

УДК 547.40—5 : 543.51

МАСС-СПЕКТРЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ IV₆ ГРУППЫ

B. Ю. Орлов

Рассмотрены характерные особенности диссоциации ионов металлоорганических соединений с кремнием, германием, оловом и свинцом. Выделены циклические соединения; приведены данные по перегруппировочным, метастабильным и многозарядным ионам, по продуктам ионно-молекулярных реакций, а также данные о масс-спектрах отрицательных ионов и о корреляциях между процессами распада ионов и термического распада молекул указанных соединений.

Библиография — 115 наименований.

Введение

Развитие химии металлоорганических соединений элементов IV₆ группы стимулировало интерес к их масс-спектрометрическим исследованиям, определяемый своеобразием их масс-спектров и практическими целями структурного анализа этих соединений, а также корреляциями, наблюдаемыми между распадом ионов в камере масс-спектрометра и такими процессами, как термолиз. За последние годы были изучены сотни производных кремния, германия, олова и свинца; только в 1968—1970 гг. опубликованы масс-спектры более 300 соединений. Число работ заметно убывает по мере увеличения как атомного номера металла, так и числа атомов металла в молекуле; большинство исследований относится к соединениям типа R₄Э, где R — различные алкильные, арильные и другие заместители, а также к триметилсилильным производным всевозможных соединений.

Хотя общие закономерности диссоциативной ионизации распространяются и на металлоорганические соединения, наличие в молекуле одного или нескольких атомов Si, Ge, Sn, Pb придает масс-спектрам значительное своеобразие. На ряд особенностей масс-спектров, связанных со снижением потенциалов ионизации и прочности связей атомов металла при переходе от С к Pb, таких как локализация заряда на металлоодержащих частицах, интенсивные перегруппировки, обилие метастабильных и многозарядных ионов, указывалось в обзорах^{1—3}.

В настоящем обзоре рассмотрены некоторые особенности масс-спектров металлоорганических соединений IV₆ группы с учетом данных последних лет. Четвертая часть цитированных в обзоре работ выполнена советскими исследователями.

Общая схема распада

Практически весь ионный ток в масс-спектрах рассматриваемых соединений несут частицы, содержащие атом (атомы) металла. Есть все основания полагать, что, по крайней мере в четноэлектронных ионах, заряд локализуется на атомах металла. Это согласуется с тем, что двух-

и трехзарядные ионы наблюдаются, как правило, только для соединений, содержащих, соответственно, не менее 2 и 3 атомов металла⁴⁻⁵. Доля углеводородных или других органических, не содержащих металл, ионов в масс-спектрах металлоорганических соединений с одним атомом металла обычно не превышает нескольких процентов; для более сложных молекул она еще меньше. Это связано с низкими, по сравнению с углеродом, потенциалами ионизации атомов Si, Ge, Sn, Pb (соответственно 8,15; 7,88; 7,34 и 7,42 эВ⁷), орбитали которых дают большой вклад в высшие занятые молекулярные орбитали³. Только в тех случаях, когда образующиеся частицы обладают высокой стабильностью, а не содержащие металл осколки (обычно ароматические) характеризуются низким потенциалом ионизации, последние могут дать значительный вклад в полный ионный ток. Таковы, например, фторуглеродные ионы в масс-спектрах $(C_6F_5)_4Si$, $(C_6F_5)_4Ge$ ^{8,9}, ион $[(C_6H_4)_2O]^+$ в масс-спектре Sn, Sn-дихлороксистаннадигидроантрацена¹⁰. Углеводородные ионы, наблюдаемые в масс-спектрах металлоорганических соединений, характеризуются значительной ненасыщенностью (C_nH_{2n-3} и т. п.).

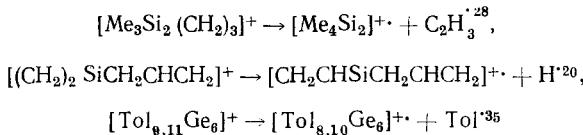
Наличие многочисленных и достаточно интенсивных метастабильных ионов в масс-спектрах металлоорганических соединений позволяет установить генетическую связь многих осколочных ионов на отдельных ступенях диссоциации и широко используется для составления схем распада исходных молекулярных ионов. При этом следует, однако, соблюдать известную осторожность³. Если одновременно наблюдается каскад (серия) метастабильных переходов $A^+ \rightarrow B^+$, $B^+ \rightarrow C^+$, $C^+ \rightarrow D^+$, то наряду с ними могут существовать и достаточно быстрые прямые переходы типа $A^+ \rightarrow C^+$, $B^+ \rightarrow D^+$, $A^+ \rightarrow D^+$, не отраженные распадами метастабильных ионов; кроме того, как показывают оценки для некоторых осколочных ионов *n*-алканов, ряды последовательных распадов, составленные по наблюдаемым метастабильным ионам, могут привести к завышенным потенциалам появления¹¹.

Интенсивность молекулярных ионов у ациклических соединений Si, Ge, Sn, Pb, как правило, низка¹²⁻²¹, хотя и выше, чем у их углеводородных аналогов²². Она значительна лишь для некоторых гетероциклических соединений и молекул с ароматическими группами.

Первым этапом распада исходного катиона-радикала почти всегда является отщепление радикала; при наличии нескольких заместителей в первую очередь отрывается наиболее слабо связанная (обычно более тяжелая^{23, 24}) группа. Наименее прочной при этом оказывается одна из связей с атомом металла. Образующийся четноэлектронный ион дает начало остальным, более легким, осколочным ионам. Только для некоторых соединений (ароматических, гетероциклических) играет значительную роль первичное отщепление молекул — C_6H_6 от Ph_3GeH , Ph_2 от Ph_4Ge , $[PhCH_2]_2$ от *m*-и *p*- Tol_4Ge , C_2H_4 от сила- и гермациклоалканов и спиранов с центральным атомом металла и т. п.²⁵⁻³³, однако обычно эти процессы характерны лишь для последующих этапов распада. Дальнейший распад также приводит, как правило, к четноэлектронным ионам, причем нейтральные осколки по своему составу соответствуют молекулам алканов, алканов, альдегидов, воды и других, в том числе металлоорганических, соединений, включая нестабильные (подробнее рассмотренные ниже)*. Отрыв радикала от четноэлектронного иона, особенно у

* Отщепление нейтральных углеводородных осколков у молекул с альтернативной цепью (например, у циклокарбоксилоксанов³⁴) происходит в первую очередь за счет органического обрамления молекул, а не метиленовых звеньев.

кремнийорганических соединений, наблюдается редко; к примерам, приведенным в², можно добавить реакции распада:



При переходе от соединений кремния к соединениям олова и свинца диссоциация и, в частности, последовательный отрыв радикалов в меньшей степени связаны с четностью числа электронов образующихся осколков^{31, 36}. Максимум интенсивности ионов смещается при этом к более легким ионам масс-спектра; в частности, растет интенсивность ионов E^{+2} ³¹. Число путей распада уменьшается, спектр упрощается (делается более «селективным»)^{9, 20, 31, 37}.

