциала появления SnMe_3^+ из гексаметилдистанана и теплоты образования гексаметилдистанана по реакции (7). Потенциал ионизации SnMe_3 [$\Delta H_f(\text{SnMe}_3^+) - \Delta H_f(\text{SnMe}_3)$] оценен в 6,54 эв¹⁹, а потенциал ионизации радикала трифенилолова 5,51 ± 0,5 эв²⁰.



В тех случаях, когда потенциал ионизации металлоорганических радикалов неизвестен, все же возможно сравнивать энергии диссоциации связей исходя из различий в потенциалах появления. Например, было показано, что прочность связи Ge—Sn в $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{GeMe}_3$ на $12 \pm 3,2$ ккал/моль выше, чем прочность связи фенил — олово в тетрафенилолове⁴⁻⁶. Энергии связей в молекулярных ионах были получены из уравнения (3)

измерением потенциала ионизации молекулярного иона $I(XY)$ наряду с $A(X^+)_{XY}$ (см. табл. 2). В литературе описаны многочисленные разноречивые данные для многоядерных карбонилов металлов; эти вариации могут быть обусловлены термическим разложением при различных температурах источника¹⁵.

ТАБЛИЦА 2

Приблизительные значения энергий фиксации связей
в молекулярных ионах (ккал/моль)

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
$D(C_5H_5M^+—C_5H_5)$ ^{10, 12}	123	151	87	153	180	25		
$D(C_6H_6M^+—C_6H_6)$ ¹²		81						
$D(C_5H_5M^+—C_6H_6)$ ¹²			122					
$D[(CO)_xM^+—CO]$ ¹⁹		11—28		5—34		16	22—34	32
$D(MeM^+—Me)$		45 (Be) ¹⁷	53 (Zn) ⁷	30 (Hg) ⁷				
$D(Me_2M^+—Me)$ ⁷		23 (Al)	58 (Sb)					
$D(Et_3Sn^+—Et)$ ⁴	14			$D(PhEt_2Sn^+—Ph)$	10			

III. ОБЩЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ

Важность масс-спектроскопического изучения металлоорганических соединений, помимо вывода термодинамических величин, заключается в установлении молекулярной формулы и получении информации о строении молекул. Большая часть последующего обсуждения касается вопросов фрагментации различных типов соединений. Лишь в тех случаях, когда изучен ряд соединений данного типа, можно с достаточным основанием приписать исследуемому соединению данную структуру, среди возможных изомеров и это служит главным подтверждением правильности эмпирического подхода к масс-спектрометрии. Например, дигерман $Et_5(C_6H_{11})Ge_2$ дает метастабильный переход при отщеплении гексена, что подтверждает его строение. Однако, если бы мы заранее ничего не знали о способах фрагментации алкилгерманов, то отщепление гексена могло бы быть отнесено²⁰ за счет изомерной структуры $Et_4(Bu)_2Ge_2$. Причина многих различий в поведении органических и металлоорганических соединений при электронном ударе состоит в низкой прочности связей $M—C$ и $M—H$ по сравнению со связями $C—C$ и $C—H$. Повышенная электроотрицательность углерода и водорода по сравнению с металлами означает, что при распаде положительного иона заряд легче остается на фрагменте, содержащем металл, и для большинства металлоорганических соединений большую часть ионного тока несут частицы, содержащие металл. Тем не менее есть примеры переходов, в которых металлсодержащий фрагмент отщепляется в виде нейтральной молекулы или радикала. Интенсивные углеводородные пики дают те соединения (например меркур- или бериллийалкилы), которые до ионизации термически разлагаются при температуре источника. Следовательно, условия эксперимента в ходе записи спектров могут сильно влиять на интенсивности ионов. Есть случаи, когда потенциал ионизации углеводородного радикала оказывается ниже потенциала ионизации металла, и это объясняет, например, высокую интенсивность иона $C_7H_7^+$ (тропилия) в масс-спектре тетрабензилгермана:



Вопрос о том, какой электрон, связывающий или несвязывающий, отрывается в момент первичной ионизации, не находит четкого отображения в интенсивностях пиков. Органические производные элементов группы IVб обычно имеют низкую интенсивность молекулярных ионов,

согласующуюся с отрывом электрона от связи молекулярных ионов, согласующуюся с отрывом электрона от связи $M-C$. Однако молекулярные ионы имеют высокую интенсивность в бериллийалкилах, в которых должен отрываться именно связывающий электрон. Алкильные производные ртути, цинка или алюминия тоже дают интенсивные молекулярные пики.

В основной группе металлоорганических соединений молекулярные ионы обычно распадаются с отщеплением радикала, что приводит к образованию ионов с четным числом электронов, например:



Главной особенностью последующих процессов фрагментации (как и в случае органических соединений) является тенденция к дальнейшему образованию ионов с четным числом электронов. Таким образом, ионы R_3M^+ ($M=Si, Ge, Sn, Pb$) легче теряют алкан или молекулы R_2 , чем радикал, что привело бы к иону с нечетным числом электронов R_2M^+ :



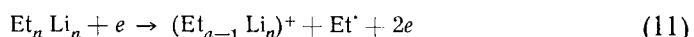
Несмотря на скучность данных по энергиям связей, по-видимому, наиболее слабая связь в молекулярном ионе несимметричных органических производных IV группы окажется той же самой связью, что и в молекуле, и эта связь будет рваться легче других. Интенсивность пика иона металла M^+ зависит от прочности связей $M-C$, $M-H$ и $M-M$, а также от потенциала ионизации металла, и среди металлов IV группы эти ионы имеют наибольшую интенсивность для олова и свинца, где энергии связей и потенциалы ионизации низки. Различия в спектрах и интенсивности пиков ионов гидридов металлов, образующихся чуть ли не изо всех типов металлоорганических соединений просто поразительны, особенно для таких металлов как ртуть и свинец.

Комплексы переходных металлов, такие как карбонильные или циклопентадиенильные, часто дают интенсивные молекулярные ионы, и их фрагментация не определяется факторами четности или нечетности электронов. Это отличие можно объяснить, если первичная ионизация идет с отрывом электрона преимущественно с несвязывающей орбиты. Относительные прочности металл-углеродной связи оказывают значительное влияние на процесс фрагментации, например, в π -циклопентадиенилметаллкарбонилах, распадающихся с последовательной потерей окиси углерода перед расщеплением или фрагментацией циклопентадиенильной группы; $[D(\pi-C_5H_5-M) > D(M-CO)]$. Подобно этому в карбонилах, имеющих связь металл — металл, увеличение прочности связи $M-M$ с увеличением атомного веса в таком ряду как $Mn_2 < MnRe < Re_2$ находит отражение в доле ионного тока, которую несут ионы, имеющие незадротную связь $M-M$.

