

# Билеты ТНХ летняя сессия

БХМ 192

## Содержание

<b>1. Вопросы 1</b>	<b>2</b>
1.1. Основы квантово-механической теории строения атома в контексте образования химической связи. . . . .	2
1.2. Ионная связь. Строение ионных соединений в твердой фазе и в растворе. . . . .	3
1.3. Различные методы описания ковалентной связи. . . . .	4
1.4. Соединения галогенов в степени окисления (-1), межгалогенные соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул. . . . .	5
1.5. Основные типы соединений галогенов в высших степенях окисления, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул. . . . .	8
1.6. Соединения кислорода и родственные им соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул. . . . .	12
1.7. Соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул. . . . .	18
1.8. Соединения азота, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул. . . . .	25
1.9. Соединения фосфора, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул . . . . .	34
1.10. Соединения олова и кремния, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул . . . . .	41
1.11. Соединения элементов 13 группы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул . . . . .	49
1.12. Соединения элементов 1 группы, способы получения, химическое поведение, электронное строение и структура в различных фазах. . . . .	59
1.13. Инертные газы и их соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул . . . . .	66
1.14. Соединения с кратными связями элемент - элемент, особенности их химических свойств, структуры, электронного строения. . . . .	70
1.15. Особенности химического поведения орбитальнодефицитных соединений, их связь с электронным строением. . . . .	72
1.16. Особенности химического поведения электронодефицитных соединений, их связь с электронным строением. . . . .	74
1.17. Соединения с водородными связями . . . . .	76
<b>2. Вопросы 2</b>	<b>77</b>
<b>3. Вопросы 3</b>	<b>77</b>
3.1. Природа связи металл-лиганд. Основные положения теории кристаллического поля . . . . .	77
3.2. Симметрия расщеплений d-орбиталей. Энергия стабилизации кристаллическим полем. . . . .	77
3.3. Сильное и слабое кристаллическое поле. Магнитные и спектральные свойства комплексных соединений переходных металлов . . . . .	80
3.4. Вопрос 3. Эффект Яна-Теллера . . . . .	81
3.5. Спектрохимический ряд лигандов с позиций метода молекулярных орбиталей . . . . .	82
3.6. Галогенидные комплексы 6 и 10 групп . . . . .	83
3.7. Цианидные комплексы 8 и 10 групп . . . . .	88
3.8. Особенности электронного и геометрического строения нитрозильных комплексов. Описание связи металл - нитрозил. Сравнение со связью M-CO. Природа связи M-CO и M-NO . . . . .	91
3.9. Особенности электронного и геометрического строения олефиновых комплексов, по сравнению с карбонильными. Модель Дьюара-Чатта-Дункансона . . . . .	92
3.10. Концепция изолобальной аналогии с позиции метода молекулярных орбиталей. Изолобальные ряды . . . .	93
3.11. Особенности электронного строения карбониллов d-элементов, описание связи металл – карбонил, включая трехцентровое взаимодействие M-C(O)-M' . . . . .	94
3.12. Электронное строение (с позиций ММО) бисциклопентадиенильных комплексов переходных металлов . . .	95
3.13. Ареновые соединения металлов . . . . .	95
3.14. Тенденции изменения энергий ионизации для различных сэндвичевых соединений . . . . .	96
3.15. Магнитные свойства сэндвичных соединений . . . . .	97

# 1. Вопросы 1

## 1.1. Основы квантово-механической теории строения атома в контексте образования химической связи.

В соответствии с волновой механикой, какая-либо микросистема описывается функцией состояния, или волновой функцией, которая является функцией координат всех частиц, образующих эту систему и от времени, если эта система находится не в стационарном состоянии. Вероятность нахождения частицы в бесконечно малом объёме пропорциональна квадрату  $\psi^2$  ее волновой функции или произведению  $\psi \cdot \psi^*$ , где  $\psi^*$  - комплексно-сопряженная  $\psi$ , если волновая функция - комплексная величина. Как и другие волны, волновая функция имеет области положительных и отрицательных амплитуд, но знак не имеет физического смысла, если в одной области пространства есть только одна волновая функция. Если же их две, знак волновой функции имеет чрезвычайно важное значение.

В результате их интерференции амплитуда результирующей волновой функции может либо повыситься, если исходные волновые функции имели одинаковые знаки в данной области, либо понизиться, если волновые функции имеют противоположные значения.

Термин «химическая связь» не имеет строгого определения. Для ковалентных соединений с позиций квантовой механики это есть результат взаимодействия нескольких волновых функций. Согласно методу валентных связей, волновая функция электронной пары формируется путем наложения волновых функций для отдельных фрагментов молекулы, то есть является суперпозицией волновых функций каждой конфигурации. Образование связи можно представить как высокую вероятность нахождения двух электронов между двумя ядрами. Например, связь в молекуле водорода описывается следующим образом. Были выбраны орбитали каждого атома с одним электроном ( $\psi(A)$  и  $\psi(B)$ ), и соответствующие волновые функции объединяют в волновую функцию одновременно двух электронов.

$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_A(2)$$

Эту операцию называют спариванием электронов, что является процессом с выигрышем энергии.

С позиций метода молекулярных орбиталей, движущей силой образования ковалентной связи является делокализация электронов. Одноэлектронные функции - молекулярные орбитали, каждую из которых можно рассмотреть как линейную комбинацию атомных орбиталей – сумму атомных орбиталей с различными коэффициентами. Пример для  $H_2$ :

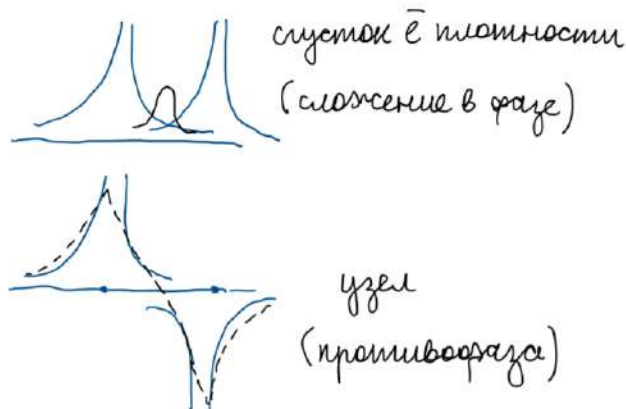
$$\psi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B$$

$$1) C_A = C_B = 1; \psi_+ = \varphi_A + \varphi_B$$

Связывающая орбиталь. Связывающий характер объясняется интерференцией двух атомных орбиталей с одинаковыми по знаку амплитудами, что является причиной повышения амплитуды волновой функции между ядрами. Электрон, занимающий эту орбиталь, с повышенной вероятностью находится в межъядерном пространстве и может сильнее взаимодействовать с обоими ядрами.

$$C_A = 1; C_B = -1; \psi_- = \varphi_A - \varphi_B$$

Разрыхляющая орбиталь. Большая энергия электрона на этой орбитали возникает вследствие интерференции двух атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, при этом амплитуды волновых функций вычитаются и между двумя ядрами образуется узловая плоскость.



## 1.2. Ионная связь. Строение ионных соединений в твердой фазе и в растворе.

В основе ионных соединений лежит кулоновское взаимодействие. У ионных кристаллов в узлах решётки находятся положительные и отрицательные ионы, в отличие от атомов или молекул в узлах ковалентных кристаллов. Ионы в узлах ионного кристалла расположены таким образом, что силы притяжения между разнозаряженными ионами максимальны, а силы отталкивания между одинаково заряженными ионами минимальны.

Согласно модели жёстких сфер, ионы рассматриваются как практически несжимаемые жёсткие сферы, почти не смещающиеся со своих позиций. Невозможно обнаружить сходство свойств иона и атома, образовавшего этот ион. Свойства катиона не зависят от свойств аниона и наоборот. В ионных соединениях невозможно выбрать направление связи, нет валентных углов. Основные требования при образовании ионных соединений заключаются в том, что атомы металла должны иметь относительно низкий потенциал ионизации, а атомы неметаллов или радикалы - сравнительно высокое сродство к электрону.

В состав ионного соединения должны входить элементы с сильно различающимися значениями электроотрицательности. Общая электронная пара локализуется у атома с большей электроотрицательностью. В отличие от ковалентной связи, разделение зарядов практически полное.

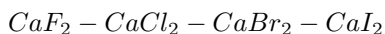
Тем не менее, ионных на 100 процентов соединений не существует, поскольку за «идеал» ионного взаимодействия берётся связь протона и электрона, там разделение зарядов 100-е.

Степень разделения зарядов можно определять по величине дипольного момента молекулы, который измеряется в Дебаях (Д). Помимо кулоновского притяжения двух находящихся рядом противоположно заряженных ионов, будет осуществляться и взаимодействие, обусловленное взаимной поляризацией. Чем меньше по размеру и более высоко заряжен катион, тем больше он будет стремиться нарушить распределение заряда в соседнем анионе. Поляризуемость аниона растёт с ростом его размера и заряда (по модулю). В основном смотрят на деформацию именно анионов катионами, а не наоборот, поскольку анионы по размеру больше катионов. Если при ионной связи поляризация анионов настолько велика, что даёт заметное увеличение электронной плотности между ядрами, то уже можно рассматривать это как случай ковалентной связи.

### Строение и свойства ионных соединений в твердой фазе

Представляют собой бесконечную периодическую решётку. В идеале, кристалл состоит из бесконечного количества элементарных ячеек. В твёрдой фазе очень много ионных взаимодействий. Электрическая проводимость чаще всего низкая, потому что ионы в узлах решётки закреплены и не могут свободно перемещаться. Ионные соединения имеют высокие температуры плавления, потому что ионные связи обычно сильны и ненаправленны (распространяются во всех направлениях). Ионные соединения обычно твёрдые, но хрупкие. Твёрдость объясняется невозможностью образования кратных связей вследствие разделения ионов в пространстве и отсутствия теплового движения ионов. Хрупкость объясняется природой ионной связи: даже при относительно небольшом сдвиге ионов возникают контакты анион-анион и катион-катион и вместо сил притяжения появляются силы отталкивания, вследствие чего кристалл раскалывается.

### Пример проявления поляризации

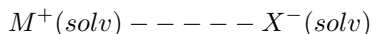


В этом ряду слева направо уменьшается температура плавления соединения, потому что увеличиваются радиусы анионов, что увеличивает их поляризуемость. Это снижает энергию кристаллической решётки, так что для расплавления вещества требуется меньше энергии.

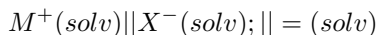
### Строение и свойства ионных соединений в растворе

Ионные соединения в растворе взаимодействуют с полярными молекулами растворителя. За счёт большой энергии сольватации происходит выигрыш в энергии. В растворе можно обнаружить следующие ассоциаты:

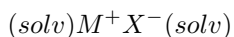
- 1) Сольватированные ионы( реально встречаются только при низких концентрациях)



- 2) Сольватно-разделенные ионные пары(сольватированные ионы разделены молекулой растворителя)



- 3) Контактные ионные пары



В растворе ионные соединения имеют высокую проводимость, поскольку в этих веществах имеются ионы, которые могут свободно двигаться под действием электрического поля. Ионные соединения заметно растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Энергия взаимодействия двух заряженных частиц в некоторой среде обратно ей пропорциональна:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi\epsilon r}$$

### 1.3. Различные методы описания ковалентной связи.

В ковалентных соединениях молекулы обособлены, то есть любые внутримолекулярные взаимодействия много сильнее, чем межмолекулярные. Также могут быть определены межатомные радиусы. Отличия от ионной связи:

- 1) Направленность (способность атома выбирать себе направление для смещения электронной плотности)
- 2) Насыщаемость (способность образовывать определенное количество связей)

Из первого отличия следует, что для ковалентных связей можно изучить некоторые геометрические характеристики: длина связи, валентные и торсионные углы.

Для образования химической связи орбитали должны быть способными перекрыться по симметрии, энергии их должны быть довольно близки, должно наблюдаться сближение в пространстве.

В методе валентных связей движущей силой образования химической связи является обобществление электронов и образование электронных пар. Тем не менее, важно помнить, что спаривание электронов - это очень невыгодный процесс. Метод валентных связей не может объяснить некоторые молекулы. Например, в  $PCl_5$  у фосфора реально 10 электронов, а не 8 (МВС можно рассматривать как выражение идей Льюиса в терминах волновой механики, а по Льюису каждый атом делит электроны с соседним атомом для достижения полной валентной оболочки с восемью электронами); в молекуле кислорода по МВС все электроны спарены, хотя эта молекула - бирадикал.

Согласно методу валентных связей, волновая функция электронной пары формируется путем наложения волновых функций для отдельных фрагментов молекулы, то есть является суперпозицией волновых функций каждой конфигурации. Образование связи можно представить как высокую вероятность нахождения двух электронов между двумя ядрами. Например, связь в молекуле водорода описывается следующим образом. Были выбраны орбитали каждого атома с одним электроном ( $\psi(A)$  и  $\psi(B)$ ), и соответствующие волновые функции объединяют в волновую функцию одновременно двух электронов.

$$\psi = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_A(2)$$

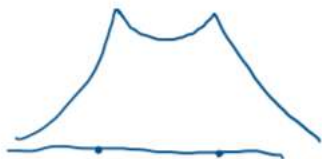
В соответствии с принципом Паули эта волновая функция может описывать только электроны со спаренными (разными) спинами, поэтому в МВС только спаренные электроны могут участвовать в спаривании. Когда происходит спаривание спинов, возникают силы притяжения, и образуется электронная пара связи.

Эту волновую функцию можно «улучшать» и дальше, учитывая экранирование ядер и ионное распределение электронов к какому-либо одному атому, но она никогда не достигнет такого улучшения, при котором расчетная энергия окажется равной истинному значению энергии системы.

Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что движущей силой образования химической связи является делокализация электронов (это выигрышный по энергии процесс). Он основан на допущении, что связывающие электроны находятся в молекуле на молекулярных орбиталях, как в атоме - на атомных.

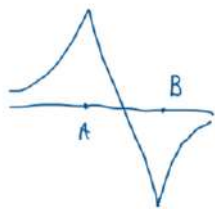
Принимается возможность образования молекулярных орбиталей при линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО-МО). Если в поле двух атомных ядер А и В находится один электрон, то он может находиться то у одного ядра, то у другого. Суперпозиция этих состояний может быть выражена с помощью ЛКАО.

$$\psi = \psi_A + \psi_B$$



**Связывающая орбиталь.** Связывающий характер объясняется интерференцией двух атомных орбиталей с одинаковыми по знаку амплитудами, что является причиной повышения амплитуды волновой функции между ядрами. Электрон, занимающий эту орбиталь, с повышенной вероятностью находится в межъядерном пространстве и может сильнее взаимодействовать с обоими ядрами. Когда эта орбиталь занята электронами, энергия молекулы становится ниже, чем энергия изолированных атомов.

$$\psi^* = \psi_A - \psi_B$$



**Разрыхляющая орбиталь.** Большая энергия электрона на этой орбитали возникает вследствие интерференции двух атомных орбиталей с разными по знаку амплитудами, при этом амплитуды волновых функций вычитаются и между двумя ядрами образуется узловая плоскость. Когда эта орбиталь занята электронами, энергия молекулы становится выше, чем энергия отдельных атомов. Преобладает отталкивание между электронами  $\Rightarrow$  ослабление связывания атомов. Разрыхляющая орбиталь всегда разрыхляет больше, чем связывающая - связывает.

Важно, что по ММО для  $n$  атомных орбиталей получается  $n$  молекулярных.

Для двухэлектронных систем волновая функция будет равна произведению одноэлектронных волновых функций. Например, для молекулы водорода.

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 = (\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2))$$

Вероятностное распределение электронной плотности пропорционально квадрату волновой функции:

$$\psi^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2$$

$$\psi^{*2} = \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2$$

Интеграл перекрывания:

$$S = \int \psi_a \psi_B dV$$

$$E_{\pm} = \frac{E_F \pm \beta}{q \pm S}$$

$E_A = E_B$  - исходный уровень

$\beta$  - резонансный интеграл

$S$  - интеграл перекрывания

В области связывания интеграл перекрывания больше нуля, в области разрыхления меньше нуля. Он также может быть равен нулю для несвязывающих орбиталей. Чтобы образовалась связь, должно доминировать положительное перекрывание.

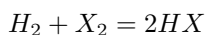
На основании диаграмм молекулярных орбиталей можно определить магнитные свойства молекулы, общий спин, кислотность или основность по Льюису, увидеть способные к донированию или акцептированию орбитали.

#### 1.4. Соединения галогенов в степени окисления (-1), межгалогенные соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

##### Галогенводороды

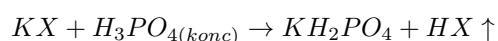
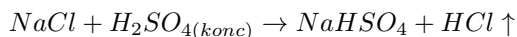
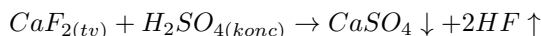
###### Получение

1) Прямой синтез из элементов

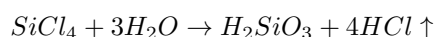


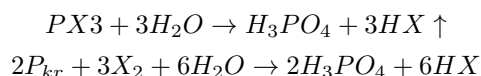
( $F_2, Cl_2$  -со взрывом,  $Br_2, I_2$  - спокойнее, т.к. равновесие смещено влево)

2) Вытеснение  $HX$  из солей



3) Гидролиз галогенидов неметаллов

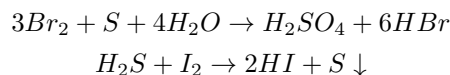




4) Галогенирование углеводородов

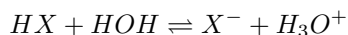
Побочные продукты при хлорировании и бромировании алканов и циклоалканов

5) Концентрированные кислоты



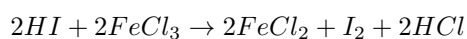
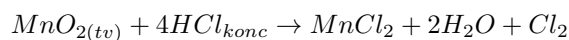
### Химические свойства

1) Кислоты в водных растворах



HF - слабая, HCl, HBr, HI - сильные, увеличение силы кислот

2) Восстановители (кроме HF)

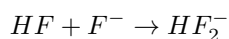


3) Азеотропные смеси с водой

4) Особые свойства HF

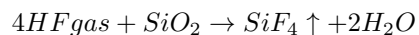
а) Водородные связи

б) Образование гидрофторидов



$[F - H - F]^-$  - линейный

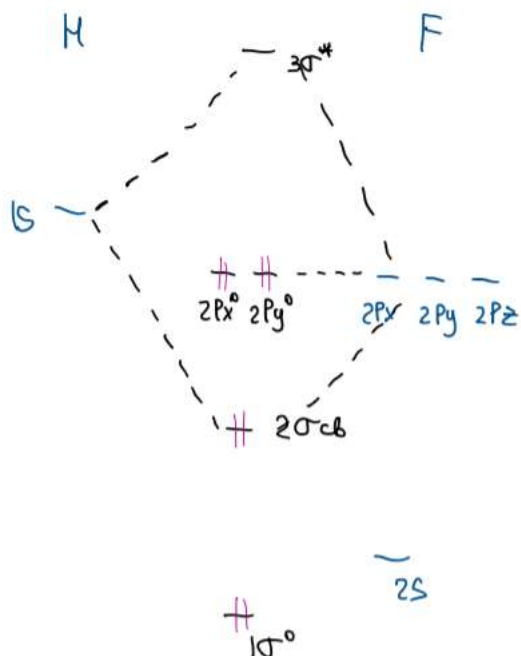
в) с  $SiO_2$



### Электронное и геометрическое строение молекул

Линейные полярные молекулы

Мо на примере HF:



дипольна,

молекула

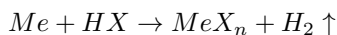
основание Льюиса

в газовой фазе - димеры

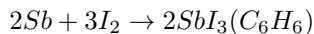
## Галогениды

### Способы получения

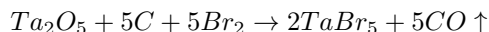
- 1) Обменные реакции солей
- 2) Металлы (до Cr) с HX



- 3) Прямое воздействие металла с  $X_2$

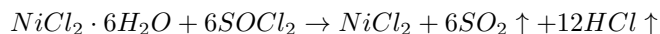


- 4) Галогенирование оксидов с помощью  $Cl_2(Br_2)$  в присутствии угля



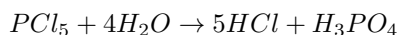
(галогенирующими веществами могут быть  $NH_4Cl, CCl_4, CoCl_2, ClF_3$ )

- 5) Дегидратация кристаллогидратов

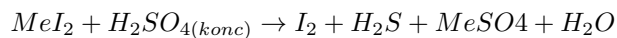


### Химические свойства

- 1) Обменные реакции с солями
- 2) Гидролиз



- 3) Восстановители



### Электронное и геометрическое строение молекул

- 1) Ионные (Щ, Щ/М, РЗ металлы)

$NaCl$  - ГЦК,  $kч=6$

$CsCl$  - ОЦК,  $kч=8$

$CaF_2$  - КЧ( $Ca^{2+}$ ) = 8;  $kч(F^-)$  = 4

- 2) Ковалентные

d-Ме в низких с.о., p-Ме с низкой эо.

- 3) Молекулярные

p-Ме с высокой эо, d-Ме в высших с.о.

## Межгалогенные соединения

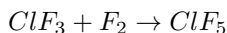
### Способы получения

- 1) Непосредственное взаимодействие простых веществ при варьировании соотношения реагентов, температуры и давления

- 2) Из сложных веществ галогенирующими агентами



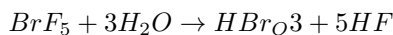
- 3) Галогенирование низших галогенидов



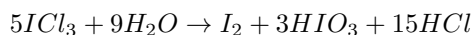
### Химические свойства

- 1) С  $H_2O$

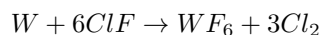
- а) Гидролиз

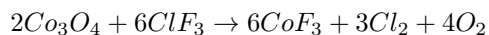


- б) Диспропорционирование

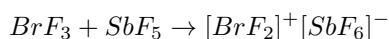
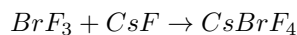


- 2) В качестве галогенирующих агентов

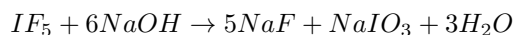




3) Кислотно-основные свойства



4) С растворами щелочей до соответствующих солей:

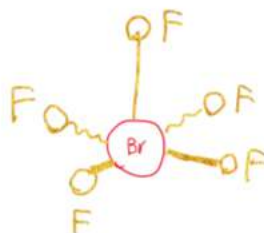
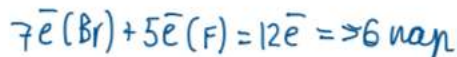
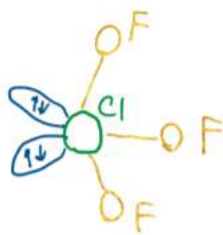
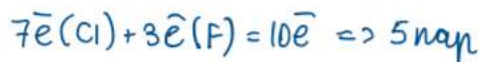


### Электронное и геометрическое строение

Все молекулы диамагнитны

Строение описывается на основе метода Гиллеспи

примеры:

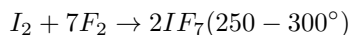
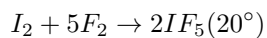
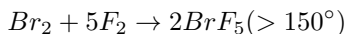
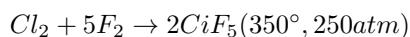


## 1.5. Основные типы соединений галогенов в высших степенях окисления, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

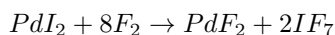
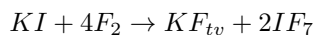
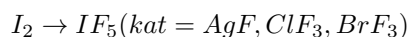
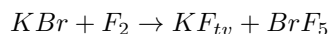
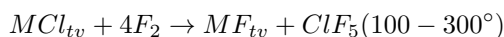
### Межгалогенные соединения

#### Способы получения

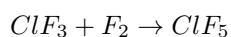
1) Прямой синтез



2) Из сложных веществ



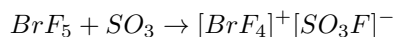
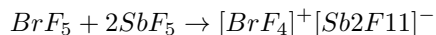
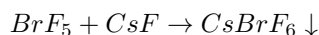
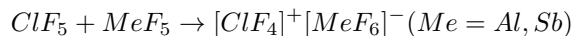
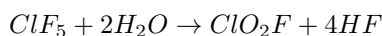
В частности фторирование низшего фторида:



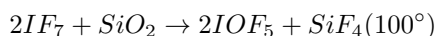
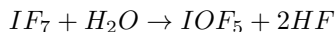


## Химические свойства

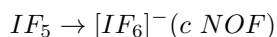
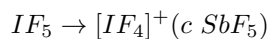
$ClF_5, BrF_5, IF_7$  - исключительно сильные фторирующие агенты,  $IF_5$  - более мягкий



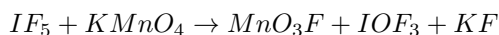
$IF_7$  - с большинством простых веществ;



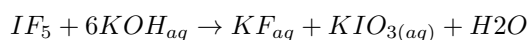
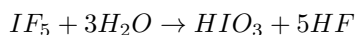
$IF_5$  - донор фторид-иона ( $AsF_5, SbF_5$ ), акцептор фторид-иона ( $CsF, NOF$ )



Часто фторирование до частично фторированных аддуктов:



Образует аддукты с  $XeF_2, XeF_4$



С простыми веществами:

B, P, As, Sb - воспламеняются; // Mo, W - загораются при нагревании или бурно реагируют.

## Электронное и геометрическое строение

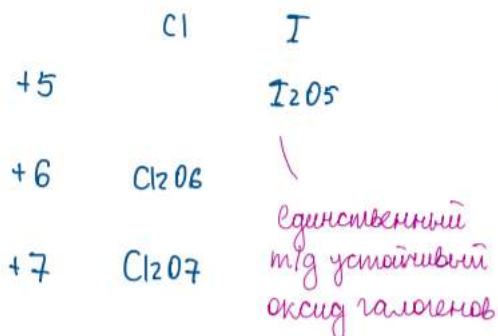
Определяется методом Гиллеспи:

$XF_5 - AB_5E$  - квадратная пирамида, где центральный атом расположен чуть ниже плоскости 4-х атомов F в основании пирамиды. ( $C_{4v}$ )

$IF_7$  пентагональная бипирамида ( $D_{5h}$ )

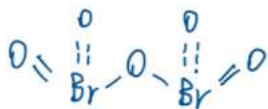
$AB_7$  с небольшими искажениями.

## Оксиды



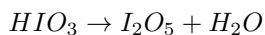
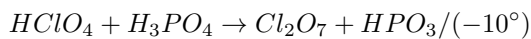
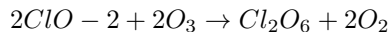
Br - очень неустойчивый в высших степенях окисления, немного информации о  $Br_2O_5$ :

Бесцветное твердое вещество, стабильно при температуре ниже  $-20^{\circ}$ ;  
Структура  $O_2Br - O - BrO_2$ , каждая  $BrO_3$ -группа пирамидальная с атомом  $Br$  в вершине.



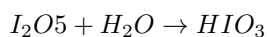
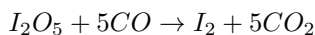
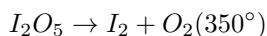
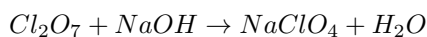
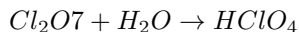
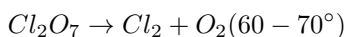
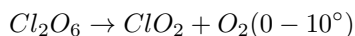
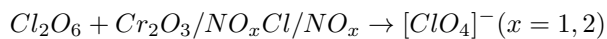
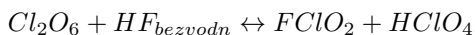
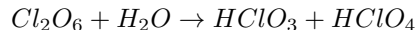
МБ получен реакцией  $Br_2$  с  $O_3$   
в ДХМ при низких  $t^{\circ}$

#### Получение



( $I_2O_5$  можно получить разложением неустойчивых  $I_4O_9$ ,  $I_2O_4$  или  $I_2 + O_2$  (тлеющий разряд))

#### Химические свойства

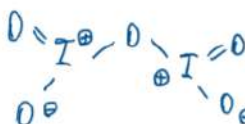


#### Электронное и геометрическое строение

$Cl_2O_6$  построен из ионов:  $[ClO_2]^+ [ClO_4]^-$  (в тв. фазе)  $[O=\overset{\oplus}{Cl}=O]^+ [ClO_4]^-$   
построен молекулярно:  $O_2Cl-O-ClO_3$  (жидкий)  $O=\overset{\oplus}{Cl}-O-\overset{\oplus}{Cl}=O$

$Cl_2O_7$  построен из двух тетраэдров  $ClO_4$ , имеющих общую вершину

$I_2O_5$  состоит из молекулы  $O_2I-O-I_2O_2$



## Оксокислоты и их соли

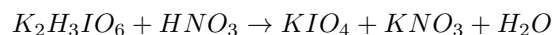
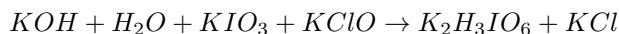
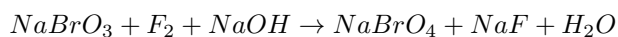
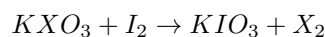
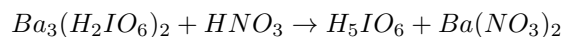
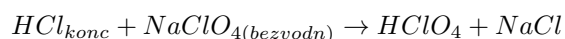
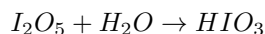
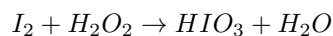
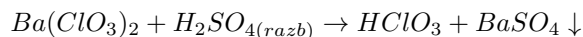


\*  $\text{HBrO}_4$  неуст. газе в разбавленных р-рах



это  $\text{HIO}_4$  в водном р-ре

### Получение



В степени окисления +5 окислительная способность меняется по ряду  $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$ , сила кислот падает  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . С увеличением степени окисления увеличивается сила кислот, но уменьшается окислительная активность.

