

546  
Ш65

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО  
ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им.С.М.КИРОВА

546.75.022

на правах рукописи

ШИШКИН Николай Яковлевич

УДК 546.75.022

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ  
ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Минск 1982

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте  
им.С.М.Кирова

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Иосифов Г.И.

кандидат химических наук, доцент Жарский И.М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Рамбиди Н.Г.

доктор химических наук, профессор Краснов К.С.

Ведущая организация: Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Защита состоится "\_\_\_" ноября 1982 г. в 10.00 час. на заседании специализированного Совета К-056.01.04 по приращению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова (220630, г.Минск, ул.Свердлова 13-а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан 15 октября 1982 года.

Ученый секретарь  
специализированного Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент

Е.М.Дятлова

Цель работы — экспериментальное определение и уточнение структурных параметров, в том числе групп симметрии геометрических моделей молекул семейства оксогалогенидов элементов УІВ подгруппы, а именно: диоксодихлорида хрома, диоксодибромидов молибдена и вольфрама, оксотетрабромид вольфрама. Для этого использована совокупность структурных методов — метод газовой электронографии, микроволновой спектроскопии (МКВ), масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ).

Научная новизна. Впервые методом газовой электронографии определены межъядерные расстояния и амплитуды колебаний пар атомов свободных молекул диоксодибромидов молибдена и вольфрама, оксотетрабромид вольфрама, а также уточнены структурные параметры диоксодихлорида хрома. Анализом электронографических, колебательно-спектральных и рентгенографических данных по оксогалогенидам элементов УІВ подгруппы показана правильность отнесения их молекулярных моделей к группе симметрии  $C_{4v}$ . Методом МКВ спектроскопии получены экспериментальные данные, подтверждающие правильность отнесения геометрических моделей молекул диоксодигалогенидов этих элементов к группе симметрии  $C_{2v}$ . Методом МСОИ изучен процесс распада  $WOCl_4$  с привлечением для анализа результатов ИС исследований  $ReOCl_4$  в качестве изовалентной молекулы сравнения. Установлена группа симметрии иона  $WOCl_4^-(C_{2v})$  и молекулы  $WOCl_3(C_2)$ .

Актуальность темы. Получение надежных экспериментальных структурных данных для молекул оксогалогенидов элементов УІВ подгруппы актуально как путь пополнения банка справочных данных, расчета термодинамических характеристик исследуемых соединений методами статистической термодинамики, для дальнейшего развития теории строения оловянных соединений тяжелых элементов. Расчетное определение структурно-энергетических параметров таких молекул в настоящее время эмпирическими методами ненадежно (в связи с отсутствием параметризаций) или полу- и неэмпирическими методами невозможно.

Практическая ценность. Результаты работы переданы в Институт неорганической химии СО АН СССР и Институт высоких температур АН СССР для использования в качестве справочных данных, необходимых для создания банка термодинамических и структурных характеристик веществ. Результаты переданы также в ИНХ СО АН

6572ap

СССР для решения технологических задач микроэлектроники и электотехники и в Институт Катализа СО АН СССР в качестве исходных данных для подбора гетерогенных катализаторов процессов органического синтеза.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано пять работ, в том числе три в международных изданиях.

Апробация. Результаты работы доложены на V Всесоюзном семинаре по расчетной квантовой химии (Черноголовка, 1981 г.) и на II Всесоюзном совещании по строению молекул в газовой фазе (Иваново, 1982 г.).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, библиографии из 123 названий и приложения. Объем диссертации 170 страниц машинописного текста, 36 таблиц, 11 рисунков.

## I

Анализ литературных данных по строению молекул оксогалогенидов элементов УІВ подгруппы в газовой фазе указывает на незавершенность исследований по оксобромидам Мо и W (устойчивых и мономерных в паре). Более того, для соединений этих элементов нет данных по длинам связи металл-бром в свободных молекулах в разной степени координации металла в насыщенном валентном состоянии. С другой стороны, очень многие оксогалогениды этих элементов, даже не устойчивые и не мономерные в паре, изучались методами колебательной спектроскопии. На основании анализа известных из литературы данных газовой электронографии, а также контуров полос поглощения в колебательных спектрах для оксотетрагалогенидов предложена модель молекул с симметрией  $C_{4v}$ . По литературным данным, группа симметрии  $C_{2v}$  для молекул диоксодигалогенидов была принята скорее a priori и не подвергалась серьезным сомнениям, а альтернативная группа  $C_s$  не обсуждалась.

Для геометрии молекулярных моделей оксотетрагалогенидов предлагались также группы  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ . Первую,  $C_{3v}$ , можно исключить даже предварительным анализом электронографических данных. Например, на кривой радиального распределения для геометрии модели симметрии  $C_{3v}$  (три экваториальных атома галогена и один аксиальный) должно наблюдаться

совсем иное распределение пиков, нежели для  $C_{4v}$  (или  $C_{2v}$ )-г.е. четырехпрактически эквивалентных атомов галогена. Вторая же предлагаемая группа симметрии  $C_{2v}$  до сих пор является альтернативой группе  $C_{4v}$ . Это связано с проблемами точности в электронографии и колебательной спектроскопии, а также с физической сущностью этих методов. Во всяком случае эти близкие по геометрии, но разные по симметрии варианты структур электронографически неразличимы. На это же указывают Роббет и Хедберги<sup>26</sup>, анализируя результаты своей электронографической работы по WOF<sub>4</sub>.

