

OBLICZENIA STAŁYCH SPRĘŻENIA KWADRUPOLOWEGO W KOMPLEKSACH Sn I Sb METODĄ PM3

O.Kh.Poleshchuk, B.Nogaj, J.N.Latosińska, J.Kopot²
Instytut Fizyki, Uniwersytet im.A.Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań
¹Wydział Chemii, Uniwersytet im.A.Mickiewicza
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Zastosowanie teorii Townesa-Dailey'ego do oceny stałych sprzężenia kwadрупolowego i parametrów asymetrii na podstawie analizy obsadzeń orbitali rezonujących atomów prowadzi do następujących wzorów [1]:

$$(e^2Qq_{\alpha},h^{-1})/(e^2Qq_{\alpha},h^{-1}) = U_p = 0.5(N_{px} - N_{py}) - N_{pz} \quad (1)$$

$$\eta = 3(N_{px} - N_{py})/2(v_{1/2-3/2}) \quad (2)$$

gdzie e^2Qq_{α},h^{-1} stała sprzężenia kwadрупolowego, e^2Qq_{α},h^{-1} stała sprzężenia kwadрупolowego dla jednego p-elektronu, U_p - liczba niesparowanych p-elektronów, η parametr asymetrii tensora gradientu EFG, $v_{1/2-3/2}$ częstość $^{35}\text{Cl-NQR}$, N_{px} , N_{py} , N_{pz} - obsadzenia orbitali atomu chloru p_x , p_y , p_z .

Teoria Dailey'ego i Townesa znalazła zastosowanie w badaniach wielu związków organicznych zawierających chlor i azot. Wykorzystuje się również półempiryczne metody chemii kwantowej takie jak CNDO, INDO, MINDO/3 [2-6]. Wyniki otrzymane w tych pracach niezbyt dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi dla atomów chloru w prostych organicznych molekułach, nie mówiąc już o związkach zawierających atom azotu.

W tej pracy analizujemy możliwości obliczania NDDO w modyfikacji PM3 w celu określenia struktury elektronowej, stałych sprzężenia kwadрупolowego oraz parametrów asymetrii.

Do analizy wybrano kompleksy SnCl_2L_2 i SbCl_2L_2 zawierające elementy Sn i Sb z dużą liczbą elektronów. W toku obliczeń optymalizowano geometrię kompleksów a częstości NQR i parametry asymetrii wyliczono korzystając ze związków (1) i (2) metodą diagonalizacji opisaną w pracy [7,8]. Stałą sprzężenia kwadрупolowego dla jednego p-elektronu e^2Qq_{α},h^{-1} przyjęto dla ^{14}N 10 MHz a dla ^{121}Sb - 1300 MHz ([9]).

W tabeli 1 zestawiono wyliczone ze wzorów (1) i (2) e^2Qq_{α},h^{-1} i η na jądрах ^{14}N , ^{27}Al i ^{121}Sb dla ligandów i kompleksów SnCl_2L_2 , SbCl_2L_2 i AlBr_2L_2 . Z tabeli 1 wynika, że korelacja pomiędzy danymi eksperymentalnymi i obliczonymi wartościami e^2Qq_{α},h^{-1} i η dla ligandów i kompleksów na atomach azotu jest praktycznie taka sama. Otrzymane wartości za wyjątkiem parametrów asymetrii dla pirydyny i jej kompleksów są porównywalne.

Wartości e^2Qq_{α},h^{-1} dla ^{27}Al są również zgodne z eksperymentalnymi, natomiast dla ^{121}Sb są kilkakrotnie mniejsze, za wyjątkiem danych dla dimeru $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$. Eksperymentalne i wyliczone częstości $^{35}\text{Cl-NQR}$ są skorelowane o wiele lepiej:

$$\nu_{\text{Cl}}^{\text{obal}} = 1.838\nu_{\text{Cl}}^{\text{exp}} - 10.55 \quad (3)$$

$r=0.968$, $s=1.1$.

Jest to związane przede wszystkim z dobrą korelacją między



częstościami $v_{35Cl-NQR}$ i wartościami ujemnego efektywnego ładunku na atomach chloru otrzymanymi metodą PM3:

$$v_{35Cl} = -27.6(-q_{Cl}) + 32.5 \quad (4)$$

$r=0.951$, $s=0.7$.

Interesujące wydaje się również porównanie wyliczonych metodą PM3 różnic pomiędzy wielkościami ładunków efektywnych na atomach Sb i Sn w kompleksach $SnCl_4L_n$ i $SbCl_5L$ (tabela 2)

z podstawionymi $SnCl_4$ (Δq^{an}) i $SnCl_5$ (Δq^{ap}).