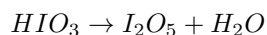
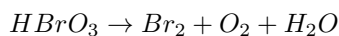
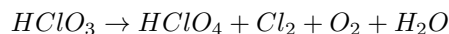
В ряду  $\text{ClO}_4^- \leq \text{BrO}_4^- \leq \text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$  растут скорости реакции окисления

### Химические свойства

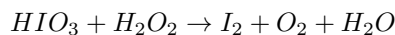
Уменьшение силы кислот:



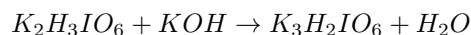
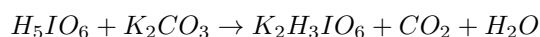
Разложение:



ОВР:

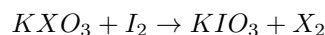
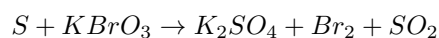


Степень окисления +7 - сильные окислители ( $\text{HClO}_4$  только в концентрированных растворах)

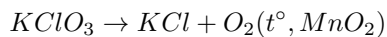


В растворе нет 5-замещенных солей

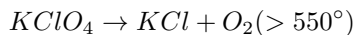
Твердые галогенаты - сильные окислители



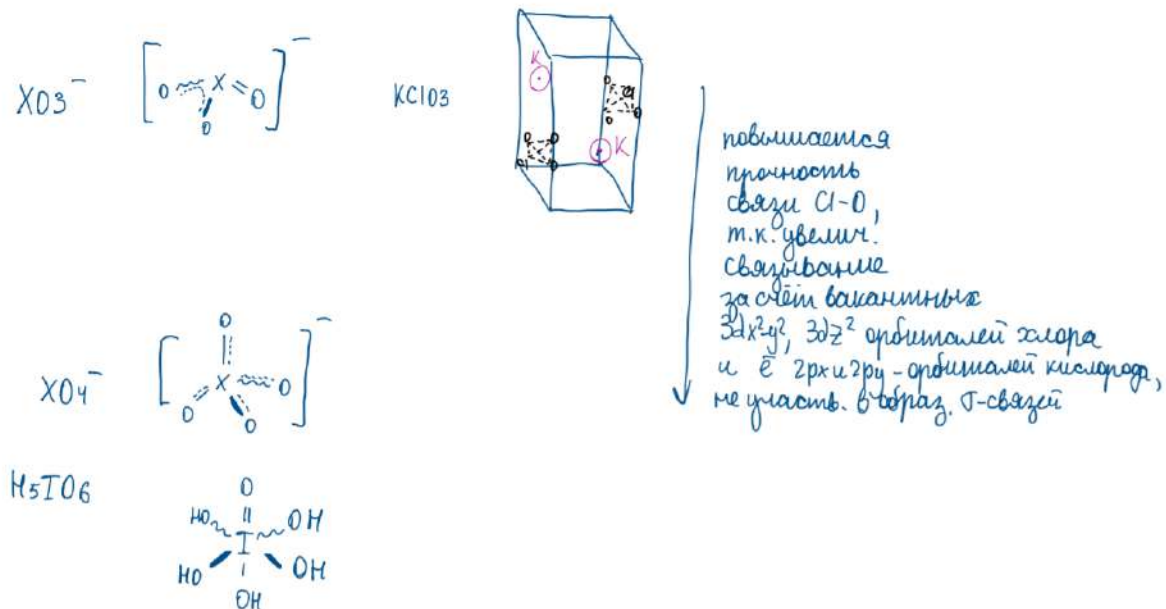
$\text{KClO}_3$  - бертолетова соль



Степень окисления +7 – сильные окислители (но слабее, чем сами кислоты)



Электронное и геометрическое строение

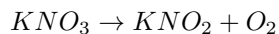
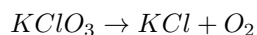
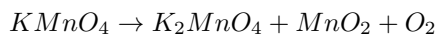
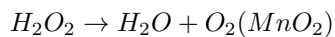


## 1.6. Соединения кислорода и родственные им соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

### Кислород

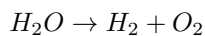
#### Способы получения

Лабораторные:



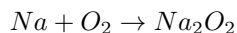
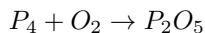
Промышленные:

Из воздуха на мембранах

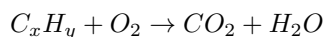
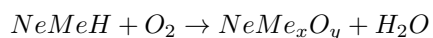
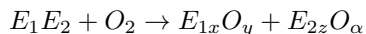


#### Химические свойства

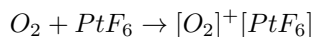
1) Окисляет металлы и неметаллы (кроме легких галогенов, инертных газов и Au, Pt)



2) Окисляет органические и неорганические соединения



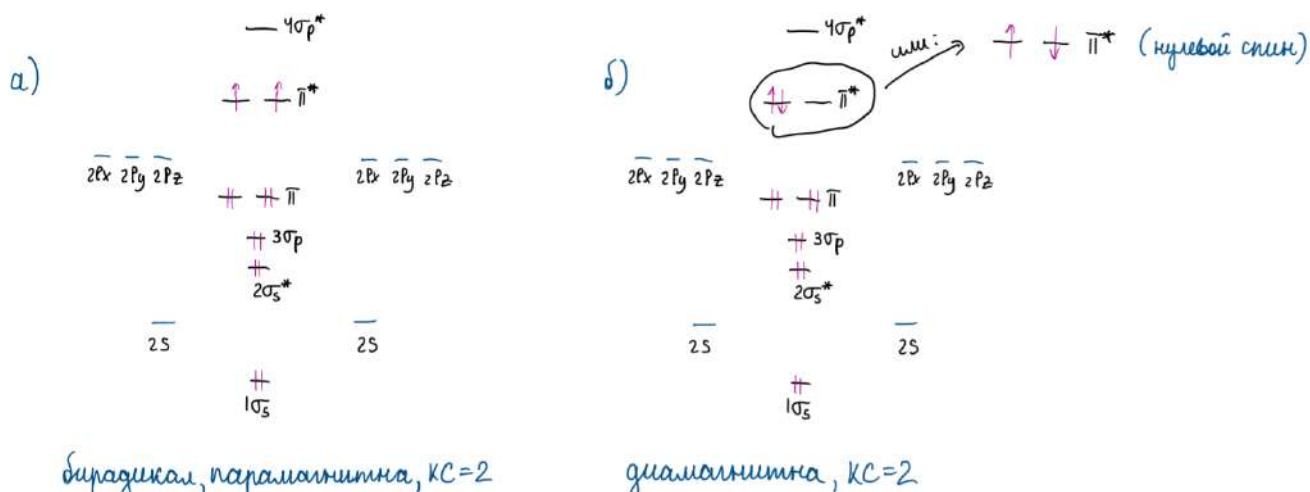
3) Окисляется сильными окислителями



### Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула

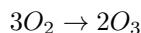
Может быть триплетным (а) и возбужденном (б) состоянии  
*норм. состояние* *возбужд. состояние*



### Озон

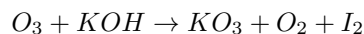
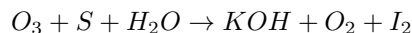
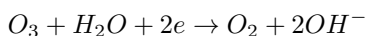
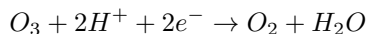
#### Способы получения

- 1) Озонирование воздуха
- 2) При действии тихого электрического разряда на  $O_2$



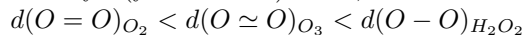
#### Химические свойства

Сильнейший окислитель (сильнее  $O_2$ )



### Электронное и геометрическое строение

Изогнута (угол O-O-O) =  $116,8^\circ$



Каждый атом O образует одну связь с соседним атомом p-электрона. Отсальные p-орбитали комбинируются с образованием одной несвязывающей и одной разрыхляющей орбиталей. Количество электронов точно соответствует заселению связывающей и несвязывающей МО.

Молекула диамагнитна

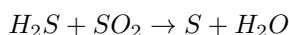
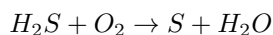
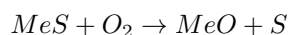
### Сера

Аллотропия S:

- ромбическая  $S_8$  устойчивая
- Моноклинная  $S_8$
- Пластическая  $S_n$

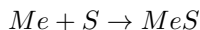
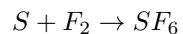
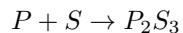
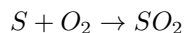
#### Способы получения

Неполное сгорание  $MeS$  и  $H_2S$



### Химические свойства

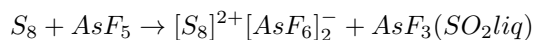
1) С простыми веществами



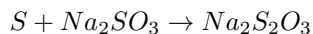
2) Окисление



3) Образование поликатионов



4) Диспропорционирование



### Электронное и геометрическое строение

Устойчивые гомоцепи -S-S- (зигзагообразно)

$S_8$  - циклическая молекула, форма короны

Ромбическая - форма прямоугольного параллелепипеда;

моноклинная - скошенный параллелепипед;

пластическая - скрученные спиральные цепи.

### Вода

#### Способы получения

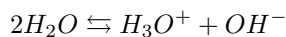
1) Продукт в огромном количестве реакции

2) Физические методы (дистилляция)

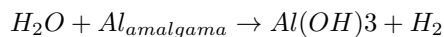
3)  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

#### Химические свойства

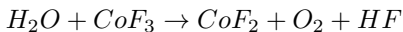
1) Автопротолиз



2) Окислитель

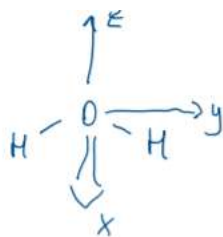
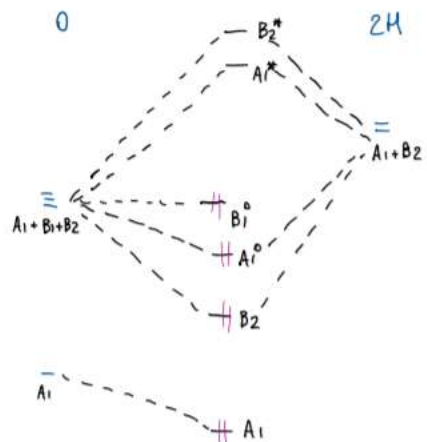


3) Восстановитель



### Электронное и геометрическое строение

Угловая форма ( $AB_2E_2$  по Гиллеспи)

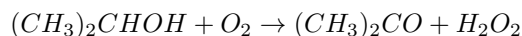
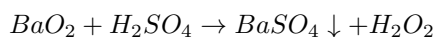


диамантинна,  
малое основание  
львица

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$s(o)$	1	1	1	1	$A_1$
$p_x(o)$	1	-1	1	-1	$B_1$
$p_y(o)$	1	-1	-1	1	$B_2$
$p_z(o)$	1	1	1	1	$A_1$
$2s(H)$	2	0	0	2	$A_1+B_2$

## Пероксид водорода

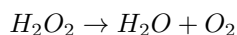
### Методы получения



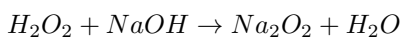
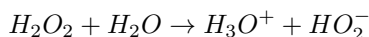
Окисление гидроантрахинона кислородом воздуха в органическом растворителе

### Химические свойства

#### 1) Разложение

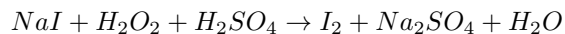


#### 2) Слабая кислота

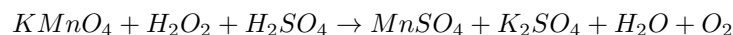


#### 3) Red/ox свойства

- сильный окислитель в кислой среде



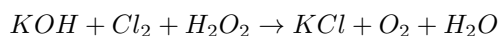
- Восстановитель в кислой среде



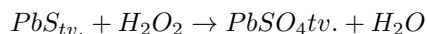
- Окислитель в щелочной среде



- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

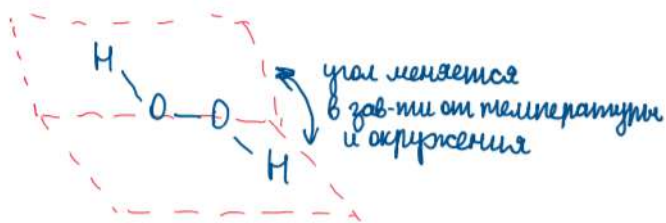
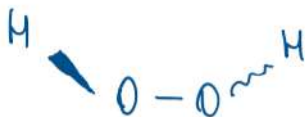


### Электронное и геометрическое строение

Строение обусловлено взаимным отталкиванием между неподеленными парами  $e^-$  O и  $e^-$  связи O - H

Молекула сильно полярна

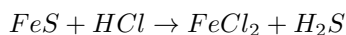
НЭП O  $\Rightarrow$  Д/А связи



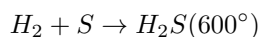
## Сероводород

Пиросульфаны  $H_2S_n$  термодинамически неустойчивы, например,  $H_2S_2$  разлагается водой на  $S$  и  $H_2S$ ; проявляет окислительные свойства, строение близко к  $H_2O_2$

### Способы получения

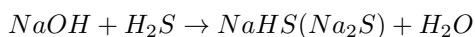
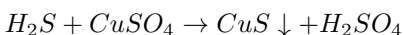


Гидролиз  $CaS, BaS, Al_2S_3$

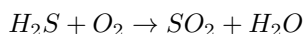
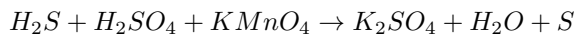
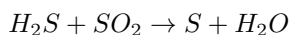
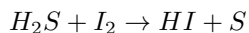


### Химические свойства

1) Слабая кислота в растворе

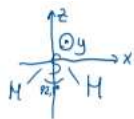


2) Окисление

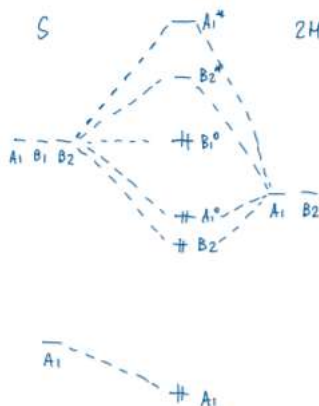


### Электронное и геометрическое строение

Угловая молекула, полярна



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$S(s)$					$A_1$
$P_x(s)$		-		-	$B_1$
$P_y(s)$		-	-		$B_2$
$P_z(s)$					$A_1$
$2s(H)$	2	0	2	0	$A_1 + B_2$



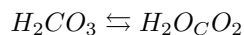
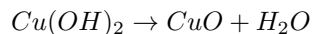
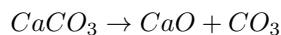
диамантинта,  
малое основание  
льется (по пути  $H_2O$ )



## Оксиды - большое многообразие (кислотные, основные, амфотерные)

### Способы получения

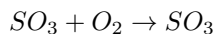
- 1) Взаимодействие простых веществ
- 2) Термическое разложение некоторых солей, кислот, оснований



- 3) Горение бинарных соединений

### Химические свойства

- 1) Если элемент не в высшей степени окисления, то окисление



- 2) Основные оксиды:

- с  $H_2O$  (Щ и Щ/М металлы кроме Mg, Be)

- с  $H^+$

- с кислотными и амфотерными оксидами

- 3) Амфотерные оксиды:

- с  $H^+$  и  $OH^-$

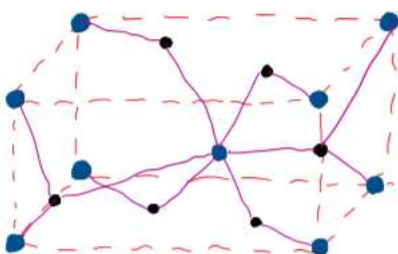
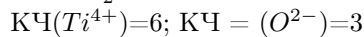
- с основными и кислотными оксидами

### Электронное и геометрическое строение

Многообразие форм.

К примеру, оксиды p и d элементов в низких с.о. - полимерные структуры; в высоких с.о. - молекулярные структуры, часто повышенная кратность связи. Некоторые оксиды задают структурные типы:

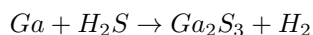
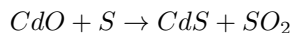
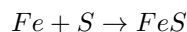
Рутил  $TiO_2$



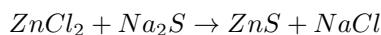
## Сульфиды

### Способы получения

- 1)  $Me + S$

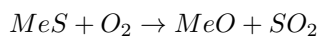
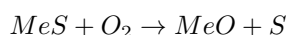


- 2) Обменные реакции

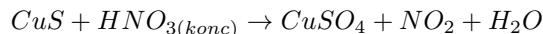


### Химические свойства

- 1) Горение



- 2) Окисление



3) Растворимые сульфиды - с солями тяжелых металлов

4) С сильными кислотами до  $H_2S \uparrow$  (некоторые растворимы в кислотах :  $PbS, CuS, Ag_2S, HgS, CoS, Li_2S$ )

5) Необратимый гидролиз до основания и  $H_2S$

#### Электронное и геометрическое строение

$M_2S$  - структура типа флюорита (каждый атом S окружен кубом из 8 атомов Me, а каждый атом Me - тетраэдром из 4 атомов S)

$MS$  - структура типа  $NaCl$  (каждый атом Me и S окружен октаэдром из атомов другого сорта)

### 1.7. Соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

$S_n$

Аллотропия S:

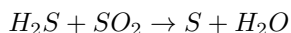
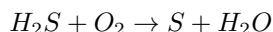
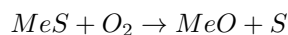
- ромбическая  $S_8$  - устойчивая

- моноклинная  $S_8$

- пластическая  $S_n$

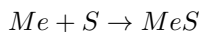
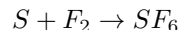
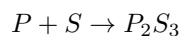
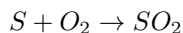
#### Способы получения

1) Неполное сгорание  $MeS$  и  $H_2S$

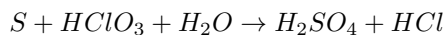


#### Химические свойства

1) С простыми веществами



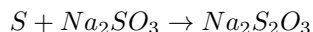
2) Окисление



3) Образование поликатионов



4) Диспропорционирование



#### Электронное и геометрическое строение

Устойчивые гомоцепи -S-S- (зигзагообразно)

$S_8$  - циклическая молекула, форма короны

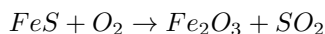
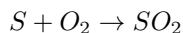
Ромбическая - форма прямоугольного параллелепипеда;

моноклинная - скошенный параллелепипед;

пластическая - скрученные спиральные цепи.

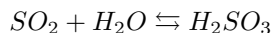
## SO<sub>2</sub>

### Способы получения



### Химические свойства

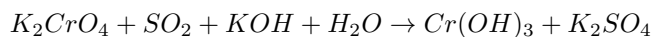
1) Высокая растворимость (40л SO<sub>2</sub> в 1 л H<sub>2</sub>O)



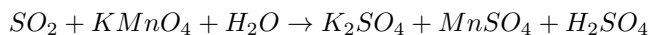
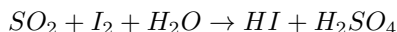
2) Горение



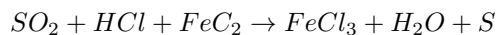
3) Восстановитель в щелочной среде



4) Восстановитель в кислой среде



5) Слабый окислитель в кислой среде

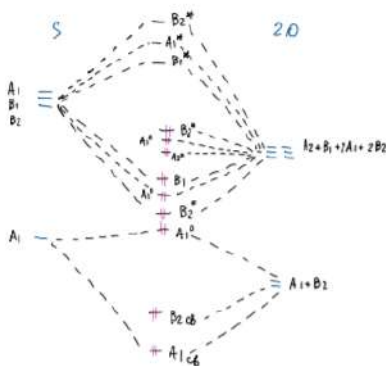


### Электронное и геометрическое строение

Молекула изоэлектронна молекуле озона и имеет угловую форму



C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>xz</sub>	σ <sub>yz</sub>	
s(s)	1	1	1	1	A <sub>1</sub>
p <sub>x</sub> (s)	1	-1	1	-1	B <sub>1</sub>
p <sub>y</sub> (s)	1	-1	-1	1	B <sub>2</sub>
p <sub>z</sub> (s)	1	1	1	1	A <sub>1</sub>
2s(o)	2	0	0	2	A <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>
2p <sub>x</sub> (o)	2	0	0	-2	A <sub>2</sub> +B <sub>1</sub>
2p <sub>y</sub> (o)	2	0	0	2	A <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>
2p <sub>z</sub> (o)	2	0	0	2	A <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>



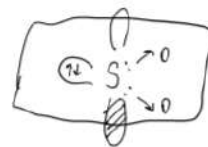
$$ПС = 3$$

$$КС = \frac{3}{2}$$

диалектны

кислота Льюиса,  
за счёт B<sub>1</sub><sup>\*</sup>  
(т.к. КС > 1)

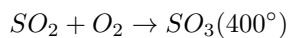
но НБ и основаны



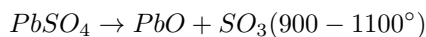
## SO<sub>3</sub>

### Способы получения

1) Горение SO<sub>2</sub>

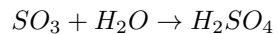


2) Распад (ди-)сульфатов

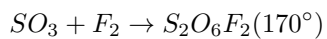
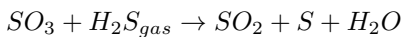
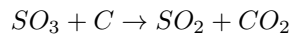


### Химические свойства

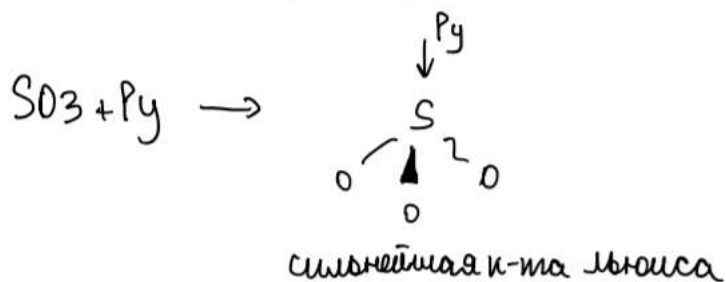
1) Свойства кислотного оксида:



2) Окислительные свойства



3) Легко реагирует с донорами  $e^-$



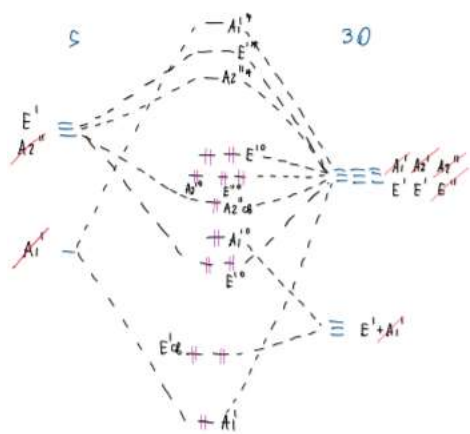
Электронное строение

Газообразное : плоский треугольник



Кристалл - циклические тримеры  $S_3O_9$  из тетраэдров  $SO_4$  с общими вершинами

	$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$s(s)$	1	1	1	1	1	1	1	$A_1'$
$p_x(s)$ $p_y(s)$	2	-1	0	2	-1	0	0	$E'$
$p_z(s)$	1	1	-1	-1	-1	1	1	$A_2''$
$3 \times s(o)$	3	0	1	3	0	1	1	$E' + A_1'$
$3 \times p_x(o)$	3	0	1	3	0	1	1	$E' + A_1'$
$3 \times p_y(o)$	3	0	-1	3	0	-1	-1	$E' + A_2'$
$3 \times p_z(o)$	3	0	-1	-3	0	1	1	$E'' + A_2''$



$$K_C = 1/3$$

диалогична

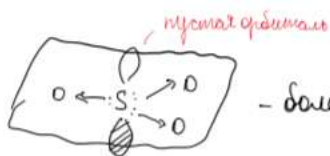
сильная к-та  
львища (сильнее SO2)

(ниже LUMO)

не выполняется правило ин. газа

(тут 12e у S, если рисовать с двойными связями)

Из диаграммы видно, что есть только 3 орбитали, где S участвует в связывании

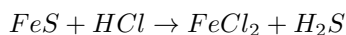


- более правильный рисунок

## H<sub>2</sub>S

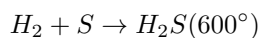
### Способы получения

1) Реакции обмена



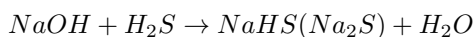
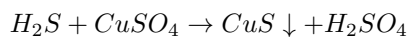
2) Гидролиз  $CaS$ ,  $BaS$ ,  $Al_2S_3$

3) Из простых веществ

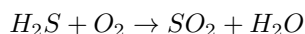
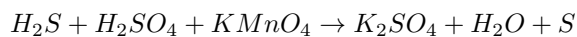
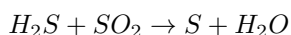
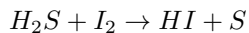


### Химические свойства

1) Слабая кислота в растворе

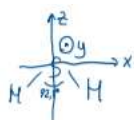


2) Окисление

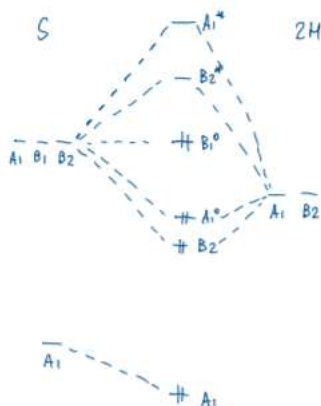


### Электронное и геометрическое строение

Угловая молекула, полярна



$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$s(s)$	1	1	1	1	$A_1$
$p_x(s)$	1	-1	1	-1	$B_1$
$p_y(s)$	1	-1	-1	1	$B_2$
$p_z(s)$	1	1	1	1	$A_1$
$2s(H)$	2	0	2	0	$A_1 + B_2$



диалогична,

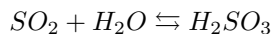
плохое основание

львища (но лучше H<sub>2</sub>O)



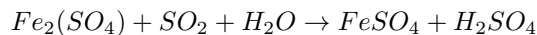
### Способы получения

Устойчива только в растворе, в свободном состоянии не выделена

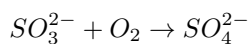


### Химические свойства

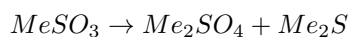
- 1) Диссоциация по двум ступеням
- 2) Мягкий восстановитель



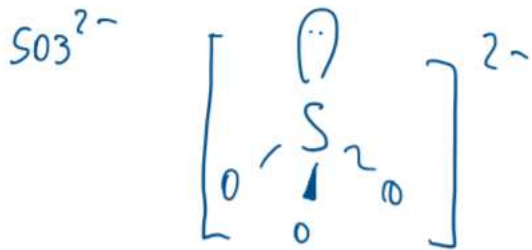
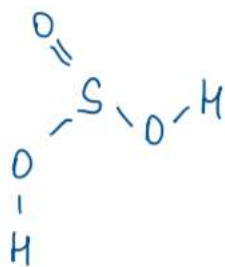
- 3) Соли - восстановительные свойства



- 4) Разложение солей

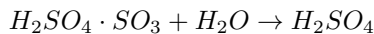
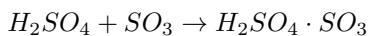
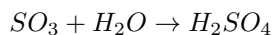


### Электронное и геометрическое строение



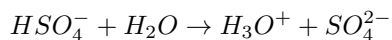
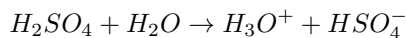
### Способы получения

Контактный способ:

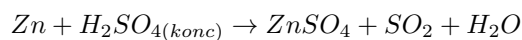


### Химические свойства

- 1) Сильная кислота



- 2) Окислитель при  $\omega > 70\%$

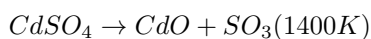


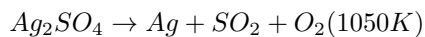
Fe, Cr, Al - при нагревании

- 3) Водоотнимающее средство



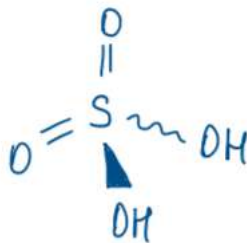
- 4) Соли обычно растворимы (кроме Ba, Sr, Ca)





### Электронное и геометрическое строение

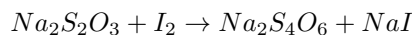
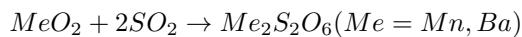
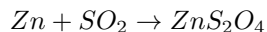
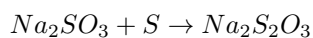
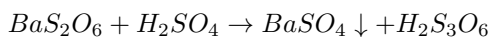
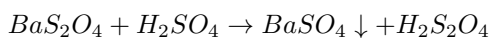
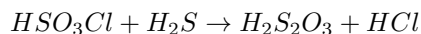
Тетраэдрическое окружение серы



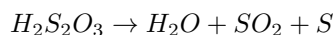
$H_2S_2O_3$  - тиосерная,  $H_2S_2O_4$  - дитионистая ....  $H_2S_nO_6$  - ди-, три-, полиотионовая

### Способы получения

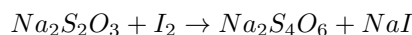
Обычно кислоты не стойкие, существуют только в растворах



### Химические свойства

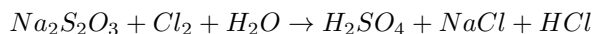


Дитионаты - устойчивы, мягкие восстановители

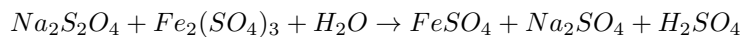


Реакция лежит в основе иодометрии

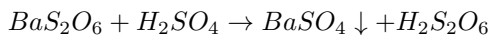
Но: с сильными окислителями до  $SO_4^{2-}$



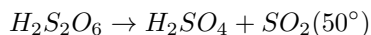
Комплексообразователи:



$S_2O_6^{2-}$  - нет *red/ox* свойств, используются, как инертные анионы.



