

УДК 541.67+544.163.2

UDC 541.67+544.163.2

**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЙ
ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ И ПОТЕНЦИАЛОВ
ИОНИЗАЦИИ В РЯДАХ МОЛЕКУЛ ВИДА
ЭХ₃ И ЭХ₂****ABOUT REGULARITIES OF CHANGES OF
VALENT ANGLES AND POTENTIALS OF
IONIZATION IN THE RANKS OF ЭХ₃ AND ЭХ₂
MOLECULES**Халитов Фарит Гусманович
д.х.н., профессорKhalitov Farit Gusmanovich
Dr.Sci.Chem., professorХалитов Карим Фаритович
*Казанский государственный энергетический
университет, Казань, Россия*Khalitov Karim Faritovich
Kazan state power university, Kazan, Russia

Проведены корреляции между величинами разности первых потенциалов ионизации атомов и молекул (ΔE) и валентными углами α для трехкоординированных соединений вида ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I, CH₃), а также ЭХ₂ (Э=O, S, Se, Te; X=CH₃, SiH₃, GeH₃). Показано, что введенная величина ΔE может служить аддитивной мерой изменения валентного угла α в основном и возбужденном состояниях. Установленные функциональные зависимости согласуются с изменениями характера гибридизации орбиталей и параметров R, характеризующих взаимодействие электронных пар при центральном атоме Э

Correlations between values of the differences of first potentials ionization of atoms and molecules (ΔE) and valency angles α for three coordinated molecules of types ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb are carried out; X=F, Cl, Br, I, CH₃), and also ЭХ₂ (Э=O, S, Se, Te; X=CH₃, SiH₃, GeH₃) are described in this article. It is shown, that the entered value ΔE can serve as additive measure of change of the valency angle α in the basic and raised stances. We have also established that the functional dependences correlate with changes in the of hybridization of orbitals and the R parameters characterizing the interaction of electronic pairs near the central Э atom

Ключевые слова: ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ,
ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ, НЕПОДЕЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫKeywords: POTENTIALS OF IONIZATION,
VALENCY ANGLES, LONE PAIRS OF THE
ELECTRONS

Известно, что интерпретация данных метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) позволяет, в частности, изучать изменения геометрических характеристик молекулы в основном, возбужденном и ионизированном состояниях [1-2]. В ФЭС трехкоординированных симметричных производных ЭХ₃ (Э=N, P, As, Sb) имеется полоса, соответствующая первому потенциалу ионизации, которая идентифицируется с выбиванием электрона n-орбитали (верхней заполненной молекулярной орбитали) и отрывом электрона неподеленной электронной пары (НЭП), характеризуя её энергию и в значительной мере зависит от валентных углов и гибридизации Э [1-3].

В работах [3-11] проводится поиск взаимосвязи потенциалов ионизации (ПИ) с различными физико-химическими параметрами для родственных рядов соединений, в частности, эмпирических корреляций для моле-

кул пятой группы периодической системы. Из них следует, что между первыми ПИ и различными молекулярными свойствами наблюдаются прямолинейные зависимости. Однако в рассмотренных рядах коррелируются ограниченное число молекул или обсуждаются ряды с одинаковыми центральными элементами Э.

С целью расширения числа молекул, участвующих в корреляционных зависимостях в данной статье были рассмотрены взаимосвязи значений первых ПИ с валентными углами в рамках модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) [12,13].

Из этой модели следует, что энергия ионизации электрона НЭП ($E_{\text{Н}}^{\ominus}$), в частности, определяется кулоновским притяжением к ядру и отталкиванием от связывающих электронных пар (СЭП), и будет определять строение молекулы, т.е. валентные углы α в производных ЭX_3 .

В таблице 1 приведены литературные данные для углов α , полученные в газовой фазе методами микроволновой спектроскопии и электронографии [14-20]. При наличии набора экспериментальных данных для одной молекулы использовались средние значения. Отклонение значений α , полученных разными авторами для некоторых соединений, составляет более 1° . В таблице 1 указаны также первые потенциалы ионизации ($E_{\text{Н}}^{\ominus}$) молекул ЭX_3 ($\text{Э}=\text{N,P, As, Sb, Bi}$). Данные получены методом фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе [1-5, 9].

