

УДК 541.67+544.163.2

UDC 541.67+544.163.2

**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЙ  
ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ И ПОТЕНЦИАЛОВ  
ИОНИЗАЦИИ В РЯДАХ МОЛЕКУЛ ВИДА  
ЭХ<sub>3</sub> И ЭХ<sub>2</sub>****ABOUT REGULARITIES OF CHANGES OF  
VALENT ANGLES AND POTENTIALS OF  
IONIZATION IN THE RANKS OF ЭХ<sub>3</sub> AND ЭХ<sub>2</sub>  
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 ( $\Delta E$ ) и валентными углами  $\alpha$  для трехкоординированных соединений вида ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>), а также ЭХ<sub>2</sub> (Э=O, S, Se, Te; X=CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>). Показано, что введенная величина  $\Delta E$  может служить аддитивной мерой изменения валентного угла  $\alpha$  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 ( $\Delta E$ ) and valency angles  $\alpha$  for three coordinated molecules of types ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb are carried out; X=F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>), and also ЭХ<sub>2</sub> (Э=O, S, Se, Te; X=CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>) are described in this article. It is shown, that the entered value  $\Delta E$  can serve as additive measure of change of the valency angle  $\alpha$  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 ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb) имеется полоса, соответствующая первому потенциалу ионизации, которая идентифицируется с выбиванием электрона p-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 ( $E_{\text{H}}^{\ominus}$ ), в частности, определяется кулоновским притяжением к ядру и отталкиванием от связывающих электронных пар (СЭП), и будет определять строение молекулы, т.е. валентные углы  $\alpha$  в производных  $\text{ЭX}_3$ .

В таблице 1 приведены литературные данные для углов  $\alpha$ , полученные в газовой фазе методами микроволновой спектроскопии и электронографии [14-20]. При наличии набора экспериментальных данных для одной молекулы использовались средние значения. Отклонение значений  $\alpha$ , полученных разными авторами для некоторых соединений, составляет более  $1^\circ$ . В таблице 1 указаны также первые потенциалы ионизации ( $E_{\text{H}}^{\ominus}$ ) молекул  $\text{ЭX}_3$  ( $\text{Э}=\text{N,P, As, Sb, Bi}$ ). Данные получены методом фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе [1-5, 9].

Из таблицы 1, для горизонтальных рядов молекул  $\text{ЭHgI}_3$  при изменении Э (N,P,As,Sb,Bi) и одинаковом X, потенциалы ионизации молекул  $E_{\text{H}}^{\ominus}$  близки, при этом изменяются потенциалы ионизации атомов  $E_i^{\ominus}$  и углы  $\alpha$ . Так, для ряда 1 среднее  $E_{\text{H}}^{\ominus}=12.77\pm 0.47$  эВ; для 2 -  $E_{\text{H}}^{\ominus}=10.75\pm 0.23$  эВ; для 3 -  $10.09\pm 0.13$  эВ; для 4 -  $9.10\pm 0.05$  эВ; для 5 -  $8.53\pm 0.12$  эВ. Для ряда 7  $E_{\text{H}}^{\text{N}}$  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 -  $8.00 \pm 0.18$  эВ,

Таблица 1 - Экспериментальные значения первых потенциалов ионизации  $E_H^{\ominus}$  (эВ) и валентных углов  $\alpha$  (град.) в молекулах  $\text{ЭX}_3$

№	Э X	N(14.53)*		P(10.48)		As(9.81)		Sb(8.64)		Bi(7.29)	
		$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$
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 <sub>3</sub>	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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.27	116.0	7.88	103.0	7.95	102.0	8.18	97.3	-	94.0
8	SiH <sub>3</sub>	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  $\alpha$ . Если ввести величину  $\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$ , т.е. разность первых потенциалов ионизации центрального атома Э и молекулы  $\text{ЭX}_3$  и рассмотреть зависимость от  $\alpha$ , 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 ( $\lambda_{\max}$  для  $PF_3 - 1564 \text{ \AA}$ ,

$PCl_3$  -  $1750 \text{ \AA}$ ). Эти переходы связаны с возбуждением НЭП фосфора. Выражая энергию возбуждения  $\delta E$  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  $PCl_3^*$   $E_H^{\Delta}(PCl_3^*) = 3.43 \text{ эВ}$ .

