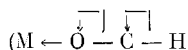


В. И. НЕФЕДОВ, А. И. ГРИГОРЬЕВ, М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ АТОМОВ КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА ГРУППЫ —COO⁻ В РЯДУ ФОРМИАТОВ Be, Mg, Ca, Sr, Ba

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 8 X 1971)

На основе рентгеноэлектронных данных было отмечено, что положительный эффективный заряд атома углерода в группе [—COO⁻]M⁺, где М — металлы, меньше заряда этого атома в группе —COOR, где R — углеводородный радикал. Уменьшение заряда было объяснено индукционным эффектом: накопление отрицательного заряда на кислороде в группе [—COO⁻]M⁺ по сравнению с группой —COOR уменьшает способность этого атома кислорода оттягивать электроны от соседнего атома углерода *. Согласно этой очевидной модели, следовало ожидать увеличения отрицательного заряда на кислороде в группе [—COO⁻]M⁺ по сравнению с группой —COOR. Более того, можно было ожидать зависимости зарядов атомов С и О в этих группах от природы атома М. В работе (1) на основании исследования и.-к. спектров поглощения было обнаружено, что с уменьшением ионности связи [НСOO⁻]M⁺ в ряду формиатов Ba, Sr, Ca, Mg, Be увеличивается силовая постоянная K_{сн} формиатного иона. На основании сопоставления с данными п.м.р. было высказано предположение, что по крайней мере в случае трех первых членов этого ряда силовая постоянная связи С—Н изменяется в результате изменения ионности этой связи, происходящем под действием индукционного эффекта в цепи.



Основная цель настоящей работы заключалась в проведении рентгеноэлектронных исследований С1s- и О1s-линий в соединениях Ba(НСOO)₂, Sr(НСOO)₂, Ca(НСOO)₂, Mg(НСOO)₂ и Be(НСOO)₂ для определения зависимости эффективных зарядов кислорода и углерода от характера катиона.

Спектры С1s и О1s получены на спектрометре VIEE-1s. Тонко измельченные порошки наносили на слой органической пленки, не содержащей кислорода. От каждого вещества получено не менее двух независимых спектров. Кинетическая энергия E_{эл} электронов, поступающих в спектрометр после наложения замедляющего поля, равнялась 100 эв при исследовании углерода и 30 эв при исследовании кислорода. Ширина изучаемого участка спектра во всех случаях равнялась 9 эв, число каналов — 100. Режим трубки с алюминиевым катодом 8 кв × 80 ма. Вакуум 1—2 · 10⁻⁵ тор. Превышение максимума интенсивности над фоном достигало нескольких тысяч импульсов. Точность определения положения максимума линий около 0,1—0,2 эв. Абсолютная нормировка энергий проведена в соответствии с работой (2): для энергии С1s-линий от углеводородного слоя принято значение 285,3 эв. Результаты измерений представлены ниже:

Соединение	Be (НСOO) ₂	Mg (НСOO) ₂	Ca (НСOO) ₂	Sr (НСOO) ₂	Ba (НСOO) ₂
E _{О1s} , эв	533,1	532,8	532,5	532,3	532,0
E _{С1s} , эв	289,6	289,5	289,1	288,9	288,7

* Работа В. И. Нефедова и М. А. Порай-Кошица будет опубликована в Журнале структурной химии.

Из этих данных видно, что энергия $C1s$ и $O1s$ последовательно уменьшаются в ряду соединений Be, Mg, Ca, Sr и Ba. Это подтверждает усиление ионного характера связи группы —COO с металлом в этом ряду, в результате чего растет отрицательный заряд атомов кислорода и умень-

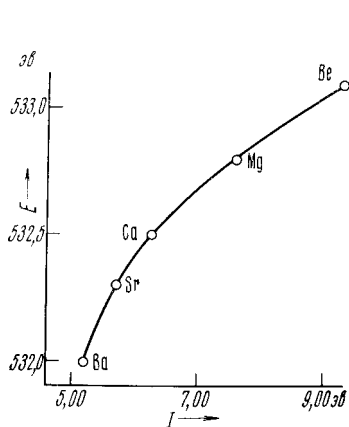


Рис. 1

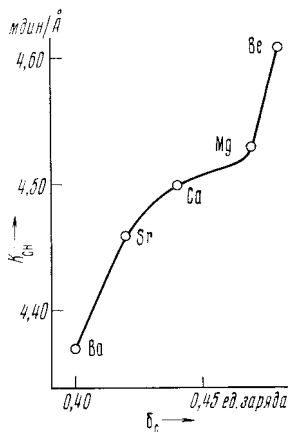


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между энергией $1s$ уровня кислорода и первым ионизационным потенциалом металла в ряду формиатов II группы

