

АПРОКСИМАЦІЯ КОРЕЛЯЦІЙНОЇ КРИВОЇ "ПОРЯДОК vs ДОВЖИНА" ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ Te(IV)–Br

Сідей В.І., Штейфан А.Я., Фізер М.М.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна

E-mail: vasylysidey@hotmail.com

Систематичні дослідження дефектних тернарних і псевдотернарних перовскітних фаз типу $A_2[TeBr_6]$ (де A – катіон лужного металу або ж однозарядний гетероциклічний органічний катіон), що проводяться в ДВНЗ «Ужгородський національний університет», виявили потребу в розробці швидкого й надійного методу оцінки достовірності експериментально визначених міжатомних відстаней (довжин зв'язків) Te(IV)–Br у комплексному аніоні $[TeBr_6]^{2-}$.

У сучасній неорганічній хімії одним з найбільш поширених методів верифікації структур є емпірична *модель зв'язкової валентності* [МЗВ; *bond valence model (BVM)*]. У рамках МЗВ, *порядок зв'язку* або *зв'язкова валентність* [ЗВ; *bond valence (BV)*] визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок $A-X$ між центральним атомом A координаційної сфери $[AX_n]$ та лігандом X . Числове значення ЗВ, s_{AX} [виражається у *валентних одиницях* (в.о.); *valence units (v.u.)*], для хімічного зв'язку між атомами (йонами) A та X розглядається як функція довжини d_{AX} цього зв'язку. Аналітична функція $s_{AX} = f(d_{AX})$, що найчастіше застосовується для опису кореляції між s_{AX} і d_{AX} , має вигляд $s_{AX} = \exp[(r_0 - d_{AX})/b]$ (1), де r_0 та b – емпірично встановлені й оптимізовані для даної пари атомів (йонів) A/X константи або параметри ЗВ (r_0 відповідає міжатомній відстані з *одинарним* зв'язком; b найчастіше приймається без уточнення як 0.37 Å). У надійно визначених стійких кристалічних структурах, сума ЗВ (*bond valence sum*, $BVS = \sum_n s_{AX}$), розрахована для кожного з симетрично незалежних атомів (йонів), близька до формального числового значення його ступеня окиснення (валентності V_A); саме тому суттєве розходження між розрахованою сумою ЗВ і значенням ступеня окиснення може слугувати індикатором некоректності визначеної структури і/або значних внутрішніх напруг кристалічної ґратки [1, 2].

Однак, попри широке й загалом успішне застосування фіксованої величини $b = 0.37$ Å [1-4], для деяких пар атомів (йонів), що демонструють *широкі* діапазони координаційних чисел і/або міжатомних відстаней d_{AX} , надійна апроксимація кореляційної кривої "порядок (зв'язкова валентність) vs довжина" хімічного зв'язку інколи вимагає одночасного уточнення й оптимізації *обох* параметрів, r_0 і b [5, 6]. Аналіз літературних відомостей виявив, що, через досить широкий діапазон спостережуваних міжатомних відстаней Te(IV)–Br, визначення надійного набору (r_0 ; b) для йонної пари Te^{4+}/Br^- потребує оптимізації обох параметрів.

Для розрахунку надійних параметрів ЗВ, з літератури було відібрано колекцію з 20 прецизійно [7] визначених координаційних сфер $[TeBr_n]$. Варіюючи обидва параметри (в межах 0.30÷0.80 Å з кроком 0.01 Å для параметру b ; і в межах 1.5÷2.6 Å з кроком 0.001 Å для параметру r_0 , що зазвичай має більш значущий вплив на результати розрахунків сум ЗВ [1]), було знайдено пари (r_0 ; b), котрі для йонів Te^{4+} розглядуваної вибірки координаційних сфер дають середню величину $\langle BVS \rangle \sim 4$ в.о. На наступному етапі розрахунків, з використанням кожної зі знайдених пар (r_0 ; b) було розраховано

середньоквадратичні відхилення (RMSD) індивідуальних сум ЗВ (BVS_i) від очікуваної величини $V_A = 4$, $RMSD = \langle (BVS_i - V_A)^2 \rangle^{1/2}$. Найменше значення RMSD (6.56×10^{-2} в.о.) було одержано для оптимального набору параметрів ЗВ ($r_0 = 2.427 \text{ \AA}$; $b = 0.67 \text{ \AA}$), що для йонів Te^{4+} розглядуваної вибірки координаційних сфер $[\text{TeBr}_n]$ дають середнє значення сум ЗВ $\langle BVS \rangle = 4.00(7)$ в.о., зі стандартним відхиленням σ у межах експериментальної похибки рутинного кристалографічного дослідження.

Оскільки параметр r_0 конкретної іонної (атомної) пари A/X має інтуїтивно зрозумілий фізичний зміст і позначає довжину одинарного зв'язку $A-X$, ми вирішили додатково перевірити надійність наших попередніх розрахунків незалежним методом, порівнявши одержану величину r_0 з довжиною одинарного зв'язку Te(IV)-Br , змодельованого з використанням квантовохімічних розрахунків [8] для тригонально-пірамідального катіона $[\text{TeBr}_3]^+$. Саме така форма і склад катіону, на нашу думку, виключали значний деформуючий вплив нерівномірних (асиметричних) стеричних ефектів, пов'язаних зі взаємним відштовхуванням лігандів Br^- та неподіленої електронної пари $5s^2$ катіону Te^{4+} . У цілій низці квантовохімічних методів було змодельовано довжини одинарного зв'язку Te(IV)-Br , що в межах 0.02 \AA відтворювали емпірично одержаний параметр r_0 ; і цей факт засвідчує обґрунтованість і надійність результатів, одержаних нами для іонної пари $\text{Te}^{4+}/\text{Br}^-$ в рамках МЗВ.

Таким чином, на підставі вищезгаданого можна зробити висновки про те, що параметри $r_0 = 2.427 \text{ \AA}$ і $b = 0.67 \text{ \AA}$ є фізично обґрунтованими, надійно моделюють кореляційну криву "порядок vs довжина" хімічного зв'язку Te(IV)-Br за допомогою рівняння (1) і можуть бути рекомендовані до використання в рамках МЗВ для верифікації відповідних структур.

Література:

- [1] I.D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, second ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 2016.
- [2] I.D. Brown, Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model. *Chemical Reviews* 109 (2009) 6858–6919.
- [3] I.D. Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 244–247.
- [4] N.E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 192–197.
- [5] V. Sidey, Accurate bond-valence parameters for the $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ ion pair. *Acta Crystallogr. B* 62 (2006) 949–951.
- [6] V. Sidey, On the accurate bond-valence parameters for the $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair. *Acta Crystallogr. B* 66 (2010) 307–314.
- [7] M. Fizer, M. Slivka, V. Sidey, V. Baumer, R. Mariychuk, XRD, NMR, FT-IR and DFT structural characterization of a novel organic-inorganic hybrid perovskite-type hexabromotellurate material. *J. Mol. Struct.* 1235 (2021) 130227.
- [8] E.G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, third ed. Springer International Publishing Switzerland, 2016.