Разложение:

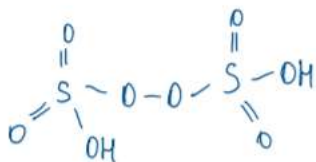


### Электронное и геометрическое строение

Удобно рассматривать, как результат замещения  $O$  или  $OH^-$  на изоэлектронные частицы.







### Галоленоокислоты

$HSO_3F$  - фторсульфоная

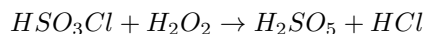
$HSO_3Cl$  - хлорсульфоная

#### Способы получения



#### Химические свойства

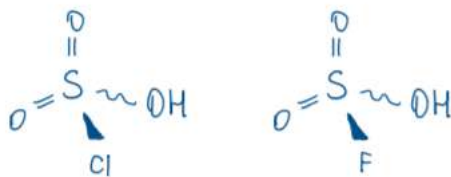
- 1) Очень сильные кислоты
- 2) С  $H_2O_2$



- 3) С  $H_2S$  (до  $HCl$ ,  $H_2S_2O_3$  при  $t < 0^\circ$ )

#### Электронное и геометрическое строение

Получаются замещением  $OH$ -группы серной кислоты на изоэлектронные группы  $Cl^-$ ,  $F^-$

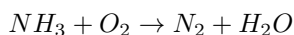
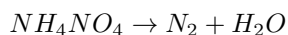
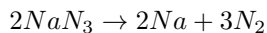


## 1.8. Соединения азота, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

### Азот

#### Способы получения

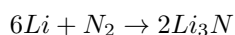
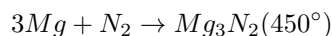
- 1) Промышленный  
Фракционирование воздуха или разделение воздуха на мембранах
- 2) Лабораторный



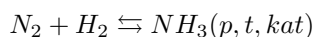
#### Химические свойства

Низкая реакционная способность

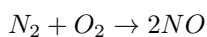
- 1) С  $Me$  при нагревании (с  $Li$  при н.у.)



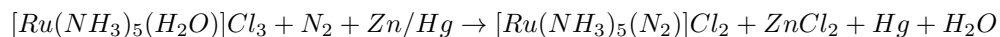
- 2) С  $H_2$



- 3) С  $O_2$  (электрический разряд)



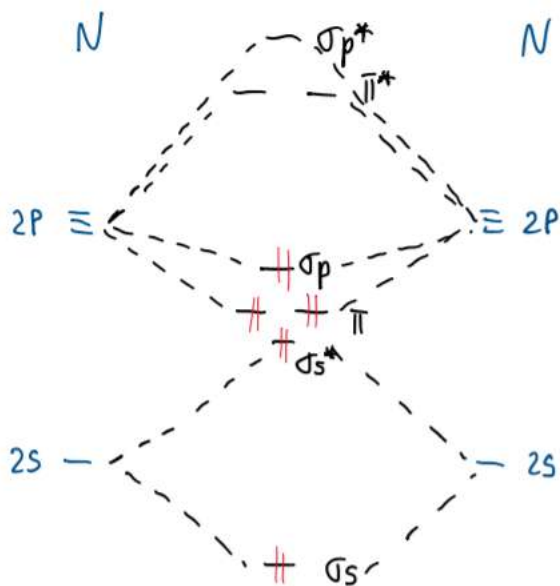
- 4) С комплексами переходных металлов



### Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула,  $\mu = 0$

Строение молекулярное в паре, жидкости и твердой фазы



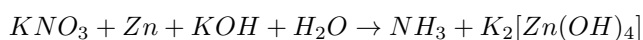
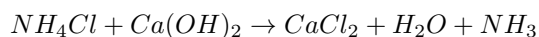
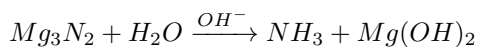
диамагнитна

$$K.C = 3$$

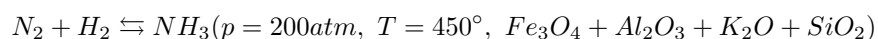


$NH_3$

### Способы получения



Процесс Боша-Хабера:

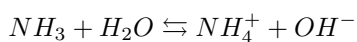


### Химические свойства

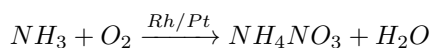
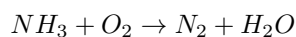
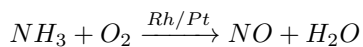
1) Автоионизация



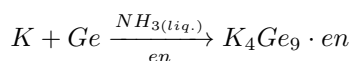
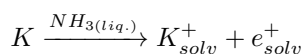
2) Основание



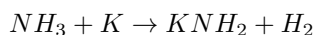
3) Окисление



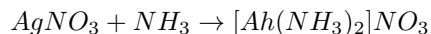
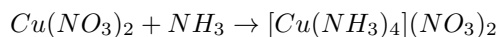
4) Жидкий аммиак растворяет щелочные металлы:



Соли Цинтля - сильнейшие восстановители

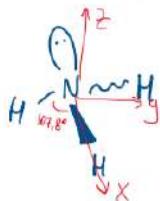


5) Образование комплексных соединений с солями Cu и Ag

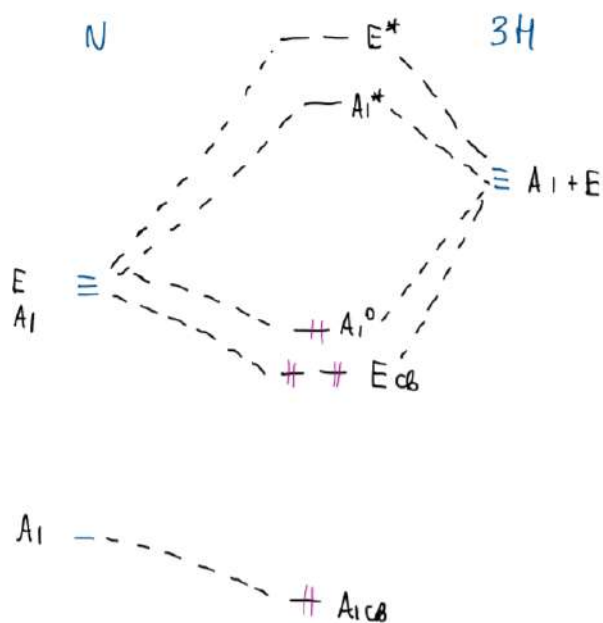


### Электронное и геометрическое строение

Пирамидальная молекула, плоская форма не существует, но можно оценить с помощью квантово-химических расчетов.



$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	
$s(N)$	1	1	1	$A_1$
$p_x(N)$	2	-1	0	$E$
$p_y(N)$				
$p_z(N)$	1	1	1	$A_1$
$3s(H)$	3	0	1	$A_1 + E$



динамичность

$$KC \approx 1$$

основание Льюиса

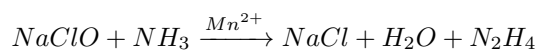
(порядок связи при донировании

с  $A_1^0$  не изменится, но пропадет

$8\bar{e}$ -система)

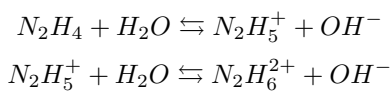


Способы получения

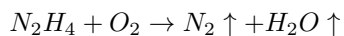


## Химические свойства

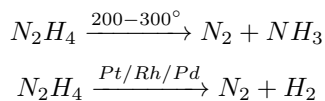
### 1) Основание



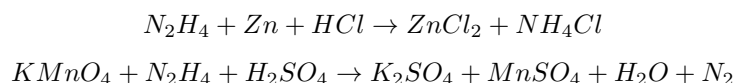
### 2) Окисление



### 3) Разложение



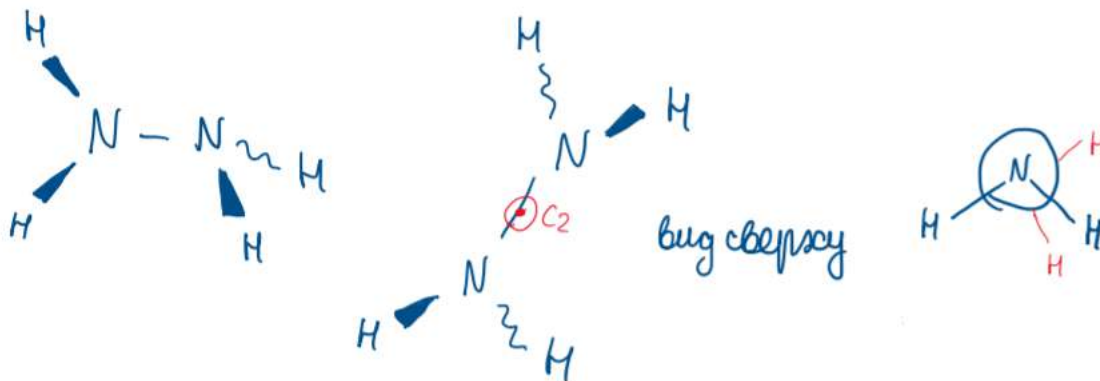
### 4) Сильный восстановитель



## Электронное и геометрическое строение

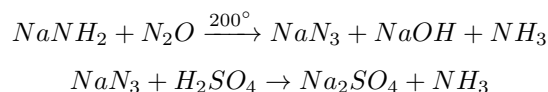
Две группы  $NH_2$ , повернутые относительно друг друга, молекула полярная.

У атомов азота по одной НЭМ.



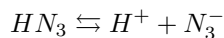
## $HN_3$

### Способы получения

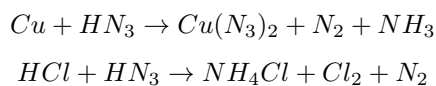


## Химические свойства

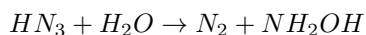
### 1) Слабая кислота



### 2) Окислитель



### 3) Разложение



### 4) Соли - азиды, неустойчивы и взрывчаты

Азиды щелочных металлов (не Li) и тяжелых металлов при  $t \rightarrow Me + N_2$  (Получение очень чистых металлов)

Азиды щелочноземельных металлов и Li разлагаются на нитрид и  $N_2$

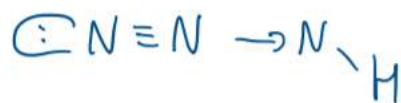
### Электронное и геометрическое строение



анион  $N_3^-$  симметричный

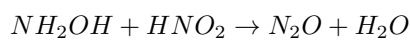
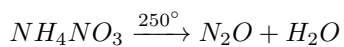


Можно рассмотреть как результат замены в  $N_2O$  атома  $O$  на группу  $N - H$



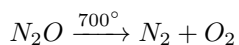
$N_2O$

### Получение

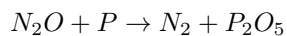
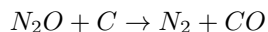
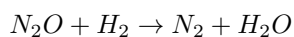


### Химические свойства

- 1) Несолеобразующий
- 2) Разложение

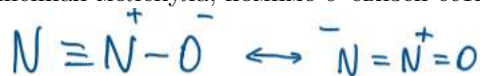


- 3) Поддерживает горение



### Электронное и геометрическое строение

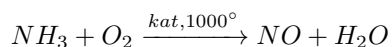
Линейная молекула, помимо  $\sigma$ -связей есть второстепенное взаимодействие р-орбиталей 2-типа.

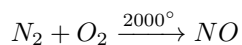


$NO$

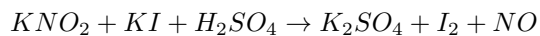
### Получение

- 1) Каталитическое окисление аммиака (промышленный способ)

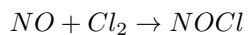
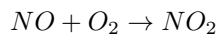




2) В лаборатории

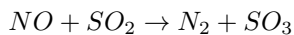
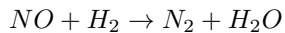


3) Легко окисляется  $O_2$  и  $Hal_2$



4) Нерастворим в воде, не реагирует с  $H^+$  и  $OH^-$

5) Слабый окислитель

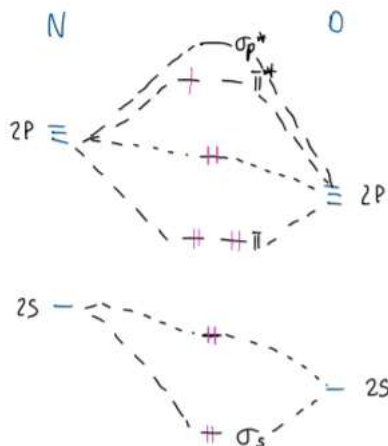


6) Слабый восстановитель



### Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула-радикал, нет димеризации



### Способы получения

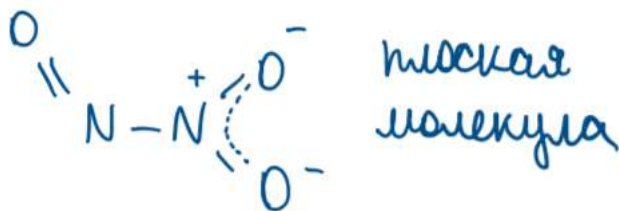


### Химические свойства

1) Неустойчив разлагается на  $NO$  и  $NO_2$

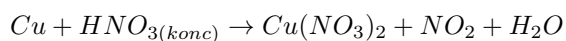
2) Ангидрид азотистой кислоты  $HNO_2 \Rightarrow$  все свойства кислотных оксидов

### Электронное и геометрическое строение





### Способы получения

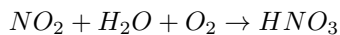
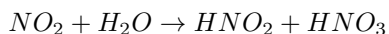


Разложение нитратов:

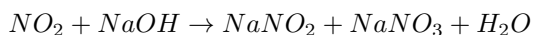


### Химические свойства

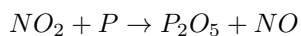
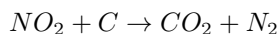
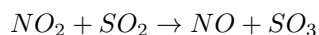
1) С  $H_2O$



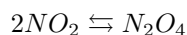
2) С щелочами



3) Окислитель

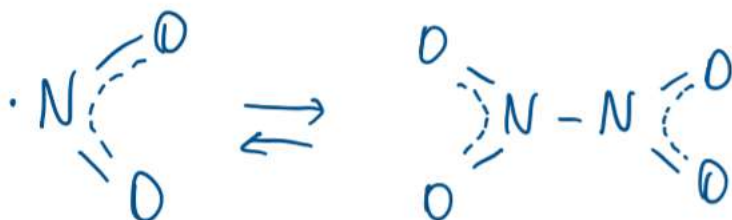


4) Димеризация

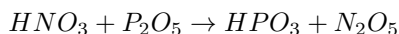
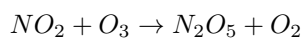


### Электронное и геометрическое строение

У  $NO_2$  1 неспаренный электрон на связывающей орбитали  $\Rightarrow$  выгодна димеризация



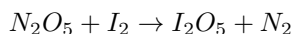
### Способы получения



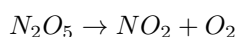
### Химические свойства

1) Ангидрит азотной кислоты  $HNO_3 \Rightarrow$  все свойства кислотных оксидов

2) Сильный окислитель

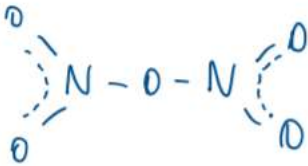


3) Легко разлагается (при нагревании со взрывом)



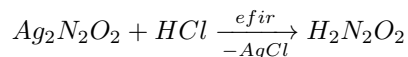
### Электронное и геометрическое строение

Не все атомы в одной плоскости



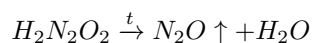
$H_2N_2O_2$  - азотноватистая кислота

Способы получения

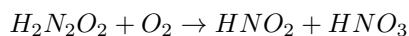


Химические свойства

1) Слабая неустойчивая кислота



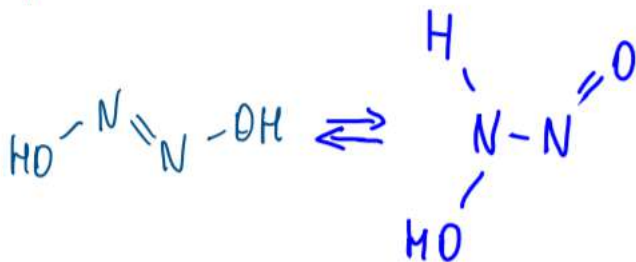
2) Горение



3) Образует комплексы в d-металлами

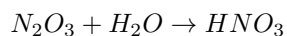
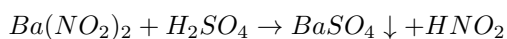
Электронное и геометрическое строение

Плоская молекула



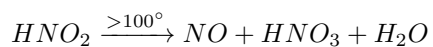
$HNO_2$ -азотистая

Способы получения

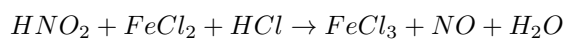
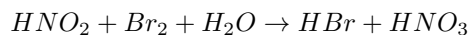


Химические свойства

1) Разложение



2) ОВР



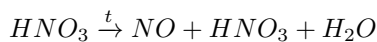
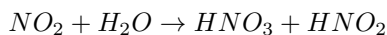
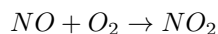
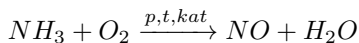
Строение

Плоская молекула



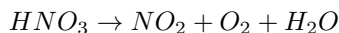
## $HNO_3$ - азотная кислота

### Способы получения

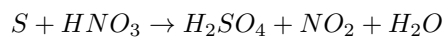


### Химические свойства

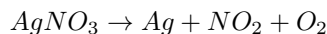
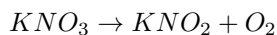
- 1) Сильная кислота
- 2) Разложение при н.у (б/в)



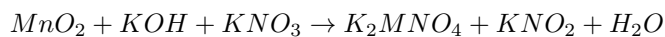
- 3) Со многими металлами  $H_2$  не выделяет, пассивирует  $Fe, Cr, Al$
- 4) С неметаллами:  $P, S, I, \dots$



- 5) Нитраты растворимы в воде, при t разлагаются



- 6) Окислители в кислой среде и расплаве

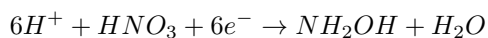


### Строение

Плоская молекула

## $NH_2OH$ - гидроксилламин

### Способы получения

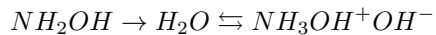


### Химические свойства

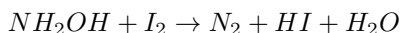
- 1) Разложение



- 2) Основание



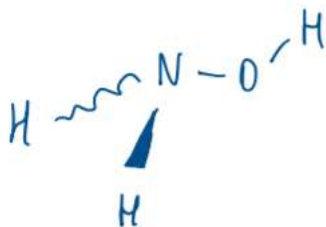
- 3) Восстановитель (слабее  $N_2H_4$ )



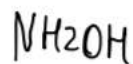
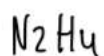
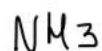
- 4) Соль-окислитель



### Строение



# Сравнение силы оснований



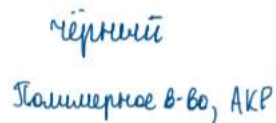
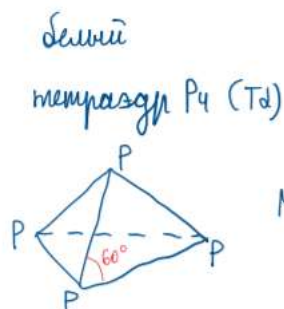
← увеличение локализации  $\bar{e}$ -плотности на атоме N

← возрастание способности присоединить  $\text{H}^+$

← увеличение силы основания

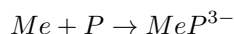
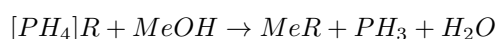
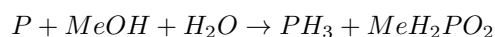
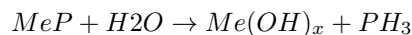
## 1.9. Соединения фосфора, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

Строение



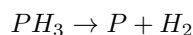
$\text{PH}_3$  и фосфиды

Получение

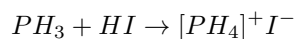


Химические свойства

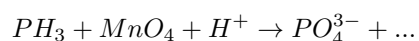
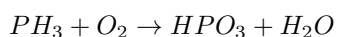
1) Разложение



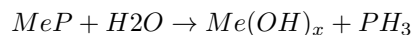
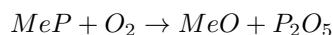
2) Слабые основные свойства



3) Сильный восстановитель

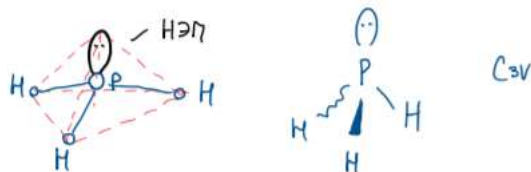


#### 4) Фосфи́ды гидролиз и горение



#### Строение

Слабее поляризованы связи  $P-H$ , чем у  $NH_3 \Rightarrow$  слабее как основание;  
Активность НЭП  $P(3s^2)$  ниже НЭП  $N(2s^2)$ , нет водородных связей

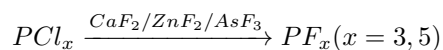
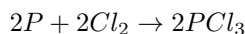
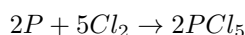


#### Галогениды

Есть в +3, и в +5, кроме  $PI_5$

#### Получение

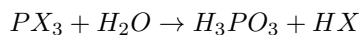
1) Прямым синтезом из простых веществ при разных условиях и соотношениях



#### Химические свойства

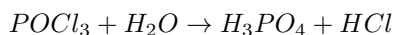
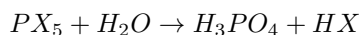
1)  $PF_3$  - яд, не взаимодействует с  $H_2O$ , прочные комплексы с d-металлами

2)  $PX_3$  - гигроскопичны ( $x = Cl, Br, I$ )

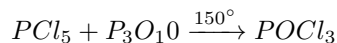
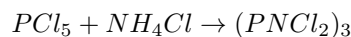
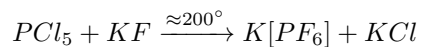
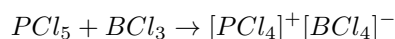


3)  $PX_3$  - донорные свойства ( $x = Cl, Br, I$ )

4)  $PX_5$  - галогенангидриды



5) Донорные свойства



6) С органическими веществами



#### Электронное и геометрическое строение

$PF_5$  - молекулярный

$PCl_5$  - молекулярный в газовой фазе, в твердой фазе  $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$

$PBr_5$  в твердой фазе  $[PBr_4][Br]^-$

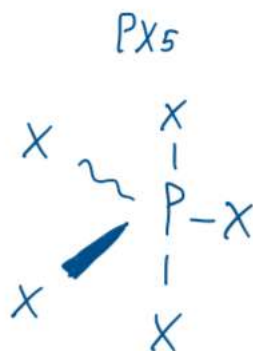
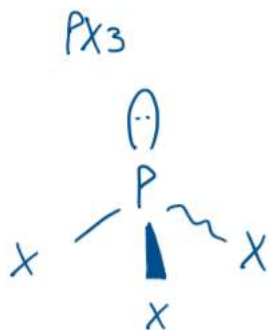
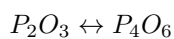
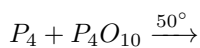
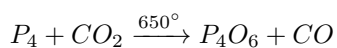
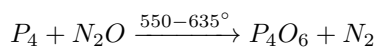
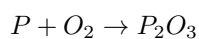


Диаграмма МО на примере  $PF_5$  (рассматриваем р-орбитали F, направленные к P)  
Аксиальные связи менее прочные и более длинные

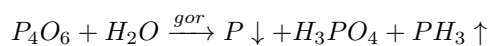
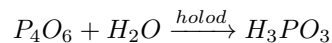


### Получение

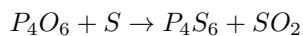
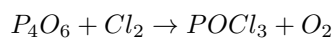
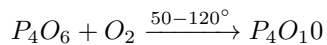


### Химические свойства

1) Ангидрид фосфористой кислоты



2) Сильный восстановитель



### Строение

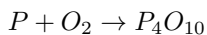
В парах состоит из молекул  $P_4O_6$

Тетраэдр из P, и на каждом ребре O

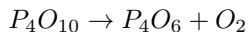




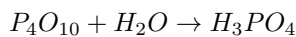
### Получение



Разложение при сильном нагревании:

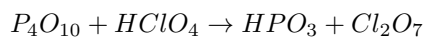
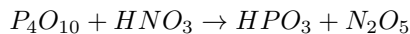


Ангидрид фосфорной кислоты

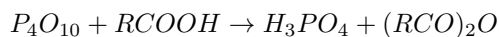


Все свойства кислотных оксидов

Сильное водоотнимающее средство



С RCOOH

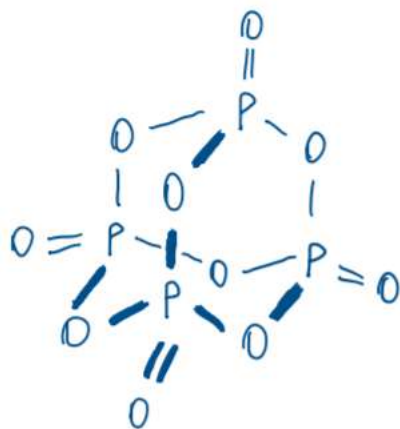


### Строение

В парах состоит из молекул  $P_4O_{10}$

Кристаллическое состояние - две метастабильные модификации:

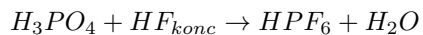
- Гексагональная н-форма ( $P_4O_{10}$  4 группы в виде тетраэдра)
- Орторомбическая о-форма (химически менее активны, полимерные структуры из тетраэдров  $PO_4$ )



тетраэдр из P,  
на каждом ребре O,  
и на каждом P по 1 O

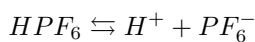


### Получение



### Химические свойства

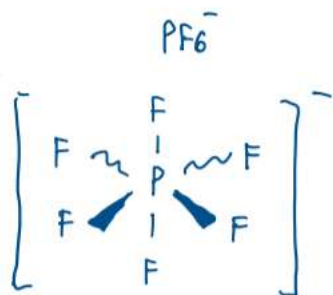
1) Существуют только в растворе



2) Не окислитель, не координирующий ион

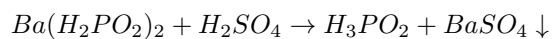
3) Соли растворимы в воде

## Строение



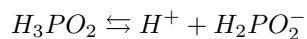
## $H_3PO_2$ - фосфорноватистая

### Получение



### Химические свойства

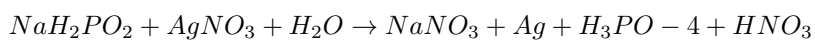
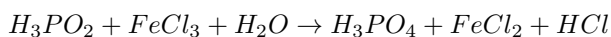
1) Сильная одноосновная кислота



2) Диспропорционирование

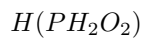
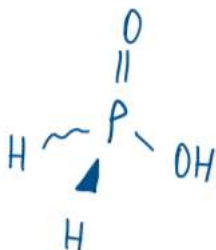


3) Очень сильный окислитель



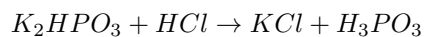
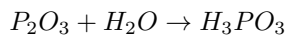
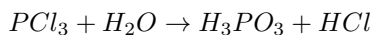
4) Соли - гипофосфиты, хорошо растворимы в воде

### Строение



## $H_3PO_3$ - фосфористая

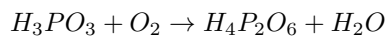
### Получение



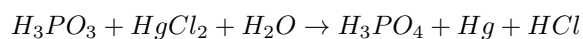
### Химические свойства

1) Двухосновная кислота средней силы, соли фосфины

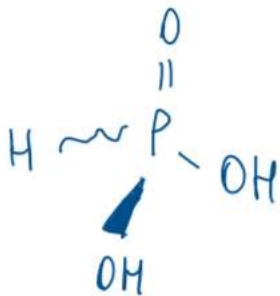
2) Диспропорционирование



3) Восстановительные свойства

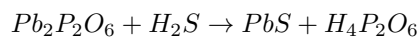
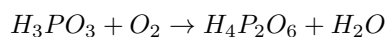


## Строение



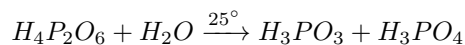
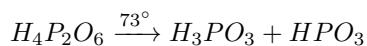
$H_4P_2O_6$  - фосфорноватая

### Получение

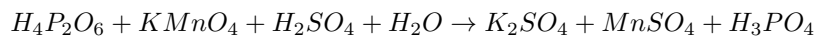


### Химические свойства

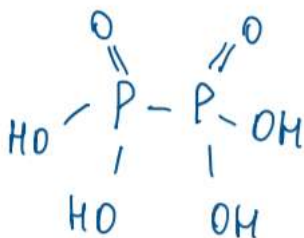
1) Четырехосновная кислота, соли - фосфонаты, все плохо растворимы



2) Восстановитель



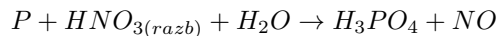
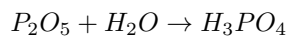
## Строение



$H_3PO_4$  - ортофосфорная

### Получение

1) В лаборатории



2) В промышленности



### Химические свойства

1) Кислота средней силы трехосновная ( по 2 и 3 ступеням даже слабая)

