

УДК 546.541.12.017

РОЗРАХУНОК ДОВЖИНИ ПРОСТИХ КОВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})\text{-Cl}(\text{Br},\text{I})$: ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РІЗНИХ МЕТОДИК

Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, хімічний факультет,
НДІ фізики і хімії твердого тіла, 88000, Ужгород, вул.Підгірна,46

Вступ

У недавніх роботах кафедри неорганічної хімії УжНУ [1-2] здійснено вдалі спроби розрахунку параметрів зв'язкової валентності (ЗВ) для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-(\text{I})$. Успіх обох методик, розроблених нами для розрахунку надійних параметрів ЗВ, ґрунтується, в першу чергу, на використанні експериментально встановленої довжини простого ковалентного зв'язку $\text{Bi}^{\text{III}}\text{-Br}(\text{I})$ молекул $\text{BiBr}_3(\text{I}_3)$ в якості параметра r_0 , що за визначенням відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком між даною парою іонів (атомів).

Концепцію ЗВ для іонних структур розробив Л. Полінг [3]. Згодом І.Д. Браун розвинув концепцію ЗВ і показав її універсальність у використанні для іонних і ковалентних структур [4-5]. Найбільш широко застосовується концепція ЗВ для перевірки коректності визначених кристалічних структур та для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією.

ЗВ визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) координаційної сфери та лігандом. У стійких структурах сума ЗВ навколо кожного з атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення (відхилення, як правило, не перевищує 10%). Числове значення ЗВ для розглядуваного хімічного зв'язку між атомами i та j координаційної сфери розраховується за формулою $s_{ij}=\exp[(r_0-$

$r_{ij})/b]$, де s_{ij} – числове значення ЗВ, r_{ij} – міжатомна відстань, r_0 та b – емпірично встановлені константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа" рівна 0.37 Å).

У двох фундаментальних роботах [6-7] константи r_0 та b (параметри ЗВ) були визначені для близько тисячі пар атомів (в обох роботах використано "універсальну константу" $b=0.37$ Å).

Раніше [1-2] ми вже відмічали, що у класичній процедурі розрахунку параметрів ЗВ певною мірою ігнорується фізичний зміст параметру r_0 , що відповідає довжині простого одинарного зв'язку. Нами було показано, що врахування молекулярної структури $\text{BiBr}_3(\text{I}_3)$ при розрахунках параметрів ЗВ дозволило: *по-перше*, спростити процедуру розрахунків параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-(\text{I})$; *по-друге*, суттєво підвищити надійність параметрів ЗВ для згаданих іонних пар.

Однак, запропоновані нами методики розрахунку параметрів ЗВ для конкретної пари іонів (атомів) значно ускладнюються, якщо молекулярні структури з простим одинарним зв'язком між даними атомами не утворюються (або ж такі структури існують, але не були досліджені). У такому випадку можна скористатись кількома методами розрахунку реалістичного значення r_0 і згодом уточнити це значення емпірично.

Метою цієї нашої роботи було порівняння кількох методик розрахунку довжини простих ковалентних зв'язків $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})\text{-Cl}(\text{Br},\text{I})$, включно з квантово-

хімічними методами [8]. Одержані таким чином результати можуть бути враховані при визначенні надійних параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Sb}^{3+}/\text{Cl}^-$ (Br^- , I^-), а також для цілого ряду інших пар іонів з неопублікованими чи сумнівними параметрами ЗВ.

Експериментальна частина

Для розрахунку довжини простих ковалентних зв'язків $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})-\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$ були використані такі методики:

- розрахунок суми ковалентних радіусів (ковалентні радіуси взято з Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, <http://www.ccdc.cam.ac.uk>);
- розрахунок суми ковалентних радіусів з поправкою за формулою Шомейкера-Стівенсона [9] $d_{\text{A-X}} = r_{\text{A}} + r_{\text{X}} - 0,09 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{X}}|$, де $d_{\text{A-X}}$ – міжатомна відстань, r_{A} і r_{X} – ковалентні радіуси атомів А і Х, χ_{A} і χ_{X} – електронегативності атомів А і Х за Полінгом [3];
- розрахунок суми т.з. "нормальних" ковалентних радіусів, що характеризують розміри частинок у нормальних ковалентних молекулах [3];
- напівемпіричні квантово-хімічні розра-

хунки за допомогою програми МОРАС-7 (напівемпіричний метод РМЗ, обмежена функція Хартрі-Фока, стандартна схема мінімізації енергії) [10].

Результати розрахунків наведені у Таблиці 1.

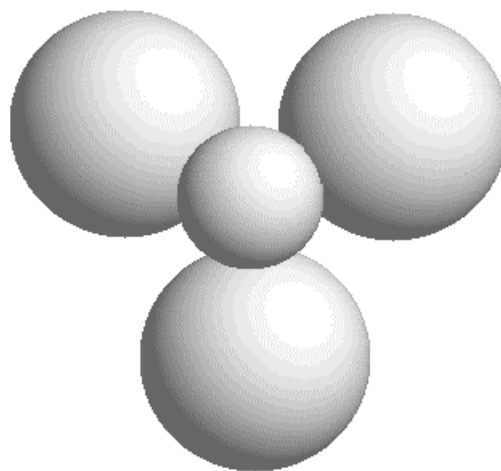


Рис.1 Молекулярна структура сполук $\text{Sb}(\text{Bi})\text{Cl}_3(\text{Br}_3, \text{I}_3)$

Таблиця 1. Розраховані і експериментально встановлені довжини (Å) простих ковалентних зв'язків $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})-\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$

A-X	a	b	c	d	Експеримент
Sb-Cl	2,45	2,35	2,34	2,32	2,32 [11]
Sb-Br	2,67	2,59	2,48	2,47	2,49 [12]
Sb-I	2,86	2,81	2,68	2,67	2,72 [13]
Bi-Cl	2,53	2,43	2,43	2,42	2,42 [14]
Bi-Br	2,75	2,67	2,57	2,60	2,57 [15]
Bi-I	2,94	2,89	2,77	2,79	2,81 [13]

Примітка. Різні методики розрахунків позначені буквами а-д у відповідності з текстом.

