
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI, FRANCESCO GESMUNDO

Legami di coordinazione e vibrazioni di bassa frequenza nei formiati e acetati metallici allo stato cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.4, p. 485–490.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_4_485_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Legami di coordinazione e vibrazioni di bassa frequenza nei formiati e acetati metallici allo stato cristallino*^(*). Nota di VINCENZO LORENZELLI e FRANCESCO GESMUNDO, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

Nel corso delle nostre ricerche tendenti a mettere in evidenza legami deboli di coordinazione per mezzo degli spettri di assorbimento nell'ultra-rosso lontano, abbiamo ripetutamente potuto osservare bande di bassa frequenza attribuibili alle vibrazioni caratteristiche di legami di questo tipo, e che pertanto ne costituiscono una manifestazione spettroscopica diretta [1].

Nei cristalli ionici contenenti ioni poliatomici, le vibrazioni interne di questi possono essere considerate isolatamente, e dovrebbero essere in generale poco influenzate dagli ioni vicini. Tuttavia si constata che anche nei casi più semplici, ad esempio nei formiati e negli acetati metallici, gli spettri ultrarossi mostrano una notevole complicazione e differenze così sensibili al variare dell'atomo metallico, da rendere difficile e a volte impossibile un'interpretazione basata sull'ipotesi dello ione organico isolato, anche tenendo conto della possibile influenza del campo cristallino.

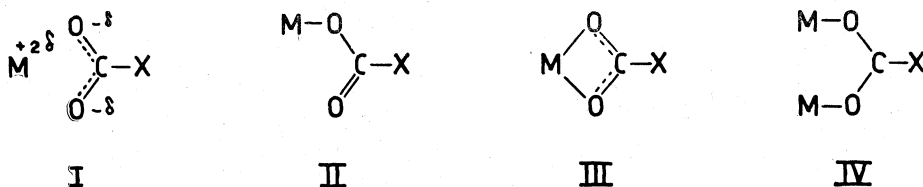


Fig. 1.

Già nel 1942 Jean Lecomte e coll. [2] avevano tentato un'interpretazione completa dello spettro d'assorbimento ultrarosso dei sali metallici di acidi organici, sulla base di un ricchissimo materiale sperimentale. Se è stato però possibile a questi Autori mettere in evidenza un certo numero di bande, regolarmente presenti, ed attribuirle ai modi di vibrazione dello ione isolato, essi avevano dovuto rinunciare all'interpretazione dettagliata dei singoli casi.

Infatti la struttura dei sali di questo tipo, determinata dagli studi roentgenografici, indica che l'anione organico può legarsi con il metallo in uno dei modi indicati in fig. 1 (dove $X = H, CH_3$, ecc.) [3].

Dato che il modo di coordinazione dipende dal metallo, si spiega che l'ipotesi dello ione isolato nel cristallo, presa genericamente, non permette

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (diretto dal prof. G. B. Bonino) - Genova.

(**) Nella seduta dell'11 aprile 1964.

di giustificare la complessità reale degli spettri, i quali vanno discussi caso per caso in base alla conoscenza del tipo di struttura. Qualche tentativo di questo genere, per casi isolati, è stato fatto da K. Nakamoto et al. [4], G. Costa et al. [5] e G. L. Caldow et al. [6].

Abbiamo studiato gli spettri di bassa frequenza di alcuni formiati e acetati allo stato cristallino, scelti in modo da rappresentare i vari tipi di struttura possibili, allo scopo di controllare anche in questo caso l'esistenza di manifestazioni dirette dei deboli legami coordinativi.

PARTE SPERIMENTALE.

Tutti i composti esaminati sono stati ottenuti per dissoluzione di un sale od ossido metallico nell'acido formico o acetico, secondo i metodi classici della letteratura [7]. Il prodotto precipitato si purifica per ricristallizzazione.

TABELLA I.

Spettro ultrarosso di assorbimento di formiati e acetati metallici cristallini tra 700 cm⁻¹ e 70 cm⁻¹.

FORMIATI				ACETATI					
Na	Pb	Cu	Ni	Na	Pb	Zn	Cu	Co	UO ₂
		606 <i>d</i>							694 <i>m</i>
		475 <i>d</i>		645 F	673 F	702 F	692 F	680 F	680 F
		396 F	565 F						663 <i>d</i>
			355 <i>m</i>					647 <i>m</i>	
210 F	110 F	190 F	220 F	615 F	654 <i>m</i>	622 <i>m</i>	629 F	624 <i>m</i>	612 <i>m</i>
								610 <i>m</i>	
				530 <i>d</i>	622 <i>d</i>				
				474 <i>m</i>	470 <i>d</i>	400 <i>d</i>	538 <i>d</i>	510 <i>d</i>	548 <i>d</i>
									524 <i>d</i>
						270 F	374 F	317 F	492 <i>d</i>
									477 <i>d</i>
							327 F		437 F
									420 <i>m</i>
							270 F	253 F	264 F
				160 F	170 F	190 F	184 F	160 <i>m</i>	170 <i>d</i>
						110 F		105 <i>m</i>	

Gli spettri sono stati misurati sulle polveri cristalline impastate con olio di vaselina (15–30 μ), o sotto forma di pastiglie di politene secondo una tecnica già descritta [8]. Fino a 50 μ si sono usati spettrometri commerciali a prismi di bromuro di cesio e ioduro di cesio, e al disotto di questo limite uno spettrometro a reticolo realizzato presso questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. di Genova [9].