Из таблицы 1, для горизонтальных рядов молекул ЭNgI_3 при изменении Э (N,P,As,Sb,Bi) и одинаковом X, потенциалы ионизации молекул $E_{\text{Н}}^{\ominus}$ близки, при этом изменяются потенциалы ионизации атомов E_i^{\ominus} и углы α . Так, для ряда 1 среднее $E_{\text{Н}}^{\ominus}=12.77\pm 0.47$ эВ; для 2 - $E_{\text{Н}}^{\ominus}=10.75\pm 0.23$ эВ; для 3 - 10.09 ± 0.13 эВ; для 4 - 9.10 ± 0.05 эВ; для 5 - 8.53 ± 0.12 эВ. Для ряда 7 $E_{\text{Н}}^{\text{N}}$ молекулы $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ значительно выше среднего значения. В ряду 8 у

$N(SiH_3)_3$ E_H^N также выше на 0.4 эВ. Исключая из рассмотрения молекулы $N(C_6H_5)_3$ и $N(SiH_3)_3$, получаем среднее E_H^{\ominus} для ряда 7 - 8.00 ± 0.18 эВ,

Таблица 1 - Экспериментальные значения первых потенциалов ионизации E_H^{\ominus} (эВ) и валентных углов α (град.) в молекулах ЭX_3

№	Э X	N(14.53)*		P(10.48)		As(9.81)		Sb(8.64)		Bi(7.29)	
		E_H^{\ominus}	α								
1	F	12.97	102.4	12.28	96.9	13.00	96.0	12.66	95.0	12.96	-
2	Cl	10.69	107.4	10.52	100.1	10.85	98.6	10.73	97.2	10.98	97.3
3	Br	-	-	9.96	101.0	10.21	99.7	10.04	98.2	10.15	-
4	I	-	-	9.15	102.0	9.11	100.2	9.06	99.0	9.09	-
5	CH ₃	8.50	109.8	8.62	98.8	8.65	96.2	8.48	94.2	8.44	96.9
6	H	10.90	106.8	10.60	93.5	10.51	91.7	10.02	91.3	-	-
7	C ₆ H ₅	10.27	116.0	7.88	103.0	7.95	102.0	8.18	97.3	-	94.0
8	SiH ₃	9.7	119.6	9.3	96.8	9.3	94.1	-	89.0	-	-

*- В скобках указаны значения первых потенциалов ионизации атомов E_i^{\ominus} , эВ.

значения потенциалов $P(SiH_3)_3$ и $As(SiH_3)_3$ для ряда 8 равны. Для ряда 6 наблюдается некоторое уменьшение E_H^{\ominus} , однако в пределах 0.90 эВ.

Для вертикальных рядов, при постоянных Э и соответственно их равных потенциалах ионизации атома Э (E_i^{\ominus}), изменяются X(F,Cl,Br,I), потенциалы ионизации молекул E_H^{\ominus} и углы α . Если ввести величину $\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$, т.е. разность первых потенциалов ионизации центрального атома Э и молекулы ЭX_3 и рассмотреть зависимость от α , то все тригалогениды (производные Bi не рассматриваются) описываются функцией вида:

$$\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus} = -A + B \cdot \alpha$$

$$\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus} = -64.015 + 0.638\alpha = -0.638(100.272 - \alpha), \quad (1)$$

$r = 0.980, S = \pm 0.419, n = 14$

В [21] приведены значения валентных углов возбужденных молекул PF_3^* ($\alpha=110^\circ$) и PCl_3^* ($\alpha=111^\circ$), полученные из анализа спектров поглощения галогенидов фосфора, в области дальнего УФ (λ_{\max} для $PF_3 - 1564 \text{ \AA}$,

PCl_3 - 1750 \AA). Эти переходы связаны с возбуждением НЭП фосфора. Выражая энергию возбуждения δE в эВ можно рассчитать E_H^P для PF_3^* и PCl_3^* относительно основного состояния PF_3 и PCl_3 .

Так для PF_3^*

$$E_H^{\Delta}(PF_3^*) = E_H^{\Delta} - \delta E$$

$$\delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 7.93 \text{ эВ},$$

где h - постоянная Планка, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Т.е. $E_H^{\Delta}(PF_3^*) = E_H^{\Delta} - \delta E = 12.30 \text{ эВ} - 7.93 \text{ эВ} = 4.37 \text{ эВ}$

Для PCl_3^* $E_H^{\Delta}(PCl_3^*) = 3.43 \text{ эВ}$.

