

Ш.Ш. Набиев

**ИК-спектроскопия интергалогенидов  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )***Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва*

Поступила в редакцию 1.07.99 г.

Изучены спектры ИК-поглощения молекул  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в газовой фазе ( $T = 300 \text{ K}$ ) и растворах сжиженных  $\text{Kr}$  ( $T = 130 \text{ K}$ ) и  $\text{Xe}$  ( $T = 180 \text{ K}$ ) в широком диапазоне ( $200\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ ) частот, включая область переходов 3-го порядка. Определены интегральные коэффициенты поглощения полосы  $\nu_7(E)$   $\text{XF}_5$ , относительные интенсивности всех наблюдаемых полос в ИК-спектре  $\text{XF}_5$ , а также постоянные ангармоничности для некоторых колебаний  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$ . Показано, что, в отличие от  $\text{BrF}_3$ , расщепление полосы антисимметричного колебания связи  $(\text{Cl-F})_{\text{ax}}$  в  $\text{ClF}_3$  обусловлено кориолисовым взаимодействием близких по энергии уровней  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_4(B_1)$  при вращении молекулы вокруг оси наибольшего момента инерции. На основе анализа спектроскопических данных, результатов *ab initio* расчетов, а также оценок роли поляризационных  $d$ -функций центрального атома и эффектов электронной корреляции сделан вывод, что модель ИК-интенсивностей для молекул  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) должна учитывать не только различие в характере связей  $(\text{X-F})_{\text{ax}}$  и  $(\text{X-F})_{\text{eq}}$ , но и вклады от нежестких внутримолекулярных перегруппировок по турникетному механизму.

**Введение**

В последнее время соединения интергалогенидов типа  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) начали широко использоваться в различных областях науки, техники и технологии. Фториды галогенов в качестве фторирующих агентов нашли применение в неводных («сухих») процессах переработки ядерных материалов [1, 2]. Кроме того, эти соединения активно используются в химической, электронной и металлургической промышленности, например при синтезе энергоемких комплексных фторсодержащих соединений [3–5], для газофазного травления полупроводников, при плавке и резке тугоплавких металлов [6, 7], а также представляют определенный интерес для лазерной техники и изготовления химических источников тока [8]. Наконец, интергалогениды являются одним из компонентов реактивных и ракетных топлив, а гипергольные свойства этих соединений могут быть использованы применительно к твердым ракетным топливам [9].

В то же время фториды  $\text{Cl}$  и  $\text{Br}$  могут являться одними из наиболее токсичных и химически активных компонентов в шлейфах аварийных выбросов упомянутых производств [10]. Эти соединения активно взаимодействуют с парами воды и другими газовыми составляющими атмосферы, в результате чего образуются молекулы галоген-водородов, оксифториды и оксиды хлора и брома, которые, в свою очередь, легко трансформируются в устойчивые молекулярные комплексы донорно-акцепторного типа  $(\text{HNa})_x \dots (\text{H}_2\text{O})_y$ , где  $\text{Na} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $x + y \geq 2$  [11]. Для изучения механизмов реакций с участием  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в атмосфере, их вторичных соединений, а также анализа границ применимости методов дистанционной лазерной диагностики необходима детальная информация о колебательных спектрах интергалогенидов. Трифторид и пентафторид хлора и брома были впервые синтезированы достаточно давно [6, 7, 12]. Между тем сведения о колебательных спектрах соединений  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) малочисленны, а данные о спектроскопических параметрах, таких как постоянные ангармоничности, изотопические сдвиги колебательных частот, абсолютные и

относительные интенсивности полос основных, составных и обертоновых переходов, включая область переходов высокого ( $\nu \geq 3$ ) порядка, практически отсутствуют.

В данной работе изучены спектры ИК-поглощения молекул  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в газовой фазе ( $T = 300 \text{ K}$ ) и растворах сжиженных  $\text{Kr}$  ( $T = 130 \text{ K}$ ) и  $\text{Xe}$  ( $T = 180 \text{ K}$ ) (преимущества этой методики перед спектроскопией газов хорошо известны [13]) в широком диапазоне ( $200\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ ) частот. Особое внимание уделено механизмам химических превращений этих соединений в условиях их взаимодействия с атмосферной влагой, а также определению интегральных коэффициентов поглощения колебательных полос, попадающих в диапазон лидаров (в том числе многоволновых) на основе молекулярных лазеров среднего ИК-диапазона.

**1. Экспериментальная часть**

Основными узлами экспериментальной установки, подробно описанной в [14, 15], являлись набор газовых кювет и криостатов, ИК-спектрофотометры, емкости с  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), фтором и инертными газами, система напуска исследуемых газов и газов-растворителей, датчики для контроля давления и температуры.

ИК-спектры образцов  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) регистрировались с помощью двухлучевых дифракционных спектрофотометров «Perkin Elmer-325» и «Specord-75 IR» при спектральной ширине щелей  $0,8\text{--}1,5 \text{ см}^{-1}$ . Калибровку шкалы волновых чисел спектрофотометров проводили по спектрам  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  с привлечением данных [16]. В диапазоне частот ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  проводилось исправление спектра на отрицательные световые потоки [17]. Относительная ошибка определения интегральных коэффициентов поглощения наиболее интенсивных полос в ИК-спектрах  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в криорастворе не превышала 15%. Значения полуширин колебательных полос исправлялись на конечную ширину щели согласно [18]. Значения интегральных коэффициентов поглощения пересчитывались для свободной молекулы по формуле [13]:

$$A_{\text{gas}} = A_{\text{sol}} [9n/(n^2 + 2)^2] = K(n) A_{\text{sol}}, \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления криораствора. Для жидких Ar ( $T \cong 90$  K)  $n = 1,23$ , Kr ( $T \cong 130$  K)  $n = 1,29$ , а для Xe ( $T \cong 180$  K)  $n = 1,39$ . Корректирующий множитель  $K(n)$  учитывает совокупность факторов, связанных в основном с изменением напряженности поля падающей световой волны в криогенном растворе по сравнению с вакуумом.

Давление в системе напуска контролировалось датчиками давления ДП-5, «Сапфир»-22ДА и манометрами, а температура рабочего объема в криостатах – специально разработанным измерителем температуры. Измерение температуры криорастворов проводилось с помощью термопар хромель – алюмель и медь – константан, которые вводились внутрь рабочего объема криостатов. В работе использовались многопроходные газовые кюветы на базе уайтовской схемы, позволяющие варьировать оптический путь в пределах 12–100 см, а также кюветы-криостаты с длиной оптического пути 3,5–10 см.

При приготовлении растворов  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в жидких Kr и Xe использовалась методика растворения кристаллической фазы образцов в жидком инертном газе [19]. Для этого известное количество  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  намораживалось на тщательно запассивированные внутренние стенки рабочего объема криостатов, в которые после этого конденсировался благородный газ. Образцы  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  подвергались тщательной очистке. По данным количественного анализа, проведенного по методике [20], содержание наиболее распространенных примесей в образцах интергалогенидов, таких как HF,  $\text{CF}_4$  и др., составляло менее 0,1%.

Точность определения концентрации  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  в криорастворах составляла 5–15%, а их температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 2$  K.

## 2. Характер химических связей, структура и особенности гидролиза молекул $\text{XF}_3$ и $\text{XF}_5$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )

По своей реакционной способности галоген-фториды  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) располагаются в ряд [21]:



причем в некоторых случаях химическая активность этих соединений значительно превышает химическую активность молекулярного фтора [7, 8]. Некоторые наиболее важные физико-химические постоянные молекул  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства молекул  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Свойство	Значение			
	$\text{CF}_3$	$\text{BrF}_3$	$\text{CF}_5$	$\text{BrF}_5$
Энергия связи X–F, ккал·моль <sup>-1</sup>	38,2	48,1	36,8	44,7
Валентные силовые постоянные				
X–F <sub>ак</sub> , мдин/Å:	2,704	4,084	3,331	4,248
X–F <sub>екв</sub> , мдин/Å:	4,193	3,009	2,991	3,423
Дипольный момент, D	0,557	1,190	–	1,510
T <sub>пл</sub> , K	196,8	281,9	181,0	212,7
T <sub>кип</sub> , K	284,9	398,9	260,3	314,5
ΔH <sub>пл</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup>	1,82	2,88	0,383	1,76
ΔH <sub>кип</sub> , ккал·моль <sup>-1</sup>	6,58	10,24	5,74	7,31
ΔS <sub>кип</sub> , э.е.	23,1	25,7	21,8	23,3
ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> (г), ккал·моль <sup>-1</sup>	–39,35	–61,1	–57,7	–106,2
Давление паров (300 K), торр	1530,6	13,5	2855,0	390,3

Среди многообразия молекул типа  $\text{XY}_3$  молекулы  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) занимают особое положение, поскольку имеют необычную плоскую T-образную структуру. Так, для  $\text{ClF}_3$  такое строение обусловлено переходом одного из  $3p$ -электронов в атоме хлора на  $3d$ -орбиталь ( $\text{Cl}^*$ ):  $\text{Cl}^0 \rightarrow 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$ ;  $\text{Cl}^* \rightarrow 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1 3d_{xy}^1$ . В результате образуется тригональная пирамида  $sp^3 d$  ( $\text{XY}_3 E_2$ -конфигурация), состоящая из трех атомов фтора и двух несвязанных электронных пар с атомом хлора в центре (рис. 1, а).

