

А. И. ГРИГОРЬЕВ, В. И. НЕФЕДОВ

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 27 XI 1972)

Как было показано в работах (¹, ²), существует линейная зависимость между величиной энергии связи электронов на внутренних уровнях E и эффективным зарядом атома q . Хотя точное определение величины q на атомах бериллия на основе энергии связи $1s$ -электрона невозможно, используя указанную выше зависимость можно оценить тенденцию в изменении эффективного заряда металла в ряду комплексных соединений бериллия. Для исследования были выбраны соединения с кислородсодержащими мостиковыми лигандами: бидентатной однозарядной ацетатной, формиатной, метоксильной, этоксильной и гидроксильной группами, а также двухзарядным тетраэдрическим кислородом.

Рентгеноэлектронные спектры записывались на рентгеноэлектронном спектрометре VIEE — $1s$. Методика съемки описана в работе (³). Гигроскопичные образцы готовились в сухом боксе. Для энергии $S1s$ -линии от углеводородного слоя принято значение 285,3 эв. Результаты измерений даны в табл. 1, где вещества расположены в порядке убывания энергии уровня

Таблица 1
Энергия линий, эв

	Be1s		O1s	C1s
	найдено	вычислено		
Be(OOCCCH ₃) ₂	114,6	114,6	533,1	290,0
Be(OH)OOCCCH ₃	114,4	114,4	532,8	289,8
Be ₄ O(OOCCCH ₃) ₆	114,3	114,4	532,8	289,6
Be(OOCH) ₂	114,3	114,3	533,1	289,6
Be ₄ O(OOCH) ₆	114,3	114,2	532,7	289,5
Be ₆ O ₂ (OOCCCH ₃) ₈	114,2	114,4	532,8	289,6
Be ₇ O ₂ (OOCCCH ₃) ₈ (OH) ₂	114,2	114,3	532,7	289,6
Be ₅ O ₂ (OOCCCH ₃) ₆	114,2	114,3	532,8	289,6
BeO	114,0	113,9	—	—
Be(OC ₂ H ₅)OOCCCH ₃	113,8	114,0	—	288,8 карб.
Be(OC ₂ H ₅) ₂	113,6	113,4	532,6	286,8
Be(OCH ₃) ₂	113,1	113,1	532,8	286,6

Be1s. Там же даны значения энергий O1s-уровней атомов кислорода, а также C1s-уровня ближайшего к нему атома углерода. Как следует из данных табл. 1, наибольший положительный заряд на атоме металла имеется в ацетате бериллия. Следовательно, связи Be—O в этом соединении наиболее ионные из всего исследованного ряда. Рассматривая сдвиг $1s$ -линий бериллия в комплексных соединениях как аддитивную функцию парциальных сдвигов, вызванных координированными лигандами, можно составить ряд парциальных сдвигов лигандов по отношению к ацетатной группе*. Этот

* Наличие аддитивности сдвига рентгеноэлектронных линий показано для соединений C, S, Pt, Pd, Ir, Rh (⁴).

ряд приведен в табл. 2. Во всех случаях величины сдвигов уровней отнесены к бидентатным однозарядным лигандам.

Исходя из приведенных в табл. 2 парциальных параметров были рассчитаны значения BeIs для соединений, указанных в табл. 1. Как следует из данных этой таблицы, рассчитанные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными (элемент проверки аддитивности имеется для пяти соединений), хотя среди рассмотренных соединений бериллия имеются как соединения с молекулярными решетками, так и полимерные структуры.

Если сопоставить ряд, приведенный в табл. 2, с аналогичным рядом соединений, в которых вместо бериллия с кислородом связан водород (кислоты — вода — спирты), то оказывается, что ход парциальных параметров в общем соответствует убыванию кислой функции протона (от кислоты к воде и далее к спиртам).

Уменьшение положительного эффективного заряда на атомах бериллия в ряду соединений $\text{Be}(\text{OOCCH}_3)_2 \dots \text{Be}(\text{OCH}_3)_2$ (см. табл. 1, а также табл. 2) хорошо согласуется с обнаруженным ранее снижением способности соединений в том же ряду к реакциям с аммиаком или алифатическими аминами. Так например, если $\text{Be}(\text{OOCCH}_3)_2$ легко присоединяет две молекулы газообразного аммиака при нормальных условиях ⁽⁵⁾, то ни $\text{Be}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ни $\text{Be}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OOCCH}_3$ не взаимодействует с газообразным или жидким аммиаком в пределах $-33 \div +20^\circ$ ⁽⁶⁾.

Некоторую аномалию по сравнению с изменением кислотной функции соответствующих кислот или спиртов обнаруживает взаимное расположение величин парциальных параметров для ацетатной и формиатной групп, с одной стороны, и этоксильной и метоксильной — с другой (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Парциальные параметры сдвигов

OOCCH_3	OOSH	OH	$\frac{1}{2}\text{O}$	OC_2H_5	OCH_3
0	—0,15	—0,2	—0,35	—0,6	—0,75

Объяснение этого обстоятельства, по-видимому, заключается в том, что CH_3 -группа обладает значительно большей поляризуемостью по сравнению с водородом ⁽⁷⁾. Благодаря этому в случае кислоты или спирта — соединений с более ковалентными связями у кислорода — она усиливает их ковалентный характер (вследствие индукционного эффекта). В случае соединений бериллия, где связи кислорода с металлом более ионные, она является акцептором электронов, что приводит к повышению ионности связей у ацетата бериллия по сравнению с формиатом, а также у этилата бериллия по сравнению с метилатом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Зигбан и др., Электронная спектроскопия, 1971. ² K. Siegbahn et al., ESCA Applied to Free Molecules, North — Holland, 1969. ³ В. И. Нефедов, А. И. Григорьев, М. А. Порай-Кошиц, ДАН, **204**, 140 (1972). ⁴ В. И. Нефедов, Докторская диссертация, ИОНХ АН СССР, 1972. ⁵ А. И. Григорьев, Е. Г. Погодилова, А. В. Новоселова, ЖНХ, **10**, 772 (1965). ⁶ Т. Ю. Орлова, А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, Вести. Московск. унив., № 3, 27 (1967). ⁷ К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, М., 1959.