

4. Слободяник Н. С., Нагорный П. Г., Скопенко В. В. Взаимодействие в системе  $\text{LiPO}_3 - \text{LiF} - \text{GeO}_2$ .— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 1, с. 18—19.
5. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендсль, Г. А. Брайт и др.— М.: Химия, 1966.—867 с.
6. Хайс И. М., Мацек П. Хроматография на бумаге.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.—363 с.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 06.12.82

УДК 535.34

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ОКСИТРИИЗОТИОЦИАНАТА ФОСФОРА

В. Д. Хаврюченко, А. В. Синкевич, А. И. Брусиловец

При изучении колебательных спектров аддуктов окситриизотиоцианата фосфора с галогенидами некоторых металлов было установлено [1, 2], что эмпирическое отнесение частот колебаний  $\text{OP}(\text{NCS})_3$ , проведенное в работе [3], не всегда корректно. Поэтому нами осуществлен расчет колебательных спектров этого вещества в гармоническом приближении [4] по программе [5].

ИК-спектры  $\text{OP}(\text{NCS})_3$  регистрировали на приборах UR-10 и «Perkin—Elmer-325» в кюветах КВг и KRS-5 при  $3000-200 \text{ см}^{-1}$ , а спектры КР — на приборе ДФС-24 с возбуждением от He—Ne и He—Cd лазеров ( $\lambda=632,8$  и  $441,6 \text{ нм}$ ) при  $1400-100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Для полу-

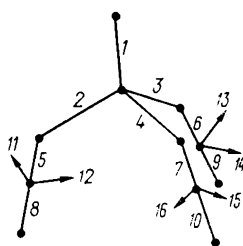
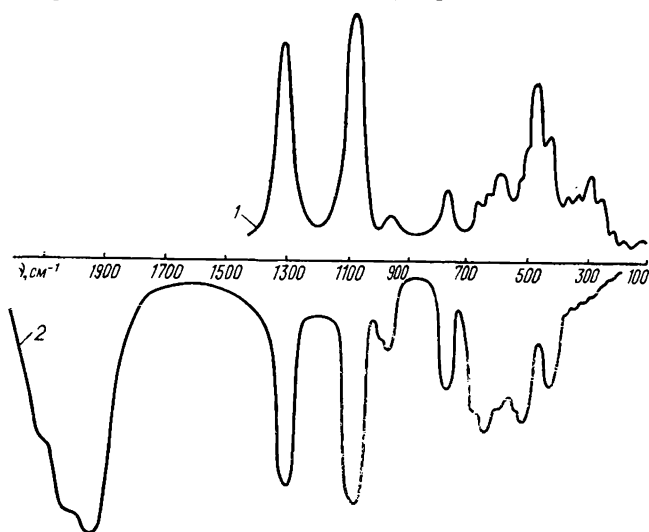


Рис. 2. Нумерация векторов, принятая при расчете.

Рис. 1. Спектры  $\text{OP}(\text{NCS})_3$ : 1 — КР; 2 — ИК.

чения максимальной информации эти спектры были разложены на гауссовские составляющие по программе [6]. Обозначения колебательных координат в молекуле окситриизотиоцианата фосфора приведены в табл. 1, а принятая при расчете нумерация связей — на рис. 2. Для каждого линейного участка задавались два перпендикулярных ему направляющих вектора с целью описания его деформационных колебаний [7].

Геометрические параметры для  $\text{OP}(\text{NCS})_3$  выбраны из фрагментов сходных молекул [8, 9]:  $r_{\text{PO}}=1,4599$ ,  $r_{\text{PN}}=1,73$ ,  $r_{\text{NC}}=1,20$ ,  $r_{\text{CS}}=1,61 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{PNC}=153^\circ$ , углы при атоме фосфора приняты тетраэдрическими. В качестве единицы длины выбрана длина связи C—H ( $1,09 \text{ \AA}$ ), единицы массы — спектроскопическая масса атома водорода ( $1,088 \text{ ед.}$ ). Силовые постоянные родственных молекул ( $\text{OPCl}_2(\text{NCO})$ ,

OPCl<sub>3</sub>, KNCS) [10—12], использовавшиеся в качестве исходных, в процессе расчета уточнялись.

При решении обратной колебательной задачи силовые постоянные, отвечающие эквивалентным колебательным координатам, усреднялись, а силовые постоянные взаимодействия колебательных координат, не имеющих общих атомов, принимались равными нулю. В результате уточнения силового поля достигнуто удовлетворительное совпадение между вычисленными и найденными в колебательных спектрах частотами. Исключение составляют частоты, относящиеся к валентным колебаниям связей C—N и колебанию с частотой 1065 см<sup>-1</sup>, которое имеет сложную форму (табл. 2).

