

# ВОПРОСЫ СВЯЗИ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ, I. ОБЗОР ОБЩИХ ПОЛОЖЕНИЙ

И. А. АНДОР, И. ДРЕВЕНИ и О. БЕРКЕШИ

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 14 января 1985 г.)

Рассмотрены структурные особенности карбоксилатной группы и карбоксилатов различных металлов. Детально анализированы и сопоставлены экспериментальные литературные данные и различные теоретические представления относительно связи частот нормальных колебаний в инфракрасных спектрах карбоксилатов металлов с их структурой.

Карбоксилаты металлов (КМ) являются, по-видимому, наиболее древнеизвестными, нашедшими широкое практическое применение металлосодержащими органическими соединениями. Все же до настоящего времени не ослабевает практический и теоретический интерес к соединениям этого класса, к синтезу их новых представителей и выяснению свойств и структуры уже известных соединений. Более того, в последнее время, очевидно вследствие все более широкого практического применения КМ, смело можно говорить о появлении нового подъема научного интереса к углубленному изучению состава, структуры, стереохимии, характера связей и особенностей их физических и химических свойств. Подтверждением такого положения является недавно вышедшая в свет специальная монография *Mehrotra* и *Bohra* [1] вслед за книгой *Nakamoto* и *McCarthy* [2], а также ряд обзорных работ, появившихся за последние годы, например [3, 4], посвященных рассмотрению опубликованных в литературе результатов исследований по изучению КМ.

В монографии [1] находим перечень большого числа публикаций, появившихся за последние 50 лет (всего 2158 источников) по методам синтеза, физико-химическим свойствам, по структуре и природе связей карбоксилатных комплексов для широкого круга металлов. В обзоре [3] детально рассматриваются вопросы связанные с кристаллохимией и стереохимией одноосновных карбоксилатов переходных металлов. Автор обзора подчеркивает, что значение карбоксилатов в органической, неорганической и аналитической химии, химической технологии, биохимии и других областях химических наук весьма большое и достаточно хорошо известно. Роль структурных данных по соединениям этого класса, как одной из важнейших компонент познания их функциональных особенностей и как общей основы их стереохимии, трудно переоценить. Неслучайно число структурных публикаций по КМ возрастает за последние годы в весьма значительной мере. Необходимо отметить, однако, что проблемы связи кристаллической структуры КМ с их физико-химическими

свойствами, в первую очередь со спектрально-резонансными, совершенно не тронуты в работе [3].

Рассмотрению взглядов относительно соотношения между частотами валентных колебаний связей углерод — кислород и типом координации карбоксилатных групп (КГ) в комплексах, посвящена работа [4]. Авторы этой работы сосредоточивают свое внимание на литературных данных по указанной выше корреляции, которые относятся к ацетатным комплексам металлов, поскольку только для этих соединений имеется достаточно большое количество спектроскопических и рентгеноструктурных экспериментальных результатов для проведения подробного анализа данных и к осуществлению попытки установления общих закономерностей, необходимых для создания теории строения карбоксилатов металлов.

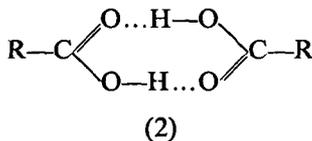
Детальное ознакомление с литературой и имеющиеся у нас экспериментальные данные по исследованию физико-химических свойств и спектральных характеристик КМ [5—13], однако, побудили нас к дальнейшему экспериментальному и теоретическому рассмотрению основных вопросов связи структуры и колебательных спектров в карбоксилатах металлов.

#### *Электронная структура и валентные колебания карбоксилатной группы*

Общая характерная структура карбоновых кислот может быть записана в виде



Карбоновые кислоты, вследствие способности карбоксильных групп к образованию водородных связей, в твердом и газовом состоянии, а так же в неионизирующих растворителях, имеют тенденцию к циклизации. С помощью рентгеноструктурного анализа карбоновых кислот в твердом состоянии, определены средние данные карбоксильной группы [14], которые приведены ниже



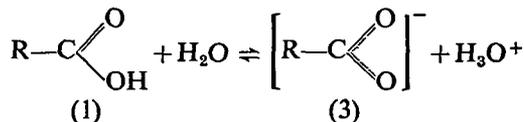
C=O 123 pm

C—O 136 pm

OH...O 260—270 pm

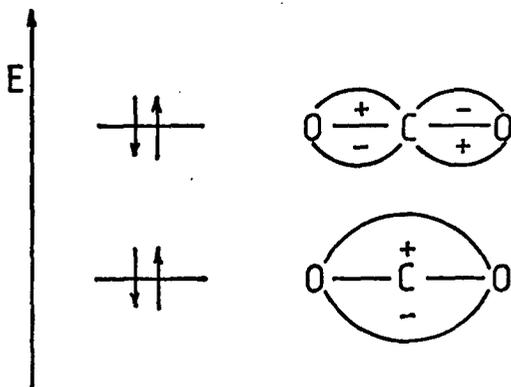
O—C—O 122—123°

В водном растворе карбоновые кислоты находятся в равновесии двух форм



Карбоксилатная группа в форме (3) имеет минимальную энергию, если образуется трехцентровая делокализованная молекулярная орбиталь для четырех

электронов [15]. Однако, согласно принципу *Pauli*, только два электрона могут занять орбиталь на низшем энергетическом уровне, а два других электрона вынуждены располагаться на орбитали с более высокой энергией, обладающей плоскостью с числом узлов больше на единицу. Схематически это представлено на *Fig. 1* [16].



