

ЭСП комплекса TPPc(DMSOPtCl₂) в ДМСО.

как фотоактивные, так и цитотоксические свойства, что наряду с отсутствием агрегации делает его перспективным в качестве препарата для фотодинамической терапии злокачественных новообразований.

РЕЗЮМЕ. Шляхом взаємодії 2,9(10),16,(17),23(24)-тетра-(3-окспіридинато)фталокіаніна цинку (TPPcZn) з (NH₄)[NH₃PtCl₃] і *cis*-Pt[(DMSO)₂Cl₂] одержані нові гетероядерні платиновмісні комплекси TPPcZn(NH₃PtCl₂)₄ (1) і TPPcZn(DMSOPtCl₂)₄ (2). Взаємодія комплексу (1) з ДМСО при температурі 60–70 °С приводить до заміщення молекули аміака в платиновмісних фрагментах на молекулу ДМСОз.

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

УДК 543.51+541.49

Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, А. И. Герасимчук

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Al, Ga, In С ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНОМ

Изучены масс-спектры координационных соединений Al, Ga, In на основе гексаметилдисилазана, полученных ранее. Масс-спектры характеризуются слабыми пиками молекулярных ионов. Предложены схемы фрагментации соединений. Показано, что конечными продуктами распада комплексов являются нитросилициды, нитриды, металлы, причем тенденция образовывать индивидуальный ион металла усиливается от алюминия к индию (Al→Ga→In).

Для квантово-химического анализа устойчивости и зарядового распределения в молекуле ГМДС необходимо из серии расчетов построить картину распределения энергии и электронной плотности по связям и фрагментам молекулы. Для этой цели методом CNDO была рассчитана серия фрагментов молекулы. Нумерация атомов в молекуле, согласно которой рассчитывались фрагменты, приведена на рисунке. В рассчитан-

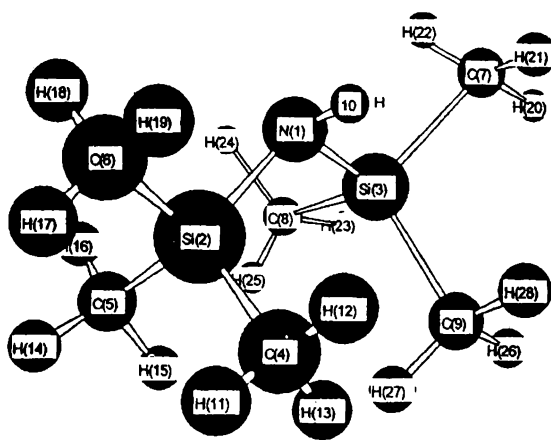
нотированном комплексе (2), в то же время как реакция при температуре 90 °С — до элиминирования платиновмісного фрагменту. Нові сполуки, які є потенційними препаратами "третього" покоління для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань, були охарактеризовані даними елементного аналізу і електронної спектроскопії.

SUMMARY. The new heteronuclear complexes TPPcZn(NH₃PtCl₂)₄ (1) and TPPcZn(DMSOPtCl₂)₄ (2) were obtained by interaction 2,9(10),16(17),23(24)-tetra-(3-oxypyridinate) phthalocyanine (TPPcZn) with (NH₄)[NH₃PtCl₃] and *cis*-Pt[(DMSO)₂Cl₂]. Interaction of the complex (1) with DMSO at 60–70 °C gives the complex (2), as a result of substitution of NH₃ in fragments which contain Pt. At the same time, elimination of the Pt-contained fragment takes place at 90 °C. The new compounds can be used in the photodynamic therapy of cancer diseases. They were characterized by data of the element analysis and electronic spectra.

1. *Phthalocyanines: Properties and Applications* // Eds. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. -New York: VCH Publ. -1989. -Vol. 1, 2; 1993. -Vol. 3; 1996. -Vol. 4.
2. Верле Д., Вендт А., Вайтмейер А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1994. -№ 12. -С. 2071—2082.
3. Миронов А. Ф. Фотосенсибилизаторы на основе порфиринов и родственных соединений // Итоги науки и техники. Совр. проблемы лазерной физики. -М.: ВИНТИ, 1990. -З. -С. 224.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
5. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 22. -М.: ИРЕА, 1970. -С. 144.
6. Wohrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A. // Synthesis. -1993. -№ 2. -P. 194—196.
7. Wohrle D., Knothe G. // Synth. Commun. -1989. -19. -P. 3231—

Поступила 07.04.2000

© Е. А. Мазуренко, Л. И. Цымбал, Л. И. Железнова, А. И. Герасимчук, 2000



Нумерация атомов в молекуле гексаметилдисилазана.

не метильных групп другими (алифатическими или иными группами), оценить относительную прочность связей в молекулах и фрагментах, в том числе при перегруппировках, происходящих при масс-спектрометрической и термической фрагментациях.