В диссертации определен также критерий, с помощью которого по экспериментальным данным исследуемую молекулу можно отнести к определенному типу симметрии. Показано, что для определения группы симметрии требуется использовать такой физический метод, в расчетном аппарате которого тип симметрии непосредственно являлся бы параметром. Очевидно, что таким методом электронография, как правило, не является; кроме того, межядерные расстояния и амплитуды колебаний представляют собой параметры, плохо связанные с симметрией в силу конечных погрешностей метода и физического смысла  $r_5$ -параметров, не являющихся геометрически согласованными, в отличие от  $r_6$ -структуры, или, по крайней мере, структуры  $r_4$ .

Как указывается в работе, для решения такой задачи принципиально могут быть использованы два различных приема.

Первый - использование квантовых эффектов неразличимости положений атомов для данной группы симметрии (в операциях группы), которые именно в силу своей квантовой природы проявляются качественными макроеффектами. Это можно наблюдать при исследовании физических молекулярных движений, адекватных абстрактным операциям группы, г.е. вращений. Эффект проявляется в различной заселенности вращательных уровней, а в некоторых случаях в принципиально различных структурах с точки зрения вращательного состояния - например структуре симметричного (имеющего хотя бы одну ось третьего порядка) или асимметричного волчка. Эти эффекты различимы методом МКВ - спектроскопии в виде различной, заранее вычисляемой интенсивности линий спектральных переходов, относящихся к разным вращательным состояниям; также в особых случаях - по эффекту  
J. Mol. Spectr. , 1977, v. 37, 105-112.

Штарка, имеющего 1 или 2 порядок для симметричного или асимметричного волчков.

Второй - это использование связи электронной структуры молекул с их геометрией. В частности, процессы распада молекул могут идти по вполне определенному пути, возможность осуществления которого, диктуется электронными структурами, а значит, и геометрией компонентов. Мультиплетность электронной конфигурации как производная от геометрического строения некоторых молекул, может быть известна, для других - найдена корреляцией электронных термов. Наиболее удобным и простым методом изучения указанных процессов и получения такой информации является метод масс-спектрометрии отрицательных ионов. Именно поэтому для определения группы симметрии мы использовали указанные методы.

В работе отмечается, что необходимость точного определения группы симметрии важна и диктуется следующими обстоятельствами.

Во-первых, знание точной группы симметрии необходимо для расчета термодинамических функций и, в первую очередь, энтропии.

Во-вторых, в процессах, где весьма существенны квантовые эффекты (например, в молекулярных усилителях, при прогнозировании реакций распада или синтеза, расчете каталитических актов и т.д.), группа симметрии играет принципиальную роль.

## II

Для изучения строения молекул оксигалогенидов хрома, молибдена и вольфрама нами использованы следующие экспериментальные методы исследования: газовой электронографии, микроволновой спектроскопии и масс-спектрометрии отрицательных ионов.

Основным является метод газовой электронографии, который позволил получить такие количественные характеристики, как межъядерные расстояния и амплитуды колебаний пар ядер. Метод МКВ спектроскопии для этих молекул в состоянии дать лишь качественную информацию, равно как и метод масс-спектрометрии отрицательных ионов. Поэтому два последних метода использованы в большей степени как вспомогательные.

Проведенная нами реконструкция МКВ-спектрометра дает возможность исследовать груднолетучие и неустойчивые вещества. С этой целью волноводная ячейка переделана в проточную, а также полностью обогреваемую и термостатируемую.

В разделе, посвященном методу масс-спектрометрии отрицательных ионов, рассмотрены варианты процессов поглощения электронов молекулой, а также аппаратура и методика получения масс-спектров отрицательных ионов. Математический формализм здесь не затрагивается в связи с тем, что описываемые им процессы лежат вне области наших интересов

III

В диссертации описаны синтез и анализ исследуемых веществ, а также приведен термодинамический анализ устойчивости их в паре и обзор литературных данных по устойчивости форм и остатку паровой фазы.

Электроннограммы веществ получены нами на трех различных приборах-модернизированных электронографе ЭГ100М в лаборатории газовой электронографии МГУ им. М.В. Ломоносова, ЭГ100А в БТИ им. С.М. Кирова, горизонтальном электронографе конструкции МГУ в Ивановском химико-технологическом институте. Использование трех различных приборов вызвано необходимостью снижения систематической погрешности. В таблице 2 приведены параметры электронографического эксперимента.

