

УДК 543.51.541.546.92.547.857

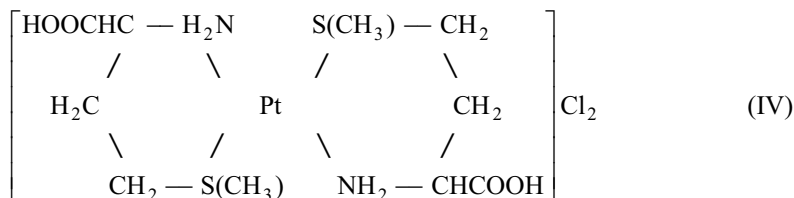
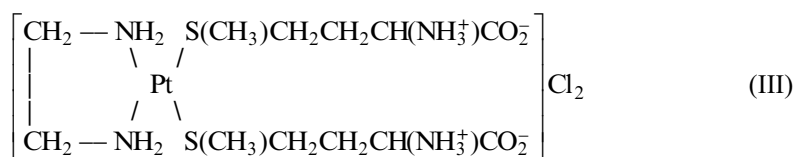
М.Ф. Могилевкина, М.Л. Трошков

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) МЕТОДОМ БОМБАРДИРОВКИ БЫСТРЫМИ АТОМАМИ**

Метод масс-спектрометрии с ионизацией бомбардировкой быстрыми атомами (ББА) полезен для изучения строения и свойств комплексов металлов [ 1, 2 ]. Преимуществом метода является "мягкий" способ ионизации веществ при комнатной температуре, что очень важно для легко разлагающихся нелетучих соединений. Метод чувствителен к фрагментации и позволяет сделать вывод о строении комплекса, предсказать поведение комплекса в водном растворе, высказать предположение о сравнительной прочности связи металл—лиганд и определить характер частиц, возникающих при разрыве связей в комплексном соединении [ 3 ].

Представляло интерес изучить масс-спектрометрическое поведение метионинсодержащих катионных комплексов платины при бомбардировке ускоренными атомами для получения дополнительной информации о строении комплексов и сравнения полученных результатов с выводами, сделанными на основании использования других физических методов и изучения химических свойств. Такое сопоставление позволило бы использовать масс-спектры ББА для предсказания строения и свойств новых соединений.

В настоящей работе методом масс-спектрометрии ББА изучены метионинсодержащие катионные комплексы платины(II) тетрааминового типа и для сравнения — тетраамины с более простыми лигандами: аммиаком (NH<sub>3</sub>) и этилендиамином (En). Комплексы [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (I) и [PtEn<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (II) синтезированы по методике [ 4 ]. Синтез и исследование свойств метиониновых комплексов [PtEn(MtH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (III) и [Pt(MtH)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (IV), где MtH — биполярный ион или молекула метионина соответственно, описаны в [ 5, 6 ]. В этих работах на основании изучения электронных и ИК спектров, кислотных и других химических свойств сделали предположение о следующем строении комплексов:



**Экспериментальная часть.** Масс-спектры ББА положительных ионов комплексов в диапазоне 100—1000 а.е.м. с разрешением 750 получены на масс-спектрометре VG-7070-HS (VG Analytical, Великобритания), снабженном источником ионов, работающем при ускоряющем напряжении +2 кВ. Образец наносили в виде тонкого слоя глицеринового раствора комплекса на подложку из нержа-

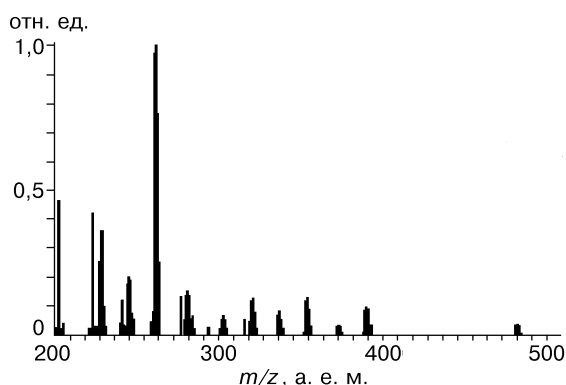


Рис. 1. Фрагмент масс-спектра комплекса  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I)

веющей стали и бомбардировали пучком атомов аргона интенсивностью 1 мА и энергией 8 кВ. Сбор и обработку масс-спектрометрических данных производили вычислительной системой Labcom-2 (Великобритания).