Для анализа распределения энергии и зарядов по молекуле использовались как расчетные значения величин полной энергии фрагментов, так и компоненты энергии и зарядов по связям, получаемые в результате расчета по специальной методике. Учитывая ограниченность возможностей пофрагментного расчета (из-за расходимости решений, нечетного количества электронов и пр.), мы использовали покомпонентное разбиение энергий, зарядов и порядков связей, не дающее абсолютное значение величины энергии разрыва той или иной связи, но корректнее отражающее качественную картину распределения электронной плотности и энергии по атомам и связям. Результаты же пофрагментных расчетов использовались для ориентировочной оценки абсолютных величин энергий разрыва связей, которые оказались в пределах табличных значений.

Из разбиения по компонентам, кроме зарядов на атомах, выбирались индексы валентной активности (Вайберга), являющиеся квантово-химическим аналогом кратности связи и величины суммарной энергии (и всех двухцентровых компонент), получаемых из расчета.

При последовательной замене заместителей CH_3 на водородные радикалы получается картина изменения, отраженная в табл. 1. Характерные значения величин энергии связи $\text{Al}-\text{N}$ -1.96, порядка связи 1.33. Расчеты соответствующих величин

для $\text{Al}-\text{O}$ при использовании фосфат-лиганда дали -1.409 и 0.81 соответственно.

Анализируя результаты последовательного замещения CH_3 -групп в ГМДС, видим, что по сравнению с исходным состоянием последовательное замещение CH_3 -групп водородами слабо влияет на энергетику и порядок связи $\text{N}-\text{H}$ (и предположительно в случае связи металл-азот в комплексах).

Только полное замещение CH_3 -групп водородными радикалами значительно меняет картину — энергия связи и индекс Вайберга существенно возрастают. Исходная молекула лиганда представляет собой достаточно жесткое и прочное образование и энергетическое воздействие электронным ударом или другим фактором возбуждения должно привести в качестве первого этапа ионизации к отрыву одного лиганда. Из этого следует, что в масс-спектрах комплексных соединений, содержащих ГМДС в качестве лиганда, пик иона с оторванным одним лигандом будет иметь достаточно высокую интенсивность по сравнению с молекулярным пиком. И при термической фрагментации также должен быть предложен отрыв первого лиганда. Последующая же фрагментация лиганда приводит к возникновению сравнительно слабых связей $\text{Si}-\text{R}$, разрыв которых предпочтителен, что открывает большие возможности для перегруппировок и образования перегруппировочных ионов с более прочными связями $\text{N}-\text{H}$ ($\text{N}-\text{M}$) $\text{Si}-\text{N}$ и, соответственно, продукты фрагментации могут содержать азот и кремний.

Гексаметилдисилазанаты Al , Ga и In являются летучими и достаточно термостабильными соединениями. Благодаря таким своим свойствам они могут использоваться в качестве пре-курсоров в CVD-процессах. С целью получения наиболее достоверных результатов возможных направлений фрагментации в газовой фазе комплексных соединений ML_3 ($\text{M} = \text{Al}$, Ga , In), $\text{NH}_4\text{MCl}_2\text{L}_2\cdot\text{AH}$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga , In), $\text{NH}_4\text{MCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMFA}$ ($\text{M} = \text{Ga}$, In), $\text{NH}_4\text{MCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMCO}$ ($\text{M} = \text{Ga}$, In), $\text{MCl}_3\cdot\text{HL}$ ($\text{M} = \text{Ga}$, In), $\text{MCl}_2\cdot\text{L}$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga , In), MClL_2 ($\text{M} = \text{In}$, Ga) было проведено масс-спектрометрическое исследование (табл. 2). Проведение этого исследования позволяет обосновать возможность использования полученных комплексов в процессах CVD, а также выбрать наиболее перспективные прекурсоры.

Для съемки масс-спектров использован масс-спектрометр ВЭЖХ-МС "Интегрита" (фирма "Waters"), при ионизации методом электронного

Т а б л и ц а 1

Изменение покомпонентного распределения энергий и кратностей связи при последовательной замене CH₃ на H-радикалы в гексаметилдисилазане