Степень достоверности, с которой определенная структура может быть приписана тем или иным ионам, весьма ограничена. Высокая энергия электронного пучка (обычно ~ 70 эВ) обеспечивает легкое протекание мономолекулярных процессов, что может обесценить структурные выводы. Соединения, имеющие связь металл — металл, весьма склонны к перегрупировкам, особенно если эта связь прочнее других связей в молекуле. Несмотря на эти ограничения масс-спектрометрия позволила надежно установить ряд новых структур, будучи, кроме того, наиболее четким методом определения молекулярного состава.

IV. МЕТАЛЛЫ ОСНОВНОЙ ГРУППЫ

Литий. Масс-спектры литийалкилов представляют интерес в связи с тем, что они ассоциированы в газовой фазе. Ни одно из изученных соединений²¹ не дает молекулярных ионов, однако идентичность первичных ионов может быть выведена из измерений потенциалов появления осколочных ионов. Этим способом было показано, что пары этиллития состоят из частиц тетрамера и гексамиера, которые распадаются по реакции (11) в процессе ионизации. Аналогичные эксперименты показывают, что литийметилтриметилсилан $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ в парах тетрамерен.

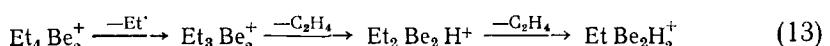


В масс-спектрах литийалкилов наибольшую интенсивность имеют ионы Li_2R^+ ; интенсивности ионов и потенциалы появления позволяют предположить, что процессы разложения идут легче, если n — четное число.

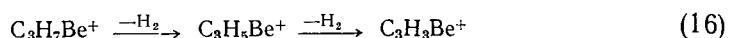
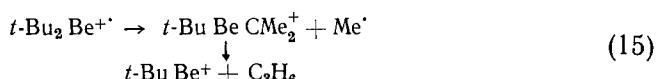


Бериллий, магний, цинк и ртуть. Эта группа металлалкилов имеет много общих черт, отражающих изменения потенциала ионизации и энергии связей М—С и М—Н. За исключением ди-трет.-бутилберилля, все бериллийалкилы ассоциированы мостиковыми связями Ве—С—Ве, обычно с образованием димеров в газовой фазе. Низкая энергия этих мостиковых связей (вероятно менее 10 ккал на связь С—Ве) означает, что димеры и тримеры можно наблюдать лишь при весьма тщательно контролируемых условиях работы спектрометра. Интенсивности всех ионов, содержащих бериллий, и в особенности димеров и тримеров, уменьшаются по мере роста температуры источника за счет диссоциации мостиковых связей и за счет термического разложения перед ионизацией²⁰.

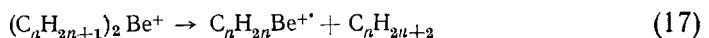
Масс-спектрометрия дает единственное прямое доказательство того, что бериллийалкилы ($\text{R}=\text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$) ассоциированы в газовой фазе²⁰. Диэтилбериллий дает даже тримерный ион Et_5Be_3^+ , в то время как Et_3Be_2^+ имеет очень большую интенсивность при низкой температуре источника ($<50^\circ$). Фрагментация бериллийалкилов отражает повышенную стабильность ионов с четным числом электронов, как это показано в последовательностях (13) и (14):



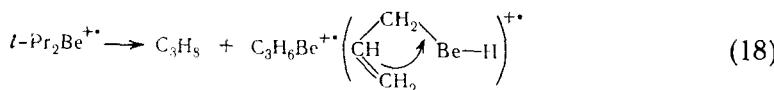
Высшие алкилпроизводные тоже дают переходы с разрывом связей С—С и С—Н, как это показано в (15) и (16):



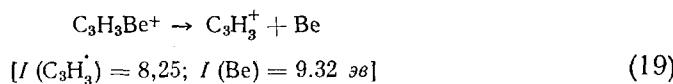
Отщепление алкана от мономерных ионов с нечетным числом электронов — весьма легко идущий процесс (17), в противоположность поведению металлалкилов группы IVб:



Для дизопропилберилля наиболее интенсивный ион в спектре — $C_3H_6Be^{+}$, но измерения потенциалов появления наводят на мысль, что его образование сопровождается значительной перегруппировкой, вероятно, в гидрид алкилберилля:



Всегда наблюдается отщепление алкена от мономера, хотя образующийся ион гидрида имеет обычно низкую интенсивность. Отщепление металла можно наблюдать в тех случаях, когда потенциал ионизации углеводородного радикала меньше, чем потенциал ионизации берилля:

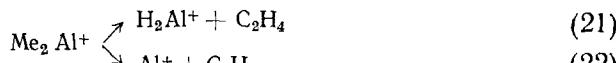


Среди соединений переходных металлов есть данные по бис-цикlopентадиенилмагнию¹³. Изучались также некоторые алкильные производные цинка^{9, 20} и ртути⁹. Они дают интенсивные молекулярные ионы, а в случае ртутьалкилов (Me, Et, *n*-Bu) большой вклад в общий ионный ток вносят углеводородные ионы, хотя частично это может быть обусловлено термическим разложением до ионизации. Наблюдалась низкая интенсивность ионов гидридов (MH^{+} или RMH^{+}), однако основным процессом является простой разрыв связи:

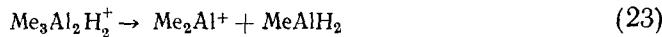


Алюминий. Алюминийалкилы тоже ассоциированы в парах и при низкой температуре источника для Me_3Al ^{9, 20}, но не для Et_3Al , удалось обнаружить димерные ионы. Напротив, соединения с группами, легко образующими мостиковые связи²², такие как $(EtAlOEt)_2$ и $(R_2AlNCPh_2)_2$, дают исходные димерные ионы с высокой интенсивностью даже при температуре источника около 200°.