$H_2PO_4^-$  - все соли растворимы

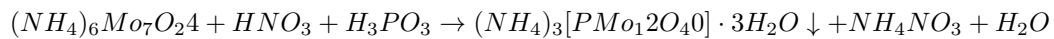
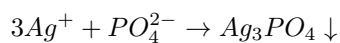
$HPO_4^{2-}$  - растворимы только соли щелочных металлом, кроме Li

$PO_3^{3-}$  - то же самое

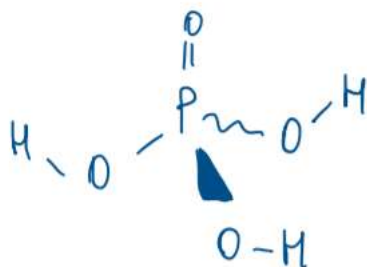


2) Не окислитель

3) Качественные реакции:

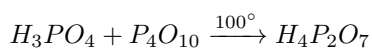
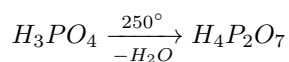


Строение



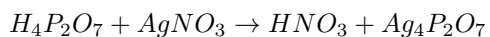
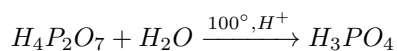
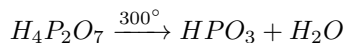
$H_4P_2O_7$  - пиррофосфорная

Получение

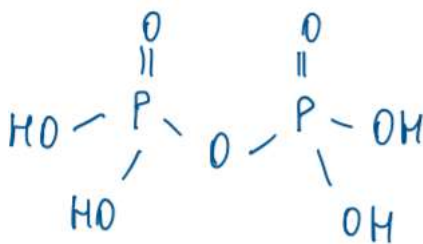


Химические свойства

1) Четырехосновная кислота (сильнее  $H_4P_2O_6$ )

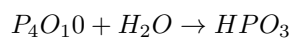
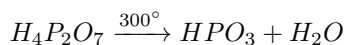


Строение



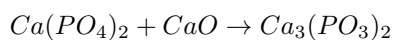
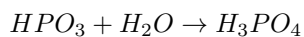
$(HPO_3)_n$  ( $n=3...8$ ) - метафосфорная

Получение



Химические свойства

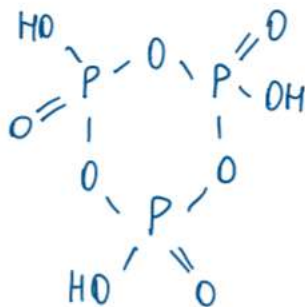
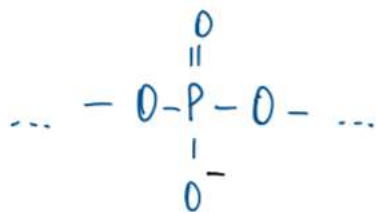
1) Одноосновная кислота, хорошо растворима в воде



Строение



линейный или циклический  
олигомер

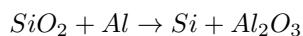
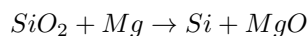


## 1.10. Соединения олова и кремния, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

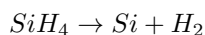
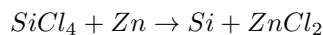
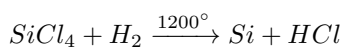
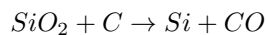
Si и Sn

### Получение

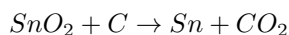
1) Si - в лаборатории



2) Si в промышленности



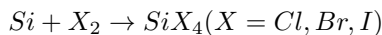
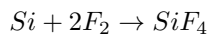
3) Sn - из минерала касситерита



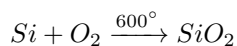
### Химические свойства

Si

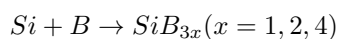
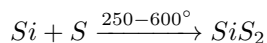
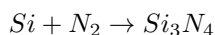
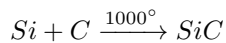
1) С Hal<sub>2</sub>



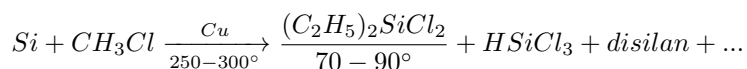
2) С O<sub>2</sub>



3) С другими неметаллами

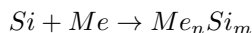


4) Метод Рохова-Петноуда

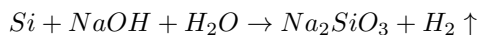


Много побочных соединений, которые потом подвергаются ректификации

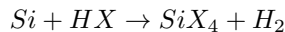
5) С металлами



6) С  $OH^-$

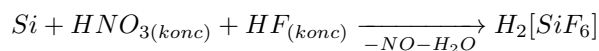


7) С галогенводородами



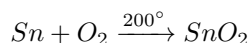
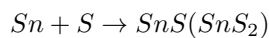
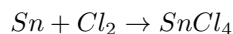
(X = F(н.у) , Cl(300°), Br(500°))

8) Устойчив к действию кислот, кроме реакции:

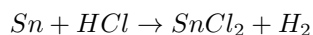


Sn

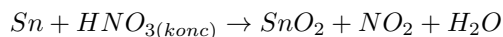
1) При  $t^\circ$  с Hal<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, S



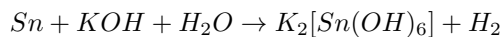
2) Растворим в HR



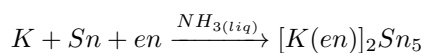
3) С кислотами и окислителями



4) С  $OH^-$  при  $t^\circ$



5) С растворами ЩМ в  $NH_{3(liq)}$



Анионы Цинтля  $[K(en)]_3 Sn_9$

### Строение

Si - кубическая решетка типа алмаза (ГЦК)

Модификации Sn:

- Белое  $\beta$ -олово, тетрагональное, устойчиво при комнатной температуре

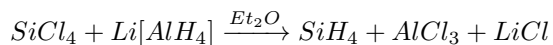
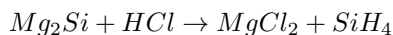
- Серое  $\alpha$ -олово, кубическая алмазная структура

Si, Sn - полупроводники

**Гидриды вида  $E_n H_{2n+2}$  , наиболее изучены  $EH_4$**

### Получение

$SiH_4$  - силан



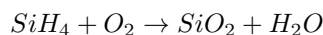
$SnH_4$  - станнан

Аналогично  $SH_4$

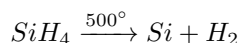
### Химические свойства

1) Самовоспламенение на воздухе

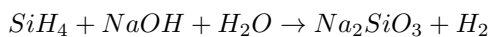
$SiH_4$



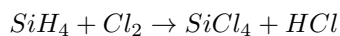
2) Разложение



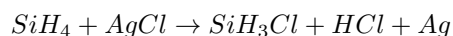
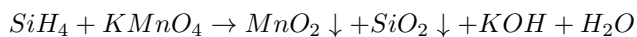
3) С  $OH^-$



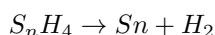
4) С  $Hal_2$



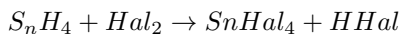
5) Сильный окислитель



1) Неустойчив

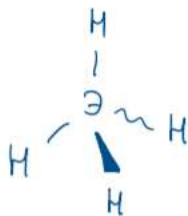


2) Самовоспламенение на воздухе



3) Сильный восстановитель

**Строение**



уменьшение устойчивости  
увеличение полярности связи  
увеличение  $T_m$  и  $T_{кип}$

## Дигалогениды

Дигалогениды Si неустойчивы, но у Sn есть

**Получение**

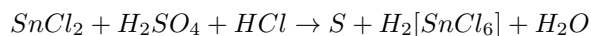
1) Сопропорционирование



**Химические свойства**

1) Растворимы в воде

2) Сильные восстановители



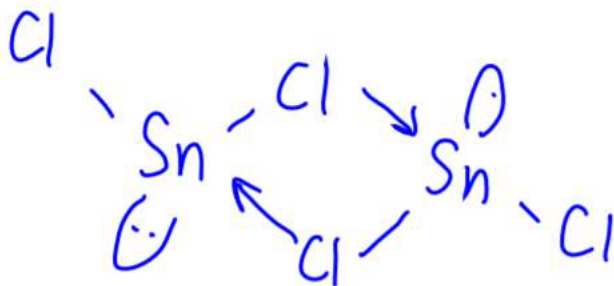
**Строение**

Газ - молекулярная форма,

Твердое - объединение в циклы, цепи, слои

$SnCl_2$  кристаллизуется в растворе в виде  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , причем одна кристаллическая вода не связана с Sn  
 $[SnCl_2(H_2O)](H_2O)$

В газовой фазе и в кристалле не образует соединений с кратной связью, подобно дихлоркарбену, но молекулы ассоциированы Д/А связями

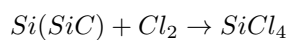


## Тетрагалогениды

Тетрагалогениды есть и у Si, и у Sn

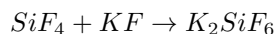
$SiX_4$

**Получение**

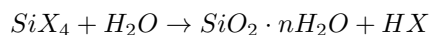


**Химические свойства**

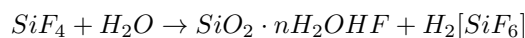
1)  $SiF_4$  легко присоединяет  $F^-$



2)  $SiX_4$  гидролизуются ( $x=Cl, Br, I$ )



3)  $SiF_4$  при гидролизе реагирует с HF



У реакции много недостатков (мало целевого вещества, с  $CH_3MgCl$  не реагирует, нужны инертная атмосфера и высокочистые реагенты)

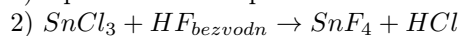
**Строение**

Молекулы с формой правильного тетраэдра

$SnX_4$

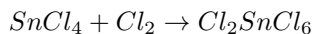
**Получение**

1) Прямое галогенирование

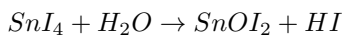


**Химические свойства**

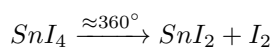
2) Легко присоединяет  $X^-$  ( $X = F, Cl, Br, I$ )



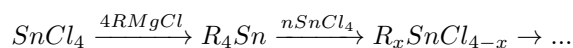
2) Гидролиз при н.у. (кроме  $SnF_4$ )



3)  $SnI_4$  - разложение



4)  $SnCl_4$  - исходное вещество для получения оловоорганики



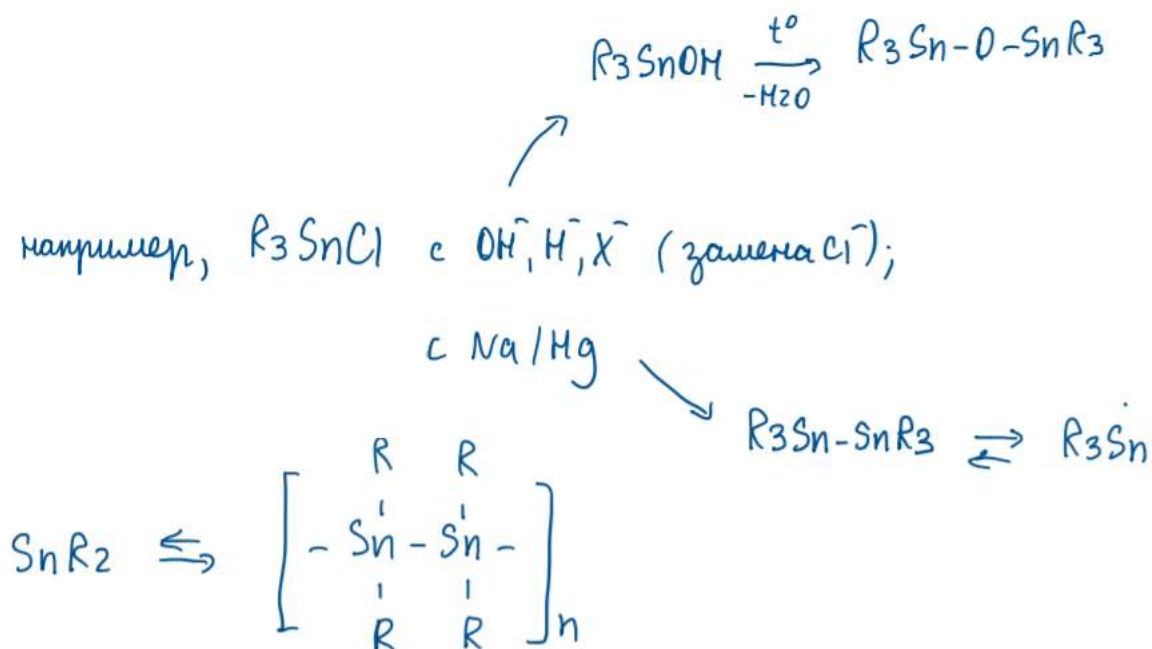
Реакции нуклеофильного замещения, восстановления

**Строение**

$SnX_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) - аналогично  $SiX_4$

$SnF_4$  состоит из полимерных цепей с октаэдрической координацией вокруг Sn

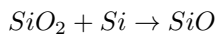
Вниз по 14 группе E(Э-Э) падает, следовательно соединения со связью Sn-Sn легко диссоциируют с образованием радикалов



## SiO и SnO

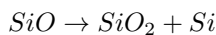
$SiO$

Получение

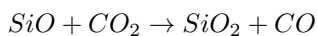
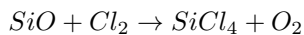


Химические свойства

1) Медленное разложение



2) Сильный восстановитель



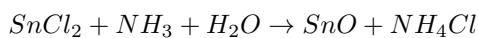
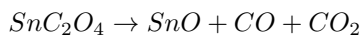
Строение



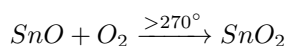
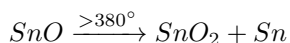
НЭП на Si:

$SnO$

Получение

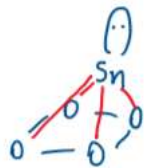


Химические свойства



Амфотерный оксид  $\Rightarrow$  легко с  $H^+, OH^-$

Строение

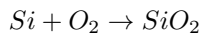


Слоистая структура из квадратных пирамид

$SiO_2$  и  $SnO_2$

$SiO_2$

**Получение**

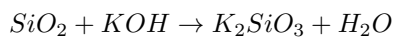


Широко распространен в природе в виде песка, кварца, кремнезёма

**Химические свойства**

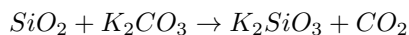
1)  $SiO_2 + H_2O \nrightarrow$

2) С  $OH^-$  при нагревании

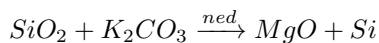
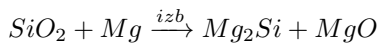


3) С основными оксидами при нагревании

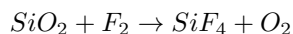
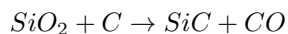
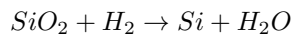
4) С  $CO_3^{2-}$  щм при нагревании



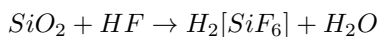
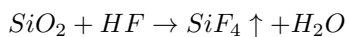
5) С активными металлами



6) С неметаллами



7) С  $HF$



**Строение**

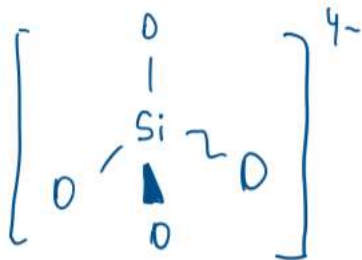
1) Кварц

2) Тридимит

3) Кристаллобалит

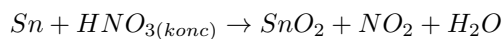
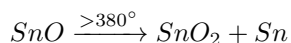
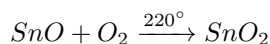
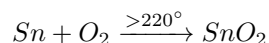
У всех низкотемпературных  $\alpha$ -формы, а высокотемпературных  $\beta$ -формы

Построены из тетраэдров  $SiO_4$ , соединенных с соседними тетраэдрами всеми атомами О в 3D-решетке



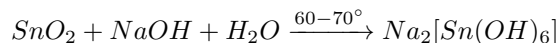
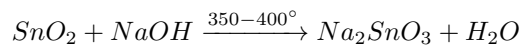
$SnO_2$

**Получение**

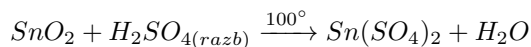
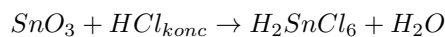


#### Химические свойства

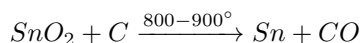
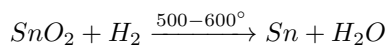
1) с Расплавами и растворами конц.  $OH^-$



2) С концентрированными и разбавленными кислотами при нагревании



3) Восстановление до Sn

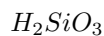


#### Строение

Диамagnитен

Структура типа рутила.

#### Кислоты Si и Sn

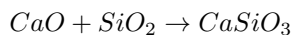
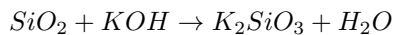
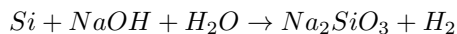
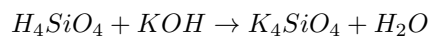


#### Получение

1)  $SiO_3^{2-} + H^+$  (даже  $H_2CO_3$ )

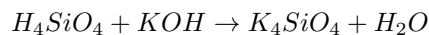
2)  $SiH_2Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + HCl + H_2$

3) Получение солей:



#### Химические свойства

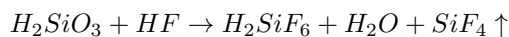
1) С  $OH^-$



2) Разложение

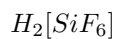
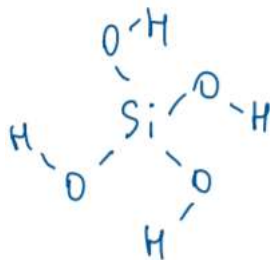
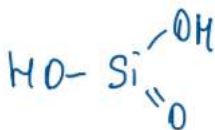


3) С HF

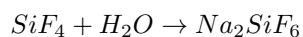
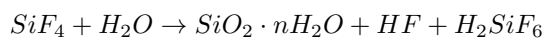
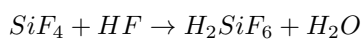


#### Строение

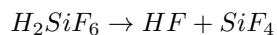
Полимерные вещества - цепочки  $SiO_4$  тетраэдров, связанных общими вершинами



**Получение**



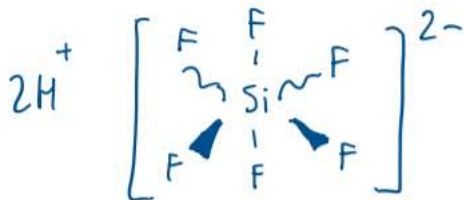
**Химические свойства**



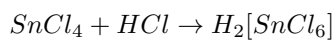
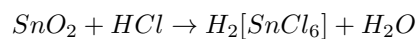
Распадается в свободном состоянии

Сильная кислота

**Строение**

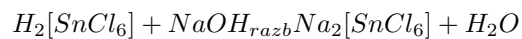
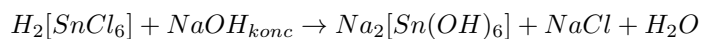


**Получение**

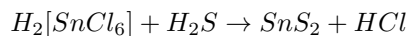


**Химические свойства**

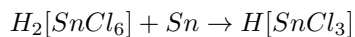
1) С щелочами



2) С  $\text{H}_2\text{S}$

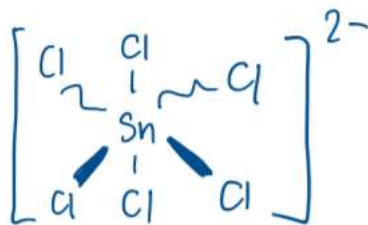


3) С Sn





## Строение

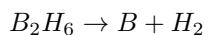


### 1.11. Соединения элементов 13 группы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

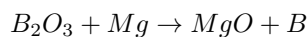
#### В

##### Получение

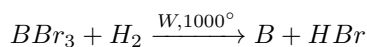
1) Пиролиз бороводородов



2) Металлотермия



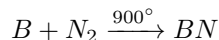
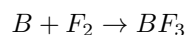
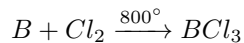
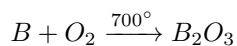
3) Получение кристаллического бора



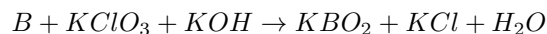
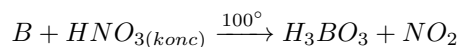
##### Химические свойства

1) Химически инертен, при н.у. не реагирует с  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$

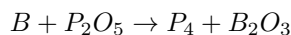
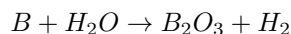
2) С неметаллами



3) Аморфный В активнее кристаллического, окисляется кислотами-окислителями и в  $OH^-$ -расплавах



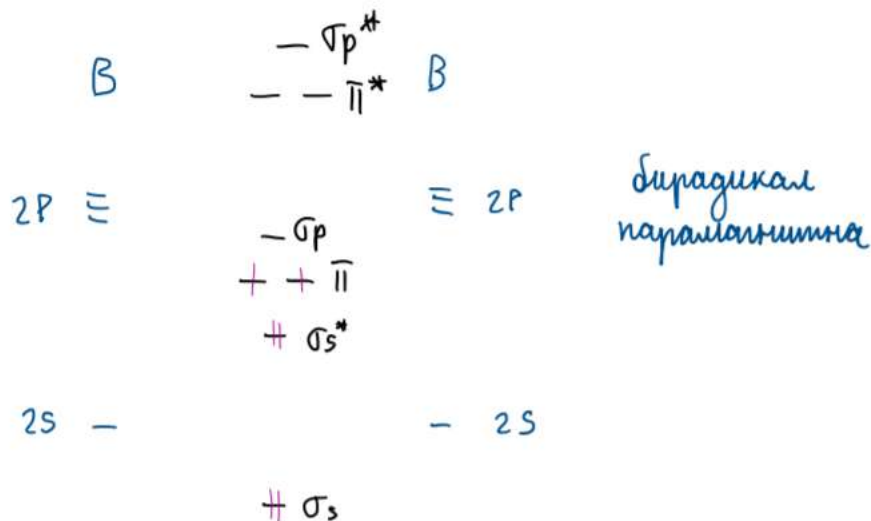
4) При высокой температуре ( $> 1000^\circ$ ) с оксидами



##### Строение

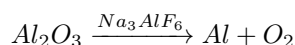
1) В основе кристаллического строения В лежит икосаэдр  $B_{12}$

2) 2 стабильных изотопа  $^{10}B$ ,  $^{11}B$

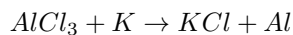


## Al

### Получение

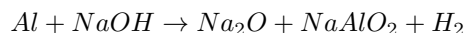
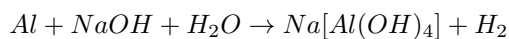


(на графитовых электродах)

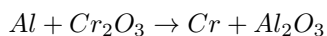
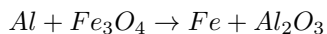


### Химические свойства

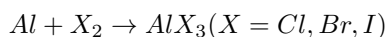
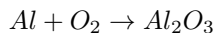
- 1) С кислотами-неокислителями ( $HCl, H_2SO_{4(разб)}, \dots$ )
- 2) С кислотами-окислителями при нагревании, т.к. идет пассивация ( $HNO_3, H_2SO_4$  - обе концентрированные)
- 3) С  $OH^-$



### 4) Аллюминотермия



### 5) С неметаллами



При нагревании с  $F_2, S, N_2, C$

### Строение

- 1) В возбужденном состоянии способен отдавать все 3 электрона  $\Rightarrow$  характерна с.о +3
- 2) Плотнейшая кубическая решетка типа Cu, КЧ=12

## Ga, In, Tl

### Получение

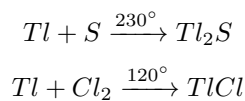
- 1) Электролиз водных растворов солей
- 2) Ga, In из отходов производства Al и Zn
- 3) Tl - сопутствует Pb в  $S^{2-}$  рудах

### Химические свойства

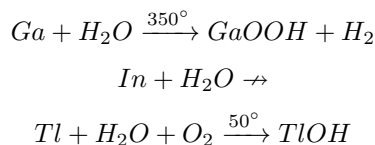
- 1) В кислотах-неокислителях: Ga, In +3, Tl +1
- 2) С  $OH^-$



### 3) С неметаллами



4) С  $H_2O$



### Строение

11) Постпереходные элементы

2)  $6s^2$  пара Tl понижает стабильность соединений в высшей с.о

3) Есть d- и f- сжатие (Tl)

Ga - слоюная орторомбическая решетка

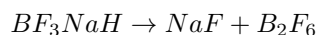
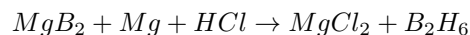
In - тетрагональная решетка, искажение структуры Cu, кч =12

Tl - гексагональная структура типа Mg, кч = 12

### Гидриды

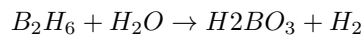


#### Получение

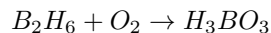


### Химические свойства

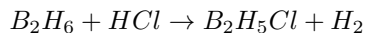
1) Гидролиз



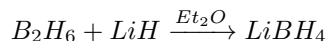
2) Горение



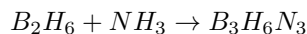
3) С HX



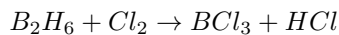
4) С MeH



5) С  $NH_3$



6) С галогенами



### Строение

Гидриды очень разнообразны:

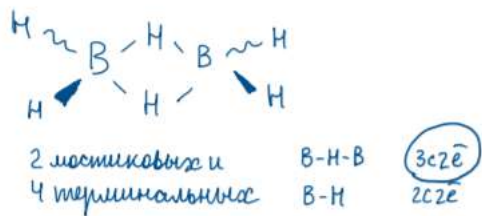
- Клозо-бораны  $[B_nH_n]^{2-}$  n=6-12

-Нидо-бораны  $B_nH_{n+4}$  (в т.ч  $B_2H_6$ ) незакрытые с одной стороны полиэдры

-Арахно-бораны  $B_nH_{n+8}$  полиэдры с двумя свободными вершинами

-Гиозо-бораны  $B_nH_{n+8}$  - 3 свободные вершины

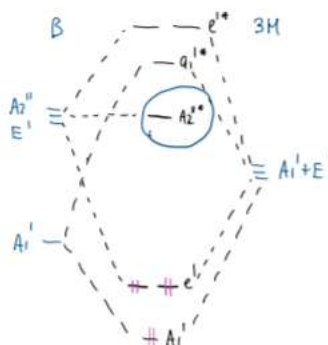
-Конжукто-бораны - сложные комбинации типов выше



диамант

$12e^-$ :  $e^-$ -дефицит. соединение

	$PzH$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma H$	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$3x 1s(H)$	3	0	1	3	0	1	1	$A_1' + E'$
$\begin{cases} 2p_x(B) \\ 2p_y(B) \end{cases}$	2	-1	0	2	-1	0	0	$E'$
$2p_z(B)$	1	1	-1	-1	-1	1	1	$A_2''$
$2s(B)$	1	1	1	1	1	1	1	$A_1'$



диамант

$6e^-$ , своб. нес. орбиталь

$\Downarrow$

сильнейшая к-та Льюиса

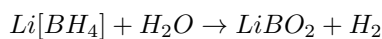
Тетрагидробораны

Получение

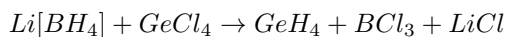
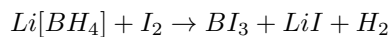


Химические свойства

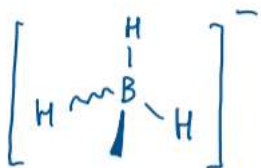
1) Гидролиз ( $Na[BH_4]$  растворим)



2) Восстановительные свойства

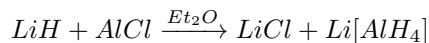


Строение

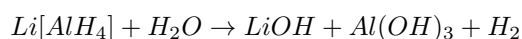


$Li[AlH_4]$

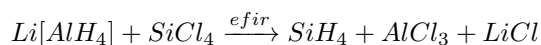
Получение

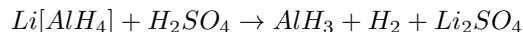


Химические свойства



Сильнейший восстановитель





### Строение

$Li[AlH_4]$  - из тетраэдр. группировок  $AlH_4^-$ , соед. мостиковыми атомами Li

$(AlH_3)_n$  - бесконечный полимерный каркас, тетраэдры  $AlH_4$  объединены 6-ю связями  $Al-H-Al$

$Ga, In, Tl$  - гидриды неустойчивы, а  $M'[MH_4]$ , где  $M'$  - щелочной, а  $M = Ga, In, Tl$ , разлагаются при  $0 - 5^{circ}$

Вниз по группе падает устойчивость

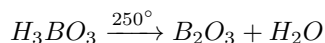
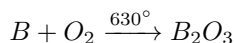
Например при н.у  $Ga_2H_6 \rightarrow Ga + H_2$

Химия дигаллана аналогична диборановой

### Оксиды и кислоты

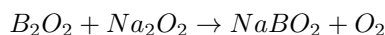
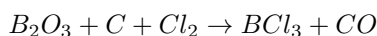
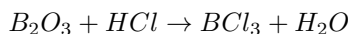
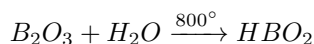
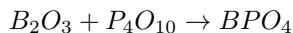


#### Получение



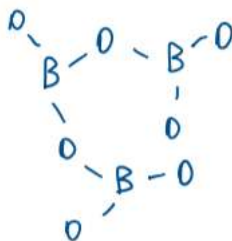
### Химические свойства

Кислотный оксид со слабыми признаками амфотерности

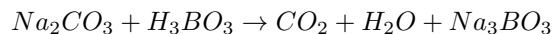
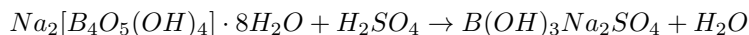


