

УДК 544.169

UDC 544.169

**О ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЭФФЕКТАХ В РЯДАХ МОЛЕКУЛ ВИДА ЭХ<sub>3</sub>****ABOUT POLARIZATIONS EFFECTS IN THE RANKS OF ЭХ<sub>3</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 экспериментальными дипольными моментами и величинами разности первых потенциалов ионизации атомов и молекул ( $\Delta E$ ) для трехкоординированных соединений вида ЭХ<sub>3</sub> (Э=N,P,As,Sb; X=F,Cl, Br,I). Получены экспоненциальные функции зависимости  $\mu = f(\Delta E)$  для рядов ЭF<sub>3</sub> и ЭCl<sub>3</sub>. В рамках модели ОЭПВО показано, что молекулярные дипольные моменты можно разложить на дипольные моменты ионов отдельных атомов, которые, закономерно изменяясь, переносятся в рядах молекул ЭХ<sub>3</sub>

Correlations between experimental dipoles moments and values of the difference of first potentials ionization of atoms and molecules ( $\Delta E$ ) for three - coordinated molecules of types ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb are carried out; X=F, Cl, Br, I) are described. Exponential functions of dependence  $\mu = f(\Delta E)$  for rows ЭF<sub>3</sub> and ЭCl<sub>3</sub> are received. Within the valence of shell electron pair repulsion theory it is shown, that the molecular dipole moments can be divided to dipol moments of ions of separate atoms, which, naturally changing, are transferred in the ranks of molecules ЭХ<sub>3</sub>

Ключевые слова: ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ, ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИОНОВ

Keywords: POTENTIALS OF IONIZATION, PAIRS OF ELECTRONS, DIPOLES MOMENTS OF IONS

В статье [1] нами показано, что для рядов соединений вида ЭХ<sub>3</sub> и ЭХ<sub>2</sub> между величинами разности потенциалов ионизации (ПИ) центрального атома Э( $E_i$ ) и молекулы ( $E_n$ )  $\Delta E = E_i - E_n$  и валентными углами  $\alpha$  наблюдаются прямолинейные зависимости. Наблюдаемые закономерные изменения величин потенциалов ионизации, связанные с распределением электронов в молекуле, позволяют предполагать, что введенная в [1] величина  $\Delta E$  будет характеризовать и другие параметры молекул, например дипольные моменты. Действительно, там же [1] показано, что характер гибридизации орбиталей центрального атома Э хорошо коррелируются с  $\Delta E$  и с валентными углами  $\alpha$ .

В табл.1 приведены дипольные моменты (ДМ) соединений рядов ЭХ<sub>3</sub>. Для рядов ЭF<sub>3</sub>(N,P,As) и ЭCl<sub>3</sub> (N,P,As,Sb) имеются экспериментальные ДМ, полученные методом микроволновой спектроскопии [2-3]. Для остальных соединений ДМ измерены методом Дебая в неполярных растворителях [2-4].

Таблица 1- Экспериментальные дипольные моменты молекул ЭHgl<sub>3</sub>

Соединения	$\mu_{\text{эксп}}[\text{Д}]$	Метод определения
NF <sub>3</sub>	0.235	МВ*
NCl <sub>3</sub>	0.39	МВ
PF <sub>3</sub>	1.025	МВ
PCl <sub>3</sub>	0.80	МВ
PBr <sub>3</sub>	0.61	CCl <sub>4</sub>
PJ <sub>3</sub>	0.34	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
AsF <sub>3</sub>	2.815	МВ
AsCl <sub>3</sub>	1.92	МВ
AsBr <sub>3</sub>	1.66	CCl <sub>4</sub>
AsJ <sub>3</sub>	0.96	CS <sub>2</sub>
SbCl <sub>3</sub>	3.93	МВ
SbBr <sub>3</sub>	3.28	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

\* -МВ - микроволновая спектроскопия

Молекулярные ДМ ЭХ<sub>3</sub> направлены от Э к атомам Х=Hlg [5-8].