Связь	HMDS		R ₈ =H; R ₉ =H		R ₆ =H; R ₉ =H		R _{7,6,8,9} =H		R _{7,8,9} =H		R _{4,5,6,7,8,9} =H	
	Энергия	Индекс Вайберга	Энергия	Индекс Вайберга	Энергия	Индекс Вайберга	Энергия	Индекс Вайберга	Энергия	Индекс Вайберга	Энергия	Индекс Вайберга
N—H	-9.72	0.65	-9.71	0.65	-9.50	0.64	-9.78	0.64	-9.70	0.65	-17.35	0.76
N—Si ₂	-20.35	1.19	-20.85	1.23	-22.18	1.32	-22.60	1.34	-20.34	1.19	-22.84	1.33
N—Si ₃	-20.35	1.19	-20.53	1.34	-21.87	1.29	-22.51	1.33	-24.05	1.42	-22.84	1.33
Si ₂ —R ₄	-21.06	1.28	-8.15	1.27	-5.16	1.30	-22.36	1.35	-21.06	1.28	-4.13	0.97
R ₄ —H	-14.40	0.84	-2.62	0.83	-14.35	0.82	-14.45	0.82	14.40	0.84	—	—
Si ₂ —R ₅	-20.91	1.27	-20.93	1.28	-21.29	1.29	-22.26	1.34	-20.90	1.27	-4.13	0.97
R ₅ —H	-14.24	0.81	-14.23	0.82	-14.51	0.83	-14.46	0.83	-14.24	0.81	—	—
Si ₂ —R ₆	-20.95	1.28	-16.25	1.27	-12.84	0.94	-12.79	0.92	-20.95	1.28	-3.95	0.97
R ₆ —H	-14.41	0.83	-14.42	0.83	—	—	—	—	-14.41	0.83	—	—
Si ₃ —R ₇	-21.07	1.28	-22.27	1.34	-11.87	1.31	-13.12	0.94	-13.47	0.95	-4.13	0.97
R ₇ —H	-14.41	0.85	-14.52	0.83	-14.28	0.82	—	—	—	—	—	—
Si ₃ —R ₈	-20.95	1.28	-12.94	0.93	-21.19	1.29	-12.86	0.93	-13.48	0.95	-4.13	0.98
R ₈ —H	-14.25	0.82	—	—	-14.57	0.84	—	—	—	—	—	—
Si ₃ —R ₉	-20.95	1.28	-13.14	0.94	-12.84	0.94	-13.16	0.95	-13.36	0.94	-3.94	0.97
R ₉ —H	-14.41	0.83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Т а б л и ц а 2

Металлосодержащие фрагменты в масс-спектрах координационных соединений Al, Ga, In на основе гексаметилдисилазана

GaL ₃		NH ₄ Cl ₂ InL ₂ АН		NH ₄ Cl ₂ GaL ₂ ДМФА		NH ₄ Cl ₂ InL ₂ ДМСО		InCl ₃ ·HL		AlCl ₂ L		InClL ₂	
[Ион] ⁺	I	[Ион] ⁺	I	[Ион] ⁺	I	[Ион] ⁺	I	[Ион] ⁺	I	[Ион] ⁺	I	[Ион] ⁺	I
Ga(NSi ₂) ₃	13.3	NH ₄ InCl ₂ L ₂	0.4	[GaCl ₂ L ₂ ·ДМФА	4	InCl ₂ L ₂ (OS)	9	[InCl ₃ ·HNSi ₂ (CH ₃) ₃]	0.5	AlClL	3	InL ₂	1.4
GaL	1.3	NH ₄ InL ₂	3.1	NH ₄ GaCl ₂ L ₂	18	NH ₄ InCl ₂ L ₂	2	InCl·HL	1	[AlCl ₂ NSi ₂ (CH ₃) ₃]	5.8	InClL	1
GaN ₂ Si ₂ CH	24.4	InL ₂	0.4	GaCl ₂ L ₂	1.3	InL ₂ (OS)	4.4	InCl ₃	1.5	AlL	2	InL	6.6
GaNSi ₂ C	13.3	NH ₄ InCl ₂ L	0.8	GaClL ₂	1.7	[InNSi ₂ (CH ₄) ₃ (CH ₃) ₂]	96	InHNSi ₂ CH ₃	2.9	[AlNSi ₂ (CH ₃) ₄ CH ₂]	7.35	InN ₂ Si ₄	4.4
GaNSiC ₂ CH	95.5	[HNInNSi ₂ (CH ₃) ₃ Cl]	13.3	GaL ₂	2	[InNSi ₂ (CH ₄) ₃ CH ₃]	15	InCl ₂	3.1	AlCl ₂ NHSi ₂	13.2	InN ₂ Si ₂	2.9
GaNSi ₂	2.2	InL	6.6	GaL	4.4	InNSi(CH ₃) ₂	52	InHNSi	4.4	[AlNSi ₂ (CH ₃) ₂ CH ₄]	8.8	InCl	8.1
GaN(CH ₃) ₂	13.3	InN ₂ Si ₂	4.4	GaNSiC ₂ CH	1.6	InNSi ₂	89.1	InCl	7.3	AlNSi ₂ CH ₂	8.5	InN ₂	4.5
GaNSi	8	InN ₂	8.8	GaNSiC	5.5	InNSi	6	InN	6	AlNSi ₂ CH ₂	16.2	InN	0.6
GaNCH ₃	11.1	HNIn	13.3	GaNSi	0.5	InN	0.5			AlNHSi ₂	13.2	In	1.4
GaNc	13.3	InN	3.1	GaN	1	In	53			AlNSi ₂	26.5		
GaN	17.7	In	13.1	Ga	36.3					AlNHSi	73.53		
Ga	31.3									AlNSi	51.5		

удара (70 эВ). В работе исследовались комплексы, которые были синтезированы согласно методикам, описанным в [1].