Таблица 2

Параметры электронографического эксперимента  
( $U = 40$  кв;  $\lambda \sim 6,16 \cdot 10^{-8}$  м)

Вещество	Материал ампулы	Материал сопла	Температура, К	Давление, Па	Расстояние до фотокамеры, м	Интервал отрезки	Прибор
WOBr <sub>4</sub>	платина	графитированный молибден	485	1300	0,460 0,180	2,0-16,4 4,6-25,2	ЭГ 100 А, БТИ
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	платина	графитированный молибден	395	930	0,460	2,2-13,2	ЭГ БТИ
	никель	никель			0,180	4,6-27,4	ЭГ 100 М МГУ
WO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	платина	графитированный молибден	525	160	0,460	2,0-13,8	ЭГ 100А, БТИ
	никель	никель			0,180	4,8-30,2	ЭГ 100М, МГУ
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	стекло	молибден	293	500	0,190	9,0-25,2	ИХТИ

Обработка электронграмм велась на модифицированном микрофотомере МФ4 в БТИ им. С.М.Кирова. Материал микрофотограмм обрабатывался по программе первичной обработки на ЭЦМ ЕС 1033 и БЭСМ4. Для выделения молекулярной интенсивности рассеяния  $vm(\alpha)$  из кривой полной интенсивности  $I(\alpha)$  по соотношению  $vm(\alpha) = [I(\alpha) - G(\alpha)] / G(\alpha)$ , линия фона  $G(\alpha)$  проводилась графически по методике огибающих и в процессе анализа незначительно корректировалась. Кривые приведенной молекулярной интенсивности рассеяния обрабатывались независимо для каждого расстояния, а на последней стадии "оцифровались" и обрабатывались совместно по МНК-программам КОЕД26 на ЕС 1022 и ЕС 1033 и комплекта МГУ на БЭСМ4. Начальные значения варьируемых параметров выбирались следующим образом. Для расстояний  $M-Br$ : в  $WOBr_4$  брались аналогичные расстояния в твердом  $WOBr_4$  полимере, т.е. 245 пм, в  $WO_2Br_2$  и  $MoO_2Br_2$  - расстояния из анализа кривой радиального распределения - 237 пм. Из этой же кривой получены начальные значения для расстояний  $M-O$ . Для начальных значений амплитуд колебаний пар атомов в диоксидгалогенидах использованы данные по электронографии  $MoO_2Cl_2$ , а в  $WOBr_4$  - данные расчетов Сивина. Результаты МНК-анализа приведены в табл. 3, 4, 5, 6 в форме  $r_g$  - параметров межъядерных расстояний и амплитуд колебаний пар атомов. Для  $WOBr_4$  наилучшее согласование получено для модели молекулы симметрии  $C_{4v}$ , хотя остается некоторое сомнение относительно единственности терма в пике на кривой радиального распре-

Таблица 3

Структурные параметры молекулы  $CrO_2Cl_2$  :  
 межъядерные расстояния ( $r_g$ ), амплитуды колебаний (1)  
 и валентные углы

Терм.	Параметр	$r_g \times 10^{10}$ м	$1 \times 10^{10}$ м
CrCl		2,118(3)	0,053(8)
CrO		1,585(6)	0,050(5)
ClCl		3,546(49)	0,125(8)
OCl		3,020(6)	0,103(10)
$\angle OCrO$			110(2)
$\angle ClCrCl$			113(3)

Таблица 4  
 Параметры межъядерных расстояний ( $r_g$ ) и параллельных амплитуд колебаний ( $l$ ) и валентных углов в молекуле  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$

Терм.	параметры	$r_g \times 10^{10}$ м	$l \times 10^{10}$ м
MoBr		2,367(3)	0,0578(35)
MoO		1,671(4)	0,0439(75)
BrBr		3,883(25)	0,143(22)
OBr		3,285(12)	0,125(13)
$\angle \text{OMoO}$		114(4)	
$\angle \text{BrMoBr}$		110,4(1,0)	

Таблица 5  
 Межъядерные расстояний ( $r_g$ ) и амплитуды колебаний пар ядер ( $l$ ) углы молекулы  $\text{WO}_2\text{Br}_2$

Терм.	Параметры	$r_g \times 10^{10}$ м	$l \times 10^{10}$ м
WBr		2,366(3)	0,0629(33)
WO		1,706(4)	0,0362(50)
BrBr		3,892(27)	0,151(25)
OBr		3,331(13)	0,158(20)
$\angle \text{OWO}$		111(3)	
$\angle \text{BrWBr}$		110,7(1,0)	

Структурные параметры  $\text{WOBr}_4$ . Межъядерные расстояния ( $r_g$ ) амплитуды колебаний ( $l$ )

Терм	Параметры	$r_g \times 10^{10}$ м	$l \times 10^{10}$ м
WBr		2,455(4)	0,092(8)
WO		1,695(24)	0,048(25)
$\text{Br}_1\text{Br}_3$		4,784(4)	0,143(38)
$\text{Br}_1\text{Br}_2$		3,387(22)	0,125(42)
OBr		3,271(24)	0,115(40)

деления 480 пм (амплитуда колебаний больше расчетной). Однако погрешность в определении этого расстояния мала, поэтому указанное можно объяснить причинами, изложенными далее.

Для диоксодихлоридов была принята группа симметрии  $O_{2v}$  из анализа кривой радиального распределения, сопоставления всех спектральных и электрографических данных для этих и сходных соединений. Для подтверждения правильности такого отнесения, по нашему мнению, достаточно получить прямые данные по такому отнесению для одного или нескольких соединений из указанного ряда другими (менее координными) методами. Это могло бы явиться внешне непротиворечивым доказательством правильности такого отнесения. Как уже указывалось, с этой целью использован метод МКВ-спектроскопии.