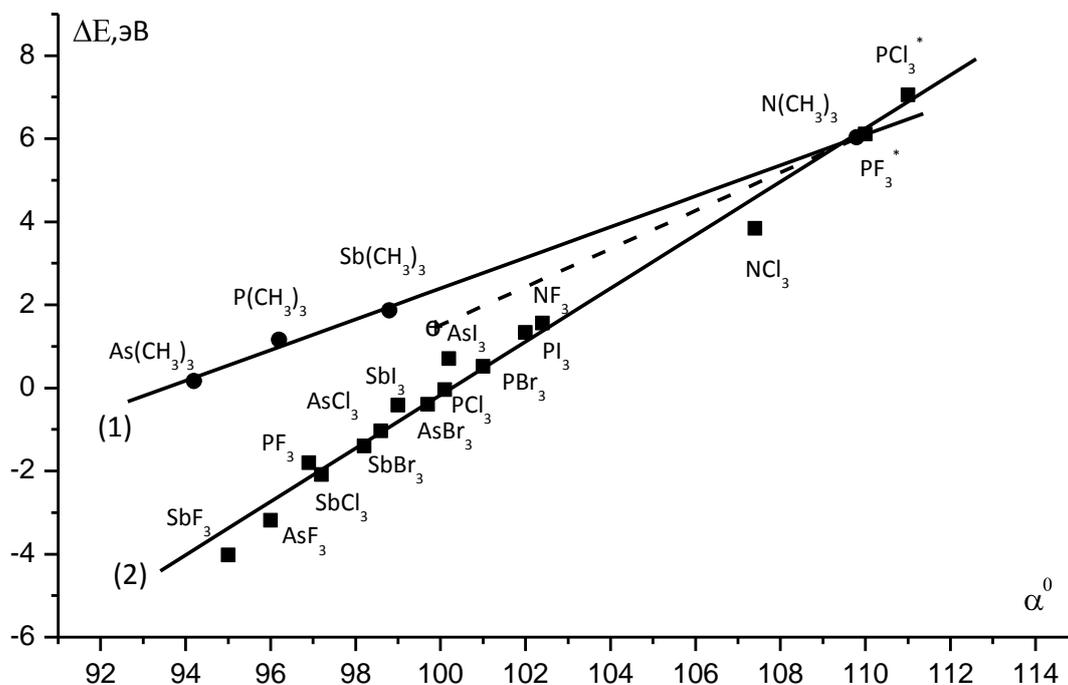


Рисунок . Зависимости величин ΔE от углов α :
 2 – для ЭНgl_3 ($\text{Э} = \text{N, P, As, Sb}$); 1 – для ЭMe_3 .

С учетом данных для возбужденных молекул PF_3^* и PCl_3^* функция зависимости будет

$$\Delta E = -64,340 + 0,642 \alpha = -0,642 (100,265 - \alpha) = -0,642 \Delta \alpha \tag{2}$$

$$r = 0,992; \quad S = \pm 0,392; \quad n = 16 .$$

На рисунке приведена зависимость $\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$ от α для всех 16 соединений ЭНgl_3 , включая PF_3^* и PCl_3^* . Из него видно, что общая функция ΔE от α хорошо описывается единой прямой (2).

Данные для иона PF_3^+ ($\alpha=120^\circ$), для которого $E_H^P = 0$ [21], тоже укладываются на эту прямую. Общая зависимость $\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$ от α для всех 17 соединений ЭНgl_3 , включая PF_3^+ , PF_3^* и PCl_3^* так же описывается единой прямой вида

$$\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus} = -58,588 + 0,584\alpha = -0,584(100,32 - \alpha) \quad (3)$$

$$r = 0.991, \quad S_0 = \pm 0.540, \quad n = 17.$$

и близка к формуле (1) для (ЭНgl_3).

Вместе с тем необходимо отметить, что для отдельных рядов ЭF_3 , ЭCl_3 , ЭBr_3 и ЭI_3 коэффициенты В в уравнении (1) будут различаться и равны соответственно для:

$$\text{ЭF}_3 \quad \Delta E = -73,505 + 0,734 \alpha$$

$$\text{ЭCl}_3 \quad \Delta E = -57,163 + 0,569 \alpha$$

$$\text{ЭBr}_3 \quad \Delta E = -68,698 + 0,685 \alpha$$

$$\text{ЭI}_3 \quad \Delta E = -56,181 + 0,565 \alpha$$

Но среднее их значение равно приведенному в формуле (1) 0,638 для всех 14 соединений.

На этом же рисунке приведена прямая для триметилпроизводных ЭMe_3 (5 ряд, исключая Vi), которая описывается функцией

$$\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus} = -34.649 + 0.370\alpha = -0.370(93,646 - \alpha) \quad (4).$$

$$r = 0.999, \quad S_0 = \pm 0.151 \text{эВ}, \quad n = 4.$$

Прямая зависимости ΔE от α для 16 соединений с заместителями $X = \text{Me}, \text{H}, \text{Ph}$ и Si для рядов 5,6,7,8 (включая ионы PH_3^+ ($\alpha=119.7^\circ$), AsH_3^+ ($\alpha=118.9^\circ$), SbH_3^+ ($\alpha=118.1^\circ$) [22]), так же описывается близкой к (4) функцией:

$$E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus} = -36.001 + 0.381\alpha = -0.381(94.491 - \alpha)$$