#### Результаты и их обсуждение.

На рис. 1—4 представлены масс-спектры\* ББА комплексов I—IV в наиболее информативной области. Большинство пиков имеют мультиплетную структуру, характерную для ионов, содержащих платину. В табл. 1 и 2 приведен элементный состав характеристических платиносодержащих ионов, наблюдаемых в масс-спектрах комплексов в моноизотопном\*\* варианте и их отнесения. Предположения о составе ионов, приведенных в таблицах, и их отнесения сделаны на основе анализа их мультиплетной структуры, закономерностей ионообразования аналогичных комплексов платины, установленных в работах [1—3], и при исследовании относительно простых модельных комплексов I, II.

Для комплекса I (см. рис. 1, табл. 1) наиболее интенсивные платиносодержащие пики находятся в интервале 227—389 а.е.м. Самый интенсивный пик с  $m/z$  261 соответствует иону  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2]^+$  ( $b_1$ ), образуемому за счет отщепления двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , аниона  $\text{Cl}^-$  и молекулы  $\text{HCl}$  от исходного комплекса. Наличие ионов с  $m/z$  244 и 227 обусловлено потерей  $b_1$  первой и второй молекул  $\text{NH}_3$  с образованием ионов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  ( $b_1 - \text{NH}_3$ ) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{NH}_2]^+$  ( $b_1 - 2\text{NH}_3$ ) соответственно. Наличие ионов с  $m/z$  320, 336 и 353 обусловлено захватом вышеуказанными ионами молекулы глицерина из матрицы с образованием кластеров ( $b_1 - 2\text{NH}_3 + \text{глицерин}$ ), ( $b_1 - \text{NH}_3 + \text{глицерин}$ ) и ( $b_1 + \text{глицерин}$ ) соответственно. В масс-спектре также присутствует серия ионов с  $m/z$  280, 372 и 389, в основе которой лежит ион  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}^-$  ( $a_1$ ), образующийся за счет отщепления двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и аниона  $\text{Cl}^-$  от исходного комплекса. Пик с  $m/z$  280 соответствует иону  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\text{Cl}^-$  ( $a_1 - \text{NH}_3$ ), а пи-

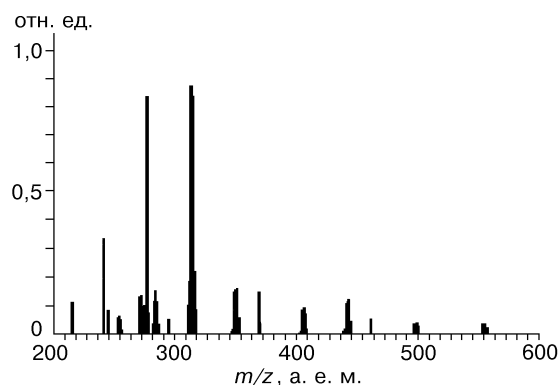


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра комплекса  $[\text{PtEt}_2]\text{Cl}_2$  (II)

\* Приводимые масс-спектры получены из реальных масс-спектров путем вычитания из них пиков малой интенсивности и фона, характерного для глицериновой матрицы, за исключением интенсивных пиков кластеров глицерина с  $m/z = n - 92 + 1$ .

\*\* Приводимые в таблицах значения масс-ионов соответствуют легким изотопам  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ .

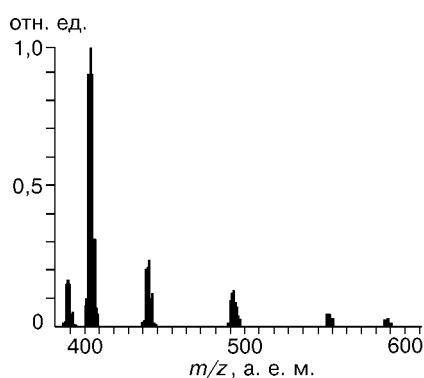


Рис. 3. Фрагмент масс-спектра комплекса  $[\text{PtEn}(\text{MtH})_2]\text{Cl}_2$  (III)

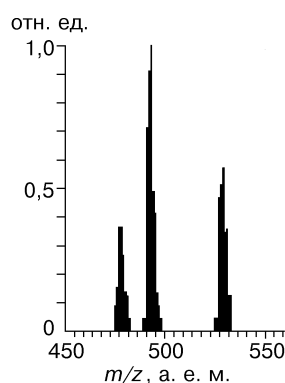


Рис. 4. Фрагмент масс-спектра комплекса  $[\text{Pt}(\text{MtH})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (IV)

