

543.422 : 541.49

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ СОЛЕЙ
И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Л. Л. Шевченко

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	457
2. Одноосновные карбоновые кислоты и их соли	457
3. Многоосновные карбоновые кислоты и их соединения с металлами	459
4. Галогензамещенные кислоты и их соли	462
5. Этилендиаминетрауксусная кислота и ее соединения с металлами	462
6. Аминокислоты и их соединения с металлами	463
7. Оксикислоты и их соединения с металлами	465
8. Признаки образования хелатного кольца	467

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие из органических реагентов, применяемых для разделения и маскирования ионов металлов, являются производными карбоновых кислот. Интерес к изучению строения образующихся соединений велик. Между тем, в арсенале химиков почти нет прямых методов, позволяющих определить, с какими функциональными группами связывается металл. Косвенные методы часто не дают однозначного ответа.

Метод ИК-спектроскопии является прямым методом, позволяющим непосредственно установить наличие связи между металлом и функциональной группой.

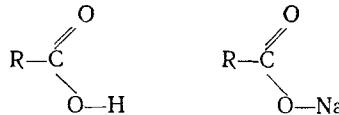
Цель настоящего обзора — на основании систематизации и сопоставления литературных данных показать, какие доказательства связывания функциональных групп дают ИК-спектры. Относительно небольшое количество сопоставимых данных позволяет сделать лишь некоторые выводы о характерных особенностях ИК-полос одинаковых функциональных групп в разных классах кислот и о признаках образования хелатных колец при комплексообразовании.

Рассмотрим особенности ИК-спектров карбоновых кислот и их солей на примере простейших объектов — монокарбоновых кислотах.

2. ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ СОЛИ

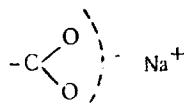
Характерной функциональной группой в карбоновых кислотах является карбоксильная группа, в которой при солеобразовании водород замещается металлом. Среди химиков до сих пор распространено мнение,

ние, что достаточно верно можно изобразить кислоту и соль такими формулами:



В ряде случаев считают все же, что в карбоксильной группе кислоты водород в какой-то мере принадлежит обоим атомам кислорода, в то время как металл связан лишь с один атомом кислорода. Последнее представление, как показали исследования ИК-спектров карбоновых кислот и их солей, является неверным.

По данным ИК-спектроскопии, карбоксильная группа имеет несимметричное строение: протон, благодаря своим малым размерам, находится внутри электронной оболочки одного из атомов кислорода¹. Все кислоты содержат полосу карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в области около 1700 см^{-1} , которую содержат также спектры альдегидов, кетонов, сложных эфиров. Соли карбоновых кислот не имеют полосы карбонильной группы около 1700 см^{-1} , а содержат характеристическую полосу в области $1510-1650 \text{ см}^{-1}$ и ряд других характеристических полос иона COO^- , имеющего симметричное строение, когда атом металла в равной мере принадлежит обоим атомам кислорода, а угол $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ равен $110-130^\circ$ ^{1,2}.



Симметричность COO^- группы доказывается также близким сходством спектров солей карбоновых кислот и нитросоединений^{1,2}. Так, ИК-спектр комбинационного рассеяния и ИК-спектр двузамещенного оксалата натрия очень похож на спектр N_2O_4^2 , а спектр бенозата натрия — на спектр нитробензола¹.

Флетт исследовал 60 карбоновых кислот в их естественном при комнатной температуре агрегатном состоянии — твердом или жидком³ и установил, что у карбоксильной группы имеется 5 характеристических частот: $2500-2700$, ~ 1700 , ~ 1400 , $1200-1300$, 900 см^{-1} , интенсивности которых относятся между собой как $1:5:2:3:1$. Отнесение частот приведено в табл. 1. Наиболее характеристическими среди них считаются частота валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ связанных в димеры карбоксильных групп $2500-2700 \text{ см}^{-1}$, а при отсутствии карбоксилсодержащих веществ — полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O} \sim 1700 \text{ см}^{-1}$. В зависимости от природы заместителей в органическом радикале положение полосы карбоксильной группы может быть несколько сдвинуто^{3,4,5}. Так, при переходе от алифатических кислот к ароматическим полоса карбоксильной группы сдвигается в длинноволновую область (1690 см^{-1} у бензойной кислоты)³. Наличие электроотрицательных заместителей в органическом радикале вызывает сдвиг в коротковолновую область. Так, у кислот жирного ряда полоса обычно находится при $1705-1720 \text{ см}^{-1}$ ³, у монохлоруксусной кислоты — при 1735 см^{-1} ³, а у α -хлорпропионовой — при 1730 см^{-1} ⁶.

Характеристические частоты карбоксил-иона совсем иные. Их четыре: $1510-1650 \text{ см}^{-1}$, ~ 1400 , $1280-1350$, $800-950 \text{ см}^{-1}$ ^{1,8-10}. Отнесение частот представлено в табл. 2.

Таким образом, идентификация карбоновых кислот и их солей по ИК-спектрам не представляет трудностей; кислоты имеют слабую полосу 2500—2800 см^{-1} и сильную полосу валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ 1700 см^{-1} , а спектры солей не имеют этих полос, а содержат сильную полосу асимметричных валентных колебаний COO^- 1560—1600 см^{-1} .