Сравнение величин ДМ при переходе от трифтор- к трихлорпроизводным (кроме NF<sub>3</sub> и NCl<sub>3</sub>) указывает на уменьшение их значений. Во всех случаях замена атомов F на менее электроотрицательные атомы хлора изменяют значение вектора ДМ в направлении противоположном молекулярному от галогенов к атому Э и соответственно приводит к понижению ДМ. Однако для молекулярных ДМ производных NF<sub>3</sub> (0,235 Д) и NCl<sub>3</sub> (0,39 Д) наблюдается обратная тенденция. Ввиду сильной электроотрицательности атома N ДМ молекул NF<sub>3</sub> и NCl<sub>3</sub> малы, а при замене фторов на хлоры наблюдается увеличение молекулярного ДМ. Это свидетельствует, что молекулярные ДМ молекул NF<sub>3</sub> и NCl<sub>3</sub>, в отличие от всех других ЭХ<sub>3</sub>, направлены от галогенов к атому N.

Для соединения SbF<sub>3</sub> экспериментальный ДМ в литературе отсутствует. Для оценки этой величины были использованы закономерности, отмеченные в [9,10] для экспериментальных ДМ молекул рядов ЭХ<sub>n</sub> при изменении Э или Х в пределах одной группы периодической системы. На рис. 1 приведена зависимость

экспериментальных ДМ, полученных методом микроволновой спектроскопии для соединений ЭХ<sub>3</sub>(N,P,As; X=F, Cl).

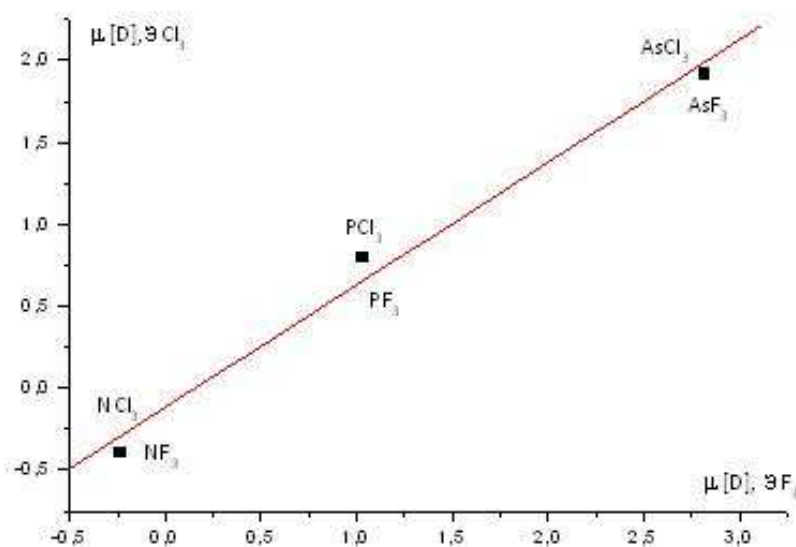


Рисунок 1. Зависимость ДМ ЭСl<sub>3</sub>и ЭF<sub>3</sub>

Наблюдаемая на рис. 1 прямая и соответствующая зависимость

$$\mu_{Cl} = -0,123 + 0,748\mu_F \quad (r = 0,993; S_0 = \pm 0,191)$$

для трех пар соединений (NF<sub>3</sub>и NCl<sub>3</sub>; PF<sub>3</sub>и PCl<sub>3</sub>; AsF<sub>3</sub> и AsCl<sub>3</sub>) позволяет экстраполировать и по значению SbCl<sub>3</sub> (3,93 Д) рассчитать величину дипольного момента SbF<sub>3</sub> равной 5,46 Д.

На рис.2 приведены зависимости экспериментальных ДМ от величин ΔE для рядов ЭF<sub>3</sub>, ЭСl<sub>3</sub>, ЭВr<sub>3</sub>,ЭI<sub>3</sub>.

Эти кривые описываются функциями типа

$$Y = Y_0 + A_1 \exp[-(B\Delta E)] \quad (1)$$

Строгий анализ кривых рис.2 можно проводить лишь для рядов ЭF<sub>3</sub> и ЭСl<sub>3</sub> , для которых имеются экспериментальные ДМ, полученные методом микроволновой спектроскопии (табл. 1).

