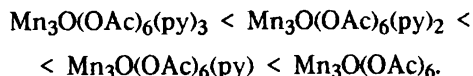


разными скоростями. Такое предположение согласуется с электрохимическими данными. При выходе электронодонорных молекул пиридина из внутренней координационной сферы комплекса его окислительная способность должна возрастать в ряду:



Это предположение подтверждается также тем, что избыточное содержание пиридина в растворе приводит к резкому замедлению реакции.

Таким образом, поведение μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов марганца (III, III, III) в растворе и в газовой фазе свидетельствует о заметной нестабильности трехъядерного комплекса, которая усиливается по мере восстановления ионов марганца в его каркасе. Электрохимическое восстановление комплекса протекает с большим перенапряжением.

РЕЗЮМЕ. Виділено та досліджено триядерні μ_3 -оксоцентровані ацетатні комплекси марганцю. За допомогою мас-спектрометричного методу бомбардування швидкими атомами визначено характер фрагментації комплексів марганцю (III, III, III) в газовій фазі. Вивчено окисно-відновні властивості комплексів марганцю (III, III, III) та марганцю (III, III, II) за допомогою методу циклічної вольтамперометрії на платиновому ультрамікроелектроді в розчинах ацетонітрилу та дихлорметану, а також кінетику та механізм їхньої взаємодії зі стабільними вердазильними радикалами. Сукупність даних, що були отримані, свідчить про помітну нестабільність та схильність до окисно-відновних перетворень триядерного комплексу марганцю (III, III, III), що підсилюються по мірі відновлення іонів Mn в його каркасі.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

SUMMARY. Trinuclear μ_3 -oxocentered manganese acetates have been obtained and studied. Fragmentation features for manganese (III, III, III) complexes in gas phase have been determined using the fast-atom bombardment mass-spectrometry. Redox-properties of manganese (III, III, III) and manganese (III, III, II) complexes have been studied using the cyclic voltammetry on Pt ultramicroelectrode as well as the kinetics and mechanism of their interaction with the stable verdazyl radicals in acetonitrile and dichloromethane solutions. All the data obtained imply the trinuclear manganese (III, III, III) complexes to be unstable and inclined to redox-transformations which further enhance when Mn ions start reducing in the complex core.

1. Snider B. S. // Chem. Rev. -1996. -96, № 1. -P. 339—363.
2. Fish R. H., Fong R. H., Vincent J. B., Christou G. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. -P. 1504—1506.
3. Holm R. H., Kennepold P., Solomon E. J. // Chem. Rev. -1996. -96, № 7. -P. 2239—2314.
4. Ruttinger W., Dismukes G. G. // Chem. Rev. -1997. -97, № 1. -P. 1—23.
5. Christou G. // Acc. Chem. Res. -1989. -22. -P. 328—335.
6. Wieghardt K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1989. -28. -P. 1153—1172.
7. Vincent J. B., Chang H.-R., Folting K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1987. -109. -P. 5703—5711.
8. Cannon R. D., White R. P. // Progress in inorganic chemistry. -1988. -36. -P. 195—365.
9. Wu R., Poyraz M., Sowrey F. E. et al. // Inorg. Chem. -1998. -37, № 8. -P. 1913—1921.
10. Harton A., Nagi M. N., Glass M. M. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1994. -217. -P. 171—179.
11. Bond A. M., Clark R. J. H., Humphrey D. G. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1998. -P. 1845—1852.
12. Порай-Кошчи, М. А. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. -1981. -15. -С. 1—122.
13. Dietrich M., Heinze I. // J. Amer. Chem. Soc. -1990. -112. -P. 5142—5149.
14. Физер Л., Физер М. // Реагенты для органического синтеза. -М.: Мир. -1971. -Vol. V. -С. 720.
15. Schake A. R., Vincent J. B., Li Q. et al. // Inorg. Chem. -1989. -28. -P. 1915—1923.
16. Sowrey F. E. Electronic and Magnetic Coupling in Triangular Metal Clusters. PhD Thesis. -University of East Anglia, Norwich, 1997.
17. Багданян Ш. О., Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А. // Успехи химии. -1989. -58, № 3. -С. 475—496.