Проверка пригодности реконструированного МКВ-спектрометра для исследования наших соединений проведена путем повторного изучения части вращательного спектра симметричной неоптоической комбинации оксотрихлорида ванадия  $VOCl_3^{35}$ , ранее изученной Кучицу\*. В табл. 7 представлены результаты этих измерений, также данные Кучицу.

Таблица 7

Вращательные переходы  $VOCl_3^{35}$  (МГц)

Значение $J \rightarrow J+1$	5 ← 4	6 ← 5	7 ← 6	8 ← 7	9 ← 8	10 ← 9
новые данные	17417,12	20900,17	24383,38	27866,48	31349,50	34832,43
данные Кучицу	17417,04	20900,16	24383,34	27866,44	31349,46	34832,42
расчет Кучицу	17417,94	20900,18	24383,36	27866,44	31349,49	34832,39

Оксотрихлорид ванадия - вещество химически сходное с изучаемыми нами и именно поэтому его можно использовать в качестве тестового объекта. Спектр получен при комнатной температуре в проточной ячейке.

Далее мы исследовали вращательные переходы диоксидхлоридов хрома и молибдена. Это полиивотопные препараты (за счет двух изотопов хлора, четырех, в основном, изотопов хрома и семи изотопов молибдена), однако они содержат преимущественно

\* Chem. Lett., 1972, 293-296.

не симметричные комбинации  $\text{Cr}^{52}\text{O}_2\text{Cl}_2^{35}$  и  $\text{Mo}^{98}\text{O}_2\text{Cl}_2^{35}$  (до 40%). Для этих симметричных комбинаций возможны только  $\mu_8$  - переходы.

Спектры  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  снимались в диапазоне 8-40 ГГц при напряженности шарковогого модулирующего поля от 5 до 2000 в/см. Температура варьировалась от 253 до 353 К. В указанном диапазоне с различной скоростью откачки и затекания вещества не наблюдалось ни одной линии спектрального перехода  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Аналогичная процедура проделана для  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , но в температурном интервале от 273 до 353 К, и также не позволила получить линий спектральных переходов.

Исключая эффект изомерии и прочие приборные особенности, не относящиеся непосредственно к веществу, в работе проанализированы причины, по которым интенсивность переходов для указанных молекул может быть незначительна.

Отмечается, что наиболее вероятной причиной исчезавще малой интенсивности спектральных линий может явиться практическое отсутствие дипольного момента у изучаемых молекул. Такая полная компенсация электрических зарядов (условно-формальных зарядов на атомах) вероятнее всего происходит лишь в случае, если молекулы принадлежат группе симметрии  $O_{2v}$ .

Для установления группы симметрии молекулярных моделей оксотетрагалогенидов выбраны оксотетрафторид и оксотетрахлорид вольфрама. Однако первое из веществ трудно синтезировать.

Поэтому мы провели исследование с небольшим (около 6 г) количеством  $\text{WOF}_4$ , а основные исследования проводили с  $\text{WOCl}_4$ , которого было синтезировано  $\sim 0,5$  кг. Первоначально  $\text{WOCl}_4$  испарялся из стеклянной ампулы, но в связи со сложностью спектра и невозможностью его соотношения с теоретически рассчитанным, а также обнаружением радиопрозрачности  $[\text{WOCl}_4]$ , он помещался непосредственно в ячейку по всей длине на тефлоновую прокладку. Испарение  $\text{WOF}_4$  проводилось из медной ампулы. Давление пара над твердыми  $\text{WOF}_4$  и  $\text{WOCl}_4$  при комнатной температуре составляет соответственно 6 и  $4 \cdot 10^{-2}$  Па. В связи с разложением веществ, использовано слабое прогревание ячейки и веществ до температур соответственно 303-325 и 323 К. Тщательный анализ, проведенный для этих веществ, в том числе и

аналогичный анализу для диоксодигалогенидов не позволил обнаружить линий спектральных переходов для симметричной комбинации  $WOCl_4^{35}$ . Для  $WOCl_4$  не было обнаружено никаких спектральных переходов вообще. Для  $WOCl_4$  поиск спектральных переходов проводился двумя способами. Первый - отыскание низких переходов по  $J$ . В диапазоне 8-15 ГГц каждая возмущающаяся линия проверялась на эффект Штарка (для низких  $J$  позволяющая сразу определить тип перехода и  $J^{(n)}$ ) и принадлежность к основному веществу. В диапазоне 15-40 ГГц производился поиск характерных кватретоов спектральных линий, возникающих за счет четырех изотопов вольфрама в симметричной комбинации  $WOCl_4^{35}$  и почти симметричной комбинации  $WOCl_2^{35}Cl_2^{37}$ , а также характерных расстояний между кватретами.

Отметим, что в начале каждого МКВ-исследования проводился численный расчет спектров соединений по программам прямого квантовомеханического расчета, составленным Поздеевым и Гундеровой. Спектр диоксодихлорида хрома рассчитан для указанной симметричной комбинации вплоть до значения вращательного квантового числа  $J = 40$ . Для диоксодихлорида молибдена сделаны расчеты низких переходов и оценки вышних по таблицам приведенной энергии Таунса и Шавлова. Расчет симметричных волчков и их спектров  $WOCl_4$  и комбинаций  $WOCl_4^{35}$  предельно вручную, а для изотопических комбинаций асимметричного волчка оксотетрагалогеорида вольфрама - по упомянутым выше программам. Проведены также оценки Штарк-эффектов для этих молекул.

