

УДК 543.51 : 547 : 186; 547.402

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ π-КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

П. Е. Гайворонский и Н. В. Ларин

Рассмотрены вопросы фрагментации π -комплексов переходных металлов под действием электронного удара. Масс-спектры этого класса соединений достаточно хорошо отражают различия в природе и прочности связи металл — лиганд, структурные и другие различия. Наряду с разрушением связи металл — лиганд под действием электронного удара происходит частичная фрагментация π -связанных с атомом металла лигандов, характер и степень которой определяется природой и молекулярным весом лиганда.

Библиография — 131 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1035
II. π -Комpleксы металлов с лигандами ароматического ряда	1036
III. Комплексы с лигандами ароматического и π -акцепторного типа	1041
IV. Комплексы, содержащие σ -связанные группы	1044
V. Особенности масс-спектров π -комплексов металлов и вопросы изотопного анализа элементов в виде их π -комплексов	1045

I. ВВЕДЕНИЕ

Летучие соединения переходных металлов можно условно разделить по типу связи металл — лиганд на следующие группы:

А. Хелатные комплексы, например ацетилацетонаты.

Б. Комплексы с лигандами π -акцепторного типа (окисью углерода; окисью азота, фосфинами, арсинами, нитрилами и т. д.).

В. Комплексы с π -связанными лигандами. В качестве лигандов в таких комплексах выступают молекулы органических веществ, имеющие двойные, тройные и сопряженные связи.

Работы, посвященные масс-спектрометрическому исследованию алкильных и фенильных металлоорганических соединений и комплексов металлов с лигандами типа окиси углерода нашли достаточно полное отражение в сравнительно недавно опубликованных обзорах^{1, 2}, а в обзорах³⁻⁵ рассмотрены масс-спектры некоторых π -комплексов переходных металлов.

Предлагаемая статья представляет собой обзор работ по масс-спектрометрии π -комплексов переходных металлов. Здесь прежде всего рассматриваются вопросы фрагментации π -комплексных соединений и корреляции между основными характеристиками масс-спектров и энергиями связей металл — лиганд. В статье отражены также вопросы, связанные с идентификацией ионов, содержащих атомы полизотопных элементов, и протеканием в масс-спектрометре ионно-молекулярных реакций. Вопросы измерения потенциалов, появления и расчета на их основании средней энергии диссоциации связи металл — лиганд в данной работе не обсуждаются, так как они нашли подробное обсуждение в обзорах^{2, 6}. Классификация масс-спектров π -комплексных соединений сделана в соответствии с природой лигандов, так как именно последние определяют основные характеристики масс-спектров π -комплексов.

II. π -КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА.

Масс-спектры π -комплексных соединений переходных металлов с общей формулой L_1ML_2 ($L=C_7H_7$, C_5H_5 и C_6H_6), отражая различие в донорной способности лигандов, имеют в то же время много общих черт.

Дициклопентадиенильные соединения. Соединения этого класса неоднократно изучались масс-спектрометрически⁷⁻¹¹. Линии молекулярных ионов в масс-спектрах такого рода комплексов, как правило, являются наиболее интенсивными, а последовательное удаление от молекулярного иона циклопентадиенильных групп приводит к образованию ионов металла и фрагмента $C_5H_5M^+$, линии которых имеют также достаточно высокую интенсивность. В значительной мере происходит и фрагментация циклопентадиенильных групп. При этом отрываются, главным образом, группа C_3H_3 , молекулы этилена и ацетилена. При отрыве от моле-

ТАБЛИЦА 1

Относительные интенсивности линий основных ионов в масс-спектрах и энергия разрыва связи металл—лиганд в дициклопентадиенильных комплексах железа, рутения и осмия

Ионы	Fe	Ru	Os
$(C_5H_5)_2M^+$	100	100	100
$C_5H_5M^+$	36	21,7	2,7
M^+	27	2,8	0,5
D_{M-L} , ккал/моль	78	112	—

ТАБЛИЦА 2

Относительные интенсивности линий основных ионов в масс-спектрах дициклопентадиенильных соединений железа, магния и марганца, %

Ионы	Fe	Mg	Mn
$(C_5H_5)_2M^+$	100	100	100
$C_5H_5M^+$	36	171	157
M^+	27	139	136

кулярного иона атомов водорода, метильного или других радикалов образуется ряд ионов, интенсивность линий которых невысока. При фрагментации молекулярных ионов заряд, как правило, остается на металле-содержащем осколке. Большинство фрагментационных процессов сопровождается метастабильными переходами, линии которых являются интенсивными и четко выражены⁹.

Потенциалы ионизации дициклопентадиенильных комплексов ниже или равны потенциалам ионизации атомов элементов-комплексообразователей^{8, 9, 12, 13}. Это позволило сделать заключение^{8, 9}, что при ионизации соединений типа ферроцена происходит удаление электрона с несвязывающей орбитали, локализованной на атоме металла. Этот вывод хорошо согласуется с расчетными данными по методу молекулярных орбит для ферроцена¹⁴.

В масс-спектрах изоэлектронных дициклопентадиенилов железа, рутения и осмия (см. табл. 1) интенсивность иона металла уменьшается при переходе от ферроцена к осмоцену. Это указывает на упрочнение связи металл — циклопентадиенил с ростом порядкового номера элемента-комплексообразователя. Приведенные в табл. 1 значения энергии связи металл — лиганд для ферроцена и рутеноцена, вычисленные из потенциалов появления ионов железа и рутения, подтверждают это. Аналогичная корреляция между масс-спектрами и потенциалами появления была обнаружена для гексакарбонилов хрома, молибдена и вольфрама¹⁵⁻¹⁸.

Относительная интенсивность линий ионов металла в ряду дициклопентадиенильных соединений ванадия, железа, никеля и хрома возрастает и составляет 12,5; 16,1; 18,9; 28,2% от суммарной интенсивности ли-

ний соответственно⁸. Увеличение происходит вследствие уменьшения средней энергии диссоциации связи металл — лиганд, равной 88¹⁹, 74²⁰, 62²⁰ и 54²¹ ккал/моль соответственно.

Существенное влияние на характер фрагментации может оказывать замещение атомов водорода в лигандах. Изучение масс-спектров замещенных ферроценов^{22–28} показало, что простые заместители: метильные и этильные радикалы, атомы галоидов практически не влияют на характер и степень фрагментации. В случае более сложных заместителей появляется ряд особенностей, связанных с фрагментацией заместителя. В соединениях, содержащих алкильные и винильные заместители в одном кольце, преимущественно отщепляются Cr-группы, не содержащие заместителей²⁵.

