

УДК 535:375.001.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ДЕРНОВА, Н. Ф. КОВАЛЕВ, Н. В. КОЗЛОВА,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ИНТЕНСИВНОСТИ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТЕТРАБРОМИДОВ И ТЕТРАХЛОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV Б ГРУППЫ

Нами исследованы спектры комбинационного рассеяния (к.р.) жидких SiBr_4 , GeBr_4 , GeCl_4 , SnBr_4 и SnCl_4 , а также растворов этих соединений и CBr_4 в четыреххлористом углероде и циклогексане. При этом измерены абсолютные интенсивности, степени деполяризации и ширины линий к.р. (табл. 1 и 2). Спектры к.р. жидких MCl_4 изучены нами ранее (¹). Для жидких тетрабромидов в литературе сообщаются лишь частоты и относительные интенсивности линий к.р. (^{2, 3}).

Регистрация спектров всех соединений, кроме CBr_4 , проводилась на приборе ДФС-12 при $\sim 30^\circ$. Эталонем служила линия 802 см^{-1} циклогексана. Параметры линий в спектре раствора CBr_4 в CCl_4 записаны на приборе «Coderg» с лазерным возбуждением.

На основе полученных значений частот в спектрах MBr_4 и среднеквадратичных амплитуд (⁴), а также результатов ранее проведенных исследований (⁵⁻⁹) вычислены силовые коэффициенты (табл. 3) и нормированные формы колебаний молекул этого ряда. Силовые постоянные закономерно убывают с увеличением атомного номера М и длины связи М—Br, что согласуется с уменьшением жесткости последней. Анализ форм показывает,

Таблица 1

Основные параметры линий в спектрах к.р. жидких MBr_4 и GeCl_4

MX_4	Тип колебания	Обозначение	Частота, см^{-1}	Степень деполяризации ρ	Полуширина, δ , см^{-1}	Стандартная интенсивность R	$(5b^{1/2} + 13g^{1/2}) \cdot 10^4$, $\text{см}^4 \cdot \text{г}^{-1}$
SiBr_4	A_1	ν_1	249	0	2,4	2,18	49,65
	E	ν_2	92	0,86	6,6	0,24	5,51
	F_2	ν_3	485	0,86	28,0	0,99	22,40
		ν_{3s}	—	—	17,3	0,72	16,41
	F_2	ν_4	139	0,86	4,2	0,25	5,72
GeBr_4	A_1	ν_1	235	0	2,8	5,04	114,80
	E	ν_2	79	0,86	7,5	0,34	7,84
	F_2	ν_3	327	0,86	16,4	1,86	42,31
		ν_{3s}	—	—	11,9	1,42	32,35
	F_2	ν_4	111	0,86	4,9	0,51	11,62
SnBr_4	A_1	ν_1	220	0	2,8	11,61	264,12
	E	ν_2	64	0,86	10,5	0,71	16,02
	F_2	ν_3	278	0,86	12,7	3,00	68,08
		ν_{3s}	—	—	9,4	2,44	55,40
	F_2	ν_4	88	0,86	7,9	0,75	16,96
GeCl_4	A_1	ν_1	395	0	6,0	3,40	74,39
	E	ν_2	131	0,86	11,0	0,33	7,22
	F_2	ν_3	456	0,86	19,9	0,83	18,16
		ν_4	172	0,86	8,6	0,26	5,69

Примечание. ν_{3s} — симметричная часть контура, выделенная из наблюдаемой в целом несимметричной линии к.р. ν_3 .

что вырожденные колебания в спектрах тетрабромидов, как и соответствующих тетрахлоридов, сильно взаимосвязаны. При переходе от CBr_4 к SnBr_4 взаимодействие координат ослабляется.

В спектрах индивидуальных тетрабромидов ширины линий $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ возрастают при переходе к молекулам с более тяжелым центральным атомом и к более вязким жидкостям. Это может быть объяснено

Таблица 2

Параметры линий к.р. в спектрах растворов тетрахлоридов и тетрабромидов элементов IVB группы

MX_4	Колебание	Частота, см^{-1}	Полуширина δ , см^{-1}	Стандартная интенсивность R
GeCl_4	$\nu_1(A_1)$	395	5,6	4,08
	$\nu_2(E)$	131	9,2	0,32
	$\nu_4(F_2)$	171	7,5	0,30
	$\nu_1(A_1)$	368	6,4	5,54
SnCl_4	$\nu_2(E)$	105	10,5	0,35
	$\nu_3(F_2)$	403	11,9	1,13
	$\nu_4(F_2)$	128	8,7	0,33
	$\nu_1(A_1)$	270	2,0	1,31
CBr_4	$\nu_2(E)$	128	4,0	0,12
	$\nu_3(F_2)$	673	11,5	0,97
	$\nu_4(F_2)$	184	4,5	0,25
	$\nu_1(A_1)$	236	2,6	5,35
GeBr_4	$\nu_2(E)$	81	6,5	0,34
	$\nu_3(F_2)$	329	(13,8)	1,94
	$\nu_4(F_2)$	112	4,4	0,53
	$\nu_1(A_1)$	222	(2,9)	(7,64)
SnBr_4	$\nu_2(E)$	70	8,7	0,66
	$\nu_3(F_2)$	284	9,4	2,59
	$\nu_4(F_2)$	90	6,0	0,78