*Fig. 1.* Электронные орбитали карбоксилатной группы, согласно [16].

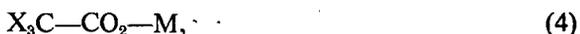
Самым существенным практическим выводом из возможности реализации формы (3) является то, что КГ, обладающая четырьмя делокализованными электронами, может вступать в реакции комплексообразования как лиганд образующий (i) ионную (некоординированную), (ii) монодентатную или (iii) бидентатную связь с одним или двумя атомами металла.

Определение колебательного спектра ионизированных карбоновых кислот (3) в водных растворах до сих пор не проведено, в первую очередь, вследствие слабой диссоциации кислот (низкой концентрации формы (3)). Таким образом, для исследователей осталась только возможность определения характеристических частот для КГ, исходя из спектров солей карбоновых кислот, имеющих предположительно полностью ионную структуру (3) [17].

Частоты валентных колебаний КГ ( $\nu\text{CO}_2^-$ ) представляют значительный интерес, т. к. они меняются как при изменении природы иона металла, так и заместителей при органическом остатке (R). *Spinner* [18] считал, что эквивалентность кислородных атомов в группе  $\text{CO}_2^-$  часто нарушена и, например, при замещении галогенами в  $\alpha$ -положении, высокочастотная полоса должна рассматриваться не как антисимметричное валентное колебание КГ ( $\nu_{as}\text{CO}_2^-$ ), а как истинное карбонильное поглощение ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ). *Bellamy* [19], не соглашаясь с этим взглядом, считал, что маловероятно, чтобы какие-нибудь эффекты полярного взаимодействия могли бы быть настолько велики, чтобы уничтожить полную эквивалентность двух атомов кислорода. Поэтому он предлагал все таки рассматривать полосы валентных колебаний, как обусловленные главным образом  $\nu_{as}\text{CO}_2^-$  и  $\nu_s\text{CO}_2^-$ .

## Колебательные спектры ацетатов металлов

Наиболее удобной моделью для изучения структуры и спектров КМ могли служить, естественно, ацетаты и их различные замещенные производные. В большинстве случаев замещение активными группами при атоме углерода в  $\alpha$ -положении приводит к смещениям частот, которые для  $\nu_{as} CO_2^-$  весьма сходны, но несколько больше, чем смещения частот  $\nu C=O$ , вызываемые теми же группами [19]. *Spinner* [18] обратил внимание на то обстоятельство, что  $\nu_{as} CO_2^-$  (около  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) чувствительно к индуктивному эффекту  $R$  и, наоборот, не чувствительно к изменению массы  $R$ . В противоположность этому  $\nu_s CO_2$  колебание, активное в инфракрасных (IR) спектрах, а также *Raman* активное, не чувствительно к поляризационным эффектам, но значительно уменьшается его частота при возрастании массы  $R$ . Общая структура ацетатов металлов может быть представлена в виде



где  $X$  может быть  $H$ ,  $Cl$ ,  $F$  и др.,  $M$  — любой элемент способный образовать связь с карбоксильной группой. Соединения обладающие структурой (4) представляют возможность оперировать относительно небольшим количеством нормальных колебаний, например, для незамещенного ацетата имеется их всего 15, что значительно облегчает задачу интерпретации экспериментальных спектров.

Первоначальную задачу, проведения отнесения полос спектров и установление группы симметрии КГ, осуществили *Edsall* [20], а также *Davies* и *Sutherland* [21]. Широкий круг ацетатов различных металлов и галогенпроизводных ацетатов подробно изучали *Lecomte* и сотрудники [22—24]. Однако, экзактное отнесение полос поглощения в колебательных спектрах ацетатов было проведено только в 50-х годах, на основании анализа спектров ацетата натрия ( $CH_3CO_2Na$ ) и его дейтерированного аналога ( $CD_3CO_2Na$ ) с принятием модели молекул симметрии  $C_{2v}$  [25].

В дальнейшем ряд авторов сосредоточивал свое внимание на определении частот нормальных колебаний КМ на примерах натриевых солей низших членов гомологического ряда карбоновых кислот [26, 27].

Теоретически обоснованный полный расчет частот и форм нормальных колебаний ацетат-иона с применением потенциальной функции *Urey—Bradley* впервые был проведен только в 1958-м году *Nakamura* [28]. Автор провел также и экспериментальную проверку своих расчетов для ацетата натрия и нашел удовлетворительное совпадение в частотах обнаруженных абсорбционных полос в инфракрасных спектрах с теоретически рассчитанными (при предположении силовой постоянной связи  $C-O$  равной  $7.2\text{ din} \cdot \text{cm}^{-1}$  и угла  $O^1-C-O^2$  равного  $120^\circ$ ). Эти параметры, принятые *Nakamura* весьма приближенны. В результате взаимодействия отрицательных зарядов на атомах кислорода, угол,  $O^1-C-O^2$  может иметь большее значение, как это было найдено для формиата натрия еще в 1940-м году [29]. Позже *Григорьев* [30] показал, что согласно имеющимся рентгеноструктурным определениям, углы  $O^1-C-O^2$  в различных солях уксусной кислоты изменяются в пределах  $110-125^\circ$ , т. е. могут оказаться не только больше, но и меньше  $120^\circ$ .