Таблица 1  
Колебательные координаты

Номер колебательной координаты	Направляющие вектора, описывающие колебательное движение			Тип колебания
1	1			$\nu$ (PO)
2	2			$\nu$ (PN)
3	3			$\nu$ (PN)
4	4			$\nu$ (PN)
5	5			$\nu$ (CN)
6	6			$\nu$ (CN)
7	7			$\nu$ (CN)
8	8			$\nu$ (CS)
9	9			$\nu$ (CS)
10	10			$\nu$ (CS)
11	1	2		$\delta$ (OPN)
12	1	3		$\delta$ (OPN)
13	1	4		$\delta$ (OPN)
14	2	3		$\delta$ (NPN)
15	2	4		$\delta$ (NPN)
16	3	4		$\delta$ (NPN)
17	2	5		$\delta$ (PNC)
18	3	6		$\delta$ (PNC)
19	4	7		$\delta$ (PNC)
20	7	10	15	$\delta$ (NCS)
21	7	10	16	$\delta$ (NCS)
22	6	9	13	$\delta$ (NCS)
23	6	9	14	$\delta$ (NCS)
24	5	8	11	$\delta$ (NCS)
25	5	8	12	$\delta$ (NCS)

Таблица 2  
Расчет спектра OP(NCS)<sub>3</sub> в приближении валентно-силового поля

$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{теор}}$
2110	2061
2050	2044
1940	2003
1305	1305
1065	1022
985	982
930	944
755	751
670	670
630	635
584	583
510	513
468	476
460	462
425	416
361	365
325	331
275	268
242	255
220	218

Анализ полученного силового поля показал наличие сильного взаимодействия между связями P—N (величина недиагональной постоянной  $1,083 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>). Это можно объяснить значительной делокализацией электронов и наличием сопряженной системы связей во всей молекуле. В таком случае приближение валентно-силового поля не может дать удовлетворительных результатов, поскольку колебательные координаты, не имеющие общих атомов, заметно взаимодействуют между собой и недиагональные силовые постоянные, отвечающие их взаимодействию, не равны нулю. Применение обобщенного валентно-силового поля позволило за две итерации получить хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных частот (расхождение не более 1%). Отнесение колебательных частот молекулы OP(NCS)<sub>3</sub> и распределение потенциальной энергии нормального колебания по колебательным координатам показали, что характеристичными с достаточной достоверностью можно считать лишь частоты 2110, 2050, 1940,

## Расчет в приближении обобщенного валентно-силового поля

Частоты		Отнесение	Вклад колебательных координат в нормальное колебание по потенциальной энергии (%)*
Эксперимент	Расчет		
2110	2109	$\nu$ (CN)	5(50), 6(25), 8(9)
2050	2049	$\nu$ (CN)	6(51), 5(26), 9(10)
1940	1938	$\nu$ (CN)	7(79), 10(14)
1305	1305	$\nu$ (PO)	1(93)
1065	1065	$\nu$ (CS)+ $\nu$ (PN)	8(45), 9(18), 2(13), 10(10)
985	985	$\nu$ (CS)+ $\nu$ (PN)	9(36), 8(27), 3(15), 2(10)
930	929	$\nu$ (CS)+ $\nu$ (PN)	10(48), 4(25), 9(13), 3(7)
755	754	$\delta$ (PNC)+ $\delta$ (NCS)+ $\nu$ (PN)	21(37), 19(23), 4(13), 13(11)
670	670	$\delta$ (PNC)+ $\delta$ (NCS)+ $\nu$ (PN)	3(20), 22(16), 18(15), 12(12)
630	629	$\delta$ (PNC)+ $\delta$ (NCS)+ $\nu$ (PN)	2(23), 17(17), 25(13), 11(11)
584	585	$\delta$ (NCS)	20(91), 16(4), 15(4)
510	510	$\delta$ (NCS)+ $\nu$ (PN)	22(30), 4(13), 3(12), 21(10)
468	468	$\delta$ (NCS)+ $\nu$ (PN)	25(25), 4(16), 21(8), 3(7)
460	460	$\nu$ (PN)+ $\nu$ (CS)+ $\delta$ (OPN)	2(15), 8(10), 1(9), 25(8)
425	424	$\delta$ (NCS)+ $\delta$ (NPN)	25(22), 22(19), 21(13), 16(11)
361	361	$\delta$ (NCS)+ $\delta$ (NPN)	14(38), 16(26), 25(6), 13(6), 17(6)
325	325	$\delta$ (NCS)+ $\delta$ (NPN)	15(39), 25(12), 12(7), 11(6)
275	275	$\delta$ (OPN)+ $\nu$ (PN)	11(33), 13(32), 4(11), 2(10)
242	241	$\delta$ (OPN)+ $\nu$ (PN)+ $\delta$ (NPN)	12(40), 3(13), 15(11), 11(9)
220	220	$\delta$ (NPN)+ $\delta$ (PNC)	18(40), 16(12), 22(10), 23(10)
185	184	$\delta$ (PNC)+ $\delta$ (NCS)	17(48), 25(15), 24(10)

\* Приведены колебательные координаты, дающие максимальный вклад в потенциальную энергию.

1305, 584  $\text{см}^{-1}$  (табл. 3). Таким образом, отнесение полос поглощения молекулы  $\text{OP}(\text{NCS})_3$  [3], основанное на концепции групповых колебаний, не может дать удовлетворительных результатов.