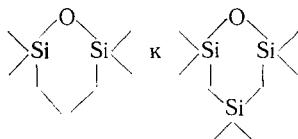
Циклические соединения

Рассмотрим несколько подробнее циклические соединения, занимающие важное место в химии производных элементов IV_b группы; циклическим кремнийорганическим соединениям и гетероциклическим соединениям с атомом металла в цикле посвящены обзоры^{38, 39}.

В последние годы был изучен распад при электронном ударе около 100 циклических соединений Si, Ge, Sn, Pb. Сюда относятся циклосиланы, -германы и -станинаны общей формулы $(\text{R}_2\text{E})_n$ ($\text{R}=\text{Me}$, Ph, *p*-Tol, n от 5 до 7^{35, 40–43}), циклосилоксаны и -гермоксаны $(\text{R}_2\text{EO})_n$ ($\text{R}=\text{Me}$, *i*-Pr, $n=3–5$ ^{6, 15, 16}), циклокарбосилоксаны $(\text{R}_2\text{Si})_n(\text{CH}_2)_m\text{O}_{n-m}$ ($\text{R}=\text{Me}$, $n=3, 4$ $m \leq n$ ³⁴), циклокарбосиланы $(\text{R}_2\text{SiCH}_2)_n$ ($\text{R}=\text{H}$, Me , $n=2–4$ ^{44, 45}), циклосилазаны $(\text{R}_2\text{SiNR}')$ ($\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{H}$ и Me_2CISi ; $n=3, 4$ и 2⁴⁶), тетрааза-3,6-дисилагексаны $[\text{MeRSi}(\text{NR}')_2]_2$ ($\text{R}=\text{Me}$, *Vin* $\text{R}'=\text{Ph}$, *m*-Tol, *m*-Anisyl⁴⁷), 1,4-дисила- и 1,4-дигермациклогексадиены $[\text{R}_2\text{E}(\text{CR}')_2]_2$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et, I; $\text{R}'=\text{H}$, Ph⁴⁸), сила- и гермациклоалканы $\text{R}_1\text{R}_2\text{E}(\text{CH}_2)_n$, ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $n=3, 4$ ^{25, 26}; $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$, CH_3 , $n=3–5$ ^{27, 28}; $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$, C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 , C_2H , Cl, Br^{29, 30}), гермацикlopентены³⁰, дисила- и дигермацикlopентаны $\text{Me}_4\text{E}_2(\text{CH}_2)_3$ ²⁸, сила-, станин- и плюмбаспироалканы^{31–33}, производные антрацена и фенантрена^{10, 49–52}, дисилабициклооктадиены⁵³, тетрасилаадамантаны⁵⁴, клеточные полисиланы и карбосилоксаны^{55, 56} и некоторые другие соединения^{57–59}.

Для большинства циклических металлоорганических, как и для органических соединений характерна известная устойчивость к диссоциации, проявляющаяся в повышенной интенсивности или молекулярного иона или ионов, содержащих целиком циклический скелет молекулы. Пик молекулярного иона значителен в масс-спектрах ряда соединений, однако базовым (максимальным) он является лишь в масс-спектрах циклических кремнийорганических молекул с ароматическими группами и 1,4-дисилагексадиенов^{47, 48, 51, 56, 57, 59}. С другой стороны, в масс-спектрах циклосилоксанов, циклокарбосилоксанов, циклосилазанов и т. п. молекул с органическим обрамлением интенсивность молекулярных ионов ничтожна, однако отщепление одного радикала (или, соответственно, двух радикалов для двухзарядных ионов) стабилизирует остаток $[\text{M}-\text{R}]^+$, так что он дает базовый пик. Этот ион почти не диссоциирует далее, и его распад связан главным образом с элиминированием органических молекул при сохранении исходного металлоорганического скелета молекулы^{6, 15, 16, 34, 44–46}. Интенсивность молекулярных ионов зависит

сит и от размера исходной молекулы, резко падая при увеличении числа звеньев в пределах одного гомологического ряда, например, для циклокарбосиланов $(Me_2SiCH_2)_n$ от $\sim 10\%$ полного ионного тока при $n=2$ до величины, меньшей ошибки измерения, при $n=3,4$ ⁴⁵. При дальнейшем увеличении числа звеньев возрастает интенсивность ионов, образованных распадом иона $[M-R]^+$ ^{6, 34}. Замена CH_2 -групп на атомы кислорода в циклокарбосилоксанах уменьшает вероятность распада, связанного с разрывом циклической структуры, и спектр становится более селективным. Переход от



приводит к резкому уменьшению интенсивности как молекулярных, так и всех осколочных ионов, более легких, чем $[M-Me]^+$ ^{34, 58}.

Для моно- и ди-сила- и -гермациклоалканов^{25-30, 58} и для спиро-соединений с центральным атомом металла³¹⁻³³, структура которых включает цепочку $-(CH_2)_n-$, распад связан, в первую очередь, с отщеплением молекул C_2H_4 , C_3H_6 или их комбинаций; его продуктами являются ион-радикалы. При переходе от кремния к олову и свинцу в спиро-соединениях этот процесс становится единственным процессом распада, причем доля четноэлектронных ионов в масс-спектре $[CH_2]_4 > Pb < [CH_2]_4$ падает до 4%³³.

Перегруппировочные ионы

Неоднократно отмечалась² легкость протекания перегруппировок, сопровождающих диссоциацию металлоорганических соединений, сильно затрудняющая их масс-спектральный структурный анализ. Соответствующие превращения ионов у углеродных аналогов могут полностью отсутствовать⁶⁰. В некоторых случаях почти весь масс-спектр образован перегруппировочными ионами (например, декаметилцикlopентасилоксан⁶). Энергии активации реакций, ведущих к образованию перегруппировочных ионов, по-видимому, ниже, чем реакций, которые могут быть чисто разрывными⁶¹; возможно, что многие перегруппировки возбужденных ионов идут вообще без энергии активации.