Поступила 29.07.99

УДК 541.49:543.51

А. В. Графов

ФРАГМЕНТАЦІЯ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНО- ТА ГАФНОЦЕНУ З КАРКАСНИМИ ЛІГАНДАМИ

Представлено результати комплексного мас-спектрометричного дослідження поведінки у газовій фазі нового сімейства мішанолігандних біс-циклопентадієнільних координаційних сполук Zr(IV) та Hf(IV) з каркасними алкоголятичними лігандами. Шляхи фрагментації ключових іонів досліджено за допомогою МІКЕ-спектроскопії, яка дає коректну кореляцію з процесами термічного розкладу даної сполуки. Продемонстровано, що домінуючим фактором, який визначає напрями і продукти фрагментації, є будова конкретного каркасного ліганду; вплив центрального атома є менш істотним. Показано можливість керування CVD-процесом одержання функціональних матеріалів заданого складу та будови не фізичними засобами, а цілеспрямованим синтезом прекурсорів з необхідними каркасними лігандами.

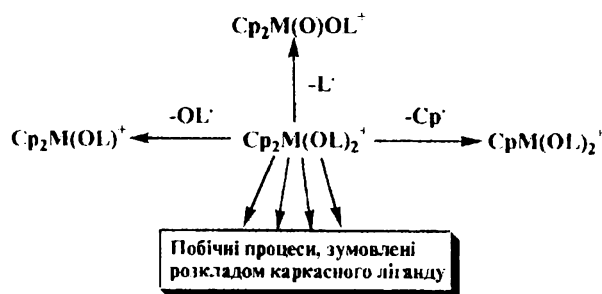
© А. В. Графов, 2000

Перший у світі мас-спектр координаційної сполуки був зареєстрований у 50-х роках [1], а пізніше мас-спектрометрія стала одним з поширених методів дослідження комплексів. Оскільки цей метод відноситься до таких, що дають інформацію про речовини у газоподібному стані, то у галузі неорганічної хімії її об'єктами стали координаційні та металоорганічні сполуки, які мають властивості леткості та термостабільності. Такі сполуки протягом останніх десятиріч набули великого значення як прекурсори для хімічного осадження з газової фази (CVD) металів або їх карбідів, оксидів чи нітридів. Цей засіб осадження неорганічних плівок, покриттів та матеріалів став одним з потужних факторів сучасного розвитку мікроелектроніки, оптоелектроніки, виробництва оптичних, захисних та декоративних покриттів. Відтворювати умови, за яких відбувається осадження, та прогнозувати властивості потенційних прекурсорів дозволяє метод мас-спектрометрії. Загалом слід зазначити, що мас-спектрометрія, яка вимірює енергію молекули, є, мабуть, найбільш інформативним з усіх існуючих фізико-хімічних методів дослідження; однак на сучасному етапі розвитку науки можливість засвоєння та використання унікальної інформації, яку вона несе, поки що обмежена. З появою нових мас-спектрометричних методів вона все більш поширюється. Більшість іонів, утворених під час розкладу металоорганічних сполук, є метастабільними, тобто такими, що піддаються розкладу в просторі між іонізаційною камерою та детектором у безпольових зонах. Принцип одного з нових методів — спектроскопії кінетичної енергії іонів, проаналізованих по масі (MIKES), полягає у виділенні метастабільних іонів і подальшому простеженні шляхів їх розкладу. Він дозволяє досліджувати іони за енергій, значно нижчих, ніж енергія електронного удару, що дає коректну кореляцію з процесами термічного розкладу даної сполуки [2–4].

Розробляючи стратегію синтезу нового сімейства координаційних сполук, ми керувалися припущенням про потенційну леткість комплексів, утворених за участю летких лігандів. Достатньо висока леткість одержаних сполук дозволила нам провести комплексні мас-спектрометричні дослідження, застосовуючи традиційну мас-спектрометрію для збудження спектру та MIKE-спектроскопію для подальшого аналізу ключових іонів. У цій роботі ми проводимо аналіз залежності шляхів фрагментації окремих комплексів від будови каркасних лігандів, а також від центрального атома металу.

Усі виміри проведені на мас-спектрометрі з подвійним фокусуванням “VG ZAB 2F” (VG Analytical, Манчестер, Велика Британія) [3] за умов іонізації електронним ударом (70 eV, 200 мкА, температура джерела іонів 180 °С). Для ідентифікації продуктів фрагментації певних метастабільних іонів було застосовано MIKE-спектроскопію [2, 3].

