

## ПРИРОДА СВЯЗИ В СИСТЕМЕ $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *ab initio*

© 2021 г. В. П. Фешин\*, Е. В. Фешина

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. Академика Королева 3, Пермь, 614013 Россия

\*e-mail: vpfeshin@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.

После доработки 26 апреля 2021 г.

Принято к печати 10 мая 2021 г.

Для изучения природы координационной связи в системе  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$  выполнены квантово-химические расчеты методом MP2/6-31+G(d) с полной оптимизацией геометрии системы, с началом системы координат в месте расположения ядер атомов хлора фрагментов  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$ . Такие расчеты, а также расчеты при различных расстояниях  $\text{As}\cdots\text{O}$  (от оптимизированного до 4.0 Å) выполнены с началом системы координат в месте расположения атома мышьяка. Методом MP2/6-31+G(d) выполнены также расчеты индивидуальных  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  с полной оптимизацией геометрии молекул. Показано, что в системе  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$  существует слабая координационная связь, обусловленная образованием общей молекулярной орбитали для всей системы, и электростатическое взаимодействие между ее компонентами.

**Ключевые слова:** система  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$ , квантово-химические расчеты, молекулярные орбитали, атомные орбитали

DOI: 10.31857/S0044460X21120040

Методами квантовой химии показано (см., например, [1, 2]), что в соединениях элементов 14 группы внутри- и межмолекулярная координационная связь является результатом участия орбиталей атомов – координационных центров наряду с орбиталями других атомов молекулы в формировании ряда молекулярных орбиталей (МО), число которых возрастает при сближении координационных центров или компонентов системы. Координационная связь многоцентровая, имеет ту же природу, что и ковалентная связь. Она не может быть результатом взаимодействия каких-либо отдельных орбиталей атомов – координационных центров или какого-либо фрагмента молекулы. Мы полагаем, что такую природу имеет любая координационная связь [1, 2].

До сих пор мы изучали координационные соединения с ярко выраженной координационной

связью. В настоящем сообщении представлены результаты изучения методами квантовой химии системы  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$ , координационная связь в которой либо отсутствует, либо очень слабая. Методом рамановской спектроскопии показано [3], что в жидком состоянии между  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  существует только диполь-дипольное взаимодействие. На основании малого сдвига линий в спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  (при 77 К) этого соединения (29.208, 29.168 и 29.154 МГц для связей P–Cl и 25.481, 25.125 и 24.799 МГц для связей As–Cl) [4] относительно исходных компонентов (28.9835 и 28.9378 МГц для  $\text{POCl}_3$  и 25.406, 25.058 и 24.960 МГц для  $\text{AsCl}_3$ ) [4, 5] сделан вывод, что в твердом состоянии образование комплекса  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$  происходит в основном за счет электростатических сил [4]. Однако электростатические силы не образуют комплекс, не обеспечивают

перенос электронной плотности с одного компонента системы на другой. Его образует координационная связь. Известно, что несколько молекул, даже одинаковых, находясь в элементарной ячейке кристалла, в результате электростатического взаимодействия, но не в результате образования координационной связи, имеют несколько различающееся электронное распределение. Это приводит к расщеплению линий в спектрах ЯКР таких соединений. Поэтому малый сдвиг линий в спектрах ЯКР <sup>35</sup>Cl системы AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> может быть обусловлен «кристаллическим эффектом», а не образованием комплекса. Его образование требует подтверждения.

Для этого, а также для изучения природы координационной связи, если она существует в этом соединении, нами выполнены расчеты системы AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> по программе Gaussian 03W [6] методом Хартри–Фока с учетом корреляции электронов по методу Меллера–Плессета 2 порядка (MP2) с базисным набором 6-31+G(d), в котором учтена диффузность орбиталей атомов. Этот учет особенно важен для атомов с неподеленными парами электронов [7]. Расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии молекулы без ограничений по симметрии с началом системы координат в месте расположения ядер атомов хлора фрагментов AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub>. По результатам этих расчетов оценены параметры ЯКР <sup>35</sup>Cl, которые сопоставлены с экспериментальными данными. Такие расчеты, а также расчеты при различных расстояниях As···O (от оптимизированного до 4.0 Å) выполнены с началом системы координат в месте расположения атома мышьяка. Кроме того, этим же методом MP2/6-31+G(d) выполнены расчеты индивидуальных AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> с полной оптимизацией геометрии молекул.