Из схем фрагментации следует, что ионы образуются как непосредственно из молекулярного иона, так и из последующих фрагментированных ионов. Следовательно, регистрируемые ионы не могут быть получены только лишь последовательной фрагментацией ионов $[ML_2]^+$ и $[ML]^+$ и для объяснения их возникновения необходимо предположить наличие параллельных каналов распада фрагментов. Правильность путей распада довольно часто подтверждается метастабильными пиками [2, 3].

Исходя из зависимости между исходным (родительским) и дочерним ионами, можно установить пути фрагментации [2], например $NH_4InCl_2L_2 \cdot AH$. Так, иону с $m_2 = 290$, образующемуся из $m_1 = 450$, соответствует метастабильный ион с $m^* = 186$. Наличие в спектре пика метастабильного иона с $m/z = 186$ однозначно указывает, что хотя бы часть ионов с $m/z = 290$ обязательно происходит из иона с $m/z = 450$. Исследуемые комплексы были разделены на несколько групп в зависимости от их химического состава.

В связи с тем, что пути фрагментации в пределах группы подобны, рассмотрим детально схемы распада для некоторых комплексов.

В схеме распада комплекса GaL_3 превалирует канал фрагментации, в котором в качестве промежуточного образуется ион $[GaL]^+$ ($m/z = 230$). Распад по этому каналу приводит к образованию конечных ионов $[Ga]^+$ ($m/z = 71$), $[Ga]^+$ ($m/z = 69$).

После отщепления двух лигандов распад фрагмента $[GaL]^+$ происходит по двум главным путям: первый из них ведет сначала к образованию нитрида $[GaN]^+$ ($m/z = 84$), а затем — индивидуального иона металла, второй — через отщепление групп CH_3 — к образованию нитросилицида галлия $[GaNSi]^+$ ($m/z = 112$). Необходимо отметить, что иону $[Ga]^+$ соответствуют два пика при $m/z = 69$ и $m/z = 71$, что соответствует его природным изотопам, изотопное соотношение составляет 3:2. Наиболее интенсивный пик соответствует иону $[GaNSi_2CH]^+$ ($m/z = 149$). Исследование спектров метастабильных ионов показало, что при распаде иона $[GaL]^+$ ($m/z = 230$), образуется ион $[GaN(CH_3)_2]^+$ ($m/z = 114$) и далее ионы $[GaNCH_3]^+$ ($m/z = 99$), $[GaNCH_2]^+$ ($m/z = 96$), $[GaN]^+$ ($m/z = 84$).

Высокая интенсивность пиков ионов $[GaN_2Si_2CH]^+$ ($m/z = 167$), $[Ga(NSi_2)_3]^+$ ($m/z = 280$),

$[GaNSi_2C]^+$ ($m/z = 152$) в масс-спектре указывает на устойчивую координацию центрального атома металла с атомами азота гексаметилдисулазана. Тенденция образовывать индивидуальный ион металла усиливается при переходе от алюминия к индию ($Al \rightarrow Ga \rightarrow In$).

Пути распада комплексов $NH_4MCl_2L_2 \cdot AH$, где $M = Al, Ga, In$ подтверждены измерением спектров метастабильных ионов. В масс-спектрах таких комплексов наблюдаются малоинтенсивные пики молекулярных ионов. Однако замечена тенденция к их возрастанию: 0,7, 2,3, 3,5 % соответственно для Al, Ga, In . Такая же закономерность проявляется при образовании индивидуальных ионов металлов.

Молекулярный ион $NH_4MCl_2L_2 \cdot AH$ распадается с отщеплением молекулы ацетонитрила и с элиминированием атомов хлора. Однако нужно отметить, что нельзя исключить возможность одновременного протекания этих процессов. При фрагментации по первому пути получают ионы $[NH_4InCl_2L_2]^+$ ($m/z = 524$), $[NH_4GaCl_2L_2]^+$ ($m/z = 479$), $[NH_4AlCl_2L_2]^+$ ($m/z = 436$). При распаде этих ионов отщепляется наиболее массивный фрагмент — молекула ГМДС, при этом образуются дочерние ионы $[NH_4InCl_2L]^+$ ($m/z = 364$), $[NH_4GaCl_2L]^+$ ($m/z = 319$), $[NH_4AlCl_2L]^+$ ($m/z = 276$), фрагментация которых приводит к образованию ионов $[HNGa]^+$ ($m/z = 85$), $[HNAINSi_2(CH_3)_3Cl]^+$ ($m/z = 192,5$), $[N_2InSi_2]^+$ ($m/z = 199$). При фрагментации по второму пути молекулярный ион теряет два атома хлора, в результате образуются соответственно ионы $[NH_4InL_2]^+$ ($m/z = 494$), $[NH_4GaL_2]^+$ ($m/z = 449$), $[NH_4AlL_2]^+$ ($m/z = 406$). От этих ионов отщепляется молекула ацетонитрила, а затем NH_4 -группа, при этом образуются ионы $[InL_2]^+$ ($m/z = 435$), $[GaL_2]^+$ ($m/z = 390$), $[AlL_2]^+$ ($m/z = 347$). Интенсивность пиков этих ионов невысока, что свидетельствует о неустойчивости ионов, но они являются родительскими при образовании более устойчивых продуктов распада комплексов. Именно к этому каналу фрагментации относятся ионы, имеющие высокую интенсивность пиков: $[InL]^+$ ($m/z = 275$), $[InN_2]^+$ ($m/z = 143$), $[InN]^+$ ($m/z = 129$), $[In]^+$ ($m/z = 115$), $[GaN_2]^+$ ($m/z = 98$), $[GaN]^+$ ($m/z = 84$), $[Ga]^+$ ($m/z = 70$), $[NGaNSi_2CH]^+$ ($m/z = 167$), $[AINSi]^+$ ($m/z = 69$), $[AlN_2Si_2]^+$ ($m/z = 111$), $[AlN_2Si_4]^+$ ($m/z = 167$), $[AlN_2Si]^+$ ($m/z = 83$).