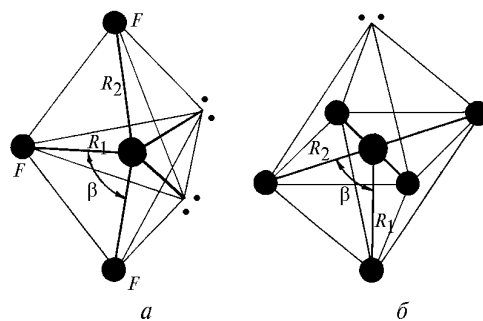


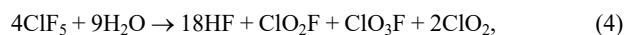
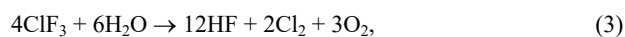
Рис. 1. Геометрическое строение молекул  $\text{XF}_3$  (а) и  $\text{XF}_5$  (б):  $\text{ClF}_3 - \beta = 87,29^\circ$ ,  $R_1 = 1,698 \text{ \AA}$ ,  $R_2 = 1,598 \text{ \AA}$ ;  $\text{BrF}_3 - \beta = 86,13^\circ$ ,  $R_1 = 1,810 \text{ \AA}$ ,  $R_2 = 1,721 \text{ \AA}$ ;  $\text{ClF}_5 - \beta = 86,0^\circ$ ,  $R_1 = 1,571 \text{ \AA}$ ,  $R_2 = 1,669 \text{ \AA}$ ;  $\text{BrF}_5 - \beta = 84,13^\circ$ ,  $R_1 = 1,774 \text{ \AA}$ ,  $R_2 = 1,721 \text{ \AA}$

В молекулах  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) два атома фтора занимают аксиальные положения, две несвязанные пары ( $E_1$  и  $E_2$ ) и третий атом фтора – экваториальные положения, при этом  $\angle F_{\text{ак}}\text{--Cl--}F_{\text{екв}} = 87,29^\circ$ ,  $R(\text{Cl--}F_{\text{ак}}) = 1,698 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Cl--}F_{\text{екв}}) = 1,598 \text{ \AA}$  (газ) [22],  $\angle F_{\text{ак}}\text{--Cl--}F_{\text{екв}} = 86,59^\circ$ ,  $R(\text{Cl--}F_{\text{ак}}) = 1,716 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Cl--}F_{\text{екв}}) = 1,621 \text{ \AA}$  (тв.) [23]. Для трифторида брома  $\angle F_{\text{ак}}\text{--Br--}F_{\text{екв}} = 86,13^\circ$ ,  $R(\text{Br--}F_{\text{ак}}) = 1,810 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Br--}F_{\text{екв}}) = 1,721 \text{ \AA}$  (газ) [24],  $\angle F_{\text{ак}}\text{--Br--}F_{\text{екв}} = 86,27^\circ$ ,  $R(\text{Br--}F_{\text{ак}}) = 1,85 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Br--}F_{\text{екв}}) = 1,72 \text{ \AA}$  (тв.) [25]. Приведенные структурные данные свидетельствуют о том, что T-образная структура молекул  $\text{XF}_3$  как в газовой [22, 24], так и в твердой [23, 25] фазах слегка искажена ( $\angle F_{\text{ак}}\text{--X--}F_{\text{ак}} \cong 175^\circ$ ), а величины длин валентных связей и углов хорошо согласуются с представлениями о значительном отталкивании несвязанных электронных пар [26].

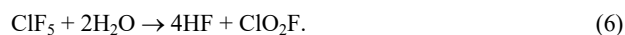
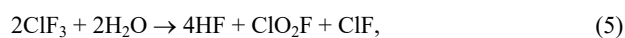
Молекулы  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) имеют структуру тетрагональной пирамиды, которая, например для пентафторида хлора, обусловлена переходом двух электронов с  $p$ -орбитали на  $d$ -орбиталь. При переходе одного электрона создаются условия, аналогичные образованию  $\text{ClF}_3$ :  $\text{Cl}^0 \rightarrow 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$ ;  $\text{Cl}^* \rightarrow 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1 3d_{xy}^1$ . При переходе второго электрона возникают условия для образования пяти связей с F-атомами:  $\text{Cl}^{**} \rightarrow 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d_{xy}^1 3d_{yz}^1$ . В результате образуется тетрагональная пирамида  $sp^3 d^2$  ( $\text{XY}_5 E$ -конфигурация), четыре атома фтора которой находятся в вершинах квадрата, образующего плоскость основания, а пятый F-атом и несвязанная электронная пара ( $E$ ) занимают аксиальные положения (рис. 1, б). Структурные параметры молекул  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), полученные авторами [27, 28] из микроволновых спектров, следующие:  $R(\text{Cl--}F_{\text{ак}}) = 1,571 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Cl--}F_{\text{екв}}) = 1,669 \text{ \AA}$ ,  $\angle F_{\text{ак}}\text{--Cl--}F_{\text{екв}} = 86,0^\circ$ ;  $R(\text{Br--}F_{\text{ак}}) = 1,774 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Br--}F_{\text{екв}}) = 1,721 \text{ \AA}$ ,  $\angle F_{\text{ак}}\text{--Br--}F_{\text{екв}} = 84,13^\circ$ . Как видно из приведенных структурных данных, молекулы  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) имеют конфигурацию искаженного октаэдра [29]. Реализация такой структуры связана с тем, что неподеленная электронная пара, расположенная на оси чет-

вертого порядка, по-разному взаимодействует со связывающими электронными парами. Это ведет к небольшому изменению углов между связывающими парами и увеличению длины соседних связей, поскольку отталкивание *цис*-электронных пар сильнее, чем пары, находящейся в *транс*-положении. Кроме того, в  $\text{XF}_3$  аксиальная связь становится более прочной, чем экваториальные связи. При этом влияние на атомы Cl и Br относительно невелико, поскольку они менее электроотрицательны, чем F [12, 30]. Результаты неэмпирических расчетов по методу Хартри–Фока–Рутана [12, 31] свидетельствуют о том, что во фторидах Br-связь более полярна по сравнению с аналогичными соединениями Cl. Так, полные заселенности атомов Br и F составляют 0,59 и 1,41 соответственно, а центр тяжести смещен от центра связи Br–F на 0,61 а.е. в сторону F-атома.

Трифторид и пентафторид хлора и брома вступают в реакцию практически со всеми элементами периодической таблицы, за исключением элементов VIII Б группы и некоторых платиновых металлов [7, 8, 32]. Эти соединения особенно энергично взаимодействуют с атмосферной влагой, причем ход реакций гидролиза фторидов галогенов  $\text{XF}_3$  и  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) несколько различается и зависит от соотношения реагентов [33]. Например, гидролиз трифторида и пентафторида хлора при избытке воды ( $\text{ClF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ClF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \leq 2:3$ ) идет по схемам (3)–(4):



тогда как при избытке  $\text{ClF}_3$  и  $\text{ClF}_5$  процесс гидролиза описывается реакциями (5)–(6):

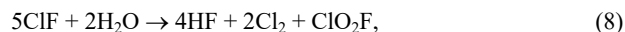


В процессе протекания реакций (4)–(6) образуется хлорилфторид, который, в свою очередь, медленно гидролизуется, давая в качестве продуктов реакции HF,  $\text{ClO}_2$  и  $\text{O}_2$  [33, 34]:



Необходимо отметить, что в ходе реакций (4) и (7) часть молекул  $\text{ClO}_2$  может разлагаться на хлор и кислород, причем кислород в момент выделения, по-видимому, окисляет  $\text{ClO}_2\text{F}$  до инертного (по сравнению с другими оксифторидами хлора)  $\text{ClO}_3\text{F}$ .