W tabeli 2 zestawiono wartości obliczone przez nas dla związków rozważanych przez Parisha [10]:

$$\delta_c = aN_s^c + bN_p^c \quad (5)$$

$$\epsilon_c = cN_p^c \quad (6)$$

gdzie δ_c -chemiczne przesunięcie w widmie Mössbauera względem wzorca; ϵ_c -rozszczerzenie kwadrupolowe względem wzorca; a,b,c-współczynniki dla różnych jąder, N_s i N_p obsadzenia orbitali walencyjnych atomów Sn i Sb.

Parish wykorzystał równania (5) i (6) w celu analizy donorów kompleksów. W tabeli 2 przytoczono dane dla akceptorów $SnCl_4$ i $SbCl_5$. W obu metodach obliczeń dodatni ładunek efektywny na centralnym atomie zwiększa się podczas tworzenia kompleksów, co potwierdzają dane przesunięć rentgenowskich SnK_α i SiK_α w kompleksach $SnCl_4L_2$ i $SiCl_4L_2$ [11,12]. Wartości tych przesunięć różnią się, jakkolwiek względne zmiany w szeregu kompleksów są podobne.

Ponieważ chemiczne przesunięcia widm Mössbauera są bezpośrednio związane z obsadzeniami orbitali s i p centralnego atomu, w tym przypadku Sn lub Sb, można oczekiwać korelacji pomiędzy wyliczonymi obsadzeniami N_s i N_p atomów Sn i Sb a eksperymentalnymi przesunięciami Mössbauera (δ).

Takie zależności otrzymano dla tych akceptorów i kompleksów dla których wartości przesunięć δ są znane [13, 14].

W kompleksach $SnCl_4L_n$ otrzymaliśmy zależności:

$$\delta = 1.04N_s - 0.63 \quad (7)$$

$r=0.942$, $s=0.02$

$$N_p = 2.28N_s - 0.89 \quad (8)$$

$r=0.981$, $s=0.03$,

natomiast w kompleksach $SbCl_5L$:

$$-\delta = 27.7N_s - 48.2 \quad (9)$$

$r=0.977$, $s=0.07$

$$N_p = 14.2N_s - 24.0 \quad (10)$$

$r=0.990$, $s=0.03$.

Otrzymane równania pozwalają na oszacowanie efektywnego ładunku na centralnym atomie i jego zmian podczas tworzenia kompleksów na podstawie znanych chemicznych przesunięć Mössbauera (δ_c).

Wartości efektywnych ładunków na atomach chloru i wielkości przesunięć gęstości elektronowej z ligandu na akceptor są skorelowane z rozkładem gęstości elektronowej pomiędzy atomem akceptora a orbitalami s i p centralnego atomu.

Zmiana gęstości elektronowej na atomach Cl względem Sb ($\Delta Cl/\Delta Sb$) w kompleksach $SbCl_5$ jest skorelowana z analogiczną zmianą w kompleksach $SnCl_4L_2$:

$$\Delta Cl/\Delta Sb = 1.34\Delta Cl/\Delta Sn - 0.52 \quad (11)$$

$r=0.983$, $s=0.11$.

Podana zależność wskazuje na to, że kompleksy $SbCl_5$ i $SnCl_4L_2$ są podobne pod względem rozkładu gęstości elektronowej. Podobieństwo to ma miejsce, mimo, że Sn (IV) jest atomem z pierwszej połowy układu okresowego dla pierwiastków nieprzejsiowych (z przeważającym wpływem cis), natomiast Sb (V) jest atomem z drugiej połowy (z przeważającym wpływem trans) [15].

Oprócz tego otrzymano zależność pomiędzy zmianą gęstości elektronowej na centralnym atomie (Δ_w) a zmianą efektywnego ładunku na atomach chloru (Δ_{Cl}) w kompleksach $SnCl_4L_2$ i $SbCl_5L$. Trzeba przy tym zaznaczyć, że zależność ta jest odmienna dla kompleksów cis $SnCl_4L_2$ i $SbCl_5L$:

$$\Delta_w = -0.75\Delta_{Cl} - 0.08 \quad (\text{cis-}SnCl_4L_2 \text{ i } SbCl_5L) \quad (12)$$

$r=0.980$, $s=0.06$,

oraz kompleksów $SnCl_4L_2$ i jonów $SbCl_5^-$ i $SnCl_4^{2-}$:

$$\Delta_w = -0.85\Delta_{Cl} - 0.43 \quad (\text{trans-}SnCl_4L_2 \text{ i } SbCl_5^- \text{ i } SnCl_4^{2-}) \quad (13)$$

$r=0.980$, $s=0.06$.

Zależność ta jest odmienna dla kompleksów $SnCl_4L_2$ cis i trans. Zaznaczmy tutaj, że zależności takiej nie otrzymaliśmy dla kompleksów $AlBr_3L$.

Otrzymane metodą PM3 wyniki wskazują na to, że metodę tą można stosować do przewidywania elektronowej budowy związków pierwiastków nieprzejsiowych a także do szacowania wartości częstości NQR i parametrów asymetrii.