Триметилалюминий распадается преимущественно с последовательной потерей метильных радикалов⁹, однако при этом были обнаружены метастабильные пики, свидетельствующие о более сложных перегруппировочных процессах, таких как (21) и (22):

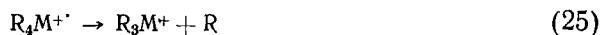


Пары диметилалюминийгидрида содержат димеры и тримеры при 80°, но в его масс-спектре имеется лишь очень незначительный пик тримерного иона $Me_5Al_3H_3^{+}$, в то время как димерные ионы, по-видимому, связанные водородными мостиками, имеют высокую интенсивность²⁰. Эти ионы распадаются частично путем отщепления молекул метилалюминийгидрида:



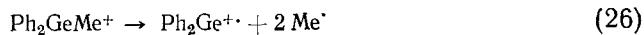
Кремний, германий, олово и свинец. Органические производные кремния^{4-6, 9, 18, 23-27}, германия^{4-6, 9, 20, 23}, олова^{4-6, 9, 19, 23} и свинца^{4-6, 9, 23} были объектом многочисленных исследований. Их масс-спектры имеют

много общих черт; наблюдавшиеся различия качественно согласуются с уменьшением потенциала ионизации металла по мере увеличения атомного номера и по мере уменьшения прочности связей металл — углерод и металл — водород. Например, ионы металлгидридов наименее интенсивны для свинца и в тетраэтилсвинце от иона Et_3Pb^+ отщепляется бутан, но с более легкими металлалкилами группы IVb подобный процесс наблюдается редко. Молекулярные ионы имеют обычно низкую интенсивность, и отщепление радикала при разрыве связи $\text{M}-\text{X}$ оказывается главным путем разложения для молекулярного иона и других ионов с нечетным числом электронов:



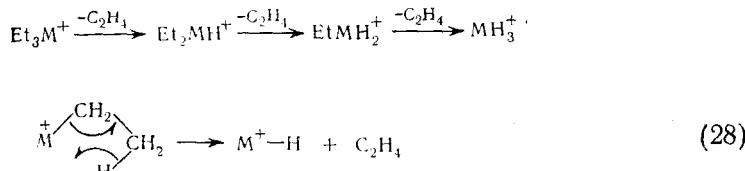
В несимметричных молекулах, таких как $\text{R}_3\text{MR}'$, относительная вероятность расщепления различных связей зависит от прочности связей в молекулярном ионе и от относительной стабильности образующихся радикалов и ионов. По-видимому, даже можно сказать, что легче всего отщепляется тот радикал, который связан наименее прочной связью с металлом в нейтральной молекуле. Например, в Me_2SnEt_2 и Ph_2SnEt_2 основной ион образуется при отщеплении этильного радикала от молекулярного иона, в то время как в случае Me_2SiCl_2 ион MeSiCl_2^+ имеет большую интенсивность, чем Me_2SiCl^+ . Относительные энергии диссоциации таковы: $D(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Me}) > D(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Et})$, $D(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Ph}) > > D(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Et})$ ¹⁹, $D(\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Ph}) > D(\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Et})$ ⁴⁻⁶ и $D(\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}) > > D(\text{Me}_3\text{Si}-\text{Me})$ ¹⁸. Аналогично этому в соединениях, имеющих связь металл — металл типа $\text{R}_2\text{MM}'\text{R}_3'$ ($\text{M}=\text{M}'=\text{Si, Ge, Sn}$) значительное расщепление связи металл — металл происходит лишь в том случае, если эта связь наиболее слабая в молекуле. Для соединений типа $\text{R}_3\text{M}-\text{M}'\text{Ph}_3$ ионы $\text{Ph}_3\text{M}'^+$ имеют наибольшую интенсивность независимо от взятого металла. Это можно объяснить одновременным действием различных факторов: потенциал ионизации радикалов $\text{Ph}_2\text{M}'^+$ может быть ниже, чем потенциал ионизации R_3M^+ ; делокализация заряда на фенильных группах будет стабилизировать ион $\text{Ph}_3\text{M}'^+$, и для иона $\text{Ph}_3\text{M}'^+$ существует меньше энергетически выгодных путей распада, чем для иона R_3M^+ . В метилполигерманах $\text{Me}_{2n+2}\text{Ge}_n$ ($n=2, 4, 5$ или 6) за потерей метильного радикала следует отщепление групп Me_2Ge . В то время как циклические органосиланы $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$ дают лишь один основной осколочный ион за счет отщепления метильного радикала от молекулярного иона, линейные силаны типа $\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_{0, 1, 2}\text{SiMe}_3$ распадаются с разрывом связи метилен — кремний.

Радикальный распад ионов с четным числом электронов наблюдается редко, и лишь несколько подобных примеров подтверждены метастабильными пиками:

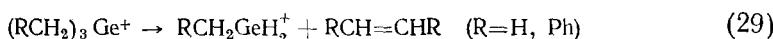


Распад с разрывом связей С—С и С—Н наиболее очевиден для органосиланов, однако и толилгерман дает ионы с потерей метильной группы. В соединениях типа R_4M дважды и трижды заряженные ионы либо отсутствуют, либо имеют низкую интенсивность, но для метилсилоксанов, силазанов и родственных им соединений, имеющих более одного атома металла, они довольно интенсивны, что указывает на отрыв метильной группы с одним электроном от каждого атома кремния. В гермоксанах $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{O}$ дважды заряженные ионы более заметны, чем в дигерманах R_6Ge_2 .

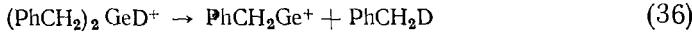
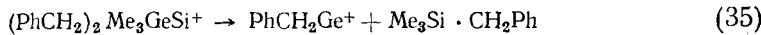
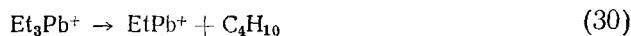
Отщепление алkenов — важный процесс фрагментации для всех σ -связанных металлалкилов, часто дающий интенсивные метастабильные ионы. Это — общая реакция для ионов с четным числом электронов, содержащих группировку R_2CHCH_2M , и она является, вероятно, процессом β -отщепления:



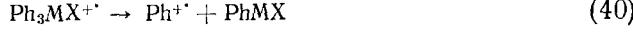
Отщепление алkenов от ионов с нечетным числом электронов не наблюдалось; по механизму (28) при этом должен образовываться пятикоординационный интермедиат, что может быть энергетически невыгодным по сравнению с отщеплением радикала. Более сложные процессы отщепления алkenов идут в случае бензильных и метильных производных:



Эlimинирование молекулы при разрыве двух связей $M-X$ наиболее благоприятно для тяжелых металлов, и лишь сравнительно малое число органосилианов дают метастабильные пики, отвечающие эlimинированию алкана или водорода. Это опять-таки отражает изменения в энергии связей $M-C$ и $M-H$ в группе. В реакциях (30—35) показаны типы нейтральных молекул, образующихся таким способом. Для таких реакций как (32) почти наверняка расщепляется именно связь $M-H$, так как в случае трибензилдайтерогермана такой разрыв [реакция (36)] подтвержден метастабильным переходом.