Таблица 3

Силловые коэффициенты (10^3 см^{-2}) молекул ряда MBr_4

M	$r(\text{M}-\text{Br}), \text{\AA}$	K_q	h	$K_\alpha - O_\alpha$	$l_\alpha - O_\alpha$	$a_\alpha - b_\alpha$
C	1,94	4,356	0,447	1,977	0,230	0,755
Si	2,15	4,103	0,284	1,448	0,225	0,322
Ge	2,29	3,758	0,218	1,221	0,175	0,279
Sn	2,44	3,457	0,137	0,951	0,151	0,170

Примечание. $\epsilon_X = -\frac{1}{m_X}$, $\sigma_{\text{M-Br}} = -\frac{1}{r_{\text{M-Br}}}$.

главным образом на основе различий в эффективном локальном электростатическом поле окружения молекул. Контуры линий ν_3 , напротив, становятся уже при изменении атома M в указанном направлении и, как и в спектрах тетрахлоридов, регистрируются вытянутыми в длинноволновую сторону. Линии ν_1 , принадлежащие валентным колебаниям типа A_1 , наблюдаются наиболее узкими с шириной в пределах $2,5-3,0 \text{ см}^{-1}$. С учетом возможных ошибок измерения при известной аппаратной функции прибора $1,5 \text{ см}^{-1}$ пока нельзя сделать каких-либо выводов об изменениях ширины контура ν_1 . В отличие от аналогичных колебаний в спектрах MCl_4 линии ν_1 имеют симметричную форму. Последнее подтверждается также исследованиями других авторов ⁽¹⁰⁾. Все линии к.р. в спектрах MBr_4 имеют значительно меньшую ширину по сравнению с колебаниями соответствующих тетрахлоридов. Это свидетельствует об ощутимом вкладе в уширение контуров эффектов хаотического вращательного движения молекул и взаимодействия молекул с окружением.

Интенсивности в спектрах MBr_4 оказываются более высокими, чем у соответствующих тетрахлоридов, и возрастают при переходе от CBr_4 к $SnBr_4$ (спектр CBr_4 исследован в растворе). В спектрах тетрабромидов в значительно большей степени изменяется поляризуемость связей при их деформациях. Экспериментальные значения степеней деполяризации линий в спектрах MBr_4 равны теоретическим для сферического волчка. Невосимметричные части контуров линий ν_3 в спектрах индивидуальных жид-

Т а б л и ц а 4

Электрооптические параметры молекул ряда MBr_4

Параметры	Обозначение	CBr_4	$SiBr_4$	$GeBr_4$	$SnBr_4$
$\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_1} + 2 \frac{\partial a_{12}}{\partial q_1}\right) + 3 \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_2} + 2 \frac{\partial a_{12}}{\partial q_2}\right), A^2$	A	12,28	18,92	28,86	43,64
$a_{11} - a_{12}, A^3$	B	2,86	5,95	7,38	11,51
$\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_1} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q_1}\right) - \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial q_2} - \frac{\partial a_{12}}{\partial q_2}\right), A^2$	C	5,88	10,45	17,34	22,73
$\frac{1}{r_{C-H}} \left[\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \alpha_{12}} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \alpha_{12}}\right) - \left(\frac{\partial a_{11}}{\partial \alpha_{31}} - \frac{\partial a_{12}}{\partial \alpha_{34}}\right) \right], A^2$	D	0,37	0,00	2,05	2,40

костей деполяризованы. Они вносят значительную долю в общую интенсивность колебаний ν_3 (27, 23 и 19% в спектрах $SiBr_4$, $GeBr_4$ и $SnBr_4$ соответственно).

В первом приближении валентно-оптической теории нами вычислены электрооптические параметры и поляризации в спектрах к.р. изученных MBr_4 . При этом использованы экспериментальные значения интегральных интенсивностей, полученные в спектрах жидких MBr_4 ($M = Si, Ge, Sn$) и в спектре раствора CBr_4 в CCl_4 . Расчет выполнен при выборе знаков для следа и анизотропии тензора производных поляризуемости $+$ $-$ $+$ $+$. В ряду молекул MBr_4 параметры A, B, C (табл. 4) систематически возрастают с увеличением атомного номера M и оказываются выше соответствующих значений для MCl_4 . Эллипсоид поляризуемости связей $M-X$ ($X = Cl, Br$) вытягивается как при замене центрального атома более тяжелым, так и при переходе от тетрахлоридов к тетрабромидам.

С использованием метода наименьших квадратов получены линейные корреляционные соотношения, связывающие электрооптические параметры A и B и рефракции связей $M-Br$ (R_D):

$$A = 11,95 R_D - 101,91, \quad (1)$$

$$B = 3,20 R_D - 27,29. \quad (2)$$

Среднеквадратичное отклонение вычисленных значений электрооптических параметров от экспериментальных в первом случае равно 2,22, во втором 0,54, коэффициенты корреляции соответственно 0,97 и 0,98.