Наиболее характерными частотами в спектрах КМ, вследствие значительной полярности связи  $C-O$ , являются частоты  $\nu_{as}CO_2^-$  и  $\nu_sCO_3^-$  [31]. Валентные колебания КГ наиболее чувствительны к влиянию координации и межмолекулярного взаимодействия. В общем, частота  $\nu_{as}CO_3^-$  значительно более чувствительна к этим влияниям, чем частота  $\nu_sCO_2^-$  [32]. В  $IR$  спектрах КМ полоса, соответствующая  $\nu_{as}CO_2^-$ , является наиболее сильной. Интенсивность полосы, соответствующей  $\nu_sCO_2^-$ , значительно меньшая. Полосы отнесенные к деформационным колебаниям КГ, являются слабыми, поэтому долгое время находились вне внимания исследователей. Этому способствовало и то обстоятельство, что только один вид деформационных колебаний (ножничное —  $\beta_sCO_2^-$ ) проявляется при волновых числах в обычной аналитической области  $IR$  спектров ( $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ), а два других вида деформационных колебаний (маятниковые и внеплоскостные) имеют частоты ниже указанной области [25, 27, 28, 33]. *Vratny, Rao* и *Dilling* [34] изучили  $IR$  спектры большого числа ацетатов металлов, регистрируя их как в виде суспензий в парафиновом масле, так и в  $KBr$  таблетках, однако, их результаты также относятся только к аналитической области  $IR$  спектра. Кроме этого необходимо отметить, что провести подробный анализ данных, представленных ими в виде штрих-диаграмм, весьма затруднен.

#### Влияние природы атома металла на частоты валентных колебаний карбоксилатной группы

Вполне естественно стремление исследователей с помощью относительно легкого и доступного метода — регистрации абсорбционных колебательных спектров и их анализа, попытаться установить структуру карбоксилатов различных металлов. Для реализации такого решения задачи, необходимо было экспериментально найти общие закономерности связи структуры КМ, в первую очередь, между физическими параметрами металлов (массой, ионным радиусом, электронными характеристиками и т. п.) и частотами нормальных колебаний в их  $IR$  спектрах.

Первые систематические исследования *Lecomte* и сотрудников [22—24, 35, 36] привели авторов к выводу, что нельзя обнаружить однозначную зависимость между частотами валентных колебаний КГ и электронегативностью или другими физическими свойствами металлов. Однако, позже в одной из своих работ эти же авторы [37] сообщили о наблюдаемом снижении частот  $\nu_{as}CO_2^-$  при увеличении массы металлического атома в карбоксилатах. *R. Theimer* и *O. Theimer* [38] на основании изучения *Raman* спектров КМ I и II групп периодической системы элементов утверждали, что частоты  $\nu_sCO_2^-$  уменьшаются с увеличением ионного радиуса металла. Упомянутый сдвиг частот достигает величин до  $70\text{ cm}^{-1}$ . Изучая  $IR$  спектры солей фенил-стеариновой кислоты со щелочными и щелочно-земельными металлами *Kagarise* [39] пришел к выводу, что между электронегативностью металлов по *Pauling*-у и частотами  $\nu_{as}CO_2^-$  существует линейная зависимость для I и II групп элементов.

*Ellis* и *Pyszora* [40], изучая стеараты металлов, пришли к выводу, что утверждения авторов работ [38] и [39] не могут быть приняты как общие закономер-

ности и, что влияние природы металлов на частоты валентных колебаний КГ не может быть характеризовано каким-либо одним физическим параметром металла. Все же необходимо отметить, что по данным работы [40], наблюдается снижение частоты  $\nu_{as}CO_2^-$ , стремящееся к определенному пределу с возрастанием атомной массы металла. На наш взгляд, нет необходимости продолжать рассмотрение имеющегося еще целого ряда работ [30, 41—43], в которых авторы пытались найти корреляции между отдельными параметрами атома металла и частотами валентных колебаний КГ и приходили к самым различным, часто противоречивым выводам.

### Сложность спектральных полос поглощения колебаний карбоксилатной группы

Наобходимо согласиться с мнением *Bellamy* [19] отмечавшего, что просто поразителей интервал частот, который относят обычно к области поглощения  $\nu_{as}CO_2^-$ . Положение еще более затрудняется сложной структурой самих полос [44] и изменениями относительной интенсивности различных пиков в этих полосах. Яркие примеры этого явления в *IR* спектрах растворов 2-этил-гексаноатов никеля(II) и кобальта(II) удалось нам показать в последнее время [12, 13]. Для спектров твердых образцов Григорьев [30] предложил, например, что в кристаллической решетке ацетата кальция имеются два типа ацетатных групп: ацетатные группы образующие в значительной степени ковалентные связи с ионами кальция ( $\nu_{as}CO_2^-$  при  $1538\text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_sCO_2^-$  при  $1452\text{ cm}^{-1}$ ) и почти чисто ионные ацетатные группы ( $\nu_{as}CO_2^-$  при  $1559\text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_sCO_2^-$  при  $1411\text{ cm}^{-1}$ ). О одновременном присутствии КГ, имеющих отличающуюся структурную роль (мостиковые или несвязывающие) в комплексах родия(II), докладывается в работе *Boyar* и *Robinson* [45].