Этот тип фрагментации иногда наблюдался для ионов с нечетным числом электронов, когда продукт (тоже с нечетным числом электронов) часто имеет высокую интенсивность, как например, в реакциях (37—40):

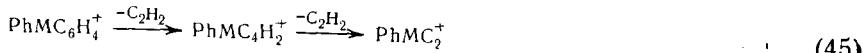


Расщепление одной связи $M-X$ в металл-арильных ионах [реакция (41)] с четным числом электронов происходит в слабой степени. Подобное разложение, включающее потерю метана, наблюдалось в случае метил-

силазанов и циклических кремний-метиленовых соединений. Единственными ионами с нечетным числом электронов, дающими параллельный процесс (42), оказались галогениды трифенилолова:



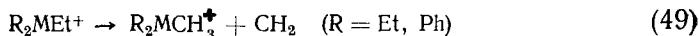
Многие ионы с низкой интенсивностью образуются по реакциям, не связанным с расщеплением связей с металлами. Например, высшие металлалкилы элиминируют фрагменты низших алканов [реакция (43)]. Свинецалкилы, в частности, дают интенсивные ионы, образующиеся при перегруппировке алкильных групп и в тетра-*n*-пропилсвинце ион MePb^+ — наиболее интенсивный ион в спектре. В некоторых случаях невозможно определить разрываются ли связи металл — углерод. Например, диметилсилазициклогексан дает интенсивный ион за счет потери этилена (44). Подобно этому ионы фенилметаллов частично разлагаются путем последовательного отщепления ацетилена (45, 46):



Потеря ацетилена — процесс, требующий высокой энергии; он прекращается при 20 эв и уменьшается в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$. Степень отщепления молекулы водорода подчиняется тем же закономерностям и может быть обусловлена постепенным уменьшением прочности связи $\text{M}-\text{C}$:



Отщепление метиlena от иона триметилолова подтверждено метастабильным переходом, а тетраэтильные производные германия, олова и свинца дают малоинтенсивные ионы, которые лучше всего приписать стщеплению метилената:

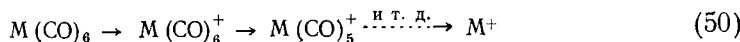


Мышьяк, сурьма и висмут. Были изучены трифенил-²⁸ и триметил-производные²⁹ мышьяка, сурьмы и висмута. Оказалось, что интенсивности молекулярных ионов уменьшаются в ряду: $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$, в то же время, как и предполагали, интенсивности ионов металлов следуют обратному порядку. Потеря H_2 (или 2H^+) от ионов R_2M^+ наблюдалась для соединений мышьяка и сурьмы, но не висмута.

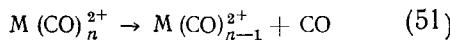
V. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Масс-спектры органических соединений переходных металлов классифицированы в соответствии с типами имеющихся в молекуле лигандов, так как именно они обусловливают основные характеристики спектров, а влияние металла оказывается более тонким.

Карбонилы. Моноядерные карбонилы железа, никеля, хрома, молибдена, вольфрама и ванадия^{3, 11, 15} проявляют заметное разложение молекулярных ионов за счет последовательной потери моноокиси углерода:



Измерения потенциала появления указывают, что ионизация карбонилов при электронном ударе происходит главным образом за счет отрыва несвязывающих электронов¹¹, а последовательная потеря карбонильных групп часто подтверждается метастабильными пиками³⁰. Ионы металлов M^+ часто имеют наибольшую интенсивность в спектрах, однако образуются также и двухзарядные молекулярные и осколочные ионы, которые распадаются с последовательной потерей моноокиси углерода^{11, 30}:



Карбонилы более тяжелых металлов дают карбидные ионы $M(CO)_nC^+$, которые распадаются с потерей карбонила^{11, 15, 30, 31}:

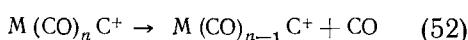
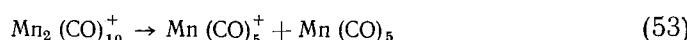


ТАБЛИЦА 3

Относительные интенсивности ионов с M_3 , M_2 и M	M_3	M_2	M
$Mn_2(CO)_{10}$	—	59	41
$ReMn(CO)_{10}$	—	71	29
$Re_2(CO)_{10}$	—	96	4
$Fe_3(CO)_{12}$	36	4	60
$Ru_3(CO)_{12}$	93	5	2
$Os_3(CO)_{12}$	100	0	0

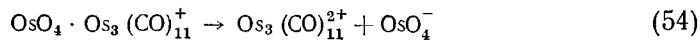
Различия во фрагментации би- и полиядерных карбонилов позволяют судить о прочности связи металл — металл. Для карбонилов, имеющих настоящую связь металл — металл, таких как $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$ и $ReMn(CO)_{10}$ ^{15, 31}, большую долю ионного тока несут ионы, имеющие связь металл — металл, и эта доля увеличивается по мере увеличения атомного веса металла (табл. 3). Эта тенденция, а также наблюдение, что двухзарядные ионы с двумя атомами металла имеют большую интенсивность для более тяжелых металлов свидетельствуют о большей прочности связи металл — металл для тяжелых металлов, имеющих более высокую степень окисления. Из этого ряда лишь марганец дает метастабильный пик за счет расщепления связи $M—M$:



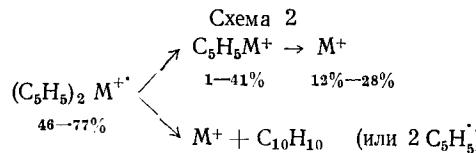
Соединения с мостиковыми карбонильными группами и со слабым взаимодействием металл — металл легко распадаются давая моноядерные ионы. Например, для $Fe_2(CO)_9$ все ионы $Fe_2(CO)_{0-9}$ имеют малую интенсивность, и в спектре преобладают ионы $Fe(CO)_{0-5}$. В дикобальтотакарбониле, несмотря на наличие мостиковых карбонильных групп, взаимодействие металл — металл сильнее и диметаллические ионы имеют большую интенсивность^{15, 31}. Различия в связях видны¹⁵ из масс-спектров карбонилов $M_3(CO)_{12}$ ($M=Fe, Ru, Os$) (табл. 3); лишь комплекс железа имеет мостиковые карбонильные группы. В $Co_4(CO)_{12}$ большую долю ионного тока несут ионы, содержащие четыре атома кобальта¹⁵.