В заключение упомянем попытку, предпринятую Робьет и Хедбергом получить МКВ спектр  $WOCl_4$ , но окончившуюся также безрезультатно.

Таким образом, невозможно на основании МКВ данных подтвердить или опровергнуть отнесение молекул оксотетрагалогенидов элементов УІВ подгруппы к группе симметрии  $C_{4v}$ .

#### IV

С использованием данных по симметрии молекулы  $WOCl_4$  и расчетов Тополя электронной структуры  $WOCl_4$  методом ССП РВ  $X_d$  изучен распад иона  $WOCl_4^-$ , образующегося при бомбардировке молекул монохроматизированными электронами энергий 0-15 эв. При этом для симметрии  $WOCl_4$  достаточно отвергнуть группу  $C_{3v}$  а выбор  $C_{2v}$  или  $C_{4v}$  групп не влияет на результаты. Изучение проведено методом масс-спектрометрии отрицательных ионов на

модифицированном масс-спектрометре.

Для изучения группы симметрии продуктов распада необходимо знать какую молекулярную орбиталь займет бомбардирующий молекулу электрон в области энергий резонанса формы. Для этого изучен спектр отрицательных ионов  $\text{ReOCl}_4^-$ , молекула которого относится к группе симметрии  $C_{4v}$  и изэлектронна иону  $\text{WOCl}_4^-$ .

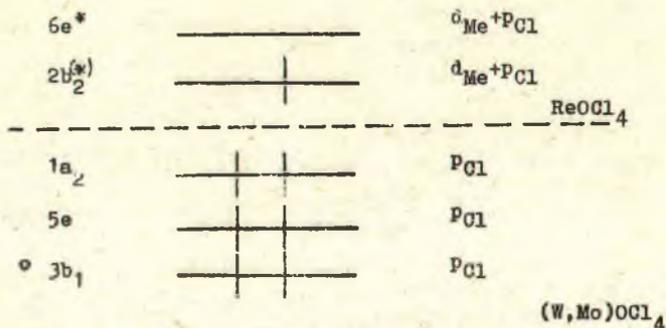


Рис. I. Молекулярные орбитали  $\text{WOCl}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo, W, Re}$ ) по данным расчетов Тополя методом ССП РВ  $X_d$ .

На рис. I приведена диаграмма уровней молекулярных орбиталей (трех верхних заполненных и двух нижних свободных) по расчетам Тополя\*. Отличие  $\text{WOCl}_4$  от  $\text{ReOCl}_4$  заключается в наличии одного электрона на  $b_2^{(*)}$ -орбитали у последнего. Поскольку в масс-спектре не зарегистрировано отрицательного долгоживущего иона  $\text{ReOCl}_4^-$ , можно сделать вывод о том, что внешний электрон в  $\text{WOCl}_4^-$  находится на той же орбитали, что и в  $\text{ReOCl}_4^-$ , т.е. орбитали  $b_2$ . Таким образом, мультиплетность электронного состояния иона  $\text{WOCl}_4^-$  -  $^2B_2$ .

Рассмотрим далее три процесса, происходящих в области энергий налетающих электронов, соответствующих резонансу формы, обоснованность которых, подтверждается регистрируемыми отрицательными ионами:

\* Theoret. Chim. Acta (Berl.) 56, 297-306 (1980), N 4.

- 14 -
- 1)  $WCl_4^- = WCl_4^- + 0$
  - 2)  $WCl_4^- = WCl_3^- + Cl^-$
  - 3)  $WCl_4^- = WCl_3^- + Cl^-$

(условно распад материнского иона обозначим  $AB^- \rightarrow A + B^-$ ). Пользуясь условием осуществимости канала распада по корреляции электронных состояний, запишем:

$\Gamma_{AB^-} \in \Gamma_A \times \Gamma_{B^-}$

здесь  $\Gamma_{AB^-} \in \Gamma_A ; \Gamma_{B^-}$  - представления, соответствующие симметрии электронных состояний соответствующих продуктов, спроектированные на минимальную подгруппу, "x" - означает прямое произведение. Проведем обсуждение в рамках основных электронных состояний. Для первого процесса рассмотрим возможное отнесение геометрии иона  $WCl_4^-$  к точечным группам симметрии. Это, прежде всего  $D_{4h}, C_{4v}, T_d, C_{2v}$ . Группы  $D_{4h}$  используется в электронной спектроскопии для интерпретации экспериментальных результатов,  $C_{4v}$  - близка к  $D_{4h}$ ,  $T_d$ -симметрия, предложенная для  $WCl_4^0$  на основании ранних электронграфических работ,  $C_{2v}$  - предлагают авторы последней прецизионной работы по газовой электронграфии (Ежов и Комаров\*)  $WCl_4^-$ . Электронное строение молекулы  $WCl_4$  и иона  $WCl_4^-$  таково, что не приходится ожидать качественных различий в геометрии (2 и 3 электрона соответственно на e-орбитали в рамках  $T_d$ -группы).

