

УДК 546.72.547.514.722:543.51

Б. А. Каленников, А. И. Белокопъ, Р. И. Дашевская, С. А. Лапицкая

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,1'-ДИЭТИЛФЕРРОЦЕНА

Жидкие биядерные производные ферроцена благодаря своей нелетучести обладают хорошей совместимостью с полимерами и представляют практический интерес как модифицирующие добавки к композициям на основе полимерных материалов. В литературе имеются сведения о применении одного из таких соединений — 2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)пропана в качестве стабилизатора и ускорителя фотораспада полимеров [1–4], однако физико-химические свойства этого ферроценового димера и его аналогов изучены недостаточно.

В настоящей работе изложены результаты исследования

масс-спектров синтезированных бис-(1,1'-диэтилферроцен-нил)алканов с целью подтверждения их строения и установления особенностей фрагментации под действием электронного удара.

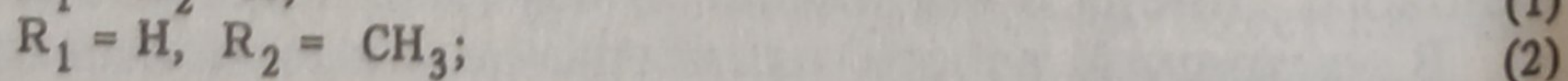
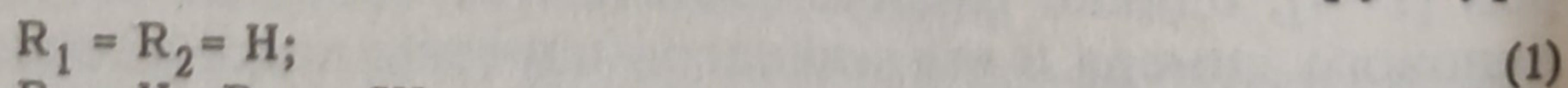
Синтез бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов осуществляли путем конденсации 1,1'-диэтилферроцена с альдегидами или кетонами в присутствии безводного хлорида алюминия [5]. Масс-спектры были получены с помощью прибора МИ-1201 с использованием системы прямого ввода при температуре 150–200 °С и ионизирующем напряжении 70 эВ. Значения M/Z и относительные интенсивности характеристических ионов приведены в таблице.

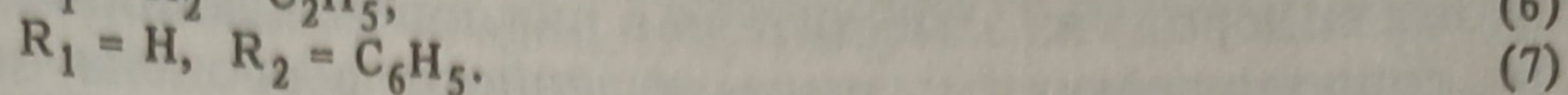
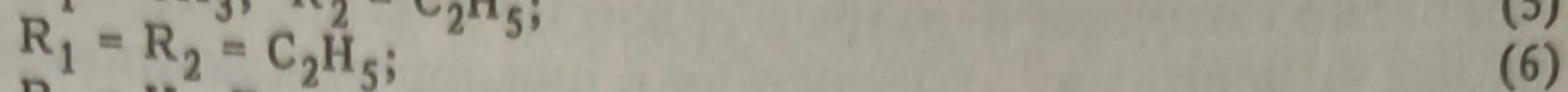
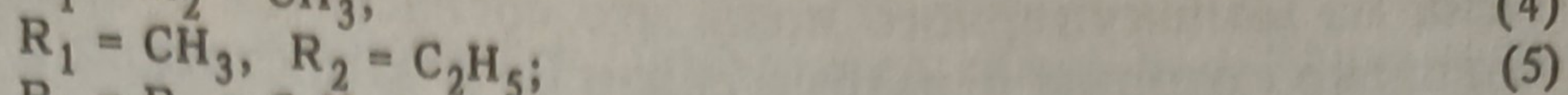
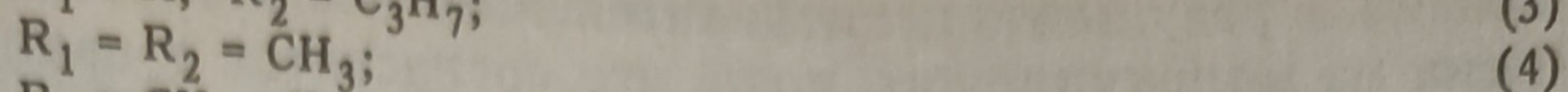
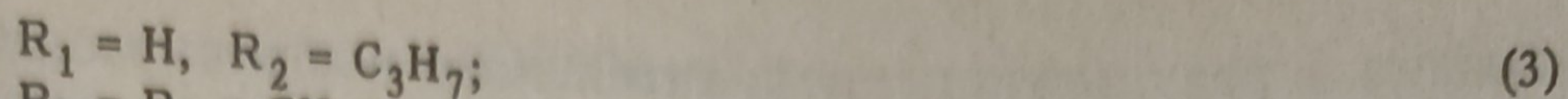
Таблица

