

УДК 535.33:539.196:621.373

ИК-СПЕКТР И НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ТРАНС-ХЛОРЭТИЛЕНДИХЛОРБОРАНА

Д. А. КНЯЗЕВ, Т. Г. АБЗИАНИДЗЕ, А. С. ЕГИАЗАРОВ, А. В. БОЧКАРЕВ,
Т. В. ДУДАУРИ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Приведены результаты исследования ИК-спектра газообразного и жидкого транс-хлорэтилендихлорборана $C_2H_2BCl_3$ — вещества, пригодного для лазерного разделения изотопов бора. Выполнено отнесение наблюдаемых частот к фундаментальным колебаниям изотопных форм. При использовании частот $C_2H_2^{10}BCl_3$ и $C_2H_2^{11}BO_3$ найдено силовое поле в гармоническом приближении и проведен расчет частот и форм нормальных колебаний.

В последнее время большое внимание привлекают лазерные методы разделения изотопов, основанные на селективной ИК-фотодиссоциации [2]. Лазерные методы по сравнению с традиционными химическими и физическими позволяют получать более высокие (на порядки выше) коэффициенты разделения.

В связи с этим важное значение приобретает поиск молекул, в которых селективная фотодиссоциация происходит сравнительно легко. Такой молекулой, перспективной для лазерного разделения изотопов бора, является молекула транс-хлорэтилендихлорборана $C_2H_2BCl_3$, получаемая путем присоединения BCl_3 к ацетилену и при ИК-лазерном облучении диссоциирующая на исходные вещества. При определенных условиях (наличие в реакторе следов кислорода и воды) в результате вторичных процессов образуется элементарный бор [1]. Легкость и высокая изотопическая селективность диссоциации дают возможность в определенном смысле говорить об уникальных свойствах молекулы $C_2H_2BCl_3$, благодаря которым она исключительно пригодна для лазерного разделения изотопов. Причины этого неясны, и для их выяснения необходим детальный анализ колебаний $C_2H_2BCl_3$, включающий учет ангармоничности. Прежде чем проводить такой анализ, необходимо интерпретировать колебательный спектр $C_2H_2BCl_3$ и рассчитать частоты и формы нормальных колебаний в гармоническом приближении.

Систематического исследования колебательного спектра $C_2H_2BCl_3$ ранее не проводилось, полный спектр чистого вещества не опубликован. В работе [11] снят ИК-спектр и дано отнесение лишь двух частот: 960 см^{-1} к валентному колебанию $\nu_{as}(^{11}BCl_2)$, 992 см^{-1} к $\nu_{as}(^{10}BCl_2)$, 1113 см^{-1} к $\nu(^{11}BC)$, 1147 см^{-1} к $\nu(^{10}BC)$. В этой связи представляет интерес детально изучить колебательный спектр $C_2H_2BCl_3$ и близких по строению молекул.

Экспериментальная часть

Синтез хлорэтилендихлорборана осуществлялся по методике [9] путем взаимодействия BCl_3 с ацетиленом. В качестве катализатора использовали $ZnCl_2$ на активированном угле вместо рекомендуемого дихлорида ртути [9]. Чистоту полученного вещества оценивали по температуре кипения, давлению насыщенных паров и масс-спектру, а

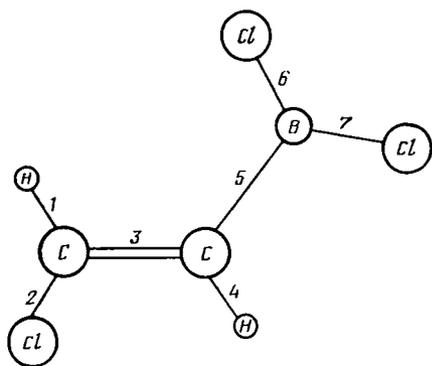
также по спектру ЯМР на ядрах ^{11}B . Вещество представляет собой индивидуальный изомер и не является смесью конформеров, отсутствует также примесь «димера» $(\text{CHCl}=\text{CH}_2)_2\text{BCl}$. В веществе присутствует 9 % стабилизатора (BCl_3) , что предотвращает возможность диссоциации.

ИК-спектр газообразного хлорэтилендихлорборана снимали на спектрофотометре SPECORD IR75. Длина оптического пути составляла 15 см, давление в кювете изменяли от 2 до 18 торр, температура комнатная. Окна кюветы изготовлены из КВг. ИК-спектр жидкого вещества записывали на приборе UR-10.