Наш анализ указывает на то, что можно отвергнуть группы  $C_{4v}$  и  $D_{4h}$ , но только в рамках нашего анализа группы  $T_d$  и  $C_{2v}$  неразличимы. В связи с незаполненной электронной e-оболочкой

(группа  $T_d$ ) должен наблюдаться эффект Яна-Теллера (вибрационные взаимодействия), приводящий к искажению  $T_d$  симметрии до симметрии  $C_{2v}$ , поскольку симметрия электронного состояния  $e^3$  коррелирует с симметрией нормальных колебаний иона  $WCl_4^-$ , переводящих его от симметрии  $T_d$  к  $C_{2v}$ . Таким образом, предпочтительная симметрия  $WCl_4^-$  ( $C_{2v}$ ) согласуется с последними электронграфическими исследованиями геометрии  $WCl_4^0$ . Подобный анализ, проведенный для второго процесса в рамках альтернативных симметрий  $C_{3v}$  и  $C_s$  для  $WOCl_3$  приводит к предпочтительному выбору симметрии  $C_s$ . Этот результат, на первый взгляд противоречащий геометрии  $VOCl_3$ , установленной надежно, подтверждает структуру твердых фаз этих соединений, имеющих осуществ

\* Доклад на II-ом Всесоюзном семинаре по строению соединений в газовой фазе. Иваново, 1982.

венно разную природу. К сожалению, анализ последнего процесса не дает возможности различать симметрию  $C_6$  и  $C_{3v}$  для иона  $WO_4^{2-}$ . Поэтому прямых данных по геометрии из такого анализа не получено.

Таким образом, метод дает возможность определять симметрию устойчивых и нестабильных частиц, если указанный выше анализ возможен.

## у

Для выяснения надежности экспериментальных данных газовой электронографии (о позиций амплитуд колебаний пар ядер), а также получения молекулярных структур близких к равновесным ( $r_e$ -структур), проведен анализ силовых полей диоксодигалогенидов хрома, молибдена и вольфрама:  $CrO_2Cl_2$ ,  $MoO_2Cl_2$ ,  $MoO_2Br_2$ ,  $WO_2Br_2$ . Получены параллельные и перпендикулярные амплитуды колебаний пар атомов. Анализ проведен на основе экспериментальных данных по частотам нормальных колебаний указанных молекул.

С этой целью модифицирована норвежская программа NORCORD-3 для решения прямой колебательной задачи, позволяющая в настоящее время решать обратную колебательную задачу. Использован для анализа также известный комплект программ Грибова и Дементьева\*.

Полученные взаимосооглашенные силовые поля изученных диоксодигалогенидов приведены в табл.8.

Таблица 8

Силовые поля исследованных диоксодигалогенидов ( $MO_2X_2$ ) хрома, молибдена и вольфрама ( $K \times 10^{-6} \text{ ом}^{-2}$ )

Координата	Молекула				
	$CrO_2Cl_2$	$MoO_2Cl_2$	$MoO_2Br_2$	$WO_2Br_2$	
	1	2	3	4	5
MO	10,96	12,13	12,00	13,14	
MX	3,59	3,81	3,47	3,96	
OMO	2,16	2,34	2,16	1,92	
XMX	0,43	0,62	0,50	0,40	
OMX	1,22	1,03	0,88	1,27	
MO/MC	0,73	0,71	-0,50	-0,04	

\* Деп. ВИНТИ, № 4018 -- 76, 1976.

Продолжение табл. 8

МХ/МХ	-0,05	-0,56	-0,20	-0,19
КМХ/ОМХ	-0,01	-0,18	-0,47	-0,35
(*) <sub>1</sub>	0,158	0,32	-0,11	-0,08
(*) <sub>2</sub>	0,33	0,62	0,61	0,93
(*) <sub>3</sub>	0,02	0,17	-0,25	-0,30

(\*)=(ОМХ/ОМХ)

Отметим, что эти поля включают практически полный набор силовых постоянных, производные по которым от функционала не слишком малы (при первоначальном анализе обобщенного валентно-силового поля).

В табл.9 представлены наши расчеты амплитуд колебаний, К-поправки, экспериментальные данные по параллельным амплитудам, литературные данные по амплитудам.

Хорошее согласие наших расчетов амплитуд колебаний с расчетами, выполненными Бобковой по иной методике для CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, свидетельствует о корректности подбора силовых полей для исследуемых молекул.

Кроме хорошего согласия указанных результатов для оксохлоридов, наблюдается некоторое расхождение расчетных и экспериментальных данных для оксобромидов. Вместе с низким значением частоты нормального нехарактеристичного колебания этих молекул, указанное может служить индикатором жесткости фрагмента BrMBr. Кроме того, К-поправки для этих молекул, как видно из табл.9, не имеют физического смысла - поправки на перпендикулярные смещения связанных атомов превышают таковые несвязанных, что также указывает на проблематичность применения модели линеаризованных смещений для оксобромидов. В этом случае, следуя рассуждениям Гершикова и Спиридонова, можно предположить, что некоторые x<sub>g</sub>-параметры, относящиеся к данной группировке могут быть близки к x<sub>e</sub>-параметрам.

