

УДК 539.27+543.42

Б.А. КНЯЗЕВ, Б.И. КУЧКАЕВ, А.С. ВАСИЛЬЕВ

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
ТРИМЕТИЛАРСЕНИТА**

Проведено исследование молекулярной структуры и колебательных спектров триметиларсенита методами газовой электронографии, ИК и КР спектроскопии. Установлена близкая к *gouh-gouh-trans*-форме конфигурация О-метильных групп относительно неопределенной электронной пары атома мышьяка. Основные геометрические параметры — длины связей (r_a , Å): As—O 1,780; C—O 1,451; C—H 1,101; валентные углы (град): As—O—C 115,0; O—As—O 99,5; O—C—H 115,3. Получены экспериментальные ИК и КР спектры чистой жидкости и раствора в CCl_4 . Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний.

В связи с потребностью в высокочистых препаратах мышьяка значительный интерес представляют способы его получения из различных мышьяксодержащих соединений, в том числе из триалкиларсенитов. Так, в [1, 2] предложено использовать триалкиларсениты для получения сульфидов мышьяка, а в [3] — триоксида мышьяка особой чистоты. Кроме того, рассматриваются способы извлечения из триалкиларсенитов металлического мышьяка [4].

С целью обеспечения разрабатываемых технологий необходимыми физико-химическими данными было предпринято исследование строения свободных молекул триметиларсенита (ТМА) методом газовой электронографии и изучение их колебательных спектров.

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ
ТРИМЕТИЛАРСЕНИТА**

Для экспериментального исследования использовался образец триметиларсенита с содержанием основного вещества 99,7 %. Съёмки электронограмм паров триметиларсенита проводились на электронографе ЭГ-100М при ускоряющем напряжении 40 кВ для расстояний сопло испарителя — фотопластинка ~206 и ~406 мм при комнатной температуре. Кривые интенсивности рассеяния получены в диапазоне углов $s = 2,4—13,2$ и $3,6—24,6$ Å⁻¹.

Первичная обработка данных эксперимента осуществлялась по обычным методикам [5] с графическим построением линии фона, а уточнение структурных параметров молекулы — по программе КСЕД [6] — на основе молекулярной составляющей интенсивности рассеяния.

Структурный анализ молекулы ТМА проводился в предположении, что конфигурация связей у атома мышьяка — тригонально-пирамидальная (рис. 1). Это предположение основано на результатах электронографического исследования галогенарсинов [7—9], галогенсодержащих фениларсинов [10,11], а также данных микроволновой спектроскопии для триметиларсина [12]. Начальные приближения

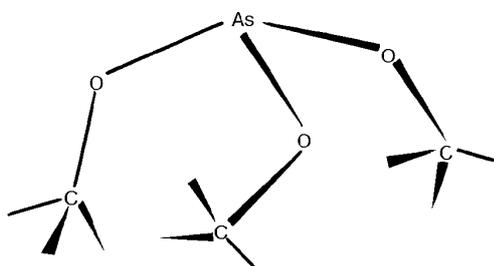


Рис. 1. Модель молекулы триметиларсенита

для структурных параметров, за исключением углов внутреннего вращения, оценивали по валентной области экспериментальной функции радиального распределения (рис. 2), а также по данным о родственных соединениях [5].

Следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения о строении свободных молекул соединений трехвалентного атома мышьяка крайне ограничены, а прямые структурные исследования соединений, содержащих связь As—O, представлены лишь рентгенографическим изучением сложных гетероциклических арсинов в кристаллическом состоянии [13, 14]. Данные этих работ и были использованы при оценке начального приближения для As—O-связи. В расчетах было принято, что все длины связей As—O одинаковы. То же относится и к длинам связей O—C, C—H, валентным углам O—As—O, As—O—C и O—C—H.

Как видно из рис. 1, молекула ТМА в общем случае имеет шесть осей внутреннего вращения. В качестве начального приближения для углов поворота метильных групп вокруг O—C-связей было принято значение 60° , т.е. *gosh*-форма относительно атома мышьяка ($\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6 = 0^\circ$ при заслонении C—H- и As—O-связей). А для определения начальных значений углов вращения вокруг As—O-связей, как первый этап процесса уточнения параметров, был проведен расчет фактора соответствия R при варьировании углов $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ от 0 до 300° с шагом 60° ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 = 0^\circ$ соответствуют заслонению атома углерода и неподеленной электронной пары атома мышьяка). В результате расчетов было отобрано три набора углов, отвечающих наименьшим значениям R -фактора: $\varphi_1 = 0^\circ, \varphi_2 = 0^\circ, \varphi_3 = 300^\circ$ (I), $\varphi_1 = 60^\circ, \varphi_2 = 60^\circ, \varphi_3 = 180^\circ$ (II) и $\varphi_1 = 60^\circ, \varphi_2 = 60^\circ, \varphi_3 = 300^\circ$ (III).

