

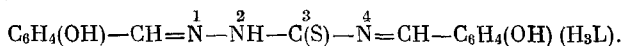
УДК 543.51:541.49

ХИМИЯ

Н. В. ГЭРБЭЛЭУ, М. Д. РЕВЕНКО, Х. Ш. ХАРИТОН,
академик АН МССР А. В. АБЛОВ, В. А. ПОЛЯКОВ

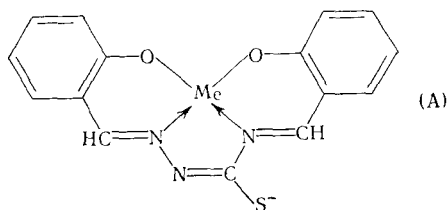
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ХЕЛАТОВ ОКСОВАНАДИЯ (IV), МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Ранее (¹) было найдено, что при добавлении солей оксованадия (IV), никеля и меди (II) к смеси щелочных растворов салицилового альдегида (Hsal) и тиосемикарбазона салицилового альдегида (H₂thsa) ионы металлов выступают в качестве матриц, на которых происходит конденсация H₂thsa с Hsal по амидному азоту N₄ с образованием новой органической молекулы



которая дает с перечисленными элементами координационные соединения M^I[Me^{II}L]·nH₂O (M^I = K, Na, NH₄; Me^{II} = VO, Cu, Ni).

Рассмотрение молекулярной модели последних показало, что H₃L должен вести себя как четырехдентатный лиганд и комплексному аниону [Me^{II}L]⁻ надо приписать строение А



При действии иодистым метилом на M^I[Me^{II}L] щелочной металл замещается на CH₃ и образуются тиоэффры, которые мы обозначим условно как [VO(CH₃L)] (I), [Cu(CH₃L)] (II) и [Ni(CH₃L)] (III).

Помимо реакции метилирования ряд других изученных в (¹) химических свойств также указывает на справедливость вытекающей из рассмотрения молекулярной модели формулы строения.

Такое строение комплексов А кажется удивительным, поскольку в известных до сих пор структурах координационных соединений ряда переходных металлов с тридентатными тиосемикарбазонами одна из связей центрального атома металла с лигандом осуществляется через атом серы, в то время как атом азота N₄ в координации не участвует (²⁻⁴).

Для получения прямых доказательств предложенного в (¹) строения соединений А мы воспользовались тем, что метилированные координационные соединения оказались летучими. Это позволило применить масс-спектрометрический метод, который используется нами для систематического исследования широкого круга различных типов координационных соединений (⁵⁻⁸), проводимого для выяснения наиболее общих закономерностей поведения молекул этих соединений под действием электронного удара, а также с целью использования масс-спектров для установления строения.

Масс-спектры соединений I—III снимались на приборе МХ-1303, снабженном стеклянной системой прямого ввода образца непосредственно в источник ионов при температуре испарения (во внутренней трубке напуска) 125–140°, температуре ионизационной камеры 150°, ионизирующем напряжении 70 эв. Характерной особенностью масс-спектров I—III (табл. 1) является наличие интенсивных (100%) пиков с m/e 378 (I), 374 (II), 369 (III), которые отвечают значениям молекулярных масс $[M]^+$ соответствующих соединений*. Кроме того, в масс-спектрах обнаружены достаточно интенсивные (4–6%) пики при m/e 189 (I), 187 (II), 184,5 (III), что соответствует значениям двухзарядных молекулярных ионов $[M]^{2+}$.

То обстоятельство, что наиболее интенсивные пики соответствуют молекулярным ионам, так же как и наличие пиков двухзарядных молекулярных ионов в масс-спектрах I—III, говорит о высокой устойчивости изучаемых соединений. Аналогичная картина наблюдается и в масс-спектрах других плоских хелатов с четырехдентатными лигандами, например, N, N'-этиленбис-(бензоилизопропилиденимина) с кобальтом, никелем, медью⁽⁹⁾ и N, N'-бис-(салицилиден)-изобутилендиимина с никелем, кобальтом, медью и палладием⁽¹⁰⁾, обладающих близким к А строением. Предлагаемая плоская структура хелатов А, состоящая из двух шестичленных и одного пятичленного циклов, соединенных через атом металла, хорошо согласуется с их устойчивостью, которая усиливается