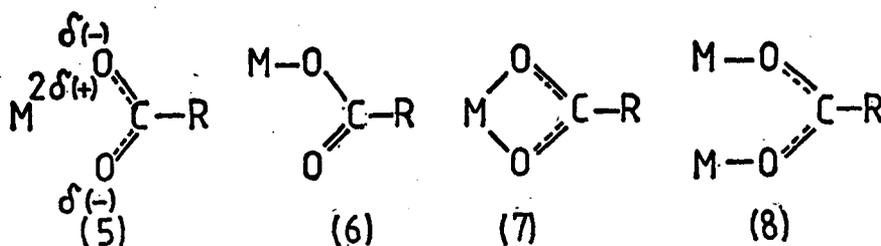
Дальнейшие затруднения появляются еще из-за того, что полоса деформационного колебания *OH* группы ( $\beta OH$ ), соответствующая молекулам воды, содержащихся в виде влаги в испытуемом образце, появляется в интервале  $1680—1600\text{ cm}^{-1}$ , как широкая средней интенсивности полоса, охватывающая указанный интервал частот [33, 46]. Поэтому на очень интенсивной полосе  $\nu_{as}CO_2^-$  полоса  $\beta OH$  появляется в виде широкого плеча, размывающего истинные контуры поглощения [47]. Эти обстоятельства, значительно усложняющие определение точного положения полосы  $\nu_{as}CO_2^-$ , неоднократно указывались и в наших работах, как в случае изучения спектров КМ в твердом состоянии [5, 7, 11], так и их растворов [9]. Кроме всего этого необходимо еще отметить, что при определении положения полосы  $\nu_{as}CO_2^-$  некоторые авторы указывают значения, соответствующие средней частоте сложной полосы поглощения, тогда как другие — выбирают частоту относящуюся к наиболее интенсивной компоненте набора полос, что может привести к различиям в оценке частот, достигающих  $\pm 30\text{ cm}^{-1}$ .

Еще более сложно обстоит дело при определении положения полосы, соответствующей  $\nu_sCO_2^-$ . Достаточно надежных данных можно получить только в *Raman* спектрах, не только вследствие значительно большей интенсивности в них полосы  $\nu_sCO_2^-$ , но и в результате исчезновения сильных помех, которые образуют полосы деформационных колебаний метильных и метиле-

новых групп в *IR* спектрах в той же области частот. А если учесть еще и то обстоятельство, что эти последние полосы в спектрах твердых образцов часто расщеплены [33] и аналогичное расщепление часто обнаруживается также и для полосы  $\nu_s \text{CO}_2^-$  [41], то становится ясным, что достаточно достоверное определение частоты симметричного валентного колебания КГ является более исключением, чем закономерным явлением. Поэтому в литературе находим гораздо меньше попыток связывания частоты  $\nu_s \text{CO}_2^-$  по *IR* спектрам со структурой КМ, чем для частоты  $\nu_{as} \text{CO}_2^-$ . Однако, например, Григорьев [41] пришел к выводу, что в ацетатах металлов III группы периодической системы, значения обеих частот расщепленного  $\nu_s \text{CO}_2^-$  находятся в прямой зависимости от изменения ионного радиуса металла и не зависят от массы атома металла.

### Структурные модели карбоксилатов металлов

*Nakamoto* [48] на основании накопившихся рентгеноструктурных данных по КМ, предположил наличие следующих, представленных на *Fig. 2*, структур. В качестве примера для структуры (5) он приводит формиат натрия, где длины связей  $\text{C}-\text{O}^1$  и  $\text{C}-\text{O}^2$  имеют одинаковые значения равное  $127 \text{ pm}$  [29]. Структурной форме (6) соответствует по мнению *Nakamoto* дигидрат ацетата лития ( $\text{Li}(\text{ac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), согласно рентгеноструктурным данным работы [49]. Структуру (7) *Nakamoto* считает менее распространенной, чем (5) и (6), но приписывает эту форму таким соединениям как дигидрат ацетата цинка ( $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [50] и уранил ацетат натрия ( $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{ac})_3]$ ) [51], а также безводным ацетатам трехвалентных хрома и марганца. Для ряда ацетатов металлов была найдена мостиковая структура (8), так, например, у  $\text{Cr}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [52],  $\text{Cu}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [53],  $\text{Be}_4\text{O}(\text{ac})_6$  [54]  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{ac})_6$  [55].



*Fig. 2.* Структурные формы карбоксилатов металлов, согласно [48].

Предложенные выше структурные формы по-разному должны влиять на *IR* спектры ацетатных групп, ведь структуры (5), (7) и (8) предполагают наличие равноценных кислородных атомов в КГ, а в структуре (6) предполагаются неравноценные кислороды. Другими словами, с точки зрения симметрии ацетатной группы, в приведенных на *Fig. 2* формах, различаются только два вида симметрии:  $C_{2v}$  для структур (5), (7) и (8) и  $C_s$  для структуры (6). *Nakamoto* [56] утверждал, что в случае структуры (6) с повышением ковалентности связи

металл — кислород, частота  $\nu_{as}CO_2^-$  будет возрастать, а  $\nu_sCO_2^-$  будет снижаться. В структурах же  $C_{2v}$  симметрии, частоты валентных колебаний КГ должны меняться параллельно при изменении природы связываемого металла. Свои заключения *Nakamoto* основывал на экспериментальных результатах, согласно которым все найденные им частоты КГ для ацетатов различных металлов имели значения внутри интервала частот для кристаллического  $Na(ac)$  и мономерной формы уксусной кислоты. Его взгляды находятся в соответствии с предложенными ранее в работах *Busch Bailar* и *Morris* [57, 58], а также *Kirschner* [59] представлениями.

