

УДК 539.193:543.422:546.289+546.31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. К. МАЛЬЦЕВ, В. А. СВЯТКИН, О. М. НЕФЕДОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ GeCl_2
ПО ИЗОТОПНОМУ РАСЩЕПЛЕНИЮ ПОЛОС И.-К. СПЕКТРА
В МАТРИЦЕ АРГОНА ПРИ 15° К

(Представлено академиком М. И. Кабачником 20 X 1975)

Строение дигалогенидов IV Б группы — аналогов метилена, — и химическая связь в этих молекулах представляют значительный интерес. Однако, если для CF_2 , SiF_2 и GeF_2 спектроскопические исследования позволили с высокой точностью установить значения валентного угла, то данные о строении более реакционноспособных дихлоридов ограничены, прежде всего из-за отсутствия их микроволновых спектров. Поэтому для определения структурных параметров используются в основном и.-к. спектры этих частиц, стабилизированных в матрицах инертных газов при гелиевых температурах. Именно таким путем по изотопному расщеплению полосы антисимметричного валентного колебания ν_3 был найден угол в SiCl_2 106–108°⁽¹⁾ и в SiCl_2 102–105°^(2, 3).

Для молекулы GeCl_2 из спектра к.р. в газовой фазе⁽⁴⁾ ранее были установлены лишь максимумы двух полос поглощения $\nu_1=399$ и $\nu_2=159$ см⁻¹, а позднее из и.-к. спектров GeCl_2 в аргоновой матрице, помимо ν_1 (399, согласно⁽⁵⁾, или 397 см⁻¹, по данным⁽⁶⁾), определено положение полосы ν_3 (374⁽⁵⁾ или 372 см⁻¹⁽⁶⁾). Отнесение указанных частот к колебаниям ν_1 и ν_3 было подтверждено поляризационными измерениями спектра к.р. матрично-изолированного GeCl_2 ⁽⁷⁾. В работе⁽⁵⁾ впервые наблюдалось дублетное расщепление полосы ν_3 с максимумами 374,5 и 371,5 см⁻¹, отнесенными соответственно к $\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$ и $\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, что позволило дать приближенную оценку угла Cl—Ge—Cl (90–100°). Однако полосы $\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$ и полосы молекул с различными изотопами германия, необходимые для более точного расчета валентного угла, до настоящего времени не были выявлены в спектральных исследованиях GeCl_2 .

Задача данной работы состояла в установлении тонкой изотопной структуры инфракрасных полос ν_1 и ν_3 молекулы GeCl_2 как по хлору, так и по германию, а также в определении с помощью изотопного расщепления геометрии и силовых постоянных этой частицы.

Источником молекул GeCl_2 в газовой фазе служил твердый полимер $(\text{GeCl}_2)_x$, методика получения и очистки которого описана нами ранее⁽⁸⁾. Стеклообразная вакуумированная ампула с образцом $(\text{GeCl}_2)_x$ была присоединена без контакта с атмосферой к оптическому гелиевому криостату⁽³⁾. Выдерживанием в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ тор при 70–80° в течение 1 часа из $(\text{GeCl}_2)_x$ были удалены примеси GeCl_4 ⁽⁸⁾, после чего температуру образца поддерживали постоянной (80°) в течение всего периода испарения (30 мин.). В этих условиях молекулярный пучок GeCl_2 осаждался в криостате одновременно с большим избытком аргона (~1000:1) на охлажденное до 15° К оптическое окно из CsI, которое для регистрации и.-к. спектра поглощения помещали на оптической оси спектрофотометра «Hitachi — Perkin — Elmer-225». Полученный спектр в области валентных колебаний Ge—Cl представлен на рис. 1 и 2.

Изотопная структура колебательных полос молекулы GeCl_2 достаточно сложна из-за наличия у германия пяти (70, 72, 73, 74 и 76) и у хлора

двух (35 и 37) природных изотопов. Поэтому каждая полоса GeCl_2 может расщепляться на 15 составляющих. Более того, анализ полученных нами спектров (рис. 2) указывает на перекрывание некоторых составляющих полос поглощения, что дополнительно усложняет их интерпретацию.

