

УДК 545.51+541.49 : 546.74+546.98

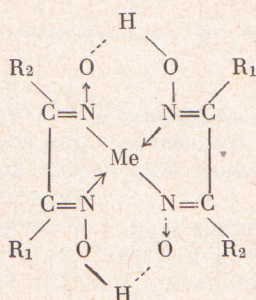
ХИМИЯ

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Х. Ш. ХАРИТОН, Ж. Ю. ВАЙСБЕЙН

МАСС-СПЕКТРЫ ДИОКСИМИНОВ НИКЕЛЯ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

Широкое применение, которое нашел масс-спектрометрический метод при исследовании почти всех классов органических соединений (¹), обусловлено способностью последних переходить в парообразное состояние без разложения в условиях проведения эксперимента ($p = 10^{-6} - 10^{-8}$ мм рт. ст., t до 300°C). Хотя большинство координационных соединений не обладает указанной способностью, в последнее время появились, помимо многочисленных работ, посвященных исследованию металлоорганических соединений, карбониллов и их производных, углеводородных комплексов (²⁻⁴) и т. п., также и масс-спектрометрические исследования хелатных соединений. Особо следует отметить систематически выполненные работы по изучению масс-спектрометрического поведения β -дикетонатов и их производных (^{1, 5-7}).

Нами были изучены диоксимины никеля(II) и палладия(II) (табл. 1) общей формулы



Исследование имело целью установление основного направления распада ионизированных действием электронного удара этих хелатных соединений и выяснением возможности корреляции строения с данными масс-спектров. Спектры снимались на приборе МХ-1303, снабженном стеклянной системой прямого ввода образца непосредственно в ионный источник при $90-140^\circ$ и ионизирующем напряжении 70 эв.

В табл. 2 приведены значения только для соединений II—IV, VI, VII, поскольку для I и V не удалось получить воспроизводимых спектров. Это связано с тем, что у последних, наряду с процессом испарения, имеет место процесс термического распада в твердой фазе, о чем можно было

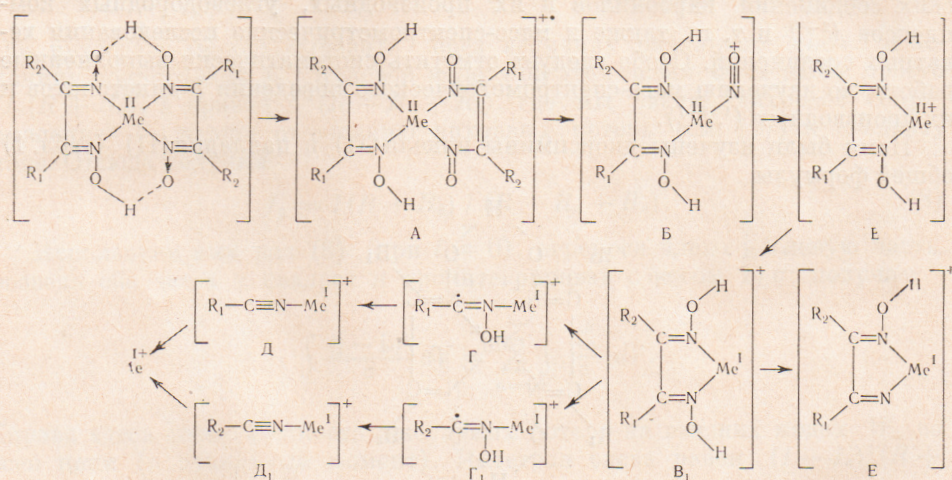
Таблица 1

№ соединения	Me	R ₁	R ₂	Лиганд	Обозначение	Источник
I	Ni	H	H	Глиоксим	gl	(⁸)
II	Ni	H	CH ₃	Метилглиоксим	mgl	(⁸)
III	Ni	CH ₃	CH ₃	Диметилглиоксим	dmgl	(⁹)
IV	Ni	COCH ₃	CH ₃	Метилацетилглиоксим	macgl	(¹⁰)
V	Pd	H	H	Глиоксим	gl	(¹¹)
VI	Pd	H	CH ₃	Метилглиоксим	mgl	(¹¹)
VII	Pd	CH ₃	CH ₃	Диметилглиоксим	dmgl	(¹¹)

судить по изменению цвета образца и резкому увеличению давления при достижении определенной температуры. Вместе с тем, при тщательном подборе условий съемки удалось зарегистрировать пики молекулярных и фрагментарных металлсодержащих ионов, характерных для всей изученной серии соединений.