На втором этапе уточнения структурных параметров рассматривались три модели молекулы, соответствующие этим трем наборам углов. Методом наимень-

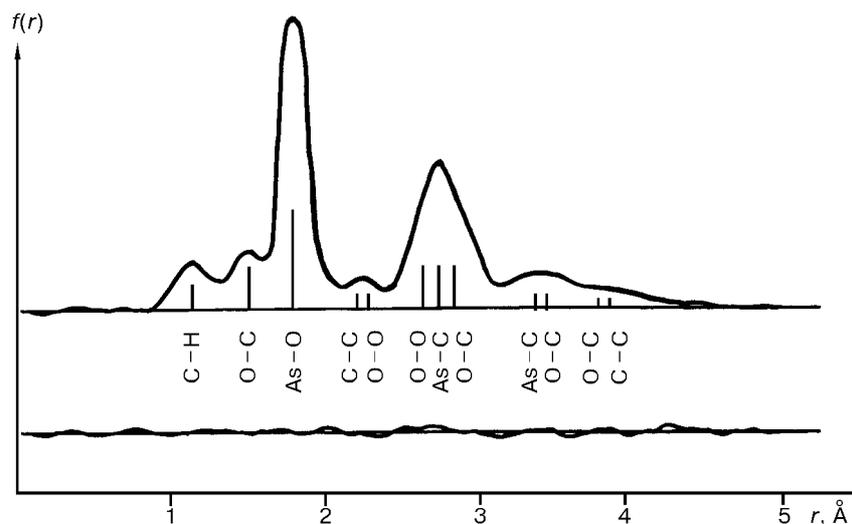


Рис. 2. Экспериментальная функция радиального распределения $f(r)$ и разностная кривая

ших квадратов оптимизировали длины связей As—O, O—O, валентные углы O—As—O, As—O—C и двугранные углы φ_1 , φ_2 , φ_3 . Наилучший результат был получен для второй модели: *gouh-gouh-trans*. Очень близкие значения параметров, в том числе и для φ_3 , получены для третьей модели, т.е. модели II и III совпали. Что же касается модели I, то для нее значения *R*-фактора оказались почти на 6 % хуже, и она была отброшена, как не соответствующая эксперименту.

После корректировки линии фона проведен третий этап уточнения, на котором в процесс оптимизации были включены длина связи C—H, угол O—C—H, а также среднеквадратичные амплитуды колебаний. Результаты расчета сведены в табл. 1. Окончательное значение *R*-фактора составило 7,8 %.

Слабовыраженная конформационная область функции радиального распределения (см. рис. 2) свидетельствует о малом вкладе внутреннего вращения в общую картину рассеяния. Поэтому из данных электронографического эксперимента не удалось извлечь информацию о количественных характеристиках внутреннего вращения. Следовательно, потенциальные барьеры при вращении вокруг As—O-связей должны быть невысокими, порядка 7—8 кДж/моль, иначе вклад от этих степеней свободы в рассеяние был бы более значительным.

Полученные данные показывают, что молекула ТМА в газовой фазе существует в форме, близкой к *gouh-gouh-trans* относительно положения O-метильных групп и неподеленной электронной пары атома мышьяка. Такая же конформация была найдена по данным о дипольных моментах и константах Керра в [15]. Конфигурация связей у атома мышьяка тригонально-пирамидальная, т.е. такая же, какая наблюдается у других арсинов. Это видно по значению угла O—As—O, величина которого равна 99,5°, что с учетом погрешности эксперимента достаточно близко к значениям соответствующих углов в AsF₃ — 95,9°, AsCl₃ — 98,9°, AsBr₃ — 99,1°, As(CH₃)₃ — 96,0° [7—9, 12]. Отметим, что в молекуле P(OCH₃)₃, схожей с ТМА в плане конфигурации связей центрального атома, угол O—P—O имеет то же самое значение — 99,5° [5]. Для этой же пары соединений наблюдается хорошее соответствие и угла X—O—C (X = As, P): 115,0 и 113,3° соответственно. В отношении валентного угла O—C—H и длин связей O—C и C—H можно отметить, что найденные значения вполне характерны (например, [5]).