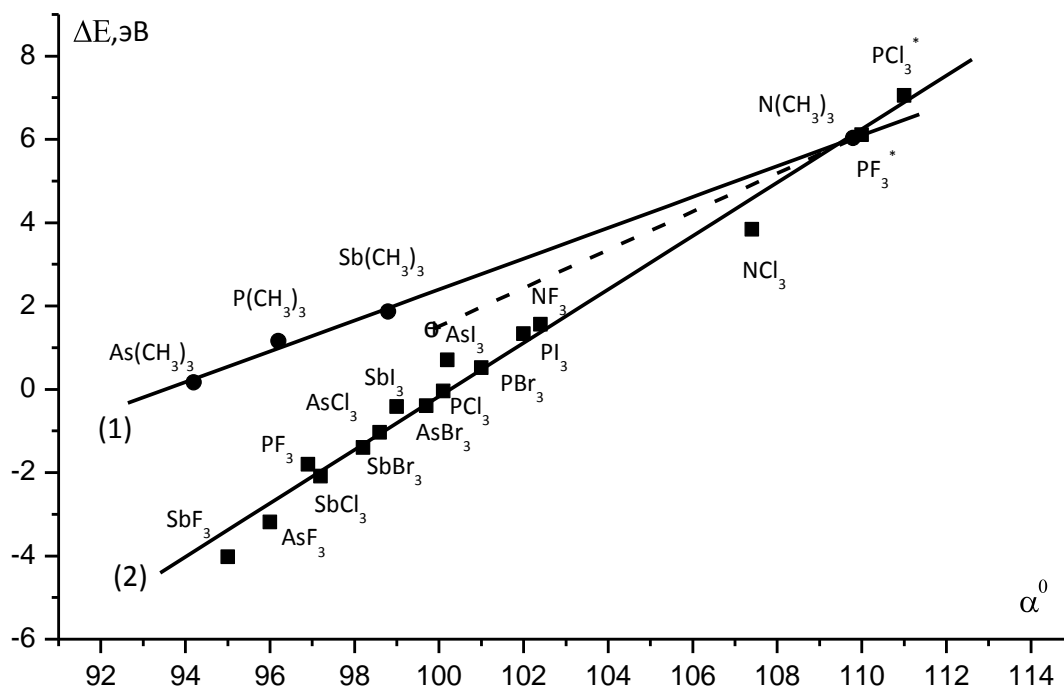


Рисунок . Зависимости величин  $\Delta E$  от углов  $\alpha$ :  
 2 – для  $\text{ЭНgl}_3$  ( $\text{Э} = \text{N, P, As, Sb}$ ); 1 – для  $\text{ЭMe}_3$ .

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  $\alpha$  для всех 16 соединений  $\text{ЭНgl}_3$ , включая  $\text{PF}_3^*$  и  $\text{PCl}_3^*$ . Из него видно, что общая функция  $\Delta E$  от  $\alpha$  хорошо описывается единой прямой (2).

Данные для иона  $\text{PF}_3^+$  ( $\alpha=120^\circ$ ), для которого  $E_H^P = 0$  [21], тоже укладываются на эту прямую. Общая зависимость  $\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$  от  $\alpha$  для всех 17 соединений  $\text{ЭНgl}_3$ , включая  $\text{PF}_3^+$ ,  $\text{PF}_3^*$  и  $\text{PCl}_3^*$  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 ( $\text{ЭНgl}_3$ ).

Вместе с тем необходимо отметить, что для отдельных рядов  $\text{ЭF}_3$ ,  $\text{ЭCl}_3$ ,  $\text{ЭBr}_3$  и  $\text{ЭI}_3$  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  $\text{ЭMe}_3$  (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  $\Delta E$  от  $\alpha$  для 16 соединений с заместителями  $X = \text{Me}, \text{H}, \text{Ph}$  и  $\text{Si}$  для рядов 5,6,7,8 (включая ионы  $\text{PH}_3^+$  ( $\alpha=119.7^\circ$ ),  $\text{AsH}_3^+$  ( $\alpha=118.9^\circ$ ),  $\text{SbH}_3^+$  ( $\alpha=118.1^\circ$ ) [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  $\text{ЭX}_3$  (исключая  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ) как при замещении атома Э, так и при изменении заместителей X мерой зависимости изменения угла  $\alpha$  является разность  $\Delta E = E_i^{\ominus} - E_H^{\ominus}$ . По величинам коэффициентов В при углах  $\alpha$  в уравнениях (2) и (4) все обсуждаемые соединения можно разделить на две различающиеся группы: к первой относятся тригалогениды, к другой X=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiH<sub>3</sub>, 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  $\text{Э}(\text{XR})_3$ , где X= O,S - элементы VI- групп периодической системы, можно ожидать значения величины В при  $\alpha$  в формулах (1) и (4) между 0.638 и 0.370. Действительно для прямой, проведенной между точками для  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  ( $E_H^{\ominus} = 9.00$  эВ,  $\Delta E = 1,48$  эВ,  $\alpha = 100^\circ$ ) [23,24] и  $\alpha = 109.5^\circ$ ,  $\Delta E_H^{\ominus} = 5.89$  эВ (точка пересечения функций (1) и (4)) коэффициент В равен 0.459.

Таблица 2 - Экспериментальные значения первых потенциалов ионизации  $E_H^{\ominus}$  (эВ) атома Э и валентных углов  $\alpha$  в молекулах  $\text{ЭX}_2$

Э	O(13.61)*		S(10.36)		Se(9.75)		Te(9.01)	
	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$	$E_H^{\ominus}$	$\alpha$
CH <sub>3</sub>	10.04	111.5	8.71	98.87	8.40	96.2	7.89	93.55
SiH <sub>3</sub>	11.17	144.1	9.70	97.4	9.14	96.6	8.63	-
GeH <sub>3</sub>	10.40	126	9.25	98.9	8.84	94.6	8.34	-

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

Для рядов  $\text{ЭX}_2$  так же наблюдаются прямолинейные зависимости  $\Delta E$  от  $\alpha$ . В таблице 2 приведены  $E_i^{\ominus}, E_H^{\ominus}$  и  $\alpha$  для соединений  $\text{ЭX}_2$ , где Э=O, S, Se, Te [1,2,25-28].