Масс-спектры цикlopентадиенильных соединений хорошо отражают также степень полярности связи металл — цикlopентадиенил. Чтобы показать влияние характера связи металл — цикlopентадиенил на особенности фрагментации и характер масс-спектра, целесообразно сравнить масс-спектры дициклопентадиенильных π-комплексов с масс-спектрами ионных и σ-связанных дициклопентадиенильных соединений. Так, фрагментация ионных дициклопентадиенильных соединений магния и марганца^{* 8, 9} происходит так же, как и в соединениях типа ферроцена. Однако усиление ионности связи металл — цикlopентадиенил уменьшает относительную интенсивность линий молекулярных ионов и увеличивает интенсивность линий осколочных ионов (см. табл. 2).

Цикlopентадиенид таллия^{31, 32} под действием электронного удара легко отщепляет цикlopентадиенильную группу, давая ион металла, интенсивность линии которого является максимальной в спектре.

Близкими к масс-спектрам ионных дициклопентадиенильных соединений являются масс-спектры σ-связанных дициклопентадиенильных комплексов металлов (см. например масс-спектр Cr_2Pb ³³).

Трициклопентадиенильные соединения. Весьма интересным классом соединений являются трициклопентадиенильные комплексы редкоземельных элементов, имеющих частично ионный, частично π-комплексный характер.

Относительная интенсивность линий молекулярных ионов в масс-спектрах этих соединений достаточно высока^{34–37}. Эlimинирование первой цикlopентадиенильной группы ведет к образованию ионов Cr_2M^+ , относительная интенсивность линий которых, как правило, является максимальной в спектре. Дальнейшая фрагментация дает картину, хорошо известную для ферроцена.

В отличие от дициклопентадиенильных соединений переходных металлов, потенциалы ионизации рассматриваемых комплексов на 1–2 эв превышают потенциалы ионизации атомов редкоземельных элементов, что, вероятно, можно объяснить удалением при ионизации электрона, локализованного не на атоме элемента-комплексообразователя, а на лиганде, как в случае ацетилацетонатных хелатов хрома³⁸.

Тетрациклопентадиенильные соединения. Масс-спектры тетрациклопентадиенильных π-комплексов урана и тория^{34, 39} имеют интенсивные линии молекулярного иона и ионов, образующихся путем эlimинирования от него цикlopентадиенильных групп. Максимальную интенсивность в спектрах имеют линии ионов Cr_3M^+ . Так же как и в случае ди- и трициклопентадиенильных комплексов в масс-спектрах тетрациклопента-

* Cr_2Mn в отличие от ферроцена и других дициклопентадиенильных соединений переходных металлов, является ионным соединением. Подробные сведения о работах, посвященных установлению ионного характера связей металл — цикlopентадиенил в этом соединении, можно найти в обзорах^{29, 30}.

диенильных комплексов в масс-спектрах тетрациклогептадиенильных соединений урана и тория присутствуют довольно интенсивные ионы, связанные с частичной фрагментацией лигандов.

Бисареновые соединения. В масс-спектрах бисбензолвандания⁴⁰ и бисбензолхрома^{7, 13, 40, 41} молекулярные ионы имеют значительную интенсивность (см. табл. 3), что свидетельствует о достаточно высокой прочности связи металл — бензол.

Однако, в отличие от циклопентадиенильных соединений, в масс-спектрах бисареновых комплексов максимальную интенсивность имеют

ТАБЛИЦА 3

Относительная интенсивность основных ионов в масс-спектрах бисбензолхрома и бисбензолвандания, %⁴⁰

Ионы	Cr	V
$(C_6H_5)_2M^+$	28,5	85,6
$C_6H_5M^+$	37,6	83,5
M^+	100	100
$(C_6H_5)_2M^+$	6,2	18,0

линии ионов металла а не молекулярных ионов. Такое различие свидетельствует о том, что прочность связи металл — лиганд в соединениях типа LML при замене циклопентадиенильных групп молекулами бензола уменьшается. В то же время из сравнения относительной интенсивности линий молекулярных ионов в масс-спектрах бисбензолхрома и бисбензолвандания можно сделать заключение о том, что связь бензол — ванадий является более прочной, чем связь бензол — хром. Эти выводы хорошо согласуются с данными термохимических измерений⁴².

Фрагментация бисареновых соединений чрезвычайно проста и сводится к последовательному отщеплению от молекулярного иона молекул бензола с сохранением заряда на металлсодержащих осколках, что подтверждается наличием в масс-спектрах интенсивных, четко выраженных линий метастабильных переходов.

Интенсивность ионов $MC_5H_5^+$, $MC_4H_4^+$, $MC_3H_3^+$, MC_2H^+ и др. в масс-спектрах бисареновых соединений чрезвычайно низка. Это указывает на то, что фрагментация π-связанных лигандов в бисареновых соединениях, в отличие от циклопентадиенильных комплексов, практически не происходит, что связано с большей устойчивостью бензольного кольца по сравнению с другими ароматическими системами и небольшим значением энергии связи металл — лиганд.

Исследование масс-спектров метильных, изопропильных и фенильных производных бибензолхрома^{43—45} показало, что характер масс-спектров и фрагментация молекулярных ионов в этих соединениях и в бисбензолхроме аналогичны. В масс-спектрах бисареновых соединений хрома с несимметричными лигандами: бензолкумольхроме и этилбензолдиэтилбензолхроме^{44, 45} относительные интенсивности линий ионов CrL_1^+ и CrL_2^+ заметно отличаются, что свидетельствует о преимущественном отщеплении лигандов, содержащих меньшее число алкильных заместителей. При масс-спектрометрическом исследовании бензолгексаметилбензолмарганца⁴⁶ также было показано, что бензол отщепляется от молекулярного иона значительно легче, чем гексаметилбензол.

В масс-спектрах бисбензолмолибдена и его этильных производных⁴⁷ максимальную интенсивность имеют линии молекулярных ионов, а не иона металла, как в случае бисареновых соединений хрома. Резкое увеличение относительной интенсивности линий молекулярного иона при переходе от бисбензолхрома к бисбензолмолибдену свидетельствует, как и в случае циклопентадиенильных и карбонильных комплексов, об упрочнении связи металл — лиганд с ростом порядкового номера комплексообразователя.

Потенциалы ионизации бисареновых соединений так же, как и в случае дициклопентадиенильных комплексов, несколько ниже потенциалов ионизации атомов элементов-комплексообразователей. Введение метильных заместителей в бисбензолхром уменьшает значение потенциала ионизации, однако это уменьшение проявляется не так четко, как в случае свободных лигандов⁴³.