ТАБЛИЦА 1
Характеристические частоты карбоксильной группы

Частота см^{-1}	Интенсивность *	Отнесение частоты	Ссылки на литературу
2500—2700	сл.	вал. кол. $\text{O}-\text{H}$, связанных в димеры COOH	
~1700	о.с.	вал. кол. $\text{C}=\text{O}$	3
~1400	ср. {	вал. кол. $\text{C}-\text{O}$ или деф. кол. $\text{O}-\text{H}$	3
1200—1300	с. {	вал. кол. $\text{C}-\text{O}$ или деф. кол. $\text{O}-\text{H}$	7,8
~900	сл.	деформ., (неплоское) кол. $\text{O}-\text{H}$ в COOH	7

* Интенсивность условно обозначается: с. — сильная, о. с. — очень сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

ТАБЛИЦА 2
Характеристические частоты карбоксил-иона

Частота, см^{-1}	Интенсивность	Отнесение частоты	Ссылки на литературу
1510—1650	с.	асимм. вал. кол. COO^-	1, 8, 9
~1400	с. {	одна из них = симм. вал. кол. COO^-	
1280—1350	с. {	деф. кол. COO^-	1, 9, 10
800—950	с.		1

Указанными характеристическими частотами можно пользоваться и для идентификации карбоновых кислот и их солей в водных растворах⁸, помещая каплю исследуемого раствора между пластинками из флюорита, хлористого серебра, BaF_2 или As_2S_3 . В связи с тем, что вода сильно поглощает около 1600 см^{-1} , удобно пользоваться растворами в тяжелой воде, не поглащающей в этой области.

3. МНОГООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ С МЕТАЛЛАМИ

Многоосновные карбоновые кислоты по положению полосы карбоксильной группы мало отличаются от одноосновных карбоновых кислот³. Так, валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в уксусной кислоте 1712 см^{-1} , в щавелевой 1690—1710 см^{-1} , в янтарной 1700, в малоновой 1740, 1710 см^{-1} ¹³. Если все карбоксильные группы связываются металлом, то полоса карбонильной группы исчезает, и появляется полоса асимметричных валентных колебаний карбоксил-иона в области 1510—1650 см^{-1} ^{11, 12}. Если же одна из карбоксильных групп остается несвязанной, или связанные карбоксильные группы являются неравноценными, то в области 1560—1640 см^{-1} наблюдаются две полосы или больше^{11, 12}.

Леконт с сотрудниками провел подробное исследование ИК-спектров оксалатов 50 металлов². Сравнение ИК-спектра со спектром комбинированного рассеяния показало, что у многих оксалатов эти спектры не имеют общих полос. Согласно принципу альтернативного запрета, это свидетельствует о наличии центра симметрии в двухзамещенных оксалатах калия, аммония, в $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. В $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ имеются одинако-

вые полосы в спектре комбинационного рассеяния и инфракрасном, следовательно, центр симметрии в молекуле отсутствует².

Руководствуясь формальным признаком наличия двух различных металлов в формуле комплексного оксалата и одного металла в молекуле простого оксалата, Леконт делает вывод о характерных особенностях ИК-спектров оксалатов: простые оксалаты содержат две интенсивные полосы в области 1100—1600 см⁻¹ и одну в области 700—900 см⁻¹, в то время как комплексные соответственно три и две полосы. По-видимому, это обусловлено иными причинами. Исследования других авторов по оксалатам^{13—15} заставили Фронеуса и Ларсена предположить¹⁴, что в концентрированных водных растворах оксалата железа появление новых полос обусловлено образованием многоядерных комплексов, в то время как спектры растворов с одним, двумя и тремя ионами $C_2O_4^{2-}$ на один атом железа или алюминия совпадают с полосами твердого $Fe_2(C_2O_4)_3$.

Все сказанное выше о большом сходстве спектров оксалатов относится к молекулам, не связанным с кристаллизационной водой. Наличие гидратной оболочки возле атома металла определенным образом влияет на симметрию оксалат-иона^{11, 16, 17}, а также на симметрию других анионов, например SO_4^{2-} ¹⁷. В соединении $U(C_2O_4)_2 \cdot 5H_2O$ оксалат-ион обладает симметрией типа D_{2h} , а в $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$ симметрией C_{2v} ¹⁶. На ИК-спектр оксалатов влияет не только количество молекул кристаллизационной воды, но и различие кристаллических модификаций. Например, спектры безводного оксалата кальция, моногидрата и трех различных форм тригидрата различны¹¹.

В литературе, к сожалению, не обсужден вопрос об особенностях ИК-спектров моно- и дизамещенных простейших оксалатов. В кислом оксалате почему-то отсутствует полоса карбоксильной группы, свидетельствующей о наличии свободного карбоксила, а в двузамещенном оксалате натрия частота асимметричных валентных колебаний COO^- выше, чем в солях других дикарбоновых кислот^{2, 12}.

Отнесение частот в соединениях малоновой, янтарной, глутаровой и других кислот с металлами к колебаниям углеродной цепи производится сравнением спектра соответствующей кислоты со спектром соли^{12, 15, 18, 19}. Они не должны сильно смещаться при переходе от кислоты ксоли. Аналогично ряду оксалатов, спектры малонатов^{1, 12, 15}, сукцинатов^{1, 12, 15} фталатов¹ различных металлов имеют много общего, так как обусловлены в каждом ряду одинаковыми анионами.

В отличие от кислого оксалата калия, однозамещенный фталат калия имеет ясно выраженную полосу свободной карбоксильной группы 1669 см⁻¹^{20, 21}.