$$r = 0.988, \quad S_0 = \pm 0.611, \quad n = 16.$$

Во всех обсуждаемых молекулах вида ЭХ₃ (исключая N(C₆H₅)₃ и N(SiH₃)₃) как при замещении атома Э, так и при изменении заместителей Х мерой зависимости изменения угла α является разность ΔE = E_i[⊖] - E_H[⊖]. По величинам коэффициентов В при углах α в уравнениях (2) и (4) все обсуждаемые соединения можно разделить на две различающиеся группы: к первой относятся тригалогениды, к другой Х=Н, СН₃, С₆H₅, SiH₃, соответственно элементы VII- и IV- групп периодической системы. Такое деление может быть следствием различного характера СЭП для этих групп молекул [12,13]. Поэтому для соединений Э(XR)₃, где Х= О, S - элементы VI- групп периодической системы, можно ожидать значения величины В при α в формулах (1) и (4) между 0.638 и 0.370. Действительно для прямой, проведенной между точками для P(ОСН₃)₃ (E_H[⊖] = 9.00 эВ, ΔE=1,48 эВ, α =100°) [23,24] и α = 109.5°, ΔE_H[⊖] = 5.89 эВ (точка пересечения функций (1) и (4)) коэффициент В равен 0.459.

Таблица 2 - Экспериментальные значения первых потенциалов ионизации E_H[⊖] (эВ) атома Э и валентных углов α в молекулах ЭХ₂

Э	O(13.61)*		S(10.36)		Se(9.75)		Te(9.01)	
	E _H [⊖]	α	E _H [⊖]	α	E _H [⊖]	α	E _H [⊖]	α
CH ₃	10.04	111.5	8.71	98.87	8.40	96.2	7.89	93.55
SiH ₃	11.17	144.1	9.70	97.4	9.14	96.6	8.63	-
GeH ₃	10.40	126	9.25	98.9	8.84	94.6	8.34	-

*В скобках указаны значения первых потенциалов ионизации атомов E_i[⊖], эВ.

Для рядов ЭХ₂ так же наблюдаются прямолинейные зависимости ΔE от α. В таблице 2 приведены E_i[⊖], E_H[⊖] и α для соединений ЭХ₂, где Э=O, S, Se, Te [1,2,25-28].

Для Э(CH₃)₂ Э=O, S, Se, Te:

$$\begin{aligned} E_i^{\text{Э}} - E_H^{\text{Э}} &= -12.111 + 0.140\alpha \\ r &= 0.996, \quad S_0 = \pm 0.117. \end{aligned}$$

для Э(SiH₃)₂, Э=O, S, Se:

$$\begin{aligned} E_i^{\text{Э}} - E_H^{\text{Э}} &= -3.146 + 0.039\alpha \\ r &= 0.999, \quad S_0 = \pm 0.042. \end{aligned}$$

для Э(GeH₃)₂, Э=O, S, Se

$$\begin{aligned} E_i^{\text{Э}} - E_H^{\text{Э}} &= -6.100 + 0.074\alpha \\ r &= 0.999, \quad S_0 = \pm 0.007 \end{aligned}$$

Таким образом, из изложенного вытекает, что при замещении Э и Х в рядах молекул ЭХ₃ и ЭХ₂, состоящих из атомов с одинаковым электронным окружением, аддитивной мерой изменения углов α являются разности $\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_H^{\text{Э}}$.

Зависимости $\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_H^{\text{Э}}$ от α для рассмотренных рядов согласуются с теорией ОЭПВО об изменении сил отталкивания электронных пар и соответственно углов α при варьировании электроотрицательности атомов Х и Э. Методика количественного учета этих изменений, описанна в [13]. Для характеристики относительных энергий отталкивания НЭП и СЭП в [13] введён параметр $R = \frac{r_1}{r_2}$, где r_1 и r_2 эффективные расстояния от центра атома Э до точечных НЭП и СЭП. В расчетах r_2 принято равным 1. Величина R связана с отношением расстояний между двумя СЭП и между СЭП и НЭП d_{12}/d_{22} и соответственно с энергиями отталкивания электронных пар на валентной оболочке U_{12} и U_{22} [13]. В [13] приведены зависимости валентных углов от отношения эффективных длин связей $R\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$ для тетраэдрических соединений типа (НЭП)ЭХ₃, рассчитанных по функции

$$\sum_{ij} U_{ij} = \sum_{ij} a_n d_{ij}^{-n} = a_n X r^{-n} \quad (5),$$

для $n=1, 6$ и 12 . Из них следует, что при приближении к правильному тетраэдру R увеличивается до единицы. В равновесном состоянии, когда отталкивания всех НЭП и СЭП выравниваются (при $\alpha=109.5^\circ$) $R=1$. Зависимости углов α от R в рассматриваемом диапазоне углов α ($110 \div 95$) при любом n прямолинейны. Сопоставление приведенных в [13] численных значений для 13 соединений (ЭНlg_3) ($\text{Э}=\text{N,P,As,Sb}$; $\text{X}=\text{F,Cl,Br,I}$) для $n=6$, указывает на прямолинейную зависимость между R и α

$$\begin{aligned} R &= -3.751 + 0.0434\alpha \\ r &= 0.999, \quad S_0 = \pm 0.008, \quad n = 13. \end{aligned} \quad (6)$$