Характерной чертой бисареновых соединений является постоянное наличие в их масс-спектрах достаточно интенсивных линий углеводородных ионов лигандов. Полное совпадение относительных интенсивностей линий этих ионов с относительными интенсивностями соответствующих

ТАБЛИЦА 4

**Относительные интенсивности линий основных ионов
в масс-спектрах изоэлектронных комплексов хрома, марганца
и железа с лигандами ароматического ряда, % ***

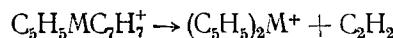
Ионы	$(C_5H_5)_2Fe$	$C_7H_7CrC_6H_6$	$C_5H_5MnC_6H_6$	$(C_6H_6)_2Cr$
$L_1ML_2^+$	61,5	50,4	22,6	17,2
$MC_5H_5^+$	22,4	9,5	45,1	
$C_6H_6M^+$	—	—	—	22,6
M^+	16,1	40,1	32,3	60,2

* За 100% принята суммарная интенсивность линий ионов $L_1ML_2^+$, L_1M^+ , L_2M^+ и M^+ .

ионов в масс-спектрах свободных лигандов, образование на деталях ионного источника металлических пленок, увеличение интенсивности линий этих ионов с увеличением температуры ионного источника и равенство потенциалов появления соответствующих углеводородных ионов в масс-спектрах бисареновых соединений и свободных лигандов позволили сделать заключение^{40, 44}, что образование углеводородных ионов связано с присутствием в ионном источнике масс-спектрометра свободных лигандов. Последние образуются в результате частичного термического разложения бисареновых соединений в ионном источнике.

Комpleксы переходных металлов с несимметричными лигандами ароматического типа. Масс-спектры соединений типа $C_5H_5MC_7H_7$, где $M=V$, Cr, Mo, W и соединений вида $C_5H_5MC_6H_6$, где $M=Mn$, Cr^{7, 40, 48-50} хорошо отражают различия в донорной активности $C_5H_5^-$, $C_7H_7^-$ и $C_6H_6^-$ -групп. Отщепление от молекуллярных ионов этих соединений циклопентадиенила происходит лишь после удаления $C_7H_7^-$ и $C_6H_6^-$ -групп.

Особенностью фрагментации комплексов, содержащих группу $C_7H_7^-$, является отрыв от последней молекулы ацетилена с образованием иона Cp_2M^+ по схеме:

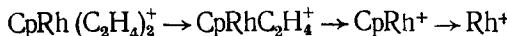


который, в свою очередь, последовательно отщепляет циклопентадиенильные группы с образованием фрагмента $C_5H_5M^+$ и ионов металла, и, соответственно, фрагментация π-связанных с атомом комплексообразователя C_5H_5 и $C_6H_6^-$ -групп аналогична дисцикlopентадиенильным и бисареновым соединениям.

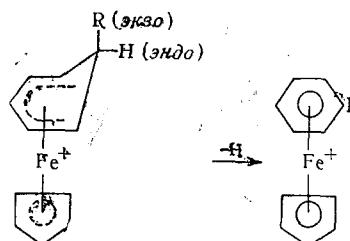
Сравнивая, таким образом, между собой масс-спектры соединений вида $(C_5H_5)_2M$, $C_5H_5MC_7H_7$, $C_5H_5MC_6H_6$ и $(C_6H_6)_2M$, например масс-спектры изоэлектронных соединений железа, хрома и марганца (см.

табл. 4), можно легко заметить уменьшение относительной интенсивности молекулярного иона при переходе от ферроцена к бисбензолхрому. Это уменьшение свидетельствует об ослаблении связи металл — лиганд, вызванном уменьшением донорной активности лигандов в ряду $C_5H_5 > C_7H_7 > C_6H_6$.

Комплексы, содержащие π -связанные олефины. Молекулярные ионы комплексов, содержащих, кроме цикlopентадиенильной группы, π -связанные олефины^{50–53}, отщепляют цикlopентадиенильную группу после полного или частичного отщепления олефина. Так, в молекулярном ионе комплекса $CpRh(C_2H_4)_2$ ^{50, 52} разрыву связи металл — цикlopентадиенил предшествует ступенчатое отщепление этиленовых лигандов:



В комплексах, содержащих π -связанные с атомом металла циклоолефины, кроме разрушения связи металл — лиганд и частичной фрагментации лигандов, заключающейся в элиминировании нейтральных C_2H_4 -, C_2H_2 - и C_3H_3 -групп, в значительной мере происходит дегидрирование олефина. В ряде случаев происходит стереоселективное образование ароматических фрагментов^{54, 69}



Замена в ферроцене одной цикlopентадиенильной группы на инденильный лиганд в значительной мере усложняет характер фрагментации⁵¹. Молекулярный ион в комплексе $CpFeC_9H_7$ параллельно с отщеплением инденильного лиганда и образованием иона $CpFe^+$ теряет цикlopentадиенильную группу, образуя ион $C_9H_7Fe^+$. Последний, в отличие от иона $CpFe^+$, элиминирует не инденильный лиганд с образованием иона металла, а атом железа, образуя ион $C_9H_7^+$, линия которого имеет значительную интенсивность в спектре.

Еще более усложняется схема фрагментации при замене инденильного лиганда продуктами его гидрогенизации C_9H_9 и C_9H_{11} . Для этих комплексов характерно дегидрирование с образованием иона $FeC_9H_8^+$, который, в свою очередь, параллельно с отщеплением C_9H_8 -группы теряет атом металла, образуя ион $C_9H_8^+$ и продукты его дальнейшей фрагментации. Для соединений, содержащих инденильный лиганд и продукты его гидрогенизации, характерны также процессы фрагментации, приводящие к уменьшению цикла с образованием ароматических фрагментов $CpFeC_9H_7^+$, Cp_2Fe^+ и $CpFeC_6H_6^+$.

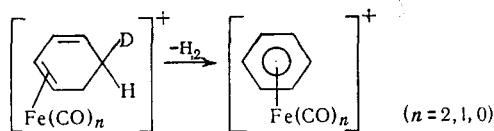
Олефиновые комплексы металлов, не содержащие цикlopentадиенильной группы, сравнительно мало исследованы методом масс-спектрометрии. Как показало исследование масс-спектров бисциклоокта-1,5-диена платины и никеля⁵⁵, циклогептадиенилциклогептатриенил титана⁵⁶, циклооктенилциклоокта-1,5-диена кобальта⁵⁷ и бисциклооктатетраена тория⁵⁸, характер фрагментации такого рода комплексов аналогичен бисареновым соединениям, но фрагментация π -связанных углеводородных лигандов происходит в большей степени. Замена в ферроцене

обеих Ср-групп на инденильные лиганды приводит к тому, что молекулярный ион фрагмента $C_9H_7Fe^+$ элиминируют атомы железа, обусловливая наличие в масс-спектре, кроме металлокомплексных ионов, ионов инденильного лиганда⁵¹.