Le frequenze (in cm^{-1}) dei massimi di assorbimento osservati, sono raccolte in Tabella I, con un'indicazione approssimativa delle intensità relative (F = forte; m = media; d = debole).

DISCUSSIONE.

Le vibrazioni delle ione formico libero sono state studiate da vari Autori [2, 10, 11]: quella di più bassa frequenza, corrispondente ad una deformazione simmetrica del carbonile, è stata attribuita recentemente con sicurezza da R. Newmann [12] ad una banda a 784 cm^{-1} del formiato di sodio. Non dovrebbero pertanto esistere altri assorbimenti di più bassa frequenza negli spettri dei formiati di struttura I.

Quanto agli acetati, un'assegnazione definitiva delle frequenze vibrazionali si trova soltanto nel lavoro abbastanza recente di L. H. Jones e E. McLaren [13]. Tutte le frequenze fondamentali dello ione acetico sono state attribuite da questi Autori e si trovano al disopra di 400 cm^{-1} , ad eccezione dell'oscillazione torsionale teoricamente inattiva nella simmetria C_{2v} , per la quale si può prevedere una frequenza assai bassa.

I nostri spettri nel lontano ultrarosso si mostrano in generale più poveri di bande nei formiati che negli acetati, come prevedibile per la minore complessità dello ione. Tuttavia anche nelle due serie di sali prese separatamente si riscontrano differenze marcate negli spettri al variare del catione, analogamente a quanto avviene nel vicino ultrarosso.

A) *Formiati.*

I risultati roentgenografici [14] indicano per il formiato sodico una struttura I, con le due lunghezze di legame C—O uguali (1,27 Å). In effetti questo sale, come il corrispondente sale di piombo, che deve possedere di conseguenza una struttura analoga, non mostra alcuna banda al disotto di 700 cm^{-1} e fino a 400 cm^{-1} , come prevedibile.

Ma il formiato di rame possiede una banda intensa in questa regione, e quello di nichel due. Queste bande, che non sono attribuibili a vibrazioni dello ione organico, ma cadono nella zona delle vibrazioni di valenza di legami coordinativi metallo-ossigeno, sono quindi un sicuro indice di struttura di tipo II, III o IV.

In realtà per il formiato di rame gli studi roentgenografici di R. Kiriya et al. [15] hanno mostrato una struttura di tipo III con l'atomo di rame

tetracoordinato con gli ossigeni di quattro differenti ioni formici, in una configurazione approssimativamente quadrata. La struttura cristallina del formiato di nichel non è nota, ma i nostri risultati sono inequivocabili, e l'elevato valore della più alta delle frequenze esterne allo ione (565 cm^{-1}) ci permette di prevedere legami nichel-ossigeno di notevole forza.

Tutti i quattro formiati studiati presentano però la caratteristica notevole di una banda larghissima e intensa, centrata tra 110 e 220 cm^{-1} , inesplicabile sulla base delle strutture di tipo covalente, in quanto si manifesta anche nei formiati ionici di sodio e piombo.

Un'ipotesi suggestiva, ma che possiamo soltanto indicare con tutte le riserve data la scarsità di dati di riferimento e di risultati sperimentali e teorici in questo campo, è che si tratti qui di un'interazione tra l'atomo d'idrogeno di uno ione e gli ossigeni di ioni adiacenti nel cristallo. Bande nel lontano infrarosso caratteristiche dei legami a idrogeno sono state messe in evidenza da uno di noi (V. L.) in recenti lavori [16], e la larghezza stessa della banda in questione, che si estende in ogni caso da 400 cm^{-1} ad oltre 70 cm^{-1} (limite inferiore delle nostre misure) e presenta una struttura mal definita, si accorderebbe con una vibrazione di questo tipo.

B) *Acetati.*

Anche per gli acetati, data la bassa simmetria dello ione libero (C_{2v}), non si dovrebbero avere grandi differenze tra gli spettri infrarossi dei vari sali se fosse vera in ogni caso la struttura ionica. In realtà l'effetto della variazione del metallo sugli spettri è assai notevole, ed anche qui i sali di alcuni metalli si distinguono nettamente da quelli di altri per numero di bande nello spettro.

Tutti gli acetati mostrano due bande intense tra 600 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , corrispondenti, in base all'attribuzione di L. H. Jones e E. McLaren [13] alla deformazione antisimmetrica $\text{O}-\widehat{\text{C}}-\text{O}$ e alla vibrazione *rocking* nel piano del carbonile.

Si ritrova anche regolarmente una banda nella zona di $400-500\text{ cm}^{-1}$, corrispondente al *rocking* CO_2 fuori del piano.