Аналогичная ситуация имеет место в случае оксотетрабромиде вольфрама, у которого имеется уже две низких частоты. Рассчитанные нами силовые поля и затем амплитуды колебаний пар атомов WOBr<sub>4</sub> при 495K равны: l<sub>WO</sub> = 0,046; l<sub>WBr</sub> = 0,065; l<sub>OBr</sub> = 0,121; l<sub>Br1Br2</sub> = 0,137; l<sub>Br1Br3</sub> = 0,098 (1x10<sup>10</sup>,м). При сопоставлении этих величин с полученными экспериментально (табл.6), можно также сделать заключение о жесткости

Таблица 9

Параллельные (1) и перпендикулярные (К) амплитуды колебаний пар атомов диоксидов галогенидов хрома, молибдена, и вольфрама (1 x 10<sup>10</sup>, м; К x 10<sup>10</sup>, м)

№л Вещество, тем- пература, К	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>						CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>						WO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>						
	Терм.	1	1	1	К	К	Терм.	1	1	1	К	К	Терм.	1	1	1	К	К	
1	Mo	0,038	0,036	0,045(7)	0,010	0,039	0,038	0,050(5)	0,004										
2	МХ	0,052	0,046	0,044(3)	0,003	0,051	0,047	0,003											
3	ОО	0,072	0,073	0,090(34)	0,015	0,066	0,067	0,005											
4	ХХ	0,108	0,097	0,117(18)	0,001	0,104	0,105	0,001											
5	ОХ	0,133	0,127	0,109(7)	0,004	0,093	0,093	0,002											
6	Ссылка	НР	РБ	ЭЖ	НР	РБ	РБ	НР											
№л Вещество, тем- пература, К	MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>						WO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>												
Терм.	1	1	1	1	К	К	Терм.	1	1	1	К	К	Терм.	1	1	1	К	К	
1		0,054	0,044(8)	0,053	0,020	0,053	0,036(5)	0,023											
2		0,053	0,058(4)	0,055	0,002	0,055	0,063(3)	0,002											
3		0,093	0,144(22)	0,106	0,034	0,106	0,151(25)	0,042											
4		0,097	0,125(15)	0,108	0,001	0,108	0,158(20)	0,001											
5		0,162		0,175	0,006	0,175		0,008											
6	Ссылка	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР											

Примечание. НР-наш расчет; ЭЖ-данные Бобковой (расчет); РБ-данные Бобковой (расчет); ЭЖ-эксперимент Жарского.

фрагмента Br WB: о теми же следствиями, что и для диоксидов бромидов.

#### ВЫВОДЫ

1. Методом газовой электронграфии на реконструированных приборах ЭГ ГОМ (МГУ, лаборатория газовой электронграфии), ЭГ конструкции МГУ (Ивановский химико-технологический институт) и ЭГ ГОА (Белорусский технологический институт) впервые исследовано строение молекул  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{WO}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{WOBr}_4$  и вторично (с целью уточнения) молекула  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Получены величины термически-усредненных параметров межъядерных расстояний и амплитуд колебаний (см. табл. 3-6) пар атомов. Использование трех различных приборов диктовалось необходимостью снижения систематической погрешности. Геометрические параметры исследованных соединений определены с точностью, находящейся на пределе современных возможностей эксперимента для таких веществ. Для валентно-насыщенных соединений УБ подгруппы впервые экспериментально определено значение длины связи Me-Br.

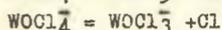
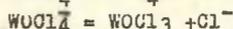
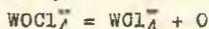
2. Методом микроволновой (МКВ) спектроскопии на спектрометре конструкции лаборатории когерентного излучения Отдела физики и математики Башкирского филиала АН СССР проведено исследование пара  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WOF}_4$ ,  $\text{WOCl}_4$ . Путем анализе возможных колебательно-возбужденных состояний, квадрупольных эффектов, плотности спектрально-активных компонентов и других параметров, влияющих на интенсивность, установлено исчезающе малое значение дипольного момента молекул  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Подтверждено отнесение молекулярных моделей диоксидгалогенидов к группе симметрии  $C_{2v}$ . Поиск микроволновых спектров паров  $\text{WOF}_4$  и  $\text{WOCl}_4$  не дал возможности определить предпочтительную группу симметрии молекулярных моделей ( $C_{4v}$  или  $C_{2v}$ ) этих соединений.

Полученные данные позволили корректно подойти к расчету термодинамических функций с учетом точной группы симметрии моделей молекул, а также установить неадекватность энергетического состояния этих веществ в паре и в так называемых "инертных" растворителях (например четыреххлористом углероде, гептане, циклогексане).

3. Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ) (на приборе конструкции Отдела физики и математики Башкирского филиала АН СССР, г.Уфа) изучен процесс распада отрицательных

ионов, образующихся при бомбардировке электронами энергий 0-15 эв пара оксотетраглорида вольфрама  $WOCl_4$ . Показано, что образуется долгоживущий молекулярный отрицательный ион  $WOCl_4^-$ , который распадается на отрицательные ионы:  $Cl^-$ ,  $WOCl_4^-$ ,  $WOCl_3^-$ ,  $WOCl_2^-$ . При исследовании  $ReOCl_4$ , изоэлектронного  $WOCl_4^-$ , показано, что долгоживущий молекулярный отрицательный ион  $ReOCl_4^-$  отсутствует.