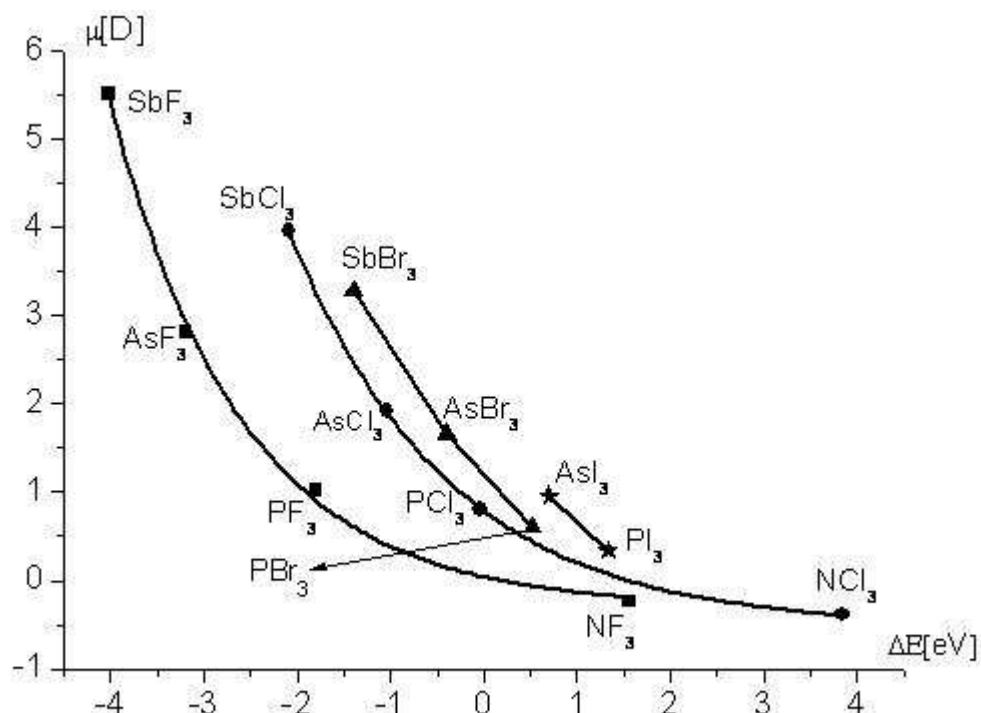


Рисунок 2. Зависимости  $\mu=f(\Delta E)$  экспериментальных ДМ и величин  $\Delta E$  для рядов  $\text{ЭF}_3$ ,  $\text{ЭCl}_3$ ,  $\text{ЭBr}_3$ ,  $\text{ЭI}_3$

Для ряда  $\text{NF}_3, \text{PF}_3, \text{AsF}_3$  и  $\text{SbF}_3$

$$\mu_{\text{мол.}} = -0,313 + 0,353 \exp(-0,694 \cdot \Delta E) \quad (2)$$

Для ряда  $\text{NCl}_3, \text{PCl}_3, \text{AsCl}_3$  и  $\text{SbCl}_3$

$$\mu_{\text{мол.}} = -0,535 + 1,324 \exp(-0,585 \cdot \Delta E) \quad (3)$$

В [1] обсуждение и интерпретация зависимостей величин параметров  $\Delta E$  от  $\alpha$  проводился в рамках модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)[11,12]. Согласно этой модели валентные углы определяются отталкиванием электронных пар валентной оболочки и соответственно молекулярные ДМ  $\text{ЭX}_3$  (рис.3) будут зависеть от перераспределения в пространстве молекулы неподеленных электронных пар (НЭП) и связывающих электронных пар (СЭП) атомов Э (N, P, As, Sb) и X(F, Cl, Br, I).