ки с  $m/z$  372 и 389 — кластерам ( $a_1 - \text{NH}_3 + \text{глицерин}$ ) и ( $a_1 + \text{глицерин}$ ) соответственно. Подтвердить присутствие в масс-спектре пика с  $m/z$  263, соответствующего иону  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\text{Cl}^-$  ( $a_1 - 2\text{NH}_3$ ), ожидаемого по аналогии с серией пиков на основе иона  $b_1$ , мешает сильная маскировка ионом  $b_1$  с  $m/z$  261, в мультиплете которого есть интенсивные сигналы, соответствующие массам 263 и 264 а.е.м. Отсутствие в масс-спектре иона  $a_1$  указывает на его нестабильность, что согласуется с результатами масс-спектрометрического исследования методом ББА *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Guo})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [3].

В случае комплекса II (см. рис. 2, табл. 1) самый интенсивный пик с  $m/z$  313 соответствует иону  $[\text{PtEn}(\text{En}-\text{H})]^+$  ( $b_2$ ), образуемому за счет отщепления аниона  $\text{Cl}^-$  и молекулы  $\text{HCl}$  от исходного комплекса. Таким образом подтверждается способность к депротонированию координированных аммиака и аминогруппы этилендиамина [7]. Присутствие достаточно интенсивного пика с  $m/z$  349, соответствующего иону  $[\text{PtEn}_2]^{2+}\text{Cl}^-$  ( $a_2$ ), указывает на его относительную устойчивость, обусловленную присутствием в комплексе циклически связанного с платиной(II) этилендиамина, что согласуется со строением и свойствами комплекса. По аналогии с комплексом I в масс-спектре присутствуют ионы  $[\text{PtEn}]^{2+}\text{Cl}^-$  ( $a_2 - \text{En}$ ) с  $m/z$  289 и  $[\text{Pt}(\text{En}-\text{H})]^+$  ( $b_2$ ) с  $m/z$

Т а б л и ц а 1  
Элементный состав характеристических платиносодержащих ионов, наблюдаемых в масс-спектрах ББА комплексов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{PtEn}_2]\text{Cl}_2$  (II)

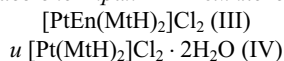
$m/z$	Элементный состав	Отнесение
Комплекс I*		
389	$\text{C}_3\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{PtCl}$	$a_1 + \text{глицерин}$
372	$\text{C}_3\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{PtCl}$	$a_1 - \text{NH}_3 + \text{глицерин}$
353	$\text{C}_3\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{Pt}$	$b_1 + \text{глицерин}$
336	$\text{C}_3\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{Pt}$	$b_1 - \text{NH}_3 + \text{глицерин}$
320	$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Pt}$	$b_1 - 2\text{NH}_3 + \text{глицерин}$
280	$\text{H}_9\text{N}_3\text{PtCl}$	$a_1 - \text{NH}_3$
261	$\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Pt}$	$b_1$
244	$\text{H}_8\text{N}_3\text{Pt}$	$b_1 - \text{NH}_3$
227	$\text{H}_5\text{N}_2\text{Pt}$	$b_1 - 2\text{NH}_3$
Комплекс II**		
441	$\text{C}_7\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{PtCl}$	$a_2 + \text{глицерин}$
405	$\text{C}_7\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_3\text{Pt}$	$b_2 + \text{глицерин}$
349	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{PtCl}$	$a_2$
313	$\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Pt}$	$b_2$
289	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{PtCl}$	$a_2 - \text{En}$
253	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{Pt}$	$b_2 - \text{En}$

\*  $a_1 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}^-$ ;  $b_1 = a_1 - \text{HCl}$ .

\*\*  $a_2 = [\text{PtEn}_2]^{2+}\text{Cl}^-$ ;  $b_2 = a_2 - \text{HCl}$ .

Т а б л и ц а 2

Элементный состав характеристических платиносодержащих ионов, наблюдаемых в масс-спектрах ББА комплексов



<i>m/z</i>	Элементный состав	Отнесение
	Комплекс III*	
587	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PtCl	<i>a</i> <sub>3</sub>
551	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pt	<i>b</i> <sub>3</sub>
491	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pt	<i>b</i> <sub>3</sub> – En
438	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SPtCl	<i>a</i> <sub>3</sub> – MtH
402	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SPt	<i>b</i> <sub>3</sub> – MtH
	Комплекс IV**	
527	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PtCl	<i>a</i> <sub>4</sub>
491	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pt	<i>b</i> <sub>4</sub>

\* *a*<sub>3</sub> = [PtEn(MtH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup>; *b*<sub>3</sub> = *a*<sub>3</sub> – HCl.