Систематизуючи наші експериментальні дані, для усіх комплексів, що розглядаються, можна представити загальну схему фрагментації у газовій фазі:

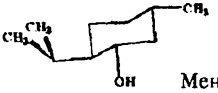
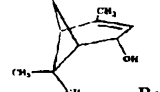
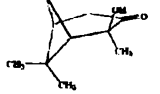
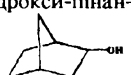
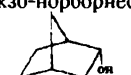
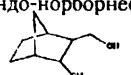
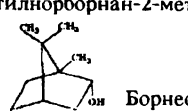
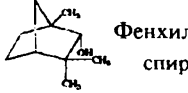

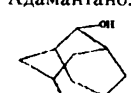



Вказані процеси спостерігаються не тільки для молекулярних іонів, з такої точки зору можна розглядати і розклад кожного з дочірніх іонів. Такий підхід послужив основою нашого подальшого аналізу мас-спектрометричних даних.

Як раніше зазначалося у роботі [5], з можливого набору каркасних лігандів, що задовольняють вимоги до летких прекурсорів CVD [6], нами були вибрані практично всі доступні спирти, побудовані на основі скелету біцикло[3.1.1]гептану, біцикло[2.2.1]гептану та адамантану (структурні формули див. у табл. 1). Для порівняння з цими сполуками, вуглецевий скелет більшості з яких складається з 10 атомів вуглецю, був обраний також моноциклічний ментол. Для комплексів, що містять цей ліганд, інтенсивність піку молекулярного іону складає у випадку цирконію 15 %, гафнію — 21 % [7]. Основним напрямом первинної фрагментації є відщеплення циклопентадієнільного ліганду, тоді як альтернативний розрив зв'язку М—О, що супроводжується відщепленням алкоголятного ліганду, є вдвічі менш імовірним (табл. 2). Поряд з указаними основними напрямками, можна виділити чотири досить помітні побічні напрями, тобто такі, що супроводжуються розкладом вуглеводневого скелету ліганду. Цей факт, очевидно, пов'язаний з високою гнучкістю молекули ментолу, зумовленою конформаційними змінами циклогексанового кільця та можливістю вільного обертання замісників.

Таблиця 1

Інтенсивність піків молекулярних іонів (*I*, %) та частка побічних напрямів фрагментації

Ліганд LOH	Cr ₂ Zr(OL) ₂			Cr ₂ Hf(OL) ₂		
	<i>I</i>	Побічні процеси, зумовлені розкладом каркасного ліганду		<i>I</i>	Побічні процеси, зумовлені розкладом каркасного ліганду	
		Кількість напрямків	Σ <i>I</i>		Кількість напрямків	Σ <i>I</i>
 Ментол	15	4	21 <i>17</i>	21	4	15 <i>21</i>
 Вербенол	11	3	5	5	5	14 <i>51</i>
 2-Гідрокси-пінан-3-он				8	—	—
 Екзо-норборнеол	22	1	< 1	35	1	3
 Ендо-норборнеол	14	1	< 1 <i>18</i>	35	1	3
 3-Метилнорборнан-2-метанол	8	1	14	16	1	23
 Борнеол	51	2	5 <i>19</i>	32	1	1
 Фенхильовий спирт	14	1	10 <i>50</i>	10	2	27
 1-Адамантанол				6	1	< 1 <i>9</i>
 2-Адамантанол	12	—	—	3	1	11
 2-Метил-2-адамантанол	1	2	18	3	2	12

Примітки. Тут і в табл. 2—4 курсивом наведено дані МІКЕ-спектрів; інтенсивність у мас-спектрах електронного удару (EI-MS) виражається у нормалізованому вигляді в % від основного піку (*I* = 100 %), у МІКЕ-спектрах інтенсивність виражається в % від загального іонного струму.

Таблиця 2

Інтенсивності піків (I , %) продуктів первинної фрагментації при відщепленні Cr -ліганду ($[\text{M}^1]^+$) та продуктів подальшого розкладу цього іону