Тетраокись осмия и $Os_3(CO)_{12}$ образуют комплекс $Os_4O_4(CO)_{12}$, который был идентифицирован лишь на основании его масс-спектра. Молекулярный ион дает основной пик, и ионы, образующиеся при последовательном отщеплении всех 12 карбонильных групп имеют высокую интенсивность, но соответствующие двухзарядные ионы отсутствуют. Однако в спектре имеются двухзарядные ионы $Os_3(CO)_n^{2+}$ ($n=0—11$) и нет однозарядных ионов этого типа. Эти необычные явления можно

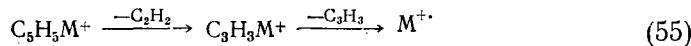
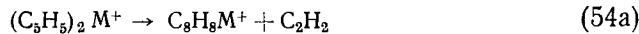
объяснить последовательным отщеплением отрицательного иона OsO_4^- и карбонильной группы^{15, 32}:



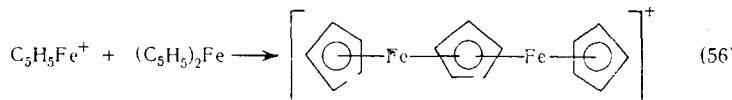
Углеводородные комплексы. Есть много работ, в которых изучались *бис- π* -циклопентадиенильные соединения железа, кобальта, никеля, ванадия, хрома, рутения, рения, осмия^{10, 30}. Молекулярный ион всегда имеет высокую интенсивность, а расщепление связи металл — кольцо тоже приводит к интенсивным ионам (схема 2):



Фрагментация циклопентадиенильных групп идет главным образом путем отщепления ацетилена, однако ионы с малой интенсивностью получаются и при отрыве H^+ и CH_3^+ и других углеводородных радикалов:



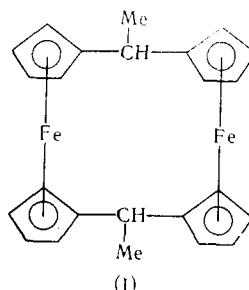
Изоэлектронные циклопентадиенилы железа, рутения и осмия, а также изоэлектронные гидриды $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TC}_2\text{H}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ дают¹³ близкие интенсивности ионов, имеющих одинаковое число атомов углерода. Некоторые *бис*-циклопентадиенилы образуют ионы с массой, превосходящей массу молекулярного иона, что объясняется реакциями между ионом и молекулой. При изучении масс-спектра смеси ферроцена и никелецена были обнаружены ионы типа $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{FeNi}^+$, а в спектре ферроцена были найдены ионы, образующиеся при фрагментации $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}_2^+$.



Ионные циклопентадиенилы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mn}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ дают осколочные ионы, подобные тем, которые образуются из π -связанных комплексов, хотя и с очень разной относительной интенсивностью, указывающей¹³ на структурные различия $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}^+, 19; \text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+, 29; \text{Mn}^+, 25\%; (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}^+, 21; \text{C}_5\text{H}_5\text{Mg}^+, 38; \text{Mg}^+, 31\%]$. По мере увеличения заместителей в кольцах ферроцена интенсивность ионов, содержащих металл, уменьшается³⁴.

Более слабая связь металл — кольцо в бензольных комплексах, пожалуй, находит отражение в изоэлектронном ряду: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_6\text{H}_6$ и $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$. В спектрах этих веществ наибольшую интенсивность среди металлокомплексов имеют ионы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$ и Cr^+ . В дифенилхроме интенсивность ионов, образуемых при фрагментации бензола, довольно высока; сообщается^{13, 15} также и об образовании дважды заряженного молекулярного иона [содержащего хром (II)]. Масс-спектрометрия была очень полезна при расшифровке строения более сложных циклопентадиенилов, таких как (I), для которого молекулярный ион имеет наибольшую интенсивность, и были обна-

руженены метастабильные переходы для последовательной потери двух метильных групп³⁵. Аналогичным образом циркониевый комплекс $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2\}_2\text{O}$ дает³⁶ много ионов, содержащих Zr_2O :

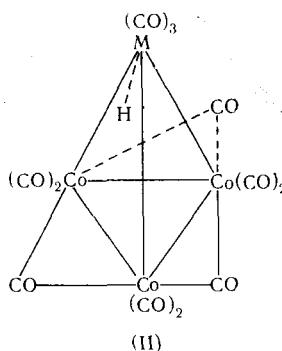


Некоторые π -аллильные комплексы слишком неустойчивы, чтобы дать молекулярные ионы при электронном ударе, и для уменьшения процессов фрагментации в этих случаях применялась масс-спектрометрия с ионизацией полем. Фрагментация при электронном ударе *бис*- π -аллильных комплексов никеля приводит к отщеплению этилена и отщеплению аллильных радикалов от молекулярного иона, в то время как в платиновом аналоге доминирует отщепление пропилена³⁷.

Карбонилгидриды. В масс-спектрах металлокарбонилгидридов водород прочно удерживается молекулярными и осколочными ионами. Марганецкарбонилгидрид дает два ряда ионов $\text{HMn}(\text{CO})_6^+$ и $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$, в которых отщепление водородного радикала конкурирует с отщеплением окиси углерода¹⁵.

Полиядерные карбонилгидриды отщепляют окись углерода более охотно, чем водород, например, в $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}$ главным пиком оказался $\text{H}_3\text{Mn}_3(\text{CO})_4^+$. В аналогичных карбонилгидридах рения и рутения $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ молекулярные ионы имеют высокую интенсивность^{38, 39}. Полиядерные карбонилгидриды представляют собой сложнейшую аналитическую проблему, и число атомов водорода, связанных с металлом, обычно не может быть предсказано. Для большинства соединений этого типа молекулярный состав был надежно установлен на основании их масс-спектров. В комплексном борогидриде $\text{H}_7\text{B}_2\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}$ шесть атомов водорода образуют мостиковые связи $\text{B}-\text{H}-\text{Mn}$, а седьмой атом водорода занимает мостиковое положение поперек связи $\text{Mn}-\text{Mn}$. Из масс-спектра этого борогидрида видно, что все атомы водорода сохраняются до тех пор, пока не отщепятся четыре карбонильные группы и вообще, по-видимому, мостиковые атомы водорода удерживаются более прочно, чем концевые³⁹.