Если сравнить спектры двузамещенных натриевых солей малоновой, янтарной, глутаровой и т. д. кислот, то оказывается, что сукцинат натрия имеет меньшее число полос по сравнению с остальными, что обусловлено наличием центра симметрии в этой молекуле¹². Несколько удивляет, что соединения меди со щавелевой, малоновой, янтарной и другими кислотами жирного ряда имеют спектр, весьма похожий на спектр двузамещенных натриевых солей соответствующих кислот^{12, 15}. Правда, во всех случаях, кроме малоната, частота асимметричных валентных колебаний карбоксильного иона в слоях меди находится в более коротковолновой области, чем в солях натрия¹². Это можно объяснить тем, что в натриевых солях связь имеет ионный характер, а в солях меди — более ковалентный характер (см. табл. 3) по аналогии с соединениями ЭДТА^{22—25} и аминокислот^{26—29}. Однако Курода и Кубо¹² объясняют это иначе — спариванием атомов меди во всех солях

ТАБЛИЦА 3

Частоты (см^{-1}) кислот, солей, комплексных соединений

	Кислота					Средняя соль					Комплексное соединение				
	Формула	валентные колебания $\text{C}=\text{O}$	валентные колебания второй функции, группы	другие группы	ссылки на литературу	Формула	асимм. валентные колебания $\text{COO}-$	валентные колебания второй функции, группы	другие группы	ссылки на литературу	Формула	асим. вал. кол. $\text{COO}-$	валентные колебания второй функции, группы	другие группы	ссылки на литературу
1 Одноосновные карбоновые кислоты	CH_3COOH	1712			3	CH_3COONa	1600			8					
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1685			3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	1600			21					
2 Многоосновные карбоновые кислоты	$\text{COOH}-\text{COOH}$	1690— 1710			3	$\text{COONa}-\text{COONa}$	1635			12	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{Cu} \\ \\ \text{COO} \end{array}$	1665		CH_2 маятн.	12
	$\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ C_6H_4 COOH	1700 1695	CH_2 маятн. 808	3,2 3	$\text{COONa}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$ C_6H_4 COONa	1567 1603		CH_2 маятн. 808	12 21		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO} \\ \\ \text{Cu} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO} \end{array}$	1608		881, 893	12
Галогензамещенные кислоты	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1730			3	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$	1635			6					
Оксикислоты	$\text{COOH}-\text{CH(OH)}-\text{CH(OH)}-\text{COOH}$ C_6H_4 OH COOH	1750 1665	δ1097 3230	30 3,53	C_6H_4 OH COONa					21	$\begin{array}{c} \text{CH(OH)}-\text{COO} \\ \\ \text{CH(OH)}-\text{COO} \end{array}$ $\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1634 1080 1063			30
	$\text{H}_2\text{CN}(\text{COOH})_2$ $\text{H}_2\text{CN}(\text{COOH})_2$	1697	CH вал. кол. 3020 3030	25	$\text{H}_2\text{CN}(\text{COONa})_2$ $\text{H}_2\text{CN}(\text{COONa})_2$	1510	$\text{C}-\text{H}$ 2800 2810	22			$\text{Ba}[\text{Co}(\text{ЭДТА})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1638	CH вал. кол. 2900 3000	24, 25	
4 Аминокислоты	$\text{H}_3\text{N}^+ \text{CH}_2-\text{COO}^-$ C_6H_4 NH_2 COOH	1603 1660	3160 3361	8 3	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOK}$ C_6H_4 NH_2 COONa	1575 1575	3380, 3360 3410	29 26			$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\text{Cu}\cdot \text{H}_2\text{O}$	1575 1603	3330, 3260 3280	29 26	

двуосновных кислот, кроме малоновой, в результате чего на один атом меди приходится магнитный момент, меньший теоретически предсказываемого, и наблюдается сдвиг полосы в коротковолновую область. В малонате меди и натрия положения полос одинаковы, и магнитный момент соединения меди имеет обычную величину.

Связывание обеих карбоксильных групп металлов в дикарбоновой кислоте сопровождается наличием лишь одной полосы асимметричных валентных колебаний COO^- в том случае, если полярность связи $\text{COO}^- - \text{Me}^{+}$ и расстояние между ними в кристаллической решетке равны для обоих карбоксил-ионов¹². Именно такие примеры приведены в табл. 3 (оксалат и сукцинат меди).

Связывание двух карбоксильных групп металлом в янтарной кислоте и образование кольца ведет к деформации связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, что вызывает в ИК-спектре расщепление полосы маятникового колебания $-\text{CH}_2-$ 808 cm^{-1} и сдвиг этой полосы в коротковолновую область¹² (см. табл. 3). В комплексах с другими дикарбоновыми кислотами деформация углеродной цепи происходит в меньшей мере¹².

Таким образом, отсутствие полосы карбонильной группы в области 1700 cm^{-1} указывает на связывание всех карбоксильных групп многоосновной кислоты металлом. Наличие лишь одной полосы асимметричных валентных колебаний COO^- в области 1560—1600 cm^{-1} указывает на равноценность всех связанных групп, наличие нескольких полос — на неравноценность их или наличие несвязанной карбоксильной группы.

4. ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Замещение водорода галогеном или CN в органическом радикале жирной кислоты вызывает повышение частоты валентных колебаний карбонильной группы. Флетт указывает³, что замещение в α -положении сдвигает полосу в коротковолновую область в большей мере, чем в β -положении. По мере увеличения числа атомов галогенов в молекуле кислоты наблюдается смещение полосы C=O в коротковолновую область^{31, 32}. В ряду J^- , Br^- , Cl^- , F^- сдвиг валентных колебаний C=O в коротковолновую область увеличивается^{31, 33}. Аналогичные данные о натриевых солях хлорзамещенных пропионовых кислот опубликовал Поттс⁶.

5. ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ С МЕТАЛЛАМИ

Сойер с сотрудниками подробно исследовал ИК-спектры этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее соединений с 15 металлами^{22–24, 34} в области 700—3400 cm^{-1} . В этилендиаминтетрауксусной кислоте валентные колебания C=O наблюдаются при 1697 cm^{-1} для всех четырех карбоксильных групп. Образование соли сопровождается появлением полос в области 1550—1650 cm^{-1} (см. табл. 3). Валентные колебания C—H чувствительны к образованию хелатных комплексов. В кислоте и ее двунатриевой соли валентные колебания C—H наблюдаются при 3020—3030 cm^{-1} , в три- и тетранатриевой соли — при 2800—2810 cm^{-1} , в комплексах с двух- и многовалентными металлами — при 2900—3000 cm^{-1} . Последняя полоса является характерным признаком хелатирования в соединениях с этилендиаминтетрауксусной кислотой^{22–24, 34}.

Положение полосы асимметричных валентных колебаний COO^- указывает на характер связи между металлом и COO^- : в области 1510—1550 cm^{-1} поглощают комплексы, где связь преимущественно ионная (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ; Al^{3+} , Ce^{3+} , Bi^{3+}); в области 1630—1650 см^{-1} комплексы с преимущественно ковалентной связью Pb^{II} , V^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{III} , V^{IV} , Ti^{IV} , Th^{IV} , Mo^{V} , $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{³⁴}$). Мерой ковалентности связи может служить разность между частотой асимметричных валентных колебаний COO^- 1510—1650 см^{-1} и симметричных валентных колебаний COO^- 1350—1450 $\text{см}^{-1}\text{³⁴}$. Для ионной связи $\Delta = 150 \text{ см}^{-1}$ (ацетат натрия, тетранатриевая соль ЭДТА), связь ковалентна, если $\Delta > 225 \text{ см}^{-1}$ (у Cr^{III} $\Delta = 280 \text{ см}^{-1}$).

По мере увеличения радиуса металла частота асимметричных валентных колебаний COO^- сдвигается в длинноволновую область в ряду: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . В такой же последовательности усиливается ионный характер связи (слева направо) и уменьшается прочность комплексов^{24,34}. Однако связь между положением полосы и прочностью комплексов наблюдается в редких случаях.

Сопоставление ИК-спектров с данными других физико-химических методов привело Сойера и других к выводу, что одна узкая полоса в области 1550—1630 см^{-1} указывает на координационное число 6 у большинства двухвалентных металлов²⁴; широкая полоса в области 1630—1660 см^{-1} позволяет предполагать, что в комплексах с Fe^{III} , Co^{III} и Mo^{V} ЭДТА также является шестидентатным лигандом²³. Бейлар считает, что в $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}\text{ЭДТА Вт}]$ этилендиаминетрауксусная кислота является пентадентатным лигандом²⁵. Несмотря на то, что ЭДТА может образовывать внутрикомплексные соединения и наличие координационной связи металл — азот было доказано рентгеноструктурным методом²⁴, и Сойер и другие исследователи^{22—25,34—37} имеют данные по колебаниям C—N, пока еще не удалось найти признаков связи металла с азотом в ИК-спектрах, хотя замечено, что с увеличением ионного радиуса металла полоса C—N сдвигается в длинноволновую область.

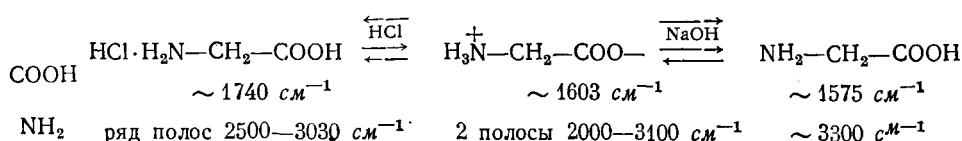
Наличие одной узкой полосы в области асимметричных валентных колебаний COO^- указывает на связь всех карбоксильных групп с металлом. Так, $\text{Ba}[\text{Co}(\text{ЭДТА})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет одну полосу 1638 см^{-1} , следовательно, все карбоксильные группы равноправно связаны с металлом; $\text{Na}[\text{Co ЭДТАNO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 1628 и 1723 см^{-1} , т. е. одну свободную карбоксильную группу²⁵. Наличие трех полос в соединении титана с ЭДТА позволяет принять для него формулу $\text{TiO ЭДТА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с двумя несвязанными группами^{23,24}. Полосы в соединении титана наблюдаются при 1700—1720 см^{-1} , что позволяет с уверенностью отнести их к свободной карбоксильной группе; в соединениях Mo^{V} , Mo^{VI} , Th^{IV} и других несколько полос наблюдается в области до 1650 см^{-1} , что позволяет предположить в них либо наличие свободной карбоксильной группы, либо неравноценность связанных карбоксильных групп^{24,25,34}.

Соединения Co^{III} с ЭДТА изучались также в других работах^{25,36}, в том числе влияние кристаллизационной воды на ИК-спектр³⁸, соединения Cu^{1130} , Pt^{II} , Pd^{II} ³⁷. Таким образом, связывание карбоксильных групп ЭДТА металлом вызывает такие же изменения в ИК-спектре, как и в остальных кислотах. Образование хелатного кольца сопровождается сдвигом валентного колебания C—H в область 2900—3000 см^{-1} .

6. АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ С МЕТАЛЛАМИ

Аминокислоты обычно представляют собой биполярный ион, и в связи с этим в них не обнаруживают полос свободной карбоксильной группы $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$ и свободной NH_2 3300 см^{-1} ^{8, 29, 39}. Если к водному

раствору аминокислоты прибавить едкий натр⁸, то появляется полоса карбоксил-иона и свободной NH₂, добавка соляной кислоты вначале вызывает появление полос NH₃⁺ в области 2000—3000 см⁻¹ и связанной с ним COO⁻ 1603 см⁻¹; большая концентрация соляной кислоты вызывает появление полосы свободной карбоксильной группы ~1740 см⁻¹ и непрерывного ряда полос в области 2500—3030 см⁻¹, характерного для соединений аминов с соляной кислотой^{8, 29}. Это равновесие для гликоля можно представить так:



Кваглиано с сотрудниками исследовал ИК-спектры около десятка металлов с глицином и его производными, аланином, саркозином и другими аминокислотами^{9, 10, 26-29, 40-42}. Они показали, что в комплексах наблюдается ионная связь между металлом и карбоксил-ионом (полоса в области 1550—1630 см⁻¹) и координационная связь с амино-группой, полоса которой сдвигается в длинноволновую область по сравнению с натриевой солью (см. табл. 3)^{26, 29}. Аналогично соединениям ЭДТА частота асимметричных валентных колебаний COO⁻ указывает на меру ковалентности связи с металлом: чисто ионная связь 1570—1580 см⁻¹ (Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ — диглицинаты), ковалентная — выше 1610 см⁻¹ (у Pt — диглицината 1640 см⁻¹)^{26, 29}. Характерным признаком координационной связи между металлом и амино-группой является резкое увеличение интенсивности полосы валентных колебаний NH 3300 см⁻¹⁹. Увеличение числа координированных аддендов, содержащих NH₂, в частности увеличение числа молекул координированного аммиака в аммиакатах, сдвигает полосу валентных колебаний NH в длинноволновую область⁹.

Если снять спектры твердых веществ, то вид полос валентных колебаний N—H может дать сведения о структуре комплекса⁹. Так, одна узкая полоса в комплексах, содержащих 2 молекулы аминокислоты на 1 атом меди указывает на транс-копланарное расположение молекул аминокислот; широкая полоса в ди-салцилальдиминовом комплексе цинка указывает на тетраэдрическую конфигурацию; узкая интенсивная полоса 3297 см⁻¹ и широкая при 3160 см⁻¹ в трисалицилальдиминовом комплексе железа (III) указывает на октаэдрическую конфигурацию⁹. В случае цис-копланарной конфигурации наблюдается расщепление узкой полосы валентных колебаний NH на две полосы. Расщепление полос на две в случае цис-конфигурации по сравнению с транс-конфигурацией вообще характерно для ИК-спектров любых соединений.

Вопрос о связи между положением полосы NH и прочностью комплексов спорный. Так, в гликолятных комплексах частота NH уменьшается в ряду: K⁺, Cu²⁺, Co³⁺, Pt²⁺, H⁺⁹, в салицилальдиминовых комплексах в ряду: Zn²⁺, Be²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺⁹, причем предполагается, что сдвиг в длинноволновую область соответствует упрочнению связи Me→N, а это не всегда подтверждается другими методами.

Антрапилювая кислота ведет себя подобно другим аминокислотам^{9, 26, 43}. Так, в антрапилате меди полоса NH сдвинута в длинноволновую область (3280 см⁻¹) по сравнению с антрапилатом натрия (3410 см⁻¹)⁹ (см. табл. 3). Антрапилаты выгодно отличаются от других комплексов металлов с органическими реактивами тем, что

для Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} удалось найти специфические полосы⁴³, по которым удобно вести количественное определение одного металла в присутствии другого. Правда, ошибка определения 2—3%⁴³.

Таким образом, связывание карбоксильной группы металлом в аминокислотах имеет те же особенности, что и в остальных кислотах. Наличие координационной связи с амино-группой характеризуется усилением валентного колебания NH в области 3300 cm^{-1} .

7. ОКСИКИСЛОТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ С МЕТАЛЛАМИ

Наличие гидроксильной группы в оксикислоте сдвигает полосу карбонильной группы в коротковолновую область лишь в незначительной степени⁴⁴: в гликоловой, изомерах оксипропионовой и оксимасляной кислот валентные колебания C=O находятся в области от 1700 до 1725 cm^{-1} . Наличие окси-группы в кислоте легче всего определить по интенсивной полосе в области валентных колебаний O—H около 3440 cm^{-1} , а также по слабым полосам 6700 cm^{-1} (первый обертон) и 5150 cm^{-1} (составная частота)⁴⁴. Область деформационного колебания O—H ~1050 cm^{-1} удобна для определения взаимного расположения гидроксильной и карбоксильной групп (α , β , γ -положения). В этой области наблюдается полоса деформационных колебаний O—H из COOH и в обычных кислотах, но в оксикислотах полоса интенсивнее, причем гидроксил в α -положении сдвигает полосу в коротковолновую область, в β -положении — не сдвигает⁴⁴. Так, деформационные колебания O—H в масляной кислоте 1040 cm^{-1} , в α -оксипропионовой 1060 cm^{-1} , в β -оксимасляной 1042 cm^{-1} ⁴⁴.

Интересные данные о структуре тригидрата тартрата меди $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получил Киршнер⁴⁵, показавший, что одна узкая полоса 1634 cm^{-1} доказывает полную равноценность двух координированных карбоксильных групп. Полоса деформационных колебаний равнозначных свободных гидроксильных групп 1097 cm^{-1} свободной винной кислоты расщеплена в комплексе на две (1080 — и 1063 cm^{-1}), что указывает на их неравнозначность. Хотя водород в них и не вытеснен медью, однако одна из гидроксильных групп в большей мере связана с атомом меди. Влияние кристаллизационной воды на спектр сегнетовой соли изучал Вернер⁴⁶.