Гидролиз химически активного монофторида хлора [см. реакцию (5)] при избытке  $\text{H}_2\text{O}$  проходит аналогично (3), при избытке ClF образуются HF,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$  [7, 32]:



а хлорилфторид в дальнейшем гидролизуется согласно схеме (7).

Кроме химически устойчивых соединений в качестве промежуточных продуктов гидролиза фторидов хлора допускается возможность существования неустойчивых хлорозилфторида ClOF (энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0 = -46,1$  кДж·моль<sup>-1</sup> [12]), при разложении которого образуются монофторид хлора и кислород [34]:



а также структурно нежесткого молекулярного комплекса (аддукта)  $\text{ClF}_3 \cdot \text{HF}$ .

При гидролизе трифторида брома образуются молекулы HF, HBr,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Как и в случае фторидов хлора, не исключена возможность образования неустойчивого соединения BrOF, которое разлагается по схеме (9) на BrF и  $\text{O}_2$ .

Реакция пентафторида брома с водой происходит аналогично схеме (6) с образованием бромилфторида и дальнейшим гидролизом последнего согласно схеме (7). Однако, в отличие от процесса гидролиза пентафторида хлора, в роли промежуточного продукта взаимодействия  $\text{BrF}_5$  с водой может выступать химически активный оксифторид брома:



который гидролизуется гораздо быстрее  $\text{BrF}_5$



и поэтому обычно не фиксируется в продуктах гидролиза пентафторида брома [32].

### 3. Результаты и их обсуждение

#### Молекулы $\text{ClF}_3$ и $\text{BrF}_3$

Молекулы трифторида хлора и брома (точечная симметрия  $C_{2v}$ ) имеют шесть нормальных невырожденных колебаний с типами симметрии:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 2B_1 + B_2, \quad (12)$$

которые активны как в ИК-спектре, так и в спектре КР.

Колебательные спектры  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в газовой фазе исследовались в работах [35, 36], а в конденсированном состоянии и в условиях матричной изоляции – в [37–40]. Авторами указанных работ проведено отнесение фундаментальных частот молекул  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$ , определен набор валентных силовых постоянных. В работах [35, 36] сделана попытка интерпретации нескольких полос переходов второго порядка в ИК-спектрах газообразных  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$ . В табл. 2 приведены значения частот полос ИК-поглощения молекул  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$  в газовой фазе и растворах сжиженного криптона и ксенона, измеренные в настоящей работе. Здесь же для сравнения представлены данные по газовой фазе, полученные в работах [35, 36].

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные частоты (см<sup>-1</sup>) и их интерпретация в ИК-спектрах молекул  $\text{XF}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в газовой фазе ( $T = 293$  К) и растворах жидкого криптона (LKр,  $T = 130$  К) и ксенона (LXe,  $T = 180$  К)

Раствор в LKр	$\text{ClF}_3$		$\text{BrF}_3$			Тип колебаний и интерпретация
	Газ	Газ [35]	Раствор в LXe	Газ	Газ [36]	
1959	–	–	1865	–	–	$2\nu_1 + \nu_2$ ( $A_1$ )
1860	–	–	1626	–	–	$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$ ( $B_1$ )
1793	–	–	1571	–	–	$2\nu_1 + \nu_3$ ( $A_1$ )
1761	–	–	1516	–	–	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ ( $B_1$ )
1749	–	–	–	–	–	
1618	–	–	1504	–	–	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$ ( $B_1$ )
1551	1517	–	–	–	–	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_6$ ( $B_2$ )
1519	1541	–	1393	–	–	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ ( $B_1$ )
1493	1501	1488	1335	1342	1340	$2\nu_1$ ( $A_1$ )
1486	1490	1466	1329	1334		
1455	1466	1466	1281	1290	1287	$\nu_1 + \nu_4$ ( $B_1$ )
1437	1450	1451	1274	1282		

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
1330	1343	1338	—	—	—	$2\nu_3 + \nu_4(B_1)$
1261	1274	1273	1209	1217	—	$\nu_1 + \nu_2(A_1)$
1214	1225	1223	1156	1165	1162	$\nu_2 + \nu_4(B_1)$
1205	1213	—	1149	—	—	
1050	—	—	—	—	—	$2\nu_3 + \nu_5(B_1)$
1015	1024	1022	901	—	—	$\nu_3 + \nu_4(B_1)$
948	958	957	884	—	—	$\nu_2 + \nu_5(B_1)$
839	850	845	706	—	—	$\nu_2 + \nu_3(A_1)$ или $2\nu_5(B_1)$
748	756	761	677	683	682	$\nu_1(A_1), \nu(X-F_{eq})$
735	739	741	667	670	668	
	712	711	—	—	—	
706	709	704	—	—	—	
696	704	701	615	619	621	
691	700	698	607	615	614	$\nu_4(B_1)$ ,
684	697	694	598	605	604	$\nu_{as}(X-F_{ax})$
674	693	691	—	—	—	
	691	—	—	—	—	
647	653	—	—	—	—	$2\nu_3(A_1)$
527	525	535	540	558	557	$\nu_2(A_1)$ ,
510	516	518	533	547	547	$\nu_s(X-F_{ax})$
			354	360	359	
430	433	434	335	352	350	$\nu_5(B_1)$ ,
				340	342	$\delta(X-F_{eq})$ в плоск.
362	364	364	—	—	242	$\nu_6(B_2)$ ,
						$\delta(X-F_{eq})$ вне плоск.
327	331	332	—	—	242	$\nu_3(A_1)$ ,
315	318	319	—	—	—	$\delta(X-F_{ax})$

Примечание.  $\nu$  – валентное,  $\delta$  – деформационное,  $s$  – симметричное,  $as$  – антисимметричное колебания.

Участок ИК-спектра  $ClF_3$  в газовой фазе и растворе сжиженного Кг в области частоты колебания связи  $(Cl-F)_{ax}$  ( $\nu_4$ ) приведен на рис. 2.

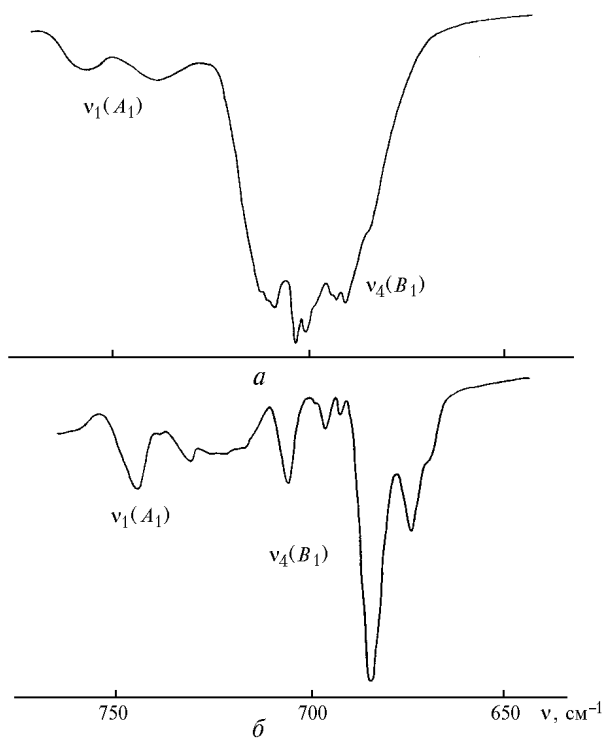


Рис. 2. Участок спектра ИК-поглощения молекул  $ClF_3$  в газовой фазе (а) и растворе жидкого криптона (б) вблизи моды  $\nu_4(B_1)$

Как видно из данных табл. 2, нам удалось зарегистрировать и провести интерпретацию более 30 ( $ClF_3$ ) и 20 ( $BrF_3$ ) колебательных полос в области  $2000-300\text{ cm}^{-1}$ , включая полосы переходов третьего порядка. Обращает на себя внимание тот факт, что контуры полосы антисимметричного колебания аксиальной связи  $\nu_4(B_1)$  молекул  $ClF_3$  и  $BrF_3$  в газовой фазе являются суперпозицией нескольких перекрывающихся полос с частотами 712, 709, 704, 700, 697, 693, 691  $\text{cm}^{-1}$  ( $ClF_3$ ) и 619, 615, 605  $\text{cm}^{-1}$  ( $BrF_3$ ). Это хорошо согласуется с данными работ [35, 36], авторы которых также наблюдали сложную структуру полосы  $\nu_4$ , состоящую из нескольких полос с частотами 711, 704, 701, 698, 694, 691  $\text{cm}^{-1}$  ( $ClF_3$ ) и 621, 614, 604  $\text{cm}^{-1}$  ( $BrF_3$ ). Наличие сложного контура полосы  $\nu_4$  связано, на наш взгляд, с проявлением кориолисова взаимодействия, характерного для Т-образных молекул симметрии  $C_{2v}$  [41].

