

УДК 539.27:546.234'13'21

И. М. Жарский
Е. З. Засорин
В. П. Спиридонов
Г. И. Новиков

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ SeOCl_2

В продолжение систематического изучения строения молекул оксогоалогенидов элементов VI группы [1, 2] в настоящей работе выполнено электронографическое исследование молекулы оксодихлорида селена.

Препарат синтезирован из тетрахлорида селена и двуокиси селена марки «х.ч.» по методике [3]. Тетрахлорид селена получен из гранулированного твердого селена марки «о.с.ч.» и сухого хлора по методике [4]. Препарат SeOCl_2 очищался перегонкой в вакууме при температуре 70—75°C.

Электронограммы исследуемого вещества получены на электронографе ЭГ-100 А при ускоряющем напряжении ~ 60 кВ и расстояниях «сопло ампулы — плоскость фотопластинки» $L_1 \approx 184$ мм и $L_2 \approx 406$ мм. Испарение препарата производилось при температуре 55—60° из кварцевой ячейки, помещенной в молибденовую ампулу. Нестабильность длины волны электронов в ходе эксперимента ($\sim 0,09\%$) контролировалась по электронограммам кристаллической ZnO . Для дальнейшей обработки было выбрано по 6 электронограмм, полученных с расстояний L_1 и L_2 в интервале почернений, укладываемых на линейный участок характеристической кривой для использованных особоконтрастных диапозитивных фотопластинок. Фотометрирование электронограмм проводилось по нескольким радиусам с покачиванием пластинки на угол 15—20° от направления движения предметного столика микрофотометра.

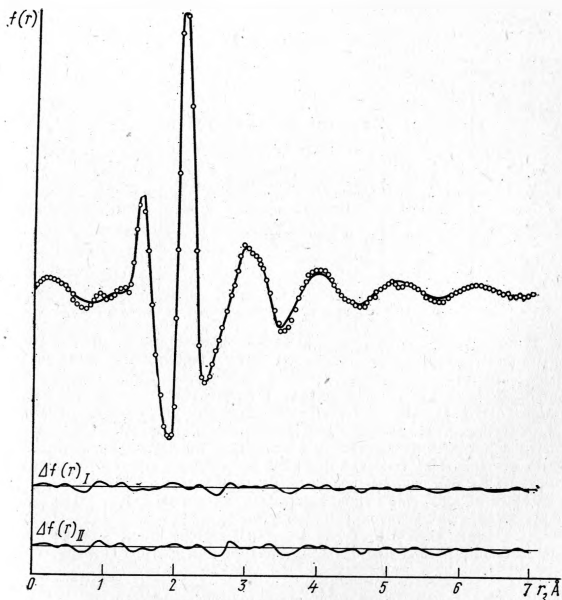
В результате первичной обработки электронограмм получено два отрезка полной усредненной интенсивности рассеяния $I_0(s)$. Плавная линия, проведенная на графиках $I(s)$, служила начальным приближением к фону $B(s)$. Выделение молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $M(s)$ выполнено на основе соотношения: $M(s) = [I(s) - B(s)]/B(s)$. В дальнейшем структурном анализе использовались два отрезка кривой $sM_0(s)$ в интервале углов $s = 11,2 + 34,2 \text{ \AA}^{-1}$ и $s = 4,6 + 19,8 \text{ \AA}^{-1}$ с шагом $\Delta s = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ для L_1 и L_2 соответственно.

При расшифровке электронограмм в соответствии с результатами термодинамических исследований [5] предполагалось, что пар над оксодихлоридом селена в условиях электронографического эксперимента состоит только из молекул SeOCl_2 .

В результате предварительного анализа функций $f(r|s_{\text{мин}}, s_{\text{макс}})$ было установлено, что конфигурация молекулы SeOCl_2 представляет собой тригональную пирамиду, в вершине которой располагается атом Se, а по углам основания — атомы O и Cl (симметрия C_s). Это согласуется с результатами спектроскопических исследований молекулы SeOCl_2 [6, 7], а также структурных исследований молекул SOCl_2 [8], SOF_2 [9, 10] и SeOF_2 [11].