Рис. 2. Зависимость между силовой постоянной связи C—N и эффективным зарядом углерода в ряду формиатов II группы

шается положительный эффективный заряд атома углерода. Формиаты являются заметно ионными соединениями, поэтому оценка эффективного заряда атомов на основе корреляции сдвиг уровня — заряд ($^2, ^3$) для них затруднительна. Для полуколичественной оценки величин эффективных зарядов на углероде воспользуемся градуировочной кривой из работы (2), где проведена корреляция сдвигов с зарядами, рассчитанными методом п.п.д.п./2 для ионных соединений. Для формиатов Be—Ba получаются соответственно следующие положительные заряды на углероде (δ_C): 0,48; 0,47; 0,44; 0,42 и 0,40. Для кислорода в ионных соединениях в литературе нет корреляционных зависимостей между E_{O1s} и δ_C . Однако, если принять во внимание все имеющиеся данные по сдвигам линий рентгеноэлектронных спектров, не вызывает сомнения, что в ряду аналогичных соединений к росту E_{O1s} будет соответствовать монотонное уменьшение отрицательного заряда кислорода. Дополнительным подтверждением этого служит рис. 1, на котором отражена зависимость E_{O1s} от первого ионизационного потенциала металла (I).

Полученные результаты интересно сопоставить с результатами работы (1). На рис. 2 приведена зависимость валентно-силовой постоянной C—N от величины эффективного заряда на углероде, δ_C (на рис. 2 приведены несколько исправленные по сравнению с (1) значения K_{CN}). Как и предполагалось, в случае соединений Ba, Sr и Ca K_{CN} монотонно возрастает с ростом положительного эффективного заряда. Однако при переходе к формиатам Mg и Be наблюдается некоторое изменение в ходе первонач-

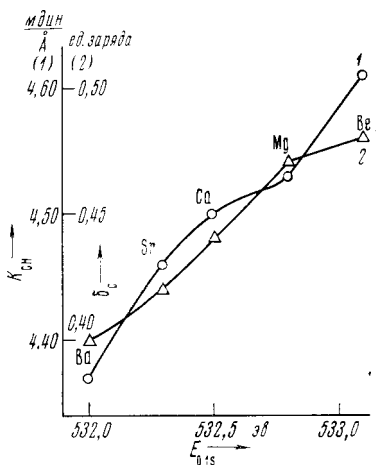


Рис. 3. Зависимость силовой постоянной связи C—N (1) и эффективного заряда на углероде (2) от величины энергии $1s$ уровня кислорода в ряду формиатов II группы

чальной закономерности. Еще отчетливее нарушение общей закономерности при переходе к соединению бериллия наблюдается на рис. 3, где рассматривается зависимость δ_c и K_{CH} от E_{O1s} . В то время как эффективный положительный заряд углерода формиата бериллия оказывается меньше ожидаемого на основании общего хода кривой, силовая постоянная K_{CH} для того же соединения оказывается несколько больше ожидаемой величины. В работе ⁽¹⁾ предполагалось, что возрастание силовой постоянной K_{CH} в случае $Mg(HCOO)_2$ и $Be(HCOO)_2$ происходит в результате действия более сложных факторов, отличных от простого индукционного эффекта. Вероятно, в результате образования в значительной степени ковалентных связей $Be \leftarrow O$ происходит существенная перестройка системы молекулярных орбиталей формиатного иона.

Пользуемся случаем выразить нашу признательность Л. М. Митину за помощь в проведении экспериментов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Григорьев, ДАН, **171**, 136 (1966). ² U. Gelius et al., Phys. Scripta, **2**, 70 (1970). ³ K. Siegbahn et al., ESCA Applied to Free Molecular, Amsterdam, 1969.