Ліганд LOH	$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$						$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$					
	$[\text{M}^1]^+$	$[\text{M}^1\text{-Cr}]^+$	$[\text{M}^1\text{-OL}]^+$	$[\text{M}^1\text{-L}]^+$	Побічні процеси, зумовлені розкладом каркасного ліганду		$[\text{M}^1]^+$	$[\text{M}^1\text{-Cr}]^+$	$[\text{M}^1\text{-OL}]^+$	$[\text{M}^1\text{-L}]^+$	Побічні процеси, зумовлені розкладом каркасного ліганду	
					Кількість напрямів	ΣI					Кількість напрямів	ΣI
Ментол	100 57	3	9	35	4	21	74 70	—	78 10	40 52	3	27 38
Вербенол	3	—	—	21	—	—	3 12	—	7	—	—	—
2-Гідрокси-пінан-3-он							2	—	—	—	—	—
Екзо-норборнеол	68	—	—	11	1	1						
Ендо-норборнеол	100 38	—	—	21	—	—	90	—	—	5	1	10
3-Метилнорборнан-2-метанол	100	—	12	4	1	1	100	—	13	13	2	21
Борнеол	44 13	—	—	4	—	—	29	—	—	5	—	—
Фенхилловий спирт	79 15	—	9	—	1	13	100	3	23	—	1	14
1-Адамантанол							25 84	—	—	< 1 88	1	< 1 12
2-Адамантанол	100 94	—	8 24	14 68	1	2 8	22	—	3 33	8 67	—	—
2-Метил-2-адамантанол	6	—	—	4 68	1	< 1 68	30	—	3	2	1	44

Найпростішим способом утворення каркасу, якщо відштовхуватись від циклогексану, є введення метиленового мостику між атомами вуглецю у положеннях 1 та 3 або 1 та 4. У першому випадку це буде похідне біцикло[3.1.1]гептану, що містить напружений циклобутановий фрагмент. У зв'язку з цим молекули таких сполук в цілому є напруженими, що відбивається на характері фрагментації їх молекулярних іонів. У порівнянні з ментолом леткість комплексів знижується, особливо у гафнієвого комплексу. Суттєва зміна у будові лігандів — вербенолу та 2-гідроксипінан-3-ону — істотно позначається і на шляхах розкладу координаційних сполук [7]. Так, основним каналом первинної фрагментації стає втрата каркасного алкоголятного ліганду (табл. 3), розрив зв'язків $\text{M}-\text{Cr}$ та $\text{C}-\text{O}$ значно менш імовірний (табл. 2, 4). Приймаючи до уваги, що внесок кожного окремого напрямку фрагментації у загальну схему оцінюється за відносною

інтенсивністю первинного фрагменту, до якої додані відносні інтенсивності всіх фрагментів його подальшого розкладу, можна зазначити, що у комплексів з вербенolato-лігандами зв'язок $\text{M}-\text{Cr}$ є найбільш міцним.

Наступний тип лігандів — похідні біцикло[2.2.1]гептану — відрізняються від попередньо розглянутих наявністю метиленового мостику у положеннях 1 та 4. Комплекси з такими лігандами виявилися, за даними мас-спектрометричних досліджень (табл. 1), найбільш леткими та стабільними у газовій фазі серед усіх сполук, що розглядаються [8–10]. Їх молекулярні іони характеризуються найбільшою інтенсивністю, особливо це стосується похідних борнеолу. Розглядаючи шляхи фрагментації комплексів, що містять ендо- та екзо-норборнеолатні ліганди, слід відмітити, що на первинній стадії домінують відщеплення саме цього ліганду та циклопентадієнілу, які приблизно рівноімовірні для ком-

Інтенсивності піків (I , %) продуктів первинної фрагментації при відщепленні каркасного алкоголятного ліганду ($[M^{II}]^+$) та продуктів подальшого розкладу цього іону

Ліганд LOH	$Cp_2Zr(OL)_2$						$Cp_2Hf(OL)_2$					
	$[M^{II}]^+$	$[M^{II}-Cp]^+$	$[M^{II}-OL]^+$	$[M^{II}-L]^+$	Побічні процеси, зумовлені розкладом каркасного ліганду		$[M^{II}]^+$	$[M^{II}-Cp]^+$	$[M^{II}-OL]^+$	$[M^{II}-L]^+$	Побічні процеси, зумовлені розкладом каркасного ліганду	
					Кількість напрямів	ΣI					Кількість напрямів	ΣI
Ментол	49 24	—	30 9	63 23	4	24	41	78 9	92 29	78 60		
Вербенол	100	14 9	54 21	87 23	3	35 47	60 29	7 5	19 6	100 16	6	143 73
2-Гідрокси-пінан-3-он							7	1 27	—	—	2	49 73
Екзо-норборнеол	100	—	36	26	3	44	100	—	9		2	91
Ендо-норборнеол	87 42	—	46	43	—	—	100	—	38 28	20	3	77 72
3-Метилнорборнан-2-метанол	42	—	33 49	26 51	—	—	69	—	77 50	56 50	—	—
Борнеол	100 67	—	20	54	1	12	100	—	24	30	—	—
Фенхиловий спирт	100 30	9	79	86	1	17	87	23	7	—	—	—
1-Адамантанол							31 7	—	37	—	—	—
2-Адамантанол	30 6	—	23 7	7 13	2	31 80	69	—	25 61	—	2	114 39
2-Метил-2-адамантанол	8	—	40	36	—	—	30	3 1	10 14	25 77	1	3 8