### Строение

Построен из плоских треугольников  $BO_3$ , соед. общими вершинами в 3D-структуру

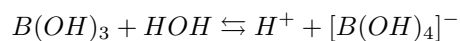


#### Получение

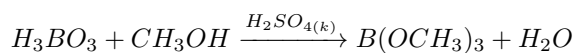


### Химические свойства

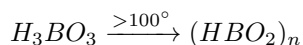
1) Слабая одноосновная кислота



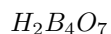
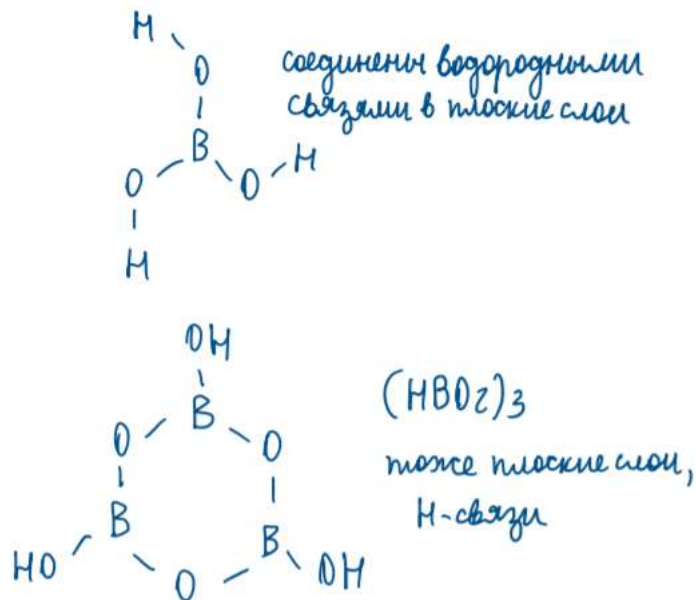
2) Образование эфиров (окрашивание пламя в зеленый)



3) Частичная дегидратация

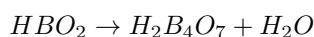
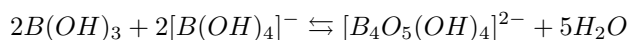


### Строение



### Получение

1) Процессы поликонденсации

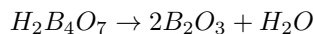


2) Только двузамещенные соли ( в растворе только тетрабораны)

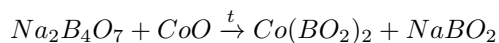
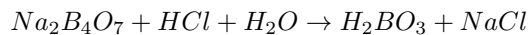
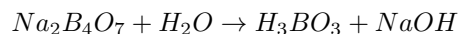
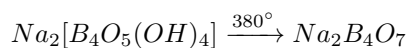
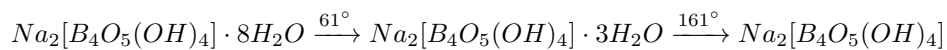


### Химические свойства

1) Двухосновная кислота

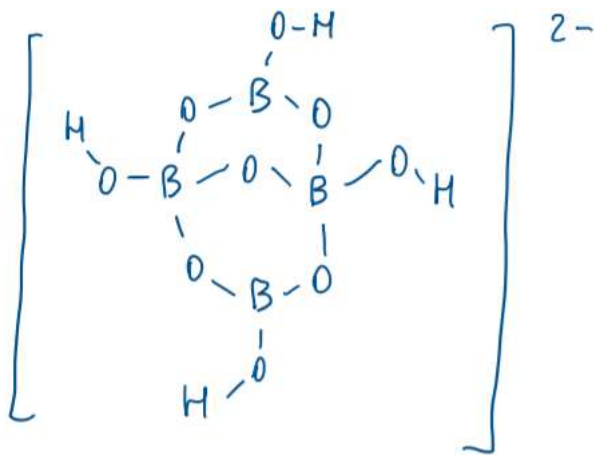


2) Бура

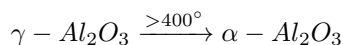
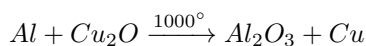
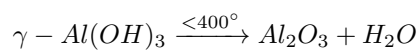


### Строение

Минерал бура - содержит четырехъядерные анионы  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ , где чередующиеся группы  $BO_4$  и  $BO_3$  связаны общими вершинами



### Получение



### Химические свойства

1)  $\alpha - Al_2O_3$  - химически инертный

2)  $\gamma - Al_2O_3$  - химически активный



Превращение в корунд

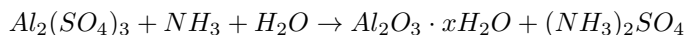
### Строение

$\alpha - Al_2O_3$ ,  $\rho = 4 \frac{g}{cm^3}$  Двухслойная плотнейшая шаровая упаковка из ионов O, в октаэдр. пустотах которой размещены ионы Al

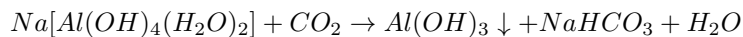
$\gamma - Al_2O_3$ ,  $\rho = 3,5 \frac{g}{cm^3}$  - кубическая форма

$AlO(OH)$ ,  $Al(OH)_3$

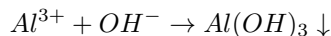
### Получение



При старении  $Al_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow AlO(OH)$  - белиит



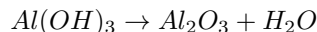
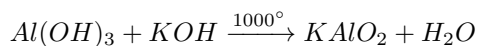
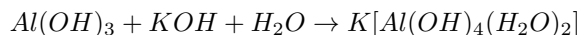
(на холоде  $\alpha - Al(OH)_3$  - байерит, в горячем растворе  $\gamma - Al(OH)_3$  - гиббсит)



Взаимный гидролиз солей  $Al^{3+}$  и солей с анионами  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$

### Химические свойства

$Al(OH)_3$  - амфотерный



$AlO(OH)$  - аналогично, но менее реакционноспособен

### Строение

$\alpha - Al(OH)_3$  и  $\gamma - Al(OH)_3$  - слоистые структуры, состоящие из связанных общими ребрами октаэдров  $Al(OH)_6$  (Различие в способе образования стопок из слоев)

$AlO(OH)$  - стоистые структуры, состоящие из связанных общими ребрами октаэдров  $Al(OH)_6$ ; н-связи

$\gamma - AlO(OH)$  - не плотнейшая упаковка

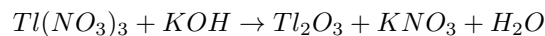
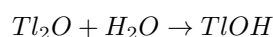
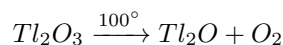
*Ga, In, Tl*

### Оксиды

$Ga_2O_3$  - похож на  $Al_2O_3$  по структуре и свойствам

$In_2O_3$  - собственный структурный тип (кубический)

$Tl_2O$  - устойчивый,  $Tl_2O_3$  - сильный окислитель



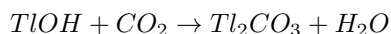
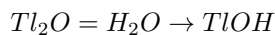
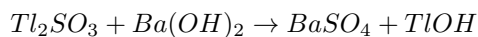
### Гидроксиды

$Ga(OH)_3$  - аналогичен по строению и свойствам  $Al(OH)_3$

"идеальная" амфотерность :  $pK_a = 6, 8$ ;  $pK_b = 6, 9$

$In(OH)_3$  - более сильное основание, чем  $Al(OH)_3$ ,  $Ga(OH)_3$

$TlOH$  - сильное основание, ведет себя подобно  $OH^-$  ЦМ



$Tl(OH)_3$  крайне неустойчив

### Галогениды

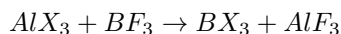
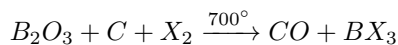
$BX_3$

#### Получение

$BF_3$ :

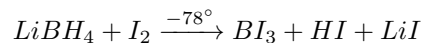


$BCl_3, BBr_3$



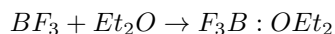
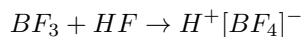
-Прямой синтез

$BI_3$

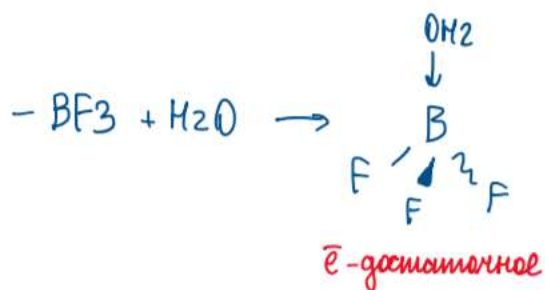
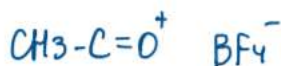
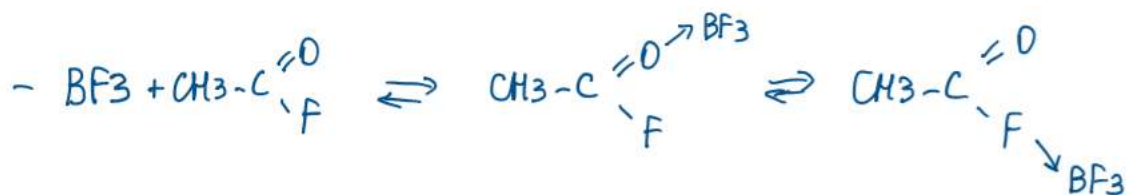


### Химические свойства

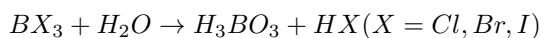
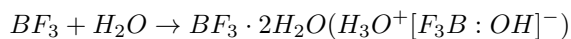
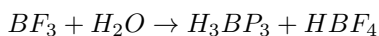
Сильные кислоты Льюиса, следовательно легко взаимодействуют с донорами электронов, например







Гидролиз ( $\text{H}_2\text{O}$  много, в отличие от прошлой реакции)

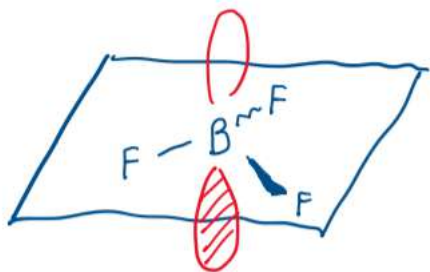


### Строение

В газовой фазе и в растворах - плоские ( $D_{3h}$ )

Могут быть неплоские в кристаллах

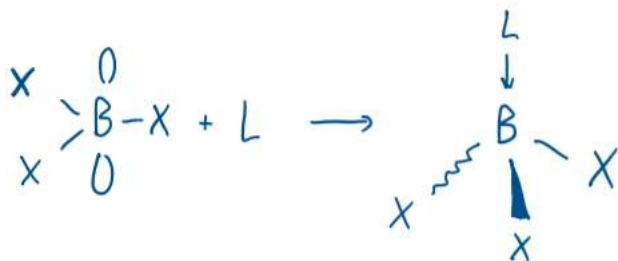
У B не 8, а 6 электронов, есть свободная p-орбиталь  $\Rightarrow$  электроннодефицитные, орб. - избыточные



Мономерные соединения (но  $\text{BH}_3$  - димер ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ))

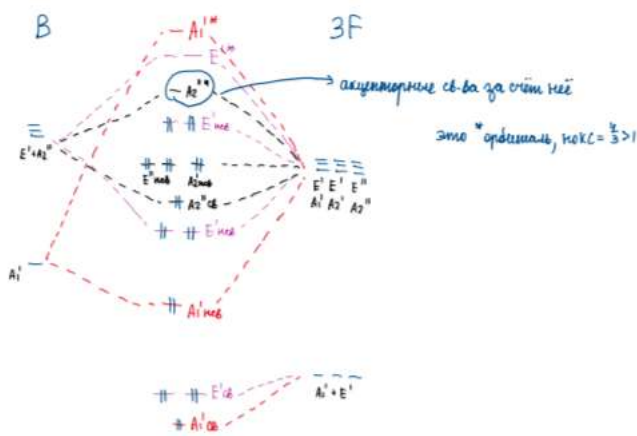
При взаимодействии  $\text{BX}_3$  и лиганда образуется тетраэдрическая структура,

Добавление лиганда ликвидирует электрондефицитность



МО на примере  $\text{BF}_3$ :

D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	$\sigma_h$	2S <sub>3</sub>	3C <sub>2v</sub>	
2s(B)	1	1	1	1	1	1	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
{ 2p <sub>x</sub> (B) 2p <sub>y</sub> (B)	2	-1	0	2	-1	0	E <sup>1</sup>
2p <sub>z</sub> (B)	1	1	-1	-1	-1	1	A <sub>2</sub> <sup>1</sup>
3x 2s(F)	3	0	1	3	0	1	E <sup>1</sup> +A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
3x 2p <sub>x</sub> (F)	3	0	1	3	0	1	E <sup>1</sup> +A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
3x 2p <sub>y</sub> (F)	3	0	-1	3	0	-1	E <sup>1</sup> +A <sub>2</sub> <sup>1</sup>
3x 2p <sub>z</sub> (F)	3	0	-1	-3	0	1	E <sup>1</sup> +A <sub>2</sub> <sup>1</sup>

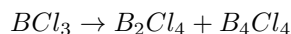


Существуют низшие галогениды:

$\text{B}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и  $\text{B}_n\text{X}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, n = 4, 7, 12$ )

Есть связь B-B

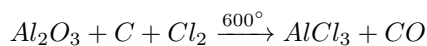
Малоустойчивы, кроме  $\text{B}_4\text{Cl}_3$



$\text{AlX}, \text{AlX}_3$

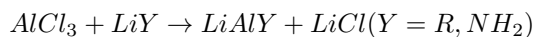
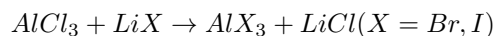
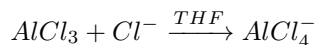
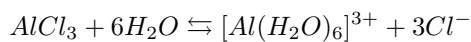
**Получение**

Прямое воздействие



**Химические свойства**

Образует гидраты и комплексы



В газовой фазе есть  $\text{AlX}$

В твердом состоянии неустойчивы



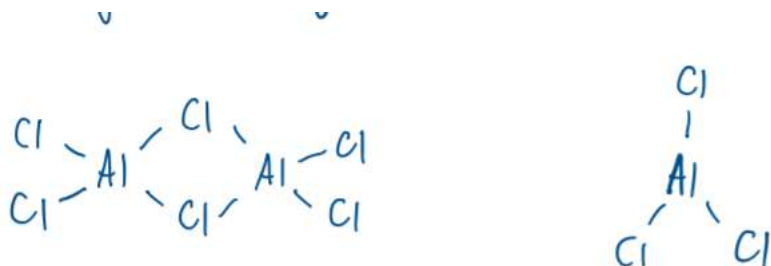
**Строение**

Образуют димеры  $(\text{AlX}_3)_2$

Вообще X может быть не только галоген, но и R или OR, т.к. тригалогениды проявляют свойства кислот Льюиса.

$\text{AlCl}_3$ : К.Ч.(Al) = 6

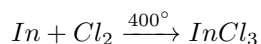
Слои из октаэдров  $\text{AlCl}_6$ , соед. общими ребрами  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  устойчивы до  $230^\circ$ , выше -  $\text{AlCl}_3$



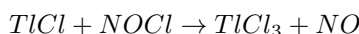
$AlX_3 (X = F, Br, I)$  - из молекул  $Al_2X_6$ , составленных из двух искаженных тетраэдров с общим ребром  
*Ga, In, Tl*

Тригалогениды:

1) Все  $MX_3$  (не  $TlCl_3, TlBr_3, TlI_3$ ) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов



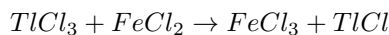
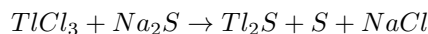
2) Получение  $TlCl_3, TlI_3$



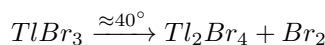
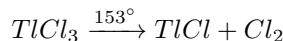
3) Не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы



4)  $TlX_3$  - сильные окислители



5)  $TlX_3$  - легко разлагаются при нагревании



Низшие галогениды:

1) Все  $MX$  известны (кроме  $GaF, InF$ )

2) Только  $TlF$  хорошо растворим в воде

3)  $GaX, InX$  диспропорционируют при нагревании



4)  $TlX$  - устойчивые ионные галогениды, аналогично ШМ

5)  $TlX, InI$  не гидролизуются

6) у  $TlX$  нет устойчивых комплексов



7) Известны  $M_2X_4$   $M[MX_4]$

$TlF$  - структура  $NaCl$

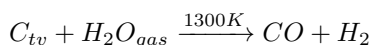
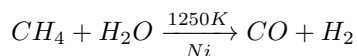
$TlCl, ClBr, TlI$  - структура  $CsCl$

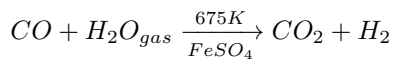
## 1.12. Соединения элементов 1 группы, способы получения, химическое поведение, электронное строение и структура в различных фазах.

$H_2$

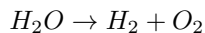
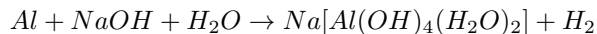
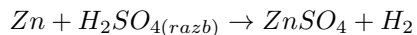
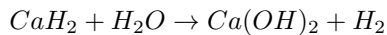
**Получение**

1) В промышленности





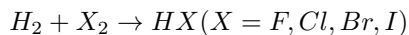
2) В лаборатории



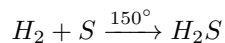
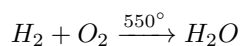
### Химические свойства

Реакционная способность низка

1) С галогенами

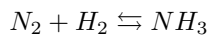


2) С  $O_2$  и  $S$



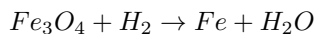
3) С  $N_2$

Процесс Боша-Хабера



$p = 200$  атм,  $T = 450^\circ C$ , кат. смесь  $Fe_3O_4 + Al_2O_3 + K_2O + SiO_2$

4) Восстановление  $MeO$



5) С  $Me$  - до гидридов

6) С соединениями, содержащими двойную связь (катализатор - поверхность металла)

### Строение

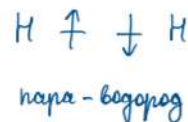
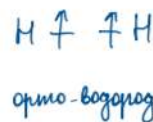
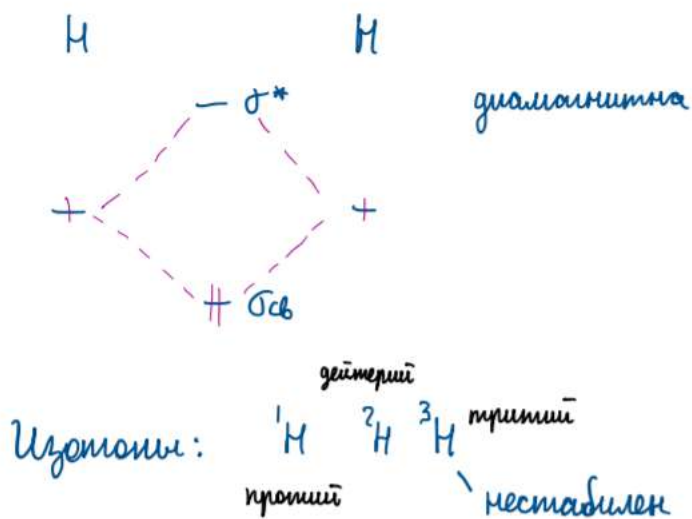
Солнце и звёзды - атомарное состояние

Межзвёздное пространство - частично ионизированные двухатомные молекулы

Верхние слои атмосферы Земли - простое вещество (следствие количества)

Атмосфера Юпитера/Сатурна - ионы  $H_3^+$ ; металлический водород

Большая часть на Земле - связан с водой



$t_{ком}$  75%

25%

низкие  $T$

<

>

высокие  $T$

>

<

жидкий  $H_2$

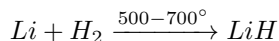
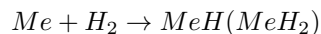
$\rightarrow 0\%$

$\rightarrow 100\%$

## Гидриды

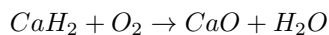
**Ионные(солеобразные) - наиболее электроположительные Me (Щ и ЩЗ)**

**Получение**

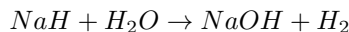


**Химические свойства**

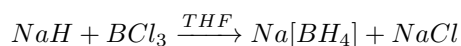
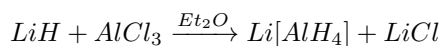
1) Воспламеняются при растирании на воздухе



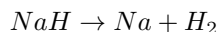
2) Легко разлагаются водой



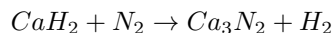
3) С кислотами Льюиса



4) Термическое разложение



5) С  $N_2$



**Строение**

Кристаллическая решетка типа NaCl

При н.у. - устойчивы, при нагревании - разложение без плавления(Кроме  $LiH, CaH_2$ )

**Ковалентные**

Ковалентные - состоят из молекул или имеют полимерное строение

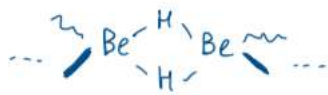
Молекулярное строение- гидриды неметаллов (13-17 группа)

Газы или летучие жидкости (зависит от элемента)

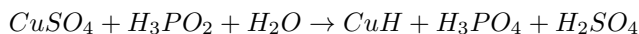
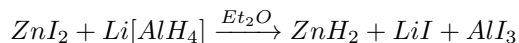
Разлагаются при нагревании, высокая реакционная способность, сильные восстановители

Полимерное строение - Be, Mg, Al, Zn,...

Гидрид-ионы мостиковые, образуются  $zs2e$  - связи



Получить прямым синтезом, как правило, нельзя



Устойчивы к действию влаги и разбавленных кислот

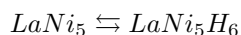
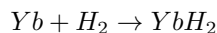
**Металлические**

Металлические гидриды часто по физ.свойствам напоминают металлы.

Нестехиометрические составы

Очень прочная хим.связь, это примеры гипервалентных соединений

Способны поглощать большое количество H



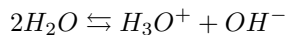
## $H_2O$

### Способы получения

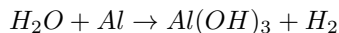
- 1) Продукт в огромном количестве реакций
- 2) Физические методы (дистилляция)
- 3)  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

### Химические свойства

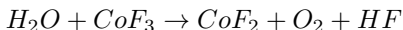
- 1) Автопротолиз



- 2) Окислитель



- 4) Восстановитель



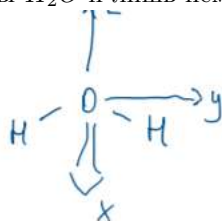
### Электронное и геометрическое строение

а) Лёд - гексагональная структура, каждая молекула воды связано с 3 соседними через н-связи; образуется прочный каркас; каждая молекула  $H_2O$  участвует в образовании двух н-связей, используя обе НЭП

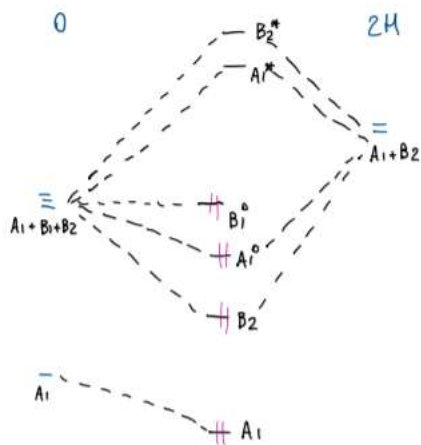
б)  $0 < t < 4$  плавление приводит к частичному разрушению каркаса, молекулы  $H_2O$  попадают в пустоты, и плотность растёт (при  $4^\circ C$  максимум)

в)  $4 < t < 100$  межмолекулярное взаимодействие за счёт одной НЭП на  $B_1^0$ ; каждая молекула связана с тремя соседними

г) Пар - в основном, неассоциированные молекулы  $H_2O$  и лишь немного димеров  $(H_2O)_2$



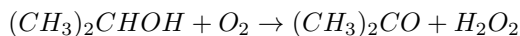
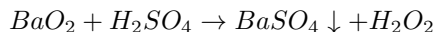
дипольность,  
малое основание  
льда



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$s(O)$	1	1	1	1	$A_1$
$p_x(O)$	1	-1	1	-1	$B_1$
$p_y(O)$	1	-1	-1	1	$B_2$
$p_z(O)$	1	1	1	1	$A_1$
$2s(H)$	2	0	0	2	$A_1+B_2$

## $H_2O_2$

### Методы получения



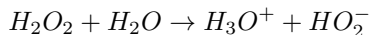
Окисление гидроантрахинона кислородом воздуха в органическом растворителе

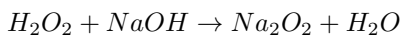
### Химические свойства

- 1) Разложение



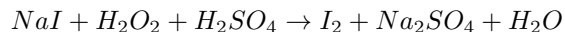
- 2) Слабая кислота



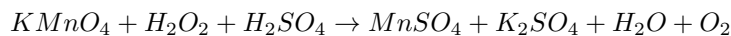


3) Red/ox свойства

- сильный окислитель в кислой среде



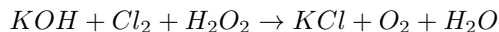
- Восстановитель в кислой среде



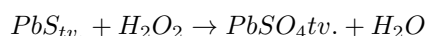
- Окислитель в щелочной среде



- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

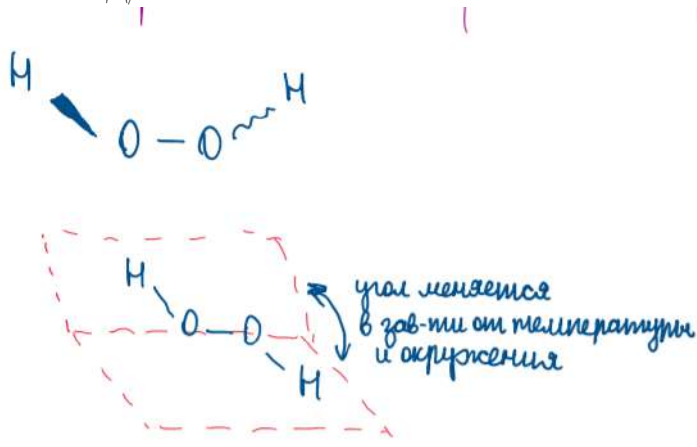


### Электронное и геометрическое строение

Строение обусловлено взаимным отталкиванием между неподеленными парами  $e^-$  O и  $e^-$  связи O — H

Молекула сильно полярна

НЭП 0  $\Rightarrow$  Д/А связи

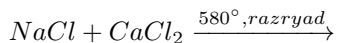


## Металлы

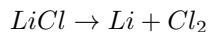
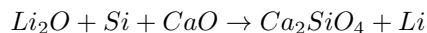
### Получение

Na

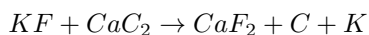
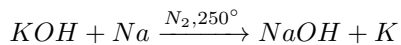
Процесс Даунса:



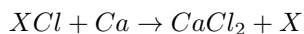
Li



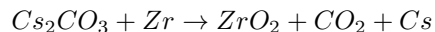
K



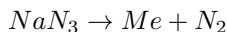
Cs, Rb = x



Cs

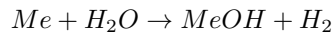


Все кроме Li

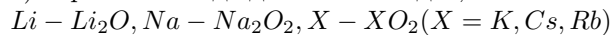


#### Химические свойства

1) С  $H_2O$  - бурно для всех Me



2) Горение - всегда до смеси оксидов; основные компоненты:



3) Образование озонидов

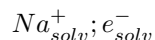
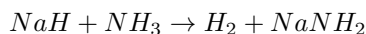


4) С Hal - бурно

5) С  $H_2$  - образование солеобразных гидридов

6) С кислотами

7) Растворение в  $NH_3(lig)$

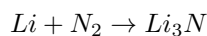


Для стабилизации (испарения  $NH_3$  и сохранения электроида) используют краун-эфиры

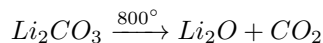
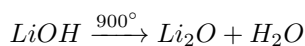
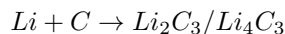
Me не может иметь с.о. -1

#### Особые свойства Li

1) С  $N_2$



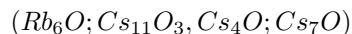
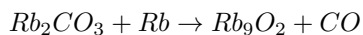
2) С



3) Не образует квасцов, образует литиорганику

#### Особые свойства Rb и Cs

1) Образование субоксидов



#### Строение

Твердая фаза - объемно-центрированная кристаллическая решетка с металлическим типом хим.связи

Раствор - сольватированные ионы  $[M(H_2O)_n]^+$

Прочность удерживания зависит от поляризующей способности  $Me^+$

Например  $n(Li)=4$ ,  $n(Cs)=12$

Газ - атомы или двухатомные молекулы



## Оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды

### Получение

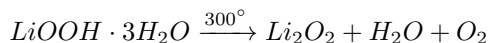
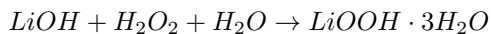
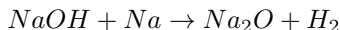
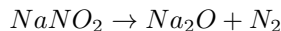
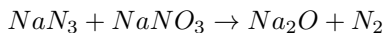
1)  $Me + O_2$

Горение - всегда до смеси оксидов; основные компоненты:

$Li - Li_2O$ ;  $Na - Na_2O_2$ ;  $X - XO_2$  ( $X = K, Cs, Rb$ )

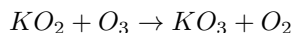
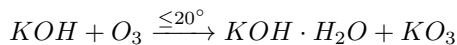
2) Разложение пероксидов в вакууме или инертной атмосфере

3)  $Me/MeN_3 + MeNO_2/MeNO_3(t^\circ)$



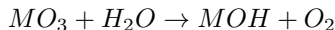
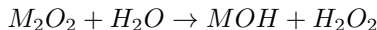
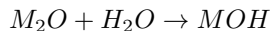
4)  $XO_2 + O_3 \xrightarrow{\leq 20^\circ} X_2O$  ( $X = K, Cs, Rb$ )

5) Получение озонидов

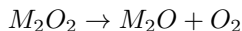


### Химические свойства

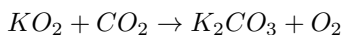
1) С  $H_2O$



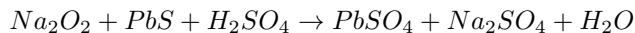
2) Разложение при нагревании пероксидов, надпероксидов и озонидов



3) Пероксиды и надпероксиды с  $CO_2$



4) Пероксиды, надпероксиды и озониды - сильные окислители



### Строение

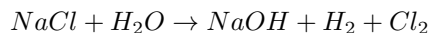
1) Ионная кристаллическая решетка

2)  $Me_2O_2 [O_2]^{2-}$  - диамагнитный

3)  $MeO_2[O_2]^-$  - парамагнитный

## Гидроксиды

### Получение



### Химические свойства

- 1) Растворимы в воде ( не LiOH)
- 2) Плавятся без разложения (но:  $LiOH \xrightarrow[H_2]{800^\circ} + Li_2O + H_2O$ )
- 3) С кислотами и кислотными оксидами
- 4) С Zn, Be, Al (до комплекса  $H_2$ )
- 5) С  $Cl_2, S, P$  (диспропорционирование)

### Строение

Все едкие щелочи образуют устойчивые гидраты, некоторые из них выделены в твердой фазе

Например,  $LiOH \cdot H_2O$  построен из двойных цепочек

## Соли

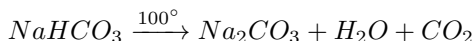
Большинство солей элементов 1 группы хорошо растворимы в воде,

кроме солей  $Li(F^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-})$ , солей  $K^+, Rb^+, Cs^+$  с крупными анионами ( $ClO_4^-, [PtCl_6]^{2-}, [PMo_{12}O_{40}]^{3-}, [SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ )

Нерастворимы соли  $Na^+ : Na[Sb(OH)_6], NaM(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O, (M = Mg, Zn)$

Важное значение имеет пищевая сода  $NaHCO_3$

Производство по методу Сольве:



Кристаллы - комплексы щелочных металлов с N-, O-донорными полициклическими лигандами (криптанами), по сравнению с краун-эфирами > эффективно окружают  $Me^+$  и более селективны

Ионы Me удалось стабилизировать в алкалидах - соединений с криптанами (ионная структура)

При высокой концентрации криптана образуется электриды - в их структуре в пустотах катионной решетки находятся сольватированные электроны

## 1.13. Инертные газы и их соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

### Простые вещества

#### Получение

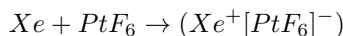
- 1) He, Ar - из природного газа, после сжижения остальных компонентов
- 2) Ne - остаток после сжижения воздуха
- 3) Kr, Xe - селективная адсорбция воздуха углем

#### Химические свойства

1) Очень низкая химическая активность (вниз по группе растет) (He, Ne, Ar настолько высокие потенциалы ионизации, что истинных хим.соединений не образуют)

2) Не поддерживают горения и не возгораются при н.у.