*Корреляции частот валентных колебаний и стереохимии карбоксилатов металлов*

В согласии со взглядами *Nakamoto*, *Sawyer* [60] предложил рассматривать разность частот антисимметричного и симметричного колебаний валентных связей КГ ( $\Delta\nu = \nu_{as}CO_2^- - \nu_sCO_2^-$ ) как меру ковалентности связи металл — кислород. *Sawyer* считал, что если эта разность больше  $225\text{ cm}^{-1}$ , то связь металл — кислород преимущественно ковалентна; если меньше, то связь, главным образом, ионная. Однако, такой подход к анализу комплексообразования с участием КГ далеко не исчерпывает всей сложности явлений, обнаруживаемых в *IR* спектрах, как это следует также из ранее опубликованных данных *Sawyer* и *Paulsen* [61]. Впоследствии многие авторы пытались найти связь между структурой КМ с одной стороны, и значениями  $\Delta\nu$  — с другой. Тщательный анализ экспериментальных данных и взглядов по этому вопросу, изложенных в большом числе публикаций (рассмотрены 177 лит. источников), находим в обзорной работе *Deacon* и *Phillips* [4]. Эти авторы собрали обширный материал по *IR* спектрам ацетатов различных металлов (84 соединений) опубликованных в литературе и сопоставили их с имеющимися рентгеноструктурными данными (больше 190 кристаллических структур). Из обзора следует, что возникает ряд сомнений относительно интерпретации многих *IR* спектров и указывается на главные причины, которые могли привести разных авторов к получению неточных или неверных результатов и к ошибочным выводам. Принятие во внимание новых возможных структурных форм КМ (6 дополнительных форм), приведенных в работе [4], дает возможность для разрешения только некоторых противоречий экспериментальных данных

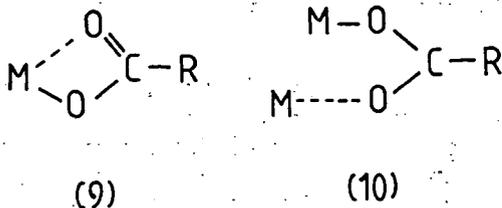


Fig. 3. Асимметричные хелатная (9) и мостиковая (10) структуры карбоксилатов металлов [1].

и теоретических представлений о структурах отдельных соединений. Учет возникновения асимметрии в хелатных и мостиковых структурах [1] (см. Fig. 3) представляет возможность для более точной интерпретации спектров для ряда КМ, например, для ацетатов IV группы периодической системы.

### Кристаллохимия простых и многоядерных карбоксилатов металлов

Рассматривая кристаллохимические вопросы одноосновных карбоксилатов переходных металлов, Порай—Кошиц [3] установил наличие 18-ти структурных функций (форм) карбоксилатной группы, из числа которых 14 были найдены уже экспериментально. Совершенно ясно, что при таком изобилии возможных структур КМ, ожидания исследователей для получения достоверных структурных информаций на основании IR спектроскопических данных по частотам валентных колебаний КГ, не могли оправдаться. Сам факт наличия возможности образования КМ бесконечно-полимерных и олигомерных структур (с одинарными, двойными и т. п.) карбоксилатными мостиками, предоставляет возможность образования большого числа спектроскопически трудно различимых структур (см. Fig. 4).

Способность ряда металлов образовывать с карбоновыми кислотами (в первую очередь с уксусной кислотой) многоядерные соединения, только еще

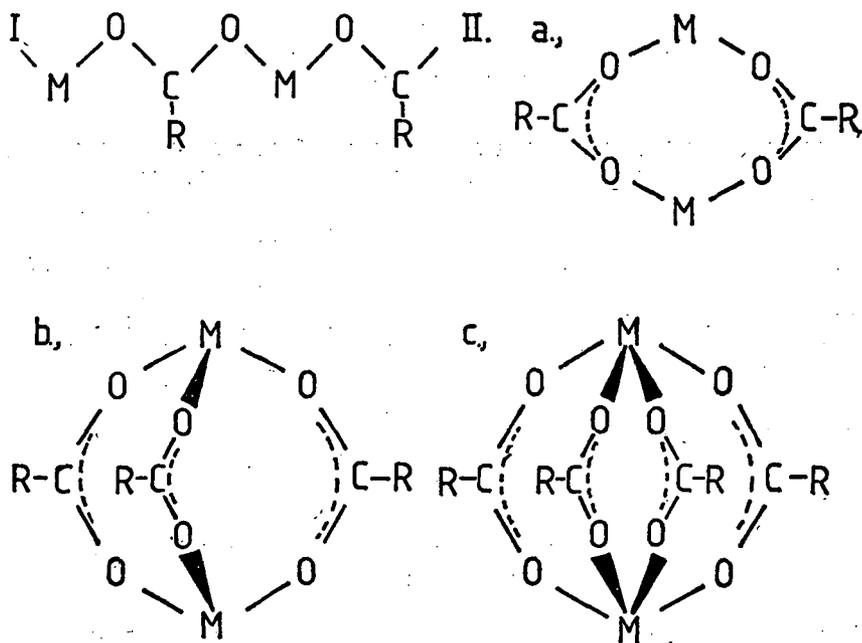


Fig. 4. Полимерные (I) и олигомерные (II) структуры карбоксилатов металлов с двойными (a), тройными (b) и четверными (c) карбоксилатными мостиками между каждой парой атомов металла, согласно [3].