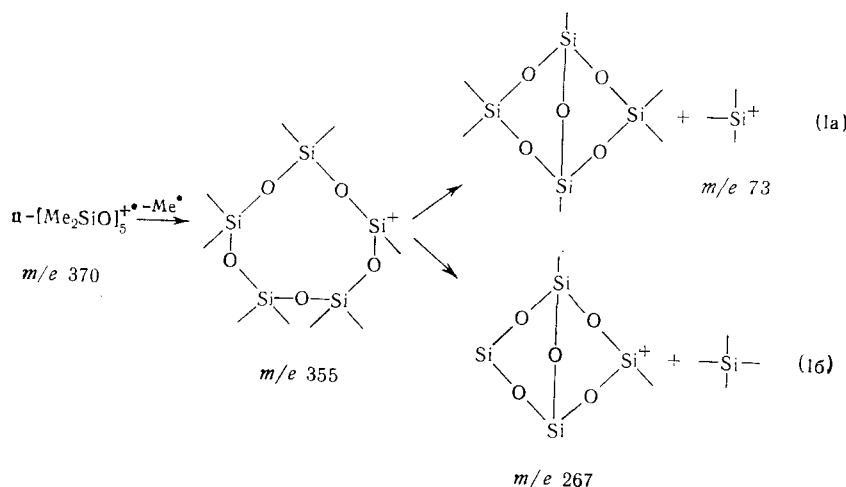
Сколько-нибудь строгой классификации ионных перегруппировок не существует, однако для рассматриваемых соединений по наблюдаемым эффектам их удобно подразделить на: 1) приводящие к миграции органических групп и 2) на «скелетные». Это подразделение условно, поскольку оба типа процессов нередко тесно связаны друг с другом (возможно, они протекают одновременно), а в небольших молекулах по существу совпадают, так что ряд перегруппировок формально можно отнести к обоим «типам» (см., например,⁶²); однако чаще такое отнесение достаточно однозначно. Перегруппировки или миграция органических групп чрезвычайно распространены в масс-спектрах металлоорганических соединений; они играют в них такую же роль, как водородные перегруппировки в масс-спектрометрии органических соединений и, соответственно, с таким же основанием могут быть рассмотрены отдельно от «скелетных». Отметим, что и водородные перегруппировки зачастую неразрывно связаны со «скелетными»⁶³.

Миграция групп. Было бы трудно перечислить все многочисленные примеры миграции органических групп в ионах производных Si, Ge, Sn и Pb. Из данных последних лет упомянем только некоторые наблюдения миграции метильной⁵⁹, метоксильной⁶⁴, фенильной⁶⁵ и других органических групп^{16, 19}. Подчеркнем, что часто наблюдаемый ион типа $R_3\mathcal{E}^+$ ($\mathcal{E} = Si, Ge, Sn, Pb$), дающий интенсивный, а во многих случаях максимальный пик, — в значительной степени или полностью перегруппировочный, хотя зачастую формально мог бы быть образован и простым разрывом одной связи (отрывом концевой группы). Перегруппировочные ионы $R_3\mathcal{E}^+$ интенсивны у циклических соединений типа $(R_2\mathcal{E})_n$ ($R = Me, Ph, Tol, \mathcal{E} = Si, Ge, Sn$ ^{35, 40, 41, 43}), $(R_2\mathcal{E}O)_n$ ($R = Me, \mathcal{E} = Si^6$, причем при $n = 5$ ион Me_3Si^+ дает базовый пик, и $R = i-Pr, \mathcal{E} = Ge$; в последнем случае авторы¹⁵ отнесли интенсивный пик иона $i-Pr_3Ge^+$ к примеси!). Среди ионов типа $R_3\mathcal{E}^+$ у соединений ${}^1R_3\mathcal{E} \cdot {}^2\mathcal{E} {}^2R_3$, где ${}^1R, {}^2R$ — алкил или арил ${}^1\mathcal{E}, {}^2\mathcal{E} = Si, Ge, Sn$, содержатся все возможные комбинации R и \mathcal{E} ⁶⁶⁻⁶⁹. Исследование перегруппировочных ионов в метилсилоксанах с тридейтерометильными концевыми группами⁷⁰ обнаружило полное перемешивание метильных групп у всех ионов, так что масс-спектр в данном случае нечувствителен к месту расположения изотопной метки (CD_3). Это явление наблюдается независимо от условий ионизации — как при уменьшении энергии электронов вплоть до пороговой, так и при ионизации молекул в столкновениях с метастабильно-возбужденными атомами аргона. Сказанное относится ко всем тем наиболее интенсивным ионам силоксанов, образование которых не требует разрыва C—H-связей; при этом группы CD_3 мигрируют как целое. Однако для ионов, образование которых требует разрыва C—H-связей (пики этих ионов более слабы в данных масс-спектрах), наблюдается полный набор всех возможных сочетаний H и D, т. е. происходит и водородная перегруппировка*. Таким образом разрыв тех или иных связей неотделим от соответствующих перегруппировок.

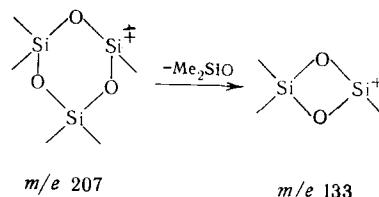
Для более сложных молекул отмечена миграция таких крупных групп, как триметилсилильная (TMC); при этом, однако, обычно одновременно рассматривается возможность скелетных перегруппировок, в частности циклизации⁷²⁻⁷⁶.

Скелетные перегруппировки. Такие скелетные перегруппировки как сужение или расширение цикла или образование нового цикла хорошо известны в масс-спектрометрии органических соединений, особенно гетероатомных^{63, 77}. Роль этих процессов в масс-спектрометрии металлоорганических соединений, особенно достаточно сложных, заметно возрастает. Возможность расширения четырехчленного цикла до пятичленного была предположена для объяснения сходства масс-спектров диметилсилацилобутана и метилсилацикlopентана²⁷; представление о сужении кольца использовано для интерпретации интенсивных осколочных ионов в масс-спектрах циклических силоксанов, карбосилоксанов и тетраазадисилациклогексанов^{6, 34, 47}. В случае циклосилоксанов, в частности, возможно образование бициклических структур как для положительно заряженных, так и для нейтральных осколков; схема распада, например, декаметилцикlopентасилоксана, может быть представлена следующим образом (см. схему на стр. 1189).

* Аналогичный вывод следует из данных, полученных при исследовании перегруппировок в меченых дейтерием тетрафенилсиланах⁷¹.



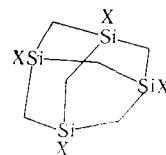
Циклическая структура иона Si_2 (m/e 133) при распаде



косвенно подтверждается наличием у него, судя по ширине соответствующего метастабильного пика, заметной кинетической энергии (~ 1 эв), что свидетельствует о значительной устойчивости образующихся осколков.

Циклизация ациклических структур нередко предполагается для объяснения наблюдаемых перегруппировок⁷¹⁻⁷³ и др. Особенно убедительные данные в пользу существования этого явления можно найти в масс-спектрах линейных силоксановых, а также карбосилановых цепочек^{6, 45}. Практически все осколочные ионы достаточно длинных силоксанов образуются при циклизации или заряженного или нейтрального осколка. Масс-спектры линейных силоксанов содержат все элементы масс-спектров соответствующих циклических молекул, включая все осколочные и метастабильные ионы, и их легко можно было бы принять за ионы примесей, если бы не отсутствие соответствующих многозарядных ионов. Это явление аналогично циклизации линейных полисилоксанов при нагревании. С циклизацией ионов несомненно связано образование пика m/e 207 в масс-спектрах R_3AsO_3 , R_3AsO_4 и R_3PO_3 , где $\text{R}=\text{TMC}$ (в случае R_3AsO_3 это базовый пик)⁷⁵.

Со скелетной перегруппировкой тетрасилаадамантанов



где $\text{X}=\text{H}, \text{D}, \text{Cl}$, и клеточных полисиланов $\text{Me}_{2n-2}\text{Si}_n$ ($n=8, 9, 10$), видимо, связано появление в их масс-спектрах интенсивных пиков

ионов $[M-CH_3]^+$ (водородная перегруппировка) ⁵⁴ и $[M-Me_3Si]^{+55}$; ионы $[M-Me_3Ge]^+$ типичны для перметилциклогерманов ⁴³.