Для Т-образных молекул  $XY_3$  возможны три типа кориолисова взаимодействия основных колебаний:  $(A_1, B_1)$ ,  $(A_1, B_2)$  и  $(B_1, B_2)$ . Последний тип взаимодействия связан с тем обстоятельством, что молекулы  $XY_3$  ( $C_{2v}$ ) не имеют основных колебаний с симметрией  $A_2$ . Вращение вокруг оси симметрии этих молекул приводит к тому, что силы Кориолиса при колебании  $\nu_5(B_1)$  возбуждают колебание  $\nu_6(B_2)$ . Поскольку частоты указанных колебаний близки между собой, возникает ощутимое взаимодействие этих колебательных состояний. Достаточно сильно могут взаимодействовать также близкие по частоте колебания  $\nu_3(A_1)$  и  $\nu_6(B_2)$  при вращении вокруг оси среднего момента инерции. Наиболее сильное взаимодействие, на наш взгляд, может происходить между близкими по частоте колебаниями  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_4(B_1)$  при вращении вокруг оси наибольшего момента инерции.

При переходе от газовой фазы к криораствору в спектрах ИК-поглощения  $ClF_3$  и  $BrF_3$  вблизи моды  $\nu_4(B_1)$  вместо сложного контура наблюдаются достаточно хорошо разрешенные полосы с частотами 706, 696, 691, 684, 674 и 615, 607, 598  $\text{cm}^{-1}$  с соотношением интенсивностей 0,25:0,11:0,07:1,0:0,35 и 0,77:1,0:0,46 соответственно. Расщепление полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_5$ , как и в случае  $\nu_4$ , видимо, также связано с наличием кориолисова взаимодействия. Необходимо отметить, что интенсивность полосы  $\nu_4$  в ИК-спектрах  $ClF_3$  и  $BrF_3$  аномально велика (более чем на порядок) по сравнению с интенсивностью полосы  $\nu_1$  и примерно на два порядка превышает интенсивности остальных фундаментальных полос. Указанный факт, по-видимому, является характерной особенностью молекул  $XY_3$  ( $C_{2v}$ ) с Т-образной структурой.

Как и в случае ряда других многоатомных молекул [13–15], переход газ–криораствор сопровождается низкочастотным сдвигом колебательных полос трифторида хлора и брома. Среди основных полос наибольший сдвиг характерен для полос валентных колебаний, а величина сдвига для полос деформационных колебаний примерно в два раза меньше. Сдвиг полос составных колебаний и обертонов достигает нескольких десятков сантиметров в минус первой степени. При этом сохраняется примерная аддитивность, позволяющая надеяться, что значения постоянных ангармоничности, рассчитанные для растворов трифторида хлора и брома в жидких благородных газах, будут близки к соответствующим значениям  $X_{jk}$  в газовой фазе.

С учетом этих соображений, а также на основании совокупности полученных спектроскопических данных о частотном положении ряда составных полос и обертонов нами были рассчитаны постоянные ангармоничности для некоторых колебаний молекул  $ClF_3$  и  $BrF_3$ :  $X_{33} = -7,0$ ,  $X_{11} = -5,0$ ,

$X_{25} = -9,0 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{ClF}_3$ ) и  $X_{11} = -6,0$ ,  $X_{25} = -10,0 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{BrF}_3$ ). Определение величины  $X_{ik}$  для других колебаний  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$ , в частности  $X_{4k}$  или  $X_{i4}$  ( $i, k = 1, 2, \dots, 6$ ), сопряжено с определенными трудностями вследствие расщепления полосы  $\nu_4$  из-за кориолисова взаимодействия.

### Молекулы $\text{ClF}_5$ и $\text{BrF}_5$

Молекулы пентафторида хлора и брома относятся к точечной группе  $C_{4v}$  и характеризуются девятью нормальными колебаниями с типами симметрии

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E. \quad (13)$$

В спектре ИК-поглощения этих молекул активны только колебания симметрии  $A_1(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  и  $E(\nu_7, \nu_8, \nu_9)$ , в спектре КР – все девять колебаний.

Колебательные спектры  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  в газовой и жидкой фазах исследовались в работах [37, 42–44], а авторами работ [40, 45, 46] получены данные о спектрах пентафторида хлора и брома, изолированных в матрицах инертных газов. В перечисленных работах проведена интерпретация основных полос  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  [42, 44], получены значения амплитуд колебаний, констант Кориолиса [43]. В работах [45, 46] определены изотопические сдвиги некоторых колебательных частот.

Частоты, относительные интенсивности  $A_{\text{отн}}$  и идентификация наблюдаемых полос ИК-поглощения молекул  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  в газовой фазе и растворах сжиженных криптона и ксенона приведены в табл. 3 и 4. Здесь же представлены частоты полос ИК-поглощения газообразных  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$ , полученные в [42, 44].

Участок ИК-спектра  $\text{ClF}_5$  в растворе сжиженного ксенона в области переходов 2-го и 3-го порядков приведен на рис. 3.

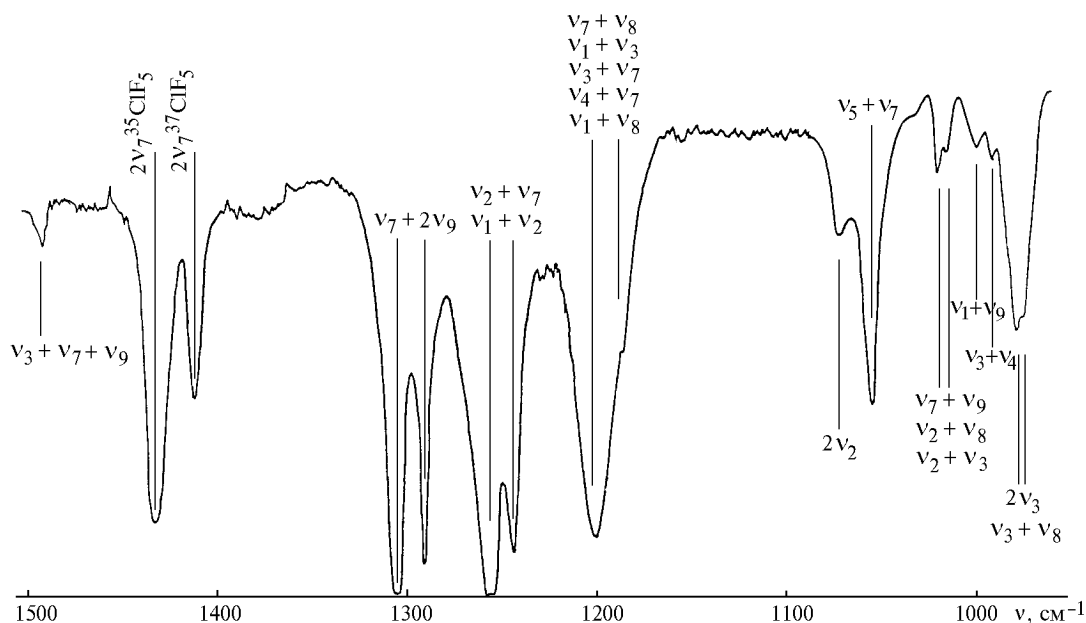


Рис. 3. Участок спектра ИК-поглощения молекул  $\text{ClF}_5$  в растворе жидкого ксенона в области переходов второго и третьего порядков

Из данных табл. 3 и 4 следует, что в ИК-спектре раствора пентафторида хлора и брома в жидком ксеноне в диапазоне  $2300\text{--}200 \text{ см}^{-1}$  нам удалось зарегистрировать более 50 ( $\text{ClF}_5$ ) и 40 ( $\text{BrF}_5$ ) колебательных полос. В то же время ИК-спектры растворов  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  в жидком криптоне характеризуются меньшим количеством (32 ( $\text{ClF}_5$ ) и 26 ( $\text{BrF}_5$ )) полос поглощения в диапазонах  $1700\text{--}300$  и  $1400\text{--}215 \text{ см}^{-1}$  соответственно, что связано с меньшей растворимостью этих интергалогенидов в жидком Кг по сравнению с жидким Хе.