Таблица 1

Масс-спектры соединений I—III

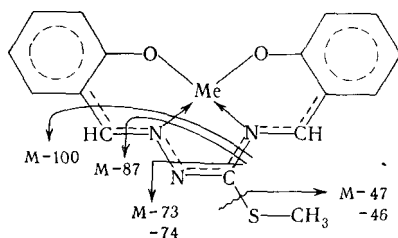
Фрагменты	I		II		III		Выбрасываемый осколок
	m/e	отн. интенсив., %	m/e	отн. интенсив., %	m/e	отн. интенсив., %	
M	378	100	374	100	369	100	
M-32	—	—	—	—	337	3,0	S
M-33	—	—	—	—	336	7,0	HS
M-46	—	—	328	10	323	7,0	S=CH ₂
M-47	—	—	327	33	322	5,0	—S—CH ₃
	—	—	313	0,8	—	—	
M-63	—	—	311	0,8	—	—	Cu
M-73	305	4	—	—	296	4,5	N≡C—S—CH ₃
M-74	—	—	300	2,0	295	0,8	NCSCCH ₃ +H
M-87	291	6	287	0,8	282	0,8	NCSCCH ₃ +N
M-100	278	2,5	274	0,5	269	0,5	NCSCCH ₃ +CH≡N
M-(46+63)	—	—	265	13,0	—	—	Cu+S=CH ₂
M-119	299	1,5	255	2,0	250	0,3	C ₆ H ₄ (O)CHN
M-(46+63+17)	—	—	248	10,0	—	—	Cu+S=CH ₂ +OH
M-148	—	—	226	4,5	221	1,0	CH ₃ +C ₇ H ₅ N ₂ O
M-165	—	—	209	18,5	204	16,5	S=CH ₂ +C ₆ H ₄ (O)CHN
M-166	212	6,5	208	13,0	203	5,5	—S—CH ₃ +C ₆ H ₄ (O)CHN
	187	11	—	—	—	—	
M-(165+27)	186	9	182	18,0	177	23	165+HCN
M-(166+27)	185	21	181	21,0	176	11,5	166+HCN
M-(65+133)	—	—	178	29,0	—	—	Cu+C ₆ H ₄ (O)CHN ₂
C ₆ H ₄ OMe	159	21	155	4	150	11,0	—
C ₆ H ₆ N ₂ O	—	—	146	8,5	146	7	—
C ₆ H ₄ (O)CH=N	119	13	119	39	119	16	—
C ₆ H ₅ N	91	21	91	33	91	17	—
C ₆ H ₅	77	13	77	36	77	7	—
Me ⁺	67	44	63	45	58	23	—
[M] ²⁺	189	3	187	7	184,5	6,5	
[M-46] ²⁺	—	—	—	—	161,5	1,5	

* Здесь и далее приводятся значения m/e пиков, отвечающих наиболее распространенному изотопу Ni и Cu.

еще и высоким сопряжением между ароматическими ядрами, благодаря наличию мостика с сопряженными двойными связями.

В пользу предлагаемой структуры говорит также и фрагментация исследуемых соединений. При рассмотрении масс-спектра III видно, что в области высоких массовых чисел наблюдаются пики, отвечающие отрыву от молекулярного иона 32 и 33 а.е.м., что соответствует выбросу S и HS-. Оба эти выброса сопровождаются перегруппировкой: первый — миграцией CH_3 -группы с отрывом S, второй — миграцией водорода к сере с отрывом HS и перегруппировкой $-\text{CH}_2$ -группы, что подтверждается наличием двух, сливающихся в один широкий, метастабильных пиков с m^*/e 306 и 307,5 (305,95* и 307,77*). В масс-спектрах II, III имеются пики, отвечающие фрагментам $[\text{M}-46]^+$ и $[\text{M}-47]^+$, что соответствует потере молекулярным ионом соответственно $\text{CH}_2=\text{S}$ - и CH_3-S^* -групп. Для соединения II переход $[\text{M}]^+ \rightarrow [\text{M}-47]^+$ подтвержден метастабильным пиком при m^*/e 286 (285,9*). Отрыв $\text{CH}_2=\text{S}$ -группы сопровождается миграцией атома водорода. Описанные отрывы и перегруппировки подтверждены съемкой дейтерированного (CD_3) соединения III. Общим для масс-спектров I—III является потеря молекулярным ионом $[\text{M}]^+$ 73 (I, III), 74 (II), 87 (I, II, III), 100 (I, II, III) а.е.м., что отвечает отрыву соответственно $\text{C}_2\text{H}_3\text{SN}$ - (I, III), $\text{C}_2\text{H}_4\text{SN}$ - (II), $\text{C}_2\text{H}_3\text{SN}_2$ - (I, II, III) и $\text{C}_2\text{H}_4\text{SN}_2$ - (I, II, III) групп. В масс-спектре II область массовых чисел, отвечающая выбросу 87 и 100 а.е.м., маскируется широкими метастабильными пиками, отвечающими переходам $[\text{M}]^+ \rightarrow [\text{M}-47]^+$ и $[\text{M}-47]^+ \rightarrow [\text{M}-74]^+$, что затрудняет точное определение значений m/e соответствующих малоинтенсивных пиков. С определенной долей вероятности это могут быть пики $[\text{M}-88]^+$ и $[\text{M}-101]^+$.