При образовании новых связей существенны геометрические факторы ⁷⁸. В достаточно жестких молекулах перегруппировочные ионы образуются только при благоприятном расположении взаимодействующих групп. Миграция ТМС-групп, дающая интенсивные пики перегруппировочных ионов в масс-спектрах ТМС-производных стероидных фосфатов, отсутствует при значительном пространственном разделении соответствующих групп; в этом случае превалирует водородная перегруппировка ⁷⁹. Для масс-спектров ТМС-диэфиров типа $Me_3SiO(CH_2)_nOSiMe_3$ ($n=10, 22$) характерно наличие перегруппировочного иона $Me_3SiOCH_2O_3SiMe_2$, образованного элиминированием центральной части молекулы — почти всей углеводородной цепи, но, как видно из спектров молекул, меченных с одного конца CD_3 -группами, обмена метилами между ТМС-группами не происходит ⁸⁰.

На примере реакции (1а) и (1б) хорошо видна связь скелетных перегруппировок и миграции органических групп. По существу, происходит единый процесс перегруппировок связей (в данном случае рвется по 2 связи Si—O и Si—C и по 2 таких же связи образуется вновь). По-видимому, быстрый одностадийный электронный процесс миграции связей в электронно-возбужденном ионе играет по крайней мере существенную, если не определяющую роль; за ним уже следует миграция по-новому связанных частей молекулярного иона.

Не исключено, однако, что сравнительно большая интенсивность перегруппировочных ионов в масс-спектрах металлоорганических соединений связана с общей замедленностью распада (см. ниже); то и другое характерно для одних и тех же соединений. В этом случае колебательное возбуждение иона способствует перегруппировкам, которые обуславливаются необходимым сближением взаимодействующих частей молекулярного иона.

Продукты ионно-молекулярных реакций

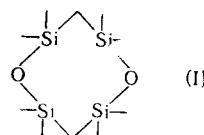
При масс-спектрометрическом исследовании как отдельных металлоорганических соединений, так и их смесей с другими веществами необходимо учитывать возможность искажения масс-спектров продуктами ионно-молекулярных реакций. Реакции интенсивных осколочных металл-содержащих ионов с молекулами собственного газа или других соединений, приводящие к межмолекулярному переносу сложных групп, характеризуются большими эффективными сечениями и протекают со значительным выходом при повышенных или обычновенных давлениях в ионном источнике масс-спектрометра.

Утяжеленные ионы типа $[M+73]^+$, $[M+147]^+$ и т. д.—вплоть до очень слабого $[2M-15]^+$ — зафиксированы в масс-спектрах индивидуальных соединений, таких, как ТМС-производные глицерофосфатов и других биологически-активных веществ ^{81, 82}. В масс-спектрах смесей соединений типа $R_4\mathcal{E}$ ($R=Me, Pr, Bu; \mathcal{E}=Si, Ge, Sn$) и Me_3SiR_1 ($R_1=OTMC, NHOTMC, OMe$) с целым рядом органических соединений, содержащих электроноакцепторную группу, наблюдались ионы типа $[M+A]^+$, где M — органическая молекула, A соответствует $R_3\mathcal{E}^+$, $H_3\mathcal{E}^+$ и другим интенсивным осколочным ионам данных металлоорганических соединений ⁸³. Соотношения интенсивностей утяжеленных ионов для сравнительно легких A грубо следуют соотношениям для осколочных ионов-реагентов; по мере усложнения A интенсивность $[M+A]^+$ падает ⁸². (Пики молекулярных ионов $R_4\mathcal{E}^+$ и $Me_3SiR_1^+$ весьма слабы.) Массы утяжеленных ионов, в том

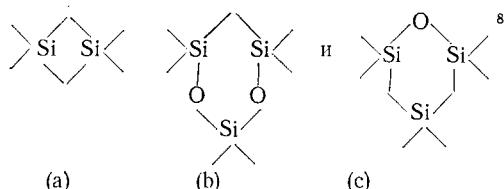
числе меченых, указывают на то, что утяжеленные ионы образуются простым присоединением осколочных ионов A^+ к нейтральным молекулам. Из приведенных данных⁸³ видно, что сечения таких реакций для четно-электронных осколочных ионов значительно выше, чем для ион-радикалов.

*Диссоциативная ионизация и термолиз
Масс-спектральные данные о нестабильных и
«несуществующих» соединениях*

Неоднократно отмечалась аналогия между диссоциативной ионизацией и термическим распадом молекул (предполагается, естественно, что последний процесс протекает в условиях мономолекулярности). Несмотря на принципиальные различия этих двух процессов, обусловленные характером и величиной энергии возбуждения, свойствами заряженных частиц, условиями наблюдения и т. п., их сопоставление обнаруживает ряд общих черт, связанных с общностью электронно-колебательных процессов миграции связей в ионах и молекулах, прежде всего — сходство наборов продуктов реакций, а также корреляцию между температурной зависимостью термолиза и потенциалами появления соответствующих ионов⁸⁴. Ряд корреляций термолиза и «электронолиза» отмечен и для металлоорганических соединений. Так, с одной стороны, термическая перегруппировка циклокарбосилоксана (I)



приводит к образованию суженных циклов:



с другой, в масс-спектре (I) имеются ионы, соответствующие ионам типа $[M—CH_3]^+$ молекул (a) — (c). Сходство термолиза и диссоциации молекулярного иона при электронном ударе отмечено для диметилсила- и -гермациклогетанов⁸⁶: в обоих процессах исходные частицы теряют C_2H_4 и C_3H_6 , причем относительная вероятность распада с отщеплением C_3H_6 значительно больше в случае гермациклогетана как при электронном ударе, так и при термолизе. Сходство соотношений вероятности отщепления C_2H_4 и C_3H_6 при термолизе и электронном ударе наблюдается и для дисила- и -дигермациклогептана²⁸.

Сопоставление термолиза и диссоциативной ионизации особенно интересно в тех случаях, когда масс-спектры позволяют угадать или в какой-то мере подтвердить существование нестабильных частиц, предполагаемых в качестве промежуточных продуктов реакций. Среди таких веществ значительный интерес представляют соединения двухвалентных элементов IVб группы*, в том числе производные двухвалентного крем-

* Окислы SiO , GeO , SnO , PbO и их олигомеры были выделены методом матричной изоляции⁸⁸.