Важным фактором для интерпретации масс-спектров является то, что часть ионов включает природные изотопы металлов [4]. Для галлия

— ^{69}Ga и ^{71}Ga , вследствие чего в масс-спектре проявляются дополнительные пики ионов. Так, для комплексов галлия в масс-спектре отмечено наличие интенсивных пиков $[\text{GaN}]^+$ ($m/z = 83$), $[\text{GaN}]^+$ ($m/z = 85$) и $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 71$), $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 69$).

В масс-спектре комплекса $\text{NH}_4\text{InCl}_2\text{L}_2\cdot\text{AH}$ наиболее интенсивные пики принадлежат ионам $[\text{In}]^+$ ($m/z = 115$), $[\text{HNIn}]^+$ ($m/z = 130$), $[\text{InN}_2]^+$ ($m/z = 143$), $[\text{InL}]^+$ ($m/z = 275$), $[\text{HNInNSi}_2(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]^+$ ($m/z = 280.5$); в масс-спектре $\text{NH}_4\text{GaCl}_2\text{L}_2\cdot\text{AH}$ — $[\text{GaN}_2]^+$ ($m/z = 98$), $[\text{NGaNSi}_2\text{CH}]^+$ ($m/z = 167$), $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 71$), $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 69$), $[\text{HNGa}]^+$ ($m/z = 85$), $[\text{GaN}]^+$ ($m/z = 84$); в масс-спектре $\text{NH}_4\text{AlCl}_2\text{L}_2\cdot\text{AH}$ — $[\text{AlNSi}]^+$ ($m/z = 69$), $[\text{AlNSi}_2]^+$ ($m/z = 97$), $[\text{AlN}_2\text{Si}]^+$ ($m/z = 83$), $[\text{AlN}_2\text{Si}_4]^+$ ($m/z = 167$).

Следует отметить, что в масс-спектрах всех исследуемых комплексов четко прослеживается наличие пиков ионов металлов, нитридов и нитросилицидов значительной интенсивности. Тенденция образовывать индивидуальный ион металла усиливается при переходе от алюминия к индию ($\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$).

В масс-спектрах комплексов, в состав которых входят, кроме лиганда, аммоний-ион, хлорид-ионы и молекула ДМФА, как и в случае с ранее описанными координационными соединениями, интенсивность пиков молекулярных ионов незначительна. Так, для рассматриваемого из этой группы комплекса галлия интенсивность пика иона $[\text{NH}_4\text{GaCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMFA}]^+$ ($m/z = 552$) составляет 2 %.

Схемы распада комплексов с ДМФА характеризуются незначительными интенсивностями пиков промежуточных продуктов распада и высокими интенсивностями пиков конечных продуктов распада — ионов металлов $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 69$), $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 71$).

В результате отщепления молекулы ДМФА образуется ион $[\text{NH}_4\text{GaCl}_2\text{L}_2]^+$ ($m/z = 479$). Относительная интенсивность пика этого иона приблизительно в 3—9 раз больше, чем интенсивность пиков ионов, которые образуются по другим путям фрагментации. Распад молекулярного иона $[\text{NH}_4\text{GaCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMFA}]^+$ ($m/z = 552$) с преимущественным образованием иона $[\text{NH}_4\text{GaCl}_2\text{L}_2]^+$ ($m/z = 479$) может свидетельствовать о менее прочной связи центрального атома с молекулой ДМФА, чем с другими компонентами комплекса.

Несмотря на тот факт, что доминирующим процессом фрагментации иона $[\text{NH}_4\text{GaCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMFA}]^+$ ($m/z = 552$) является элиминирование

молекулы ДМФА, что подтверждено измерением спектров метастабильных ионов, нельзя отвергнуть и другие каналы фрагментации — через деструктивное отщепление лигандов, хлорид-ионов или аммоний-иона с образованием в конечном итоге индивидуальных ионов металлов.