Несколько исследований посвящено солям пировиноградной кислоты, большинство солей которой в твердом состоянии и в водном растворе имеют полосы валентных колебаний карбонильной группы, т. е. это про-

изводные кето-формы $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOM} \end{array}$ ^{47, 49}. Соль лития в твердом состоянии, а по данным некоторых исследователей и соль натрия⁴⁹ не имеют полосы, соответствующей C=O, и происходят от диольной формы кислоты $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})_2-\text{COOLi} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁷⁻⁴⁹. Относительно наличия полосы соответствующей C=O в водных растворах литиевой соли пировиноградной кислоты данные разноречивы.

Гаулден исследовал водные растворы солей Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с гликоловой, молочной, α -оксимасляной кислотами состава $\text{M}^{2+} : 2\text{HO}-\text{CR}_2-\text{COOH}$ ⁵⁰⁻⁵². В связи с сильным поглощением воды, область асимметричных валентных колебаний COO^- не была исследована; исследовались деформационные колебания окси-группы. Гаулден отнес полосу 1390 cm^{-1} в соединениях двухвалентных металлов с гликоловой и молочной кислотами к коле-

банию окси-группы, связанной в хелатном комплексе⁴⁹. Интенсивность этой полосы увеличивается по мере увеличения прочности комплекса в ряду $\text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \ll \text{Cu}^{2+}$, а интенсивность полосы 1275 см^{-1} , отнесенной к окси-группе свободного лактатиона, и полосы $\sim 1080 \text{ см}^{-1}$ уменьшается. Все исследованные лактаты, в том числе и лактаты лития, натрия, калия содержат полосы 1390 , 1275 , 1080 см^{-1} , и все выводы о хелатировании сделаны лишь на основании сравнения интенсивностей этих полос, что неубедительно⁵¹. Непонятно также, почему Гаулден в α -оксиизобутиратах кальция и стронция плечо полосы 1360 см^{-1} отнес к несвязанной окси-группе (1330 см^{-1}), а саму полосу 1360 см^{-1} , наблюдавшую в α -оксиизобутиратах кальция и меди, отнес к окси-группе, связанной в хелатный комплекс с медью.

Другие соли оксикислот изучал Паркер⁵³.

Таким образом, для соединений оксикислот с металлами остаются прежние закономерности в отношении карбоксильной группы. Валентные колебания и обертоны окси-группы не исследовались, а деформационные колебания у хелатных комплексов и у простых солей с несвязанной окси-группой не всегда имеют резкие различия.

Салицилаты. Полоса, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в салициловой, 3-окси-2-нафтионовой кислотах сдвинута в длинноволновую область до 1660 см^{-1} ^{3, 54, 55} по сравнению с уксусной (1712 см^{-1}) и бензойной (1685 см^{-1})³, а полоса валентных колебаний окси-группы в область $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ вследствие сильной внутримолекулярной водородной связи⁵⁴⁻⁵⁷. В метоксибензойной кислоте, где водородная связь невозможна, валентное колебание $\text{O}-\text{H}$ наблюдается при 3400 см^{-1} ²¹. Причина особой прочности этой связи, получившей название «конъюгированной хелатированной водородной связи», подробно исследована во многих работах⁵⁴⁻⁵⁷. Она обусловлена наложением трех эффектов: образования кольца (хелатирования), наличием конъюгированной связи $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, образованием водородной связи $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-$

между близкорасположенными гидроксильной и карбоксильной группами.

Соединения салициловой кислоты с шестью металлами исследовал Леконт в области $650-1500 \text{ см}^{-1}$, показавший большое сходство ИК-спектров салицилатов различных металлов. Соединения салицилого альдегида и метилсалицилата с Na^+ , Cu^{2+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} исследовали Я마다, Ямамото, Беллами⁵⁸⁻⁶⁰. Они показали, что наличие координационной связи с $\text{C}=\text{O}$ группой вызывает сдвиг соответствующей ей полосы в длинноволновую область по сравнению со свободными салициловым альдегидом и метилсалицилатом и значительное увеличение ее интенсивности. В отличие от многих других комплексов (с ацетилацетоном⁶⁰, бензоилацетоном⁶⁰, трополоном⁶¹), в комплексах с салициловым альдегидом положение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (1668 см^{-1}) и ее сдвиг в длинноволновую область линейно связанны с логарифмом константы нестабильности комплекса. Частота валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ уменьшается в ряду: $\text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ^{58, 60}, а прочность слева направо растет. Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в указанном ряду принимают значения: 1681 , 1659 , 1656 , 1652 , 1637 , 1608 , 1585 см^{-1} соответственно. Ейрс идентифицировал полосу $\text{Nb}=\text{O}$ в сульфосалициловом комплексе ниobia⁶². Халс, Джонс и другие показали²¹, что в одно- и двузамещенных салицилатах натрия полоса асимметричных колебаний карбоксил-иона находится при 1603

и 1590 см^{-1} соответственно, т. е. аналогично солям всех карбоновых кислот. Халс и другие предполагали²¹, что однозамещенный салицилат натрия будет отличаться от двузамещенного полосой валентных колебаний О—Н в области $3400\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$. Однако никаких полос в этой области ни у одно-, ни у двузамещенной соли обнаружено не было²¹. Причина отсутствия полос окси-группы в однозамещенном салицилате натрия совершенно неясна. Кардино считает⁶³, что отсутствие валентных колебаний О—Н в *o*-нитрофеноле обусловлено сильной водородной связью между окси- и NO_2 -группами, в связи с чем полоса О—Н исчезает из области $3400\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$. Кардино наблюдал, что интенсивность полосы 3200 см^{-1} *o*-нитрофенола значительно возрастает, если его растворить в диоксане⁶³. Этот факт позволяет отнести полосу 3200 см^{-1} к колебаниям окси-группы. Так как спектр *o*-оксинитробензола должен быть похож на спектр салицилата натрия, то в последнем следует ожидать полосу при 3200 см^{-1} , однако ее нет. Интересен в связи с этим факт, что очень прочная водородная связь в 5-оксифлавонах сопровождается исчезновением полосы валентных колебаний О—Н, а водородная связь меньшей прочности в 3-оксифлавонах дает малоинтенсивную полосу при 3200 см^{-1} ⁶⁴.