Расчет частот и форм нормальных колебаний

Расчет частот и форм нормальных колебаний хлорэтилендихлорборана проводили с помощью комплекса программ [4]. Поскольку структура молекулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_3$ не изучена, значения межъядерных расстояний были перенесены из молекул сходного строения [6—7] и составляли (в нм): 0,1093 (связь C—H); 0,1360 (C—Cl); 0,1373 (C=C); 0,1562 (C—B); 0,1732 (B—Cl). Значения валентных углов принимали равными 120° , что в пределах допустимой ошибки согласуется с данными для галогенированных этиленов [7] и метилгалогенборанов [6]. Массы атомов (в углеродных единицах): 34,9688 (Cl); 10,0129 (^{10}B); 11,00931 (^{11}B); 12,0 (C). Для водорода использовалась истинная масса 1,00783.

Молекулярная модель хлорэтилендихлорборана изображена на рисунке. Молекула $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_3$ имеет 18 колебательных степеней свободы. В качестве плоских колебательных координат вводили изменения длин связей и всех валентных углов. Нумерация валентных связей дана на рисунке. Неплоские координаты вводили следующим образом: ρ_1 — выход связи 3 из плоскости связей 1,2; ρ_2 — выход связи 3 из плоскости связей 4,5; ρ_3 — выход связи 6 из плоскости связей 5,7; χ — изменение двугранного угла между плоскостями, проведенными через связи 1,2 и 5,4. Координату, соответствующую повороту группы BCl_2 вокруг связи B—C, не вводили, поскольку в сходной молекуле CH_3BCl_2 , а также в B_2F_4 и B_2Cl_4 внутреннее вращение является практически свободным [6]. Молекулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_3$ полагали плоской.



Молекулярная модель транс-хлорэтилендихлорборана.

Исходное силовое поле нулевого приближения составляли путем переноса силовых постоянных из пропилена, хлористого этилена и из смешанных галогенидов бора [3, 10]. Обратную механическую задачу решали методом наименьших квадратов с помощью комплекса программ [4]. Значения силовых постоянных — обозначения даны в [3] — следующие (в 10^6см^{-2}):

$$K_1 = K_4 = 8,0; K_2 = 6,0; K_3 = 14,2; K_5 = 6,375; K_6 = K_7 = 5,75; K_{12} = 0,69; \\ K_{13} = 0,62; K_{23} = 1,11; K_{34} = 0,77; K_{35} = 1,1; K_{45} = 0,67; K_{56} = K_{57} = 0,36;$$

$$K_{67} = 0,24; H_1^2 = 0,15; H_1^3 = H_3^4 = 0,1; H_2^3 = 0,28; H_6^5 = H_7^5 = 0,365; H_6^7 = 1,48; A_1^{12} = A_2^{12} = A_2^{23} = 0,6; A_1^{13} = A_4^{34} = 0,71; A_3^{13} = A_3^{34} = 0,45; A_3^{23} = 0,3; A_6^{67} = A_7^{67} = -0,02; \rho_3^{12} = 0,409; \rho_3^{45} = 0,317; \rho_6^{57} = 0,522; \chi_{12}^{45} = 0,755.$$

Расчетные частоты изотопных форм транс-хлорэтилендихлорборана представлены в таблице. Нами проведена также полуколичественная оценка интенсивностей в ИК-спектре на основании дипольных моментов связей и их производных [8]. В таблице также даны результирующие интенсивности в условных единицах с учетом содержания изотопов в природной смеси (19,57 % изотопа ^{10}B).

Обсуждение

Полоса 1630 см^{-1} отнесена нами к валентному колебанию $\nu(\text{C} = \text{C})$. Согласно данным расчета, изотопический сдвиг этой частоты практически отсутствует, поэтому наблюдаемую в спектре полосу 1570 см^{-1} следует считать колебанием $\nu(\text{C} = \text{C})$ для π -комплекса $\text{C}_2\text{H}_2\text{BCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$.

Отнесение валентных $\nu(\text{C}-\text{H})$ и деформационных $\delta(\text{HCC})$ колебаний также не вызывает сомнений. Полосы $1720-1750$, $1900-1910$ и 2210 см^{-1} не могут быть отнесены к фундаментальным и, вероятно, являются составными частотами или обертонами.