дальше усложняет вопрос установления связи структуры и *IR* спектров КМ. Среди многоядерных ацетатов впервые была доказана структура  $Be_4O(ac)_6$  (см. Fig. 5), которая позже была уточнена и другими исследователями [62, 63]. Аналогичную, представленную на Fig. 5, структуру имеет и оксиацетат цинка ( $Zn_4O(ac)_6$ ) [55, 64].

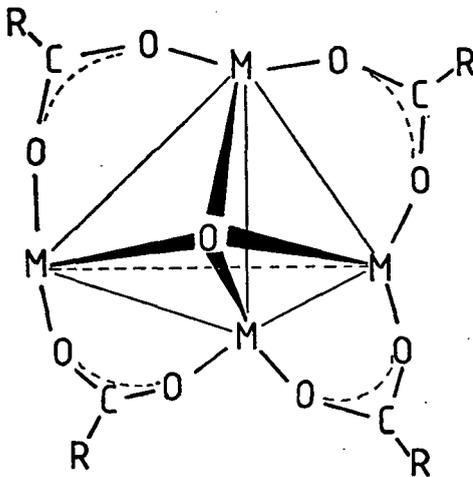


Fig. 5. Строение оксиацетата бериллия (на рисунке показаны только четыре из шести карбоксилатных групп).

В последнее время появляется все больше работ, в которых авторы докладывают о сложной многоядерной структуре ацетатов металлов: кобальта [65], свинца [66], родия [45, 67], магния [68] и т. п. Более того, *Johnson, Cannon* и *Powell* [69] недавно сообщили данные по спектрам многоядерных карбоксилатных оксо-комплексов со смешанными металлами и с металлами, находящимися в разных валентных состояниях. Полученные нами [9] экспериментальные данные показали, что в карбоксилатах кобальта(II) и никеля(II) для некоторых типов органических радикалов, возможно одновременное присутствие разных форм симметрии в их структуре. Вполне естественно, что столь большое разнообразие возможных составов и структур различных карбоксилатов разных металлов, весьма затрудняет теоретически обоснованную интерпретацию экспериментально получаемых спектральных данных.

*Влияние величины валентного угла O—C—O на колебательные спектры карбоксилатов металлов*

Григорьев [30] впервые подчеркнул очень важную, ранее почти не принимаемую во внимание, деталь особенности структуры КМ, а именно: влияние величины угла  $O^1-C-O^2$  на спектральные характеристики этих соединений. На основании расчета, проведенного для трехмассовой модели, им

было показано, что сравнительно небольшое изменение угла  $O^1-C-O^2$  ( $\pm 5^\circ$ ) приводит к весьма существенным изменениям частот  $\nu_{as}CO_2^- \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s CO_2^- \mp 18 \text{ cm}^{-1}$  и  $\beta_s CO_2^- \mp 24 \text{ cm}^{-1}$ . Это обстоятельство, по мнению автора, заставляет с большой осторожностью подходить к анализу смещений в спектрах КМ. Одновременно это приводит к мысли о необходимости использовать при анализе спектров ряд других частот нормальных колебаний, помимо валентных колебаний  $C-O$ . Немало данных указывает на важность использования частоты  $\beta_s CO_2^-$ , которая очень чувствительна к изменению величины угла  $O^1-C-O^2$ , но мало зависит от величины силовой постоянной  $f_{C-O}$ . В ацетатных соединениях следует также принимать во внимание частоты валентных колебаний связей  $C-S$  и  $C-N$ . На направлениях и величинах сдвига этих частот должны, по-видимому, меньше сказываться пространственные затруднения, влияющие непосредственно на КГ и величину угла  $O^1-C-O^2$ .

Bellamy [19] отмечал, что эффекты взаимосвязи колебаний и изменения валентных углов в КМ вполне могут привести к смещениям спектральных полос в противоположных направлениях, по сравнению с ожидаемыми, и иногда они могут превалировать над смещениями, возникающими в результате изменений в энергиях связей. Таким образом, становится ясным положение, что на основании одних только смещений  $\nu CO_2^-$  нельзя прийти к достаточно обоснованным заключениям относительно структуры, природы связей или способов комплексообразования в КМ.