Аналогично спектрам  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  в газовой фазе в спектрах растворов пентафторидов хлора и брома в сжиженных Кг и Хе в указанных выше частотных диапазонах наблюдаются разрешенные правилами отбора для  $C_{4v}$ -конфигураций полосы основных колебаний  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  (симметрия  $A_1$ ) и  $\nu_7, \nu_8, \nu_9$  (симметрия  $E$ ) [47]. Для  $\text{BrF}_5$  отнесение наблюдаемых фундаментальных частот как в газовой фазе, так и криорастворах не вызывает особых сомнений. В то же время в случае  $\text{ClF}_5$  интерпретация только трех фундаментальных колебаний с частотами 718,7; 537,0; 516,0; 476,5  $\text{ см}^{-1}$  (жидкий Хе); 720,0; 540,0; 518,0; 476,5  $\text{ см}^{-1}$  (жид-

кий Кг); 731,8; 541,0  $\text{ см}^{-1}$  (газовая фаза) представляется однозначной. Для полос фундаментальных колебаний с частотами в области 710 и 480  $\text{ см}^{-1}$  проведена групповая интерпретация. Что касается составных колебаний и обертонов, то для  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  примерно половина из них интерпретируется однозначно. Для остальных полос переходов второго и третьего порядков допустима только групповая интерпретация. Необходимо отметить, что отнесение упомянутых колебательных полос к определенному переходу возможно только при наличии данных, полученных из спектров КР растворов пентафторидов хлора и брома в жидких благородных газах.

Как видно из данных табл. 3, наиболее интенсивные полосы поглощения  $\text{ClF}_5$  в растворе жидкого Хе с частотами 718,7; 713,5; 710,0; 707,5  $\text{ см}^{-1}$  принадлежат колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_7$  двух изотопических модификаций пентафторида хлора, при этом соотношение интенсивностей  $[A_1(^{35}\text{ClF}_5, ^{37}\text{ClF}_5) + A_7(^{37}\text{ClF}_5)] : [A_7(^{35}\text{ClF}_5)] = 0,39$ . Проведенные оценки показали, что относительная интенсивность полосы 707,5  $\text{ см}^{-1}$  составляет  $\cong 23\%$  от интенсивности полосы  $\nu_7(^{35}\text{ClF}_5)$ , а суммарная интенсивность полос  $\nu_1$  ( $^{35}\text{ClF}_5$ ,

$^{37}\text{ClF}_5$ ) с частотами 710,0 и 713,5  $\text{см}^{-1} \cong 15\%$  от интенсивности той же полосы. Последняя величина согласуется с данными [44] ( $\cong 20\%$ ), полученными из ИК-спектра  $\text{ClF}_5$  в газовой фазе. Аналогичная ситуация наблюдается для полос 491,5; 481,0 и 472,5  $\text{см}^{-1}$ , отнесенных к колебаниям  $\nu_3$  и  $\nu_8$  молекул  $^{35}\text{ClF}_5$  и  $^{37}\text{ClF}_5$ . В этом случае соотношение интенсивностей  $[A_3(^{37}\text{ClF}_5)]:[A_8(^{35}\text{ClF}_5)] = 0,13$ , а суммарные относительные интенсивности  $A_3(^{35}\text{ClF}_5, ^{37}\text{ClF}_5)$  и  $A_8(^{35}\text{ClF}_5, ^{37}\text{ClF}_5)$  составляют 90 и 205 соответственно, а их соотношение  $[A_3(^{35}\text{ClF}_5, ^{37}\text{ClF}_5)]:[A_8(^{35}\text{ClF}_5, ^{37}\text{ClF}_5)] = 0,44$ . Полученная нами величина  $A_8$  также согласуется с данными [44] (190), в то время как для величины  $A_3$  авторы [44] дают значение 30. Здесь необходимо отметить, что авторы работы [42] в ИК-спектре газообразного  $\text{ClF}_5$  наблюдали только одну полосу в области 480  $\text{см}^{-1}$ , которая была отнесена ими к колебанию  $\nu_3(A_1)$ .

Таблица 3

Параметры полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) молекул  $\text{ClF}_5$  в газовой фазе и растворах жидкого ксенона и криптона (LXe и LKr соответственно)

Раствор в LXe	Раствор в LKr	Газ	Газ [42]	$A_{\text{отн}}$	Тип колебаний и интерпретация
2251	—	2199	2202	0,3	$3\nu_7(E)$ ,
2188	—	—	—	0,8	$\nu_1 + 2\nu_7(A_1)$
1932	—	1938	1940	0,2	$2\nu_7 + \nu_8 + \nu_9(E)$
1927	—	—	—	—	$\nu_2 + 2\nu_7(A_1)$
1880	—	—	—	—	—
1859	—	1871	—	0,8	$\nu_1 + \nu_6 + \nu_7(E)$
1854	—	—	—	—	—
1811	—	1825	1828	0,3	$2\nu_2 + \nu_7(E)$
1786	—	1794	—	0,2	$\nu_1 + 2\nu_2(A_1)$
1710	1712	1706	1704	0,3	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_7(E)$
1701	1704	—	—	—	$2\nu_3 + \nu_7(E)$
—	—	—	—	—	$2\nu_7 + \nu_9(E)$
1684	1687	—	—	0,2	$\nu_3 + \nu_7 + \nu_8(E)$
—	—	—	—	—	$2\nu_3 + \nu_7(E) ?$
1492	1494	1517	1500	1,0	$\nu_3 + \nu_7 + \nu_9(A_1 + B_1 + B_2)$
1434	1437	1449	1444	10	$2\nu_7(E) ^{35}\text{Cl}$
1411	1412	—	—	3,5	$\nu_1 + \nu_7(E)$
—	—	—	—	—	$2\nu_7(E) ^{37}\text{Cl}$
1306	1307	1316	1322	10	$\nu_7 + 2\nu_9(E)$
1290	1291	—	—	—	—
1255	1256	1260	1274	15	$\nu_2 + \nu_7(E)$
1242	1244	1249	—	—	$\nu_1 + \nu_2(A_1)$
—	—	—	—	—	$\nu_7 + \nu_8(E)$
—	—	1213	1220	15	$\nu_1 + \nu_3(A_1)$
1199	1203	—	—	—	$\nu_3 + \nu_7(E)$
1185	1186	—	—	—	$\nu_4 + \nu_7(E)$
—	—	—	—	—	$\nu_1 + \nu_8(E)$
—	—	1213	1220	15	$\nu_7 + \nu_8(E)$
1199	1203	—	—	—	$\nu_1 + \nu_3(A_1)$
1185	1186	—	—	—	$\nu_3 + \nu_7(E)$
—	—	—	—	—	$\nu_4 + \nu_7(E)$
—	—	—	—	—	$\nu_1 + \nu_8(E)$
1076	1077	1084	1088	0,1	$2\nu_2(A_1)$
1054	1056	1060	—	2,0	$\nu_5 + \nu_7(E)$
1017	1020	1023	1028	1,0	$\nu_7 + \nu_9(E)$
1014	—	—	—	—	$\nu_2 + \nu_8(E)$
—	—	—	—	—	$\nu_2 + \nu_3(A_1)$
998	—	—	—	0,4	$\nu_1 + \nu_9(E)$
988	—	—	—	0,2	$\nu_3 + \nu_4(B_1)$
977	980	981	981	3,0	$2\nu_3(A_1)$
972	—	—	—	—	$\nu_3 + \nu_8(E)$

