

УДК 543.51+541.49

ХИМИЯ

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

О НЕКОТОРЫХ АНОМАЛИЯХ В МАСС-СПЕКТРАХ АЛКАНОАТОВ МЕДИ (II)

Ранее нами было показано, что при нагревании в глубоком вакууме алканокаты меди (II) $[(RCOO)_4Cu_2]_n$, где $R=CH_3$ (I), C_2H_5 (II), $n-C_3H_7$ (III), $n-C_4H_9$ (VI), переходят в парообразное состояние без разложения, сохраняя степень окисления меди +2. Масс-спектрометрически доказано наличие димерного молекулярного иона $[(RCOO)_4Cu_2]^+$ и приведена схема основного направления фрагментации. В области высоких массовых чисел наблюдались слабоинтенсивные пики фрагментов, содержащих три и четыре атома меди. Были приведены лишь масс-спектры I–IV в области высоких массовых чисел ⁽¹⁾.

Более подробный анализ масс-спектров I–IV (табл. 1), снятых в условиях, приведенных в ⁽¹⁾, позволил уточнить элементарный состав ионов и дополнить некоторые моменты фрагментации. Установлено наличие таких перегруппировочных процессов, как выброс молекулы CO_2 с миграцией радикала R к одному из атомов меди (переход $[(RCOO)Cu_2]^+ \rightarrow [RCu_2]^+$, отрыв C_2H_4 (III–IV) с миграцией водорода

Таблица 1
Масс-спектры алканокатов меди (II)

Ионы	I — ацетат		II — пропионат		III — н-бутират		IV — н-валерат	
	m/e*	отн. интен., %	m/e	отн. интен., %	m/e	отн. интен., %	m/e	отн. интен., %
$(RCOO)_3Cu_4$	429	0,1						
$(RCOO)_5Cu_3$	486	0,03						
$(RCOO)_3Cu_3$	368	0,02	410	0,02	452	0,01		
$(RCOO)_2Cu_3$	309	0,12	337	0,14	365	0,09	393	0,11
$(RCOO)_4Cu_2$	362	0,04	418	0,03	474	0,01		
$(RCOO)_3Cu_2$	303	0,2	345	0,08	387	0,12	429	0,1
$(RCOO)_2Cu_2$	244	79,8	272	39,4	300	58,6	328	37,6
$(RCOO)_2Cu_2-H$					299	12,0	327	20,3
$(RCOO)_2Cu_2-R$	229	11,0	243	0,8	271	14,0		
$(RCOO)_2Cu_2-28$							300	3,0
$(RCOO)_2Cu_2-42$							286	3,5
$(RCOO)Cu_2$	185	100	199	100	213	100	227	100
$(RCOO)_2Cu$	181	7,9	209	6,1				
$(RCOO)_2Cu-R$	166	40,9	180	26,7	194	2		
$(RCOO)_2Cu-2R$	151	10,4	151	67,1	151	11	151	5,3
$(RCOO)Cu_2-28$					185	16	199	5,3
$(RCOO)Cu_2-44$	141	15,5	155	4,0	169	10	183	6,0
$(RCOO)Cu$	122	40,3	136	20,0	150	7	164	9,8
$(RCOO)Cu-H$					149	6	163	24,8
$(RCOO)Cu-17$			119	11,0	133	4	147	6,7
Cu_2H			127	9	127	8	127	16,5
Cu_2	126	9,3	126	8	126	6	126	8,2
$CuOCO$	107	71,3	107	84	107	16	107	18,8
Cu	63	50,2	63	51	63	13	63	23,3

* Указаны m/e наиболее интенсивного из изотопных пиков группы.

к атому меди, образование иона $[\text{Cu}_2\text{H}]^+$. В масс-спектрах I—IV наблюдаются пики двухатомного иона $[\text{Cu}_2]^+$, интенсивность которого достигает 6–10%. Во всех масс-спектрах алканоеатов меди (II) имеются пики ионов, содержащих один атом металла.

При сравнении наших данных с масс-спектром ацетата меди (II), описанным в ⁽²⁾, было установлено, что в некоторых деталях спектры отличаются друг от друга. В полученном нами масс-спектре (I, табл. 1) зарегистрированы пики с конфигурацией, характерной для ионов, содержащих один атом меди, отвечающие значениям m/e 183–181 (3,7–7,9%), 168–166 (18,3–40,9%), 153–151 (4,6–10,4%), 124–122 (17,6–40,3%), 109–107 (32,4–71,3%), 65–63 (22,9–50,2%), что соответствует одноподъёмным фрагментам элементарного состава $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]^+$ (M), $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$, $[(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cu}]^+$, $[\text{Cu}^+\text{OCO}]^+$ и $[\text{Cu}^+]^+$ в то время как в ⁽²⁾ имеются лишь пики ионов с m/e 109–107 (6–14%) и 65–63 (8–20%). При этом пики фрагментов, содержащих два атома меди в сравниваемых масс-спектрах, совпадают как по значениям m/e , так и по интенсивности. При съёмке масс-спектра I в режиме, приведенном в ⁽²⁾, это различие сохранилось. Таким образом, его нельзя отнести за счет разницы в условиях проведения эксперимента.