Полученное силовое поле молекулы  $\text{OP}(\text{NCS})_3$  предполагается использовать для расчета колебательных спектров координационных соединений окситриизоцианата фосфора с галогенидами металлов.

1. Скопенко В. В., Брусиловец А. И., Синкевич А. В. Взаимодействие окситриизоцианата фосфора с тетрагалогенидами некоторых металлов.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 601—603.
2. Скопенко В. В., Брусиловец А. И., Синкевич А. В. Взаимодействие окситриизоцианата фосфора с тетрагалогенидами титана, циркония и гафния.— Докл. АН УССР, 1982, № 3, с. 46—48.
3. Oba K., Watari F., Aida K. Vibrational spectra of  $\text{PO}(\text{NCS})_3$  and  $\text{P}(\text{NCS})_3$ .— Spectrochim. Acta, 1967, 23A, p. 1515—1519.
4. Контев Г. С., Пентин Ю. А. Расчет колебаний молекул.— М.: Изд-во МГУ, 1977.— 208 с.
5. Хаврюченко В. Д. Матричный метод оценки силовых постоянных молекул.— Вестн. Кнв. ун-та. Хим., 1982, 23, с. 23—26.
6. Boldeskul J. E., Kutsherov A. B. The differential moments in spectroscopy.— Spectrochim. Letters, 1981, 14, N 8/9, p. 597—601.
7. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Смирнов В. И. Программы для расчета колебательных спектров молекул.— М., 1974.— 199 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1055-74 Деп.
8. Егоров Ю. П., Киселенко А. А., Шокол В. А. ИК-спектры и строение изоцианатов фосфора.— Журн. структур. химии, 1973, 14, № 2, с. 240—245.
9. Голуб А. М., Келер Х., Скопенко В. В. Химия псевдогалогенидов.— К.: Вища школа, 1981.— 359 с.
10. Особенности химического строения изоцианатов фосфора / Ю. П. Егоров, Г. И. Деркач, А. А. Киселенко, А. С. Тарасевич.— Теорет. и эксперим. химия, 1969, 5, № 5, с. 607—613.

11. Егоров Ю. П., Киселенко А. А., Пеньковский В. В. Электронная структура изопанатов фосфора.— Там же, 1972, 8, № 5, с. 612—616.  
 12. Майнц Л. С., Попов Е. М., Кабачник М. И. Расчет характеристических колебаний сосдиненный фосфора.— Оптика и спектроскопия, 1959, 6, № 5, с. 589—593.

Киевский государственный университет  
 им. Т. Г. Шевченко

Поступила 06.12.82

УДК 543.544+541.183

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ОБЛАДАЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Л. С. Лысюк, Л. А. Бондарь, В. Л. Стружко

В практике газо-адсорбционной хроматографии широко используются силикагели различной геометрической структуры с диаметром пор от 60 (крупнопористые) до 2 нм (мелкопористые) [1]. Большинство исследований посвящено макропористым силикагелям [2—4], их получению, а также различным способам химического и геометрического модифицирования [5—9]. Принято считать, что мелкопористые адсорбенты пригодны лишь для разделения газов и низкокипящих углеводородов [3]. Поэтому, чтобы расширить область применения силикагелей — хроматографических сорбентов целесообразно исследовать мелкопористые силикагели, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами. Цель данной работы — изучить влияние эффективного радиуса пор на сорбционные свойства мелкопористого силикагеля в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

Исследованный нами силикагель обладал развитой поверхностью ( $\sim 600$  м<sup>2</sup>/г) и средним диаметром пор 0,6 нм. Были изучены образцы, содержащие 3,6 и 8 % диоксида циркония, контрольный образец мелкопористого силикагеля (полученный в одинаковых условиях с исследованными образцами) и для сравнения промышленный макропористый силикагель КСК, очищенный от примесей железа и алюминия (табл. 1). Структурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции паров метилового спирта (рис. 1), измеренных на весовой установке [10]. Величины удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ [11]. Эффективный диаметр пор находили методом молекулярных щупов.

Таблица 1  
 Характеристики изучаемых силикагелей

Номер образца	Условия получения	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Сорбционный объем пор по метанолу, м <sup>3</sup> /г
1	Контрольный (осаждение при pH 2)	624	0,23
2	Добавление 3,6 % ZrO <sub>2</sub>	597	0,23
3	Добавление 8 % ZrO <sub>2</sub>	718	0,26
4	Промышленный КСК	290	0,66

Хроматографические исследования проводили на хроматографе «Хром-31» с детектором по теплопроводности. Газ-носитель — гелий, скорость его составляла 30 мл/мин. Были использованы стеклянные колонки внутренним диаметром 0,3 см. Длину колонки выбирали опытным путем (25 см), с ее увеличением сильно возрастало время удерживания и ширина хроматографических пиков. Следует отметить, что при одинаковой длине колонки, то есть при одинаковых объемах сор-