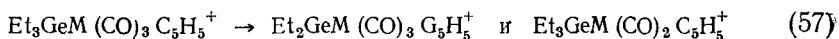
Строение некоторых необычных соединений было подтверждено на основании их масс-спектров. Например, железным и рутениевым комплексам, $\text{HMCo}_3(\text{CO})_{12}(\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru})$ была приписана структура (II), в которой атом водорода заключен в металлическую клетку. Их масс-спектры дают молекулярный ион, последовательно теряющий шесть карбонильных групп. Затем наблюдается незначительная потеря водорода по мере отщепления оставшихся шести карбонильных групп. Потеря водорода становится существенной лишь после разрушения тетраэдра из атомов металла Co_3M . Хотя водород в веществе был первоначально связан с железом или рутением, наблюдались⁴⁰ также малоинтенсивные ионы кобальтгидридов (HCo_3^+ и HCo_2^+).



(II)

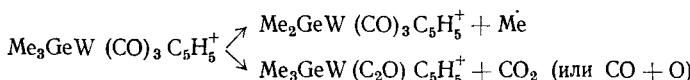
Металлкарбонилы с углеводородными лигандами. Масс-спектры комплексов, имеющих различные лиганды, связанные с переходным металлом, отражают различия в прочности связи металл—лиганд. В циклопентадиенилметаллкарбонилах карбонильные группы отрываются раньше циклопентадиенильных, хотя в некоторых случаях может быть обнаружен ¹⁷ ион MCO^+ . Циклобутадиенжелезотрикарбонил ведет себя подобным образом, т. е. карбонильные группы отрываются до фрагментации и отщепления циклобутадиена ⁴¹. В бензолхромтрикарбониле ионы $Cr(CO)_{9-3}^+$ имеют малую интенсивность, а в циклопентадиенилникельнитрозиле ион $NiNO^+$ имеет интенсивность, равную 1,5% от основного пика $C_5H_5Ni^{+15}$. В $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ обе карбонильные группы отрываются до отщепления нитрозильной группы ⁴².

В молебденовых и вольфрамовых комплексах таких как $Et_3GeM \cdot (CO)_3C_5H_5$, большую долю ионного тока несут частицы, содержащие группу GeM , и молекулярные ионы имеют большую интенсивность. При отщеплении этильного или карбонильного радикала образуются первичные осколочные ионы, а дальнейшая деградация идет с отщеплением этилена и карбонила:



Наиболее необычная черта в спектре триметилгермилвольфрамового комплекса состоит в том, что молекулярный ион распадается с потерей метильного радикала или двуокиси углерода ⁴³ (схема 3).

Схема 3



Влияние мостиковых карбонильных групп на образование диметаллических ионов было изучено на димерных соединениях $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ и $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$. В первом соединении наиболее интенсивный ион имеет состав $(C_5H_5)_2Mo_2^+$, а в комплексе железа, имеющем мостиковые карбонильные группы, димерные ионы имеют малую интенсивность ¹⁵ и основным пиком является $C_5H_5Fe^+$. Эти комплексы образуют ионно-молекулярные ассоциаты, как в случае ферроцена ¹³. В циклогексадиенжелезотрикарбониле потеря молекулярного водорода играет важную роль, что, возможно, приводит к π -бензолкарбонильным ионам ⁴².

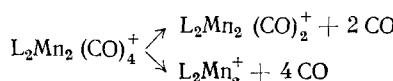
Карбонилгалогениды. Марганец- и ренийкарбонилгалогениды $(CO)_5MX$ и $Fe(CO)_4I_2$ в сравнимой степени отщепляют карбонил и га-

лоид от молекулярных ионов, хотя ионы MX^+ имеют значительную интенсивность. В димерах с мостиковым галоидом, таких как $(CO)_8 \cdot Mn_2X_2$, группировка Mn_2X_2 остается незатронутой вплоть до полного отрыва карбонильных групп. Как и в случае гидридов, по-видимому, есть заметная разница в легкости отщепления концевых и мостиковых лигандов^{15, 38}.

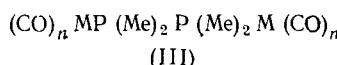
Карбонил-фосфорные комплексы. Различия в донорно-акцепторных свойствах фосфинов и окиси углерода сильно влияют на фрагментацию. В карбонилтрифенилфосфиновых комплексах молибдена и вольфрама $Ph_3PM(CO)_5$ трифенилфосфинаовая группа отщепляется лишь после полной потери карбонильных групп; при этом происходит лишь незначительная фрагментация фосфина. С другой стороны, хелатные фосфиновые комплексы $(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)M(CO)_4$ отщепляют этилен и дают ион $(Ph_2P)_2M^+$.

В двуядерных комплексах с третичными фосфинами $[P_3PMn(CO)_4]_2$ интенсивность ионов, содержащих два атома металла, низка по сравнению с незамещенными двуядерными карбонилами, и арилфосфины увеличивают этот эффект еще больше, чем алкилфосфины. Двуядерные фосфитные комплексы $[(PO)_3PMn(CO)_4]_2$ легче теряют карбонильные группы, чем фосфитную, при этом возникают метастабильные пики, соответствующие отрыву четырех и двух карбонильных групп¹⁵ (схема 4).

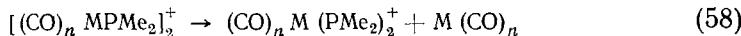
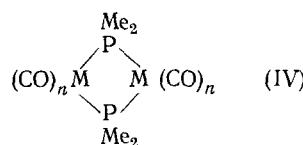
Схема 4



Были изучены также некоторые комплексы Cr, Fe, Mn, Mo и W[III) и (IV)], имеющие фосфиновый мостик. Отрыв карбонильных групп от этих соединений происходит без затрагивания ядра $M_2P_2Me_4$.



Для соединения типа (IV) моноядерные ионы, в состав которых входит металл, имеют малую интенсивность и, вероятно, образуются⁴⁴ по реакции (58):

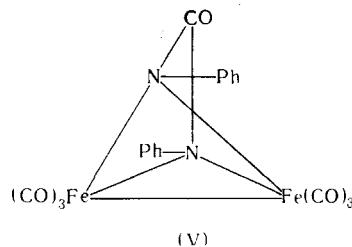


Карбонил-серные комплексы. Сера — очень прочный лиганд для многих переходных металлов, и трехъядерный комплекс $Fe_3(CO)_9S_2$ теряет все карбонильные группы, а ион $Fe_3S_2^+$ дает главный пик в спектре⁴⁵. Аналогично этому карбонилы металлов, имеющие тиомостики, например, $Fe_2(CO)_6S_2R_2$, $Mn_2(CO)_8S_2R_2$ и $Re_2(CO)_8S_2Ph_2$, напоминают фосфорные и галоидные аналоги тем, что сохраняют структуру $M_2S_2R_2$ вплоть до полной потери карбонильных групп. После этого, если R — этил или бутил, наблюдается отщепление алкена. Похожие свойства имеют тримерные и тетрамерные соединения^{38, 46}.