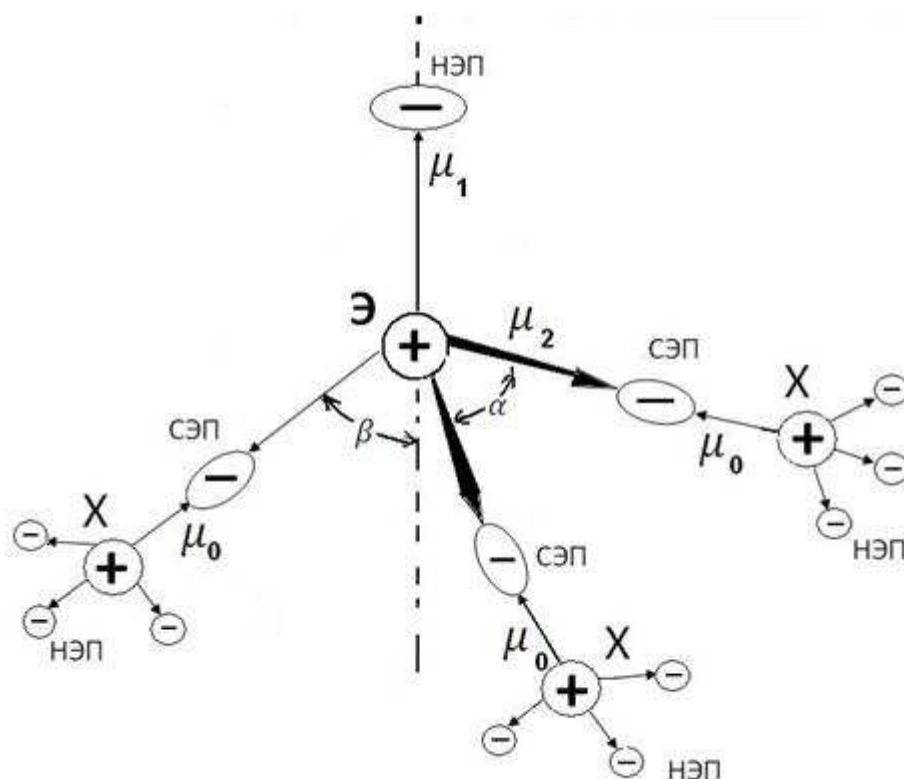


Рисунок 3. Изображение модели молекулы вида  $EX_3$  и распределение в пространстве НЭП атомов Э и X и СЭП связей Э-X;  $\mu_0$  - дипольный момент иона  $X^{1-}$ ;  $\mu_1$  - дипольный момент образованный НЭП и ядром иона  $E^{3-}$ ;  $\mu_2$  - дипольный момент образованный СЭП и ядром иона  $E^{3-}$ .

Согласно рис. 3 дипольный момент молекулы равен сумме трех атомных ДМ ( $\mu_0$ ) ионов  $X^{1-}$  и одного атомного ДМ ( $\mu_{E^{3-}}$ ) иона  $E^{3-}$ .

У ионов  $X^{1-}$ , состоящих из трех НЭП и одной СЭП образуется атомный диполь ( $\mu_0$ ), направленный от центра атома X в сторону СЭП, противоположно моментам ( $\mu_2$ ) по связи Э – X (рис. 3). С ростом радиуса атома X увеличивается величина  $\mu_0$ . То есть  $\mu_0^{Cl} > \mu_0^F$ . Поэтому при одинаковых Э и варьировании  $X=F, Cl, Br, I$  молекулярный ДМ ( $\mu_{мол}$ ) будет уменьшаться. Эти изменения подтверждаются экспериментальными данными (табл.1). Аналогично, ДМ иона  $E^{3-}$   $\mu_{E^{3-}} = -\mu_1 + 3\mu_2 \cos\beta$  в молекуле определяется тремя диполями СЭП ( $\mu_2$ ) и одним НЭП ( $\mu_1$ ). При увеличении расстояния от центра до валентных электронов (N, P, As, Sb) в ионе  $E^{3-}$  увеличиваются дипольные моменты  $\mu_2$  и  $\mu_1$ , которые полностью

компенсируют друг друга при угле  $\alpha = 109,5^0$ . При уменьшении  $\alpha$  за счет асимметрии четырех электронных пар появляется дипольный момент ( $\mu_{Э^{3-}}$ ), который всегда направлен от Э к Х по оси симметрии. Величина этого момента растет при увеличении радиуса атома Э, и соответственно уменьшении угла  $\alpha$  в ряду  $N^{3-}, P^{3-}, As^{3-}, Sb^{3-}$ .