Значения M/Z и относительная интенсивность характеристических ионов в масс-спектрах бисдерных производных 1,1'-диэтилферроцена

Номер соединения	Соединение	M/Z (относительная интенсивность, %)
1	бис-(1,1'-диэтилферроценил)метан	496 (100), 482 (1,5), 295 (2,8), 282 (6,7), 267 (4,2), 254 (3,3), 248 (2,7), 242 (7,7)
2	1,1-бис-(1,1'-диэтилферроценил)этан-1	510 (100), 496 (12,7), 482 (23,8), 454 (3,5), 415 (1,5), 387 (1,7), 386 (1,7), 360 (1,7), 346 (1,1), 320 (1,3), 295 (4,4), 268 (7,9), 255 (25,4), 242 (10,2)
3	1,1-бис-(1,1'-диэтилферроценил)бутан-1	538 (100), 524 (1,6), 510 (3,1), 496 (7,5), 482 (13,8), 476 (10,6), 440 (4,3), 422 (4,0), 350 (8,0), 346 (2,3), 296 (8,0), 269 (16,9), 256 (2,9), 242 (9,5)
4	2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)пропан-2	524 (100), 510 (6,3), 496 (2,5), 431 (1,4), 429 (1,4), 412 (1,2), 387 (1,2), 360 (1,3), 299 (1,5), 297 (1,4), 282 (10,2), 267 (4,3), 262 (9,7), 254 (2,0), 252 (2,0), 242 (9,6)
5	2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)бутан-2	538 (100), 524 (6,0), 510 (2,6), 496 (2,8), 482 (4,0), 446 (1,2), 401 (1,2), 352 (13,1), 296 (10,2), 282 (1,2), 269 (3,1), 255 (2,2), 242 (11,1)
6	3,3-бис-(1,1'-диэтилферроценил)пентан-3	552 (100), 521 (19,2), 508 (3,5), 496 (6,4), 482 (6,7), 427 (4,2), 403 (2,11), 402 (2,1), 374 (1,9), 360 (3,0), 332 (1,8), 310 (7,5), 295 (5,2), 282 (4,3), 280 (2,0), 276 (26,7), 268 (9,3), 256 (16,3), 242 (9,8)
7	бис-(1,1'-диэтилферроценил)фенилметан	572 (100), 478 (50,3), 450 (2,8), 420 (5,6), 346 (11,2), 294 (5,6), 286 (33,6), 278 (4,2), 242 (13,5)

Одной из основных характеристик масс-спектров бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов общей формулы $[(C_2H_5)C_5H_4FeC_5H_3(C_2H_5)]_2C(R_1R_2)$ является наличие интенсивных пиков молекулярных ионов, при этом характеристические значения M/Z ионов соответствуют указанной структуре:





В масс-спектрах соединений (1)–(7) зарегистрировано наличие довольно интенсивных двухзарядных ионов, соответствующих дважды ионизированным молекулам, что свойственно масс-спектрам алкилферроценов [6] и диферроценилов [7, 8]. Интенсивность пиков этих ионов колеблется в пределах 9,1–33,6 % от интенсивности пика молекулярного иона, причем в масс-спектрах биядерных производных 1,1'-диэтилферроцена интенсивность возрастает от соединений (1), (4), где $R_1 = R_2 = H; CH_3$, к соединениям (2), (3), (5)–(7) с мостиками несимметричного строения или с заместителями $R_1 = R_2$, начиная с этильного (см. таблицу). Наиболее интенсивный двухзарядный ион M^{++} наблюдается в масс-спектре бис-(1,1'-диэтилферроценил)фенилметана (7).

Количество и интенсивность осколочных ионов в ряду исследуемых бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов также зависят от симметричности и длины цепи заместителей мостика. Они минимальны у соединений (1), (4) и максимальны у соединений (6), (7).

В масс-спектрах бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов регистрируются следующие основные типы осколочных ионов:

1) биядерные ионы, содержащие два атома железа и связанные с ними четыре лиганда. Это ионы, образовавшиеся из молекулярных при разрыве периферийных связей C–C или C–H;

2) ионы, образовавшиеся в результате разрыва связей металл–лиганд;

3) ионы, образовавшиеся при разрыве мостика и элиминировании молекулы 1,1'-диэтилферроцена.