ния⁸⁷. Другим типом нестабильных производных этих элементов являются соединения с кратными связями. Интерес к этим производным обусловлен, с одной стороны, тем, что до сих пор нет удовлетворительного теоретического объяснения неспособности элементов IV_б группы образовывать устойчивые кратные связи, подобные связям в алкенах и карбонилах⁸⁹ (расчет показывает возможность синтеза и выделения соединений с двойной связью, в частности $\text{Si}=\text{Si}$ ⁹⁰). С другой стороны, предположение о существовании промежуточных соединений с двойной ($p-p$) π -связью позволяет легко объяснить механизм таких реакций, как термоконденсация моносилациклогубтанов^{91, 92}, термические превращения в газовой фазе циклокарабосилоксанов и циклосилоксанов⁹³⁻⁹⁵; при этом постулируются такие частицы как $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ и $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$. Недавно получено косвенное экспериментальное подтверждение существования нестабильного продукта $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ ⁹⁶. Термическое отщепление этилена гермациклогубтаном идет, по-видимому, так же, как и в случае силациклогубтана, а термоконденсация до дигермациклогептана, вероятно, включает образование карбеноидной частицы типа Me_2Ge ⁸⁶. В связи с этим целесообразно рассмотреть масс-спектральные данные о частицах такого рода. В условиях наблюдения в масс-спектрометре они могут быть или ион-радикалами или четноэлектронными нейтральными молекулярными группировками.

Первое сообщение о наблюдении в масс-спектрах силоксанов частиц типа диалкилсиланонов, сделанное более 20 лет назад Андриановым и Соколовым⁹⁷, следует рассматривать скорее как предсказание существования таких частиц, поскольку авторы, пользуясь сравнительно несовершенной масс-спектральной техникой того времени, очевидно, приняли за гипотетические силаноны обычные для этих соединений четноэлектронные осколочные ионы, в основном перегруппировочные⁶.

При достаточной энергии ионизирующих частиц в масс-спектре присутствуют ионы сколь угодно глубоко диссоциировавшие, в том числе ион-радикалы, формально соответствующие двухвалентному металлу. Потенциалы появления таких ионов обычно выше, чем соседних четноэлектронных. Поэтому здесь представляет интерес рассмотреть лишь те случаи, когда интенсивность таких ионов достаточно велика. Примером могут служить ионы $[\text{R}_2\text{Si}:]^+$ в масс-спектрах фенокасилинов⁵⁰, $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Э}]^+$ в масс-спектрах спиро-соединений с центральным атомом металла (возможна структура $[\text{--}\text{Э}:\text{--}]^+$; Э = Si, Ge, Sn, Pb^{29, 31-33}). В числе ионов, для которых можно предположить наличие двойной связи Э = X (X = C, O), — ионы типа $[\text{R}_2\text{Э}=\text{CH}_2]^+$, дающие весьма интенсивные (или максимальные) пики в масс-спектрах диалкилсила- и гермациклогубтанов²⁷⁻²⁹. В масс-спектрах спиро-соединений³¹⁻³³ выделяются

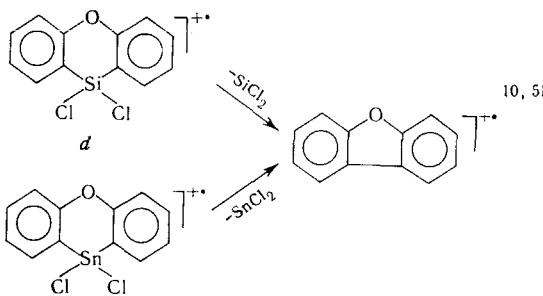
ионы, которым можно приписать структуру $[\text{--}\text{Э}=\text{CH}_2]^+$, совпадающую со структурой гипотетического промежуточного продукта термолиза силаспирогептана⁹⁸.

Ион-радикалы типа силанонов в масс-спектрах силоксанов не наблюдались.

Ион-радикалы, состав которых отвечает структуре типа $[\text{--}\text{Э}=\text{Э}--]^+$ (заметные, но не превышающие по интенсивности соседние четноэлектронные ионы), наблюдались в масс-спектрах 1,2-дисила- и 1,2-дигермациклогептанов²⁸. Однако в других случаях пик иона $[\text{Me}_4\text{Si}_2]^+$ максимальен⁵³. Интенсивны также ионы этого типа в масс-спектрах 1,4-дигермакексадиенов^{48, 99}.

Для сравнения с химическими данными несколько больший интерес, возможно, представляют масс-спектральные данные об образовании нейтральных осколков указанного типа. Поскольку сведения о нейтральных осколках подтверждаются или получаются на основе рассмотрения распадов метастабильных ионов, происходящих за времена порядка или более 1 мксек, можно полагать, что не меньшее время живут и нейтральные частицы, что соответствует или близко к невозбужденному состоянию. Состав нейтральных металлсодержащих осколков, найденный как разность состава исходных метастабильных ионов и осколочных ионов, полученных в результате одноактного превращения, чаще всего соответствует составу молекул — как известных, так, нередко, и неизвестных в свободном виде.

Двухвалентным металлам отвечают нейтральные осколки типа $R_2\mathcal{E}$ — Me_2Si , $MePhSi$, элиминируемые при распаде дисиланов⁶⁹, Me_2Ge — при распаде метилполигерманов^{19, 43}, $(p\text{-Tol})_2\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=Si, Ge$) — при распаде толил-цикlosиланов и -германов³⁵, $SiCl_2$ и $SnCl_2$ — при распадах:



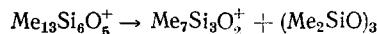
Метилзамещенный аналог *d* — феноксисилин — элиминирует низший окисел кремния — SiO ⁵⁰. Эта же группа отщепляется на последних стадиях распада циклосилоксанами, а также некоторыми линейными силоксанами после потери большей части органического обрамления⁶.

Частицам, состав которых отвечает формуле $R_2\mathcal{E}X$ ($X=CH_2$, О и т. п.), можно приписать структуры как $R\mathcal{E}XR$, соответствующие двухвалентному металлу, так и структуры с двойной связью $R_2\mathcal{E}=X$. Последние, возможно, устойчивее. Они соответствуют, в частности, гипотетическим диалкилсиланонам. Имеются данные об образовании нейтральных осколков H_2SiO ^{50, 51}, Me_2SiCH_2 ³⁴, Me_2SiO ⁶, Cl_2SiO ⁵¹, Me_2GeO ^{15, 16} (в том числе для случая, когда эта частица не является звеном исследованной молекулы — цикло[-i-Pr₂GeO]₃¹⁵). В силоксанах нейтральные осколки типа Me_2SiO элиминируются, по-видимому, лишь в тех случаях, когда невозможно образование обычных олигомеров $[Me_2SiO]_{3, 4}$.

Интенсивность метастабильных ионов и общая замедленность распада ионов металлоорганических соединений

Интерес к метастабильным ионам обычно ограничивается той информацией, которую они могут дать о путях и отдельных стадиях распада, позволяя составлять схемы последовательных распадов (в общем случае, однако, недостаточно обоснованные, как указывалось выше). При этом интенсивность метастабильных ионов, как правило, не измеряется, и ее величина никак не учитывается. Между тем, относительная интенсивность метастабильных ионов в масс-спектрах металлоорганических соединений, при хотя бы приблизительном учете ширины соотв-

ствующих пиков *, нередко оказывается весьма значительной. Так, отношение I_m/I_0 величин «метастабильного» пика и «обычного» пика продукта распада достигает $\approx 0,1$ для реакции



в тетрадекаметилгексасилоксане и 0,2 для реакции (16) (стр. 1189) в декаметилцикlopентасилоксане ⁵. Таким образом, эти распады оказываются в среднем существенно замедленными.