В [1] показано, что величина  $\Delta E$  линейно зависит от  $\alpha$ . Таким образом и дипольные моменты остова  $Э^{3-}$  ( $\mu_{Э^{3-}}$ ) и  $\Delta E$  зависят от радиусов Э и валентных углов  $\alpha$ . Поэтому полученные экспериментальные корреляционные формулы (1), (2) и (3) должны соответствовать выше описанной модели изменения ДМ в зависимости от суммарного изменения диполей ионов фрагментов  $Э^{3-}$  и  $X^{1-}$  молекул  $ЭX_3$ . Согласно рис.3

$$\mu_{\text{мол}} = -3\mu_0 \cos\beta - \mu_1 + 3\mu_2 \cos\beta = -3\mu_0 \cos\beta + \mu_{Э^{3-}} \quad (4)$$

Из сравнения (1) и (4) следует

$Y = \mu_{\text{молек.}}$  – молекулярный ДМ молекулы;

$$Y_0 = -3\mu_0 \cos\beta \quad (5)$$

–молекулярная составляющая атомных ДМ от трех ионов  $X^{1-}$ ;

$$\mu_{\text{мол}} - Y_0 = A_1 \exp[-(B \cdot \Delta E)] = -\mu_1 + 3\mu_2 \cos\beta = \mu_{Э^{3-}} \quad (6)$$

-молекулярная составляющая атомного ДМ иона  $Э^{3-}$ .

Для подтверждения предполагаемых выше по обсуждаемой модели изменений ДМ ионов  $Э^{3-}$  и  $X^{1-}$  в соответствующих рядах, были рассчитаны их ДМ по формулам (5) и (6) (табл.2,3). Расчет  $\mu_0$  проводился по (5) с

учетом значений  $Y_0$  из экспериментально полученных уравнений (2 и 3) и углов  $\beta$  [1]

$$\mu_0 = Y_0 / -3 \cos \beta$$

Из табл. 2 следует, что атомные ДМ иона  $X^{1-}$  ( $\mu_0$ ), согласно ожидаемому по обсуждаемой модели, направлены противоположно моменту иона  $\text{Э}^{3-}$  и возрастают при переходе от F к Cl в соответствующих парах соединений.

Таблица 2 - ДМ ионов  $\mu_0(\text{F}^{1-})$  и  $\mu_0(\text{Cl}^{1-})$

$\text{ЭF}_3$	$\mu_0(\text{F}^{1-})$	$\text{ЭCl}_3$	$\mu_0(\text{Cl}^{1-})$
$\text{NF}_3$	0,239	$\text{NCl}_3$	0,487
$\text{PF}_3$	0,207	$\text{PCl}_3$	0,383
$\text{AsF}_3$	0,203	$\text{AsCl}_3$	0,369
$\text{SbF}_3$	0,199	$\text{SbCl}_3$	0,357

Из табл. 2 также следует, что уменьшение электроотрицательности атома Э (N, P, As, Sb) приводит к понижению значений моментов  $\mu_0$  для ряда  $\text{ЭF}_3$  от 0,239 до 0,199, а для  $\text{ЭCl}_3$  от 0,487 до 0,357 Д.

Величины ДМ ионов  $\text{Э}^{3-}$  в рядах  $\text{ЭF}_3$ ,  $\text{ЭCl}_3$ , рассчитанные по уравнению (6), также согласно ожидаемому увеличиваются в ряду Э= N, P, As, Sb (табл.3).