Т а б л и ц а 1
Структурные параметры молекулы триметиларсенита*

Связь	$r_a, \text{Å}$	$l, \text{Å}^{**}$	Угол	Значение угла, град
As—O	1,780(2)	0,047(2)	As—O—C	115,0(1,8)
C—O	1,451(5)	0,048(7)	O—As—O	99,5(2,3)
C—H	1,101(10)	0,077(8)	O—C—H	115,3(3,5)
			φ_1	52,3(3,9)
			φ_2	58,0(3,7)
			φ_3	152,8(3,9)
			φ_4	142,5(10,8)
			φ_5	151,4(11,1)
			φ_6	223,4(10,6)

* В скобках приведены погрешности, соответствующие утроенным стандартным отклонениям.

** l — среднеквадратичные амплитуды колебаний.

Значение длины связи As—O можно сравнить лишь с немногими данными рентгеноструктурного анализа для родственных соединений, т.е. не со свободными молекулами, а с молекулами, на структуру которых могут оказывать влияние межмолекулярные взаимодействия. Тем не менее полученный результат ($r(\text{As—O}) = 1,78 \text{ \AA}$) лежит посередине между данными для тетраметилдиоксаарсенана ($1,74 \text{ \AA}$ [13]) и дитиотреитоларсенита ($1,83 \text{ \AA}$ [14]), что в принципе можно считать вполне удовлетворительным соответствием.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТРИМЕТИЛАРСЕНИТА

ИК спектры молекулы ТМА были сняты для чистой жидкости и для раствора в четыреххлористом углероде на спектрофотометре "Перкин-Элмер 983G" в диапазоне $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$, а спектры КР — на спектрометре "Ramanor-HG-25" в диапазоне $100\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ для чистой жидкости. В экспериментах использовался тот же образец ТМА, что и для газовой электронографии.

Для интерпретации и отнесения полос в спектрах ТМА был проведен теоретический расчет частот и форм нормальных колебаний по программам [16]. При этом использовали геометрические параметры, приведенные в табл. 1. Следует отметить, что подобный расчет этой молекулы приводили и в работе [17], однако здесь была принята *цис-цис-цис*-конформация молекулы с симметрией C_{3v} . Для уточнения вопроса о предпочтительной конформации были рассмотрены обе формы. В качестве "нулевого" приближения силового поля взяты параметры из [17].

Результаты расчета частот и форм нормальных колебаний показали, что наиболее оптимально экспериментальные колебательные спектры удовлетворяют модели *гош-гош-транс*-конформера. Этот факт является дополнительным подтверждением вывода о предпочтительной конформации ТМА. Из сравнения экспериментальных и рассчитанных для *гош-гош-транс*-конформера частот триметиларсенита (табл. 2) можно сделать вывод об их достаточно близком соответствии, а следовательно, об удовлетворительности полученного силового поля и отнесения частот.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные частоты триметиларсенита

Эксперимент, см^{-1}			Расчет, см^{-1}	Отнесение	Количество частот и тип симметрии
ИК (жидкость)	ИК (CCl_4)	КР (жидкость)			
1	2	3	4	5	6
2938 о.с.	2938 о.с.	2935 с.	2932	ν_{CH}	6A'
2836 с.	2837 с.	2830 о.с.	2845	ν_{CH}	3A''
1460 ср.	1460 ср.	1462 ср.	1462	$\delta_{\text{OCH}} + \delta_{\text{HCH}}$	6A''
1387 сл.			1395	$\delta_{\text{OCH}} + \delta_{\text{HCH}}$	3A''
1172 ср.	1180 ср.	1175 сл.	1168	$\nu_{\text{C—O}}$	1A''
1085 сл.		1080 сл.	1087	$\delta_{\text{OCH}} + \delta_{\text{H}}$	3A'
			1100	$\delta_{\text{OCH}} + \delta_{\text{HCH}}$	3A''
1015 о.с.	1018 о.с.	1013 ср.	1028	$\nu_{\text{C—O}}$	2A'
638 о.с.	638 ср.	637 о.с.	652	$\nu_{\text{As—O}}$	2A'
595 с.	598 ср.	598 ср.	603	$\nu_{\text{As—O}}$	1A''
402 ср.		398 ср.	398	$\delta_{\text{O—As—O}}$	2A'
		335 ср.	332	$\delta_{\text{O—As—O}}$	1A''

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6
		260 ср.	265	$\delta_{\text{As-O-C}}$	2A'
		200 сл.	200	χ_{CH}	2A'
		175 сл.	180	χ_{CH}^3	1A''
		155 ср.	148	$\delta_{\text{As-O-C}}^3$	1A''
		180 сл.	—	?	
		97 сл.	—	?	