Отнесение найденных частот (табл. 1) проводили сравнением наблюдаемого спектра с ожидаемой относительной интенсивностью индивидуальных полос, принадлежащих различным изотопным комбинациям GeCl_2 , а также

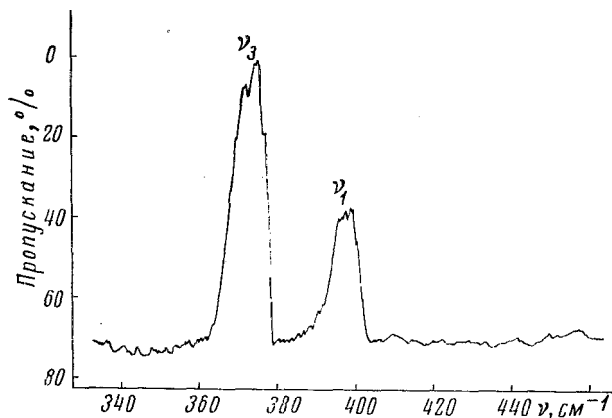


Рис. 1. И.-к. спектр молекулы GeCl_2 в матрице аргона при 15° K (область валентных колебаний Ge—Cl)

используя известные данные по расщеплению полос за счет изотопов германия в спектре молекулы GeF_2 (9). На основе первичного отнесения экспериментальных частот по расщеплению $\Delta\nu$ полосы ν_3 , обусловленному наиболее распространенными изотопами германия 70, 72, 74, и по разности частот $\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$ и $\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$ был определен с помощью уравнений (10) угол Cl—Ge—Cl.

Вычисленные значения валентного угла α приведены в табл. 2, причем погрешность вычислений (4–5°) определялась точ-

ностью измерения изотопного расщепления $\Delta\nu$, составляющей в общем случае 0,1 см^{-1} . Исключением являлась частота ν_3 изотопной молекулы $^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$, которая не могла быть установлена с достаточной точностью вследствие почти полного перекрывания с полосой молекулы $^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Таблица 1

Частоты колебаний изотопных разновидностей молекулы GeCl_2

Изотопные разновидности молекулы GeCl_2	Содержание в природной смеси, %	$\nu_1, \text{см}^{-1}$		$\nu_3, \text{см}^{-1}$	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
$^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	11,63	402,0	402,1	377,0	377,2
$^{72}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	15,58	400,2	400,3	375,1	375,2
$^{73}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	4,42		399,4		374,3
$^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	20,80	398,6	398,5	373,5	373,4
$^{76}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	4,43	(397,0)	396,9	(371,5)	371,7
$^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	7,59	(398,6)	398,9	(373,5)	373,4
$^{72}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	10,17	397,0	397,0	371,5	371,5
$^{73}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	2,88		396,1		370,5
$^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	13,57	395,2	395,3	369,7	369,6
$^{76}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	2,89		393,6		367,9
$^{70}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	1,24		394,7		370,7
$^{72}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	1,66	392,5	392,8	368,6	368,7
$^{73}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	0,46		391,9		367,8
$^{74}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	2,21	391,2	391,1	366,9	366,8
$^{76}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	0,47		389,4		365,1

Поэтому соответствующие величины $\Delta\nu$ имели погрешность 0,2 см^{-1} , и вычисленные по ним два значения α , обладавшие погрешностью 6–10°, не учитывались при усреднении. Среднее значение валентного угла молекулы GeCl_2 следует оценить как $99 \pm 4^\circ$.

Окончательное отнесение всех полученных частот было сделано путем сопоставления экспериментального и теоретически рассчитанного спектра GeCl_2 (табл. 1). Расчет силовых постоянных и решение колебательной задачи для молекулы GeCl_2 проводили по составленной нами программе, использующей известные соотношения ⁽¹⁰⁾, которые связывают силовые постоянные и частоты трехатомной симметричной нелинейной молекулы. Применялась также программа ⁽¹¹⁾, где используется итерационная процедура уточнения силовых постоянных методом наименьших квадратов.