### Заключение

Надо еще сказать, что отмечаемая в работе [4] необходимость одновременного рассмотрения рентгеноструктурных и ИР спектроскопических данных какого-либо КМ, не всегда приводит к ожидаемым однозначным результатам. Причиной этого может быть то обстоятельство, что не только состав, но и структура КМ в значительной мере может зависеть от способа синтеза и методов подготовки к испытаниям исследуемых образцов. То есть, другими словами, только в случае полной идентичности подготовки и экспериментальных условий имеются законные основания для сопоставления результатов разных источников. Характерным примером могут служить опубликованные данные относительно структуры дигидрата ацетата лития ( $Li(ac) \cdot 2H_2O$ ) и противоречивые выводы сделанные на их основании. Так в работе [49] приводятся следующие рентгеноструктурные данные:  $C-O^1$  122  $\mu m$ ,  $C-O^2$  133  $\mu m$ ,  $Li-O^2$  227  $\mu m$  и угол  $O^1-C-O^2$  равный  $119^\circ 24'$ . На основании этих данных многие авторы, следуя за обобщениями сделанными в монографиях [19, 48], принимают структуру дигидрата ацетата лития, как обладающей типично несимметричной КГ (Fig. 2, форма (6)). Вследствие этого КМ, имеющие в ИР спектрах аналогичные значения  $\nu CO_2^-$  как у ацетата лития, отнесены к соединениям обладающим структурой (6). С другой стороны в работе [70] сообщены следующие рентгеноструктурные данные для дигидрата ацетата лития:  $C-O^1$  124,5  $\mu m$ ,  $C-O^2$  124,5  $\mu m$ ,  $Li-O^1$  189,5  $\mu m$ ,  $Li-O^2$  189,5  $\mu m$  и угол  $O^1-C-O^2$  равный  $125,7^\circ$ . В одной из последних обзоров [4], следовательно, спектральные свойства, аналогичные ацетату лития [71], принимают характерным для симметричной мостиковой структуры (Fig. 2, форма (8))

КМ. Расхождения, как в рентгеноструктурных, так и IR данных, следовательно, столь значительны, что речь не может идти об экспериментальных ошибках, а можно только предположить отсутствие идентичности исследованных соединений у разных авторов, что, по-видимому, является одной из важнейших причин в разногласиях экспериментальных данных опубликованных в литературе.

#### Литература

- [1] *Mehrota, R. C., R. Bohra: Metal Carboxylates, Acad. Press, London, 1983.*
- [2] *Nakamoto, K., P. J. McCarthy: Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, J. Wiley INC, 1968.*
- [3] *Порай-Кошш, М. А.: Ж. структ. хим., 21, № 3, 146 (1980).*
- [4] *Deacon, G. B., R. J. Phillips: Coord. Chem. Rev., 33, 227 (1980).*
- [5] *Andor, J. A., J. Kiss: Acta Phys. Chem. Szeged, 21, 143 (1975).*
- [6] *Andor, J. A., Z. Kiss, J. Balázs: Acta Phys. Chem. Szeged, 22, 117 (1976).*
- [7] *Andor, J., Balázs, J., Kiss, Z., Rybárik, I.: Kolorisztikai Ért. 19, 350 (1977).*
- [8] *Andor, J. A., I. Dreveni; G. A. Chirova: Acta Phys. Chem. Szeged, 26, 93 (1980).*
- [9] *Berkési, O., I. Dreveni, J. A. Andor: XXII International Conference on Coord. Chem., vol. 1, Budapest, 1982. p. 296.*
- [10] *Skrylev, L. D., L. A. Shinkova, I. I. Seifullina, J. A. Andor: Acta Phys. Chem. Szeged, 28, 245 (1982).*
- [11] *Andor, J. A., I. Dreveni, O. Berkési, L. D. Skrylev: Acta Phys. Chem. Szeged, 28, 253 (1982).*
- [12] *Berkési, O., J. A. Andor: Acta Phys. Chem. Szeged, 29, 79 (1983).*
- [13] *Dreveni, I., O. Berkési, J. A. Andor: Acta Phys. Chem. Szeged, 29, 211 (1983).*
- [14] *Patai, S. (Edit.) The chemistry of Carboxylic Acids and Esters, J. Wiley, London, 1969.*
- [15] *Сыркин, Я. К.: Успехи хим., 28, 903 (1959).*
- [16] *Szántay, Cs.: Elméleti szerves kémia (Теоретическая органическая химия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.*
- [17] *Gore, R. C., R. B. Barnes, E. Petersen: Analyt. Chem. 21, 382 (1949).*
- [18] *Spinner, E.: J. Chem. Soc., 1964, 4217.*
- [19] *Беллами, Л.: Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», Москва, 1971.*
- [20] *Edsall, J. T.: J. Chem. Phys., 5, 508 (1937).*
- [21] *Davides, M. M., G. B. V. M. Sutherland: J. Chem. Phys. 6, 755 (1938).*
- [22] *Lecomte, J.: J. Comp't rend', 208, 1401 (1939).*
- [23] *Duval, C., J. Lecomte, F. Douville: Bull. soc. chim., 9, 263 (1942).*
- [24] *Lecomte, J., R. Freymann: Cahiers phys., 17, 1 (1943).*
- [25] *Jones, L. H., E. McLaren: J. Chem. Phys., 22, 1796 (1954).*
- [26] *Wilmshurst, K. J.: J. Chem. Phys., 23, 2463 (1955).*
- [27] *Ito, K., H. J. Bernstein: Can. J. Chem., 34, 170 (1956).*
- [28] *Nakamura, K.: J. Chem. Soc. Jpn., 79, 1411 (1958).*
- [29] *Zachariasen, W. H.: J. Am. Chem. Soc., 62, 1011 (1940).*
- [30] *Григорьев, А. И.: Ж. неорг. хим., 8, 802 (1963).*
- [31] *Bellamy, L. J.: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkoff, Darmstadt, 1955.*
- [32] *Накамото, К.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», Москва, 1966.*
- [33] *Holly, S., Sohár, P.: Infravörös spektroszkópia (Инфракрасная спектроскопия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.*
- [34] *Vratny, F., C. N. R. Rao, M. Dilling: Analyt. Chem., 33, 1455 (1961).*
- [35] *Duval, C., J. Lecomte, F. Douville: Ann. Phys, 17, 5 (1942).*
- [36] *Douville, F., C. Duval, J. Lecomte: Bull. soc. chim., 9, 548 (1942).*
- [37] *Duval, C., H. Gerding, J. Lecomte: Rec. Trav. Chim., 69, 391 (1950).*
- [38] *Theimer, R., O. Theimer: Monatshefte Chem., 81, 313 (1950).*
- [39] *Kagarise, R. E.: J. Phys. Chem. 59, 271 (1955).*
- [40] *Ellis, B.; H. Pyszora: Nature, 181, 181 (1958).*
- [41] *Григорьев, А. И., В. Н. Максимов: Ж. неорг. хим., 9, 1060 (1964).*
- [42] *Масленников, И. С.: Ж. физ. хим., 44, 2509 (1970).*