Для  $\text{Э}(\text{CH}_3)_2$  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(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 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(GeH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 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 ЭХ<sub>3</sub> и ЭХ<sub>2</sub>, 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)ЭХ<sub>3</sub>, 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  $\alpha$  от  $R$  в рассматриваемом диапазоне углов  $\alpha$  ( $110 \div 95$ ) при любом  $n$  прямолинейны. Сопоставление приведенных в [13] численных значений для 13 соединений ( $\text{ЭНlg}_3$ ) ( $\text{Э}=\text{N,P,As,Sb}$ ;  $\text{X}=\text{F,Cl,Br,I}$ ) для  $n=6$ , указывает на прямолинейную зависимость между  $R$  и  $\alpha$

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

Из сопоставления функций (1) и (6) следует, что изменение разности потенциалов ионизации  $\Delta E$  и  $R$ , характеризующие относительные энергии отталкивания электронных пар на валентной оболочке, в соединениях ( $\text{ЭНlg}_3$ ) 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  $\Delta E$  экспериментальное значение, с другой -  $R$  теоретически рассчитанная величина по формуле (5).

На рисунке прямая для триметилпроизводных  $\text{ЭMe}_3$  (функция 4) расположена с меньшим углом наклона. Т.е. варьирование угла  $\alpha$  на единицу приводит к меньшему изменению  $\Delta E$  ( $\partial(\Delta E)/\partial\alpha$ ) по сравнению с  $\text{ЭНlg}_3$ . Вместе с тем, для ряда  $\text{ЭMe}_3$  абсолютные величины энергий  $E_H^{\text{Э}}$  меньше (таблица 1), а  $\Delta E$  - 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  $\text{ЭMe}_3$ ,  $\text{ЭPh}_3$ ,  $\text{Э}(\text{SiH}_3)_3$ , т.е. для



заместителей X четвертой группы периодической системы, и  $\text{ЭН}_3$  для описания геометрии молекул в формуле (5) нужно использовать величину  $n > 6$ , которая была использована в [13] для обсуждения рядов  $\text{ЭНlg}_3$ .

Для всех функций  $R$  от  $\alpha$ , приведенные для  $\text{ЭНlg}_3$  в [13], в диапазоне обсуждаемых углов  $\alpha$  зависимости прямолинейны. При этом для фиксированного угла  $\alpha$  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  $\alpha$  ( $\partial R / \partial \alpha$ ) 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  $\Delta E$  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  $\alpha$  от  $R$  [13]. Приведенные выше рассуждения свидетельствуют, что динамику изменений величины  $\Delta E$  в различных рядах можно объяснить силами отталкивания электронных пар на валентной оболочке по формуле (5), а разную их зависимость от  $\alpha$  увеличением степени  $n$  при переходе  $\text{ЭНlg}_3$  к  $\text{ЭMe}_3$ .

Центральной точкой на графике зависимостей  $R$  от  $\alpha$  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  $\alpha$ , которые определяется взаимными отталкиваниями СЭП с СЭП и СЭП с НЭП. Если предположение об изменении  $\Delta E$  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  $\alpha$  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  $\alpha$  в диапазоне  $90$ - $120^\circ$  варьируется от  $0$  до  $100\%$ . Если рассматривать разность  $B^2(3p) - A^2(3s)$  как функцию от величины угла  $\alpha$ , то в диапазоне углов  $\alpha = 95$ - $109.5^\circ$  зависимость близка к прямой:

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

Эта прямая аналогична уравнению (1). При этом  $B^2 - A^2 = 0$  при  $\alpha = 101.9^\circ$ . Углы  $\alpha$  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  $101.5^\circ$  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  $\Delta E$  (для ЭНlg<sub>3</sub>),  $R$ ,  $B^2-A^2$  и  $B^2/A^2$  при различных предельных углах  $\alpha$ .

Таблица 3 - Сравнительные параметры  $\Delta E$ ,  $R$ ,  $B^2-A^2$  и  $B^2/A^2$  в зависимости от угла  $\alpha$ .

$\alpha$	$\Delta E$ , 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	$\rightarrow\infty$	$\infty$

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

#### 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 Isonization Potentials and pK<sub>a</sub>. 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<sub>A</sub> 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 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Y 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 (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Y molecules (Y = P,As, Sb) and (GeH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P// J.Mol. Struct. - 1977. - V.38. - P.239-244.
18. Hawley D.M., Ferguson G. The Stereochemistry of Some Organic Derivatives of Group V<sub>B</sub> 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 (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se.// 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 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Y 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 (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Y molecules (Y = P,As, Sb) and (GeH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P// 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 (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se.// 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.