LITERATURA:

1. C.H.Townes, B.P.Dailey, J.Chem.Phys., 17, 782 (1949).
2. V.Kothekar, Intern.J.Quantum.Chem., 10, 993 (1976).
3. J.Komasa, J.Rychlewski, B.Nogaj, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 84, 1191 (1988).
4. M.H.Palmer, J.R.Wheeler, J.S.Kwiatkowski, B.Lesyng, J.Mol.Struct., 92, 283 (1983).
5. M.F.R.Lopez, D.Rinaldi, J.L.Rivail, J.Mol.Struct., 91, 373 (1983).
6. M.Barber, S.M.Hayne, D.Hinchliffe, J.Mol.Struct., 62, 207 (1980).
7. M.J.S.Dewar, J.P.Stewart, QCPE Bull., 6, 506 (1986).
8. M.Kaplanski, M.A.Whitehead, Trans.Faraday Soc., 65, 641 (1969).
9. P.Raghavan, At.Data Nucl. Data Tabela, 42, 189 (1989).
10. R.V.Parish, Coord.Chem.Rev., 42, 1 (1982).
11. M.L.Dautov, E.P.Ishkenov, E.K.Pichugina, Izv.Akad.Nauk Kaz. SSR, Ser.Khim., 56 (1983).
12. Poleshchuk O.Kh., Nogaj B., Dolenko G.N., Elin V.P., J.Mol. Structure, 291 (1993) 295.
13. J.M.Friedt, G.K.Shenoy, M.Burgard, J.Chem.Phys., 59, 4468 (1973).
14. V.A.Warnek, E.N.Urchenko, V.A.Kogan, Zh.Struct.Khim., 16, 359 (1975).
15. A.A.Levin, A.P.Kliagina, Zh.Neorg.Khim., 25, 97 (1980).

Tabela 1. Porównanie eksperymentalnych i wyliczonych wartości e^2Qq_{exp} ^{14}N , ^{27}Al , ^{121}Sb dla kompleksów

L.p.	ZWIĄZEK	JADRO	e^2Qq_{exp}	η_{exp}	e^2Qq_{teor}	η_{teor}
1	MeCN	^{14}N	1.2	0.004	3.74	0.005
2	PhCN	^{14}N	1.2	0.02	3.88	0.10
3	Me ₂ NCOH	^{14}N	4.1	0.02	3.66	0.12
4	OP(Me ₂ N) ₃	^{14}N	6.9 5.5	0.18 0.53	5.10 4.87	0.17 0.17
5	PhNH ₂	^{14}N	2.6	0.45	3.9	0.27
6	Py	^{14}N	4.0	0.01	4.6	0.40
7	AlBr ₃ MeCN	^{14}N	0.38	0.05	1.87	0
8	AlBr ₃ Py	^{14}N	2.44	0.08	-1	-
9	SbCl ₅ Py	^{14}N	1.57	0.03	<3.5	-
10	SbCl ₅ 2Py	^{14}N	2.75	0.29	<3.5	-
11	SbCl ₅ OP(Me ₂ N) ₃	^{14}N	6.87	0.11	4.9	0.11
12	Al ₂ Br ₆	^{27}Al	11.1	0.31	13.8	0.73
13	AlBr ₃ MeCN	^{27}Al	1.43	0.05	5.05	0.05
14	AlBr ₃ Py	^{27}Al	0.94	0.90	0.43	0
15	SbCl ₅	^{121}Sb	24	0	87	0
16	SbCl ₅ OPCl ₂	^{121}Sb	56.5	0	200	0.37
17	SbCl ₅ MeCN	^{121}Sb	37.5	0	216	0
18	SbCl ₅ PhCN — —	^{121}Sb	39.0	0.01	205.6	0.16
19	SbCl ₅ OSCl ₂	^{121}Sb	60.3	0.01	232	0.03
20	SbCl ₅ O(CH ₃) ₂	^{121}Sb	33.6	0.11	176.4	0.30
21	Sb ₂ Cl ₇	^{121}Sb	130	0.08	187	0.79

Tabela 2. Zmiany ładunków efektywnych na atomach Sb i Sb w kompleksach SnCl₄L₂ oraz SbCl₅L.

L.p.	LIGAND	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sn}}$	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sb}}$	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sb}}$	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sb}}$
1	OPCl ₂	0.26	0.80	0.21	0.28
2	MeCN	0.26	0.50	0.25	0.22
3	PhCN	0.25	0.50	0.24	0.23
4	OEt ₂	0.29	0.53	-	0.10
5	SMe ₂	0.13	0.30	-	0.10
6	Me ₂ NC(O)H	0.26	0.82	0.14	0.29
7	OSMe ₂	0.19	0.90	0.15	0.35
8	Py	0.12	0.48	-	0.21
9	OP(Me ₂ N) ₃	0.13	-	0.16	0.42