3) Реакции Xe:

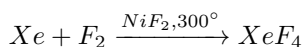
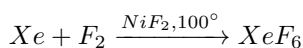
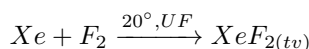


По аналогии с реакцией, где вместо Xe был взят  $O_2$

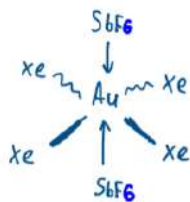
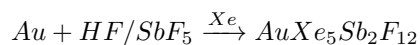
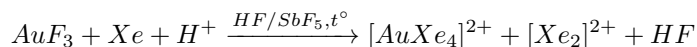
Реально получается молекулярный ион  $[XeF]^+$

В итоге смесь  $[XeF]^+[PtF_6]^- + [XeF^+][Pt_2F_{11}]$

С  $F_2$



С  $Au^{3+}$  (как сильный акцептор)



### Короткоживущие ионы, содержащие Ng

В газовой фазе встречаются:

$HeH^+$ ,  $ArH^+$  - молекулярные ионы ( КС=1, но малоустойчивы из-за малой поляризации)

Гомоатомные катионы (уменьшение устойчивости вниз по группе)  $He_2^+$ ,  $Ne_2^+$ ,  $Ar_2^+$ ,  $Kr_2^+$ ,  $Xe_2^+$

Очень большая длина связи ( $> 3 \text{ \AA}$ , для  $Xe_2^+$ )

Существуют, т.к. на разрыхляющих орбиталях на 1 электрон меньше, чем на связывающих

### Клатраты Ng

Построен по типу "гость-хозяин"

Ng "гость" заключенный в решетку "хозяина" не связанный с ним ковалентными связями

Получение совместной кристаллизацией при высоком давлении

Образование и устойчивость определяются комплементарностью гостя и хозяина (соответствие формы и размера полости каркаса хозяина размеру сферическому атому Ng )

#### Типы клатратов Ng

а) C  $H_2O$

$24Ng_x 136H_2O$  - Ar-Rn

$8Ng_x 46H_2O$  - Ar-Rn

б) C гидрохиноном

$Ng_x 3C_6H_4(OH)_2$  - Ar-Xe

в) C  $PhOH$

$Ng_x 4C_6H_5OH$  - Xe, Rn

$Ng_3 C_6H_5OH$  - Ar, Kr

г) C пара- $Ph(OH)Cl$

$Ng_x 3C_6H_4Cl(OH)$  - Xe, Rn

д) с  $PHCH_3$

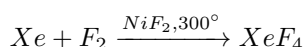
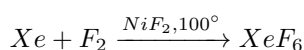
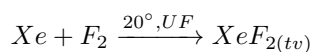
$Ng_x 2C_6H_5CH_3$  - Rn

He - настолько маленький, что не способен удерживаться в полостях, клатратов нет

### Истинные химические соединения

#### Фториды Хе - наиболее стабильные соединения

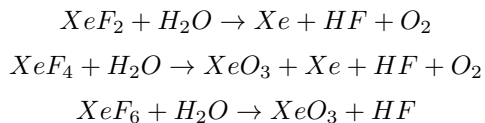
##### Получение



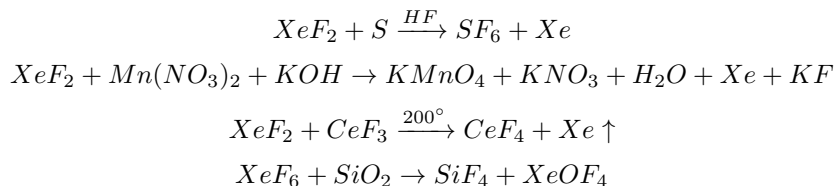
Разделение разгонкой или комплексообразованием

#### Химические свойства

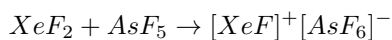
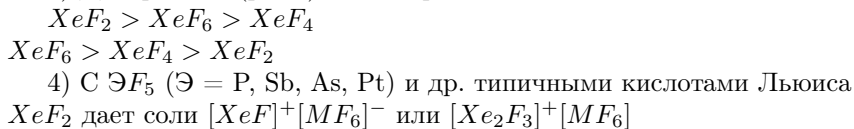
1) Гидролиз



2) Сильные окислители, фторирующие агенты

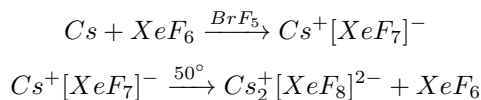


3) Доноры или (реже) акцепторы  $F^-$ -анионов



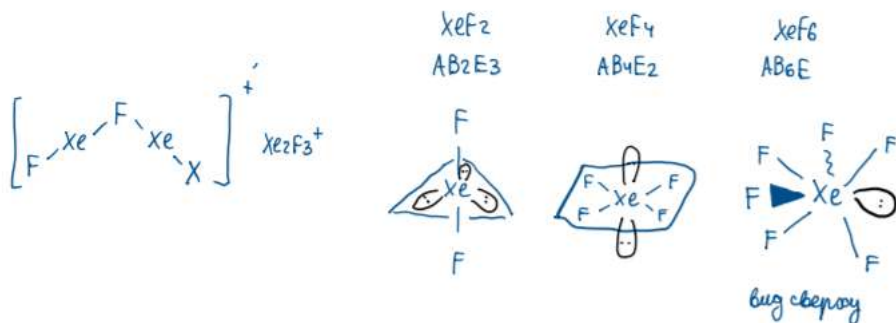
Независимо от валентности Хе, образуется чаще всего  $[XeF]^+$ , т.к.  $E(Xe-F)$  относительно невелика, и переход из одного валентного состояния в другое происходит легко

5) Акцепторные свойства (сфторидами тяжелых ЩМ - Cs или Rb)

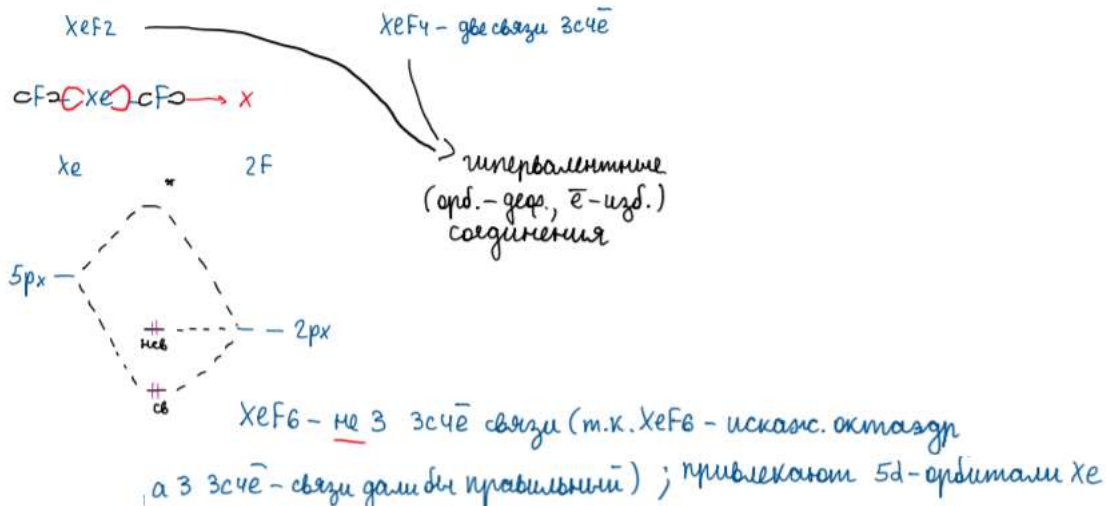


## Строение

$XeF_2$  - линейный,  $XeF_4$  - квадратный,  $XeF_6$  - искаженный октаэдрический (предсказывается по Гиллеспи)

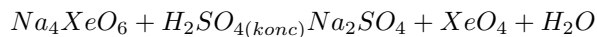
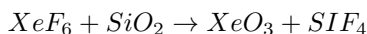
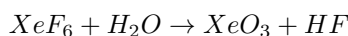


Для объяснения э. строения в ММО используются Зсчс связи:



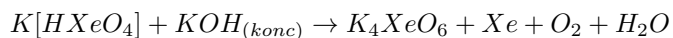
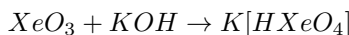
2 оксида  $XeO_3$  и  $XeO_4$  - оба неустойчивы и легко взрываются

Получение



**Химические свойства**

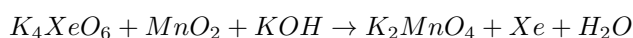
$XeO_3$



$H_2XeO_4$  - ксеноновая кислота, соли ксенаты

$H_4XeO_6$  - перксеноновая кислота, соли перксенаны

$K_4XeO_6$  - окислитель в реакциях

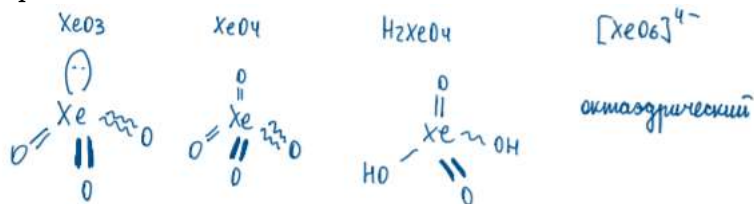


$XeO_4$

$XeO_4$  и  $XeO_6^{4-}$  - одни из самых сильных окислителей в растворах

В растворах  $BrF_5$ ,  $HF$  - более устойчив

**Строение**

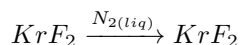


**Соединения Rn, Kr**

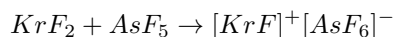
Соединения Rn не изучены (радиоактивен)

Соединения Kr крайней неустойчивы, известен только  $KrF_2$  и его производные

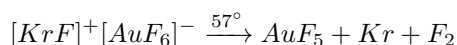
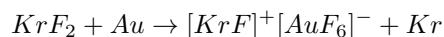
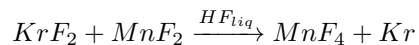
**Получение**



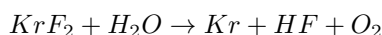
**Химические свойства**



Более сильный окислитель, чем  $XeF_2$



С  $H_2O$  (бурно, выше  $10^\circ$ )

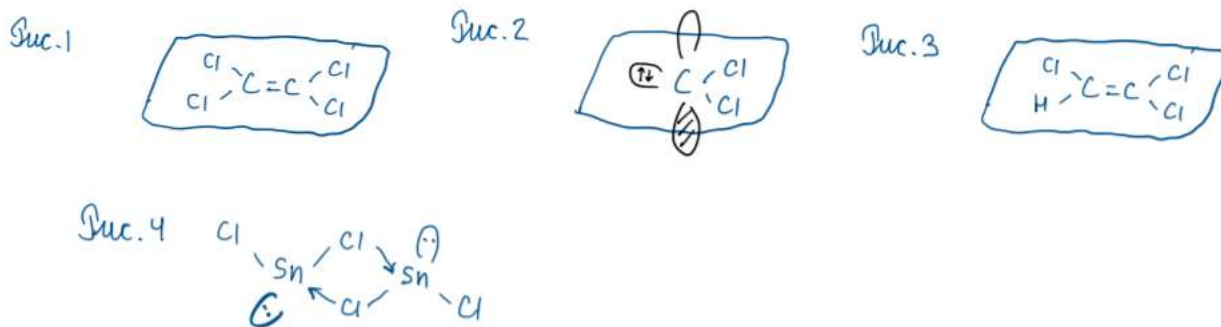


Разложение со взрывом на простые вещества при резком нагревании

## 1.14. Соединения с кратными связями элемент - элемент, особенности их химических свойств, структуры, электронного строения.

Начнем рассмотрение соединений с кратной связью элемент-элемент с примера тетрахлорэтилена (молекула плоская) (рис. 1). Он образуется из двух молекул  $I_2$  (рис.2), дихлоркарбена, которое является производным очень высокореакционноспособных соединений - карбенов. Дихлоркарбен  $CCl_2$  существует только в синглетном состоянии. Заметим, что важен трихлорэтилен - его используют в химчистке как сухое очищающее средство, оно дешевле и лучше очищает (рис. 3).

Теперь посмотрим, как устроен  $SnCl_2$  в газовой фазе и кристалле. Оказывается, что он не образует соединений с кратной связью, подобно дихлоркарбену, но молекулы ассоциированы донорноакцепторными связями (рис. 4).



Чтобы синтезировать молекулы с кратными связями, были предложено использовать заместители: водород (ничего не получилось, быстро отказались) и такие крупные органические лиганды, которые не способны выступить в качестве мостиковых групп.

$R_2\dot{E}=E\dot{R}_2$  Использование органических заместителей исключает образование донорно-акцепторных связей, что характерно для соединений с мостиковыми лигандами, где нет кратных связей. В случае использования органических заместителей возможны два варианта: либо молекула димеризуется с кратной связью, либо образует полимер с одинарными связями. То есть, в димере есть и сигма-, и пи-связи, а в полимере лишь сигма.

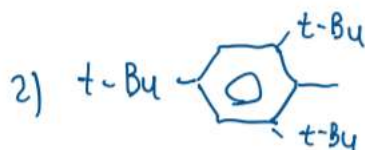
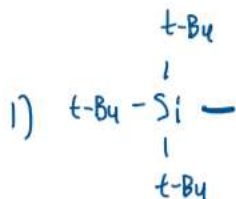
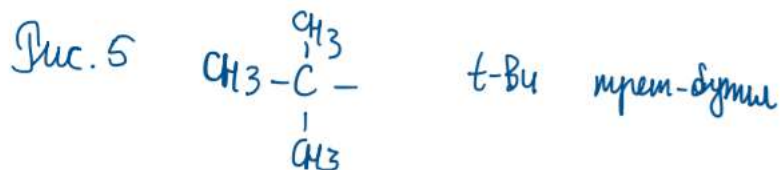
Эксперименты показали, что если использовать такой маленький заместитель, как  $CH_3$ , то происходит образование полимерных структур. Поэтому берут очень большие заместители. В таком случае молекула будет существовать либо как  $R_2\dot{E}$  (радикал), либо как димер, но никак не полимер из-за нарастания стерического напряжения. Такой подход к синтезу соединений называют кинетической стабилизацией. В настоящее время известно около 30 таких подходящих заместителей. Примеры на рис. 5. Одна из схем синтеза представлена на рис. 6.

Если посмотреть на данные по энергиям и длинам двойных связей для элементов четвертой группы, то выяснится, что выигрыш в энергии за счет образования двойной связи падает вниз по группе, причем выигрыш у углерода сильно больше, чем у остальных элементов, и это несмотря на то, что углерод - самый маленький и, казалось бы, должны возникать стерические затруднения. У свинца выигрыша за счет образования двойной связи вообще нет. Естественно, что длины двойных связей короче, чем длины одинарных связей, так как они прочнее (но у свинца двойная связь длиннее).

Важно понимать, что если мы вычтем энергию одинарной связи  $E-E$  из энергии кратной связи  $E=E$ , то мы не получим энергию той «второй палочки». Это так, потому что длины двойной и одинарной связи не равны. Чтобы отдельно вычислить энергию второй связи, надо прибегнуть к вычислительным методам квантовой химии. В таблицах, энергия связи  $E=E$  - это энергия, которая отвечает тому, чтобы разорвать и первую, и вторую связь вместе, а не какую-то одну.

Получается, что соединения с кратными связями для непреходных элементов нехарактерны, исключение составляют соединения элементов второго периода.

Если посмотреть на электронную структуру карбеноподобных частиц (рис. 7), то видно, что между элементами образуются две связи. Однако это не сигма- и пи-связь, а это две донорноакцепторные связи. Такие соединения не являются плоскими: пара заместителей одного элемента лежит выше плоскости  $E=E$ , а пара другого - ниже (рис. 8).



А вспомнив, что у каждого  $t\text{-Bu}$  есть по 3  $\text{CH}_3$ , можно вместо каждого  $\text{CH}_3$  навесить  $t\text{-Bu}$ .

Рис. 6

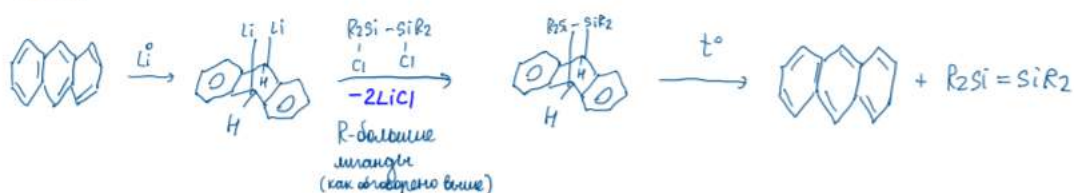


Рис. 7



Рис. 8



Рис. 9

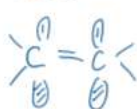
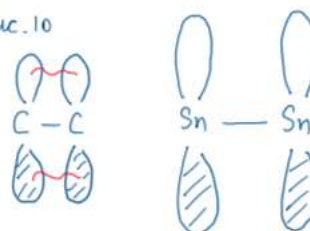


Рис. 10



Что касается аналогичных рядов для элементов 5, 6, 7 групп, то закономерности там схожи, но это изучено гораздо меньше, потому что проще рассматривать образование кратных связей на примере 4 группы (тут по школьной, коротко-периодной таблице Менделеева)

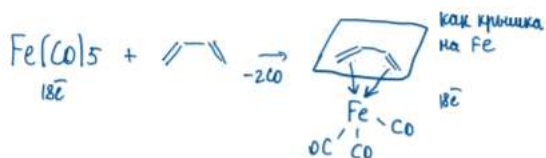
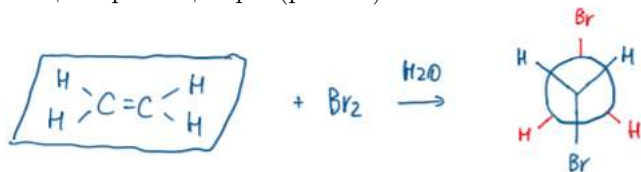
Что касается тройных связей, то, оказывается, они известны только у углерода - это ацетилен и его производные, они линейные. Если даже пытаться оставить один заместитель у других элементов, то там просто сохранится валентность = 2.

Дадим объяснение характерности для углерода кратных связей. У элементов второго периода  $p$ -орбитали, направленные перпендикулярно линии связи  $\text{Э}-\text{Э}$ , достаточно толстые при короткой длине связи. Поэтому их перекрывание хорошее. Тем не менее, для более электроотрицательных элементов (азот и кислород) их электронные пары начинают сильнее отталкиваться, что дестабилизирует связь, делает ее энергию меньше (по модулю), несмотря на более короткие связи. Рассматривая соединения углерода, заметим, что если на  $p$ -орбиталях углерода будет по одному электрону (рис. 9), то, за счет хорошего перекрывания, произойдет образование  $\pi$ -связи. Если будет по два электрона, то они будут сильно отталкиваться, что дестабилизирует двойную связь.

Вниз по группе, важно, что  $p$ -орбитали растут в основном в длину, а в ширину почти не растут (рис. 10). Поэтому

образование пи-связи не происходит, даже если электронов мало, а также тогда, когда их много - на самом деле, эти орбитали меньше чувствуют друг друга. Так, к примеру, в молекуле S8 нет двойных связей, хотя у каждой серы есть по две НЭП. НЭП разных атомов просто друг другу не мешают. Поскольку перекрывание там не очень хорошее, то система останавливается на образовании только сигма-связей.

Что касается химических свойств, то для соединений с кратной связью характерны реакции присоединения по двойной связи с ее разрушением; повышенной электронной плотностью двойной связи такие соединения могут садиться на какие-нибудь акцепторные центры (рис. 11).



### 1.15. Особенности химического поведения орбитальнодефицитных соединений, их связь с электронным строением.

Метод валентных связей имеет некоторые недостатки. В частности, с помощью данного метода трудно объяснить нарушение правила инертного газа для  $\text{PCl}_5$  - у фосфора здесь 10 электронов. Метод валентных связей можно рассматривать как выражение идей Льюиса в терминах волновой механики, а по Льюису каждый атом делит электроны с соседним атомом для достижения полной валентной оболочки с восемью электронами.

Вместе с тем, известно, что существует довольно много соединений, у которых нарушено правило инертного газа, но они устойчивы. Например, для гексафторсиликат-аниона у кремния 12 электронов, хотя соли с таким анионом очень устойчивы (рис. 1). Встречаются даже экзотические примеры, как силотран (рис. 2). В окружении кремния там 10 электронов. В продукте реакции взаимодействия нитрата серебра в пиридине с иодом, у иода 10 электронов (рис. 3).

Попытки объяснить строение  $\text{PCl}_5$  с помощью идей  $sp^3d$ -гибридизации не выдерживают никакой критики, ведь 3d-орбитали находятся даже выше по энергии, чем 4s.

Лучше всего такие молекулы рассматривать с позиций метода молекулярных орбиталей. Молекула  $\text{PCl}_5$  ( $\text{PF}_5$  тоже) представляет собой тригональную бипирамиду (рис. 4). Из геометрии понятно, что, вообще говоря, атомы хлора не эквивалентны друг другу, ведь есть три экваториальных атома и два аксиальных атома хлора. Более того, расстояния фосфор-аксиальный хлор больше, чем фосфор-экваториальный хлор. Кстати, так как молекулы колеблются, то положение плоскости может измениться, и аксиальные атомы перейдут в экваториальные, или наоборот. Это псевдопревращения Берри. Из-за колебательных процессов, реально атомы усредняются и становятся одинаковыми.

Если рассмотреть взаимодействие фосфора с тремя экваториальными атомами хлора, то видно, что у каждого хлора становится по 8 электронов, а у фосфора остаётся ещё одна pz-орбиталь и ещё два своих электрона (рис. 5). На оставшуюся систему из фосфора и двух аксиальных атомов хлора приходится 3 орбитали и 4 электрона. Понятно, что существует только три комбинации перекрытия трёх орбиталей (рис. 6). Это связывающая и разрыхляющая орбитали, но есть ещё несвязывающая орбиталь. Получается, что из симметрии «место» для такой орбитали в молекуле нашлось, и молекула может удерживать там электроны, хоть они и не вносят никакого вклада в связывание - «сколько выиграли, столько и проиграли». Так как 3 атома удерживаются только 2 электронами (на связывающей орбитали), то связь длиннее. Естественно, что электроны можно расставить только так, как показано на рис. 7. В итоге имеем, что у атома фосфора недостаточно орбиталей. Поэтому такие соединения называются орбитальнодефицитными электроноизбыточными.



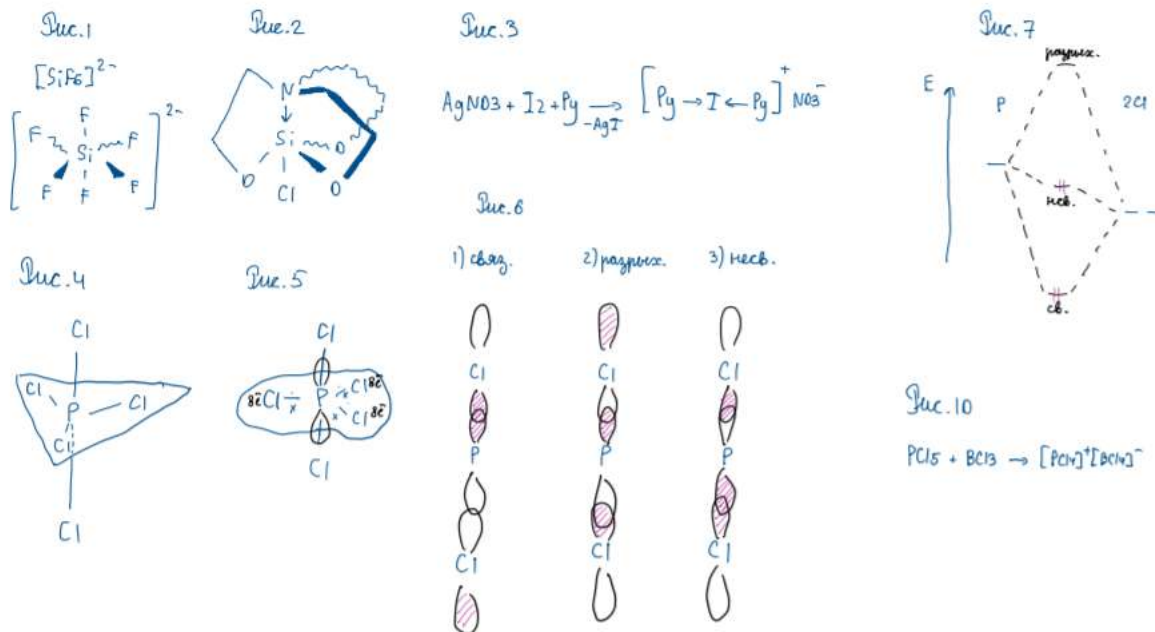
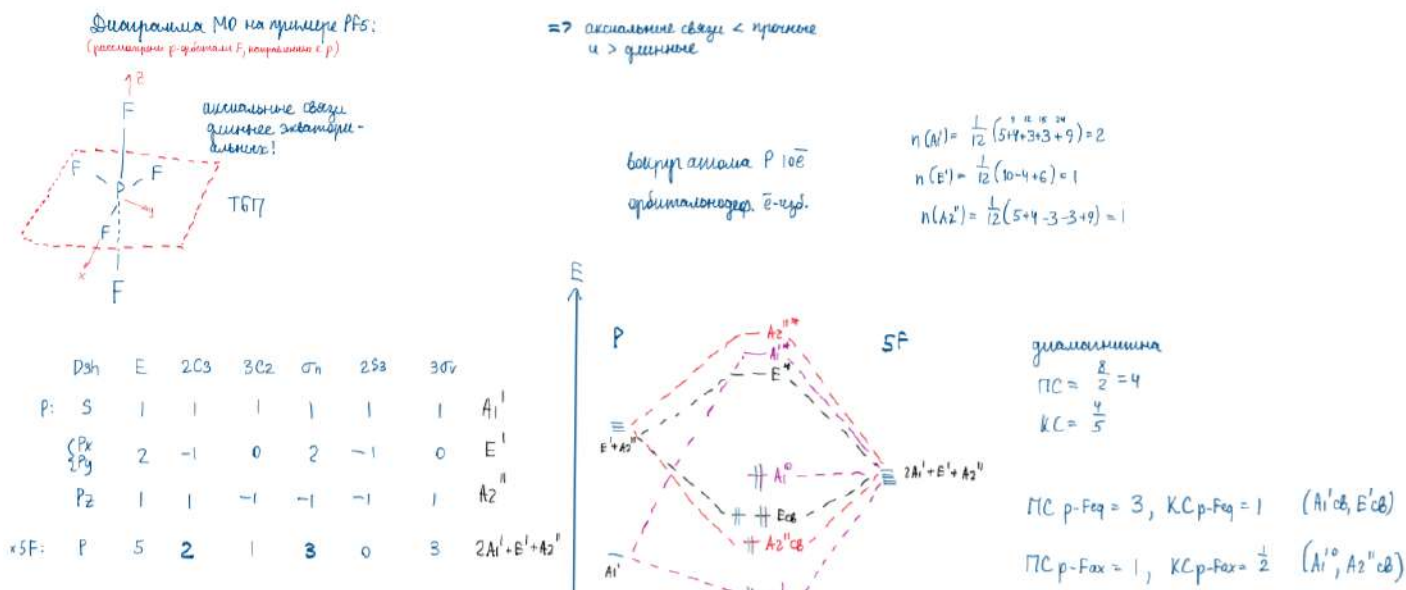
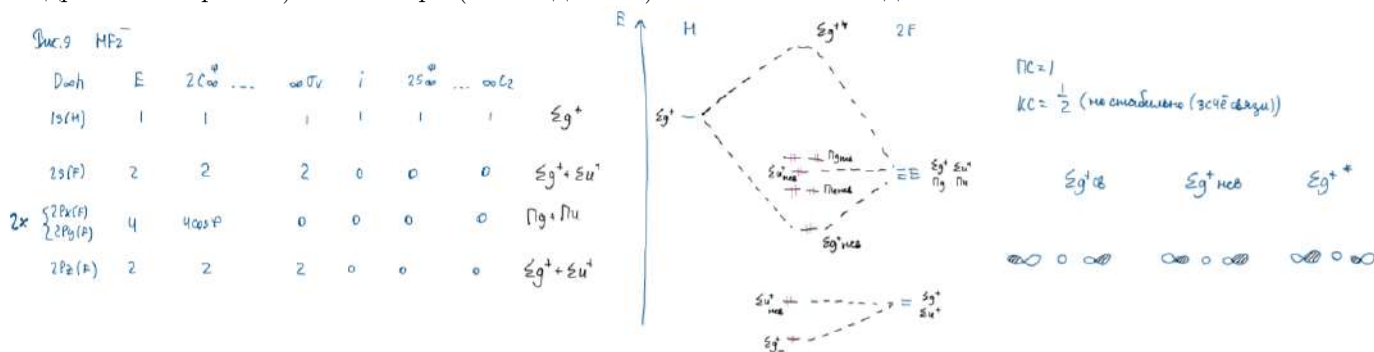


Диаграмма МО, учитывающая пять орбиталей фтора в  $PF_5$ , направленными к атому фосфора, приведена на рис. 8.

