

ВИБРАЦИОНИ СПЕКТРИ НА ПРОТОНИРАНИ, ДЕЛУМНО И ЦЕЛОСНО  
ДЕУТЕРИРАНИ МОНОХИДРАТИ НА МЕТАЛ(II) КАЛИУМОВИ ФОСФАТИ

VIBRATIONAL SPECTRA OF PROTONATED, PARTIALLY AND FULLY  
DEUTERATED MONOHYDRATES OF METAL(II) POTASSIUM PHOSPHATES

Б. Шойџрајанов, С. Ѓорѓевиќ и Г. Јовановски

Хемиски факултет, Универзитет "Кирил и Методиј" - Скопје

**ABSTRACT:** The study of the partially deuterated analogues of  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  shows unequivocally that the band appearing around  $1470 \text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the protonated compound originates from the HOH bending vibration, despite the fact that its frequency is for more than  $100 \text{ cm}^{-1}$  lower than in the gas-phase spectrum of  $\text{H}_2\text{O}$ . The situation in the rest of  $\text{MKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  compounds is complicated by the appearance, in the HOH bending region, of several bands of comparable intensity. In the case of the nickel compound the assignment of the stretching and bending HDO vibrations is straightforward, whereas the location of the HDO librations is difficult.

#### УВОД

Пред повеќе од шест години [1] во спектарот на монохидратот на никел калиум фосфат (едно од соединенијата со општа формула  $\text{MKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , каде што  $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$  или  $\text{Cd}$ ) забележавме постоење, во HOH деформационата област, само на една поинтензивна лента (в. Сл. 1), но таа се наоѓаше на  $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$  значи за повеќе од  $100 \text{ cm}^{-1}$  и о н и с к о одошшо кај гасовишата вода. Доста сличен е спектарот на кобалтовото соединение, додека кај другите членови на серијата се гледаат (в. Сл. 2), најмалку две повеќе или помалку јасно издиференцирани ленти со споредлив интензитет од кои едната може да биде [1] дури на  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ! Оттогаш ние на овој проблем постојано се наврќавме [2-4], обидувајќи се да фрливме повеќе

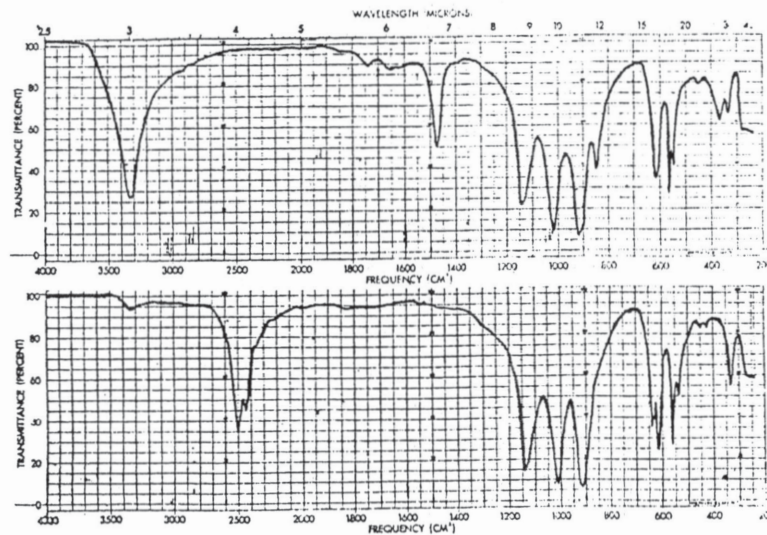
светлина врз структурните и спектрални карактеристики на оваа серија соединенија, како и на соединенијата од аналогните серии на метал амониум фосфати монохидрати и метал амониум арсенати монохидрати.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

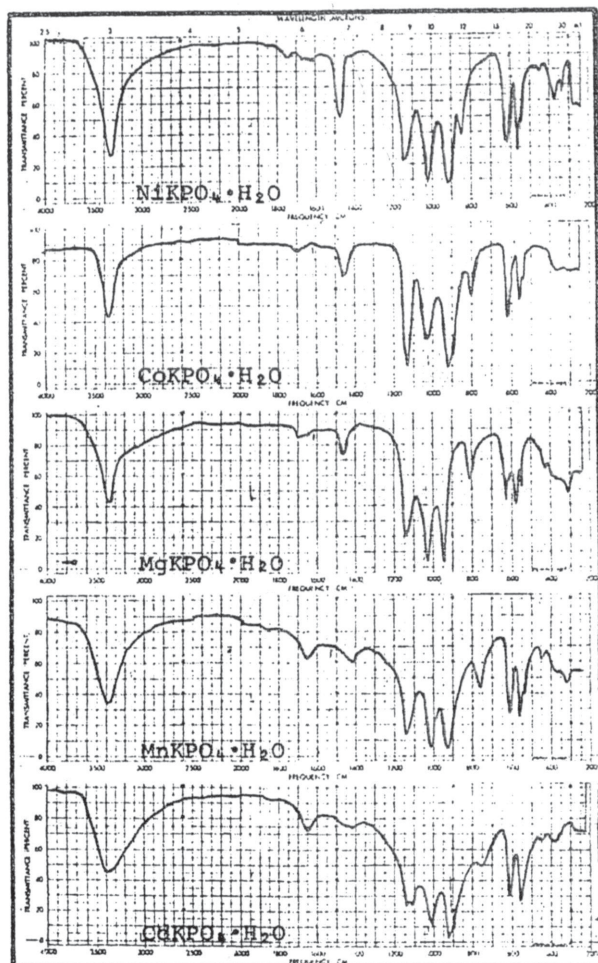
Испитуваните соединенија беа приготвени според литературни методи [5]. Деутерирањето беше вршено на тој начин што наместо водени раствори при препаратацијата беа употребувани раствори во смеси од  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  со различна содржина на деутериум. Инфрацрвените спектри беа снимени на инструментите Perkin-Elmer 521 и Perkin-Elmer 580, а раманските на ласерскиот рамански спектрофотометар JEOL JRS-S1B. За екситација беше ползувана линијата на 514,5 nm на  $\text{Ar}^+$  ласер (производ на Coherent Radiation).

#### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Инфрацрвениот спектар на  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и на неговиот деутериран аналог е покажан на Сл. 1, а спектрите на сите соединенија од серијата  $\text{MKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  се дадени на Сл. 2.



Сл. 1. Инфрацрвени спектри на  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$



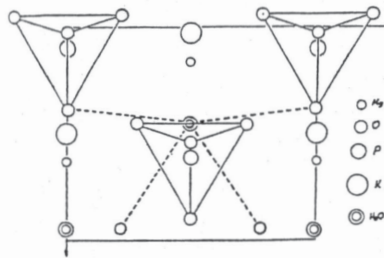
Сл. 2. Инфрацрвени спектри на соединенијата од типот  $MKPO_4 \cdot H_2O$

лородот што не припаѓа на фосфатните јони лежи (в. Сл. 3) на рамнина на симетрија во која нема, на погодни растојанија,

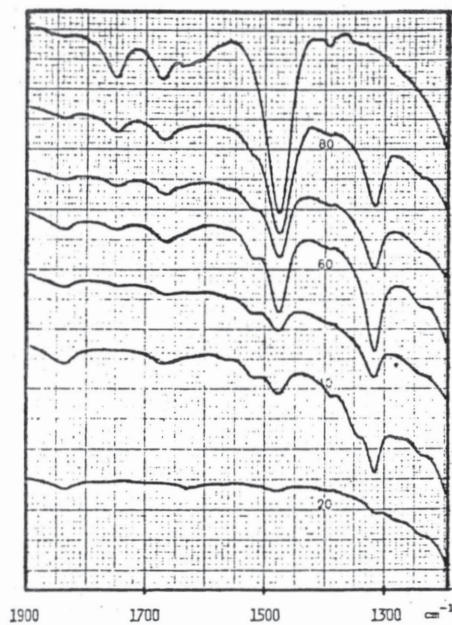
Она што, при интерпретацијата на овие спектри, треба прво да се реши е прашањето за тоа дали се работи за висшински хидрати или, можеби, за соединенија со поинаква природа (за аналогните метал амониумови соединенија била предложена [6,7] формула од типот  $(NH_4)_m[PO_3OH](OH)_n$ , макар што истите автори подоцна го коригирале своето гледиште [8]).

За решавање на овој проблем ние презедовме кристалографски и спектроскопски испитувања.

Определувањето на кристалната структура на  $MgKPO_4 \cdot H_2O$  покажа [9] дека основниот структурен мотив кај калиумовите соединенија е ист како кај изоморфните амониумови аналози, а кис-



Сл. 3. Проекција на структурата на  $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  долж оската  $b$



Сл. 3. Инфрацрвени спектри во  $\delta(\text{NOH})$  областа на делумно деутерирани обрасци на  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (содржината на деутериум расте одозгора надолу)

протон-акцептори. Наспроти на тоа, постојат, од секоја страна на рамнината на симетрија, по два фосфатни кислороди што се наоѓаат на растојанија (2,811 и 2,915 Å) погодни за образување на водородни врски со протоните сврзани на нефосфатниот кислород кој, се чини, мора да биде кислород од вода. Постоењето, меѓутоа, на четири потенцијални протон-акцептори (тие, инаку, лежат во иста рамнина, чија равенка е  $8,11Y + 1,45Z - 14,81 = 0$ , додека нефосфатниот кислород лежи на  $\approx 0,31$  над оваа рамнина) создава услови за образување на две бифуркирани водородни врски, еквивалентни на обата протони од молекулите вода.

Вибрационите спектри даваат уште подиректни докази за тоа дека се работи за вистински хидрати.