III. КОМПЛЕКСЫ С ЛИГАНДАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО И π-АКЦЕПТОРНОГО ТИПА

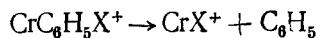
Моноядерные комплексы. Масс-спектры цикlopентадиенильных комплексов кобальта⁵⁹, марганца^{10, 59–61}, ванадия^{59, 61}, рения⁶¹, железа⁶² общей формулы $CrM(CO)_n$, циклобутадиенилтрикарбонилжелеза⁶³ и бензольхромтрикарбонила^{13, 64, 65} хорошо отражают различия в прочности связи металл — лиганд и донорноакцепторных свойствах окиси углерода, бензола и цикlopентадиенила. Углеводородные лиганды в этих соединениях отщепляются лишь после полной потери молекулярным ионом всех карбонильных групп. Ион CrM^+ при этом теряет также C_2H_2 , C_2H_4 и другие нейтральные группы, в то время как фрагментация бензольного кольца с разрывом связи углерод — углерод практически не происходит.

Максимальную интенсивность в масс-спектрах имеют линии иона CrM^+ в случае цикlopентадиенилметаллкарбонилов и иона металла в случае бензольхромтрикарбонила. Аналогичным образом ведут себя карбонильные комплексы с циклическими олефинами^{60, 62, 66–69}. Однако в этом случае отщепление карбонильной группы и олефина может оказаться равновероятным, как это наблюдалось для комплексов типа $C_5H_5M(CO)_2$ (циклоолефин)⁶⁰. Кроме этого, для карбонильных комплексов металлов, содержащих олефины, особенно имеющие соседние CH_2 -группы, характерны процессы дегидрирования с последующей ароматизацией шестичленного цикла^{54, 69}:



Процессы стереоселективного образования ароматических фрагментов протекают параллельно с декарбонилированием молекулярного и осколочного ионов.

Фрагментация замещенных бензольхромтрикарбонильных комплексов $(CO)_3CrC_6H_5X^{64, 70}$ существенно зависит от природы заместителя X. Масс-спектры комплексов с $X=CH_3$ и C_6H_5 практически не отличаются от масс-спектра бензольхромтрикарбонила. В случае электроотрицательных заместителей (Cl , F) значительную интенсивность в масс-спектрах имеют линии перегруппировочных ионов CrX^+ , образование которых сопровождается пиком метастабильного перехода и протекает по схеме:



Ионы $CrC_6H_5X^+$ и $CrC_6H_4X^+$ теряют молекулу HX с образованием ионов $CrC_6H_4^+$ и $CrC_6H_3^+$.

В случае более сложных заместителей (OC_2H_5 , $COCH_3$, $OCOCH_3$ и т. д.) в масс-спектрах появляются линии ионов, образующихся в результате фрагментации группы X. Аналогичным образом происходит фрагментация замещенных циклогептатриеновых и π-бензильных комплексов трикарбонилхрома⁷¹.

Потенциалы ионизации бензолкарбонильных и циклопентадиенилкарбонильных комплексов переходных металлов (см. табл. 5) несколько выше, чем потенциалы ионизации бисареновых и дициклопентадиенильных соединений, но ниже потенциалов ионизации соответствующих карбонилов.

Потенциал ионизации бензолхромтрикарбонила уменьшается при введении электронодонорных заместителей и увеличивается при введении электроноакцепторных заместителей в бензольное кольцо⁷⁴. Однако линейной зависимости между потенциалами ионизации аренхромтрикарбонильных комплексов и потенциалами ионизации свободных аренов, как в случае карбонилфосфиновых комплексов хрома, молибдена и вольфрама⁷⁵, не наблюдается.

ТАБЛИЦА 5

Значение потенциалов ионизации хрома, ванадия, марганца и кобальта и их комплексов с бензолом, циклопентадиенилом и окисью углерода

Ионы	V	Cr	Mn	Co	Ссылки на литературу
$(C_6H_5)_2M$	7,56	6,91	7,25	6,2	8
$C_6H_5MC_6H_7$	7,24	5,96	—	—	40
$(C_6H_5)_2M$	6,26	5,94	—	—	40
$C_6H_5MC_5H_5$	—	6,13	6,92	—	40
M	6,74	6,764	7,432	7,86	72
$C_6H_6M(CO)_3$	—	7,30	—	—	64
$C_6H_5M(CO)_4$	8,2	—	—	—	59
$C_6H_5M(CO)_3$	—	—	8,3	—	59
$C_6H_5M(CO_2)$	—	—	—	8,3	59
$M(CO)_6$	7,53	8,48	—	—	16
$M_2(CO)_{10}$	—	—	8,5	—	73
$M_2(CO)_4$	—	—	—	8,1	73

В циклопентадиенил- и бензолкарбонилнитрозильных комплексах вида $CpM(NO)_x(CO)_y$ и $C_6H_6M(NO)_x(CO)_y$ ^{68, 76-78} окись азота и окись углерода отщепляются с одинаковой вероятностью. Фрагментация с разрывом связей $Cp-M$ и C_6H_6-M начинается лишь после полного удаления карбонильных и нитрозильных групп. Весьма необычная перегруппировка была обнаружена авторами работы⁷⁷ в масс-спектре $CpV(NO)_2CO$. Образующийся после отщепления NO^- и CO -групп ион $CpVNO^+$ распадается с образованием пиридина.

Если для карбонилнитрозильных комплексов характерна равновероятная потеря CO - и NO -групп, то масс-спектры комплексов, содержащих фосфины, арсины, серусодержащие и другие лиганды, отражают различие в донорноакцепторной способности окиси углерода, окиси азота, серы и фосфинов. Так при исследовании масс-спектра $CpMn(CO)_2N_2$ ⁷⁹ было показано, например, что молекулярный азот является более сильным донором, чем окись углерода.

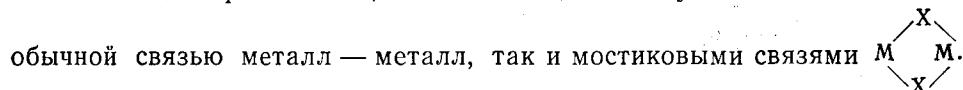
В карбонилфосфиновых комплексах типа $CpM(CO)_m(PX_3)_n$ и $C_6H_6M(CO)_m(PX)_n$ ($X=H, Cl, Me, Et$ и др.)⁸⁰⁻⁸⁴ удаление лигандов от молекулярного иона происходит в следующей последовательности: вначале удаляются карбонильные группы, затем молекулы фосфинов и лишь после этого происходит отщепление Cp - и C_6H_6 -групп. Наряду с удалением фосфиновой группы происходит ее частичная фрагментация, что приводит к наличию в масс-спектрах линий ионов $CpMPX_2^+$, $CpMPX^+$ и $CpMP^+$. Максимальную интенсивность в масс-спектрах имеют линии иона CpM^+ в случае циклопентадиенильных комплексов и иона металла в случае бензольных комплексов. В олеиновых комплексах

марганца типа $C_4H_4Mn(CO)_2\text{ЭPh}_3$ ($\text{Э}=\text{P, As, Sb}$)⁸⁵ олефины отщепляются после удаления CO- и ЭPh₃-групп, причем прочность связи металла с фосфином, арсином и стибином соответственно уменьшается.