Кроме того, в масс-спектрах соединений (1)–(7) присутствуют пики с $M/Z = 242$, соответствующие 1,1'-диэтилферроцену, и пики с $M/Z < 242$. Содержащая эти пики область масс-спектров практически совпадает с масс-спектром 1,1'-диэтилферроцена.

Осколочные ионы, образующиеся в результате распада молекулярных ионов по первому типу, обладают относительно высокой интенсивностью, причем разнообразие этих ионов определяется числом заместителей. Во всех масс-спектрах регистрируются ионы, образовавшиеся при отрыве одной или нескольких частиц CH_3 . Присутствуют также ионы, соответствующие отрыву группы C_2H_5 . Ионы $[M-28]^+$, $[M-56]^+$ образо-

вались в результате последовательного выброса молекул этилена из молекулярного иона, что согласуется с данными [6], согласно которым α -разрыв связи C—C заместителя и переход атома водорода из заместителя в циклопентадиенильное кольцо сопровождаются у этилзамещенного ферроцена выбросом молекулы олефина.

Отрыв алкильных групп от молекулярных ионов часто связан с переходами атомов водорода из осколков в кольцо и наоборот.

У изомерных соединений (3) и (5), различающихся строением мостика, различна и интенсивность пика $[M-42]^+$, составляющая 7,5 и 2,8 % от интенсивности молекулярного пика соответственно. Это позволяет предположить, что образование данного иона в случае соединения (3) связано с элиминированием пропилена из мостика, тогда как у соединения (5), по-видимому, происходит одновременный отрыв CH_3 и C_2H_4 с потерей одним из осколков атома водорода. На масс-спектре бис-(1,1'-диэтилферроценил)фенилметана (7) наблюдается интенсивный пик, соответствующий отрыву фенильного радикала, метила и двух атомов водорода.

Ионы второго типа, соответствующие отрыву лиганда L или фрагмента ML, характеризуются значительно меньшей интенсивностью и могут образовываться, вероятно, как из родительского, так и из осколочных ионов первого типа.

Масс-спектры бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов (1)–(7) содержат пики с характеристическими значениями M/Z , соответствующими ионам состава $(C_2H_5C_5H_4)_2Fe_2$. Образование последних, вероятно, связано с распадом молекулярных ионов по второму типу путем последовательного отщепления лигандов и миграции алкильного заместителя к атому металла [7].

Характерной особенностью фрагментации бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов под действием электронного удара является образование сравнительно интенсивных ионов $[M-242]^+$ в результате выброса из молекулы 1,1'-диэтилферроцена. Наличие в спектрах исследованных соединений пика 1,1'-диэтилферроцена может быть объяснено именно этим явлением, а не примесью 1,1'-диэтилферроцена в образцах.

Таким образом, данные масс-спектроскопии могут быть использованы для установления строения мостика в молекулах биядерных производных 1,1'-диэтилферроцена – бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов. Пути распада под действием электронного удара являются общими в ряду бис-(1,1'-диэтилферроценил)алканов и сохраняют основные черты, присущие фрагментации алкилферроценов и полиферроценилов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юран В. С., Дашевская Р. И. Стабилизация полиэтилена 2,2-бис-(1,1'-диэтилферроценил)пропаном // Пути совершенствования технологии производства изделий из пластмасс. — Гомель, 1978. — 66 с.
2. Каленников Е. А., Юран В. С., Дашевская Р. И., Белявская Л. Я. Стабилизация полиэтилена низкой плотности алкилпроизводными ферроцена // Химия и хим. технология. — Мн., 1979. — Вып. 14. — С. 90—93.
3. Каленников Е. А. и др. Термоокисление каучуков в присутствии производных ферроцена // Изв. АН БССР. Сер. хим. — 1977. — № 1. — С. 58—61.
4. Каленников Е. А., Дашевская Р. И. Влияние производных ферроцена на тепловое, озонное и атмосферное старение резин. — Черкассы, 1977. — 9 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ 3.01.1977, № 1064/77.
5. Каленников Е. А., Дашевская Р. И. Конденсация 1,1'-диэтилферроцена с бензальдегидом и его производными // Журн. орган. химии. — 1977. — Т. 47, № 6. — С. 1320—1323.
6. Zakurin N. V., Nekrasov Yu. S., Zagorevski D. V. Mass-spectrometry of π -Complexes of Transition Metals: 9. Analysis of Alkylferrocene Mixtures // J. Organometal. Chem. — 1978. — Vol. 144, N 2. — P. 195—203.
7. Cais M., Lupin M. S. Mass-spectra of Metallocenes and Related Compounds // Adwan. Organometal. Chem. — 1970. — Vol. 8, N 1. — P. 211—333.
8. Несмеянов А. Н., Юрьева Л. П., Никитин О. Т. Взаимодействие ферроцена с карбонильными соединениями // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1969. — № 5. — С. 1096—1100.