Из сопоставления функций (1) и (6) следует, что изменение разности потенциалов ионизации ΔE и R , характеризующие относительные энергии отталкивания электронных пар на валентной оболочке, в соединениях (ЭНlg_3) прямо пропорциональны

$$\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_H^{\text{Э}} = -8.874 + 14.700R \quad (7).$$

Зависимость (7) связывает параметры характеризующие относительные энергии НЭП. С одной стороны ΔE экспериментальное значение, с другой - R теоретически рассчитанная величина по формуле (5) .

На рисунке прямая для триметилпроизводных ЭMe_3 (функция 4) расположена с меньшим углом наклона. Т.е. варьирование угла α на единицу приводит к меньшему изменению ΔE ($\partial(\Delta E)/\partial\alpha$) по сравнению с ЭНlg_3 . Вместе с тем, для ряда ЭMe_3 абсолютные величины энергий $E_H^{\text{Э}}$ меньше (таблица1), а ΔE - больше.

Известно, что метильные заместители являются донорами по сравнению с галогенами. Согласно [12, 13] по модели ОЭПВО СЭП связи Э-Ме расположен к центральному атому ближе, чем в связи Э-Нlg. Более близкое расположение электронных доменов описываются функцией (5) с большим значением степени n . При жестком контакте $n \rightarrow \infty$. Поэтому можно предположить, что для рядов ЭMe_3 , ЭPh_3 , $\text{Э}(\text{SiH}_3)_3$, т.е. для

заместителей X четвертой группы периодической системы, и ЭН_3 для описания геометрии молекул в формуле (5) нужно использовать величину $n > 6$, которая была использована в [13] для обсуждения рядов ЭНlg_3 .

Для всех функций R от α , приведенные для ЭНlg_3 в [13], в диапазоне обсуждаемых углов α зависимости прямолинейны. При этом для фиксированного угла α увеличение значения степени n соответствует большему R , т.е. выталкивание НЭП от центрального атома Э увеличивается при переходе от $\text{ЭНlg}_3 \rightarrow \text{ЭMe}_3$. Вместе с тем величина изменения R при варьировании на единицу угла α ($\partial R / \partial \alpha$) при увеличении степени n в функции (5) уменьшается. Таким образом наблюдается полная аналогия между экспериментальной $\partial(\Delta E) / \partial \alpha$ и теоретической ($\partial R / \partial \alpha$) величинами.

Прямолинейные корреляции ΔE от R типа уравнения (7) будут наблюдаться для всех степеней n , у которых часть кривой в диапазоне углов $95 \div 110^\circ$ имеет прямолинейную зависимость α от R [13]. Приведенные выше рассуждения свидетельствуют, что динамику изменений величины ΔE в различных рядах можно объяснить силами отталкивания электронных пар на валентной оболочке по формуле (5), а разную их зависимость от α увеличением степени n при переходе ЭНlg_3 к ЭMe_3 .

Центральной точкой на графике зависимостей R от α является значение R , соответствующее углу $\alpha = 109.5^\circ$ [13]. При расчете по функции (5) для любого значения степени n при $\alpha = 109.5^\circ$ $R = 1$ [13]. Т.е. взаимное отталкивание НЭП и СЭП будут одинаковы. Сами же прямые на функциональной зависимости, расположенные под разными углами (для неравных степеней n) показывают различную степень изменения СЭП при замене атомов X и Э и соответственно неодинаковые изменения углов α , которые определяется взаимными отталкиваниями СЭП с СЭП и СЭП с НЭП. Если предположение об изменении ΔE зависимостью (5) с различными

значениями степени n для соответствующих рядов правильно, то экспериментальные прямые 1 и 2 на рисунке должны пересекаться в точке, близкой к $\alpha=109.5^\circ$. Из рисунка следует, что эти прямые действительно пересекаются в области $\alpha \approx 109.5^\circ$. Аналитическое решение двух уравнений 1 и 4 для рядов тригалогенидов и триметилпроизводных дает для точки пересечения $\Delta E = +5.89$ эВ, $\alpha = 109.6^\circ$.