С целью выяснения причин указанного расхождения, нами были проведены съёмки масс-спектров ацетата меди, полученного в разных условиях. Для этого ацетат меди (х.ч.) перекристаллизовывался из воды. Для съёмки был взят сравнительно крупный монокристалл (Ia) и поликри-

Таблица 2
Масс-спектры ацетата меди (II), полученного в разных условиях

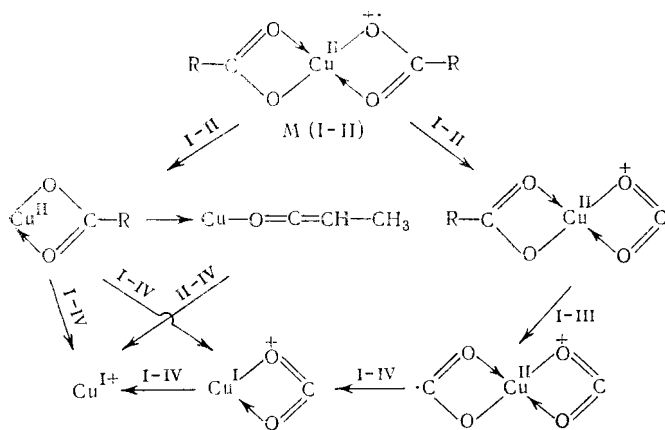
m/e	[Относительная интенсивность, %]					
	I	Ia	Iб	Iв	Iг	Id
248 } **	16,0	16,8	15,0	15,0	16,8	16,8
246 }	73,1	76,4	66,0	66,6	77,7	74,2
244 }	79,8	84,8	72,9	74,7	85,3	82,7
233 } **	2,0	2,0	1,5	2,0	2,1	2,2
231 }	10,1	8,7	7,5	9,3	9,6	9,8
299 }	11,0	10,1	8,8	10,4	10,9	10,7
189 } **	20,0	19,9	20,6	20,1	19,7	19,1
187 }	87,4	89,9	90,5	91,6	89,1	89,3
185 }	100	100	100	100	100	100
183 } *	3,7	3,0	6,9	5,5	4,2	1,3
181 }	7,9	6,0	14,7	12,1	8,8	2,7
168 } *	18,3	14,1	38,2	28,2	19,3	6,2
166 }	40,9	31,3	79,1	63,0	44,1	14,0
153 } *	4,6	4,4	9,8	8,1	6,3	2,2
151 }	10,4	8,4	22,2	18,3	12,6	4,2
146 } **	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,5
144 }	9,0	8,4	10,4	10,3	8,8	8,2
142 }	11,1	10,1	13,1	12,8	10,5	10,2
145 } **	5,8	5,7	6,5	6,6	5,9	6,0
143 }	17,1	16,2	18,9	19,0	16,0	16,4
141 }	15,5	14,8	17,3	17,2	14,2	15,5
130 } **	1,6	1,7	1,9	1,8	1,7	1,5
128 }	8,3	8,1	10,1	9,9	8,4	7,8
126 }	9,5	9,4	11,8	11,7	9,2	9,3
124 } *	17,6	15,1	36,9	30,6	18,9	6,7
122 }	40,3	33,7	85,3	69,2	41,2	14,2
109 } *	32,4	27,9	66,6	54,2	33,6	16,4
107 }	71,3	63,3	150,3	121,9	76,0	34,7
65 } *	22,9	23,9	49,0	39,2	22,2	14,7
63 }	50,2	55,2	111,0	90,1	51,2	32,4

сталлический порошок (Iб). Были взяты также образцы, полученные перекристаллизацией из водного раствора с добавкой ацетата натрия (Iв) и с добавкой уксусной кислоты (Iг). Масс-спектры снимались в максимально идентичных условиях и приведены в табл. 2 (поскольку пики со значением m/e выше $[(RCOO)_2Cu_2]^+$ весьма слабоинтенсивны, масс-спектры снимались, начиная с указанного иона).

Из данных табл. 2 видно, что при сохранении относительных интенсивностей пиков двуядерных фрагментов** относительные интенсивности пиков одноядерных ионов* меняются в довольно широких пределах (от 20 до 50% от суммарного ионного тока $\Sigma_{\text{св}}I$). Подобная же картина обнаруживается и в случае пропионата меди. Это дает основание предположить, что пики одноядерных ионов генетически не связаны с фрагментацией димерного молекулярного иона $[(RCOO)_4Cu_2]^+$.

Соотношение интенсивностей пиков одноядерных ионов относительно максимального из них (m/e 107) во всех образцах (Iа—Iг) является величиной постоянной независимо от доли суммарного ионного тока (расхождение в пределах ошибки метода) (табл. 3).