При растворении MCl_4 и MBr_4 в CCl_4 и циклогексане наблюдается наибольшее сужение линий $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ (табл. 2), которое также можно связать с изменением характера эффективного локального поля. В табл. 2 приведены параметры линий в спектрах 2M растворов MX_4 в CCl_4 . Полученные величины мало отличаются от наблюдаемых для 0,5 M раствора в CCl_4 . Несколько большие различия имеют место для растворов в циклогексане. Так, например, величина стандартной интенсивности линии $\nu_3(F_2)$ в спектре раствора $GeBr_4$ в циклогексане оказывается лежащей вблизи 1,3. Для некоторых MX_4 малая зависимость ширины деполяризованных линий к.р. от концентрации раствора наблюдалась и ранее ⁽¹⁰⁾. Контуров линий ν_1 в спектрах тетрахлоридов, свойства которых обсуждаются, например, в ^(11, 13), в спектрах растворов сохраняют свою структуру.

Сложная структура этих линий (в согласии с ⁽¹¹⁾) объясняется главным образом влиянием изотопного эффекта атомов хлора. В спектрах тетрабромидов этот эффект не разрешается.

Измеренные степени деполяризации в спектрах растворов MCl_4 для линий ν_1 близки к нулю, для линий вырожденных типов симметрии равны 0,86. Линии колебаний $\nu_3(F_2)$ в спектрах растворов теряют сложную структуру, что уже отмечалось ^(13, 14), и по ширине приближаются к графически выделенным симметричным частям контуров, наблюдаемых в спектрах индивидуальных жидкостей. Это происходит вследствие нарушения характера межмолекулярного взаимодействия в растворах по сравнению с чистыми жидкостями и ослабления возможных ассоциаций. Изотопный эффект в данном случае играет второстепенную роль.

Следует заметить, что при измерении интенсивностей колебаний тетрагалогенидов в спектрах их растворов вводилась поправка на изменение внутреннего поля по формуле Мироне ⁽¹⁵⁾. Значения интенсивностей линий в спектрах GeBr_4 и SnBr_4 (табл. 2) имеют лишь качественный смысл. Точность определения этих величин могла значительно понизиться вследствие проявляющихся в исследуемых растворах под действием возбуждающего света ртутной лампы фотохимических превращений. Для учета указанного фактора в формулу, определяющую интенсивность, по аналогии с методами ⁽¹⁶⁾ вводился множитель, приближенно описывающий поглощение образцом возбуждающего и рассеянного света. В спектре раствора SnBr_4 значение интенсивности линии $\nu_1(A_1)$ определяется весьма приближенно в связи с тесным перекрыванием этой линии с линией $\nu_2 \text{CCl}_4$. В спектре раствора SnBr_4 в циклогексане ширина указанной линии составляет $2,5 \text{ см}^{-1}$, стандартная интенсивность 11,23. В целом наблюдается некоторое увеличение интенсивности линий $\nu_1(A_1)$ и ослабление $\nu_3(F_2)$ в спектрах тетрагалогенидов в неполярных растворителях.

Саратовский педагогический институт
Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
9 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Дернова, И. Ф. Ковалев, М. Г. Воронков, ДАН, **202**, 625 (1972).
² D. A. Long, T. V. Spencer et al., Proc. Roy. Soc. A, **240**, 499 (1957). ³ G. W. Chantry, L. A. Woodward, Trans. Farad. Soc., **56**, 1110 (1960). ⁴ С. Сивин, Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды, М., 1971. ⁵ S. J. Cyvin, J. Brunwoll et al., Bull. Soc. chim. Belg., **73**, 5 (1964). ⁶ И. Н. Годнев, А. М. Александровская, А. С. Свердлин, ЖФХ, **36**, 2609 (1962). ⁷ Л. В. Белявская, В. П. Морозов, ЖФХ, **43**, 854 (1969). ⁸ И. Ф. Ковалев, Сборн. Физические проблемы спектроскопии, **1**, Изд. АН СССР, 1962, стр. 360. ⁹ Д. С. Быстров, Сборн. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1971, стр. 12.
¹⁰ Л. П. Калашникова, Н. К. Сидоров, Оптика и спектроскопия, **28**, 1121 (1970).
¹¹ Э. Г. Бруган, А. В. Плешков, Изв. высш. учебн. завед., Физика, **8**, 29 (1971).
¹² Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, Расчет молекулярных рефракций соединений элементов IVB группы периодической системы, М., 1971. ¹³ J. E. Griffiths, J. Chem. Phys., **49**, 642 (1928). ¹⁴ B. Moszynska, C. R., **256**, 1261, 2820 (1963). ¹⁵ P. Migone, Spectrochim. acta, **22**, 1897 (1966). ¹⁶ И. Брандмюллер, Г. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, М., 1964.