Замещение атома водорода в лигандах PH₃, ASH₃, H₂S, H₂Se и др. существенно влияет на величину потенциала ионизации комплекса, причем зависимость последних от величины потенциала ионизации соответствующего лиганда носит линейный характер⁸⁶.

Би- и полиядерные комплексы. Некоторые цикlopентадиенильные комплексы в газовой фазе существуют в виде димеров. В масс-спектрах таких соединений (см., например, масс-спектр $[\text{PtCp}]_2$ ⁸⁷) обнаружены молекулярные ионы и ионы, образованные их фрагментацией. Параллельно с элиминированием Cp-групп и образованием кластера M_2^+ происходит разрушение связи металл — металл с образованием ионов металла и фрагмента CpM^+ . Наблюдается также частичная фрагментация π-связанной Cp-группы.

В комплексах, содержащих, кроме цикlopентадиенильных групп, лиганды π-акцепторного типа, атомы металла могут быть связаны как



В качестве мостиковых групп могут служить молекулы окиси углерода, окиси азота, фосфинов и другие двух- и трехэлектронные лиганды.

Под действием электронного удара комплексы с мостиковыми связями CpMX_nMCp (где X=окись углерода, окись азота, фосфины и другие лиганды)⁸⁸⁻⁹¹ отщепляют Cp-группы, образуя ионы $M\bar{X}_nM^+$, линии которых имеют достаточно высокую интенсивность. Удаление мостиковых групп ведет к разрушению кластера с образованием ионов M^+ , CpM^+ , $C_3H_3M^+$ и т. д. Линии ионов M_2^+ в масс-спектрах такого рода комплексов отсутствуют. Характерно, что мостиковые лиганды связаны с атомами металла значительно прочнее, чем такие же лиганды, занимающие концевые положения.

В комплексах, имеющих обычную связь металл — металл или обычную и несколько мостиковых^{90, 92-97}, последовательное отщепление от молекулярного иона лигандов приводит к образованию иона M_2^+ . Параллельно с этим происходит разрушение связи металл — металл с последующей фрагментацией образующихся осколков.

Особенно четко проявляются структурные различия в масс-спектрах $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ⁹⁰. Так в масс-спектре $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$, имеющего связь металл — металл, линии иона CpMoMoCp^+ являются максимальными, в то время как в масс-спектре $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, связь между атомами железа в молекуле которого осуществляется мостиковыми CO-группами, интенсивность линий ионов, содержащих два атома железа, невелика и максимальную интенсивность имеет ион CpFe^+ . Такое же отличие наблюдалось⁹⁸ для молибденового и хромового комплексов $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$, хотя в этом случае причиной различия является, по всей видимости, термическая нестойкость хромового комплекса.

Аналогичная картина наблюдается в случае комплексов, содержащих атомы различных переходных металлов^{97, 99, 100}.

IV. КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ σ-СВЯЗАННЫЕ ГРУППЫ

Некоторые переходные металлы образуют комплексы, содержащие, кроме π-связанных лигандов и лигандов π-акцепторного типа, σ-связанные с атомом элемента-комплексообразователя группы: атомы водорода и галоидов, органические радикалы и др.

Дициклопентадиенилгидриды и галогениды. Как показали исследования дициклопентадиенилгидридов рения, вольфрама, тантала и молибдена^{8, 9, 101, 102}, между масс-спектрами дициклопентадиенильных и дициклопентадиенилгидридных соединений существенных различий нет. После отщепления от молекулярных ионов атомов водорода происходит фрагментация ионов Cr_2M^+ , которая дает картину, хорошо известную для соединений типа ферроцена.

В цикlopентадиенилгалогенидах титана, циркония, гафния и ниobia^{11, 103–105} атомы галоида удерживаются молекулярными ионами несколько прочнее, чем атомы водорода в дициклопентадиенилгидридах, характер же фрагментации обоих классов соединений аналогичен. То же самое следует сказать и о комплексах урана и тория Cr_3MF и Cr_3MI ^{34, 38}.

Комплексы с σ -связанными органическими радикалами. Масс-спектры цикlopентадиенильных комплексов с σ -связанными органическими радикалами в ряде случаев усложняются фрагментацией последних. Характер и степень фрагментации комплексов типа $\text{CrM}(\text{CO})_x\text{R}_y$ ^{61, 106–111}, $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CO})_x\text{R}_y$ ^{11, 112–115} и $\text{CrM}\Gamma_x\text{R}$ ^{116, 117} (где Γ — атомы фтора, хлора, брома и иода; R — органические и неорганические радикалы) определяются в значительной мере размерами и устойчивостью σ -связанных с атомом металла органических групп, а также степенью ионности связей металл — радикал и металл — галоид¹¹⁷. В масс-спектрах комплексов, содержащих радикал $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, обнаружен ион $\text{CrMC}_6\text{H}_7^+$, имеющий π -связанный катион тропилия, отсутствующий в масс-спектре соответствующего фторированного комплекса¹¹⁰.

Гетероядерные комплексы. Несколько необычно ведут себя под действием электронного удара так называемые гетероядерные металлические комплексы: соединения, содержащие σ -связь между атомами переходного металла и элементами основных групп.

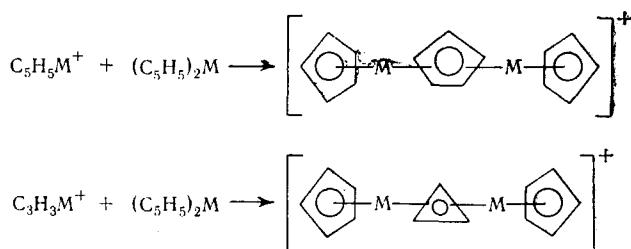
Под действием электронного удара в таких соединениях параллельно с отщеплением лигантов в значительной мере происходит разрушение связи металл — элемент. Заряд при этом предпочтительно сохраняется на осколке, содержащем атомы элементов основных групп. Так в масс-спектрах типа $\text{CrM}(\text{CO})_x\text{EX}_n$ (где Э — ртуть, кремний, германий, олово; X — атомы галоидов и органические радикалы)^{92, 90, 118, 119} и соединений $\text{CrRu}(\text{AsPh}_3)_2\text{SnCl}_3$ ¹²⁰, $[\text{HgM}(\text{CO})_n\text{Cr}]_2$ ^{90, 119} ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) наибольшую интенсивность имеют линии ионов, содержащих атом ртути, германия, кремния и олова, в то время как в масс-спектрах молибденовых и вольфрамовых комплексов $\text{Et}_2\text{GeM}(\text{CO})_3\text{Cr}$ ¹²¹ наибольшую интенсивность имеют линии ионов, содержащих группы M—Ge.