плексів гафнію. Щодо сполук цирконію, то у випадку екзо-норборнеолату переважно втрачається названий ліганд, тоді як для ендо-ізомеру переважає втрата Sr -ліганду. Приклад цих двох ізомерних комплексів наочно демонструє суттєвий вплив навіть незначних змін у геометричній будові ліганду на їх поведінку у газовій фазі. Молекулярний іон для екзо-ізомеру має більшу інтенсивність, ніж для ендо-. На первинній стадії фрагментації для похідних симетричного біцикло[2.2.1]гептану характерна менша кількість побічних процесів, пов'язаних з деструкцією каркасу, порівняно з розглянутими вище типами лігандів. Ці процеси стають помітнішими у МІКЕ-спектрах, де вимірювання здійснюються в більшому часовому вікні, що одозначно свідчить про меншу величину їх енергії активації.

Звичайно, і наявність алкільних замісників у молекулі ліганду здійснює свій вплив на напрями

розкладу координаційної сполуки у газовій фазі. Так, найбільш інтенсивним у спектрі електронного удару для цирконієвого та гафнієвого комплексів 3-метилнорборнан-2-метанолу є пік, що відповідає відщепленню циклопентадієнильного ліганду. Частково це можна пояснити тим, що зазначений ліганд походить від первинного спирту; з іншого боку, слід також враховувати віддаленість каркасу від координаційного центру, і, як наслідок, виникнення додаткових коливальних та обертальних ступенів свободи, що надають додаткові можливості дисипації енергії збудження. Останнє також є причиною появи досі не спостереженої переважної тенденції до втрати каркасу у вигляді OL^+ чи L^+ , що суттєво спрощує схеми фрагментації цих комплексів [9].

Окремої уваги заслуговують два ізомерні комплекси металоценів з похідними триметилбіцикло[2.2.1]гептану. Як видно з табл. 1, бор-

неол та фенхиловий спирт відрізняються лише розташуванням двох метильних замісників. Шляхи розкладу їх комплексів у газовій фазі виявилися найпростішими серед усіх схем, що розглядаються [8,10]. Тому можна стверджувати, що вони найбільшою мірою задовольняють вимоги леткості та стійкості у газовій фазі. Основні канали первинної фрагментації борнеолатного комплексу — відщеплення борнеолату та циклопентадієнілу. Причому, найінтенсивнішим у спектрі електронного удару є пік, що відповідає першому з них. Цікаво відмітити, що спостерігається тенденція до відриву борнеолатного ліганду як неподільного цілого, окремого викиду вуглеводневого каркасу на даній стадії не зареєстровано в обидвох випадках. Порівнюючи сполучи з різними центральними атомами, можна відмітити більшу кількість побічних реакцій у випадку цирконію, але це не є перешкодою для застосування борнеолатних комплексів у процесах МOCVD, оскільки за схемами фрагментації їх можна визначити як оптимальні прекурсори.

Для комплексів цирконо- та гафноцену з фенхиліновим спиртом ці схеми виявилися більш складними. Причиною тому є стеричні напруги, що мають місце у їх молекулах. Суттєве обмеження рухливості алкоголято-лігандів виникає через віцинальне розташування метильних замісників до зв'язку М—О. Для обидвох комплексів спостерігаються по чотири канали первинної фрагментації, серед яких переважає альтернативна втрата лігандів. При цьому найінтенсивнішим піком у спектрі електронного удару для похідного цирконоцену є відщеплення фенхолатного ліганду, а у випадку гафноцену — циклопентадієнільного.