При квантово-химическом расчете ось *z* системы координат совпадает со связью, которую атом, находящийся в начале системы координат, образует со следующим атомом. Если за начало системы координат принять место расположения ядра атома хлора, можно определить заселенности валентных *p*-орбиталей этого атома и их составляющие, а по ним оценить параметры ЯКР <sup>35</sup>Cl, которые можно сопоставить с экспериментальными данными. Если начало системы координат поместить в месте расположения ядра атома As, а следующим

атомом выбрать атом кислорода, и менять расстояние As···O, можно проследить изменение заселенностей валентных *s*- и *p<sub>z</sub>*-орбиталей этих атомов. Можно проанализировать также молекулярные орбитали системы при различных расстояниях As···O и выделить те, которые принимают участие в образовании координационной связи, и т. д.

Частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и параметры асимметрии градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах <sup>35</sup>Cl рассчитывали по уравнениям (1) и (2) соответственно [8], в которых использованы не полные заселенности валентных *p*-орбиталей атомов хлора (*Np<sub>x</sub>*, *Np<sub>y</sub>* и *Np<sub>z</sub>*), а лишь их менее диффузных *3p*-составляющих (*N3p<sub>x</sub>*, *N3p<sub>y</sub>* и *N3p<sub>z</sub>*), полученных в результате квантово-химических расчетов системы. Расчеты по этой методике приводят к удовлетворительному соответствию между экспериментальными и вычисленными параметрами ЯКР различных хлорсодержащих органических и элементоорганических соединений (см., например, [9]). Расчеты с использованием полных заселенностей валентных *p*-орбиталей атомов хлора не приводят к такому соответствию. Это обусловлено сильной зависимостью ГЭП в месте расположения ядра индикаторного атома от расстояния до зарядов, создающих этот ГЭП (см., например, [9]).

$$\nu = (e^2 Q q_{\text{at}} / 2\hbar) [-N3p_z + (N3p_x + N3p_y) / 2] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\eta = |3(N3p_x - N3p_y) / (2N3p_z - N3p_x - N3p_y)|. \quad (2)$$

Здесь  $e^2 Q q_{\text{at}}$  – атомная константа квадрупольного взаимодействия,  $\hbar = h / 2\pi$ . Величина  $e^2 Q q_{\text{at}}$  найдена по экспериментальной частоте ЯКР <sup>35</sup>Cl Cl<sub>2</sub> и заселенностям *3p*-составляющих валентных *p*-орбиталей атомов Cl этой молекулы, полученным из расчета ее соответствующим методом [9].

В молекуле AsCl<sub>3</sub> пирамидального строения (углы ClAsCl 98.6°) [10] атом As имеет неподеленную пару электронов. В молекуле POCl<sub>3</sub> тетраэдрического строения атом кислорода в связи P=O имеет две неподеленные пары электронов (*p*- и *sp*-гибридизованные). Судя по спектру ЯКР <sup>35</sup>Cl, при взаимодействии AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> электронная плотность атомов хлора всех трех связей P–Cl несколько понижается по сравнению с индивидуальным POCl<sub>3</sub>, электронная плотность двух связей As–Cl в пределах ошибки измерения частот

**Таблица 1.** Заселенности  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атомов хлора ( $Np$ ) в молекуле системы **1** и ее компонентах, а также вычисленные по ним частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu_{\text{в}}$ ) и параметры асимметрии ( $\eta$ ) градиента электрического поля на ядрах  $^{35}\text{Cl}$

Соединение	Связь	Длина связи, Å	$Np_x, e$	$Np_y, e$	$Np_z, e$	$\nu_{\text{в}}, \text{МГц}$	$\eta_{\text{в}}, \%$
<b>1</b>	As–Cl	2.201	1.282	1.272	1.016	23.597	5.75
		2.195	1.287	1.283	1.001	25.662	2.11
		2.185	1.293	1.283	0.994	26.577	5.10
	P–Cl	2.002	1.312	1.306	0.975	30.184	2.69
		1.998	1.313	1.308	0.971	30.677	2.21
AsCl <sub>3</sub>	As–Cl	2.177	1.286	1.287	0.992	25.256	0.51
POCl <sub>3</sub>	P–Cl	2.010	1.307	1.309	0.979	29.729	0.91

ЯКР остается неизменной, а одной связи As–Cl несколько повышается относительно индивидуального AsCl<sub>3</sub>. Это позволяет полагать, что, если комплекс образуется, то POCl<sub>3</sub> является его электронодонорным фрагментом, а AsCl<sub>3</sub> – электроноакцепторным (**1**, схема 1).