Время жизни метастабильных ионов производных элементов IVb группы специально не измерялось; отмечено, что в случае масс-спектрометра с двойной фокусировкой число зарегистрированных метастабильных ионов, распадающихся между ионным источником и первым (электростатическим) анализатором, в несколько раз превышает число ионов, распадающихся между первым и вторым (магнитным) анализаторами. Число метастабильных ионов последнего рода падает от Si к Ge и Sn (6—3—1) ²⁰. Очевидно, общая замедленность распадов, характеризуемая суммарной относительной интенсивностью метастабильных ионов, возрастает от C к Si и далее снова падает от Si к Sn и Pb.

Отношение I_m/I_0 , характеризующее относительную вероятность метастабильного распада, может сильно варьировать для различных путей диссоциации; для силоксанов меньшая величина отношения соответствует пути, ведущему к образованию более легкого иона. Например, в случае реакции (16) (образование иона m/e 267) $I_m/I_0=0,2$, а в случае (1a) (ион m/e 73) $I_m/I_0=0,02$.

Многозарядные ионы

Как отмечалось в одной из недавних работ ¹⁰⁰, факторы, определяющие интенсивность двухзарядных ионов и пути их распада, «чрезвычайно сложны и не поддаются широко применимым обобщениям». В связи с этим должна представлять интерес краткая сводка эмпирических данных по многозарядным ионам в масс-спектрах металлоорганических соединений.

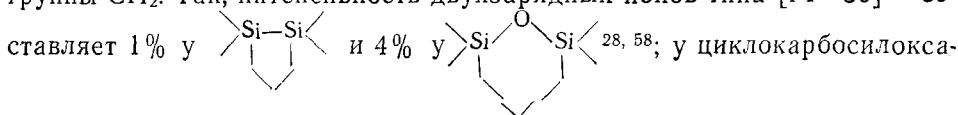
Наличие многозарядных ионов в масс-спектре сложной молекулы можно рассматривать как проявление ее устойчивости к диссоциации или замедленности последней. Роль стабилизаторов в органических молекулах обычно выполняют прочные ароматические структуры — таковые, в частности, все органические соединения, для которых обнаружены трехзарядные ионы. В то же время двух- и трехзарядные ионы характерны для масс-спектров металлоорганических соединений, содержащих, соответственно, не менее 2 или 3 атомов металла в молекуле **. Интенсивные пики многозарядных ионов зарегистрированы в масс-спектрах метилсилоксанов ^{4, 101, 102}, парафинов, замещенных 2 ТМС-группами ⁵, силазанов ⁴⁶ и других соединений, содержащих более 1 атома металла ^{58, 59, 103} и др. Очевидно, заряды многозарядных ионов локализуются на разных атомах металла.

Для наиболее тяжелых из наблюдаемых многозарядных ионов обычно $m/e = \frac{M}{n} - R$, что соответствует отрыву от молекулы M числа радикалов R, равного кратности ионизации n. Видимо, эти радикалы отрываются от атомов металла, на которых локализуется заряд, что указывает на потерю этими атомами валентных электронов. Устойчивость многозарядных ионов заметно увеличивается, если атомы металла раз-

* Точный учет затруднен ввиду различной эффективности сбора ионов, претерпевших распад в ионном источнике и в анализаторе.

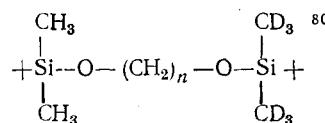
** Двухзарядные ионы GeH_2^{2+} , GeH^{2+} и Ge^{2+} зарегистрированы у GeH_4^{16} .

делены атомами или группами O, CH₂, NH и др.¹⁰⁴, причем влияние атомов кислорода на стабилизацию многозарядных ионов сильнее, чем группы CH₂. Так, интенсивность двухзарядных ионов типа [M—30]²⁺ со-

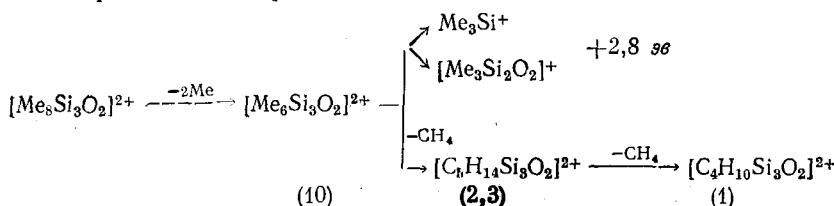


нов она возрастает вдвое при замене всех групп CH_2 на атомы кислорода в молекулах Si_3 и втрой в молекулах Si_4 ³⁴. Таково же влияние кислорода и в случае германиевых соединений: интенсивность двухзарядных ионов у дигермоксанов выше, чем у аналогичных дигерманов¹⁶. Роль соединительных групп в стабилизации многозарядных ионов может определяться такими факторами, как увеличение расстояния между зарядами и их делокализация на электронные орбитали соединительного атома, усиленная эффектом $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения в случае N или O. В отдельных случаях, для особенно устойчивых шестичленных циклических молекул, могут наблюдаться двухзарядные ионы типа $[\text{M}-\text{R}]^{2+}$, получаемые при отрыве всего лишь одного радикала (значительно менее интенсивные, однако, чем ионы типа $[\text{M}-2\text{R}]^{2+}$)^{34, 58, 103}. Интенсивность ионов $[\text{M}-3\text{O}]^{2+}$ дитриметилсилильных производных аминоокси-нафталинов зависит от положения заместителя¹⁰⁵.

Кратная ионизация с локализацией зарядов на различных атомах металла, очевидно, связана с миграцией зарядов (возбуждения) к этим атомам. В углеводородной цепи миграция заряда протекает с минимальными барьерами ¹⁰⁶ и управляет потенциалами ионизации различных частей молекулы ^{107, 108}. Для цепочек с двумя Me_3SiO -группами на концах, одна из которых полностью дейтерирована, легко наблюдаются двухзарядные ионы, образованные при отрыве двух метильных групп от разных атомов кремния:



Распад многозарядных ионов происходит по двум каналам — с делением и без деления зарядов. Нередко наблюдаются пики соответствующих метастабильных ионов; их форма указывает на характер процесса — при распаде с делением заряда, сопровождающемся выделением значительного количества кинетической энергии, пики получаются широкие, с плоскими вершинами. Ширина пика позволяет оценить энергию процесса распада ^{109, 110}, считая, что она определяется кулоновским отталкиванием зарядов, можно найти расположение последних в многозарядном ионе и его конфигурацию. Например, двухзарядные ионы октаметилтрисилоксана распадаются по схеме



(в круглых скобках указана относительная интенсивность в процентах от основного однозарядного иона $[M-15]^+$; сплошными стрелками показаны переходы, подтверждаемые метастабильными ионами). Суммарная энергия 2,8 эВ однозарядных осколков двухзарядного иона соответ-

ствует разделению зарядов $\sim 5 \text{ \AA}$, что близко к расстоянию между крайними атомами кремния в данной молекуле (5—6 \AA , в зависимости от конформации) ¹⁰².