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
875	876	978	—	0,5	$\nu_3 + \nu_6(A_1 + B_1 + B_2)$
835	837	842	840	3,0	$\nu_2 + \nu_9(E)$
782	784	785	786	—	$\nu_3 + \nu_9(E)$
744	—	—	—	60	$\nu_8 + \nu_9(E)$
737	—	—	—	—	$\nu_4 + \nu_9(E)$
718,7	720,0	731,8	732	1000	$\nu_7(E)$ , $\nu_{\text{as}}(^{35}\text{Cl-F})_{\text{ax}}$
713,5	—	—	—	—	$\nu_1(A_1)$ , $\nu_{\text{s}}(^{35}\text{Cl-F})_{\text{eq}}$
710,0	708,9	—	—	390	$\nu_1(A_1)$ , $\nu_{\text{s}}(^{37}\text{Cl-F})_{\text{eq}}$
707,5	—	—	—	—	$\nu_7(E)$ , $\nu_{\text{as}}(^{37}\text{Cl-F})_{\text{ax}}$
617	618	—	—	0,5	$\nu_5 + \nu_9(E)$
607	608	—	—	—	—
597	601	—	—	—	—
587	590	608	598	1,0	$2\nu_9(A_1)$
584	—	—	—	—	—
537	540	541	541	6,0	$\nu_2(A_1)$ , $\nu_{\text{s}}(\text{Cl-F})_{\text{ax}}$
516	518	—	—	—	—
491,5	494	—	—	70	$\nu_3(A_1)$ ,
—	—	—	—	—	$\delta_{\text{s}}(\text{F}_{\text{ax}}-^{35}\text{Cl-F}_{\text{ax}})$
481	482	485	486	180	$\nu_3(A_1)$ ,
—	—	—	—	—	$\delta_{\text{s}}(\text{F}_{\text{ax}}-^{37}\text{Cl-F}_{\text{ax}})$
—	—	—	—	—	$\nu_8(E)$ , $\delta_{\text{as}}(\text{F}_{\text{eq}}-^{35}\text{Cl-F}_{\text{ax}})$ вне плоск.
476	477	—	—	45	$\nu_8(E)$ , $\delta_{\text{as}}(\text{F}_{\text{eq}}-^{37}\text{Cl-F}_{\text{ax}})$ вне плоск.
299	301	303	302	200	$\nu_9(E)$ , $\delta_{\text{as}}(\text{F}_{\text{ax}}-\text{Cl-F}_{\text{ax}})$ в плоск.

В случае  $\text{BrF}_5$  (см. табл. 4) соотношение интенсивностей  $[A_1 + A_7]:[A_7]$  резко отличается от соответствующей величины для  $\text{ClF}_5$ , величины  $A_3$  и  $A_8$  составляют 75 и 41, при этом  $[A_3]:[A_8] = 1,83$ . Отметим, что определенная нами из криоспектров величина  $A_3$  достаточно хорошо согласуется с данными [44] (70), тогда как для  $A_8$  авторы этой работы приводят значение 20.

Таблица 4

Параметры полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) молекул  $\text{BrF}_5$  в газовой фазе и растворах жидкого ксенона и криптона (LXe и LKr соответственно)

Раствор в LXe	Раствор в LKr	Газ	Газ [44]	$A_{\text{отн}}$	Тип колебаний и интерпретация
2134	—	—	—	—	$3\nu_7 + \nu_9(E)$
1968	—	1991	1995	0,01	$2\nu_1 + \nu_7(E)$
1955	—	—	—	—	$2\nu_7 + \nu_8 + \nu_9(E)$
1944	—	—	—	0,01	$\nu_1 + 2\nu_7(A_1)$
1896	—	1915	1920	0,02	$3\nu_7(E)$
1862	—	—	—	0,08	$\nu_2 + 2\nu_7(A_1)$
1777	—	1797	1800	0,06	$2\nu_2 + \nu_7(E)$
1754	—	1767	1770	0,017	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_7(E)$
1712	—	1730	1732	0,08	$2\nu_4 + \nu_7(E)$
1693	—	—	—	0,12	$2\nu_7 + \nu_8$
1593	—	—	—	0,03	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_7(E)$
1495	—	—	—	0,01	$2\nu_7 + \nu_9(E)$
1402	—	—	—	0,05	$\nu_3 + \nu_7 + \nu_8(E)$
1345	1348	1365	1368	—	$2\nu_3 + \nu_7(E)$
1334	1335	1330	1324	13,3	$2\nu_1(A_1)$
1321	1324	1279	—	—	$\nu_1 + \nu_7(E)$
1257	1260	—	—	—	$2\nu_7(E)$
1249	—	—	—	0,04	$\nu_1 + \nu_2(A_1)$
1196	1199	1210	1211	—	$\nu_3 + \nu_7 + \nu_9(A_1 + B_1 + B_2)$
1159	1164	1171	1175	27	$\nu_2 + \nu_7(E)$
—	—	—	—	—	$\nu_4 + \nu_7(E)$
1080	1081	1090	—	0,15	$\nu_1 + \nu_8(E)$
1044	1047	1054	—	0,24	$\nu_7 + \nu_8(E)$

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
1029	1032	1041	1042		$\nu_1 + \nu_3(A_1)$
1020	1023	1030	1032	1,1	$\nu_6 + \nu_7(E)$
990	994	1003	998		$\nu_3 + \nu_7(E)$
					$\nu_2 + \nu_3(A_1)$
955					$\nu_2 + \nu_8(E)$
920	–	–	–	0,018	$\nu_4 + \nu_8(E)$
914					$\nu_1 + \nu_9(E)$
					$\nu_3 + \nu_4(B_1)$
903	–	–	–	0,09	$\nu_5 + \nu_7(E)$
855	859	870	874	0,3	$\nu_7 + \nu_9(E)$
798	801	806	807	0,2	$2\nu_8(E)$
					$\nu_2 + \nu_9(E)$
765	766	770	771	0,6	$\nu_4 + \nu_9(E)$
758	761	767	750	0,4	$\nu_3 + \nu_8(E)$
709	711	716	716	3,2	$2\nu_3(A_1)$
677	680	683	683	28	$\nu_1(A_1), \nu_s(Br-F)_{eq}$
663	669	673	674	0,1	$\nu_3 + \nu_6(A_1 + B_1 + B_2)$
634	637	645	644	1000	$\nu_7(E), \nu_{as}(Br-F)_{ax}$
592	595	601	602	0,8	$\nu_3 + \nu_9(E)$
582	584	588	587	4,8	$\nu_2(A_1), \nu_s(Br-F)_{ax}$
505	510	512	510	1,7	$\nu_5 + \nu_9(E)$
462	465	470	473	1,4	$2\nu_9(A_1)$
412	414	416	415	41	$\nu_8(E), \delta_{as}(F_{eq}-Br-F_{ax})$ вне плоск.
358	360	363	369	75	$\nu_3(A_1), \delta_s(F_{ax}-Br-F_{ax})$
232	233	$\approx 235$	237	2,0	$\nu_9(E), \delta_{as}(F_{ax}-Br-F_{ax})$ в плоск.

Проведенные в настоящей работе оценки интегрального коэффициента поглощения наиболее интенсивной полосы  $\nu_7(E)$  молекул  $^{35}\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$ , помещенных в среду жидких благородных газов, показали, что его величина достаточно велика и составляет  $(370 \pm 50) \cdot 10^{-8}$  и  $(325 \pm 60) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно.