Так, при фрагментации молекулярного иона отщепляется аммонийная группа и образуется $[\text{GaCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMFA}]^+$ ($m/z = 534$), а затем $[\text{GaCl}_2\text{L}_2\cdot(\text{OC}(\text{H})-\text{N})]^+$ ($m/z = 504$). Интенсивность пика этого последнего иона очень мала (0.3 %), что свидетельствует о нестабильности иона. В связи с чем он, распадаясь, образует ион $[\text{GaCl}_2\text{L}_2]^+$ ($m/z = 461$). В результате элиминирования хлорид-ионов образуются ионы $[\text{GaClL}_2]^+$ ($m/z = 425.5$) и $[\text{GaL}_2]^+$ ($m/z = 390$). При дальнейшем распаде комплексов образуются ионы $[\text{GaNSiC}]^+$ ($m/z = 124$), $[\text{GaNSiC}_2\text{CH}]^+$ ($m/z = 149$), $[\text{GaN}]^+$ ($m/z = 84$), $[\text{GaNSi}]^+$ ($m/z = 112$). В масс-спектре комплекса наиболее интенсивные пики принадлежат ионам $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 71$), $[\text{Ga}]^+$ ($m/z = 69$).

Следует отметить, что $[\text{MNSiC}]^+$ — одна из наиболее устойчивых комбинаций при фрагментации практически всех рассматриваемых гексаметилдисилазанатов металлов, и комплексы типа $\text{NH}_4\text{MCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMFA}$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, не являются исключением.

Основные пути фрагментации $\text{NH}_4\text{InCl}_2\text{L}_2\cdot\text{DMCO}$ совершаются через деструктивное отщепление лигандов, хлорид-ионов, аммоний-иона. В результате отщепления молекулы ДМСО образуется ион $[\text{NH}_4\text{InCl}_2\text{L}_2]^+$ ($m/z = 524$) незначительной интенсивности (2 %). А при последовательном отщеплении молекулы ДМСО образуются ионы $[\text{InCl}_2\text{L}_2(\text{OS})]^+$ ($m/z = 554$), $[\text{InL}_2(\text{OS})]^+$ ($m/z = 483$), интенсивности пиков которых выше в 2—4 раза. Интенсивный пик имеет ион $[\text{InCl}]^+$ ($m/z = 150.5$). При отщеплении хлорид-ионов, аммоний-иона, молекулы ДМСО получаем ион $[\text{InL}_2]^+$ ($m/z = 435$). При фрагментации этого иона получаем дочерние ионы, имеющие наиболее интенсивные пики в масс-спектре: $[\text{InNSi}_2(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2]^+$ ($m/z = 263$), $[\text{InNSi}_2(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3]^+$ ($m/z = 248$), $[\text{InNSi}_2]^+$ ($m/z = 185$), $[\text{InNSi}(\text{CH}_3)_2]^+$ ($m/z = 187$), $[\text{In}]^+$ ($m/z = 115$). Как уже упоминалось выше, и эта схема не стала исключением, в масс-спектре обнаружены пики ионов соответствующих свободному металлу $[\text{In}]^+$ ($m/z = 115$), нитриду $[\text{InN}]^+$ ($m/z = 129$) и нитросилициду $[\text{InNSi}]^+$ ($m/z = 157$). В комплексе наиболее устойчивым фрагментом является $[\text{InNSi}_2]^+$ ($m/z = 185$).

Особенностью распада комплекса $\text{NH}_4\text{InCl}_2\text{L}_2 \cdot \text{DMCO}$ является последовательное элиминирование аммонийной группы, хлорид-ионов и DMCO , а затем происходит фрагментирование лигандов.

Масс-спектр $\text{InCl}_3 \cdot \text{HL}$ отличается небольшими интенсивностями пиков ионов, включая и молекулярный ион. На этом фоне пику наибольшей интенсивности соответствует ион $[\text{InCl}]^+$ ($m/z = 150.5$). Фрагментация комплекса происходит по нескольким каналам: отщепление молекулы лиганда; отщепление хлорид-ионов; элиминирование фрагментов ГМДС. При фрагментации по первому пути происходит отщепление молекулы лиганда, в результате образуется ион $[\text{InCl}_3]^+$ ($m/z = 221.5$). Далее идет последовательное элиминирование хлорид-ионов, последствием чего является образование ионов $[\text{InCl}_2]^+$ ($m/z = 186$), $[\text{InCl}]^+$ ($m/z = 150.5$), $[\text{In}]^+$ ($m/z = 115$). Второй канал распада комплекса $\text{InCl}_3 \cdot \text{HL}$ на некотором этапе сходится в единый с третьим. В результате отщепления двух хлорид-ионов образуется ион $[\text{InCl} \cdot \text{HL}]^+$ ($m/z = 311.5$), а при дроблении молекулы ГМДС — $[\text{InCl}_3 \cdot \text{HNSi}_2(\text{CH}_3)_3]^+$ ($m/z = 337.5$). Характерной особенностью данной схемы фрагментации является увеличение интенсивностей пиков ионов с уменьшением их веса. Как и в других схемах фрагментации комплексов индия, здесь присутствуют устойчивые ионы $[\text{InHNSi}]^+$ ($m/z = 158$) и $[\text{InHNSi}_2\text{CH}_3]^+$ ($m/z = 201$) и конечные ионы металла $[\text{In}]^+$ ($m/z = 115$) и нитрида индия $[\text{InN}]^+$ ($m/z = 129$).