Другие заместители. Отщепление окиси азота от комплексов типа $Co(CO)_3NO$ и $Fe(CO)_2(NO)_2$ конкурирует на всех стадиях с отщеплени-

ем карбонильных групп. В комплексе с трихлоридом фосфора $\text{Co}(\text{CO})_2 \cdot (\text{NO})\text{PCl}_3$ молекулярный ион теряет в равной степени хлоридный радикал и три нейтральных лиганда¹⁵. Для комплексов переходных металлов группы IVб, например $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Ru}(\text{CO})_4$, метильный радикал отщепляется до отрыва карбонильной группы⁴⁷, в то время как в $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ион с наибольшей массой Ph_3SnMn^+ последовательно отщепляет фенильные радикалы⁷.

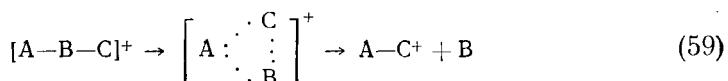
Масс-спектрометрия подтвердила ряд необычных структур. Вещество $(\text{PhN})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$, образующееся при реакции между $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и фенилизоцианатом, дает молекулярный ион и осколки, включающие потерю лишь шести карбонильных групп, за которой следует отщепление фенилизоцианата. Это поведение полностью согласуется со структурой (V)⁴⁸.



Другим новым примером может служить карбонилкарбид рутения $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$, в котором «карбидный» атом лежит близко к центру неправильного октаэдра рутениевых атомов с мостиковыми и концевыми карбонильными группами⁴⁹. Если принять эту структуру, то масс-спектр становится понятен, так как в нем имеется молекулярный ион, ступенчато отщепляющий все 17 карбонильных групп, что приводит в конце концов к весьма интенсивному иону Ru_6C^+ . Никаких однозарядных ионов низших масс обнаружено не было, были, однако, найдены⁵⁰ двузарядные ионы $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{9-17}^{2+}$.

Связанные комплексы. Сравнение масс-спектра σ -бензилжелезного комплекса $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{Ph}$ с масс-спектром пентафторфенильного аналога приводит к предположению, что при ионизации лишь первое из этих веществ дает π -связанную тропилиевую группу⁵¹. Пентакарбонилметилмарганца отщепляет в сравнимой степени метильную и карбонильные группы, наряду с этим образуются с малой интенсивностью ионы различных гидридов марганца. Поведение трифторметильного аналога отличается в том смысле, что молекулярный ион имеет гораздо большую интенсивность, а наиболее интенсивный осколочный ион образуется в результате отрыва F. Довольно большую интенсивность имеют перегруппировочные ионы со связями $\text{Mn}-\text{F}$. Метилсульфонилмарганецпентакарбонил $\text{MeSO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ не образует ионов за счет последовательного отщепления карбонильных групп, а большую часть ионов тока несут ионы $\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_4^+$ и Mn^+ ⁵².

Перегруппировочные ионы. Процессы фрагментации, обсуждавшиеся, выше, включают расщепление простой связи, сопровождающееся иногда миграцией атома водорода. Однако, как и в случае органических соединений⁵³, миграция функциональной группы при электронном ударе вполне обычна:

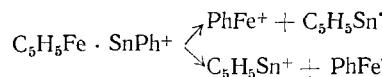


Перегруппировочные ионы часто имеют высокую интенсивность, и это затрудняет применение масс-спектрометрии для исследования строения изомеров, например, типа $A_3M - MB_3$, а также ставит ряд проблем для составления «таблицы масс» с помощью электронно-вичислительных машин⁵³.

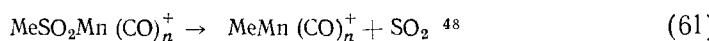
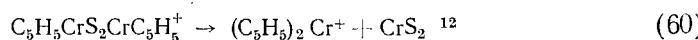
Соединения типа $A_3M - M'B_3$ ($M, M' = Si, Ge, Sn$) дают всевозможные перегруппировочные ионы A_2MB^+ , AMB_2^+ , MB_3^+ , $B_2M'A^+$, $BM'A_2$ и $M'A_3$. Перегруппировка может протекать как в молекулярном ионе, так и в осколочных ионах, имеющих связь металл — металл. Возможно также, что перегруппировочные ионы образуются за счет синхронного процесса, в котором переход или обмен групп сопровождается разрывом связи металл — металл. В вышеприведенном ряду соединений ($M \neq M'$) перегруппировочные ионы наиболее интенсивны для кремния и наименее интенсивны для олова⁴⁻⁶.

Реакции, сопровождающиеся миграцией, наблюдались и в других типах соединений, имеющих связь металл — металл, например в железо-оловянном комплексе $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe} \cdot \text{SnPh}_3$ (схема 5).

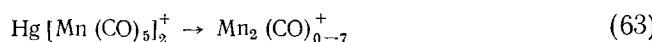
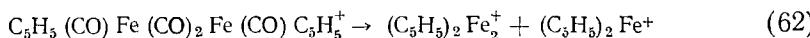
Схема 5



Аналогично этому ион PhMn^+ наблюдался в спектре $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$. Переход первоначально π -связанной циклопентадиенильной группы от переходного к непереходному металлу — обычный процесс, а для $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2 \text{SnCl}_2$ ион циклопентадиенилолова оказался наиболее интенсивным в спектре¹⁵. Триалкилгермил-мolibденовые и -вольфрамовые комплексы $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MGePh}_3$ ведут себя аналогичным образом⁴³ и дают ион $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ge}^+$. Переход карбонильных групп должен происходить в различных карбонилах рения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $(\text{CO})_5\text{Re} \cdot \text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_3\text{Re}_3 \cdot (\text{CO})_4$, так как при этом с небольшой интенсивностью^{15, 39} возникает $\text{Re}(\text{CO})_6^+$. Фосфор-, сера- и кислород-металлические комплексы дают ионы, возникающие в результате перегруппировок:

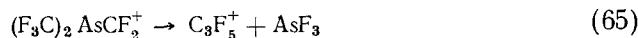
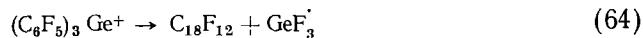


