

Х. Ш. ХАРИТОН, академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Г. А. ПОПОВИЧ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВ АЛКАНОАТОВ МЕДИ (II) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

Как известно, в масс-спектре ацетата меди(II) обнаруживаются металл-содержащие фрагменты <sup>(1)</sup>. Это побудило нас предпринять систематическое исследование масс-спектрометрического поведения алканоатов меди(II)  $[\text{Cu}_2\text{R}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}_2\text{R}_4]$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3\text{COO}$  (I),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$  (II),  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COO}$  (III),  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COO}$  (IV).

Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 при прямом вводе образца в источник ионов, температуре испарения 120—140° С, температуре ионизационной камеры 150°, ионизирующих напряжениях 70 и 24 эв. Съемку масс-спектров производили после некоторого выдерживания образца в шлюзовой камере в условиях форвакуума ( $10^{-1} - 10^{-2}$  мм рт. ст.) и в приборе в условиях высокого вакуума ( $10^{-6} - 10^{-7}$  мм рт. ст.). При этом происходила дегидратация соединений  $[\text{Cu}_2\text{R}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, во всех случаях фактически снимались масс-спектры соединений  $[\text{Cu}_2\text{R}_4]$ . Масс-спектры, снятые при 24 эв, практически не отличались от спектров, снятых при 70 эв, за исключением того, что некоторые пики, соответствующие одному и тому же значению  $m/e$ , имели неодинаковую интенсивность, а иногда и не обнаруживались.

Во всех масс-спектрах наблюдались интенсивные пики\* при  $m/e$  224 (I), 272 (II), 300 (III), 328 (IV) и  $m/e$  185 (I), 199 (II), 213 (III), 227 (IV), которые отвечают фрагментам с элементарным составом  $[\text{Cu}_2\text{R}_2]^+$  и  $[\text{Cu}_2\text{R}]^+$ , что согласуется с данными <sup>(1)</sup>, полученными при исследовании ацетата и бензоата меди (II).

Наличие структурных осколков, содержащих два атома меди, однозначно определяется характерной конфигурацией триплетных пиков, отражающих изотопное соотношение атомов  $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$  в одном фрагменте. Однако сам по себе этот факт, а также данные всего масс-спектра не позволяют еще однозначно ответить на вопрос о том, отражают ли они строение и состав исходного соединения, продуктов его возможного термического превращения или процессов, протекающих в самом приборе под действием электронного удара.

При дальнейшем исследовании была установлена способность соединений I—IV возгораться без разложения в вакууме в интервале 120 ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) — 240° ( $10^{-2}$  мм рт. ст.).

Сублимированный продукт идентичен с исходным дегидратированным веществом. Он имеет голубой цвет и полностью растворяется в слегка подкисленной воде. Соотношение  $\text{Cu} : \text{R}$  равно 1 : 2, спектры э.п.р. аналогичны спектрам безводных алканоатов меди(II), а масс-спектры также ничем не отличаются от масс-спектров исходных веществ.

В работе <sup>(1)</sup> авторы считают, что при нагревании в вакууме ацетат и бензоат меди(II) разлагаются с образованием летучих двуядерных ацетатов и бензоатов меди(I), масс-спектры которых и регистрируются. Если бы это имело место хотя бы частично, то сублимат не растворялся бы полностью в воде, а в результате гидролиза давал осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Отсутствие в

\* Здесь и далее указаны значения  $m/e$  наиболее интенсивного из изотопных пиков группы.

масс-спектрах фрагментов тяжелее обнаруженных  $[\text{Cu}_2\text{R}_2]^+$  следует объяснить очень большим значением вероятности распада молекулярного иона  $[\text{Cu}_2\text{R}_4]^+$ . Отметим, что такие факты характерны для многих классов соединений, в частности для основных карбоксилатов цинка (II) и др. (2), у которых пики молекулярного иона имеют интенсивность на уровне 0,1% от максимального или вообще отсутствуют, как в случае основного ацетата цинка (II).