Таким образом, масс-спектры комплексов металлов отражают различия в прочности и природе связей металл — лиганд и металл — металл, структурные и другие различия. Основные характеристики масс-спектров этого класса соединений являются функцией донорной активности лиганда и порядкового номера элемента-комплексообразователя. В то же время соединениям этого типа присущи особенности, о которых пойдет речь в следующей главе.

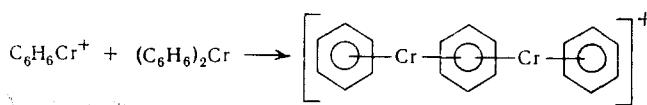
V. ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОВ π -КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ВОПРОСЫ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ В ВИДЕ ИХ π -КОМПЛЕКСОВ

Ионно-молекулярные реакции. Одной из отличительных особенностей рассматриваемых комплексов является их способность вступать в ионно-молекулярные реакции. При давлении в области ионного источника, рав-

ном 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст., в масс-спектрах π -комплексов металлов могут быть обнаружены линии ионов с массовым числом, превышающим молекулярный вес комплекса. Так, в работе¹²² при исследовании масс-спектра ферроцена и смеси ферроцена и никелецена были обнаружены линии ионов $Cp_3Fe_2^+$ и Cp_3FeNi^+ , а также линии ионов, образующихся при их фрагментации с выбросом Cp. Эти ионы, для которых была предложена структура двойных сэндвичей, образуются в ионном источнике масс-спектрометра в результате ионно-молекулярных реакций:



Подобные реакции характерны и для других дициклопентадиенильных соединений, в частности для дициклопентадиенилхрома¹²³. Способностью образовывать ионно-молекулярные ассоциаты обладает и бисбензолхром¹²³:



Для вторичных ионов Cp_3M^+ характерна как последовательная потеря лигандов, так и частичная фрагментация Cp-групп, главным образом отщепление молекул этилена и ацетилена с образованием осколков $Cp_2C_3H_3M^+$, $CpC_3H_3M^+$ и др., в то время как ион $(C_6H_6)_3Cr_2^+$ отщепляет только молекулы бензола, а частичная фрагментация лигандов практически не происходит.

В масс-спектрах $CpM(CO)_n$ ($M=V$, Mn, Co)¹²⁴ и $CpCr(NO)(CO)_2$ ¹²³ присутствуют образующиеся в результате реакции ионов с нейтральными молекулами ионы $Cp_2M_2(CO)_n^+$ и $Cp_2M_2(CO)_n(NO)^+$, которые последовательно теряют CO-, NO- и Cp-группы. Так же как и для ионов Cp_3M^+ , для них характерна фрагментация π -связанных с атомом металла циклопентадиенильных лигандов. Аналогичным образом ведет себя вторичный ион $(C_6H_6)_2Cr(CO)_3^+$ в масс-спектре бензолхромтрикарбонила¹²³, но частичная фрагментация C_6H_6 -групп не происходит. Наблюдаются кластеры, содержащие три и более атома металла. Подобного рода ионно-молекулярные ассоциаты характерны и для трехъядерных комплексов¹²⁵.

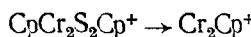
Другим типом ионно-молекулярных реакций является присоединение к металлсодержащим ионам в масс-спектре $CpMn(CO)_3$ молекул фторидов: PF_3 , AsF_3 , SbF_3 , SF_4 и NF_4 ¹²⁶.

Перегруппировочные и метастабильные ионы. Другой характерной особенностью π -комплексных соединений металлов является их способность образовывать перегруппировочные ионы, линии которых в масс-спектрах имеют достаточно высокую интенсивность.

Так, для масс-спектров комплексов металлов с лигандами ароматического и π -акцепторного типов перегруппировочные ионы MH^+ , как правило, отсутствуют. Однако в масс-спектрах комплексов, содержащих σ -связанные органические радикалы, интенсивность линий подобного

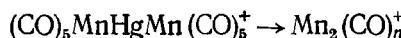
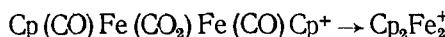
рода ионов высока, особенно в случае фторированных радикалов^{91, 109}. Это объясняется большей прочностью связи металл — фтор по сравнению со связью металл — водород.

Другим типом перегруппировочных процессов, характерных для π-комплексов металлов, являются процессы, связанные с миграцией циклопентадиенильных групп. В масс-спектрах биядерных соединений, содержащих по одной Cp-группе у каждого металла присутствуют линии ионов Cp_2M^{+} ^{94, 127}:

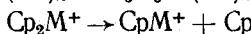
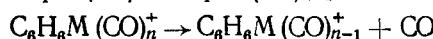


Циклопентадиенильная группа может мигрировать и к гетероатому, σ-связанному с атомом элемента-комплексообразователя. Так в масс-спектре $Cp(CO)_2FeSnCl_2Fe(CO_2)Cp$ ⁹⁰ интенсивность линий перегруппировочного иона $CpSnCl^+$ является максимальной. Аналогичным образом ведут себя триалкилгермилмolibденовые и вольфрамовые комплексы $Cp(CO)_3MGePh_3$, в масс-спектрах которых присутствует ион $CpGe^+$.

В ряде случаев перегруппировочные процессы приводят к образованию ионов, содержащих связь металл — металл^{128, 129}



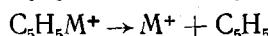
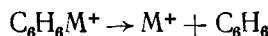
Особенностью масс-спектров π-комплексных соединений является также чрезвычайно большое обилие в них линий метастабильных переходов. Интенсивные, четко выраженные линии сопровождают процессы отрыва от молекулярных ионов циклопентадиенильных, карбонильных групп, а также молекул бензола:



Линии высокой интенсивности наблюдаются также для метастабильных переходов, соответствующих фрагментации циклопентадиенильных групп



Еще более интенсивные линии метастабильных переходов сопровождают процессы распада осколочных ионов



Пики метастабильных переходов являются размытыми, и их кажущаяся масса определяется из соотношения⁶

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

$$m_1^+ = m_2^+ + (m_1 - m_2)$$

Особенности масс-спектров комплексов полизотопных металлов. Астон впервые применил летучие карбонилы металлов и их производные для изучения природной распространенности изотопов металлов¹³⁰. (Подробный обзор работ Астона дан в¹). π-Комpleксы переходных металлов также являются удобным средством для изучения изотопного

состава. Используя циклопентадиенильные соединения, была изучена природная распространенность изотопов рутения 181 и проверены соотношения изотопов ванадия и рения. Наличие в масс-спектрах π-комплексов интенсивных линий иона металла и хорошее выполнение для этих линий изотопного соотношения позволяет использовать π-комpleксы для изотопного анализа металлов.