Среди координационных соединений из группы 4 был выбран комплекс с алюминием, так как синтез с алюминием затруднен, а этот комплекс один из немногих полученных и выделенных. В схеме распада комплекса AlCl_2L преобладает канал фрагментации, в котором в качестве промежуточного продукта образуется ион $[\text{Cl}_2\text{AlNHSi}_2]^+$ ($m/z = 169$). Этот распад приводит к образованию конечного иона $[\text{AlNHSi}]^+$ ($m/z = 70$). Масс-спектры AlCl_2L отличаются наличием очень малоинтенсивного пика молекулярного иона и присутствием других ионов. Большую часть общего ионного тока составляют фрагменты: $[\text{AlNSi}]^+$ ($m/z = 69$), $[\text{AlNSi}_2]^+$ ($m/z = 97$), $[\text{AlCl}_2]^+$ ($m/z = 98$), $[\text{AlNHSi}]^+$ ($m/z = 70$); $[\text{AlNSi}_2\text{CH}_2]^+$ ($m/z = 111$); $[\text{Cl}_2\text{AlNHSi}_2]^+$ ($m/z = 169$); $[\text{Cl}_2\text{AlNSi}_2(\text{CH}_3)_5\text{CH}_2]^+$ ($m/z = 257$).

На первой стадии разложения комплекса преобладает отщепление фрагментов ГМДС, а впоследствии и всего лиганда. В результате эли-

минирования фрагментов молекулы ГМДС получаем характерные ионы: $[\text{Cl}_2\text{AlNSi}_2(\text{CH}_3)_5\text{CH}_2]^+$ ($m/z = 257$), $[\text{Cl}_2\text{AlNSi}_2(\text{CH}_3)_3]^+$ ($m/z = 213$), $[\text{Cl}_2\text{AlNHSi}_2]^+$ ($m/z = 169$), $[\text{Cl}_2\text{Al}]^+$ ($m/z = 98$). При последовательном отщеплении двух хлорид-ионов образуются ионы $[\text{ClAl}]^+$ ($m/z = 222.5$) и $[\text{Al}]^+$ ($m/z = 187$). С последующей элиминацией фрагментов молекулы ГМДС получаем пики ионов: $[\text{AlNSi}_2(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2]^+$ ($m/z = 171$), $[\text{AlNSi}_2\text{CH}_2]^+$ ($m/z = 111$); $[\text{AlNSi}]^+$ ($m/z = 169$), $[\text{AlNSi}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_4]^+$ ($m/z = 143$), $[\text{AlNSi}_2\text{CH}_4]^+$ ($m/z = 113$), $[\text{AlNSi}_2]^+$ ($m/z = 97$).

Комплекс InCl_2 , как и аддукт $\text{InCl}_3 \cdot \text{HL}$, под действием электронного удара распадается с отщеплением лиганда и с отщеплением хлорид-ионов. Фрагментационные пути распада подтверждены измерением масс-спектров метастабильных ионов. Наиболее интенсивный пик принадлежит, как и при фрагментации $\text{InCl}_3 \cdot \text{HL}$, иону $[\text{InCl}]^+$ ($m/z = 150.5$). Достаточно интенсивный пик имеет ион $[\text{InL}]^+$ ($m/z = 275$). В результате отщепления молекулы лиганда от молекулярного иона образуется ион $[\text{InClL}]^+$ ($m/z = 310.5$). После элиминирования второй молекулы лиганда образуется $[\text{InCl}]^+$ ($m/z = 150.5$).

При фрагментации молекулярного иона по второму пути с отщеплением хлорид-ионов в масс-спектре наблюдаются пики ионов $[\text{InL}_2]^+$ ($m/z = 435$), $[\text{InN}_2\text{Si}_4]^+$ ($m/z = 255$), $[\text{InN}_2\text{Si}_2]^+$ ($m/z = 199$), $[\text{InN}_2]^+$ ($m/z = 143$), $[\text{InN}]^+$ ($m/z = 129$). Конечным продуктом распада является ион металла $[\text{In}]^+$ ($m/z = 115$), интенсивность пика которого, по сравнению с масс-спектрами других комплексов индия, незначительна.