Согласно представлениям квантово-химической теории валентности при варьировании угла α при центральном атоме, следует ожидать также изменения степени гибридизации s - и p - орбиталей [5]. Известно, что для интерпретации ДМ фосфинов, арсинов и аминов используют валентное состояние $\mathcal{E}(t_{\text{нэп}}^2, t, t, t)$ [5]. Орбиталь $t_{\text{нэп}}$ находят из требования ортогональности к орбиталам t , направленным по линиям связей между ядрами. Например, для фосфора

$$t_{\text{нэп}} = A(3s) + B(3p),$$

$$\text{где } A^2 = (1 + 2\cos\alpha)/(1 - \cos\alpha), \quad B^2 = 1 - A^2, \quad \text{из } A^2 + B^2 = 1.$$

Процентное соотношение вкладов s - и p – орбиталей в гибридную $t_{\text{нэп}}^2$ орбиталь, в зависимости от углов α в диапазоне 90 - 120° варьируется от 0 до 100% . Если рассматривать разность $B^2(3p) - A^2(3s)$ как функцию от величины угла α , то в диапазоне углов $\alpha = 95$ - 109.5° зависимость близка к прямой:

$$\begin{aligned} B^2(3p) - A^2(3s) &= -7.19(101.91 - \alpha) \\ r &= 0.997, \quad S_0 = 3.145 \end{aligned} \tag{8}.$$

Эта прямая аналогична уравнению (1). При этом $B^2 - A^2 = 0$ при $\alpha = 101.9^\circ$. Углы α при $\Delta E = 0$ и $B^2 - A^2 = 0$ в уравнениях (1) и (8) близки. Этот угол ($\alpha = 101.5^\circ$) соответствует максимальному значению дипольного момента $\mu_{\text{нэп}}$ при изменении гибридизации с участием s и p -орбиталей в соотношении $50/50\%$ [5]. При этом из [13] углу 101.5° соответствует $R = 0.65$. Из сопоставления двух зависимостей $R(\alpha)$ и $B^2 - A^2 = f(\alpha)$ точки

при $\alpha=109.5^\circ$ соответствуют равновесию электростатических отталкиваний $R=1$ и гибридной орбитали $t_{\text{HЭП}}^2$ с 25/75% участием s и p-орбиталей. В таблице 3 приведены параметры ΔE (для ЭНlg_3), R , B^2-A^2 и B^2/A^2 при различных предельных углах α .

Таблица 3 - Сравнительные параметры ΔE , R , B^2-A^2 и B^2/A^2 в зависимости от угла α .

α	ΔE , эВ	B^2-A^2 (%)	$R(r_1 / r_2)$	B^2/A^2
90°	-6.60	-100	-	0
94°	-4,04	-60.8	~ 0.25	0.24
101.5°	0.74	0	0.65	1
109.5°	+5.89	+50	1	3
120°	+12.55	+100	$\rightarrow \infty$	∞

Из таблицы 3 следует, что для всех параметров наблюдается закономерное изменение величин от значений угла α .

Список литературы

1. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. - М.: Наука, 1987. - 347 с.
2. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. - М.: Наука, 1989. - 200 с.
3. Зверев В.В., Китаев Ю.П. Фотоэлектронная спектроскопия органических соединений фосфора// Успехи химии. - 1977. - Т.46. - №9. - С.1515-1543.
4. Elbel B.S., Bergmann H., Enblin W. Photoelectron Spectra of the Trimethyl Compounds of the Group V Elements// J. Chem. Society Farad. Trans. II. - 1970. - V.70. - №3. - P.555-559.
5. Зверев В.В., Бельский В.Е. Потенциалы ионизации и геометрия фосфинов// Докл. АН СССР. - 1978. - Т.241. - №6. - С.1367-1370.
6. Yoshikawa K., Hashimoto M., Morishima J. Photoelectron Spectroscopic Study of Cyclic Amines. The Relation between Ionization Potentials Basicities, and S Character of the Nitrogen Lone Pair Electrons// J. Am. Chem. Soc. - 1974. - V.96. - №1. - P.288-289.
7. B.G.Ramsey, F.A.WalkerJ. Linear Relationship between substituted Pyridine Lone Pair Vertical Ionization Potentials and pK_a . Am. Chem. Soc. - 1974. - V.96. №10- P.3314 - 3316.
8. Tatzel G., Schrem H., Weidlein J. Schwingungsspektren, Kraftkonstanten und Elektrotransparenzen isoelektronischer Tetramethylverbindungen der III, IV und V Hauptgruppe// Spectrochimics Acta. - 1978. - V.34A. - № . - P.549 – 554.
9. Зверев В.В., Виллем Я.Я., Бельский В.Е., Китаев Ю.П. Фотоэлектронные спектры фосфорильных соединений// Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1979. - №1. - С.84-89.