Величины межъядерных расстояний, полученные из анализа кривой $f(r|s_{\text{мин}}, s_{\text{макс}})$, а также оцененные значения среднеквадратичных амплитуд колебаний — $l(\text{Se}=\text{O}) = 0,05 \text{ \AA}$, $l(\text{Se}-\text{Cl}) = 0,06 \text{ \AA}$, $l(\text{O} \cdots \text{Cl}) =$

$\approx 0,10 \text{ \AA}$ и $l(\text{Cl}\cdots\text{Cl}) = 0,10 \text{ \AA}$ использовались в качестве начального приближения к структурным параметрам молекулы SeOCl_2 , которые уточнялись затем методом наименьших квадратов (МНК) на ЭВМ БЭСМ-4 ВЦ МГУ по методике [12]. При расчете теоретической функции $sM(s)$ использовались модули и фазы атомных амплитуд рассеяния из работы [13]. На предварительной стадии структурного анализа минимизация функционала МНК выполнена для каждого отрезка кривой



Экспериментальная (точки), теоретическая (сплошная линия) и разностные кривые $\Delta f(r/s_{\min}, s_{\max})$ для двух моделей молекулы SeOCl_2 ($a=0,002$)

$sM_{\text{эксп}}(s)$ в отдельности при варьировании всех величин межъядерных расстояний, а затем среднеквадратичных амплитуд колебаний. При этом было установлено, что электронографическим данным в одинаковой мере удовлетворяют две модели молекулы SeOCl_2 , отличающиеся лишь величинами валентных углов у атома селена. Поэтому весь дальнейший структурный анализ проводился на основе этих двух моделей. На заключительных стадиях уточнения структурных параметров молекулы SeOCl_2 выполнены при одновременном варьировании величин всех межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний, поскольку между параметрами, за исключением $l(\text{O}\cdots\text{Cl})$ и $l(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$, отсутствует заметная корреляция. При этом использовалась функция $sM_{\text{эксп}}(s)$, полученная объединением двух отрезков, так как величины

структурных параметров, удовлетворяющие каждому отрезку $sM_{\text{эксп}}(s)$ в отдельности, совпадали в пределах 0,005 Å. В ходе структурного анализа было внесено исправление в первоначальную линию фона $B(s)$, которое не привело к сдвигу структурных параметров, а лишь значительно уменьшило величину расходимости $Q_{\text{норм}}$ [корень квадратный из нормированной суммы квадратов отклонений функции $sM_{\text{эксп}}(s)$ от $sM_{\text{теор}}(s)$] от 0,183 до 0,085 и 0,087 для двух моделей молекулы SeOCl_2 соответственно. В полную ошибку определения межъядерных расстоя-

Таблица 1

Структурные параметры молекулы SeOCl_2

Тип параметра	r_a , Å		l_a , Å		Рекомендуемые величины	
	Модель I	Модель II	Модель I	Модель II	r_g , Å	l_a , Å
Se=O	1,5893	1,5893	0,0580	0,0582	1,592 (6)	0,058 (4)
Se—Cl	2,1815	2,1815	0,0521	0,0521	2,183 (4)	0,052 (2)
O...Cl	2,9929	3,2279	0,1080	0,1078	2,997 (16)	0,108 (9)
Cl...Cl	3,2491	2,9743	0,1023	0,1087	3,252 (17)	0,102 (9)
$\rightarrow \text{Cl—Se—Cl}$	96,2°	86,0°			96,4±0,3°	
$\rightarrow \text{O=Se—Cl}$	104,0°	117,0°			104,0±0,4°	

Примечание: В скобках приведены погрешности в единицах последней значащей цифры.