Сравнение частот полос фундаментальных колебаний  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  для газовой фазы и раствора пентафторида хлора и брома в жидких криптоне и ксеноне показало, что наибольший низкочастотный сдвиг при переходе газ – криораствор испытывает полоса антисимметричного колебания  $\nu_7(E)$ . При этом величины сдвига в спектре составляют 11,8 и 13,1  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{ClF}_5$ ), 8,0 и 11,0  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{BrF}_5$ ) для жидких Kr и Xe соответственно. Сдвиг полосы  $\nu_2$  несколько меньше: 1,0 и 4,0  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{ClF}_5$ ), 4 и 6  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{BrF}_5$ ), а сдвиги полосы  $\nu_1, \nu_3, \nu_8, \nu_9$  для  $\text{BrF}_5$  равны 3; 3; 2; 2  $\text{см}^{-1}$  (жидкий Kr) и 6; 5; 4; 3  $\text{см}^{-1}$  (жидкий Xe) соответственно. Практически все однозначно интерпретированные составные с  $\nu_7$  полосы претерпевают сильный сдвиг (до 25  $\text{см}^{-1}$ ), в то время как составные полосы и обертоны с участием других квантов претерпевают более слабый сдвиг. О сдвигах частот других основных полос  $\text{ClF}_5$ , а также полос переходов более высокого порядка трудно сказать что-либо определенное из-за неоднозначности их отнесения к тому или иному колебательному переходу. Как и в случае молекул  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$ , на основании полученных значений частот ряда составных колебаний и обертонов были рассчитаны постоянные ангармоничности  $X_{ik}$  для некоторых колебаний молекул  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$X_{22} = -3; X_{33} = -6; X_{77} = -3,4;$$

$$X_{12} = -5; X_{27} \cong -1 \quad (\text{ClF}_5); \quad (14)$$

$$X_{12} = -10; X_{33} = -8; X_{18} = -9; X_{78} = -2;$$

$$X_{38} = -12; X_{39} = -2; X_{99} = -3 \quad (\text{BrF}_5). \quad (15)$$

Что касается величины  $X_{ik}$  для других колебаний  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$ , то ее определение затруднительно из-за неоднозначности отнесения соответствующих полос к определенному колебательному переходу.

Измерение изотопических сдвигов ( $\Delta\nu_i$ ) некоторых колебательных полос  $\text{ClF}_5$  показало, что их величина составляет ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\Delta\nu_7 = 11,2; \Delta\nu_3 = 10,5; \Delta\nu_1 = 3,5; \Delta\nu_8 = 4,5. \quad (16)$$

Отметим, что изотопические сдвиги для основных колебаний  $\text{ClF}_5$  экспериментально измерялись в работах [45, 46], посвященных исследованию ИК-спектров пентафторида хлора в условиях матричной изоляции. По данным авторов указанных работ, они равны ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\Delta\nu_7 = 12,8; \Delta\nu_3 = 10,0; \Delta\nu_8 = 3,3 [46];$$

$$\Delta\nu_7 = 12,7; \Delta\nu_3 = 3,5; \Delta\nu_1 = 4,5 [45]. \quad (17)$$

Из вышеприведенного видно, что значения  $\Delta\nu_i$ , полученные в данной работе, достаточно хорошо согласуются с соответствующими значениями, измеренными в [46], и  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_7$ , определенными в [45]. В то же время значение  $\Delta\nu_3$  из [45] почти в три раза меньше соответствующего значения, полученного нами и авторами [46]. Этот факт, по-видимому, можно объяснить наличием спектральных эффектов матричного расщепления.

В результате детального анализа полученных нами спектроскопических данных для молекул  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  был выявлен ряд аномалий в соотношениях интенсивностей полос поглощения, величинах как основных силовых постоянных, так и констант взаимодействия и др.

Известно, что расчет интенсивностей колебательных полос в ИК-спектрах многоатомных фторсодержащих молекул обычно производится с использованием эмпирической модели полярных тензоров атома фтора, имеющего вид [48]:

$$P_x^F = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_F & \partial p_x / \partial y_F & \partial p_x / \partial z_F \\ \partial p_y / \partial x_F & \partial p_y / \partial y_F & \partial p_y / \partial z_F \\ \partial p_z / \partial x_F & \partial p_z / \partial y_F & \partial p_z / \partial z_F \end{pmatrix}, \quad (18)$$

где  $p_i$  – компоненты дипольного момента, преобразующиеся по представлению соответствующего декартова смещения;  $x, y, z$  – пространственно-фиксированные координаты атома фтора.

Полярный тензор незначительно варьировался при переходе от одной молекулы к другой [44, 48], и для зонтиковых молекул симметрии  $C_{4v}$  (в том числе для пентафторидов галогенов), согласно [44], его можно записать в виде

$$P_{ax}^F = \begin{pmatrix} 0,21 & 0 & 0 \\ 0 & 0,21 & 0 \\ 0 & 0 & 0,90 \end{pmatrix} e \quad (19)$$

– для аксиального F-атома,

$$P_{eq}^F = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 & 0 \\ 0 & 0,25 & 0 \\ 0 & 0 & 1,00 \end{pmatrix} e \quad (20)$$

– для экваториального F-атома.

Здесь величины по диагонали – производные дипольного момента, соответствующие смещениям атома фтора в

двух направлениях, перпендикулярных связи, и в направлении вдоль связи.

Анализ спектров ИК-поглощения рассматриваемых пентакоординационных соединений в растворах сжиженных благородных газов показал, что наблюдаемые интенсивности полос валентных колебаний  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  слабо коррелируют с известным соотношением для молекул симметрии  $C_{4v}$ , вытекающим из модели локальных осцилляторов [49]:

$$[I(\nu_1) + I(\nu_2)] : [I(\nu_7)] \cong 1:4. \quad (21)$$

Расчеты, проведенные в [44] для молекул  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$ , дают отношение 1:3,3 и 1:3,74 соответственно, при этом небольшое отклонение от (21) связано, по мнению авторов [44], с «примешиванием» деформационных координат. В работе [45] величина указанного соотношения для молекул  $\text{ClF}_5$  составила 1:17, тогда как по нашим данным – 1:6,4 и  $\cong 1:30$  для  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  соответственно. При подстановке в (21)  $I(\nu_3)$  получаются отношения 1:11,1 ( $\text{ClF}_5$ ) и 1:13,3 ( $\text{BrF}_5$ ), при этом первая величина хорошо согласуется с данными [45] (1:11,0). Авторы [44] пришли к выводу, что различие отношений (21) для расчетных и экспериментально наблюдаемых интенсивностей основных полос поглощения  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  связано в первую очередь с некорректностью модели силового поля этих молекул.

В работах [30, 44, 45] отмечалось, что использование модели полярных тензоров для описания связей  $X-F_{ax}$  и  $X-F_{eq}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) не совсем корректно, поскольку эффективный заряд на  $F_{ax}$  заметно меньше заряда на  $F_{eq}$ . Расчет производных функций дипольного момента молекулы  $\text{ClF}_5$ , проведенный в работе [45], а также наши оценки [49] показали, что при смещении  $F_{ax}$  и  $F_{eq}$  вдоль связи значения производных этих функций отличаются на порядок ( $\cong -0,1 e$  и  $\cong -1,0 e$ ), в то время как величины производных функций дипольного момента при смещении  $F_{eq}$  перпендикулярно связи сопоставимы ( $\cong +0,26 e$  и  $\cong +0,14 e$ ). Для молекул  $\text{BrF}_5$  расчет производных функций дипольного момента не проводился, однако, по нашим оценкам, ситуация по величинам производных функций дипольного момента при смещении  $F_{ax}$  и  $F_{eq}$  вдоль связи и  $F_{eq}$  перпендикулярно связи аналогична  $\text{ClF}_5$ . Поэтому можно утверждать, что связь  $X-F_{ax}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) по своим электрооптическим параметрам существенно отличается не только от экваториальной связи, но и от связей в других пяти- или шестикоординационных фторидах ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$  и др.), для которых был успешно применен тензор (18). Такой вывод находится в согласии с результатами квантово-химических расчетов для электронно-избыточных соединений интергалондов [12, 50, 51] и свидетельствует о том, что связи в молекулах  $\text{XF}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) могут подразделяться на две категории:

– связи, в которые дают вклад как  $s$ -, так и  $p$ -орбитали центрального атома (связь  $X-F_{ax}$ );

– более ионные связи вдоль линейных группировок  $F-X-F$ , образованные исключительно  $p$ -орбиталями центрального атома (связи  $X-F_{eq}$ ).

Обсуждение электрооптических параметров  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  возможно только после надежного определения валентно-силового поля этих соединений, поскольку окончательной ясности в данном вопросе нет. Различные упрощающие предположения, используемые при определении силовых параметров, особенно сильно сказываются на недиагональных членах  $F$ -матрицы [50], причем отличия наблюдаются не только в величинах  $F_{ij}$ , но и в знаках

[12, 30, 46]. Модель ИК-интенсивностей для  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  наряду с различием в характере связей  $X-F_{ax}$  и  $X-F_{eq}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) должна учитывать вклады от диполя несвязанной электронной пары и от нежестких внутримолекулярных перегруппировок. В случае нежестких перегруппировок в  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  может происходить быстрый аксиально-экваториальный обмен  $F$ -лигандов, о чем убедительно свидетельствуют спектры ЯМР [52].