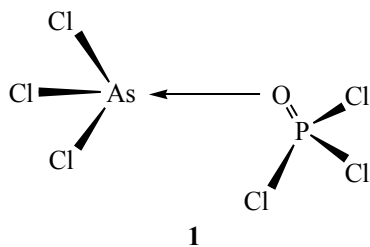
Судя по спектрам ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , электронное распределение атомов хлора в каждой из молекул POCl<sub>3</sub> и AsCl<sub>3</sub> практически одинаково. Поэтому эти молекулы рассчитывали один раз с началом системы координат в месте расположения лишь одного из атомов хлора. Согласно расчетам этих молекул методом MP2/6-31+G(d), в первой молекуле длины всех трех связей P–Cl составляют 2.010 Å, два угла ClPO равны 114.85°, третий – 114.83°. Во второй молекуле длины всех трех связей As–Cl 2.177 Å и углы ClAsCl 99.08° близки к экспериментальным. Рассчитанные по уравнению (1) и результатам выполненных расчетов частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  этих молекул (табл. 1) практически совпадают с экспериментальными данными. Параметры асимметрии ГЭП на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  этих соединений экспериментально не измерены. Согласно нашим

расчетам по уравнению (2) (табл. 1), они близки к нулю, как и следовало ожидать для таких молекул (см., например, [9]).

Согласно выполненным расчетам системы **1**, длины связей As–Cl заметно различаются (2.201, 2.195 и 2.185 Å), длины двух связей P–Cl практически одинаковы (2.002 и 2.001 Å), тогда как длина третьей связи P–Cl несколько отличается от них (1.998 Å). Поэтому квантово-химические расчеты этой молекулы выполнены с началом системы координат в месте расположения ядер каждого из атомов хлора связей As–Cl и с началом системы координат в месте расположения ядер двух атомов хлора связей P–Cl. Вычисленные по заселенностям  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атомов хлора и уравнению (1) частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  группировки AsCl<sub>3</sub> в системе **1** (табл. 1) заметно отличаются от экспериментальных. Однако их средняя частота ЯКР (25.279 МГц) практически совпадает со средней частотой в экспериментальном спектре этого соединения (25.135 МГц). Вычисленные частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  группировки POCl<sub>3</sub> (табл. 1) несколько выше экспериментальных. Параметры асимметрии ГЭП на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  соединения **1**, как и его компонентов, экспериментально не измерены. Согласно нашим расчетам по уравнению (2) (табл. 1), они имеют небольшие значения, как и следовало ожидать для таких соединений (см., например, [9]).

Согласно выполненным расчетам, при образовании системы **1** с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub> переходит 0.024e. При этом суммарный отрицательный заряд атомов хлора в группировке AsCl<sub>3</sub> системы **1** возрастает

Схема 1.



ет на  $0.071e$ , а положительный заряд атома As – на  $0.047e$  по сравнению с индивидуальной молекулой AsCl<sub>3</sub> (табл. 2). Следовательно, на атомы хлора группировки AsCl<sub>3</sub> системы **1**  $0.047e$  переходят с атома As и  $0.024e$  с группировки POCl<sub>3</sub>. В молекуле POCl<sub>3</sub> заряды атомов хлора отрицательные, тогда как в системе **1** заряды атомов хлора такой группировки положительные. Разница их суммарных зарядов составляет  $0.172e$ . В системе **1** часть этих электронов ( $0.164e$ ) переходит на атом фосфора, оставшиеся  $0.008e$  и  $0.016e$  атома кислорода переходят на атомы хлора группировки AsCl<sub>3</sub>. Поэтому частичный положительный заряд атома фосфора при переходе от индивидуальной молекулы POCl<sub>3</sub> к системе **1** уменьшается на  $0.164e$ , а частичный отрицательный заряд атома кислорода – на  $0.016e$ . Эти изменения зарядов в группировке POCl<sub>3</sub> системы **1** происходят в результате поляризации соответствующих связей под действием частичного положительного заряда атома As. Возрастание частичного положительного заряда атома As и отрицательного заряда на атомах хлора группировки AsCl<sub>3</sub> при образовании системы **1** происходит в результате поляризации связей As–Cl, в основном, под действием частичного отрицательного заряда атома кислорода (геминальное взаимодействие [9]). Поляризация химических связей в системе AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> свидетельствует об электростатическом взаимодействии компонентов системы, тогда как перенос электронной плотности с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub> свидетельствует об образовании между ними координационной связи.