При расшифровке и интерпретации масс-спектров хелатных соединений необходимо считаться с наличием координационной связи ($N \rightarrow Me$), прочных внутримолекулярных водородных связей ($O \dots H$) и семиполярных N -окисных связей ($N \rightarrow O$) (¹²), с чем, как правило, не встречаются у органических соединений. Как следует из табл. 2, во всех масс-спектрах в области высоких массовых чисел присутствуют металлсодержащие фрагменты с локализованным на них зарядом, в чем легко убедиться, благодаря наличию групп пиков с конфигурацией, характерной для соотношения изотопов полиизотопных металлов Ni и Pd ($Ni^{60} : Ni^{58} = 1 : 2,5$; $Pd^{110} : Pd^{108} : Pd^{106} : Pd^{105} : Pd^{104} = 1 : 2,26 : 2,31 : 1,88 : 0,93$) *.

Детальное изучение масс-спектров показало, что фрагментация осуществляется по определенной, общей для всех соединений закономерности:



Во всех спектрах характерно наличие пика молекулярного иона. Основное направление фрагментации проходит через потерю 56 (V), 70 (II, VI), 84 (III, VII), 112 (IV) а.е.м., что отвечает выбросу части лиганда с образованием фрагмента Б (см. приведенную схему), после чего наблюдается потеря еще 30 а.е.м. ($N = 0$) для всех соединений с образованием ионов с m/e 160 (II), 174 (III), 202 (IV), 194 (V), 208 (VI), 222 (VII) (фрагмент В).

Этот факт заставляет выдвинуть предположение о том, что молекула диоксимины в парообразном состоянии находится в форме А, которая и подвергается фрагментации. Существование формы А подтверждается отсутствием в масс-спектрах характерного для N -окисей пика, отвечающего выбросу 16 а.е.м. (¹³), что можно было ожидать, исходя из структуры молекул (¹²). Правда, пики, отвечающие выбросу из молекулярного иона 16 и 17 а.е.м. наблюдаются в некоторых спектрах, но они весьма малой интенсивности ($< 0,5\%$). Направление дальнейшей фрагментации приведено на схеме. Таким образом, в отличие от известных путей распада под действием электронного удара симметричных внутрикомплексных соединений, для которых как у ацетилацетонатов (^{1, 7}) или ортофе-

* Далее в тексте будут указываться только значения m/e для максимального пика группы.

Значения* m/e и относительные интенсивности
(в процентах от $I_{\max}$) основных ионов в масс-спектрах диоксидов никеля (II) и
палладия (II)

Ионы	Обозначения	II	III	IV	VI	VII
M^{+}	A	260 (21)	288 (39)	344 (28)	308 (21)	336 (48)
$[M - (L - 30)]^{+}$	B	190 (4)	204 (16)	232 (4)	238 (2)	252 (8)
$[M - (L - 1)]^{+}$	B	160 (12)	174 (20)	202 (5)	208 (21)	222 (43)
$\{M - [(L - 1) + 17]\}$	E	143 (3)	157 (2)	185 (2)	191 (6)	205 (13)
$[R_2 - \dot{C} = N(OH) - Me]^{+}$	Γ_1	116 (12)	116 (19)	116 (10)	—	—
$[R_1 - \dot{C} = N(OH) - Me]^{+}$	Γ	—	116 (19)	144 (2)	—	—
$[R_2 - C \equiv N - Me]^{+}$	D_1	99 (14)	99 (20)	99 (10)	147 (9)	147 (27)
$[R_1 - C \equiv N - Me]^{+}$	D	—	99 (20)	127 (2)	133 (5)	147 (27)
		58 (13)	58 (11)	58 (6)	106 (11)	106 (13)
		41 (100)	41 (100)	42 (100)	42 (100)	42 (100)

*Значения m/e приведены для максимального пика группы изотопных пиков.

нилендиаминовых комплексов (¹⁴), характерен отрыв одного лиганда (L), в описываемом случае мы сталкиваемся с потерей (L — 1). Этот факт может быть объяснен как структурой молекулы, так и наличием внутри-молекулярной водородной связи.