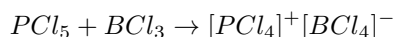


Заметим, что три комбинации перекрывания орбиталей существует и для центральных атомов с s-орбиталью, например, в  $HF_2^-$ . Это очень устойчивый молекулярный ион, хоть у водорода 4 электрона (правило инертного газа для него - 2 электрона). Диаграмма МО для такого аниона представлена на рис. 9. В вышеупомянутом гексафторсиликат-ионе (октаэдрическое строение) имеется три (по каждой оси) таких 3с4е-взаимодействия



Из вышеперечисленных особенностей электронного строения следуют некоторые химические особенности. Такие молекулы являются основаниями Льюиса, то есть, донорами электронной пары. Во-первых, если молекула отдаст электронную пару с несвязывающей орбитали, порядок её связывания не изменится. Во-вторых, если у молекулы было 10 электронов

(тот же  $PCl_5$ ), то в результате образуется очень устойчивая восьмизлектронная система. Пример реакции:



### 1.16. Особенности химического поведения электронодефицитных соединений, их связь с электронным строением.

Рассмотрим соединения бора типа  $BX_3$  (рис. 1). В газовой фазе и в растворах такие молекулы плоские (в кристалле могут быть неплоские). Кроме  $BH_3$ , это всё мономерные соединения.  $BH_3$  координируется в диборан  $B_2H_6$ . Вокруг атома бора находится 6 электронов, что не коррелирует с правилом инертного газа. Одна р-орбиталь бора остаётся пустой. Молекулы такого типа называются электронодефицитными орбиталеизбыточными. Заместители у бора могут быть как одинаковые (галогенид-ионы, органические заместители, гидроксил-ионы, водород), так и все разные.

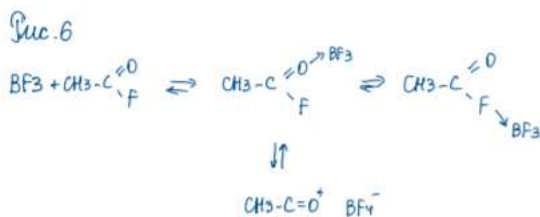
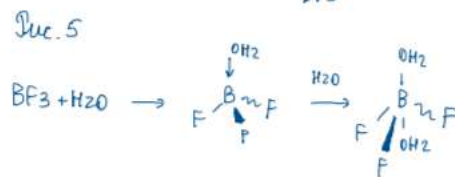
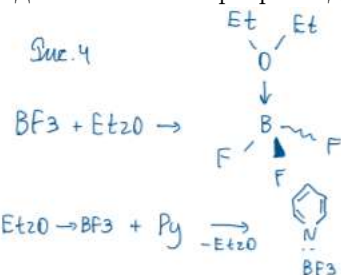
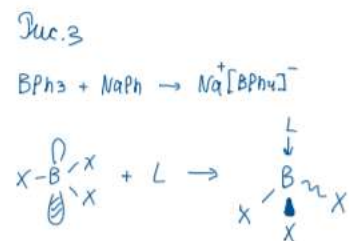
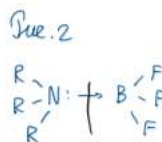
Важным свойством рассматриваемых соединений является способность взаимодействовать с лигандами (какая-то молекула, способная предоставить электронную пару, или несколько их). К лигандам можно отнести воду, простые эфиры, сульфиды, амины и т.д. Важно, что, к примеру, в аминах, связь разрывается не гомолитически, а гетеролитически, то есть электронная пара остаётся у азота (рис. 2)

Интересно, что при взаимодействии  $BX_3$  и лиганда всегда образуется тетраэдрическая структура (рис. 3). Получается, что добавление лиганда не только ликвидирует электронодефицитность молекулы, но и изменяет геометрию окружения атома бора.

На рис. 4 приведена реакция  $BF_3$  с диэтиловым эфиром. Реакция необратима, и диэтиловый эфир из молекулы можно удалить только реакцией с другим лигандом. Температура кипения такого продукта 101 градус, тогда как просто диэтиловый эфир - очень летучая и легкокипящая жидкость.

На рис. 5 приведена реакция  $BF_3$  с водой (в небольшом количестве, чтобы не допустить гидролиза). Наблюдается переход сначала от электронодефицитного соединения к электронодостаточному, а затем от электронодостаточного к электроноизбыточному

На рис. 6 представлена схема взаимодействия  $BF_3$  с фторангидридом уксусной кислоты.



На рис. 7 представлена диаграмма МО  $BF_3$

Рис. 7

	D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	
2s(B)	1	1	1	1	1	1	1	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
{ 2p(B) 2p <sub>3</sub> (B)	2	-1	0	2	-1	0	0	E <sup>1</sup>
2p <sub>2</sub> (B)	1	1	-1	-1	-1	1	1	A <sub>2</sub> <sup>1</sup>
3s 2s(F)	3	0	1	3	0	1	1	E <sup>1</sup> +A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
3p 2p(F)	3	0	1	3	0	1	1	E <sup>1</sup> +A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
3d 2p <sub>3</sub> (F)	3	0	-1	3	0	-1	-1	E <sup>1</sup> +A <sub>2</sub> <sup>1</sup>
3d 2p <sub>2</sub> (F)	3	0	-1	-3	0	1	1	E <sup>1</sup> +A <sub>2</sub> <sup>1</sup>

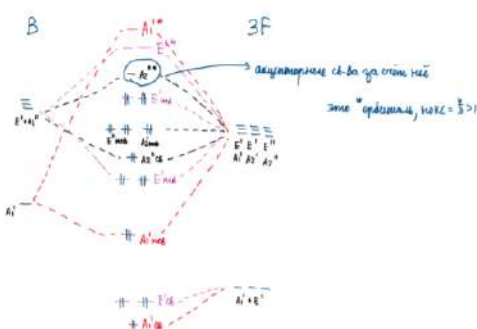


Рис. 8



Помимо соединений 3A группы (короткопериодная таблица), хорошим примером электронодефицитного соединения является молекула SO<sub>3</sub>. В газовой фазе эта молекула имеет плоское строение (рис. 8). В кристалле она не плоская, а составлена из тетраэдров, причем атомы кислорода одной молекулы выступают в качестве лиганда для другой молекулы (рис. 9). Как и у бора в BF<sub>3</sub>, у серы имеется свободная орбиталь, что позволяет ей быть сильной кислотой Льюиса, то есть, акцептором электронной пары.

На рис. 10 представлена реакция SO<sub>3</sub> с пиридином. Получающееся соединение имеет пирамидальное строение, является сильнейшей кислотой Льюиса, а заместить пиридин становится практически невозможно из-за сильной связи.

Рис. 9

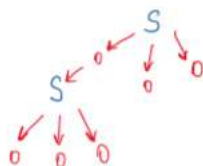
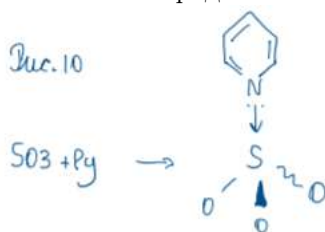
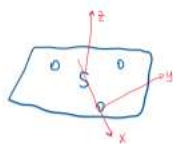


Рис. 10

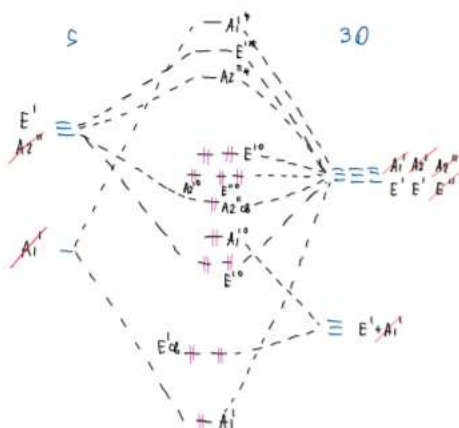


Заметим, что часто рисуют SO<sub>3</sub> с тремя двойными связями к атомам кислорода. На самом деле, такое изображение не очень корректно, ведь у серы будет целых 12 электронов. Из диаграммы МО (рис. 11) следует, что реально в связывании принимают только три орбитали серы, а одна p-орбиталь остается пустой. Взаимодействие же с ней p-орбиталей кислорода второстепенно, им можно пренебречь. Получается, более правильным рисунком будет рис. 8, где есть три донорно-акцепторные связи, и от этого степень окисления серы не изменится.

Рис. 11



	D <sub>3h</sub>	E	2C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	2S <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>	
s(S)	1	1	1	1	1	1	1	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
p <sub>x</sub> (S) p <sub>y</sub> (S)	2	-1	0	2	-1	0	0	E <sup>1</sup>
p <sub>z</sub> (S)	1	1	-1	-1	-1	1	1	A <sub>2</sub> <sup>1</sup>
3s s(O)	3	0	1	3	0	1	1	E <sup>1</sup> +A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
3p p <sub>x</sub> (O)	3	0	1	3	0	1	1	E <sup>1</sup> +A <sub>1</sub> <sup>1</sup>
3p p <sub>y</sub> (O)	3	0	-1	3	0	-1	-1	E <sup>1</sup> +A <sub>2</sub> <sup>1</sup>
3p p <sub>z</sub> (O)	3	0	-1	-3	0	1	1	E <sup>1</sup> +A <sub>2</sub> <sup>1</sup>



$$KC = 1 \frac{1}{3}$$

диамагнетизм

сильная к-та Льюиса

## 1.17. Соединения с водородными связями

Водородные связи представляют собой один из видов невалентного взаимодействия, ведущего к притяжению. Среди всех видов такого притяжения, после ион-дипольных взаимодействий, водородные связи - самые сильные. Но сравнению с ковалентными взаимодействиями, они, конечно, очень слабы (в среднем, 8-40 кДж/моль).

В водородной связи принимает участие атом водорода, уже связанный ковалентной связью с электроотрицательным атомом. Такая группа из двух атомов взаимодействует с другим (или таким же) высокоотрицательным атомом. Таким атомом может быть азот, кислород или фтор (хотя, к примеру, в газовой фазе в димере сероводорода тоже есть очень слабая водородная связь).

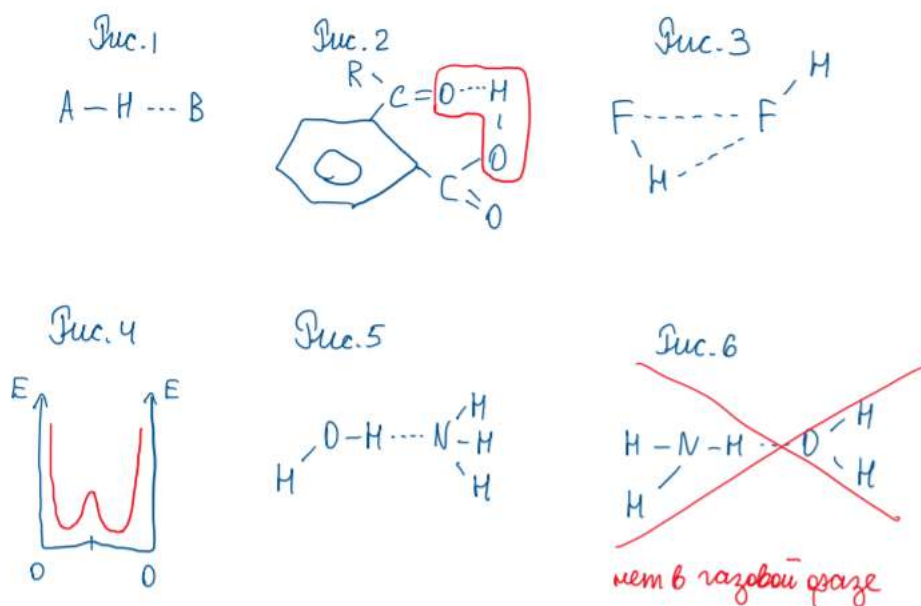
Графически водородную связь изображают точками, чтобы подчеркнуть невалентность взаимодействия (рис. 1)

Важными особенностями строения является то, что угол Э-Н-Э всегда, если этому ничего не препятствует, старается установиться на 180 градусов. Однако можно получить и соединения с угловыми водородными связями, как на рис. 2: в этом случае в молекула может выбрать внутримолекулярную связь, а не связь с соседней молекулой. Еще одним примером будет димер HF или H<sub>2</sub>O в газовой фазе (рис. 3): водородная связь будет искажена из-за диполь-дипольного взаимодействия. Получается, что угловые водородные связи образуются только «искусственно», когда нет выбора.

Также надо подчеркнуть, что атомы водорода, находящиеся между двумя связями, могут менять свои позиции, то есть мы имеем дело с динамическими системами. При этом, посередине между двумя атомами есть энергетический барьер, поэтому там водород самопроизвольно находиться не может. От величины этого барьера зависит то, насколько часто и быстро будут происходить переходы из одной формы в другую. График модели энергетического ящика на рис. 4.

Заметим, что ион  $F-H-F^-$  не может быть рассмотрен в рамках представления о водородных связях. Во-первых, он симметричный, то есть водород сидит ровно посередине между атомами фтора. Во-вторых, энергия связи значительно больше энергии водородной связи. В-третьих, расстояние между атомами фтора принципиально короче водородной связи.

В водородную связь более 80% вносит вклад кулоновское взаимодействие. Поэтому, например, ассоциат молекулы аммиака с водой будет выглядеть, как на рис. 5, а не как на рис. 6, ведь в первой структуре атом водорода на молекуле воды будет иметь больший частично положительный заряд, чем атом водорода у аммиака во второй структуре.



Наличие водородной связи сильно влияет на физические параметры вещества. У соединений, где характерны водородные связи (NH<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>O) наблюдается аномально высокие температуры плавления и кипения, по сравнению с их аналогами. Более того, сильно увеличивается значение диэлектрической проницаемости вещества. Такие соединения очень хорошо растворяют полярные соединения.

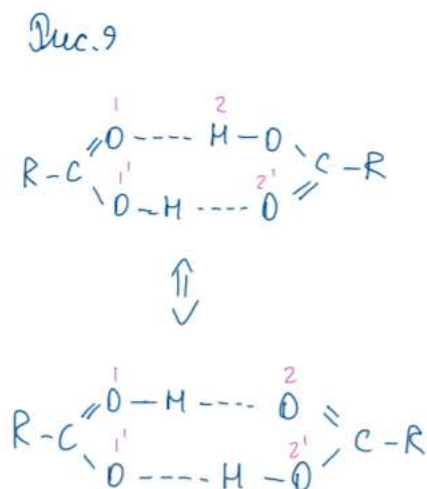
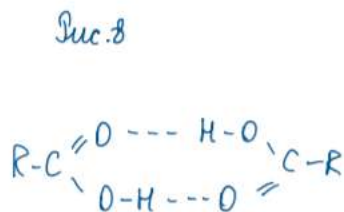
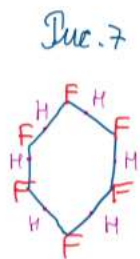
На молекулярном уровне наличие водородной связи ведёт к снижению расстояний между атомами по сравнению с суммой значений ван-дер-ваальсовых радиусов, что говорит о некотором химическом связывании, а не простом сближении атомов. Например, в кристаллической решетки фтора расстояние между двумя молекулами фтора будет больше, чем расстояние F-H-F, а расстояние O-H-O для водородной связи воды короче, чем сумма двух ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода.

Важную роль водородная связь играет в структуре льда. Существует большое количество различных кристаллических модификаций льда, но выяснено, что независимо от их кристаллической структуры все молекулы воды образуют связи друг с другом, участвует в этом каждый из атомов в молекуле воды. Во льду энергия одной водородной связи равна примерно 20 кДж/моль. В газовой фазе энергия водородной связи меняется из-за иной геометрии (образуются ассоциаты - димеры).

HF в газовой фазе, помимо димеров, может давать и циклические олигомеры (рис. 7)

Удобным объектом для рассмотрения водородных связей являются карбоновые кислоты. Многие из них кристаллизу-

ются с образованием димеров (рис. 8) и затем упаковываются в кристаллическую решётку. Примечательно, что расстояние О-Н-О такое же, как в воде, и водород тоже не локализован в одном месте и постоянно перемещается от одного атома кислорода к другому (рис.9)



## 2. Вопросы 2

## 3. Вопросы 3

### 3.1. Природа связи металл-лиганд. Основные положения теории кристаллического поля

По методу валентных связей образование комплекса представляет собой реакцию между основанием Льюиса (лигандами  $L$ ) и кислотой Льюиса (центральным атомом) с формированием ковалентных связей  $M-L$ .

По ТКП к катиону приближается электроотрицательный атом, например  $F^-$ . Он будет садиться на металл с избыточной электронной плотностью. Анион доходит до оболочки инертного газа, электронная плотность выдавливается. Происходит поляризация. За счёт поляризации анион подойдёт ближе, и будет выигрыш в энергии.

Согласно ТКП, взаимодействие между переходным металлом и лигандами возникает вследствие притяжения между положительно заряженным катионом металла и отрицательным зарядом электронов на несвязывающих орбиталях лиганда. Теория рассматривает изменение энергии пяти вырожденных  $d$ -орбиталей в окружении точечных зарядов лигандов. По мере приближения лиганда к иону металла, электроны лиганда становятся ближе к некоторым  $d$ -орбиталям, чем к другим, вызывая потерю вырожденности. Электроны  $d$ -орбиталей и лигандов отталкиваются друг от друга как заряды с одинаковым знаком. Таким образом, энергия тех  $d$ -электронов, которые ближе к лигандам, становится выше, чем тех, которые дальше, что приводит к расщеплению уровней энергии  $d$ -орбиталей.

ТКП: Металл мы рассматриваем структурированно, а лиганд точно и с отрицательным зарядом.

На расщепление влияют следующие факторы:

- Природа иона металла.
- Степень окисления металла. Чем выше степень окисления, тем выше энергия расщепления.
- Расположение лигандов вокруг иона металла.
- Природа лигандов, окружающих ион металла. Чем сильнее эффект от лигандов, тем больше разность между высоким и низким уровнем энергии.

### 3.2. Симметрия расщеплений $d$ -орбиталей. Энергия стабилизации кристаллическим полем.

#### ЭСКП

Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) — энергия электронной конфигурации иона переходного металла относительно средней энергии орбиталей. Стабилизация возникает вследствие того, что в поле лигандов энергетический уровень некоторых орбиталей ниже, чем в гипотетическом сферическом поле, в котором на все пять  $d$ -орбиталей действует одинаковая сила отталкивания, и все  $d$ -орбитали вырождены. Например, в октаэдрическом случае уровень  $t_{2g}$  ниже, чем средний уровень в сферическом поле. Следовательно, если в данных орбиталях находятся электроны, то ион металла более стабилен в поле лигандов относительно сферического поля. Наоборот, энергетический уровень орбиталей  $e_g$  выше среднего, и электроны, находящиеся в них, уменьшают стабилизацию.

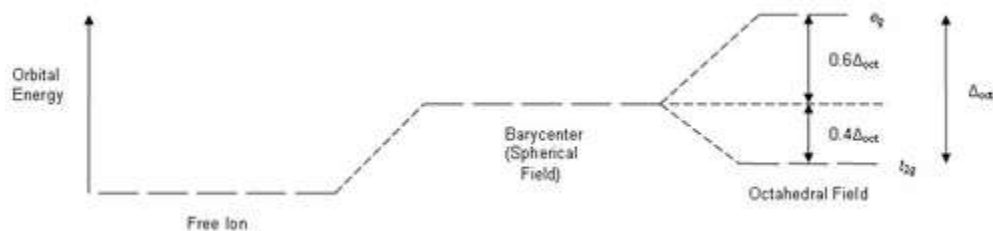


Рис. 1: диаграмма расщепления

### Типичные расщепления

Для получения этих расщеплений обычно рассматривают изолированные орбитали d, к которым "придвигают" 8 заместителей, получая октаэдрическое расщепление, от которого потом постепенно "убирают" заместители.

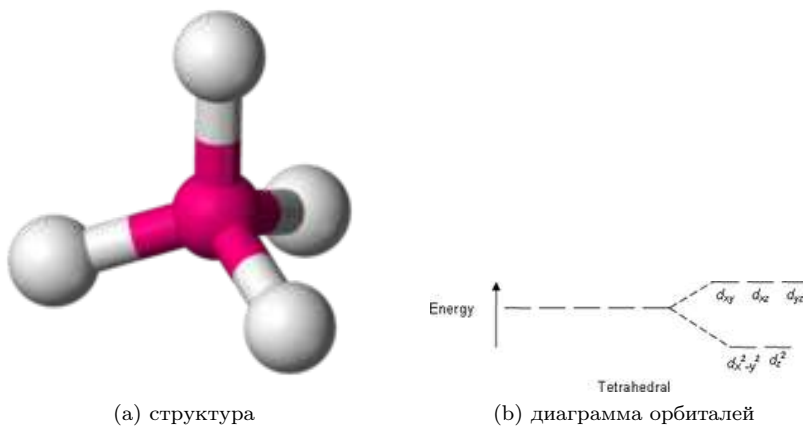


Рис. 2: Тетраэдрическое расщепление

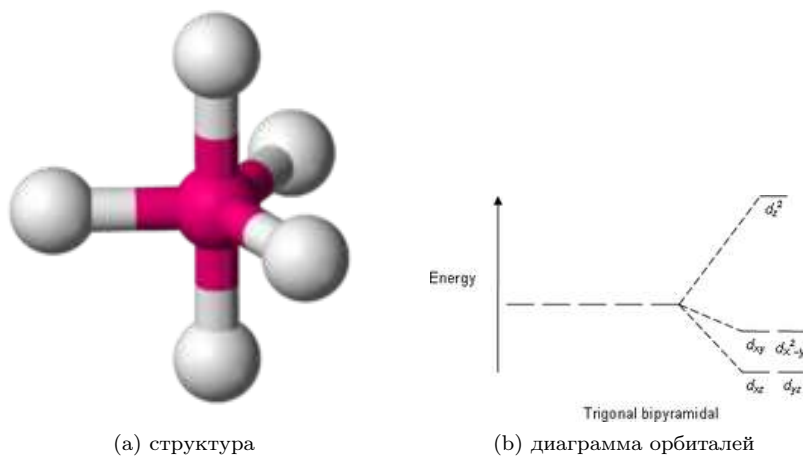
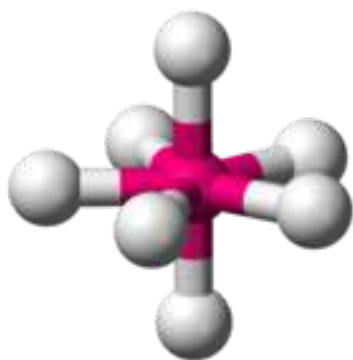
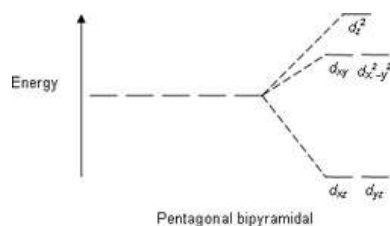


Рис. 3: Тригонально-бипирамидальное расщепление



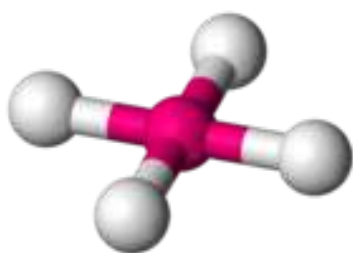


(a) структура

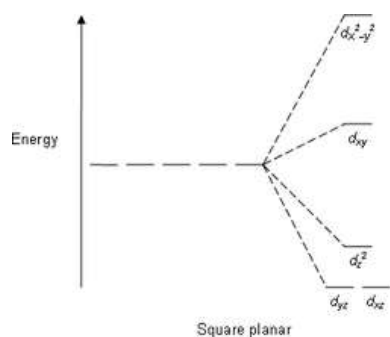


(b) диаграмма орбиталей

Рис. 4: Пентагонально-бипирамидальное расщепление

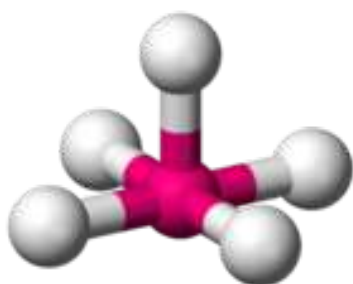


(a) структура

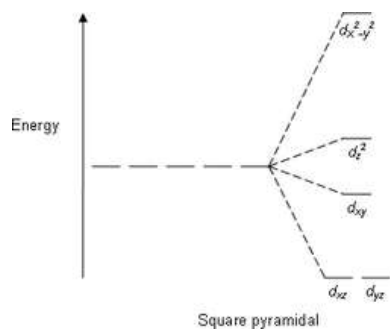


(b) диаграмма орбиталей

Рис. 5: Плоскоквадртное расщепление



(a) структура

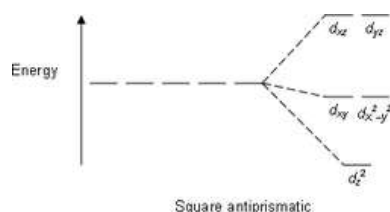


(b) диаграмма орбиталей

Рис. 6: Квадратно-пирамидальное расщепление



(a) структура



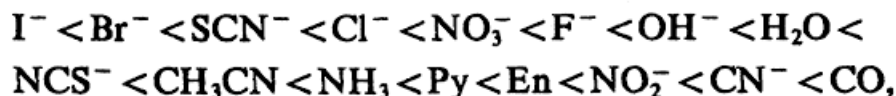
(b) диаграмма орбиталей

Рис. 7: Квадратно-антипризматическое расщепление

### 3.3. Сильное и слабое кристаллическое поле. Магнитные и спектральные свойства комплексных соединений переходных металлов

Лиганды делятся на две группы – сильного поля, которые расщепляют сильно-низкоспиновые комплексы, и лиганды слабого поля-высокоспиновые комплексы, которые расщепляют слабо.

Интенсивность поля возрастает в следующем ряду:



#### Октаэдрическое поле



схема заполнения электронов представлена на картинке

- для  $d^1 - d^3$  ситуация не зависит от расщепления
- для  $d^4$  ситуация меняется есть два варианта: для слабого(нижняя диаграмма) расщепления разница в энергии невелика и электроны остаются неспаренными. Образуются 4 неспаренных электрона для сильного расщепления разница в энергии уровней больше чем энергии спаривания, поэтому получается выигрыш в энергии, когда электрон опускается вниз и спариваются
- для  $d^5$  в низкоспиновом комплексе 2 спаренных электрона и 1 неспаренный в высокоспиновом комплексе пять неспаренных электронов для  $d^6$  в низкоспиновом комплексе получится полностью заполненные  $d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}$  орбитали- диамагнитный комплекс в высокоспиновом комплексе 4 неспаренных электрона
- для  $d^7$  в низкоспиновом комплексе 1 неспаренный электрон в высокоспиновом комплексе 3 неспаренных электрона
- для  $d^8 - d^9$  в низкоспиновом комплексе и в высокоспиновом комплексе будут одинаковые картины- по 2(для  $d^8$ ) и 3(для  $d^9$ ) электронов

#### Тетраэдрическое поле

тетраэдрические комплексы формируются только лиганды со слабым полем(высокоспиновые)-почему? потому что  $0.5\Delta_{oct} = \Delta_{tetr}$  (расщепление мало) и спариваться электронам не нужно а почему расщепление меньше?