Робота не могла б бути вичерпною, якби ми залишили поза увагою такий класичний каркас, як адамантан, котрий умовно можна представити поєднанням у просторі трьох кілець циклогексану у конформації крісла. Отже, розглянемо мас-спектрометричну поведінку комплексів, що містять цей іманентно леткий каркас. Їх леткість нижча, ніж у щойно розглянутих похідних біцикло[2.2.1]гептану, тому їх можна назвати помірно леткими. Якщо звернутися до табл. 1, то легко помітити, що інтенсивність піків молекулярних іонів цих сполук є значно нижчою, ніж у решті комплексів, що розглядаються. Це обумовлено їх нижчою термічною стабільністю, причиною якої є чітко виражена тенденція до деструкції адамантанового каркасу [11].

Розглянемо комплекси металоценів, що містять каркас адамантану, в залежності від розташування замісників. Так, для комплексу

гафноцену з 1-адамантанолом молекулярний іон є найбільш стійким серед аналогічних комплексів. Для первинної фрагментації найбільш вираженими є тенденції до альтернативної втрати лігандів. Причому, в спектрі електронного удару переважає відщеплення адамантоксигрупи, тоді як у МІКЕ-спектрі спостерігається зворотна картина. При зменшенні внутрішньої енергії молекулярного іону має місце такий перерозподіл електронної густини, що приводить до значно більш імовірного відокремлення η^5 -зв'язаного Ср-ліганду.

При переході до ізомерних комплексів 2-адамантанолу проявляються аналогічні тенденції розкладу, що полягають в альтернативній втраті лігандів. Однак комплекси цирконоцену демонструють поведінку, схожу з похідним гафнію з 1-адамантанолом, а комплекси гафноцену — обернений порядок імовірностей. Домінуюче відокремлення циклопентадієнільного ліганду, характерне для сполуки гафнію, у МІКЕ-спектрі проявляється ще більш виразно (табл. 2, 3). Цікаво відмітити, що продукт первинної фрагментації молекулярного іону з відщепленням каркасу адамантану спостерігається лише у спектрі електронного удару, в той самий час, у МІКЕ-спектрі за низьких енергій він відсутній. Останнє дозволяє передбачити перспективність цього комплексу як прекурсору для хімічного осадження з газової фази.

Додаткове введення метильного замісника у гемінальне до ОН-групи положення, очевидно, приводить до виникнення стеричних напруг у комплексах з цим лігандом, внаслідок чого, недивлячись на леткість таких комплексів, стабільність їх іонів у газовій фазі є найнижчою серед усього сімейства розглянутих нами сполук. Їх молекулярні іони практично одразу розкладаються у газовій фазі, причому для комплексу гафнію мають місце згадані вище процеси відокремлення лігандів Ср та OL, які на цей раз рівноімовірні; тоді як для цирконієвого аналогу домінуючою є тенденція до втрати метиладамантилу (табл. 4).

На цьому ми завершили аналіз первинної фрагментації у газовій фазі молекулярних іонів мішанолігандних координаційних сполук з циклопентадієнільними та каркасними алкоголятними лігандами. Однак для з'ясування їх перспективності як прекурсорів МOCVD, необхідно розглянути канали їх подальшої фрагментації, а також прослідкувати тенденції до утворення дочірніх іонів того чи іншого типу. Загальним для усіх сполук, які розглядаються, є аналогія

Таблиця 4

Інтенсивності піків (I , %) продуктів первинної фрагментації при відщепленні вуглеводневого каркасу алкоголятного ліганду ($[M^{III}]^+$) та продуктів подальшого розкладу цього іону

Ліганд LOH	$Cr_2Zr(OL)_2$		$Cr_2Hf(OL)_2$	
	$[M^{III}]^+$	Процеси вторинної фрагментації	$[M^{III}]^+$	Процеси вторинної фрагментації
Ментол	1	—	—	—
Вербенол	7	—	6	—
			8	
2-Гідрокси-пінан-3-он			5	—
Екзо-норборнеол	—	—	—	—
Ендо-норборнеол	2	—	5	20 — $[M^{III}-OL]^+$
	5			
3-Метилнорборнан-2-метанол		—	8	46 — розклад L
Борнеол	—	—	—	—
Фенхиловий спирт	2	2 - $[M^{III}-Cr]^+$	—	—
	5			
1-Адамантанол			—	—
2-Адамантанол	6	7 — $[M^{III}-OL]^+$	—	—
2-Метил-2-адамантанол	70	100; 92 — $[M^{III}-L]^+$	1	40 — розклад L
		2; 8 — розклад L		