Другой путь распада многозарядных ионов (в том числе трехзарядных) — обычное для однозарядных ионов отщепление нейтральных осколков, в том числе связанное с перегруппировками. Так, для двух- и трехзарядных ионов линейных метилсилоксанов наблюдаются серии осколочных ионов, полученных последовательным отщеплением 2—3 молекул метана, образованных из органического обрамления молекулы ^{34, 102}. Поскольку такой процесс энергетически менее выгоден, чем распад с делением зарядов, он указывает на значительную устойчивость силоксанового скелета многозарядных ионов. Особенно примечательны случаи замедленных распадов такого рода, что наблюдалось, например, для линейных силоксанов Si_2 и Si_3 ¹⁰². В органической масс-спектрометрии сходные данные известны только для прочных ароматических соединений ¹¹¹.

Отрицательные ионы

Масс-спектральному исследованию отрицательных ионов металлоорганических соединений IVb группы посвящено всего несколько работ. Интенсивный молекулярный анион-радикал с резонансным максимумом при энергии электронов, не превышавшей несколько эв, наблюдался для додекаметилциклогексасилана; в случае Me_6Si_2 молекулярный анион был на 2 порядка слабее, а для $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$ он вообще не наблюдался ^{112 *}. Не зарегистрирован молекулярный анион и в отрицательных масс-спектрах тетраметилпроизводных $\text{Me}_4\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=\text{Si, Ge, Sn}$); однако, для $\mathcal{E}=\text{Si, Sn}$ интенсивны ионы $[\text{M}-1]^-$ с резонансными максимумами, соответственно, при 4 и 7,8 эв и при 8 эв, стабилизированные $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействием с вакантными орбиталями центрального атома металла ¹¹⁴. Для $\mathcal{E}=\text{Ge, Sn}$ характерны ионы $\text{Me}_3\mathcal{E}^-$; наблюдались также более легкие осколочные ионы ^{114, 115}. Основной процесс распада отрицательных ионов тетрафенилпроизводных ($\mathcal{E}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$) — отщепление фенила или дифенила; в дальнейшем распаде некоторую роль играет также водородная перегруппировка ⁷¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Buisse, *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 273 (1968).
2. Д. Б. Чамберс, Ф. Глоклинг, Дж. Р. С. Лайт, *Усп. химии*, **38**, 1294 (1969).
3. R. W. Kieser, *Characterization of Organomet. Compounds*. Ed. M. Tsutsui, Intersc. Publ., N. Y., **26**, 137 (1969).
4. V. H. Dibeler, F. L. Mohler, R. M. Reese, *J. Chem. Phys.*, **21**, 180 (1953).
5. Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий, Т. В. Дьякова, *ЖХХ*, **37**, 917 (1967).
6. В. Ю. Орлов, *ЖХХ*, **37**, 2300 (1967).
7. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, *Энергии разрыва химических связей, Потенциалы ионизации и сродство к электрону*, Изд. АН СССР, М., 1962.
8. J. M. Miller, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 828.
9. J. M. Miller, *Canad. J. Chem.*, **47**, 1613 (1969).
10. I. Lengyel, M. J. Agarson, *Angew. Chem.*, **82**, 182 (1970).
11. В. Ю. Орлов, М. В. Гурьев, *Хим. выс. энергий*, **4**, 276 (1970).
12. V. H. Dibeler, *J. Res. of NBS*, **49**, 235 (1952).
13. G. Fritz, H. Buhl, J. Grobe, F. Auling, W. Reering, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **312**, 201 (1961).
14. И. Л. Агафонов, Н. В. Ларин, *ЖХХ*, **33**, 2626 (1963).
15. A. Carrick, F. Glockling, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 623.
16. F. Glockling, J. R. Light, *там же (A)*, **1968**, 717.
17. G. Dube, H. Kriegsmann, *Org. Mass Spectrom.*, **1**, 891 (1968).
18. M. Gielen, G. Mayence, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 363 (1968).

* Стабильный анион-радикал соединения $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ получен также в конденсированной фазе ¹¹³.

19. F. Glockling, J. R. C. Light, R. G. Stafford, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 426.
20. M. Fishwick, M. G. Wallbridge, там же (A), **1971**, 57.
21. G. Dube, *J. prakt. Chem.*, **313**, 357 (1971).
22. Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий, Т. В. Дьякова, В. М. Вдовин, ЖХХ, **36**, 89 (1966).
23. E. I. Quinn, V. H. Dibeler, F. L. Mohler, *J. Res. NBS*, **57**, 41 (1965).
24. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, *ДАН*, **134**, 833 (1960).
25. J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1144 (1967).
26. A. M. Duffield, H. Budzikiewicz, K. Djerasi, там же, **87**, 2920 (1965).
27. Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий, Т. В. Дьякова, В. М. Вдовин, ЖХХ, **36**, 96 (1966).
28. V. Yu. Orlov, L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, R. L. Ushakova, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 309 (1972).
29. J. Dubac, *Theses, Université de Toulouse*, NA 92604 (1969).
30. A. M. Duffield, C. Djerasi, P. Mazerolles, J. Dubac, G. Manuel, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 123 (1968).
31. В. Ю. Орлов, Л. Е. Гусельников, Е. Ш. Финкельштейн, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, № 10.
32. D. B. Chambers, F. Glockling, M. Weston, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1759.
33. K. C. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **19**, 210 (1969).
34. V. Yu. Orlov, N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, T. H. Islamov, *Org. Mass Spectrom.*, **4**, 195 (1970).
35. M. Richter, W. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 81 (1969).
36. J. J. Ridder, G. Dijkstra, *Rec. trav. chim.*, **86**, 737 (1967).
37. P. N. Preston, P. J. Rice, N. A. Weir, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **1**, 303 (1968).
38. K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili, *Organomet. Chem. Rev.*, **2**, 141 (1967).
39. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, *Успехи химии*, **41**, 203 (1972).
40. T. H. Kinstle, J. Haiduc, V. Gilman, *Inorg. chim. acta*, **3**, 373 (1969).
41. K. Kühlein, W. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 317 (1968).
42. J. J. de Ridder, J. G. Noltes, там же, **20**, 287 (1969).
43. E. Carberry, B. D. Dombek, S. C. Cohen, там же, **36**, 61 (1972).
44. F. Aulinger, W. Reiring, *Z. anal. Chemie*, **197**, 24 (1963).
45. G. Fritz, J. Grobe, D. Kummer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 349 (1965).
46. J. Silbiger, C. Lifshitz, J. Fuchs, A. Mandelbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4308 (1967).
47. K. G. Das, P. S. Kulkarni, V. Kalyanaraman, M. V. George, *J. Org. Chem.*, **35**, 2140 (1970).
48. F. Johnson, R. S. Gohlke, W. Nasutavicus, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 233 (1965).
49. G. L. van Mouric, F. B. Bickelhaupt, *Rev. trav. chim.*, **88**, 868 (1969).
50. I. Lengyel, M. J. Aaronson, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 177.
51. В. Н. Бочарев, Т. Л. Краснова, Е. А. Чернышев, ЖХХ, **42**, 1339 (1972).
52. I. Lengyel, M. J. Aaronson, J. P. Dillon, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 854 (1969).
53. G. J. D. Peddle, D. N. Roark, A. M. Good, S. G. McGeachin, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2807 (1969).
54. R. S. Gohlke, R. J. Robinson, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 967 (1970).
55. J. X. Copey, *3rd Intern. Symp. on Organosilicon Chem. Abstr.* Madison, 1972.
56. D. J. Cooke, N. C. Lloyd, W. J. Owen, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 55 (1970).
57. F. Wudl, R. Allendoerfer, J. Demirgian, J. Robbins, *Chem. Commun.*, **1971**, 50.
58. К. А. Андрианов, Г. Гарзо, Т. Секей, Л. М. Волкова, Н. В. Делазарий, И. Тамаш, Высокомол. соед., Кратк. сообщ., **13**, 593 (1971).
59. M. E. Freeburger, B. Hughes, G. Buell, T. Tiernan, L. Spialter, *J. Org. Chem.*, **36**, 933 (1971).
60. A. G. Brook, A. G. Harrison, P. F. Jones, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2862 (1968).
61. P. Brown, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 1175 (1970).
62. H. G. Kuivila, K. H. Tsai, D. G. J. Kingston, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 129 (1970).
63. Дж. Бейнон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, «Мир», М., 1964.
64. W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6544 (1969).
65. W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 907.
66. D. B. Chambers, F. Glockling, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 735.
67. P. D. George, K. M. Mackay, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 3250.