Таблица 3 - Дипольные моменты ионов  $\text{Э}^{3-}$  ( $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ ) [Д]

	$\text{N}^{3-}$	$\text{P}^{3-}$	$\text{As}^{3-}$	$\text{Sb}^{3-}$
$\text{Э}^{3-}(\text{F}_3)$	0,120	1,231	3,230	5,747
$\text{Э}^{3-}(\text{Cl}_3)$	0,140	1,355	2,433	4,497

Согласно уравнению (6) при  $\alpha = 109,5^0$  и соответственно  $\Delta E = 5,89$  эВ[1], ДМ ионов равны для  $\text{ЭF}_3$   $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0,006$  Д, для  $\text{ЭCl}_3$   $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0,042$  Д и соответствуют по модели ОЭПВО  $\mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$  при равенстве  $\mu_1 = \mu_2$  (рис.3). При  $\Delta E = 0$   $\exp[-(B \cdot \Delta E)] = 1$  и согласно уравнениям (1), (6)

$$A_1 = \mu_{\text{пол}} - Y_0 = \mu_{\text{Э}^{3-}}^0.$$

Т.е. коэффициент  $A_1$  в формуле (1) равен ДМ иона  $\text{Э}^{3-}$  равного значению  $\mu_{\text{Э}^{3-}}^0$  при  $\Delta E=0$ . Тогда из формулы (1)

$$(\mu_{\text{мол.}} - Y_0) = \mu_{\text{Э}^{3-}}^0 \cdot \exp[-(\Delta E \cdot B)] \quad \text{и}$$

$$\mu_{\text{Э}^{3-}} = \mu_{\text{Э}^{3-}}^0 \cdot \exp[-(\Delta E \cdot B)]$$

Общая формула для обоих рядов

$$\frac{\mu_{\text{Э}^{3-}}}{\mu_{\text{Э}^{3-}}^0} = \exp[-(\Delta E \cdot B)] \quad (7)$$

где  $\mu_{\text{Э}^{3-}}^0 = 0,353$  - для ряда  $\text{ЭF}_3$ ,

$\mu_{\text{Э}^{3-}}^0 = 1,324$  - для ряда  $\text{ЭCl}_3$ .

Таким образом полученная формула (7) позволяет рассчитать величину изменения отношения дипольного момента иона  $\text{Э}^{3-}$  к ее фиксированному значению  $\mu_{\text{Э}^{3-}}^0$  при  $\Delta E=0$ . Увеличение притяжения НЭП к ядру (изменение  $\Delta E$  в сторону отрицательных значений) приводит к уменьшению симметрии иона  $\text{Э}^{3-}$  и соответственно к увеличению ДМ. Полученные соотношения позволяют провести оценку ДМ атомов и групп и показать степень их переносимости из одной молекулы в другую в пределах рассматриваемых рядов соединений. Эти результаты согласуются с данными [9, 13, 14, 15] о возможности аддитивного рассмотрения электронных свойств отдельных фрагментов молекул. В частности в [13, 14] показано, что квантово-химическая интерпретация позволяет дипольный момент молекулы выразить как сумму вкладов моментов, связанных с межатомными переносами зарядов и моментов, определяемых поляризациями электронов на атоме.

### Список литературы

1 Халитов Ф.Г. О закономерностях изменений валентных углов и потенциалов ионизации в рядах молекул вида  $\text{ЭX}_3$  и  $\text{ЭX}_2$ / Ф.Г. Халитов, К.Ф. Халитов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2014. – №01(095). – IDA [article ID]: 0951401056. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/01/pdf/56.pdf>, 0,875 у.п.л.



2. McClellan A.L. Tables of Experimental Dipole Moments. San Francisco-London.: Freeman W.H., 1963. - Vol.1. - 713 p.; Rahara Enterprises.: 8636 Don Carol Dr.El Cerrito, 1974. - Vol.2. - 999 p.; Rahara Enterprises., 1989. - Vol.3. -1455 p.
3. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. - М.: Высшая школа.- 1971. - 415 с.
4. Ишмаева Э.А., Пацановский И.И., Проскурина М.В. и др. Электрооптические свойства и конформации 2-галоид-1,3,2-диоксафосфолонов// Докл.АН СССР-1983.- т.272.-№1.-С.136-138.
5. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н. Аддитивный анализ дипольных моментов некоторых производных азота и фосфора//Изв. АН СССР. Сер.хим. 1980.-№9.-С.2046-2050.
6. Халитов Ф.Г., Верещагин А.Н. Дипольные моменты связей в арилпроизводных фосфора и мышьяка//Журнал общей химии.-1981.- Т.51.- Вып.1.- С.79-86.
7. Халитов Ф.Г., Ямбушев Ф.Д., Горчакова Л.А. и др. Дипольные моменты и пространственная структура арилдихлорарсинов// Изв. АН СССР. Сер.химическая.- 1979.-№10.-С.2247-2251.
8. Халитов Ф.Г. Векторный анализ дипольных моментов и строение ароматических производных мышьяка. – Казань: Казан.гос. ун-т, 2004.- 112 с.
9. Татевский В.М. Строение молекул. – М.: Химия, 1977. -512 с.
10. Карапетьянц М.Х., Дракин С. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1978. – 304 с.
11. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. - М.: Мир, 1975. - С.278.
12. Киперт Д. Неорганическая стереохимия. - М.: Мир, 1985. - 280 с.
13. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – 533 с.
14. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела.- М.: Бином, 2010. – 496 с.
15. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2012. – 519 с.