між напрямими розкладу молекулярних іонів, серед яких рееструються альтернативна втрата σ - (табл. 3) чи η^5 -ліганду (табл. 2), розрив зв'язку C—O (табл. 4) і деструкція каркасного ліганду (табл. 1), та напрямими подальшої фрагментації. Достатньо детальна інформація про вторинну фрагментацію наведена у табл. 2—4, менша увага приділена побічним процесам, зв'язаним із деструкцією вуглеводневого каркасу алкоголятних лігандів, оскільки вони мають лише особливі риси, не маючи при цьому загальних. У зв'язку з викладеним вище, далі ми коротко зупинимось лише на деяких цікавих моментах вторинної та подальшої фрагментації. Зауважимо, що загальною рисою усіх комплексів є переважне розщеплення зв'язку M—O або C—O; для дочірніх іонів зв'язок M—Cr, очевидно, стає більш міцним, оскільки сумарний внесок похідних каналу розкладу внаслідок елімінування циклопентадієнілу в загальний іонний струм стає менш істотним.

Звернемося до конкретних координаційних сполук. Так, для похідних ментолу притаманна нежорсткість вуглеводневого скелету ліганду. Тому як на першій, так і на наступних стадіях фрагментації відмічаються численні побічні процеси, зв'язані з розкладом ментилу. В зв'язку з цим схеми розкладу є одними з найскладніших. Серед продуктів розкладу таких комплексів звертає на себе увагу більший внесок у загальний іонний струм фрагментів, що містять зв'язок

M—O. Аналогічно складними є схеми розкладу похідних вербенолу, але в цьому випадку нестійкість ліганду пов'язана з його надмірною жорсткістю (наявність циклобутанового кільця та подвійного зв'язку у мостіку). Введення кето-групи у мостик з утворенням ацилоїнової структури значною мірою стабілізує каркас біцикло[3.1.1]гептану та суттєво спрощує схему фрагментації комплексу, але при цьому молекулярний іон і продукти первинної фрагментації нестійкі у газовій фазі. Що стосується похідних біцикло[2.2.1]гептану, то на їх прикладі видно чітку кореляцію між будовою молекули та її поведінкою у газовій фазі. Так, вище вже зазначалося, що спостерігаються розбіжності між первинною фрагментацією похідних ендо- та екзо-норборнеолу. Ця різниця зберігається і на подальших стадіях розкладу. На вторинних стадіях не відмічається відділення циклопентадієнілу, а відбувається розрив зв'язків M—O та C—O. Введення алкільних замісників у каркас біцикло[2.2.1]гептану позитивно позначається на спрощенні схем розкладу координаційних сполук. Такі заміщені ліганди, у тому числі і на стадіях подальшої фрагментації, набувають тенденції до переважного відщеплення як одного цілого. Вона є найбільш вираженою при наявності β -атомів водню; за їх відсутності, що має місце у похідних фенхилового спирту, починають превалювати небажані процеси розкладу каркасу, в зв'язку з чим

схема дещо ускладнюється. При цьому слід зазначити, що останні процеси, імовірність яких, за даними таблиць, є досить помітною порівняно з іншими типами каркасів, носять більш системний характер. Так, лише для даного типу каркасів можна окремо виділити два напрями розкладу. В результаті першого утворюються фрагменти, у яких до металу залишається приєднаний уламок, що містить кисень, α -вуглецевий атом та водень, внаслідок другого відділяються бокові замісники у каркасі. Оскільки вказані процеси подальшої фрагментації є не стихійними, а закономірними, координаційні сполуки з лігандами на основі заміщених біцикло[2.2.1]гептанолів з усього розглянутого сімейства комплексів є оптимальними прекурсорами для хімічного осадження з газової фази. Завершуючи огляд схем фрагментації координаційних сполук з адамантанолато-лігандами, слід зазначити, що продукти їх первинної фрагментації розкладаються, переважним чином, через втрату алкоголятних лігандів та адамантилу (відповідно, метиладамантилу). При цьому, відщеплення циклопентадієнілу не спостерігається для жодного з уламкових іонів, за винятком $\text{Cp}_2\text{HfOMAd}^+$ (OMAd⁻ — депротонований залишок метиладамантанолу), але навіть в цьому випадку його інтенсивність є дуже малою (табл. 3). Цікаво відмітити, що для координаційних сполук, які містять алкоголято-ліганди на основі адамантанового каркасу, спостерігаються перегруповання, не характерні для інших каркасів. Вони полягають у відокремленні OS_xH_y фрагменту від σ -зв'язаного ліганду та міграції вуглеводневого залишку до центрального атома з утворенням зв'язку M—C.