Масс-спектрометрическое исследование синтезированных по [1] комплексов показало наличие таких продуктов разложения, как нитросилициды, нитриды, чистые металлы, причем тенденция образовывать индивидуальный ион металла усиливается от Al к In (Al → Ga → In). Пики молекулярных ионов малоинтенсивны. При исследовании некоторых производных гексаметилдисилазанов Al, Ga и In наблюдаем, что интенсивность пиков молекулярных ионов возрастает от 0,4 до 3,5 % соответственно для Al → Ga → In, что свидетельствует о возрастании термостабильности их молекул в газовой фазе. Пути фрагментации каждого из комплексов существенным образом зависят от природы центрального атома металла.

РЕЗЮМЕ. Досліджено мас-спектри координаційних сполук Al, Ga, In на основі гексаметилдисилазану, що були отримані раніше. Мас-спектри характеризуються слабкими піками молекулярних іонів. Запропоновано схеми фрагментації

сполук. Показано, що кінцевими продуктами розкладу є нітросиліциди, нітриди, метали, причому тенденція утворювати індивідуальний іон металу підсилюється від алюмінію до індію (Al→Ga→In).

SUMMARY. The mass-spectra of coordination compounds Al, Ga, In on the base of hexamethyldisilazane are investigated. These compounds were obtained earlier. Mass-spectra are characterized by weak peaks of molecular ions. The circuits of fragmentation of compounds are offered. It is shown, that final products of disintegration of complexes are nitrosilicides, nitrides,

metals. And tendency to organize an individual ion of metal amplifies from aluminium to Indium (Al→Ga→In).

1. Мазуренко Е. А., Цымбал Л. И., Железнова Л. И. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 7. -С. 13—17.
2. Alyea E. C., Bradley D. C., Copperthwaite R. G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1972. -P. 1580—1584.
3. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. // Масс-спектрометрия в органической химии. -Л.: Химия, 1972.
4. Гэрбэлу Н. В., Индричан К. М. Масс-спектрометрия координационных соединений. -Кишинев: Штиинца, 1984.

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

Поступила 20.01.2000

УДК 546.72:546.76:546.712

Ю. Ю. Жук, Н. Г. Стрижакова, Ю. А. Малетин

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЯ НА СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ μ_3 -ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА *

Синтезированы гомо- и гетероядерные μ_3 -оксоцентрированные карбоксилатные комплексы 3d-металлов общей формулы $[M_3M^*O(O_2CR)_6(ry)_3]^{n+}$, где M, M* = Fe, Cr или Mn; R = CH₃ или C(CH₃)₃; ry = пиридин; n = 0 или 1. Экспериментально определены условия получения информативных масс-спектров ББА (бомбардировки быстрыми атомами) для комплексов данного типа и границы применимости метода. Методами циклической вольтамперометрии на платиновом ультрамикророзетроде и электронной спектроскопии изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов и их спектры поглощения в области d-d переходов. Обнаружена значительная неадекватность электрохимических характеристик и спектральных свойств данных комплексов при гетерозамещении.

Трехъядерные μ_3 -оксоцентрированные карбоксилаты переходных металлов вида $[M_3O(O_2CR)_6L_3]^{n+}$, где M — ион переходного металла, R — алкил, L — нейтральный монодентатный лиганд, являются объектами многочисленных исследований [1 и ссылки там]. Наибольший интерес привлекли соответствующие комплексы железа, хрома и марганца вследствие их высокой каталитической активности [1, 2]. Для некоторых из них была определена молекулярная структура [1], а также в последнее время показана возможность моделирования комплексами данного типа активных центров металлоферментов [3, 4]. Тем не менее, до сих пор остается открытым вопрос о получении индивидуальных гетероядерных μ_3 -оксокарбоксилатов.

В ряду трехъядерных μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов переходных металлов наблюдается изоморфизм структуры, приводящий к образованию твердых растворов при гетерозамещении [5]. При отсутствии направленных методов синтеза это затрудняет получение, выделение и очистку индивидуальных гетероядерных комплексов.

Кроме того, любая корректная интерпретация экспериментальных данных о свойствах гетероядерных комплексов должна сопровождаться сопоставлением с данными об аналогичных гомоядерных комплексах.

Впервые вопрос об индивидуальности гетероядерных μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов был рассмотрен Винсентом [6]. Им также впервые был успешно применен масс-спектрометрический метод бомбардировки быстрыми атомами (ББА) для изучения трехъядерных карбоксилатов. Следует отметить, что ранние попытки исследования трехъядерных оксоцентрированных систем с помощью масс-спектрометрического метода электронного удара не дали корректных результатов вследствие побочных ион-молекулярных реакций [7].

В данной работе приведены результаты исследования влияния гетерозамещения на особенности фрагментации в газовой фазе, d-d переходы в электронных спектрах и окислительно-восстановительные свойства оксокарбоксилатов, при этом свойства оксокарбоксилатов гетероядерных

* Работа выполнена в рамках проекта INTAS 94-2496.