### References

1. Khalitov F.G. O zakonornostjah izmenenij valentnyh uglov i potencialov ionizacii v rjadah molekul vida  $\text{ЭX}_3$  i  $\text{ЭX}_2$  / F.G. Khalitov, K.F. Khalitov // Politematicheskij setevojj elektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) [Jelektronnyj resurs]. – Krasnodar: KubGAU, 2014. – №01(095). – IDA [article ID]: 0951401056. – Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2014/01/pdf/56.pdf>, 0,875 u.p.l.
2. McClellan A.L. Tables of Experimental Dipole Moments. San Francisco-London.: Freeman W.H., 1963. - Vol.1. - 713 p.; Rahara Enterprises.: 8636 Don Carol Dr.El Cerrito, 1974. - Vol.2. - 999 p.; Rahara Enterprises., 1989. - Vol.3. -1455 p.
3. Osipov O.A., Minkin V.I., Garnovskij A.D. Spravochnik po dipol'nyh momentam. - М.: Vysshaja shkola.- 1971. - 415 s.
4. Ishmaeva Je.A., Pacanovskij I.I., Proskurina M.V. i dr. Jelektroopticheskie svojstva i konformacii 2-galoid-1,3,2-dioksafosfolenov// Dokl.AN SSSR-1983.-t.272.-№1.-S.136-138.
5. Khalitov F.G., Vereshhagin A.N. Additivnyj analiz dipol'nyh momentov nekotoryh proizvodnyh azota i fosfora//Izv. AN SSSR.Ser. him.-1980.- №9.- S.2046-2050.
6. Khalitov F.G., Vereshhagin A.N. Dipol'nye moment svjazej v arilproizvodnyh fosfora i mysh'jaka //Zhurnal obshhej himii.-1981.- Т.51.- Vyp.1.- S.79-86.

7. Khalitov F.G., Jambushev F.D., Gorchakova L.A. i dr. Dipol'nye moment i prostranstvennaja struktura arildihlorarsinov // Izv. AN SSSR.Ser. himicheskaja.-1979.-№10.- S.2247-2251.
8. Khalitov F.G. Vektornyj analiz dipol'nyh momentov i stroenie aromaticeskikh proizvodnyh mysh'jaka. – Kazan': Kazan. gos. un-t, 2004.- 112 s.
9. Tatevskij V.M. Stroenie molekul. – M.: Himija, 1977. -512 s.
10. Karapet'janc M.H., Drakin S. Stroenieveshhestva. – M.: Vysshaja shkola, 1978. – 304 s.
11. Gillespi R. Geometrija molekul. - M.: Mir, 1975. - S.278.
12. Kipert D. Neorganicheskaja stereohimija. - M.: Mir, 1985. - 280 s.
13. Bejder R. Atomy v molekulah: Kvantovaja teorija. – M.: Mir, 2001. – 533 s.
14. Cirel'son V.G. Kvantovaja himija. Molekuly, molekuljarnye sistemy i tverdye tela.- M.: Binom, 2010. – 496 s.
15. Stepanov N.F. Kvantovaja mehanika i kvantovaja himija. – M.: Mir, 2012. – 519 s.