ний (табл. 1), рассчитанную для 99%-ной доверительной вероятности по методике [14], включена масштабная ошибка, оцениваемая нами в 0,2%. Ошибка в величинах среднеквадратичных амплитуд колебаний принята равной 2σ (σ — стандартное отклонение, полученное по программе МНК). Ошибка в величинах валентных углов определена с учетом предельных погрешностей в значениях межъядерных расстояний. Согласование экспериментальных данных с теоретическими иллюстрируется рисунком на примере функций $f(r|s_{\text{мин}}, s_{\text{макс}})$ для двух моделей молекулы SeOCl_2 , параметры которых приведены в табл. 1.

Таким образом, на основании только электронографических данных нельзя отдать предпочтение какой-либо из двух моделей молекулы SeOCl_2 . Однако выбор в пользу модели I можно сделать на основании сопоставления наших данных с литературными для сходственных моле-

Таблица 2

Величины валентных углов в оксогалогенидах серы и селена

Тип параметра	Метод	SOF_2 [9,10]	SOCl_2 [8]	SeOF_2 [11]	SeOCl_2 (наши данные)
$\rightarrow \text{X—O—X}$	МВ ЭГ	92,8 92,2	96,1	92,5	96,4
$\rightarrow \text{O=O—X}$	МВ ЭГ	106,8 106,2	106,3	104,8	104,0

Примечание: МВ — микроволновой метод, ЭГ — электронографический метод.

кул (табл. 2). Поэтому в качестве структурных параметров молекулы SeOCl_2 в табл. 1 нами рекомендованы величины r_g и l_a , полученные для модели I.

Следует отметить, что сопоставление структурных данных для молекул оксидгалогенидов серы и селена общей формулы ЭOX_2 ($\text{X}=\text{F}$,

Cl) показывает закономерное увеличение параметров r_g ($\Sigma=O$) и углов $X-\Sigma-X$ в соответствующих соединениях при переходе от оксидифторида к оксидхлориду, что согласуется с эмпирическими правилами Гиллеспы [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов В. П., Засорин Е. З., Жарский И. М., Новиков Г. И. «Ж. структ. химии», 1972, 13, 511.
2. Жарский И. М., Засорин Е. З., Спиридонов В. П., Новиков Г. И., Купреев В. Н. «Координационная химия», 1975, 1, 574.
3. Бэгналл К. Химия селена, теллура, полония. М., 1971.
4. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М., 1965.
5. Нисельсон Л. А., Третьякова К. В., Перемурзов Е. П., Торбина Е. Н. «Изв. АН СССР. Сер. неорг. материалы», 1971, 7, 792.
6. Paetzold R. «Z. Chem.», 1964, 4, 272.
7. Hopf J., Paetzold R. «Z. phys. Chem.», 1972, 251, 273.
8. Hargittai I. «Acta chim. Acad. scie. Hung.», 1969, 60, 231.
9. Hargittai I., Mijlhoff F. C. «J. Mol. Structure», 1973, 16, 69.
10. Ferguson R. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1954, 76, 850.
11. Bowater I. C., Brown R. D., Burden P. R. «J. Mol. Spectry», 1968, 28, 461.
12. Iwasaki M., Fritsch F. N., Hedberg K. «Acta Cryst.», 1964, 17, 533.
13. Schafer L., Yates A. C., Bonham R. A. «J. Chem. Phys.», 1971, 55, 3055.
14. Morino Y., Iijima T. «Bull. Chem. Soc. Japan», 1962, 35, 1661.
15. Гиллеспы Р. Геометрия молекул. М., 1975.

Поступила в редакцию

2.4 1976 г.

Кафедра

физической химии МГУ

Белорусский технологический ин-т

им. С. М. Кирова

I. M. Zharskil

E. Z. Zasorin

V. P. Spiridonov

G. I. Novikov

AN ELECTRON DIFFRACTION STUDY

OF STRUCTURE OF THE $SeOCl_2$ MOLECULE

Summary

The investigation of molecular structure of $SeOCl_2$ in gas phase has been performed by electron diffraction. The molecular geometry was found to be a triangular pyramid with the selenium atom in its vertex and the oxygen and chlorine atoms in its basis (symmetry C_3). The values of the internuclear distances, the root-mean-square amplitudes, and the bond angles were measured.