Окрім довжини простих ковалентних зв'язків $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})-\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$, напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки дозволили одержати молекулярні структури сполук $\text{Sb}(\text{Bi})\text{Cl}_3(\text{Br}_3, \text{I}_3)$. Усі зазначені молекули в межах похибки округлення результатів мають форму тригональної піраміди (точкова симетрія C_{3v}) з вершиною $\text{Sb}(\text{Bi})$ (Рис.1). Пірамідальна (а не трикутна) форма

молекул $\text{Sb}(\text{Bi})\text{Cl}_3(\text{Br}_3, \text{I}_3)$ свідчить про те, що неподілена електронна пара $5s^2$ (для Sb) чи $6s^2$ (для Bi) проявляє т.з. стереоактивність, тобто відіграє роль четвертого ліганда і відштовхує реальні ліганди [16].

Що ж до одержаних довжин простих ковалентних зв'язків $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})-\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$, то слід особливо відмітити близькість результатів напівемпіричних квантово-хімічних

розрахунків і розрахунків суми "нормальних" ковалентних радіусів з експериментально встановленими міжатомними відстанями. Таким чином, обидві вищезгадані методики можна рекомендувати для попереднього визначення величини r_0 у розрахунках параметрів ЗВ. Одержані такими способами величини r_0 потребують подальшої оптимізації з використанням відомостей про кристалічні структури, що містять відповідні пари іонів. Однак, встановлена нами можливість порівняно просто одержувати величини r_0 із точністю $\pm 0,05$ Å значно скорочує пошук надійних параметрів ЗВ і дозволяє швидко відсіювати ненадійні параметри ЗВ, опубліковані раніше.

Література

1. Sidey V. Accurate bond-valence parameters for the $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ ion pair // Acta Crystallogr. – 2006. – V. B62. – P.949–951.
2. Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю. Параметри зв'язкової валентності для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ (Г) // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". Вип.14. – 2005. – С.95-98.
3. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644p.
4. Brown I.D. Chemical and Steric Constraints in Inorganic Solids // Acta Crystallogr. – 1992. – V.B48. – P.553-572.
5. Brown I.D. Influence of Chemical and Spatial Constraints on the Structures of Inorganic Compounds // Acta Crystallogr. – 1997. – V.B53. – P.381-393.
6. Brown I.D., Altermatt D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the

Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V.B41. – P.244-247.

7. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-Valence Parameters for Solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – P.192-197.
8. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
9. Schomaker V., Stevenson D.P. Some Revisions of the Covalent Radii and the Additivity Rule for the Lengths of Partially Ionic Single Covalent Bonds // J. Am. Chem. Soc. – 1941. – V.63. – P.37-40.
10. Stewart J.J.P. MOPAC – A semiempirical molecular-orbital program // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 1990. – V.4. – P.1-45.
11. Cazzoli G., Caminati W. Molecular structure and harmonic force field of SbCl_3 by microwave spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. – 1976. – V.62. – P.1-7.
12. Bombieri G., Peyronel G., Vezzosi I.M. The crystal structure of the 2:1 complex between antimony tribromide and pyrene // Inorg. Chim. Acta. – 1972. – V.6. – P.349-354.
13. Molnar J., Kolonits M., Hargittai M. Molecular Structure of SbI_3 and BiI_3 from Combined Electron Diffraction and Vibrational Spectroscopic Studies // Inorg. Chem. – 1996. – V.35. – P.7639-7642.
14. Töke O., Hargittai M. Molecular structure of bismuth trichloride from combined electron diffraction and vibrational spectroscopic study // Struct. Chem. – 1995. – V.6. – P.127-130.
15. Schultz G., Kolonits M., Hargittai M. Molecular Structure of BiBr_3 : An Electron Diffraction Study // Struct. Chem. – 1999. – V.10 – P.321-325.
16. Gillespie R.J., Nyholm R.S. Inorganic Stereochemistry // Quart. Rev. Chem. Soc. – 1957. – V.11. – P.339-380.

CALCULATION OF THE LENGTHS OF SIMPLE COVALENT BONDS $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})\text{-Cl}(\text{Br},\text{I})$: COMPARISON OF DIFFERENT TECHNIQUES

Sidey V.I., Stercho I.P., Peresh E.Yu.

Using different approaches, the lengths of simple covalent bonds $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Bi}^{\text{III}})\text{-Cl}(\text{Br},\text{I})$ have been calculated and compared with the experimental data. The sums of the "normal" covalent radii and the results of semi-empirical quantum-chemical approach PM3 can be recommended for estimation of the lengths of simple covalent bonds.