Пр и м е ч а н и е. Интенсивность полосы: о.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

Естественные трудности возникают при отнесении колебаний низкочастотной области спектра, в частности торсионных. Если, как указано выше, принять величину барьера внутреннего вращения вокруг As—O-связи ~ 8 Дж/моль, то путем обратного решения уравнения Матве [18] можно оценить частоту торсионного колебания. Такая оценка приводит к величине $\chi_{\text{OCH}_3} = \sim 84 \text{ см}^{-1}$. В спектрах комбинационного рассеяния в этой области наблюдается слабая полоса при 97 см^{-1} , что достаточно близко к расчетной величине. Аналогичный расчет для метильного волчка при оценочной величине барьера 12 кДж/моль дает $\chi_{\text{CH}_3} = 218 \text{ см}^{-1}$. Близки к этому значению слабые колебания в КР спектре при 200 и 180 см^{-1} . Тем не менее отнесение данных экспериментальных линий к крутильным колебаниям O—CH₃- и CH₃-групп пока следует считать условным, а решение вопроса требует дополнительного исследования.

На основе полученных молекулярных постоянных проведен расчет термодинамических функций триметиларсенита, а также стандартной теплоты образования [19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин К.И. // Журн. орган. химии. — 1954. — **24**, № 7. — С. 1203 — 1205.
2. Гигаури Р.Д., Гигаури Н.Ш., Гургенидзе Н.И., Инджия М.А. // Сообщ. АН ГССР. — 1987. — № 3. — С. 545 — 552.
3. Ефремов А.А., Гринберг Е.Е., Омиадзе А.П. и др. // Высокочистые вещества. — 1992. — № 2. — С. 54 — 65.
4. Ефремов А.А., Габисиани Г.Г., Гринберг Е.Е. и др. // Там же. — С. 91 — 104.
5. Вилков Л.В., Мاستрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Химия, 1978. — 224 с.
6. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. — 1969. — **23**, N 9. — P. 3224 — 3234.
7. Konaka S., Kimura M. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1970. — **43**, N 6. — P. 1693 — 1703.
8. Casolli J., Forti P., Lunelli B. // J. Mol. Struct. — 1978. — N 69. — P. 71 — 76.
9. Samdal S., Barnhart D.M., Hedberg K. // Ibid. — 1976. — **35**, N 1. — P. 67 — 80.
10. Зарипов Н.М., Хуснутдинов Р.Г., Наумов В.А. и др. // Журн. структур. химии. — 1988. — **29**, № 4. — С. 64 — 69.
11. Зарипов Н.М., Хуснутдинов Р.Г., Наумов В.А., Шагидуллин Р.Р. // Там же. — 1989. — **30**, № 3. — С. 61 — 66.
12. Gordi W., Gook R.L. Microwave Molecular Spectra. — N. Y.: Wiley, 1970. — 549 p.
13. Van Nuffel P., Lenstra A.T.H., Geise H.J. et al. // Acta Crystallogr. — 1982. — **B28**, N 12. — P. 3089 — 3091.
14. Cruse W.B.T., James M.N.G. // Ibid. — 1972. — **B28**, N 5. — P. 1325 — 1331.
15. Шагидуллин Р.Р., Халитов Ф.Г. // Докл. АН СССР. — 1976. — **28**, № 4. — С. 857 — 860.

16. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1981. – 260 с.
17. Ламанова И.А., Шагидуллин Р.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – № 12. – С. 2675 – 2682.
18. Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др. Применение длинноволновой ИК спектроскопии в химии. – М.: Мир, 1978. – 285 с.
19. Князев Б.А., Кучкаев Б.И., Васильев А.С. и др. // Высокочистые вещества. – 1994. – № 1. – С. 113 – 119.

*Государственный институт
технологии органического синтеза
г. Вольск Саратовской обл.*

*Статья поступила
29 апреля 1997 г.*