10. Поleshuk O.X. Исследование электронной структуры галогенидов V_A группы // Журн. неорг. химии. - 1985. - Т.30. - №12. - С.3016-3018.
11. Халитов Ф.Г. О взаимосвязи потенциалов ионизации и геометрической структуры некоторых молекул// Докл. АН СССР. - 1980. - Т.254. - №4.- С.934-938. (Докл. АН СССР.- 1981.- Т.258.- №1.-С.10).
12. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. - М.: Мир, 1975. - С.278.
13. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. - М.: Мир, 1985. - 280 с.
14. Molecular Structure and Dimensions/ Ed. by O.Kennard, Utrecht,Cambridge: Crystallogr. Data Center, 1972. - Vol.A1. - 571 p.
15. Краснов К.С., Филиппенко Н.В. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. - 447.
16. Beagley B., Medwin A.R. Vibrational force fields and amplitudes, and zero-point average structures of (CH₃)₃Y molecules (Y = N, P,As, Sb, Bi). A combination of electron - diffraction and spectroscopic data// J.Mol. Struct. - 1977. - V.38. - P.229-238.
17. Beagley B., Medwin A.R. Vibrational force fields and amplitudes, and zero-point average structures of (SiH₃)₃Y molecules (Y = P,As, Sb) and (GeH₃)₃P// J.Mol. Struct. - 1977. - V.38. - P.239-244.
18. Hawley D.M., Ferguson G. The Stereochemistry of Some Organic Derivatives of Group V_B Elements.// J.Chem. Soc. - 1968. - A. - №9. - P.2059-2063.
19. Dtfogley B., Mcaloon K.T. The molecular structure of trimethyl bismuth.//J.Mol.Struct. - 1973. - V.17. - P.429-430.
20. Haaland A., Hougen J., Samdal S., Trmmel J. The Molecular Structure of Gaseous Bismuth Trichloride Determined by Electron Diffraction// Acta Chem. Scand. - 1988. - A42. - P.409-412
21. Humphries B.C.M., Walsh A.D., Warsop P.A. Absorption spectra of the hydrides, deuterides and halides of group 5 elements.// Disc. Farad. Soc. - 1963. - V.35. - P.148-157.
22. Potts .A.W., Price W.C. Photoelectron spectra and valence shell orbital structures of groups V and VI hydrides.// Proc. Roy. Soc. London. - 1972. A. - V.326. №1565- P.181-197.
23. Вилков Л.В., Мاستрюкова В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.:Химия. 1978. С.228.
24. Зарипов Н.М., Наумов В.А., Тузова Л.Л. Электронографическое исследование строения молекулы триметилфосфита. // Докл. АН СССР. - 1974. - Т.218. - №5. С.1132-1135.
25. Чмутова Г.А. Электронная и пространственная структура некоторых ароматических производных элементов VI группы: Сб. /Строение и реакционная способность органических соединений. - М.: Наука, 1978. - С.227-258.
26. Glidwell B.C., Rankin D.W.H. et. al. Molecular Structures of Digermyl Ether and Digermyl Sulphide in the Gas Phase.// J.Chem.Soc.- 1970A. V.2.-P.315-317
27. Almennigen A., Fernholt L., Seip H.M. The molecular structure of gaseous (SiH₃)₂Se.// Acta Chem. Scand. - 1968. - V.22. №1- P.51-58.
28. Murdoch J.D., Rankin D.W.H. The molecular structure of digermylselenide in the gas phase// J/Mol/Struct. - 1971. - V.9. - P.17-23.

References

1. Nefedov V.I., Vovna V.I. Jelektronnaja struktura himicheskikh soedinenij. - М.: Nauka, 1987. - 347 s.
2. Nefedov V.I., Vovna V.I. Jelektronnaja struktura organicheskikh i jelementoorganicheskikh soedinenij. - М.: Nauka, 1989. - 200 s.