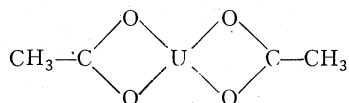
Alle frequenze più basse, gli acetati di sodio e di piombo presentano una sola banda, rispettivamente a 160 cm^{-1} e circa 170 cm^{-1} , che è ragionevole attribuire all'oscillazione torsionale intorno all'asse $\text{C}-\text{C}$ (ν_6 di classe A_2). Questa è teoricamente inattiva nella simmetria C_{2v} , ma diventerebbe attiva e misurabile nello spettro infrarosso per effetto del campo cristallino.

Dall'assenza di ulteriori bande, si deduce che i due composti, dei quali non sembra nota la struttura, sono di tipo ionico (formula I).

Negli altri acetati studiati (zinco, cobalto, rame e uranile) gli spettri mostrano regolarmente, al disotto di 700 cm^{-1} , oltre alle tre bande caratteristiche del gruppo acetico, altri assorbimenti intensi che indicano l'esistenza di legami coordinativi. In effetti i dati roentgenografici noti per gli acetati di

zinco [17], di cobalto [18] e di rame [19] rivelano rispettivamente strutture di tipo II, III e IV.

Dell'acetato di uranile non è nota la struttura, ma vi sono chiare indicazioni [20] che in soluzione acquosa esiste un'elevata tendenza alla formazione di legami covalenti tra il gruppo acetico e il gruppo uranile. Sembra quindi probabile che nell'acetato di uranile solido i gruppi acetici siano uniti da legami covalenti secondo la formula:



I due ossigeni uranilici si trovano in direzioni perpendicolari al piano, in modo da portare ad una coordinazione ottaedrica.

I risultati dei nostri spettri indicano quindi che nonostante le differenze strutturali i legami coordinativi si manifestano con assorbimenti intensi nel lontano ultrarosso.

Se si ammette, ciò che è probabilmente giustificato, che tra queste bande quelle di più alta frequenza corrispondano alle vibrazioni di valenza metallo-ossigeno, i valori delle frequenze possono dare un'indicazione approssimativa delle forze dei legami coordinativi, che sarebbero nel nostro caso $\text{UO}_2 > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn}$. Questa conclusione si accorda con i gradi di covalenza dei legami calcolabili [21] dalle distanze di legame ($\text{Zn}-\text{O} = 2,17 \text{ \AA}$; $\text{Co}-\text{O} = 2,12 \text{ \AA}$; $\text{Cu}-\text{O} = 1,97 \text{ \AA}$).

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO e V. LORENZELLI, «Ann. Chim.», 52, 620 (1962); V. LORENZELLI e F. GESMUNDO, «Rend. Accad. Lincei», 35, 524-529 (1963); V. LORENZELLI, F. GESMUNDO e G. RANDI (in corso di pubblicazione).
- [2] F. DOUVILLÉ, C. DUVAL e J. LECOMTE, «Bull. Soc. Chim.», 9, 548 (1942).
- [3] K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley, New York 1963.
- [4] K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO e A. E. MARTELL, «J. Am. Chem. Soc.», 83, 4528 (1961).
- [5] G. COSTA, E. PAULUZZI e A. PUXEDDU, «Gazz. Chim. Ital.», 87, 885 (1957).
- [6] G. L. CALDOW, A. B. V. CLEAVE e R. L. EAGER, «Can. J. Chem.», 38, 772 (1960).
- [7] PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, Ed. Masson, Paris.
- [8] P. DELORME e V. LORENZELLI, «J. Phys. Radium», 23, 589 (1962).
- [9] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 53, 213 (1963).
- [10] O. THOMAS, «J. Chem. Phys.», 18, 761 (1950).
- [11] K. ITO e H. J. BERNSTEIN, «Can. J. Chem.», 34, 170 (1956).
- [12] R. NEWMAN, «J. Chem. Phys.», 20, 1663 (1952).
- [13] L. H. JONES e E. McLAREN, «J. Chem. Phys.», 22, 1796 (1954).

- [14] W. H. ZACHARIASEN, « Phys. Rev. », 53, 917 (1938); « J. Am. Chem. Soc. », 62, 1011 (1940).
- [15] R. KIRIYAMA, H. IBAMOTO e K. MATSUO, « Acta Cryst. », 7, 482 (1954).
- [16] V. LORENZELLI, Comunicazione VII Congresso Europeo di Spettroscopia Molecolare, Budapest 1963.
- [17] J. H. TALBOT, « Acta Cryst. », 6, 720 (1953).
- [18] J. N. VAN NIEKERK e F. R. L. SCHOENING, « Acta Cryst. », 6, 609 (1953).
- [19] J. N. VAN NIEKERK e F. R. L. SCHOENING, « Acta Cryst. », 6, 227 (1953).
- [20] L. SACCONI e G. GIANNONI, « J. Chem. Soc. », 2368 (1954); *ibid.*, 2751 (1954).
- [21] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New York 1959.