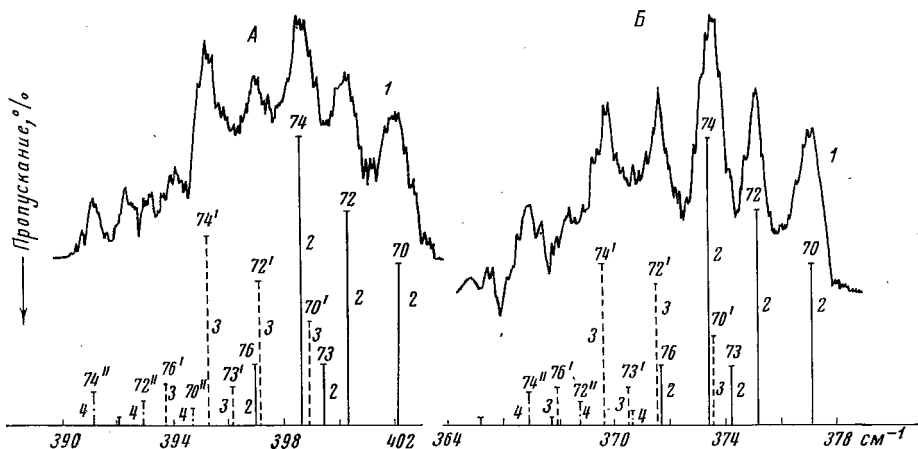


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемый (I) и рассчитанный спектр молекулы GeCl_2 . Колебательная полоса ν_1 (A) и колебательная полоса ν_3 (B). 2 — молекулы $^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$, 3 — молекулы $^{72}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$, 4 — молекулы $^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$; двузначные числа указывают массу изотопа германия i, интенсивности соответствуют процентному содержанию изотопных разновидностей GeCl_2 в природной смеси

При расчете были выбраны следующие параметры молекулы GeCl_2 : $r(\text{Ge}-\text{Cl})=2,11 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁾, $\angle \text{Cl}-\text{Ge}-\text{Cl}=99^\circ$ и значения десяти наблюдавшихся частот для различных комбинаций изотопов (табл. 1). Частоту деформационного колебания ν_2 принимали равной 163 см^{-1} ⁽⁷⁾. Варьирование длины связи в пределах $2,00-2,20 \text{ \AA}$ не сказывалось существенно на результатах вычислений.

Определенные таким путем силовые постоянные молекулы GeCl_2 имеют следующие значения (мдин/Å): $k_r=2,077$, $k_{rr}=0,221$; $k_{r\alpha}=0,020$; $k_\alpha=0,891$, а частоты колебаний, рассчитанные на основе полученной потенциальной функции, сопоставлены с экспериментальными данными в табл. 1 и на рис. 2A и B. Следует отметить практически полное совпадение теоретического и экспериментально полученного спектров с точностью $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$. Такое совпадение окончательно доказывает, в частности, принадлежность системы изотопных полос в области $402-390 \text{ см}^{-1}$ к ν_1 и в области $377-365 \text{ см}^{-1}$ к ν_3 . Следует отметить, что в спектре GeCl_2 , подобно SiCl_2 ^(2, 3), более интенсивная полоса антисимметричного колебания ν_3 имеет меньшую частоту, чем ν_1 , тогда как для дихлоркарбена наблюдается обратная картина ⁽⁴⁾.

Таблица 2
Расчет валентного угла GeCl_2 в матрице Ar

Изотопные полосы	Разность частот $\Delta\nu$, см^{-1}	Угол α , град.
$^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2-^{72}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	$1,9 \pm 0,1$	$97,7 \pm 5$
$^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2-^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	$3,5 \pm 0,2$	$92,2 \pm 6^*$
$^{72}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2-^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2$	$1,6 \pm 0,2$	$86,8 \pm 10^*$
$^{72}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2-^{72}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	$6,5 \pm 0,15$	$100,2 \pm 4$
$^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_2-^{74}\text{Ge}^{37}\text{Cl}_2$	$6,6 \pm 0,2$	$98,4 \pm 5$

Среднее 99 ± 4

* Не учитывалось при усреднении.