Эти факты позволяют утверждать, что пики одноядерных ионов, наиболее тяжелый из которых имеет состав $[(RCOO)_2Cu]^+$, генетически связаны между собой общей схемой фрагментации.



Одноядерные фрагменты наблюдаются как в масс-спектрах гидратов I, II, у которых дегидратация происходит непосредственно в приборе, так и в масс-спектрах безводных солей, полученных предварительным обезвоживанием гидратов при 95–105° или последующей перекристаллизацией последних из соответствующих безводных кислот (Iд) в присутствии небольшого количества уксусного ангидрида. Однако по интенсивности одноядерных фрагментов исследуемые образцы ацетата меди можно расположить в ряд Iб > Iв > Iг > Iа > Iд. Этот факт позволяет выдвинуть следующее предположение о происхождении пиков одноядерных фрагментов. Как известно, кристаллические структуры ацетата, пропионата и бутирата меди (II) состоят из молекул $[(RCOO)_4Cu_2] \cdot 2H_2O$ (3). При нагревании вода легко отщепляется и образуются безводные алканоаты, структура которых состоит из димеров $[(RCOO)_4Cu_2]_n$, связанных в квазиполимерные цепи (4–6). Трудно представить, что в процессе обезвоживания будет образовываться кристаллическая структура без дефектов. При переходе в пар поликристаллических порошков эти дефекты могут привести к появлению в небольшом количестве молекул $[(RCOO)_2Cu]$, не известных как таковые в индивидуальном состоянии. В крупных монокристаллах (Iа) и в безводных продуктах, полученных перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты (Iд), количество этих дефектов меньше. Нами найдено, что в масс-спектрах I и II, полученных зонной кон-

Таблица 3

Значения относительных интенсивностей в % (в скобках) в ряду пиков одноядерных фрагментов, отнесенные к $m/e=107$, в масс-спектрах ацетата меди (II), полученных в разных условиях

Ион	m/e					
	I	Ia	Iб	Iв	Iг	Id
183	3,7	3,0	6,9	5,5	4,2	1,3
$[(CH_3COO)_2Cu]^+$	(5,2)	(4,7)	(4,6)	(4,5)	(5,5)	(3,8)
181	7,9	6,0	14,7	12,1	8,8	2,7
	(11,0)	(9,5)	(9,8)	(9,9)	(11,6)	(7,7)
168	18,3	14,1	38,3	28,2	19,3	6,2
$[(CH_3COO)_2Cu-CH_3]^+$	(25,6)	(22,3)	(25,4)	(23,1)	(25,4)	(17,9)
166	40,9	31,3	79,1	63,0	44,1	14,0
	(57,3)	(49,4)	(52,6)	(51,6)	(58,0)	(40,4)
153	4,6	4,4	9,8	8,1	6,3	2,2
$[(CH_3COO)_2Cu-2CH_3]^+$	(6,5)	(6,9)	(6,5)	(6,6)	(8,3)	(6,4)
151	10,4	8,4	22,2	18,3	12,6	4,2
	(14,6)	(13,3)	(14,8)	(15,0)	(16,6)	(12,2)
124	17,6	15,1	36,9	30,6	18,9	6,7
$[(CH_3COO)Cu]^+$	(24,7)	(23,8)	(24,5)	(25,2)	(24,8)	(19,2)
122	40,3	33,7	85,3	69,2	41,2	14,2
	(56,5)	(53,2)	(56,7)	(56,7)	(54,1)	(41,0)
109	32,4	27,9	66,6	54,2	33,6	16,4
$[CuOCO]^+$	(45,4)	(44,0)	(44,3)	(44,4)	(44,2)	(47,7)
107	71,3	63,3	150,3	121,9	76,0	34,7
	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
65	22,9	23,9	49,0	39,2	22,2	14,7
$[Cu]^+$	(32,1)	(37,7)	(32,6)	(32,1)	(29,3)	(42,3)
63	150,2	55,2	111,0	90,1	51,2	32,4
	(70,4)	(87,2)	(73,9)	(73,8)	(67,4)	(93,6)

денсацией при возгонке и снятых в широком диапазоне температур (от 125 до 180°), пики одноядерных фрагментов практически отсутствуют.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
29 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. Ш. Харитон, А. В. Аблов, Г. А. Попович, ДАН, **204**, № 6 (1972).
² C. R. Reichart, D. K. C. Fung et al., Chem. Commun., № 18, 1094 (1968). ³ J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, Acta crystallogr., **6**, 227 (1953). ⁴ А. В. Аблов, Ю. А. Симонов, Т. И. Малиновский, ДАН, **171**, 854 (1966). ⁵ Ю. А. Симонов, Т. И. Малиновский, Кристаллография, **15**, 370 (1970). ⁶ M. I. Bird, T. R. Lomer, Acta crystallogr., **B28**, 242 (1972).