Наблюдалась также миграция групп от углерода к металлу. Например, силоксаны и силазаны, такие как $\text{Me}_3\text{Si} - \text{O} - \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{Me}_3\text{Si} - \text{NHCH}_2\text{Ph}$ дают фенилсилильные ионы, а замещенные ареновые комплексы типа $\pi\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CORM}(\text{CO})_3$ ($M = Mn, Cr$) образуют¹⁵ ионы RM^+ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{MR}^+$. Процессы перегруппировок могут также привести к образованию связи металл — металл, как в случаях реакций (61) и (63) хотя вслед за ионизацией может идти и термическое разложение^{52, 53}:



Реакции, происходящие с перемещением групп, обычно для фторуглерод-металлических соединений, вероятно, из-за большой прочности связей металл — фтор. Тетракис(пентафторфенил)герман⁴⁻⁶ дает очень

интенсивный пик $(C_6F_5)_2GeF^+$ по сравнению с малоинтенсивным пиком Ph_2GeH^+ , образующимся из тетрафенилгермана. Миграция фтора от углерода к металлу приводит к очень интенсивным ионам в масс-спектрах фторуглеродных производных кремния⁴⁻⁶, мышьяка⁵⁴, железа^{4-6, 42, 51, 55}, марганца^{15, 51} и рения¹⁵, при этом часто наблюдается отщепление нейтрального фонда металла:



ЛИТЕРАТУРА

1. R. I. Reed, Quart. Rev., **20**, 527 (1966); Усп. химии, **36**, 2209 (1967).
2. H. Budzikiewicz, C. Djerrassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day Inc., San Francisco, 1967.
3. F. W. Aston, *Mass Spectra and Isotopes*, 2-е изд., Edward Arnold and Co., London, 1942.
4. D. B. Chambers, F. Glockling, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 735.
5. J. R. C. Light, F. Glockling, Там же, **1968**, 717.
6. D. B. Chambers, F. Glockling, M. Weston, Там же, **1967**, 1759.
7. A. Carrick, F. Glockling, Там же, **1967**, 40.
8. J. H. Beynon, A. E. Fontaine, Ztschr. Naturforsch., **22**, 334 (1967).
9. R. E. Winters, R. W. Kiser, J. Organomet. Chem., **10**, 7 (1967).
10. W. R. Cullen, D. C. Frost, Canad. J. Chem., **40**, 390 (1962).
11. D. R. Bidinosti, N. S. McIntyre, Там же, **45**, 641 (1967).
12. F. A. Cotton, A. K. Fischer, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 800 (1959).
13. J. Müller, L. D'Or, J. Organomet. Chem., **10**, 313 (1967).
14. L. I. B. Haines, D. Hopgood, A. J. Pioe, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 421.
15. S. Pignayaro, F. P. Lossing, J. Organomet. Chem., **11**, 571 (1968); **10**, 531 (1967).
16. H. S. Hull, A. F. Reid, A. G. Turnbull, Inorg. Chem., **6**, 805 (1967).
17. R. E. Winters, R. W. Kiser, J. Organomet. Chem., **4**, 190 (1965).
18. S. J. Band, I. M. T. Davidson, I. L. Stephenson, C. A. Lambert, Chem. Comm., **1967**, 723.
19. A. L. Yergey, F. W. Lampe, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4204 (1965).
20. D. B. Chambers, G. E. Coates, F. Glockling, J. R. C. Light, P. D. Roberts, неопубл. данные.
21. G. E. Hartwell, T. L. Brown, Inorg. Chem., **5**, 1257 (1966).
22. K. Wade, B. K. Wyatt, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1339.
23. J. J. Ridder, G. Dijkstra, Rec. Trav. chim., **86**, 737 (1967).
24. C. A. Hird, Analyt. Chem., **33**, 1786 (1951).
25. G. Fritz, H. J. Buhl, D. Kummer, Ztschr. anorg. Chem., **327**, 165 (1964).
26. F. Aulinger, 8th Colloq. Spectros. Intern. Lucerne, Switzerland, 1960, 1959, 267.
27. J. Silbiger, C. Lifshitz, J. Fuchs, A. Mandelbaum, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4308 (1967).
28. D. E. Bublitz, A. W. Baker, J. Organomet. Chem., **9**, 383 (1967).
29. П. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2363.
30. R. E. Winters, J. H. Collins, J. Phys. Chem., **70**, 2057 (1966).
31. R. E. Winters, R. W. Kiser, Там же, **69**, 1618 (1965).
32. B. F. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, J. Wilson, Chem. Comm., **1966**, 391.
33. F. W. McLafferty, Analyt. Chem., **28**, 306 (1956).
34. D. T. Roberts, W. F. Little, M. M. Brusey, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4917 (1967).
35. W. E. Watts, J. Organomet. Chem., **10**, 191 (1967).
36. A. F. Reid, J. S. Shannon, J. H. Swann, P. C. Wailes, Austral. J. Chem., **18**, 173 (1965).
37. J. K. Becconsall, B. E. Job, S. O'Brien, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 423.
38. B. F. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, B. H. Robinson, J. Organomet. Chem., **10**, 105 (1967).
39. J. M. Smith, K. Mehner, H. D. Kaesz, J. Chem. Soc., **89**, 1759 (1967).
40. M. J. Mayes, R. N. F. Simpson, Chem. Comm., **1967**, 1024.

41. R. G. Amiet, P. C. Reeves, R. Pettit, Там же, **1967**, 1208.
42. M. A. Haas, J. M. Wilson, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 104.
43. A. Carrick, F. Glockling, Там же, (A), **1968**, 913.
44. B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Wilson, D. T. Thompson, Там же, **1967**, 1445.
45. S. R. Smith, R. A. Krause, G. O. Dudek, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1533 (1967).
46. M. Ahmand, G. R. Knox, F. J. Preston, R. I. Reed, Chem. Comm., **1967**, 138.
47. J. D. Cotton, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, Там же, **1967**, 965.
48. J. A. J. Karypis, B. E. Job, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston, P. F. Todd, Там же, **1967**, 1149.
49. R. Mason, W. R. Robinson, Там же, **1968**, 468.
50. B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, Там же, **1967**, 1057.
51. M. I. Bruce, J. Organomet. Chem., **10**, 495 (1967).
52. M. J. Mays, R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1936.
53. P. Brown, C. Djerassi, Angew. Chem. Internat. Ed., **6**, 477 (1966).
54. R. C. Dobbie, R. G. Cavell, Inorg. Chem., **6**, 1450 (1967).
55. R. B. King, J. Am. Chem. Soc., **63**68, **89** (1967).

Химический факультет
Дюремского университета,
Англия