Отнесение полос $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_2$ и $\nu(\text{BC})$ соответствует таковому в [11], а также в работе [13], посвященной исследованию алкил- и алкенилборанов. В области 550 см^{-1} должно находиться симметричное колебание $\nu_8\text{BCl}_2$ [13]. Согласно расчету, к этому колебанию необходимо отнести довольно сильную полосу 630 см^{-1} , такое отнесение подтверждается отсутствием изотопного сдвига данной частоты и ее высокой интенсивностью.

Серьезные затруднения вызывают отнесение и расчет неплоских колебаний ввиду того, что наиболее низкочастотные колебания ρ_{CCl} и ρ_{BCl} имеют частоты ниже 500 см^{-1} и не наблюдаются экспериментально, а практически важные для лазерного разделения изотопов колебания χ и ρ_{CH} имеют частоты, близкие к сильным полосам валентных колебаний ν_{CCl} и $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_2$, и перекрываются этими полосами. Поэтому к данным расчета неплоских колебаний, приведенных в таблице, следует относиться как к оценочным.

Колебательный спектр транс-хлорэтилендихлорборана

Эксперимент		Расчет				Условное отнесение
		частота, см^{-1}		интенсивность		
^{10}B	^{11}B	^{10}B	^{11}B	^{10}B	^{11}B	
		82	82	1,662	1,659	$\delta(\text{C1BC})$
		124	124	4,16	4,157	$\delta(\text{C1BC1})$
		275	275	0,261	0,263	$\delta(\text{C1BC})$
		308	306	2,004	1,991	$\delta(\text{C1CC})$
630	630	630	628	2,129	2,187	$\nu_{\text{s}}(\text{BCl}_2)$
830	830	834	829	1,186	1,742	$\nu(\text{CC1})$
980	956	988	957	15,857	13,576	$\nu_{\text{as}}(\text{BCl}_2)$
1150	1110	1143	1116	17,511	16,227	$\nu(\text{BC})$
1230	1230	1233	1233	3,731	3,443	$\delta(\text{HCC})$
1250	1250	1260	1254	0,664	0,687	$\delta(\text{HCC})$
1630	1630	1635	1634	1,574	1,409	$\nu(\text{C}=\text{C})$
3040	3040	3041	3041	0,419	0,417	$\nu(\text{CH})$
3070	3070	3072	3072	0,378	0,281	$\nu(\text{CH})$
		151	151	7,191	7,206	$\rho(\text{CC1})$
		508	490	27,477	25,208	$\rho(\text{BC1})$
		869	867	8,919	7,864	$\rho(\text{CH})$
		1009	1009	3,733	3,923	χ

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдушелишвили Г. И., Абзианидзе Т. Г., Егиазаров А. С. и др. Особенности диссоциации молекул хлорэтилдихлорборана в поле излучения CO₂ лазера. — Квантовая электроника, 1986, т. 13, № 2, с. 443—445. — 2. Баграташвили В. Н., Летохов В. С. Итоги науки и техники. Физика атома и молекулы. — М.: ВИНТИ, т. 2, ч. 2, 1981. — 3. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. — М.: Наука, 1976. — 4. Деметьев В. А., Грибов Л. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 5. Кузьменко В. А. Изотопически-селективная диссоциация молекул в одночастотном поле импульсного CO₂-лазера. — Журн. физической химии, 1984, т. 58, вып. 3, с. 727—729. — 6. Молекулярные постоянные неорганических соединений. — Справочник. Л.: Химия, 1976. — 7. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 8. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968. — 9. Herrick R. Arnold. — USA Patent Office 2.402.589 June 25, 1946. — 10. Aron J., Ford A. — S. Afr. J. Chem., 1982, vol. 35, N 4, p. 129—138. — 11. Jensen R. J., Hayes J. K., Cluff C. L., Thorne J. M. — IEEE J. of Quantum Electronic, 1980, QE—16, N 12, p. 1352—1356. — 12. Holliday A. K., Reade W., Seddon K. R., Steer J. — J. of Organomet. Chem., 1974, vol. 67, N 1, p. 1—6. — 13. Haubold W. — Z. Anorg. Allg. Chemie, 1974, Bd. 406, N. 2, p. 171—177.

Статья поступила 16 февраля 1989 г.

SUMMARY

The trans-chloroethylenedichloroborane C₂H₂BCl₃ — substance suitable for laser isotope separation of boron was studied by infrared spectroscopy. IR spectra of gas and liquid were obtained and compared with previous data. Assignments were made or all observed bands of two isotopic forms (C₂H₂¹⁰BCl₃ and C₂H₂¹¹BCl₃). Finally a normal coordinate analysis was carried out, and a consistent set of force constants was determined.