4.С использованием результатов расчета электронной структуры  $WOCl_4$  методом ССП РВ  $X_{\alpha}$  с целью выяснения группы симметрии моделей молекул (ионов):  $WOCl_3^-$ ,  $WOCl_4^-$ ,  $WOCl_3$  проведен корреляционный анализ симметрий электронных состояний исходных и конечных продуктов реакции в предположении осуществимости следующих каналов распада:



в интервале энергий электронов, соответствующих резонансу формы. Произведено отнесение по симметрии модели иона  $WOCl_4^-$  к группе симметрии  $C_{2v}$  (альтернативные группы  $C_{4v}$ ,  $D_{4h}$ ,  $T_d$ ) и молекулы  $WOCl_3$  к группе симметрии  $C_{3v}$  (альтернативная группа  $C_{3v}$ ). Показано, что для иона  $WOCl_3^-$  на основе полученных данных нельзя установить преимущественную группу симметрии. Электронографические исследования  $WOCl_4^-$ , сделанные Ежовым, находятся в согласии с нашими данными по группе симметрии  $WOCl_4^-$ . Наши исследования отрицают принадлежность моделей  $WOCl_4^-$  (и  $WOCl_4$ ) к группам  $D_{4h}$  и  $C_{4v}$ , применяемых для интерпретации спектральных данных.

5. Результаты анализа позволяют сделать вывод о перспективности метода для определения группы симметрии молекулярных моделей как стабильных, так и неустойчивых в паре соединений, если для них возможно проведение анализа альтернативных геометрических конфигураций по симметрии электронных состояний.

6.С помощью комплекса программ Грибова и Дементьева, а также специально составленной программы решения обратной колебательной задачи на основе норвежского комплекса MORCRD3 (для решения прямой задачи) проведен анализ колебаний молекул  $CrO_2Cl_2$ ,  $MoO_2Cl_2$ ,  $MoO_2Br_2$ ,  $W_2O_2Br_2$ ,  $WOBr_4$ . Последняя из программ составлена нами применительно к использованию в качестве экспериментальных данных не только частот нормальных

колебаний, но и амплитуд колебаний пар атомов (в необходимом случае), что приводит к более корректному решению задачи. Подобраны взаимосоогласованные силовые поля для указанных молекул и вычислены параллельные и перпендикулярные амплитуды колебаний пар атомов в этих молекулах. Показано, что для рассматриваемых оксохлоридов найденные K-поправки можно использовать для получения  $r_d$ -структуры, а в случае оксобромидов предположено наличие колебаний большой амплитуды для фрагментов, включающих атомы брома и металла.

7. Используя литературные данные по частотам нормальных колебаний и наши данные по геометрии и симметрии указанных молекул, нами выполнены расчеты значений энтропии и теплоемкости соединений  $CrO_2Cl_2$ ,  $MoO_2Br_2$ ,  $WO_2Br_2$ , сделан вывод о необходимости точного учета группы симметрии молекул для корректного расчета энергетических характеристик. Одновременно показано, что геометрическую молекулярную модель можно лишь приближенно описывать в рамках строгого понятия группы симметрии. Геометрическая конфигурация жесткой молекулы находится в состоянии суперпозиционной симметрии, для которой на основе экспериментальных данных предложено разложение по базису основных симметрий.

8. Полученные результаты комплексов структурных исследований силовых полей и амплитуд колебаний приняты к использованию в Институте Катализа, Институте неорганической химии СО АН СССР, Институте высоких температур АН СССР. Программа решения обратной колебательной задачи используется в Белгосуниверситете на кафедрах физики и органической химии, в НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н.Севченка.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Shishkin N.Ya., Zharsky I.M., Novikov G.I. Structure of Tungsten Oxytetrabromide by Gas Electron Diffraction. - J. Mol. Struct., v. 73, 1981, p. 249-253.

2. Shishkin N.Ya. et al. Structural Investigation of Chromyl Chloride. Proceedings of the 9th Austin Symposium on Molecular Structure, Texas, U.S.A., March 1-3, 1982, Attached Abstracts, p. 1-2.

Aut.: Shishkin N.Ya., Girichev G.V., Zharsky I.M., Novikov G.I.

3. Shishkin N.Ya., Novikov G.I. Molecular Structure of Molybdenum and Tungsten Oxybromides. Proceedings of the 9th Austin Symposium on Molecular Structure, Austin, Texas, U.S.A., March 1-3, 1982, Attached Abstracts, p. 3-4.

4. Шижкин Н.Я. и др. Структура и колебательные характеристики диоксидбромидов молибдена и вольфрама. В печати "Вестник БГУ им. В.И. Ленина", серия I, № 3, 1982, с. 32-35.

Авт.: Шижкин Н.Я., Жарский И.М., Гоголинский В.М., Зятеков И.П.

5. Шижкин Н.Я., Жарский И.М., Новиков Г.И. Электронографическое исследование диоксидхлорида хрома и причина отсутствия вращательных спектров диоксидгалогенидов элементов УІВ подгруппы. В печати "Вестник БГУ им. В.И. Ленина", серия I, № 3, 1982, с. 36-38.

Николай Яковлевич Шижкин

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ  
ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Подписано в печать 30.09.82. АТ 12 339. Формат 60x84 I/16.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз.  
Заказ 555. Бесплатно.

Отпечатано на роталпринте Белорусского ордена Трудового  
Красного Знамени технологического института им. С.М. Кирова  
220630. Минск, Свердлова, 13.