С целью проверки высказанного предположения нами было увеличено напряжение умножителя с 1,5 до 2,0 кв, что привело к увеличению сигналов примерно в 150—200 раз. В этих условиях в области высоких массовых чисел удалось зарегистрировать ряд пиков, значение  $m/e$  которых даны в табл. 1 (для спектров снятых при 70 эв) и на рис. 1, где в качестве примера приведен масс-спектр ацетата меди (II). Из этих данных видно, что в масс-спектрах имеются, хотя и весьма малоинтенсивные, пики, отвечающие молекулярному иону  $[\text{Cu}_2\text{R}_2]^+$  и несколько более интенсивные пики, отвечающие фрагменту  $[\text{Cu}_2\text{R}_3]^+$ . Таким образом подтверждается наличие в парообразном состоянии молекул  $[\text{Cu}_2\text{R}_4]$ . Рентгеновское исследование безводных алканатов меди (II) показало, что они состоят из димеров  $[\text{Cu}_2\text{R}_4]$ , соединенных в цепи так, что каждый атом меди структурной ячейки связан с атомом кислорода карбоксильной группы двух соседних димерных ячеек (расстояние  $\text{Cu}-\text{O} \sim 2,35 \text{ \AA}$ ), дополняя свою координацию до шести (3). При нагревании в вакууме эти связи, длина которых больше расстояния  $\text{Cu}-\text{O}$  внутри димера ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ), легко разрываются, и вещество переходит в пар в виде молекул  $[\text{Cu}_2\text{R}_4]$ .

Интересным представляется наличие в масс-спектрах группы пиков, отвечающих положительному иону  $[\text{Cu}_2]^+$ .

Исходя из приведенных данных, одно из основных направлений фрагментации можно схема-

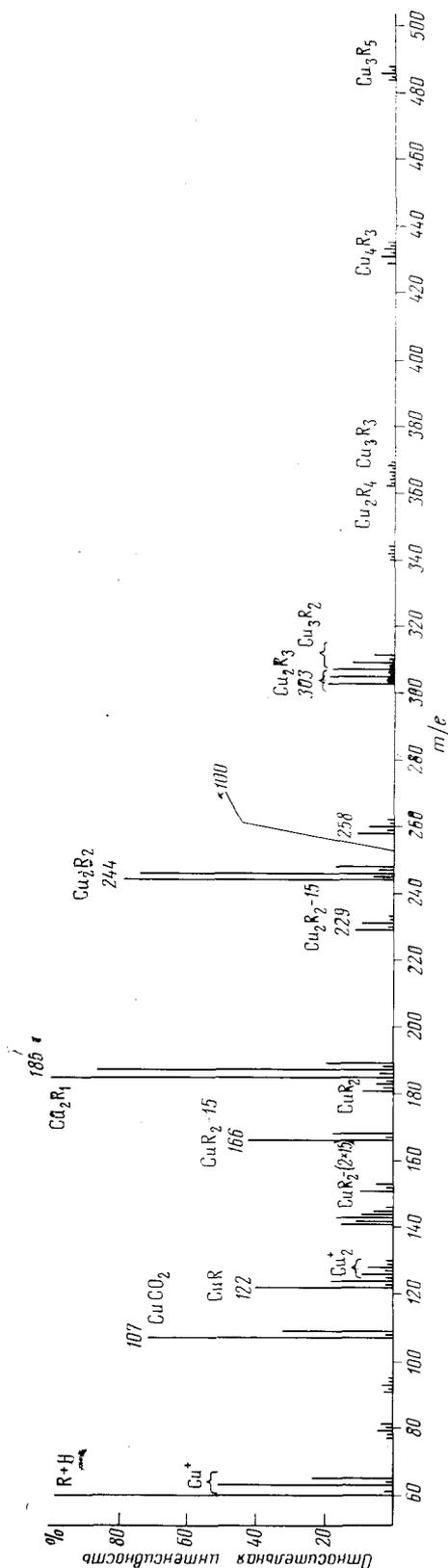


Рис. 1