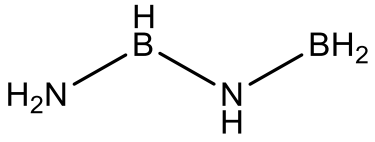
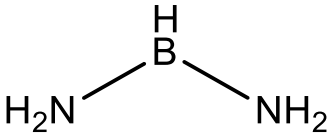
Спектроскопия аминоборанов

Азот и бор известны тем, что могут образовывать донорно-акцепторную связь. Благодаря этому существует множество соединений азота, бора и водорода, аналогичных органическим. В частности, возможно образование сопряженных аминоборанов.

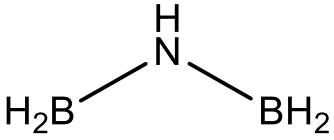
1) Изобразите углеродные аналоги следующих аминоборанов (π-связи и заряды не показы):



I



II



III

I	II	III
Бутадиен-1,3	Аллильный анион	Аллильный катион
		(3 балла)

К электронам, находящимся на π-орбиталях молекул I, II и III, можно применить модель частицы в одномерном ящике.

2) Сколько электронов находятся в ящике в случае каждой из молекул?

I	II	III
4 электрона	4 электрона	2 электрона
		(1,5 балла)

3) Известно, что энергия перехода из основного в первое возбужденное состояние составляет 9,236 эВ для молекулы II и 6,730 эВ для молекулы III. Оцените размеры ящика для этих молекул. Ответ приведите в Å.

$$L(II) = \sqrt{\frac{h^2(3^2 - 2^2)}{8m\Delta E(II)}} = 4{,}512\ \text{Å}$$

$$L(III) = \sqrt{\frac{h^2(2^2 - 1^2)}{8m\Delta E(III)}} = 4{,}094\ \text{Å}$$

(8 баллов)

Длину ящика можно оценить, как линейную функцию от числа атомов азота и бора: L = l(B)·n(B) + l(N)·n(N).

4) Определите параметры l(B) и l(N). Ответ приведите в Å.

L(II) = 2l(N) + l(B) = 4,512 Å

L(III) = l(N) + 2l(B) = 4,094 Å

l(B) = 1,226 Å l(N) = 1,643 Å

(3 балла)

5) Дайте объяснение полученным значениям.

Из-за большой разницы электроотрицательностей π-электроны сосредоточены в основном вокруг азота, а около бора электронная плотность отсутствует. Это приводит к тому, что добавление бора в сопряженную систему увеличивает размеры ящика в меньшей степени, чем добавление азота, несмотря на то, что радиус бора больше, чем радиус азота.

(3 балла)

6) Оцените энергию перехода в первое возбужденное состояние для молекулы I. Ответ приведите в эВ.

L(I) = 2l(N) + 2l(B) = 5,738 Å

$$\Delta E(I) = \frac{h^2(3^2 - 2^2)}{8mL(I)} = 5{,}711\ \text{эВ}$$

(5 баллов)

Частоты колебаний в $см^{-1}$ молекулы HB=NH приведены в таблице.

3711	2775	1786
677	677	461
461		

7) Какие из приведенных частот соответствуют валентным колебаниям связей в молекуле? Соотнесите связи и соответствующие частоты.

ν(B-H) = 2775 $см^{-1}$

ν(N-H) = 3711 $см^{-1}$

ν(B-N) = 1786 $см^{-1}$

(1,5 балла)

8) Частоты каких валентных колебаний значительно изменятся при замещении водородов на дейтерий? Оцените изменение энергии нулевых колебаний (ZPVE) при изотопном замещении. Ответ приведите в кДж/моль.

ν(B-D) = 2044 $см^{-1}$

ν(N-D) = 2712 $см^{-1}$

ZPVE(D) – ZPVE(H) = (ν(B-D) + ν(N-D))/2 – (ν(B-H) + ν(N-H))/2 =

= -865 $см^{-1}$ = -10,35 кДж/моль

(5 баллов)