В случае пентакоординационных соединений наиболее вероятными механизмами внутримолекулярных перегруппировок могут являться псевдобрращение через конфигурацию тригональной бипирамиды (ТБП) и турникетный механизм обмена атомов фтора [53]. Так, согласно оценкам [50] барьер на пути псевдобрращения в  $\text{ClF}_5$  через ТБП-конфигурацию ( $D_{3h}$ ) составляет  $\cong 80$  ккал-моль $^{-1}$ , т.е. этот механизм внутримолекулярных перегруппировок может быть исключен из рассмотрения как энергетически невыгодный. Турникетный механизм обмена  $F$ -атомами в пентафторидах галогенов также рассматривался авторами [50] и аналогично упомянутому механизму псевдобрращения был исключен из рассмотрения на основании результатов соответствующих хартри-фоксовских расчетов, причем выполненных не для пентакоординационных молекул  $\text{XF}_5$ , а для молекул  $\text{SH}_6$  и  $\text{SF}_6$  с двухэкспонентным  $sp$ -базисом [51]. Вместе с тем в [50] обращается внимание на заметную роль поляризационных  $d$ -функций центрального атома и эффектов электронной корреляции при определении барьеров внутримолекулярных перегруппировок у фторидов элементов III периода. Проведенные нами оценки [30, 54] показали, что при использовании более полных базисов и учета эффектов электронной корреляции следует ожидать умеренную высоту барьера перегруппировки по турникетному механизму, который, на наш взгляд, для  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$  является наиболее вероятным. Однако отсутствие прямых *ab initio* расчетов потенциальной поверхности турникетного механизма, равно как и других вероятных механизмов обмена лигандов в  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$ , а также отсутствие надежного валентно-силового поля для этих соединений оставляют открытым вопрос о величине вклада нежестких внутримолекулярных перегруппировок в формирование ИК-интенсивностей  $\text{ClF}_5$  и  $\text{BrF}_5$ , подчеркивая тем самым необходимость дальнейших исследований с привлечением не только спектроскопических, но и современных физических методов в химии.

Автор выражает благодарность Л.П. Суханову за плодотворное обсуждение рассматриваемой проблемы.

1. Химическая технология облученного ядерного горючего / Под ред. В.Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1971. 448 с.
2. Rahn F.J., Adamantides A.G., Kenton J.E. et al. / Guide to Nuclear Power Technology. N.Y.: Wiley Interscience. 1984. 731 p.
3. Макеев Г.Н., Соколов В.Б., Чайванов Б.Б. Неорганические фторокислители // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. 1977. Т. 2. С. 62.
4. Стенин Б.Д. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 8. С. 1273.
5. Набиев Ш.Ш. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 715.
6. Исакава Н., Кабаяси Е. Фтор: химия и применение. М.: Мир, 1982. 276 с.
7. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленчикова И.Ф. Химия галогидных соединений фтора. М.: Наука, 1968. 348 с.
8. Никитин И.В. Фториды и оксифториды галогенов. М.: Наука, 1989. 118 с.
9. Сорнер С. Химия ракетных топлив. М.: Мир, 1969. 488 с.
10. Marshall V.C. Major Chemical Hazards. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1987. 672 p.
11. Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. С. 1274.



12. Буслаев Ю.А., Суховерхов В.Ф., Клименко Н.М. // Коорд. химия. 1983. Т. 9. С. 1011.
13. Молекулярная криоспектроскопия / Под ред. М.О. Буланина. СПб: Изд-во СПбГУ, 1993. 298 с.
14. Nabiev Sh.Sh., Klimov V.D. // Mol. Phys. 1994. V. 81. P. 395.
15. Набиев Ш.Ш. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 560.
16. Воробьев В.Г., Никитин В.А. // Опт.-мех. пром-сть. 1974. №5. С. 60.
17. Степанов Б.И. Основы спектроскопии отрицательных световых потоков. Минск: Изд-во АН БССР, 1961. 442 с.
18. Сеишарди К.С., Джонс Р.Н. // УФН. 1965. Т. 85. С. 87.
19. Nabiev Sh.Sh., Klimov V.D. // J. Fluor. Chem. 1992. V. 58. P. 263.
20. Кондауров В.А., Мелникова С.М., Набиев Ш.Ш., Сенников П.Г., Щепкин Д.Н. // Высокоочищенные вещества. 1993. № 3. С. 119.
21. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
22. Smith D.F. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 609.
23. Burbank R.D., Bensey F.N. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 602.
24. Magnuson D.W. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 223.
25. Burbank R.D., Bensey F.N. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 982.
26. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
27. Goulet P., Jurek R., Chanussot J. // J. Phys. (France). 1976. V. 37. P. 495.
28. Robiette A.G., Bradley R.H., Brier P.N. // Chem. Commun. 1971. P. 1567.
29. Альтман А.Б., Мяхшин И.Н., Суховерхов В.Ф., Романов Г.Ф. // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 2. С. 360.
30. Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1069.
31. Чаркин О.П. Стабильность и структура неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980.
32. Stein L. Halogen Chemistry. N.Y.: Academic Press, 1967. 403 p.
33. Christe K.O. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1220.
34. Christe K.O., Schack C.J. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976. V. 18. P. 319.
35. Claassen H.H., Weinstock B., Malm J.G. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 285.
36. Selig H., Claassen H.H., Holloway J.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3517.
37. Rousson R., Drifford M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1806.
38. Frey R.A., Redington R.L., Aijibury A.L.K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 344.
39. Clarke M.R., Fletcher W.H., Mamantov G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 611.
40. Smyri N.R., Mamantov G. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1978. V. 21. P. 231.
41. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 647 с.
42. Begun G.M., Fletcher W.H., Smith D.F. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2236.
43. Ramaswamy K., Muthusubramanian P. // J. Mol. Struct. 1971. V. 7. P. 45.
44. Krohn B.J., Person W.B., Overend J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5091.
45. Блинова О.В., Добычин С.Л., Щерба Л.Д. // Опт. и спектроск. 1986. Т. 61. С. 1209.
46. Christe K.O. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 631.
47. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
48. Person W.B., Overend J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 1442.
49. Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Тез. докл. X Симп. по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы (Москва, 1998). М.: Диалог-МГУ, 1998. С. 112.
50. Pershin V.L., Boldyrev A.I. // J. Mol. Struct. (Theo-Chem.). 1987. V. 150. P. 171.
51. Болдырев А.И., Чаркин О.П. // Журн. структ. химии. 1984. Т. 25. № 4. С. 102.
52. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. Структура и химическая связь. М.: Атомиздат, 1978. 205 с.
53. Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул / Под ред. В.Ю. Баранова, Ю.А. Колесникова. М.: ЦНИИатоминформ, 1998. С. 35.
54. Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1415.

*Sh. Sh. Nabiev. IR-spectroscopy of interhalides XF<sub>3</sub> and XF<sub>5</sub> (X = Cl, Br).*

Spectra of IR-absorption of molecules XF<sub>3</sub> and XF<sub>5</sub> (X = Cl, Br) in gaseous phase ( $T = 300$  K) and solutions of liquified Kr ( $T = 130$  K) and Xe ( $T = 180$  K) within wide range ( $200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ) of frequencies including the range of transitions of the 3rd order have been studied. The integral absorption coefficients for  $\nu_7(E)$  band of XF<sub>5</sub>, anharmonicity constants for some vibrations of XF<sub>3</sub> and XF<sub>5</sub>, and relative intensities of all observable bands in XF<sub>5</sub> IR-spectrum have been determined. Decomposition of band of antisymmetrical vibration bond (Cl-F)<sub>ax</sub> in ClF<sub>3</sub> is shown, as opposite to BrF<sub>3</sub>, to be stipulated by Coriolis interaction of energetically close levels  $\nu_1(A_1)$  and  $\nu_4(B_1)$ , when molecule rotating about the axis of the maximum moment of inertia. Based on analysis of spectroscopic data, results of ab initio calculations, and estimates of the role of polarization  $d$ -functions of central atom and effects of electron correlation, we have made a conclusion that the model of IR-intensities for molecules XF<sub>5</sub> (X = Cl, Br) should take into account not only some difference in the character of bands (X-F)<sub>ax</sub> and (X-F)<sub>eq</sub>, but also contributions of nonrigid intramolecular regroupings by turnstile mechanism.