Не менее важным является вопрос об идентификации ионов в масс-спектрах π-комплексов. Известно, что идентификация ионов в масс-спектрах, полученных на приборах низкого разрешения, в ряде случаев чрезвычайно затруднена. Подобные трудности несколько уменьшаются в случае металлоорганических соединений. Для π-комплексных соединений переходных полизотопных металлов различия в относительных концентрациях изотопов приводят к образованию различных характерных молекулярных и осколочных ионов, представленных группой пиков, интенсивность которых хорошо согласуется с изотопным соотношением. Это в значительной мере облегчает идентификацию металлокомплексов, содержащих ионы в масс-спектрах низкого разрешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.*, 6, 273 (1968).
2. D. B. Chambers, E. Glockling, *J. C. Light, Quart. Rev.*, 22, 317 (1968); Усп. химии, 38, 1294 (1969).
3. M. Cais, M. S. Lupin, *Adv. Organomet. Chem.*, 82, 211 (1970).
4. R. W. Kiser, в книге Tsutsui Ed. *Characterisation of organometallic Compounds* Intersc. Publish., 1969, стр. 137.
5. J. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 653 (1972).
6. R. I. Reed, *Quart. Rev.*, 20, 527 (1966); Усп. химии, 36, 2209 (1967).
7. R. G. Denning, R. A. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4619 (1966).
8. L. Friedman, J. P. Irsa, G. Wilkinson, Там же, 77, 3689 (1955).
9. J. Müller, L. D'or, *J. Organomet. Chem.*, 10, 313 (1967).
10. N. V. Zakurin, S. P. Gubin, Y. P. Bochin, Там же, 23, 535 (1970).
11. Takegami Yoshinobu, Ueno Toru, Suzuki Toshimitsu, Fuchizaki Yuichi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2637 (1968).
12. A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano, G. Innorta, *J. Organomet. Chem.*, 7, 473 (1967).
13. S. Pignataro, F. P. Lossing, Там же, 10, 531 (1967).
14. Ruch, *Ztschr. Phys. Chem. N. F.*, 6, 336 (1956).
15. D. R. Bidinosti, N. S. McInture, *Canad. J. Chem.*, 45, 641 (1967).
16. A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone, F. Grasso, *Ztschr. Phys. Chem. N. F.*, 45, 79 (1965).
17. R. E. Winters, R. W. Kiser, *Inorg. Chem.*, 4, 157 (1965).
18. G. A. Junk, H. J. Svec, *Naturforsch.* 23b, 1 (1968).
19. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. Н. Латяева, А. Н. Линева, *ДАН*, 197, 1348 (1971).
20. G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1970 (1954).
21. A. Reckzigel, Dissertation Universität, München, 1962.
22. D. W. Stocum, R. Lewis, G. J. Mains, *Chem. a. Ind.* 50, 2095 (1966).
23. M. Cais, M. S. Lupin, J. Sharvit, Proc. 10 th Internat. Conf. Coordinat Chem. Tokyo—Nikko 1967, Abstrs. Papers Tokyo Chem. Soc. Japan, 1967, стр. 26—28.
24. G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, J. Müller, *Chem. Commun.*, 1971, 1328.
25. M. Cais, M. S. Lupin, J. Sharvit, *Israel J. Chem.*, 7, 73 (1969).
26. L. D. Smithson, A. K. Bhattacharya, F. L. Hedberg, *Org. Mass Spectrom.*, 4, Suppl. 383 (1970).
27. A. Mandelbaum, M. Cais, *Tetrahedron Letters*, 1964, 3847.
28. I. J. Spilner, J. G. Larson, *Org. Mass Spectrom.*, 3, 915 (1970).
29. D. Wilkinson, F. Cotton, *Prog. of Inorganic Chem.*, 1, 1 (1959); Усп. химии, 31, 838 (1962).
30. М. Грин, Металлоорганические соединения переходных элементов, М., 1972.
31. M. I. Bruce, *Org. Mass Spectrom.*, 2, 1037 (1969).
32. J. M. Lalancette, A. Lachance, *Canad. J. Chem.*, 49, 2996 (1971).
33. V. Mikulaj, *Naturforsch.*, 26a. 1104 (1971).
34. J. Müller, *Chem. Ber.*, 102, 152 (1969).
35. Г. Г. Девятых, С. Г. Краснова, Г. К. Борисов, Н. В. Ларин, П. Е. Гайворонский, *ДАН*, 193, 1069 (1970).