\*\* *a*<sub>4</sub> = [Pt(MtH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup>; *b*<sub>4</sub> = *a*<sub>4</sub> – HCl.

пика иона [Pt(MtH)Mt]<sup>+</sup> (*b*<sub>3</sub> – En) с *m/z* 491 по сравнению с пиком иона (*b*<sub>3</sub> – MtH) указывает на более прочную связь бикоординированного этилендиаминна с платиной(II), чем с монокоординированным через тиоэфирную группу биполярным ионом метионина.

В масс-спектре комплекса IV (см. рис. 4, табл. 2) наиболее интенсивные пики с *m/z* 527 и 491 относятся к ионам [Pt(MtH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup> (*a*<sub>4</sub>) и [Pt(MtH)Mt]<sup>+</sup> (*b*<sub>4</sub>) соответственно, что указывает на прочность связи бикоординированного остатка Mt<sup>-</sup> и молекулы MtH с платиной(II). В масс-спектрах комплексов III и IV присутствуют другие платиносодержащие пики, связанные с частичным разрушением лигандов или образованием кластеров платиносодержащих ионов с глицерином.

Полученные результаты указывают на то, что в комплексе IV бикоординированная молекула MtH прочнее связана с платиной(II), чем монокоординированный биполярный ион метионина в комплексе III. Существенно более высокая вероятность отрыва молекулы HCl от комплекса IV, чем от комплекса III, видимо, связана с более сильными кислотными свойствами протонированной карбоксильной группы в комплексе IV по сравнению с группой NH<sub>3</sub><sup>+</sup> в комплексе III.

Таким образом, результаты масс-спектрометрического исследования с ионизацией ББА согласуются со строением комплексов III и IV, предложенным в [5, 6] на основании изучения электронных, ИК спектров, кислотных и других химических свойств. Полученные нами данные позволяют сделать вывод о том, что метод масс-спектрометрического исследования с ионизацией ББА может быть полезен для установления строения комплексов и типа координации лигандов, а также для определения состава частиц, которые могут образоваться в водном растворе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barber M., Bordoli R.S., Sedgwick R.D., Tyler A.N. // Nature. – 1981. – 293. – P. 270 – 273.
2. Miller J.M. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1984. – 28. – P. 1 – 27.
3. Puzo G., Prome J.C., Macquet J.P., Lewis I.A.S. // Biomed. Mass Spectrometry. – 1982. – 9, N 12. – P. 552 – 556.

253, а также кластеры (*a*<sub>2</sub> + глицерин) с *m/z* 441 и (*b*<sub>2</sub> + глицерин) с *m/z* 405.

В масс-спектре комплекса III (см. рис. 3) присутствуют характеристические платиносодержащие ионы (см. табл. 2), представленные так же как и для комплексов I и II, сериями пиков, в основе которых лежат ионы [PtEn(MtH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup> (*a*<sub>3</sub>) с *m/z* 587 и [PtEn(MtH)Mt]<sup>+</sup> (*b*<sub>3</sub>) с *m/z* 551. Наиболее интенсивным пиком в масс-спектре в отличие от комплексов I и II является ион [PtEnMt]<sup>+</sup> (*b*<sub>3</sub> – MtH) с *m/z* 402, т.е. наряду с отщеплением аниона Cl<sup>-</sup> и молекулы HCl от исходного комплекса происходит потеря монокоординированной молекулы MtH. Интенсивность иона [PtEn(MtH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup> (*a*<sub>3</sub> – MtH) с *m/z* 438 существенно выше интенсивности исходного иона *a*<sub>3</sub>, что согласуется с данными, приведенными в работах [5, 6] и полученными нами по комплексам I, II. Низкая интенсивность

4. *Справочник. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы.* – М.: Наука, 1964. – С. 77, 80.
5. *Могилевкина М.Ф., Рар В.И., Коробейничева И.К.* // Журн. неорган. химии. – 1980. – **25**, № 4. – С. 1044 – 1046.
6. *Волитейн Л.М., Крылова Л.Ф., Могилевкина М.Ф.* // Там же. – 1967. – **12**, № 6. – С. 1582 – 1587.
7. *Стеценко А.И.* // Реакционная способность координационных соединений. – М.: Наука, 1976. – С. 58.

*Новосибирский государственный  
университет  
E-mail:gehem@fen.nsu.ru*

*Статья поступила  
10 июня 1998 г.*

---