Підводячи підсумок проведеному нами циклу досліджень мішанолігандних металоценових координаційних сполук з каркасними лігандами за допомогою комбінації мас-спектрометрії з МІКЕ-спектроскопією, відзначимо, що ці методи дозволили отримати важливі фрагментаційні характеристики нових комплексів. Показано, що зв'язок металу з циклопентадієнільним лігандом у переважній більшості випадків є міцнішим у порівнянні із зв'язком M—OL, особливо на стадіях розкладу дочірніх іонів. Наші дослідження продемонстрували, що домінуючим фактором, який визначає напрями і продукти фрагментації, є будова конкретного каркасного ліганду. Навпаки, вплив центрального атома є менш істотним. Таким чином, підтверджується висловлене раніше припущення про можливість керування CVD-процесом (одержання функціональних матеріалів

заданого складу та будови) не фізичними, а хімічними засобами — цілеспрямованим синтезом координаційних сполук з необхідними каркасними лігандами. Наприкінці хотів би додати, що повністю поділяю думку відомого британського спеціаліста у галузі CVD — проф. М. Хітчмана щодо зростання у майбутньому значення саме хімічного аспекту у хімічному осадженні з газової фази [12].

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты комплексного масс-спектрометрического исследования поведения в газовой фазе нового семейства смешаннолигандных бис-циклопентадиэнильных координационных соединений Zr(IV) и Hf(IV) с каркасными алкоголятными лигандами. Пути фрагментации ключевых ионов исследованы с помощью МИКЕ-спектроскопии, дающей корректную корреляцию с процессами термического разложения данного соединения. Продемонстрировано, что доминирующим фактором, определяющим направления и продукты фрагментации, является строение конкретного каркасного лиганда; влияние центрального атома менее существенно. Показана возможность управления CVD-процессом получения функциональных материалов заданного состава и строения не физическими средствами, а целенаправленным синтезом исходных соединений с требуемыми каркасными лигандами.

SUMMARY. The paper presents the results of mass-spectrometric studies of gas-phase behaviour of a new family of mixed-ligand bis-cyclopentadienyl co-ordination compounds of Zr(IV) and Hf(IV) with alcoholate ligands containing hydrocarbon frameworks. Fragmentation pathways of the principal ions were studied by means of MIKE-spectroscopy that gives a correct correlation with thermal destruction pattern for the compound in question. The structure of the ligand's hydrocarbon framework was shown to be the dominant factor that determines both pathways and products of fragmentation. The influence of the central atom is considerably less-significant. The author shows a possibility to control a CVD-process of obtaining of a functional material possessing desired structure and composition by a purposeful synthesis of the precursor with necessary framework ligands, and not only by physical means of control.

1. *McLafferty F. W.* // Appl. Spectroscopy. -1957. -11, № 4. -P. 148—156.
2. *Cooks R. G., Beynon J. H., Caprioli R. M., Lester G. R.* Metastable Ions. -Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Co., 1973.
3. *Morgan R. P., Beynon J. H., Bateman R. H., Green B. N.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. -1978. -28, № 2. -P. 171—191.
4. *Holmes J. L.* // Org. Mass Spectrom. -1985. -20, № 3. -P. 169—183.
5. *Графов А. В.* // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 10. -С. 97—102.
6. *Графов А. В., Mazurenko E. A., Battiston G. A., Zanella P.* // J. Phys. IV. -1995. -C5. -P. 497—502.
7. *Графов А. В., Traldi P., Koval L. I., Battiston G. A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. -1998. -12, № 9. -P. 1281—1286.
8. *Графов А. В., Favretto D., Traldi P. et al.* // Ibid. -1993. -7. -P. 158—162.
9. *Графов А. В., Koval L. I., Traldi P. et al.* // Ibid. -1996. -10. -P. 1758—1760.
10. *Графов А. В., Traldi P., Grafova I. A., Battiston G. A.* // Ibid. -1999. -13, -№ 5. -P. 297—301.
11. *Графов А. В., Koval L. I., Traldi P. et al.* // Ibid. -1995. -9. -P. 788—794.
12. *Chemical vapor deposition. Principles and applications* / Eds. M. L. Hitchman, K. F. Jensen. - L.: Academ. Press, 1993.