3. Zverev V.V., Kitaev Ju.P. Fotoelektronnaja spektroskopija organicheskikh soedinenij fosfora// Uspehi himii. - 1977. - T.46. - №9. - S.1515-1543.
4. Elbel B.S., Bergmann H., Enblin W. Photoelectron Spectra of the Trimethyl Compounds of the Group V Elements// J. Chem. Society Farad. Trans. II. - 1970. - V.70. - №3. - P.555-559.
5. Zverev V.V., Bel'skij V.E. Potencialy ionizacii i geometrija fosfinov// Dokl. AN SSSR. - 1978. - T.241. - №6. - S.1367-1370.
6. Yoshikawa K., Hashimoto M., Morishima J. Photoelectron Spectroscopic Study of Cyclic Amines. The Relation between Ionization Potentials Basicities, and S Character of the Nitrogen Lone Pair Electrons// J. Am. Chem. Soc. - 1974. - V.96. - №1. - P.288-289.
7. B.G.Ramsey, F.A.WalkerJ. Linear Relationship between substituted Pyridine Lone Pair Vertical Isonization Potentials and pKa. Am. Chem. Soc. - 1974. - V.96. №10- P.3314 - 3316.
8. Tatzel G., Schrem H., Weidlein J. Schwingungsspektren, Kraftkonstanten und Elektrotransparenzen isoelektronischer Tetramethylverbindungen der III, IV und V Hauptgruppe// Spectrochimics Acta. - 1978. - V.34A. - № . - P.549 – 554.
9. Zverev V.V., Villem Ja.Ja., Bel'skij V.E., Kitaev Ju.P. Fotoelektronnye spektry fosforil'nyh soedinenij// Izv. AN SSSR. Ser. him. - 1979. - №1. - S.84-89.
10. Poleshchuk O.H. Issledovanie jelektronnoj struktury galogenidov VAguppy // Zhurn. neorg. himii. - 1985. - T.30. - №12. - S.3016-3018.
11. Halitov F.G. O vzaimosvjazi potencialov ionizacii i geometricheskoj struktury nekotoryh molekul// Dokl. AN SSSR. - 1980. - T.254. - №4.- S.934-938. (Dokl. AN SSSR.- 1981.- T.258.- №1.-S.10).
12. Gillespi R. Geometrija molekul. - M.: Mir, 1975. - S.278.
13. Kipert D. Neorganicheskaja stereohimija. - M.: Mir, 1985. - 280 s.
14. Molecular Structure and Dimensions/ Ed. by O.Kennard, Utrecht,Cambridge: Crystallogr. Data Center, 1972. - Vol.A1. - 571 p.
15. Krasnov K.S., Filippenko N.V. i dr. Molekuljarnye postojannye neorganicheskikh soedinenij. L.: Himija, 1979. - 447.
16. Beagley B., Medwin A.R. Vibrational force fields and amplitudes, and zero-point average structures of (CH₃)₃Y molecules (Y = N, P,As, Sb, Bi). A combination of electron - diffraction and spectroscopic data// J.Mol. Struct. - 1977. - V.38. - P.229-238.
17. Beagley B., Medwin A.R. Vibrational force fields and amplitudes, and zero-point average structures of (SiH₃)₃Y molecules (Y = P,As, Sb) and (GeH₃)₃P// J.Mol. Struct. - 1977. - V.38. - P.239-244.
18. Hawley D.M., Ferguson G. The Stereochemistry of Some Organic Derivatives of Group VB Elements// J.Chem. Soc. - 1968. - A. - №9. - P.2059-2063.
19. Dtfgly B., Mcaloon K.T. The molecular structure of trimethyl bismuth.//J.Mol.Struct. - 1973. - V.17. - P.429-430.
20. Haaland A., Hougen J., Samdal S., Trmmel J. The Molecular Structure of Gaseous Bismuth Trichloride Determined by Electron Diffraction// Acta Chem. Scand. - 1988. - A42. - P.409-412
21. Humphries B.C.M., Walsh A.D., Warsop P.A. Absorption spectra of the hydrides, deuteriedes and halides of group 5 elements.// Disc. Farad. Soc. – 1963. - V.35. - P.148-157.
22. Potts .A.W., Price W.C. Photoelectron spectra and valence ahell orbital structures of groupes V and VI hidrides.// Proc. Roy. Soc. London. - 1972. A. - V.326. №1565- P.181-197.
23. Vilkov L.V., Mastrjukova V.S.,Sadova N.I. Opredelenie geometricheskogo stroenija svobodnyh molekul. L.:Himija. 1978. S.228.
24. Zaripov N.M., Naumov V.A., Tuzova L.L. Jelektronograficheskoe issledovanie

- stroenija molekuly trimetilfosfita. // Dokl. AN SSSR. - 1974. - T.218. - №5. S.1132-1135.
25. Chmutova G.A. Jelektronnaja i prostranstvennaja struktura nekotoryh aromaticeskix proizvodnyh jelementov VI gruppy: Sb. /Stroenie i reakcionnaja sposobnost' organicheskih soedinenij. - M.: Nauka, 1978. - S.227-258.
26. Glidwell B.C., Rankin D.W.H. et. al. Molecular Structures of Digermyl Ether and Digermyl Sulphide in the Gas Phase.// J.Chem.Soc.- 1970A. V.2.-P.315-317
27. Almennigen A., Fernholt L., Seip H.M. The molecular structure of gaseouse (SiH₃)₂Se.// Acta Chem. Scand. - 1968. - V.22. №1- P.51-58.
28. Murdoch J.D., Rankin D.W.H. The molecular structure of digermylselenide in the gas phase// J/Mol/Struct. - 1971. - V.9. - P.17-23.