Как отмечено выше, координационная связь является результатом участия орбиталей атомов – координационных центров наряду с орбиталями других атомов молекулы в формировании ряда МО, число которых возрастает при сближении координационных центров или компонентов системы. При увеличении расстояния между координационными центрами коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях этих атомов в молекулярных орбиталях, ответственных за образование координационной связи, стремятся к нулю. Учитывая этот признак образования координационной связи, проверить существование координационной связи As←O в системе **1** можно, проанализировав МО, полученные по результатам расчета ее с началом

**Таблица 2.** Малликеновские заряды атомов As, O и P ( $q$ ), суммарные заряды атомов Cl ( $\Sigma q$ ) группировок AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> в системе **1**, а также в индивидуальных молекулах AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub>, рассчитанные методом MP2/6-31+G(d)

Параметр	Система <b>1</b>	Индивидуальная молекула
$\Sigma q(\text{AsCl}_3), e$	–0.480	–0.409
$q(\text{As}), e$	0.456	0.409
$q(\text{O}), e$	–0.581	–0.597
$q(\text{P}), e$	0.496	0.660
$\Sigma q(\text{POCl}_3), e$	0.109	–0.063

системы координат в месте расположения ядра, например, атома As при различных расстояниях As···O (ось  $z$  системы координат направлена вдоль связи As···O).

Нами выполнены такие расчеты системы **1** при полной оптимизации ее геометрии и при различных расстояниях As···O (от оптимизированного до  $4.0 \text{ \AA}$ ). Среди молекулярных орбиталей полностью оптимизированной системы выбрали верхние занятые, в которые существенный вклад вносят  $s$ - и  $p_z$ -орбитали атомов As и O, в которых коэффициенты при этих АО имеют существенную величину (табл. 3). При увеличении расстояния As···O эти коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атомов As и O в МО  $\varphi_{79}$  уменьшаются, но имеют значительную величину при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атома As даже при расстоянии  $4 \text{ \AA}$ , при котором образование координационной связи невозможно. Поэтому эту МО нельзя считать ответственной за образование координационной связи As···O. Нельзя считать таковыми также МО  $\varphi_{73}$  и  $\varphi_{67}$ , поскольку при увеличении расстояния As···O коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атомов As и O этих МО изменяются случайным образом. В МО  $\varphi_{67}$  даже при расстоянии As···O  $4.0 \text{ \AA}$  коэффициенты при  $p_z$ -орбиталях атомов As и O имеют существенную величину. В МО  $\varphi_{70}$  между коэффициентами при  $p_z$ -орбиталях атомов As и O прослеживается связь: при увеличении расстояния As···O коэффициенты при  $p_z$ -орбиталях атомов As уменьшаются, а атома O возрастают, и при расстоянии As···O  $4.0 \text{ \AA}$  они близки к нулю. Коэффициенты при  $s$ -орби-

**Таблица 3.** Коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атомов As и O (C) в молекулярных орбиталях системы **1**, рассчитанные методом MP2/6-31+G(d) при различных расстояниях As $\cdots$ O ( $d$ ), и энергии этих МО