Обращает на себя внимание изменение валентности металла в процессе фрагментации. Во всех спектрах конечным продуктом распада является ион металла Me^{+} . Малая интенсивность соответствующего ему пика указывает на значительную прочность связи $N \rightarrow Me$ за счет увеличенной плотности электронов на атоме азота фрагментов B, Г, Д, Γ_1 , D_1 . Кроме того, немаловажным является факт наличия в спектрах соединений II, VI фрагментов Д и D_1 , что указывает на эквивалентность всех четырех связей MeN в диоксимидах. Эти данные подтверждают результаты рентгеноструктурного исследования (¹⁵) и изучения спектров э.п.р. (^{16, 17}).

Хотя все исследованные соединения I—VII относятся к однотипным квадратноплоскостным комплексам и, как видно из схемы, основное направление распада у них аналогично, наблюдаются в то же время некоторые различия в масс-спектрах как между никелевыми и палладиевыми комплексами, так и внутри никелевого, соответственно палладиевого ряда в зависимости от природы R. Так, благодаря искажению изотопной конфигурации пика с m/e 221 и 220 в группе M-114 (B) у $Pd(dmgl)_2$ (VII) и пика с m/e 207, 206 (B) в группе M-100 у $Pd(mgl)_2$ (VI) удалось установить, что у этих соединений имеется незначительный выброс соответственно 115 и 101 а.е.м., что отвечает отрыву одного лиганда. Кроме того, в масс-спектрах палладиевых комплексов наблюдаются более интенсивные (2—3%) пики M-30 ($M - NO$). Из (¹⁵) известно, что $Pd(dmgl)_2$ (VII) обладает асимметричной структурой связи $N-Mo$ (¹⁵) и значительно большим расстоянием между кислородами, чем у $Ni(dmgl)_2$ (III).

Это свидетельствует как о менее прочной водородной связи, так и о том, что последняя оказывает влияние на направление фрагментации.

Таким образом, незначительные различия в масс-спектрах этих веществ отражают их структурные особенности и позволяют утверждать, что масс-спектрометрический метод достаточно удобен для выявления тонких структурных черт в одноклассовых молекулах.

В спектрах II, VI, где R_1 — водород, в отличие от III, VII, где R_1 и R_2 — метильные группы, наблюдаются довольно интенсивные пики углеводородных фрагментов со значением m/e 102, 84, что отвечает пикам молекулярных и фрагментарных ионов метилглиоксима. Углеводородные фрагменты более значительны в спектрах глиоксиминов (I, V), однако они обуславливаются наличием процессов термического распада. Анализ масс-спектров позволяет утверждать, что устойчивость исследованных соединений к действию электронного удара возрастает с утяжелением лиганда.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
9 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, San-Francisco, 1967. ² F. W. McLafferty, I. Pinzelic, *Anal. Chem.*, **38**, 5, 350 (1966). ³ R. W. Kiser, R. E. Sullivan, *Anal. Chem.*, **40**, 5, 237 (1968). ⁴ Д. Ю. Чемберс, Ф. Глоклинг, Дж. Р. С. Лайт, *Усп. хим.*, **38**, 7, 1294 (1969). ⁵ C. G. Macdonald, I. S. Shannon, *Austr. J. Chem.*, **19**, 1545 (1966). ⁶ G. M. Bancroft, C. Reichert et al., *Inorg. Chem.*, **8**, 3, 474 (1969). ⁷ H. F. Holtzclow, R. L. Lintwedt et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 14, 3774 (1969). ⁸ Л. А. Чугаев, *ЖРФХО*, **41**, 184 (1909). ⁹ L. Tschugaeff, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **46**, 144 (1905). ¹⁰ А. В. Аблов, В. Н. Зубарев, *ЖНХ*, **13**, № 12 3235 (1968). ¹¹ Л. А. Чугаев, *Избр. тр.*, **1**, Изд. АН СССР, 1954. ¹² А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, *Начала органической химии*, **1**, М., 1969, стр. 156. ¹³ G. Spitteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Leipzig, 1966, p. 275. ¹⁴ A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, № 22, 5201 (1966). ¹⁵ D. E. Williams, G. Wohlauer, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3, 755 (1959). ¹⁶ Р. Х. Тимеров, Ю. В. Яблоков, А. В. Аблов, *ДАН*, **152**, № 1, 160 (1963). ¹⁷ А. В. Аблов, Е. В. Сунцов, В. Н. Зубарев, *ЖСХ*, **9**, № 4, 692 (1968).