Таким образом, ИК-спектры салицилатов металлов слабо исследованы. Судя по спектрам салицилатов натрия, асимметричные валентные колебания COO^- имеют обычную частоту, исчезновение полосы окси-группы из области $3400\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ в литературе не объяснено.

8. ПРИЗНАКИ СВЯЗЫВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ОБРАЗОВАНИЯ ХЕЛАТНОГО КОЛЬЦА

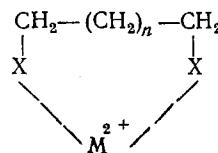
На основании данных ряда исследователей можно сказать, что изменения, происходящие в ИК-спектре при вытеснении водорода из карбоксильной группы металлом обусловлены изменением симметрии карбоксильной группы. При этом вместо полосы карбоксильной группы $2500\text{--}2700$, ~ 1700 , ~ 1400 , $1200\text{--}1300$, $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ появляются полосы карбоксил-иона $1510\text{--}1630$, ~ 1400 , $1280\text{--}1350$, $800\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ ^{8,16}. Для доказательства связывания карбоксильной группы металлом достаточно установить исчезновение полосы валентного колебания С=О $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ и появление полосы асимметричного валентного колебания COO^- в области $1510\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$ ⁸. В ряде случаев положение полосы асимметричного валентного колебания COO^- зависит от природы металла, и ряд исследователей объясняют это различной степенью полярности связи металл— COO^- ^{22, 24–26, 29}.

Из всего изложенного следует, что связывание карбоксильной группы металлом вызывает одинаковые изменения в спектре по сравнению со спектром кислоты, независимо от того, какая была взята кислота: монокарбоновая, аминокислота, оксикислота и т. д. Расщепление полосы асимметричного валентного колебания карбоксил-иона наблюдается в том случае, когда в молекуле соединения имеется несколько карбоксильных групп, образующих связи, неодинаковые по полярности^{22, 26, 29, 34}.

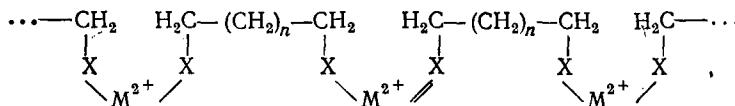
Наличие других функциональных групп в кислоте вызывает появление в ИК-спектре соответствующих полос, а взаимодействие этих групп с металлом (вытеснение водорода, образование координационных связей) вызывает соответствующие изменения в спектре.

Если карбоновая кислота может быть бидентатным лигандом, то связывание обеих функциональных групп двух- или многовалентным

металлом указывает на образование хелатного кольца по схеме:



где X — функциональные группы. Теоретически возможно образование соединений и по иной схеме



однако существование таких цепочек среди рассматриваемых нами соединений до сих пор не доказано. Образование хелатных колец доказывается частично химическими методами — в частности, значительной прочностью таких соединений, во многих случаях образованием интенсивно окрашенных соединений и др.

При суммировании имеющихся в литературе сведений, можно прийти к выводу о том, что в ИК-спектрах нет признака, общего для всех случаев образования хелатного кольца. В отдельных случаях о хелатировании можно судить на основании следующего:

1. Во всех случаях, когда карбоновая кислота может быть бидентатным лигандом, связывание обеих функциональных групп одним атомом металла может указывать на образование хелатного кольца. В ИК-спектре об этом, в частности, свидетельствуют: а) в дикарбоновой кислоте наличие лишь одной полосы асимметричного валентного колебания COO^- 1510—1630 cm^{-1} ^{12, 21}; б) в монокарбоновой оксикислоте исчезновение валентного колебания C=O ~1700 и появление асимметричного валентного колебания COO^- 1510—1630 cm^{-1} , сдвиг деформационного колебания окси-группы ~1090 cm^{-1} ^{18, 30}; в монокарбоновых аминокислотах исчезновение валентного колебания C=O ~1700 cm^{-1} и появление асимметричного валентного колебания COO^- 1510—1630 cm^{-1} , интенсивная полоса NH_2 , связанного координационной связью с металлом, ~3300 cm^{-1} ^{26, 29}.

2. Прямыми доказательством образования хелатного кольца может быть деформация углеродной цепи кислоты, что проявляется в частном случае сукцинатов в сдвиге маятниковых колебаний CH_2 ~808 cm^{-1} в коротковолновую область¹², а в случае комплексов с ЭДТА — валентных колебаний CH 3020 cm^{-1} в длинноволновую область^{22, 24, 25}. Однако увеличение или уменьшение числа углеродных атомов в дикарбоновой кислоте сопровождается меньшим по сравнению с янтарной кислотой сдвигом маятниковых колебаний CH_2 (сдвиг может и отсутствовать). Это обстоятельство может служить указанием на меньшую деформацию цепи¹².