$\varphi$	$d(\text{As}\cdots\text{O}), \text{Å}$	$E, \text{эВ}$	As		O	
			C(s)	C( $p_z$ )	C(s)	C( $p_z$ )
$\varphi_{79}$	2.611	10.650	0.657	0.317	-0.149	0.158
	2.8	10.768	0.640	0.306	-0.101	0.127
	3.0	10.891	0.627	0.294	-0.066	0.097
	3.2	10.971	0.616	0.280	-0.043	0.074
	3.5	11.062	0.605	0.282	-0.030	0.056
	4.0	11.174	0.596	0.257	-0.011	0.028
$\varphi_{73}$	2.611	13.658	-0.097	-0.180	0.044	-0.518
	2.8	13.595	-0.071	-0.105	0.028	-0.499
	3.0	13.533	0.054	0.052	-0.017	0.527
	3.2	13.489	0.039	0.015	-0.012	0.520
	3.5	13.518	0.002	0.043	0.002	-0.083
	4.0	13.523	0.010	0.031	-0.008	-0.096
$\varphi_{70}$	2.611	14.175	0.052	0.249	-0.010	0.224
	2.8	14.252	0.051	0.241	0.000	0.311
	3.0	14.292	0.038	0.193	0.005	0.350
	3.2	14.293	0.024	0.146	0.004	0.371
	3.5	14.273	0.007	0.106	0.001	0.388
	4.0	14.219	-0.004	0.003	-0.006	0.088
$\varphi_{67}$	2.611	15.041	0.040	0.230	0.143	0.268
	2.8	15.054	0.016	0.141	0.206	0.328
	3.0	15.028	-0.007	0.037	0.233	0.318
	3.2	14.994	-0.018	-0.022	0.220	0.288
	3.5	14.973	-0.024	-0.094	0.173	0.246
	4.0	14.987	-0.019	-0.134	0.084	0.228

талях этих атомов близки к нулю при любых расстояниях As $\cdots$ O. Они практически не принимают участия в образовании этой МО. По-видимому, эту МО можно считать ответственной за образование слабой координационной связи в системе **1** и перенос электронной плотности с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub>.

Таким образом, согласно представленным квантово-химическим расчетам, подтвержденными экспериментальными данными ЯКР <sup>35</sup>Cl, в системе AsCl<sub>3</sub>-POCl<sub>3</sub> существует слабая координационная связь, обусловленная образованием общей МО ( $\varphi_{70}$ ) для всей системы. Она ответственна за небольшой перенос электронной плотности с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub>. В этой системе существует также электростатическое взаимодействие между ее компонентами, приводящее к взаимной поляризации химических связей в этих компонентах.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фешин Валентин Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9658-8253>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фешин В. Природа координационной связи в соединениях элементов 14 группы. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2018. 124 с.
2. Feshin V.P., Feshina E.V. // Modern Chem. 2016. Vol. 4. N 6. P. 67. doi 10.20160406.13/j.mc.20160406.13
3. Kinell P.O., Lindqvist I., Zackrisson U.M. // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13. P. 1159.



4. Biedenkapp D., Weiss A. // Z. Naturforsch. 1964. Bd 19a. S. 1518.
5. Livingston R. // J. Phys. Chem. 1953. Vol. 57. P. 496. doi 10.1021/j150506a004
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03. Revision D.1. Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2005.
7. Foresman J.B., Frisch A.E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996. 302 p.
8. Das T.P., Hahn E.L. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. New York: Academic Press, 1958. 223 p.
9. Фешин В.П. Геминальное взаимодействие в органической и элементоорганической химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 265 с.
10. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул М.: Химия. 1979. 359 с.; Cartmell E., Fowles G.V.A. Valency and Molecular Structure. London; Boston: Butterworths, 1978.

## The Bond Nature in AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> System According to *ab initio* DFT Calculations Data

V. P. Feshin\* and E. V. Feshina

*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia*

*\*e-mail: vpfeshin@mail.ru*

Received April 12, 2021; revised April 26, 2021; accepted May 10, 2021

To study the nature of the coordination bond in the AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> system, quantum-chemical calculations were performed using the MP2/6-31+G(d) method with complete optimization of the system geometry, with the origin of the coordinate system at the location of the chlorine atoms of the AsCl<sub>3</sub> and POCl<sub>3</sub> fragments. Such calculations, as well as calculations at various As...O distances (from optimized to 4.0 Å) were performed with the origin of the coordinate system at the location of the arsenic atom. The MP2/6-31+G(d) method was also used to calculate individual AsCl<sub>3</sub> and POCl<sub>3</sub> molecules with full optimization of the molecular geometry. It was shown that in the AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> system there is a weak coordination bond caused by the formation of a common molecular orbital for the entire system, and electrostatic interaction between its components.

**Keywords:** AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> system, quantum-chemical calculations, molecular orbitals, atomic orbitals