36. *J. L. Thomas, R. G. Hayes*, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 487 (1970).
37. *Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, П. Е. Гайворонский, Г. К. Борисов, С. Г. Краснова, Л. Ф. Зюзина*, *ДАН*, **208**, 1094 (1973).
38. *G. M. Bancroft, G. Reichert, J. B. Westmore, H. D. Gesser*, *Inorg. Chem.*, **8**, 474 (1969).
39. *M. L. Anderson, L. R. Crisler*, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 345 (1969).
40. *J. Müller, P. Göser*, Там же, **12**, 163 (1968).
41. *Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, П. Е. Гайворонский*, *ЖХХ*, **39**, 1823 (1969).
42. *H. A. Skinner*, *Adv. Organomet. Chem.*, **2**, 49 (1964).
43. *G. E. Herberich, J. Müller*, *J. Organomet. Chem.*, **16**, 111 (1969).
44. *Н. В. Ларин, Г. Г. Девятых, П. Е. Гайворонский*, *Ж. неорг. химии*, **17**, 1626 (1972).
45. *Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, П. Е. Гайворонский*, *ДАН*, **198**, 585 (1971).
46. *E. O. Fischer, M. W. Schmidt*, *Chem. Ber.*, **100**, 3782 (1967).
47. *Г. Г. Девятых, П. Е. Гайворонский, Н. В. Ларин*, *ЖХХ*, **43**, 1130 (1973).
48. *H. W. Wehner, E. O. Fischer, J. Müller*, *Chem. Ber.*, **103**, 2258 (1970).
49. *E. O. Fischer, H. W. Wehner*, *J. Organomet. Chem.*, **11**, Р29 (1968).
50. *R. B. King*, *Appl. Spectrosc.*, **23**, 148 (1969).
51. *R. B. King*, *Canad. J. Chem.*, **47**, 559 (1969).
52. *R. B. King*, *J. Organomet. Chem.*, **14**, Р19 (1968).
53. *K. W. Barnett, F. D. Mando, C. A. Reilly*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3387 (1969).
54. *R. W. Arhart*, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 297.
55. *J. Müller, P. Göser*, *Angew. Chem.*, **79**, 980 (1967).
56. *H. O. Oven, M. H. J. Liefde*, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 71 (1971).
57. *S. Otsuka, M. Rossi*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 2630.
58. *A. Ir. Streitwieser, N. Yoshida*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7528 (1969).
59. *R. E. Winters, R. W. Kiser*, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 190 (1965).
60. *J. Müller, M. Herberhold*, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 399 (1968).
61. *R. B. King*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1417 (1968).
62. *P. E. Gross, M. A. Haas, J. M. Wilson*, *Some Newer Phys. Methods Struct. Chem.*, London, United Trade Press, 1967, стр. 90.
63. *R. G. Amiet, P. C. Reeves, R. Pettit*, *Chem. Commununs*, **1967**, 1208.
64. *J. Müller, P. Göser*, *Chem. Ber.*, **102**, 3314 (1969).
65. *N. Maoz, A. Mondelbaum, M. Cais*, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2087.
66. *M. I. Bruce*, *Internat. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 349 (1969).
67. *R. B. King*, *Appl. Spectrosc.*, **23**, 536 (1969).
68. *R. E. Winters, R. W. Kiser*, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3198 (1965).
69. *C. C. Lee, R. G. Sutherland, B. J. Thomson*, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 2625.
70. *P. Göser*, *Diss. Doct. Naturwiss. Fak. Allgem. Wiss. Techn. Hochschule, München*, 1969.
71. *J. Müller, K. Fenderl*, *Chem. Ber.*, **103**, 3128 (1970).
72. Справочник химика, 1963, т. 1, стр. 325.
73. *R. E. Winters, R. W. Kiser*, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1618 (1965).
74. *J. Müller*, *J. Organomet. Chem.*, **18**, 321 (1969).
75. *G. Distefano, G. Innorta, S. Pignataro, A. Foffani*, Там же, **14**, 165 (1968).
76. *M. A. Haas, J. M. Wilson*, *J. Chem. Soc. (B)*, **1968**, 104.
77. *J. Müller*, *J. Organomet. Chem.*, **23**, C38 (1970).
78. *E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, J. Müller*, Там же, **14**, Р4 (1968).
79. *D. Sellmann*, *Angew. Chem.*, **88**, 1017 (1971).
80. *E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller*, *Chem. Ber.*, **102**, 2547 (1969).
81. *M. Hofler, M. Schnitzler*, Там же, **104**, 3117 (1971).
82. *R. B. Knig*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1412 (1968).
83. *M. L. H. Green, L. C. Mitchard, W. E. Silverthohrn*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1971**, 2929.
84. *J. Müller, K. Fenderl*, *J. Organomet. Chem.*, **19**, 123 (1969).
85. *R. B. King, A. Efraty*, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 1227 (1970).
86. *G. Distefano, A. Foffani, G. Innorta, S. Pignataro*, *Adv. Mass Spectrom.* London, 696 (1971).
87. *E. O. Fischer, H. S. Woldan*, *Chem. Ber.*, **100**, 705 (1967).
88. *A. N. Nesmeyanov, A. Chapovsky, Yu. A. Ustyynyuk*, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 345 (1967).
89. *E. O. Fischer, W. Berngruber, C. G. Kreiter*, Там же, **14**, Р25 (1968).
90. *J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller, J. M. Wilson*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 1663.
91. *R. B. King*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1429 (1968).
92. *H. Brunner, S. Loskot*, *Naturforsch.*, **26b**, 757 (1971).
93. *E. O. Fischer, R. J. J. Schneider*, *Angew. Chem.*, **79**, 537 (1967).
94. *R. C. Dobbie, M. Creen, F. G. Stone*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 1881.
95. *H. Brunner*, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 173 (1968).
96. *N. Flitcroft*, Там же, **15**, 254 (1968).
97. *A. R. Dias, M. L. Creen*, *Rev. port. quim.*, **11**, № 4—6, 61 (1969).
98. *R. B. King*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2075 (1966).

99. *Yasufuku Katsutoshi, Yamazaki Hiroshi*, Bul. Chem. Soc., Japan, **43**, 1588 (1970).
100. *Yasufuku Katsutoshi, Yamazaki Hiroshi*, J. Organomet. Chem., **35**, 367 (1972).
101. *J. Lewis, B. F. G. Johnson*, Acc. Chem. Res., **1**, 245 (1968).
102. *F. Macášek, V. Mikulaj, P. Drienovský*, Coll. Czech. Chem. Commun., **35**, 993 (1970).
103. *J. G. Dillard, R. W. Kiser*, J. Organomet. Chem., **16**, 265 (1969).
104. *P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, T. R. Spalding, R. C. Srivastava*, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 2106.
105. *F. W. Siegert, M. H. J. Liefde*, J. Organomet. Chem., **23**, 177 (1970).
106. *M. I. Bruce, C. H. Davies*, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 1077.
107. *M. L. H. Green, W. E. Lindsell*, Там же, **1969**, 2215.
108. *M. I. Bruce*, Org. Mass Spectrom., **2**, 63 (1969).
109. *R. B. King*, Appl. Spectrosc., **23**, 137 (1969).
110. *M. I. Bruce*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 157 (1967).
111. *M. I. Bruce, C. H. Davies*, Там же, **4**, 675 (1968).
112. *J. H. Teuben, H. J. Maijer*, J. Organomet. Chem., **17**, 87 (1969).
113. *J. L. Burmeister, E. A. Deardorff, A. Jensen, V. H. Christiansen*, Inorg. Chem., **9**, 58 (1970).
114. *M. I. Bruce, M. Thomas*, Org. Mass Spectrom., **1**, 835 (1968).
115. *R. S. P. Coutts, P. C. Wailes*, Austral. J. Chem., **20**, 1579 (1967).
116. *J. D. Hawthorne, M. J. Mays, R. N. F. Simpson*, J. Organomet. Chem., **12**, 407 (1968).
117. *А. Н. Несмиянов, В. А. Дубовицкий, О. В. Ногина, В. Н. Бочкарев*, ДАН, **165**, 125 (1965).
118. *B. M. Kingston, M. F. Lappert*, J. Chem. Soc., Dalton Trans (formerly J. Chem. Soc. Ser. A), **1972**, 69.
119. *R. B. King*, Org. Mass Spectrom., **2**, 657 (1969).
120. *T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc. (A), **1971**, 2376.
121. *A. Carrick, F. Glockling*, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 104.
122. *E. Schumacher, R. Taubeneck*, Helv. Chim. acta, **47**, 1525 (1964).
123. *J. Müller, K. Fenderl*, Chem. Ber., **104**, 2199 (1971).
124. *J. Müller, K. Fenderl*, Там же, **103**, 3141 (1970).
125. *E. Schumacher, R. Taubeneck*, Helv. chim. acta, **49**, 1447 (1966).
126. *J. Müller, K. Fenderl*, Chem. Ber., **104**, 2207 (1971).
127. *F. A. Cotton, A. K. Fischer, G. Wilkinson*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 800 (1959).
128. *M. J. Mays, R. N. F. Simpson*, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1936.
129. *P. Brown, C. Djerass*, Angew. Chem. Intern. Ed., **6**, 477 (1966).
130. *F. W. Acton*, Mass-spectra and Isotopes Edward Arnold and Co London, 1942.
131. *L. Friedman, I. P. Irsa*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5741 (1953).

Институт химии АН СССР,
г. Горький