- [43] *Inomata, T., T. Moriwaki*: Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 1148 (1973).  
[44] *Нейланд, О. Я., Г. Я. Ваназ*: Успехи хим., **28**, 436 (1959).  
[45] *Boyar, E. B., S. D. Robioson*: Coord. Chem. Rev, **50**, 109 (1983).  
[46] *Baraldi, P., G. Fabri*: Spectrochim. Acta, **37 A**, 89 (1981).  
[47] *Donaldson, J. D., J. F. Knifton, S. D. Ross*: Spectrochim. Acta, **21**, 285 (1965).  
[48] *Nakamoto, K.*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley INC. 1963.  
[49] *Amirthalingam, V., V. M. Padmanabham*: Acta Cryst., **11**, 896 (1958).  
[50] *Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening, J. H. Talbot*: Acta Cryst., **6**, 720 (1953).  
[51] *Zachariasen, W. H., H. A. Plettinger*: Acta Cryst., **12**, 526 (1959).  
[52] *Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening, J. F. Wet*: Acta Cryst., **6**, 501 (1953).  
[53] *Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening*: Acta Cryst., **6**, 227 (1953).  
[54] *Bragg, W. H., G. T. Morgan*: Proc. Roy. Soc. London, **A 104**, 437 (1923).  
[55] *Koyma, H., Y. Saito*: Bull. Chem. Soc. Jpn., **27**, 112 (1954).  
[56] *Nakamoto, K., J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi*: J. Am. Chem. Soc., **79**, 4904 (1957).  
[57] *Busch, D. H., J. C. Bailer*: J. Am. Chem. Soc., **78**, 716 (1956).  
[58] *Morris, M. L., D. H. Busch*: J. Am. Chem. Soc., **78**, 5178 (1956).  
[59] *Kirschner, S.*: J. Am. Chem. Soc., **78**, 2372 (1956).  
[60] *Sawyer, D. T.*: Ann. N. Y. Acad. Sci., **88**, 307 (1960).  
[61] *Sawyer, D. T., P. J. Paulsen*: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1597 (1958).  
[62] *Tulinsky, A., C. R. Worthington, E. Pignataro*: Acta Cryst., **12**, 623 (1959).  
[63] *Hall, J. T., P. K. Hansma*: Surface Sci., **77**, 61 (1978).  
[64] *Johnson, M. K., D. B. Powell, R. D. Cannon*: Spectrochim. Acta, **38 A**, 125 (1982).  
[65] *Ziolkowski, J. J., W. K. Rybak*: Bull. Acad. Sci., Ser. Sci. Chim., **22**, 895 (1974).  
[66] *Harrison, P. G., A. T. Steel*: J. Organomet. Chem., **239**, 105 (1982).  
[67] *Мазо Г. Я., И. Б. Барановский, Р. Н. Щелоков*: Ж. неорг. хим., **24**, 3330 (1979).  
[68] *Григорьев, А. И., Н. В. Донченко. Ю. С. Некрасов*: Ж. неорг. хим., **28**, 1355 (1983).  
[69] *Johnson, M. K., R. D. Cannon, D. B. Powell*: Spectrochim. Acta, **38 A**, 307 (1982).  
[70] *Galigne, J. L., M. Mouvet, J. Falgueirettes*: Acta Cryst., **B 26**, 368 (1970).  
[71] *Cadene, M., A. M. Vergnoux*: Spectrochim Acta, **A 28**, 1663 (1972).

RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE AND THE  
VIBRATIONAL SPECTRA OF METAL CARBOXYLATES, I.  
REVIEW OF FUNDAMENTAL PROBLEMS

*J. A. Andor, I. Dreveni and O. Berkesi*

Structural characteristics of the carboxylate group and different metal carboxylates are discussed. Earlier experimental data and interpretations on the relations between the structure and the vibrational spectra were reviewed and commented.