ЛИТЕРАТУРА

1. Cl. Duval, J. Lecomte, F. Douvillé, Ann. Phys., 17, 5 (1942).
2. F. Douvillé, Cl. Duval, J. Lecomte, Bull. Soc. chim. France, 9, 548 (1942).
3. M. S. C. Flett, J. Chem. Soc., 1951, 962.
4. D. Hadzi, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc., A 216, 247 (1953).
5. M. S. C. Flett, Trans. Faraday Soc., 44, 767 (1948).
6. W. J. Potts, W. Wright, Anal. Chem., 28, 1255 (1956).
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, М., 1957, стр. 196.
8. R. C. Gore, R. B. Barnes, E. Petersen, Anal. Chem., 21, 382 (1949).

9. G. F. Svatos, C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6159 (1955).
10. D. Segnini, C. Curran, J. V. Quagliano, *Spectrochim. acta*, **16**, 540 (1960).
11. J. Lecomte, T. Pobeguin, J. Wyart, *J. Phys.*, **6**, 22 (1945).
12. Y. Kuroda, M. Kubo, *J. Phys. Chem.*, **64**, 759 (1960).
13. M. J. Schmelz, T. Miyazawa, S. Mizusshima, T. J. Lane, J. V. Quagliano, *Spectrochim. acta*, **9**, 51 (1957).
14. S. Froneus, R. Larsson, *Acta chem. scand.*, **14**, 1364 (1960).
15. E. Childers, G. W. Struthers, *Anal. Chem.*, **27**, 737 (1955).
16. F. Cappelina, V. Carossiti, G. Fabbri, *Ann. chimica*, **50**, 615 (1960).
17. J. M. Hunt, M. P. Wisherd, L. C. Bonham, *Anal. Chem.*, **22**, 1478 (1950).
18. T. Shimanoushi, M. Tsuboi, T. Takenishi, N. Iwata, *Spectrochim. acta*, **16**, 1328 (1960).
19. А. А. Глаголева, А. А. Ферхмин, *ЖХХ*, **29**, 1715 (1959).
20. W. H. T. Davison, *Chem. a. Ind.*, **1953**, 408.
21. J. L. Hales, J. I. Jones, A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3145.
22. D. T. Sawyer, P. J. Paulsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 816 (1959).
23. D. T. Sawyer, J. M. McKinnic, Там же, **82**, 4191 (1960).
24. D. T. Sawyer, *Ann. N.-Y. Acad. Sci.*, **88**, 307 (1960).
25. D. H. Bush, J. C. Bailer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4574 (1953).
26. J. V. Quagliano, G. F. Svatos, B. C. Curran, *Anal. Chem.*, **26**, 429 (1954).
27. B. C. Curran, D. N. Sen, S. Mizusshima, J. V. Quagliano, Там же, **26**, 429 (1954).
28. Cl. Duval, J. Lecomte, *Bull. chim. France*, **10**, 180 (1943).
29. S. Mizusshima, D. N. Sen, B. C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 211 (1955).
30. S. Kirschner, Там же, **78**, 2372 (1956).
31. R. H. Gillette, Там же, **58**, 1143 (1936).
32. N. Fuson, M. L. Josien, E. A. Jones, J. R. Lawson, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1627 (1952).
33. J. Bellanato, J. R. Barceló, *Spectrochim. acta*, **16**, 1333 (1960).
34. D. T. Sawyer, P. J. Paulsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1597 (1958).
35. H. A. Weakliem, J. L. Hoard, Там же, **81**, 549 (1959).
36. M. L. Morris, D. H. Busch, Там же, **78**, 5178 (1956).
37. D. H. Busch, J. C. Bailer, Там же, **78**, 716 (1956).
38. E. J. Kyuno, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **81**, 232 (1960).
39. D. Mücke, G. Geppert, L. Kipke, *J. prakt. Chem.*, **12**, 161 (1961).
40. D. M. Sweeny, C. Curran, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5508 (1955).
41. A. J. Saraceno, J. Nakagawa, S. Mizusshima, C. Curran, J. V. Quagliano, Там же, **80**, 5018 (1958).
42. V. Moreno, K. Dimetter, J. V. Quagliano, *Spectrochim. acta*, **16**, 1368 (1960).
43. R. Neeb, *Ztschr. analyt. Chem.*, **161**, 161 (1958).
44. D. Mücke, G. Geppert, L. Kipke, *J. prakt. Chem.*, **9**, 16 (1959).
45. S. Kirschner, R. Kisling, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4171 (1960).
46. M. P. Bernard, *C. r.*, **250**, 1830 (1960).
47. W. R. Jencks, J. Carrinolo, *Nature*, **182**, 598 (1958).
48. D. A. Long, W. O. George, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 242.
49. D. A. Long, W. O. George, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1570 (1960).
50. J. D. S. Goulden, *Spectrochim. acta*, **15**, 657 (1959).
51. J. D. S. Goulden, Там же, **16**, 715 (1960).
52. J. D. S. Goulden, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 721.
53. F. S. Parker, *Appl. Spectroscopy*, **12**, 163 (1958).
54. A. E. Martin, *Nature*, **166**, 474 (1950).
55. J. M. Hunsberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5626 (1950).
56. R. S. Rasmussen, R. R. Brattain, Там же, **71**, 1053 (1949).
57. R. S. Rasmussen, D. D. Tuncliff, R. R. Brattain, Там же, **71**, 1068 (1949).
58. H. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1051 (1959).
59. A. Yamamoto, Sh. Kambara, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **80**, A 97, 1239 (1959).
60. L. J. Bellamy, R. F. Branch, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4491.
61. B. E. Bryant, J. Pariaud, W. C. Fernelius, *J. Org. Chem.*, **19**, 1889 (1954).
62. O. E. Aures, *J. Phys. Chem.*, **65**, 145 (1961).
63. R. Cardinaud, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 634.
64. B. L. Shaw, T. H. Simpson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 5027; **1955**, 655.

Институт общей и неорганической
химии
АН УССР