В соответствии с известными данными для рядов CF_2 , SiF_2 , GeF_2 (104,9; 100,9; 97,17°) и CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 (180; 120; 100°) ⁽¹²⁾ следовало предполагать, что значение угла Cl-Ge-Cl меньше, чем в молекулах SiCl_2 (102–105°) и CCl_2 (106–108°). С другой стороны, $\angle \text{Cl-Ge-Cl}$, очевидно, должен превышать значение 97,17° угла в GeF_2 , что типично для дихлоридов в сравнении с соответствующими дифторидами ⁽¹²⁾. Таким образом, результат, полученный нами для $\angle \text{Cl-Ge-Cl}$ (99±4°), попадает в интервал 97–102°, в котором можно было ожидать данную величину.

Значение 99° согласуется с углом Cl-Ge-Cl в молекулярных комплексах $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (94,6°) и $\text{GeCl}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (97,7°), установленным по данным рентгенографии ⁽¹³⁾. При этом близость значений угла для свободного дихлоргермилена в матрице и для второго из комплексов указывает на незначительную перестройку электронной структуры, происходящую при образовании последнего.

Определенное же методом газовой электронографии значение валентного угла $106,7 \pm 5^\circ$ для молекулы GeCl_2 в газовой фазе, полученной также из $(\text{GeCl}_2)_x$ ⁽⁸⁾, несколько отличается от величины угла GeCl_2 в матрице $99 \pm 4^\circ$ (хотя и не противоречит ей с учетом ошибки эксперимента). Ранее примеры такого различия для молекул AX_2 не отмечались в литературе ⁽¹⁴⁾. Однако наш анализ ⁽³⁾ показывает, что у сильно полярной молекулы GeF_2 в газовой фазе значение угла по микроволновым данным на 10–12° больше угла, подсчитанного из изотопного расщепления и.к. спектров в матрице. Поэтому до новых, более тщательных электронографических исследований остается предположить, что и у молекулы GeCl_2 (хотя она менее полярна, чем GeF_2) в газовой фазе величина угла также немного превышает значение, определенное по матричным и.к. спектрам.

Значения двух из силовых постоянных GeCl_2 , вычисленных в настоящей работе, находятся в хорошем согласии с постоянными k_r и k_{rr} , которые были определены ранее ⁽⁹⁾. При этом валентная силовая постоянная GeCl_2 , равная 2,08 мдин/Å, оказывается существенно меньше, чем в GeCl_4 , 2,4–2,7 мдин/Å ^(5, 15). Это указывает на ослабление связи в GeCl_2 по сравнению с GeCl_4 и на отсутствие вклада неподеленных пар электронов в связывание между атомами Ge и Cl.

Таким образом, нами впервые определено изотопное расщепление по хлору и германию полос ν_1 и ν_3 в и.к. спектре дихлоргермилена, что позволило установить значения силовых постоянных и валентного угла этой нестабильной молекулы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. E. Milligan, M. E. Jacox, J. Chem. Phys., v. 47, 703 (1967); L. Andrews, J. Chem. Phys., v. 48, 979 (1968); A. K. Maltsev, R. G. Mikaelian et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., v. 68, 3238 (1971).
- ² G. Maass, R. H. Hauge, J. L. Margrave, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 392, 295 (1972).
- ³ B. A. Святкин, Канд. дисс., М., 1976.
- ⁴ I. R. Beattie, R. O. Perry, J. Chem. Soc., A, 1970, 2429.
- ⁵ L. Andrews, D. L. Frederick, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 775 (1970).
- ⁶ W. A. Guillory, C. E. Smith, J. Chem. Phys., v. 53, 1661 (1970).
- ⁷ G. A. Ozin, A. Vander Voet, J. Chem. Phys., v. 56, 4768 (1972).
- ⁸ E. Vaida, I. Hargittai et al., J. Organometal. Chem., in press.
- ⁹ J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., v. 72, 4492 (1968); H. Huber, E. P. Kündig et al., Canad. J. Chem., v. 52, 95 (1974).
- ¹⁰ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra, N. Y., 1954.
- ¹¹ J. H. Schachtschneider, Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules, Calif., 1964.
- ¹² D. White, G. V. Calder et al., J. Chem. Phys., v. 59, 6649 (1973).
- ¹³ В. И. Кулишов, Н. Г. Бокий и др., ЖСХ, т. 11, 71 (1970); Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 812.
- ¹⁴ J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 21, 475 (1970).
- ¹⁵ E. Wendling, S. Mahmoudi, Bull. Soc. chim. France, № 3 (1971).