Совокупность приведенных данных, в частности наличие в масс-спектрах пиков $[\text{M}-\text{S}]^+$, $[\text{M}-\text{HS}]^+$ для III, $[\text{M}-(\text{CH}_2=\text{S})]^+$, $[\text{M}-(\text{CH}_3-\text{S})]^+$ для II и III, $[\text{M}-(\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3)]$ для I и III, $[\text{M}-(\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3+\text{H})]^+$ для II позволяет утверждать, что группа $\text{CH}_3-\text{S}-$ является боковой и что атом серы не принимает участия в координации. Описанные выбросы наглядно подтверждают предложенную структуру и приведены на схеме



Дальнейшее сравнение масс-спектров I—III показывает, что в области средних значений массовых чисел (m/e 119–270) имеются достаточно интенсивные пики ионов сходного состава и строения (табл. 1), представляющие собой металлсодержащие фрагменты, идентификация которых не вызывает сомнений благодаря конфигурации пиков, воспроизводящих изотопное соотношение металлов — никеля и меди ($\text{Ni}^{58}:\text{Ni}^{60} = 2,6:1$ и $\text{Cu}^{63}:\text{Cu}^{65} = 2,2:1$). Кроме того, из данных табл. 1 видно, что в масс-спектре соединения II, в отличие от соединений I, III, имеется большое число интенсивных пиков органических фрагментов, что указывает на два типа фрагментации: первый связан с распадом лиганда, что приводит к образованию металлсодержащих фрагментов, а второй — с выбросом металла и металлсодержащих фрагментов, в результате чего образуются не содержащие металл ионы.

При рассмотрении данных табл. 1 видно, что имеются довольно значительные различия в масс-спектрах соединений. Это могло бы, на пер-

вый взгляд, поставить под сомнение сходство структур соединений I—III. Вместе с тем известно, что фрагментация многих хелатных соединений сходного строения зависит от природы центрального атома: протяженности *d*-орбиталей, электронной конфигурации, способности металла менять свою валентность в процессе фрагментации и других факторов (^{11–13}). Если учесть, что исследуемые соединения I—III содержат различные центральные атомы, то естественно отнести разницу в фрагментации не к различию в строении, а за счет изложенных выше причин. Кроме того, вполне вероятно, что предлагаемые структуры могут в какой-то степени отличаться пространственным положением боковой цепи ($\text{CH}_3\text{—S—}$), особенно в ванадилном соединении I, у которого атом металла несколько смещен по отношению к плоскости комплекса и в котором не исключена возможность дальнего взаимодействия метильной группы с кислородом ванадила.

Таким образом, масс-спектрометрически было подтверждено строение хелатов, описанных в (¹), и тем самым получено новое доказательство того, что в присутствии катионов VO^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} в определенных условиях происходит несколько необычная конденсация по амидному азоту тиосемикарбазона салицилового альдегида с салициловым альдегидом. При этом образуется хелатное соединение упомянутых металлов с органическим четырехдентатным лигандом, который в отсутствие указанных ионов не может быть получен прямой конденсацией названных компонентов.

Хотя в хелатах с двух- и трехдентатными тиосемикарбазонами координация последних у металла осуществляется через атом серы, в описываемом нами случае более выгодным является возникновение дополнительной связи металла с фенольным кислородом, что создает благоприятные условия для образования шестичленного цикла, при котором координация может осуществляться только через атом азота N_4 .

Институт химии
Академии наук МССР
Гишпинеv

Поступило
19 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Гэрбэлэу, М. Д. Ревенко, ЖНХ, 16, 1046 (1971); 17, 2176 (1972).
- ² M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc., 95, 6310 (1969). ³ Г. Ф. Володина, Г. А. Киоссе и др., ДАН, 200, 1349 (1971). ⁴ А. В. Аблов, В. К. Ротару и др., ДАН, 208, № 2 (1972). ⁵ А. В. Аблов, Х. Ш. Харитон, Ж. Ю. Вайсбейн, ДАН, 201, 345 (1971). ⁶ А. В. Аблов, Х. Ш. Харитон, Ж. Ю. Вайсбейн, ЖНХ, 17, № 12 (1972). ⁷ Х. Ш. Харитон, А. В. Аблов, Г. А. Попович, ДАН, 204, № 6 (1972). ⁸ Х. Ш. Харитон, Г. А. Попович, А. В. Аблов, ДАН, 207, № 6 (1972). ⁹ S. H. H. Chaston, S. E. Livingstone et al., Austr. J. Chem., 18, 1539 (1965). ¹⁰ K. S. Patel, K. L. Rinehart et al., Org. Mass. Spectr., 4, 441 (1970). ¹¹ A. L. Clobes, M. L. Morris, R. D. Koob, Org. Mass. Spectr., 5, 633 (1971). ¹² C. Reichert, G. M. Bancroft, J. B. Westmore, Canad. J. Chem., 48, 1362 (1970). ¹³ H. Budzikiewich, E. Plöger, Org. Mass. Spectr., 3, 709 (1970).