68. M. Gielen, J. Nasielski, G. Van den Dungen, Bull. soc. chim. Belg., **80**, 175 (1971).
69. J. M. Gaidis, P. R. Briggs, T. W. Schannon, J. Phys. Chem., **75**, 974 (1970).
70. B. Ю. Орлов, М. В. Гурьев, Хим. выс. энергий, **2**, 497 (1968).
71. J. H. Bowie, B. Nussey, Org. Mass Spectrom., **3**, 933 (1970).
72. J. Dickman, J. B. Thomson, C. Djerassi, J. Org. Chem., **34**, 3147 (1969).
73. W. P. Weber, R. A. Felix, A. K. Willard, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1420 (1970).
74. P. Haug, T. Urushibara, Org. Mass Spectrom., **3**, 1365 (1970).
75. W. C. Butts, W. T. Rainey, Anal. Chem., **43**, 538 (1971).
76. G. H. Draffan, R. N. Stillwell, J. A. McCloskey, Org. Mass Spectrom., **1**, 669 (1968).
77. Р. А. Хмельницкий, Докт. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1971.
78. М. В. Гурьев, Л. В. Сумин, С. А. Волков, Хим. выс. энергий, **1**, 40 (1967).
79. D. J. Harvey, M. G. Horning, P. Vouros, Tetrahedron, **27**, 4231 (1971).
80. J. A. McCloskey, R. N. Stillwell, A. M. Lawson, Anal. Chem., **40**, 233 (1968).
81. D. J. Harvey, M. G. Horning, P. Vouros, Chem. Commun.: **1970**, 898.
82. D. J. Harvey, M. G. Horning, P. Vouros, Analyt. Letters, **3**, 489 (1970).
83. D. J. Harvey, M. G. Horning, P. Vouros, Org. Mass Spectrom., **5**, 599 (1971).
84. R. C. Dougherty, H. E. Bertorello, M. M. Bertorello, там же, **5**, 1321 (1971).
85. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Т. Х. Исламов, М. В. Шишкина, В. М. Вдовин, ДАН, **175**, 136 (1967).
86. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Р. Л. Ушакова, В. Ю. Орлов, О. В. Кузьмин, В. М. Вдовин, Там же, **194**, 1096 (1970).
87. В. Х. Этвэлд, Д. Р. Вейнберг, Усп. хими, **39**, 1244 (1970).
88. J. S. Anderson, J. S. Ogden, M. J. Ricks, J. Chem. Phys., **51**, 4189 (1969); **52**, 352 (1970); **53**, 896 (1970); **56**, 1658 (1972).
89. C. J. Attridge, Organomet. Chem. Rev. (A), **5**, 323 (1970).
90. M. D. Curtis, 3rd Intern. Symp. on Organosilicon Chem., Abstr. Madison, 1972.
91. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, П. Л. Гринберг, В. Н. Завьялов, В. Д. Оппенгейм, ДАН, **171**, 630 (1966).
92. L. E. Guseł'pikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., **1967**, 864.
93. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, А. А. Собцов, В. М. Вдовин, Изв. АН, сер. хим., **1971**, 90.
94. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, А. А. Собцов, В. М. Вдовин, Там же, **1971**, 84.
95. J. M. T. Davidson, J. E. Thompson, Chem. Commun., **1971**, 251.
96. T. J. Bartol, C. L. McIntosh, там же, **1972**, 861.
97. K. A. Andrianov, N. N. Sokolov, ДАН, **82**, 909 (1952).
98. Р. Л. Ушакова, Кандид. диссерт., ИНХС АН СССР, 1972.
99. Л. Н. Горохов, Ж. структ. химии, **6**, 766 (1965).
100. G. C. Smith, C. Djerassi, Org. Mass Spectrom., **5**, 505 (1971).
101. F. W. McLafferty, Anal. Chem., **28**, 306 (1956).
102. В. Ю. Орлов, ЖФХ, **43**, 28 (1969).
103. J. L. Beck, W. J. A. Van den Heuvel, J. L. Smith, Org. Mass Spectrom., **4** (suppl.), 237 (1970).
104. J. Tamás, K. Ujszászy, T. Székely, G. Bujtás, Acta Chim. Hung., **62**, 335 (1969).
105. J. L. Smith, J. L. Beck, W. J. A. Van den Heuvel, Org. Mass Spectrom., **5**, 473 (1971).
106. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Элементарные процессы химии высоких энергий, «Наука», М., 1965.
107. М. В. Гурьев, Применение масс-спектрометрии в органической химии, Тезисы докладов, Новосибирск, 1967.
108. A. Mandelbaum, K. Biemann, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2975 (1968).
109. A. S. Newton, A. F. Sciamanna, J. Chem. Phys., **44**, 4327 (1966).
110. J. H. Beynon, R. M. Caprioli, W. E. Baitinger, J. W. Amy, Org. Mass Spectrom., **3**, 661 (1970).
111. R. J. Van Brunt, M. E. Wacks, J. Chem. Phys., **41**, 3195 (1964).
112. R. Gohlke, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2713 (1968).
113. R. West, Organosilicon Chemistry Intern. Symp. Special Lectures London, Butterworths, 1966, стр. 1—13.
114. Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР (сер. хим.), **1967**, 2784.
115. И. Х. Аминев, Кандид. диссерт. Башк. Гос. Унив., Уфа, 1971.