Така, во раманските спектри отсуствуваат ленти карактеристични за P-OH валентни вибрации, додека, од друга страна, инфрацрвените спектри на парцијално деутерираните соединенија (Сл. 4) покажуваат оти со растење на содржи-

ната на деутериум отпрвин растат, а потоа опаѓаат по интензитет ленти што несомнено се HDO аналози на лентите



Сл. 5. OH и OD валентна област во инфрацрвените спектри на делумно деутерираниите обрасци на  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

во деформационата НОН област кај протонираните соединенија. Така се однесува, на пример, лентата на  $\approx 1320 \text{ cm}^{-1}$  кај делумно деутерираниите обрасци на  $\text{NiKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и таа мора да е HDO аналог на лентата на  $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$  во спектарот на протонираното соединение.

До истиот заклучок - дека се работи за молекули вода може да се дојде и со посматрање на областа на валентните OD вибрации (Сл. 5). Тука, имено, првин се појавува (при мала содржина на деутериум) една лента што потекнува од OD валентната вибрација (синфазната валентна вибрација на молекулите HDO) која, потоа, постепено бива заменета со дублет од ленти што потекнуваат од антисиметричната и симетричната валентна вибрации на  $\text{D}_2\text{O}$  молекулите. При интермедииерни односи H:D се гледаат, се разбира, шри ленти.

Од сето погоре изложено се гледа дека соединенијата за кои станува збор се хидрати и дека лентата на  $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$  ѝошек-

нува од вибрации на молекули вода. Не е, меѓутоа, веднаш очигледно дека се работи за НОН деформации, а не, да речеме, за некој либрационен мод. Сепак, извонредно тешко е да се замислат можни причини за ваквото евентуално екстремно големо повишување на фреквенцијата на либрации (повеќе од  $450 \text{ cm}^{-1}$  над највисоката најдена [10] либрациона фреквенција), макар што и објаснението за *снижување* на деформационата НОН фреквенција е тешко. Последново би можело, евентуално, да биде резултат на образување на бифуркирани водородни врски преку делувањето на ефект сличен на оној дискутиран [2] за случајот на хидрати кај кои би се очекувало забележително сплескување на потенцијалната јама за овој вид вибрација. Појавата на повеќе ленти кај другите соединенија од оваа серија би можело да биде, барем делумно, предизвикано со фермиевска резонанција [2].

Што се однесува до либрации, пак, на ваков вид движења без сомнение може да се припише лентата што се јавува, кај одделните соединенија од серијата, меѓу  $850$  и  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Оваа лента е, веројатно, резултат на мавталната (*wagging*) либрација со оглед на фактот што за неа не може да се најде НДО аналог на фреквенција средна меѓу  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  фреквенциите, макар што соодветното спектрално подрачје е сосем чисто, а моделните пресметнувања [11] покажале дека тоа е она што треба да се очекува за нишалната (*rocking*) либрација. Втората очекувана  $\text{H}_2\text{O}$  либрација е скриена под лентите што потекнуваат од деформационите ОРО вибрации (компоненти на  $\nu_4$  фосфатниот мод), додека нејзиниот  $\text{D}_2\text{O}$  аналог лежи на околу  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Релативно ниската фреквенција е во согласност со асигнацијата на оваа лента на *rocking* модот кој, за тетраедарски координирани молекули вода (такви, приближно, се водите во нашиов случај), би требало да има [11] најниска фреквенција од сите три либрации. Последново, инаку, е важно и за отфрлање на претпоставката

за тоа дека лентата на  $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$  би можело да биде резултат на ваков вид либрација. Поради постоењето на интензивни ленти во очекуваната област, лоцирањето на HDO аналогот на лентата од  $\approx 430 \text{ cm}^{-1}$  кај деутератот е практички невозможно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Шоптрајанов, П. Корнети, И. Петров, *3. Jugoslavanski kongres za čisto in uporabno kemijo, Izvlečki referatov*, I-30, Ljubljana, 1972.
2. Б. Шоптрајанов, *Посебни изданија, Кн. 16*, Природно-математички факултет на Универзитетот Кирил и Методиј - Скопје, Скопје, 1973.
3. В. Šoptrajanov, S. Djordjević, I. Petrov, *VII Национална конференција по спектроскопија с меѓународно учество, Резюме*, Н-4, Слнчев бряг, 1976.
4. Б. Шоптрајанов, С. Ѓорѓевиќ, Г. Јовановски, С. Поцев, *Шесто советување на хемичарише и шетнолозише на Македонија, Синопсиси*, 99, Скопје, 1977.
5. H. Basset, W. Bedwell, *J. Chem. Soc.* 1933, 854.
6. Ю. А. Иванов, Ю. К. Егоров-Тисменко, М. А. Симонов, Н. В. Белов, *Кристаллографија* 19, 1076 (1974).
7. Ю. А. Иванов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, *Кристаллографија* 21, 207 (1976).
8. Ю. А. Иванов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, *Кристаллографија* 22, 171 (1977).
9. G. Jovanovski, S. Posev, B. Kaitner, *Izvještaj Jugoslavenskog centra za kristalografiju* 12, 118 (1977).
10. M. Falk, O. Knop во F. Franks (Ed.), *Water: A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 1973.
11. A. Eriksson, J. Lindgren, *J. Mol. Struct.* 48, 417 (1978).