- расстояние до лигандов в тетраэдрическом поле больше, взаимодействие хуже
- количество лигандов меньше, чем в октаэдрическом поле и поэтому отталкивание меньше энергия спаривания электронов ( $P$ ) больше, чем  $10D_q$  и первые 5 электронов заполняют по одному пять орбиталей и шестой(и последующие) электроны с обратным спином дополняют каждую орбитали.

#### магнитные свойства

магнитный момент у низкоспиновых меньше, так как электроны спариваются, а не переходят на другие уровни

$$\mu = 2\sqrt{s(s+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

s-суммарный спин

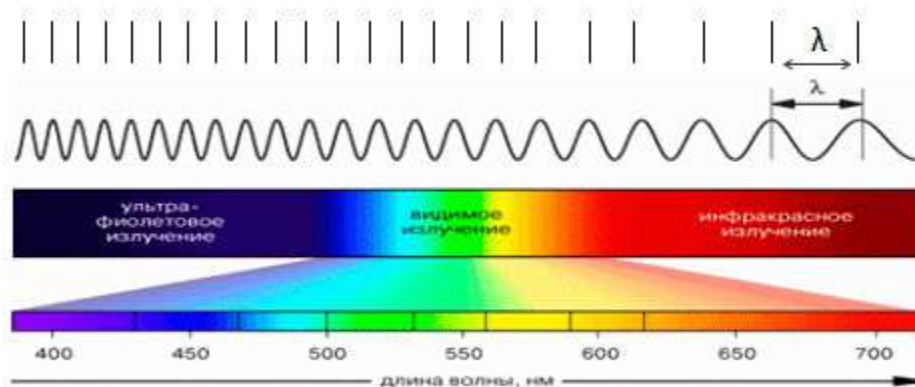
n-число неспаренных электронов



## Спектральные свойства

В зависимости от лигандов комплекс имеет разные цвета. При замещении лиганда изменяется не только число неспаренных электронов, но еще и цвет. В случае высокоспинового комплекса энергия расщепления меньше ( $E = h\nu$ ), следовательно частота перехода с  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  на  $d_z^2, d_x^2 - d_y^2$  меньше, а длина волны поглощаемого цвета больше. В случае низкоспинового комплекса ситуация обратная, энергия расщепления больше ( $E = h\nu$ ), следовательно частота перехода с  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  на  $d_z^2, d_x^2 - d_y^2$  больше, а длина волны поглощаемого цвета меньше (будет поглощать более коротковолновые волны).

### Соответствие частот и цветов



## 3.4. Вопрос 3. Эффект Яна-Теллера

### определение

Любая нелинейная молекула в вырожденном электронном состоянии будет искажаться и понижать свою симметрию, тем самым приводя к снятию вырождения.

Z-лиганды могут удаляться или приближаться к центральному атому, уменьшая взаимодействие L с орбиталями  $d_z^2, d_{xz}, d_{yz}$ .

Ниже показаны эффекты Я.-Т. для каждого из вариантов заполнения  $d$  орбитали.

<b>d<sup>1</sup></b> (Compression)	<b>d<sup>2</sup></b> (Elongation)	<b>d<sup>3</sup></b> (No Jahn-Teller Distortion)

<b>d<sup>4</sup> Low-spin</b> (Compression)	<b>d<sup>4</sup> High-spin</b> (Must distort but cannot specify whether it is elongated or compressed.)	<b>d<sup>5</sup> Low-spin</b> (Elongation)	<b>d<sup>5</sup> High-spin</b> (No Jahn-Teller Distortion)

<b>d<sup>6</sup> Low-spin</b> (No Jahn-Teller Distortion)	<b>d<sup>6</sup> High-spin</b> (Compression)	<b>d<sup>7</sup> Low-spin</b> (Must distort but cannot specify whether it is elongated or compressed.)	<b>d<sup>7</sup> High-spin</b> (Elongation)

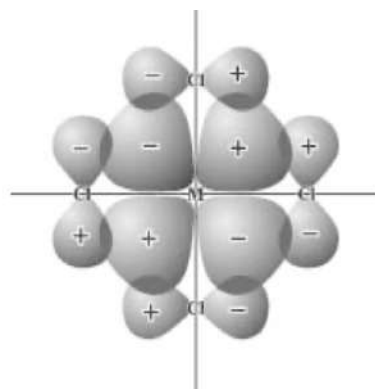
<b>d<sup>8</sup></b> (No Jahn-Teller Distortion)	<b>d<sup>9</sup></b> (Must distort but cannot specify whether it is elongated or compressed.)	<b>d<sup>10</sup></b> (No Jahn-Teller Distortion)

## Статический и динамический эффекты

Динамический эффект Я.-Т. – переходы между двумя минимумами. Требуется низкий барьер между минимумами.  
Статический эффект Я.-Т. – высокий барьер между минимумами, стабильное нахождение в одном из минимумов.

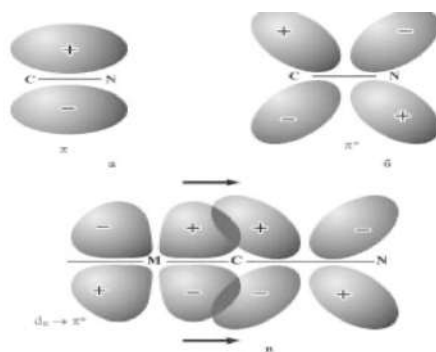
## 3.5. Спектрохимический ряд лигандов с позиций метода молекулярных орбиталей

Одним из главных достоинств ММО в применении к комплексам является возможность объяснения спектрохимического ряда лигандов. Для этого нужно принять во внимание взаимодействие между несвязывающими молекулярными орбиталями с атомными орбиталями лигандов, имеющих симметрию  $\pi$ -типа относительно линии связи металл-лиганд. Кроме электронных пар лигандов, ориентированных в направлении сигма-связи, у них остаются по две негибридизованные р-орбитали, ориентированные перпендикулярно линии связи металл-лиганд. Эти орбитали во многом определяют энергию расщепления  $\Delta_{oct}$  и, следовательно, объясняют расположение лигандов в спектрохимическом ряду.



**Рис. 13.** Снижению энергии расщепления кристаллическим полем в результате  $\pi$ -взаимодействия металл-лиганды. Неподеленные пары электронов на  $\pi$ -орбиталях лигандов Cl<sup>-</sup> отталкивают электроны, находящиеся на  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$ -орбиталях металла (M), вследствие чего эти орбитали становятся менее устойчивыми. Соответствующий энергетический уровень  $t_{2g}$  повышается, и энергия расщепления  $\Delta_0$  уменьшается

Если на  $d_{xy}$ -орбитали комплексообразователя есть электроны, то возникают силы отталкивания между электронными парами лигандов и электронами на несвязывающей орбитали. В результате орбиталь становится менее устойчивой, их энергия повышается, а энергия расщепления уменьшается. К числу таких лигандов относятся OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, которые являются лигандами слабого поля. Описанный эффект называется L-M- $\pi$ -взаимодействием. Лиганды со свободными орбиталями  $\pi$ -типа, например CN<sup>-</sup>, ведут себя по-другому. Большая часть электронной плотности находится в межъядерном пространстве, а не в направлении комплексообразователя, поэтому дестабилизирующий эффект оказывается небольшим. Но разрыхляющая  $\pi$ -орбиталь свободна, поэтому электроны с орбиталями комплексообразователя получают возможность переместиться на  $\pi^*$ -орбиталь лиганда. Этот эффект стабилизирует  $t_{2g}$ -орбиталь, понижая ее энергию. В результате энергия расщепления повышается и данное  $\pi$ -взаимодействие металла с лигандом можно рассматривать как дативное  $\pi$ -взаимодействие. Такие лиганды называются лигандами сильного поля (CN<sup>-</sup>, CO, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

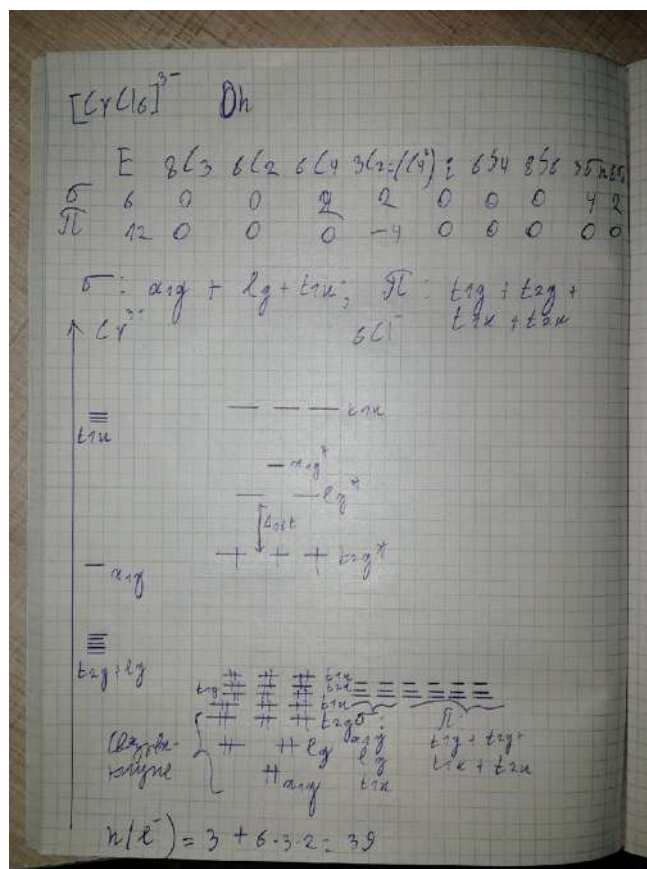


**Рис. 14.** Влияние  $\pi$ -связывания в циано-комплексах

### 3.6. Галогенидные комплексы 6 и 10 групп

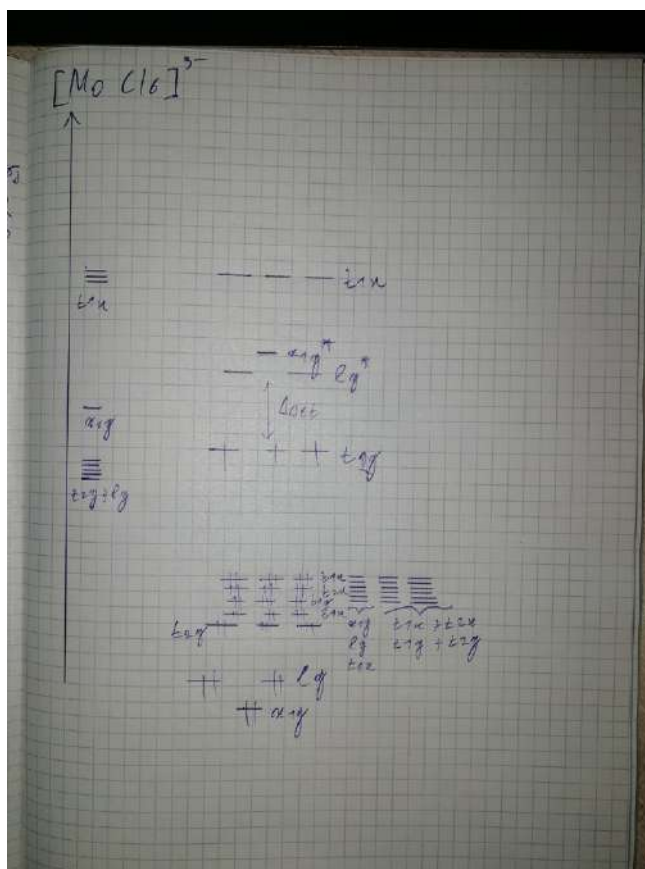
#### VI группа

Для него характерно координационное число 6, что соответствует октаэдру. МО комплекса  $[CrCl_6]^{3-}$ :



Мы рассматриваем р-орбитали хлора, т.к. на них есть нужные для связывания электроны, связывание может происходить по сигма- и пи-типу. Орбитали хлора ниже d-орбиталей хрома, т.к. хлор более электроотрицателен. Хорошо бы сравнить результаты с ТКП, которую использовать сильно проще. Здесь это так и получается,  $t_{2g}^*$ -орбитали имеют по 1 электрону. Первые заполненные 6 орбиталей связывающие ПС =  $(12-3)/2 = 9/2$ , КС =  $9/8$  (больше 1, комплекс прочный).

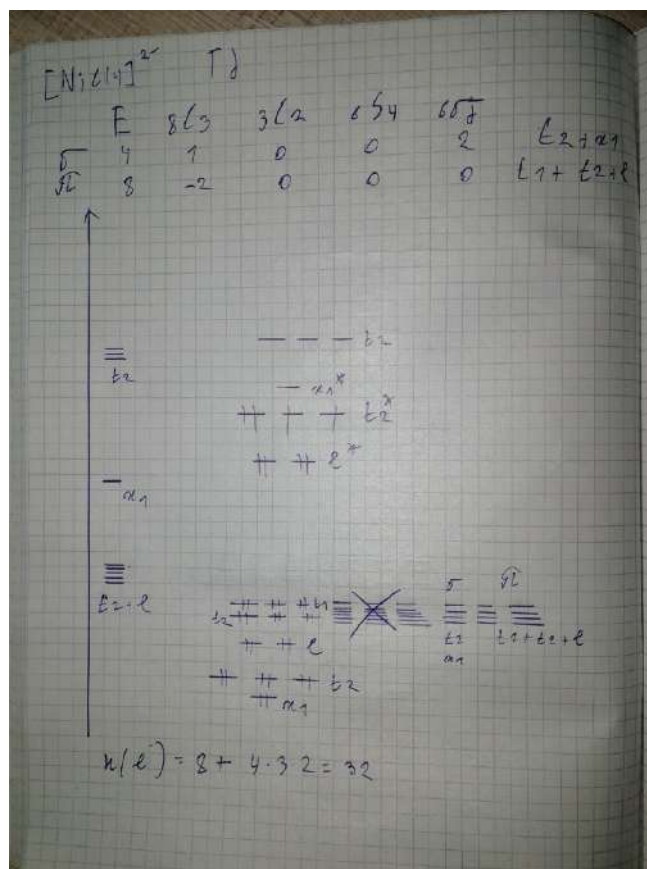
Магнитный момент, надеюсь, помним, как считать, с этим справитесь. Комплекс окрашен, т.к. щель по энергии маленькая. На это диаграмме видно, почему  $Cr^{2+}$  неустойчив, поле слабое и присоединение 1 электрона привело бы к заполнению  $e_g^*$ -орбиталей, чего комплексу не очень хочется. Для молибдена и вольфрама ситуация несколько иная. Они сильно выше по энергии, чем хром, в их комплексах поле сильное, они также образуют октаэдры (иногда встречаются тригональные призмы, но это экзотика):



Симметрия здесь абсолютно такая же. Здесь важно то, что  $t_{2g}$  связываются сильно хуже из-за плохого перекрывания, а вот  $e_g$ , наоборот, очень сильно, что делает расщепление большим. Окрашивания либо совсем нет, либо оно слабое из-за большой энергетической щели. В данном комплексе молибден имеет степень окисления +3, однако орбитали  $t_{2g}^*$  лежат довольно высоко. Это объясняет большую склонность молибдена и вольфрама к С.О.=+6, когда разрыхляющие орбитали пусты.

## X группа

Здесь комплексы никеля тетраэдрические, поле слабое:



Здесь лучшее перекрывание с орбиталями  $t_2$ , хуже – с орбиталями  $e$ , что можно увидеть из ТКП.  $ПС = (12-8)=2$ ,  $КС=1/2$ , комплекс не такой прочный. Всё остальное считаем сами, скажу лишь, что он окрашен, т.к. щель маленькая.

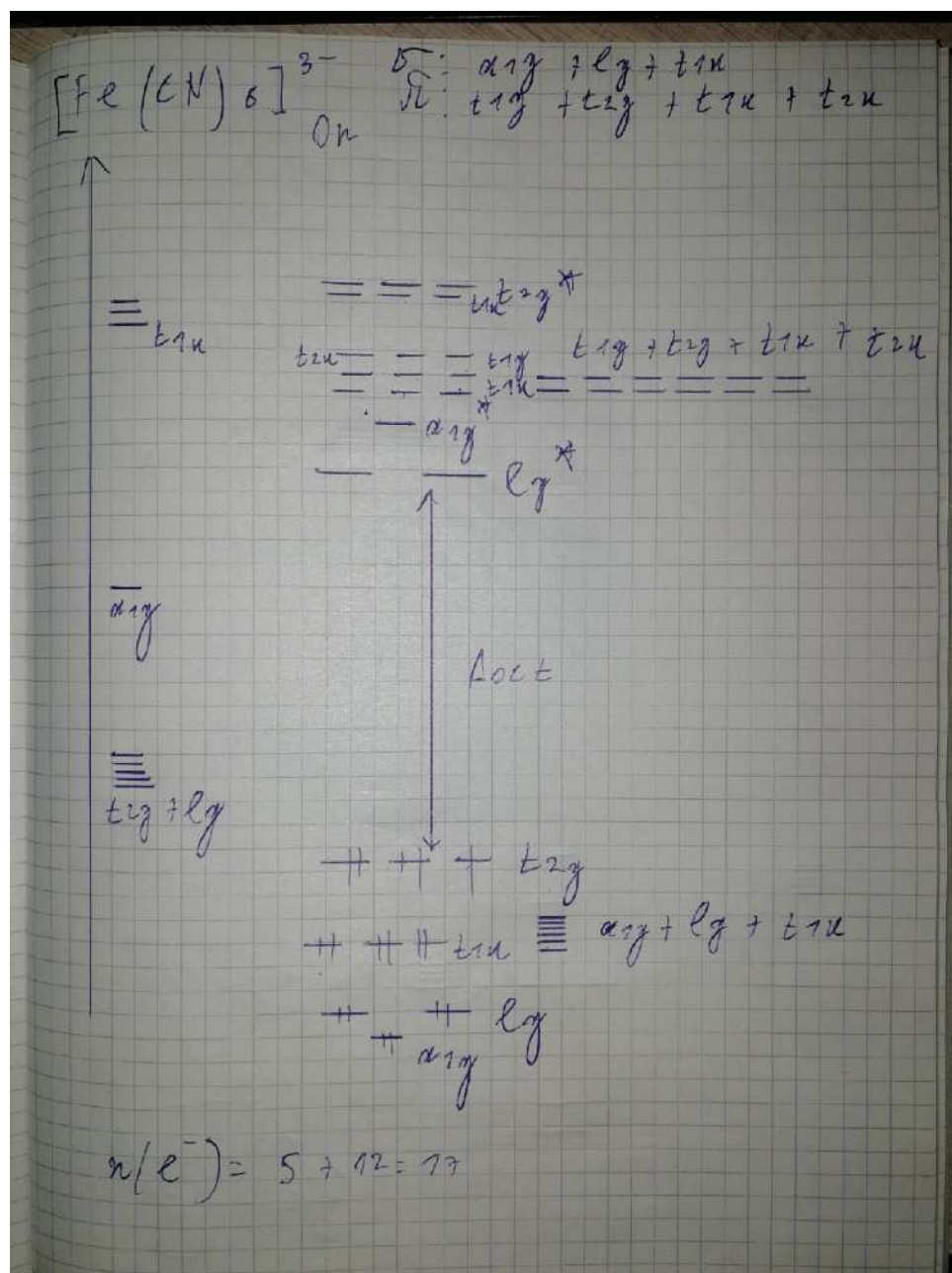
### Палладий и платина

Комплексы палладия и платины квадратные, поле сильное:





### 3.7. Цианидные комплексы 8 и 10 групп



Цианиды – лиганды сильного поля. Для 8 группы характерны октаэдрические комплексы, для 10 – квадратные. Начнём с 8 группы.

#### Красная кровяная соль(VIII гр.)

Стоит отметить, что точную форму разрыхляющих орбиталей можно определить только с помощью оператора проектирования, мы же основываем наши рассуждения на предположении, что разрыхляющие орбитали  $CN^-$  взаимно-перпендикулярны, что не является грубым приближением. Тогда симметрия аналогична галогенидным октаэдрическим комплексам. Разрыхляющие орбитали  $CN^-$  расположены высоко по энергии, в силу чего поле в комплексе сильное. ТКП с этим вполне согласна.  $ПС=5.5$ ,  $Кс=0.9$

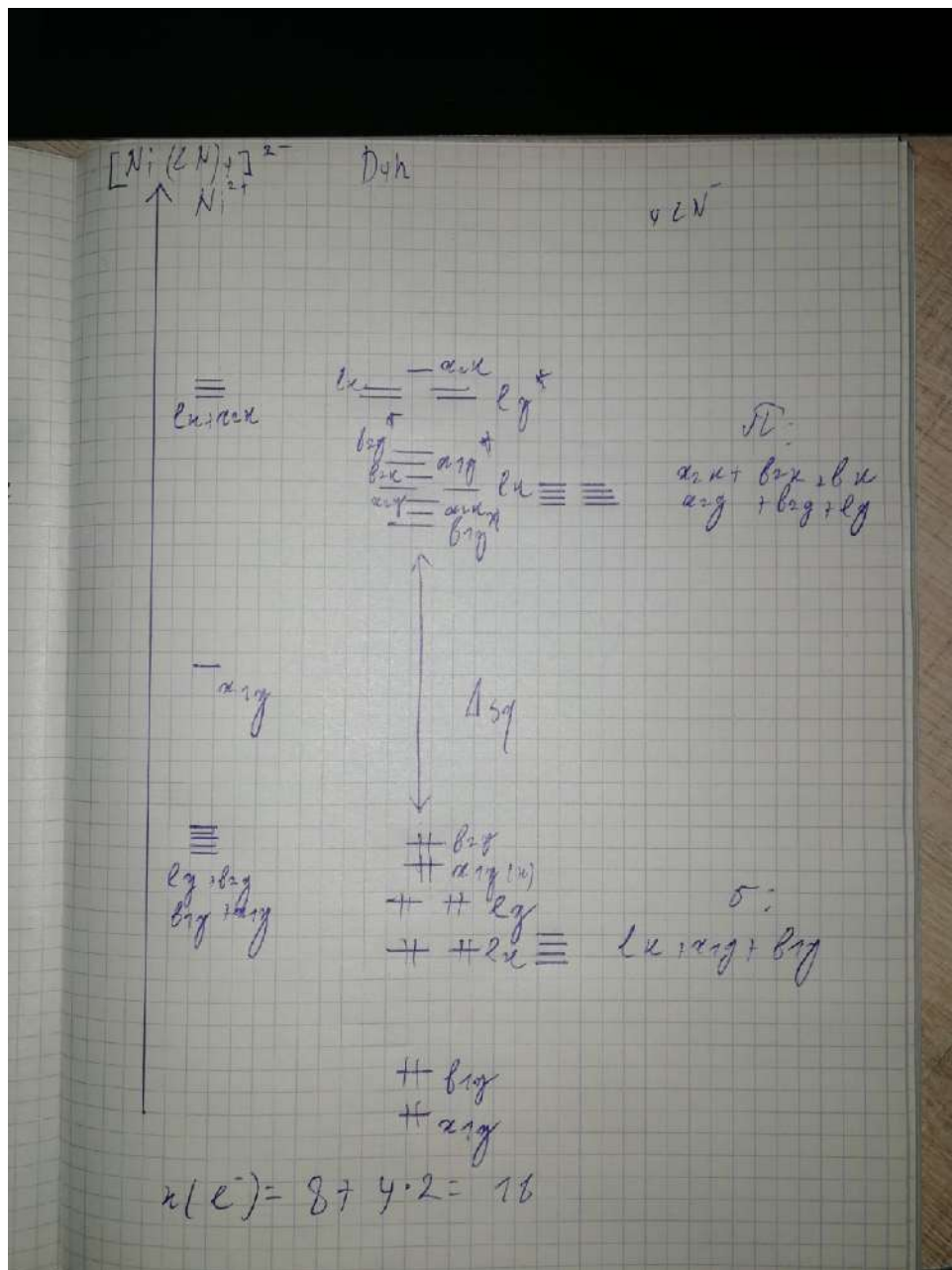
Отмечу, что при добавлении 1 электрона на связывающую орбиталь  $t_{2g}$  мы получим анион жёлтой кровяной соли( $ПС=1$ ), что объясняет устойчивость  $Fe^{2+}$  в комплексах с лигандами сильного поля. Окраска этих комплексов обусловлена другими факторами, так как перепрыгивание электрона на  $e_g^*$ -орбитали требует высокоэнергетической волны, длина которой, скорее будет в зоне ультрафиолета.

При переходе к рутению и осмию картина изменится несильно. Орбитали металла будут выше по энергии, перекрытие  $eg$  будет лучше,  $t_{2g}$  – не сильно лучше, если не хуже. Это приведёт к увеличению энергетической щели.



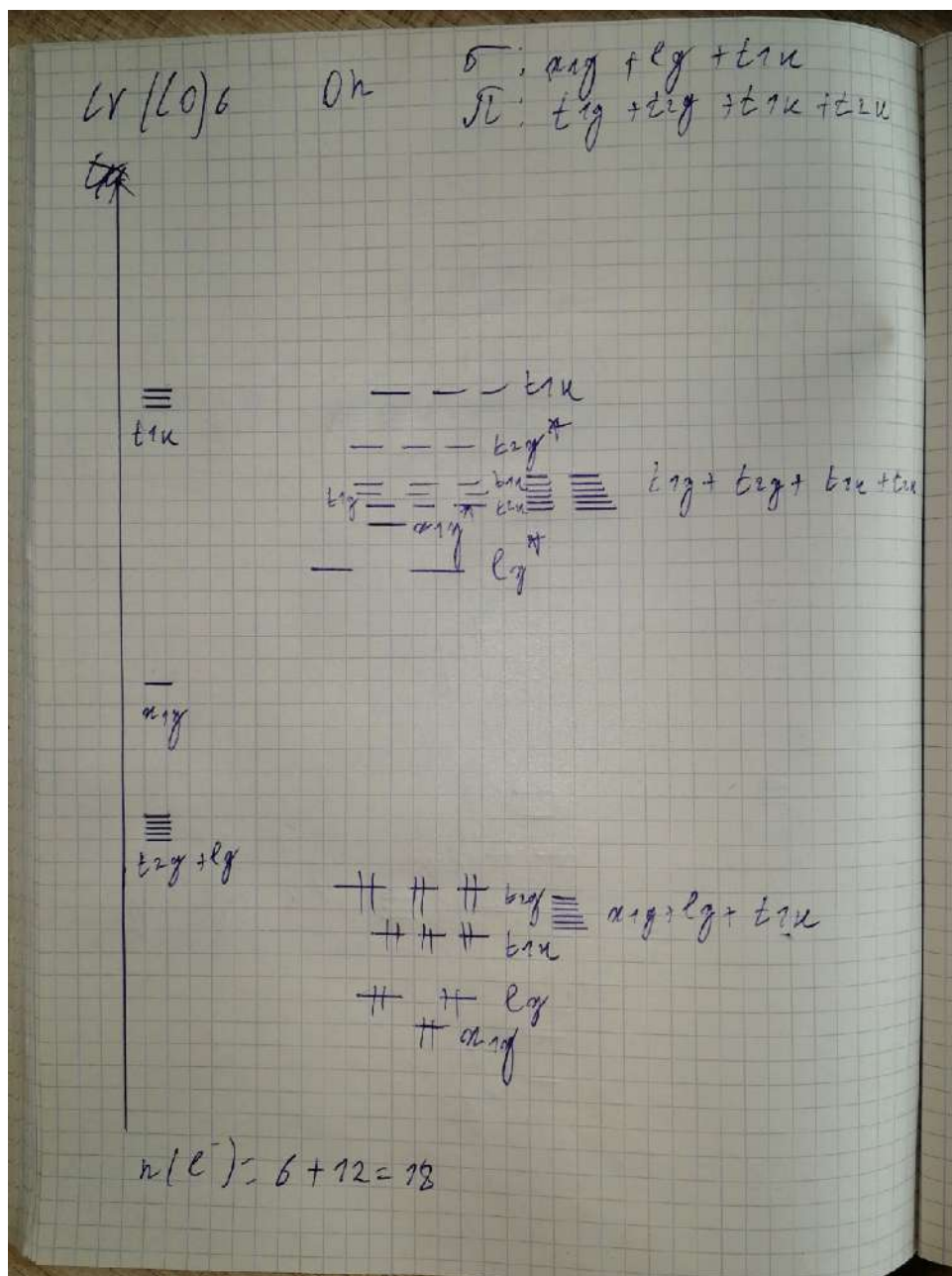
## Тетрацианидникель (X гр.)

Симметрия, опять-таки аналогична галогенидным квадратным комплексам. Интересно то, что с лигандами слабого поля  $Ni^{2+}$  даёт тетраэдры, а с лигандами сильного поля – квадраты. Расщепление здесь соответствует квадратному из ТКП. Отмечу, что орбиталь  $b_{2g}$  будет почти несвязывающей из-за плохого перекрывания. ПС=4, КС=1, комплекс диамагнитный. При переходе к палладию или платине картина почти не изменится, т.к. их орбитали выше, чем у никеля.



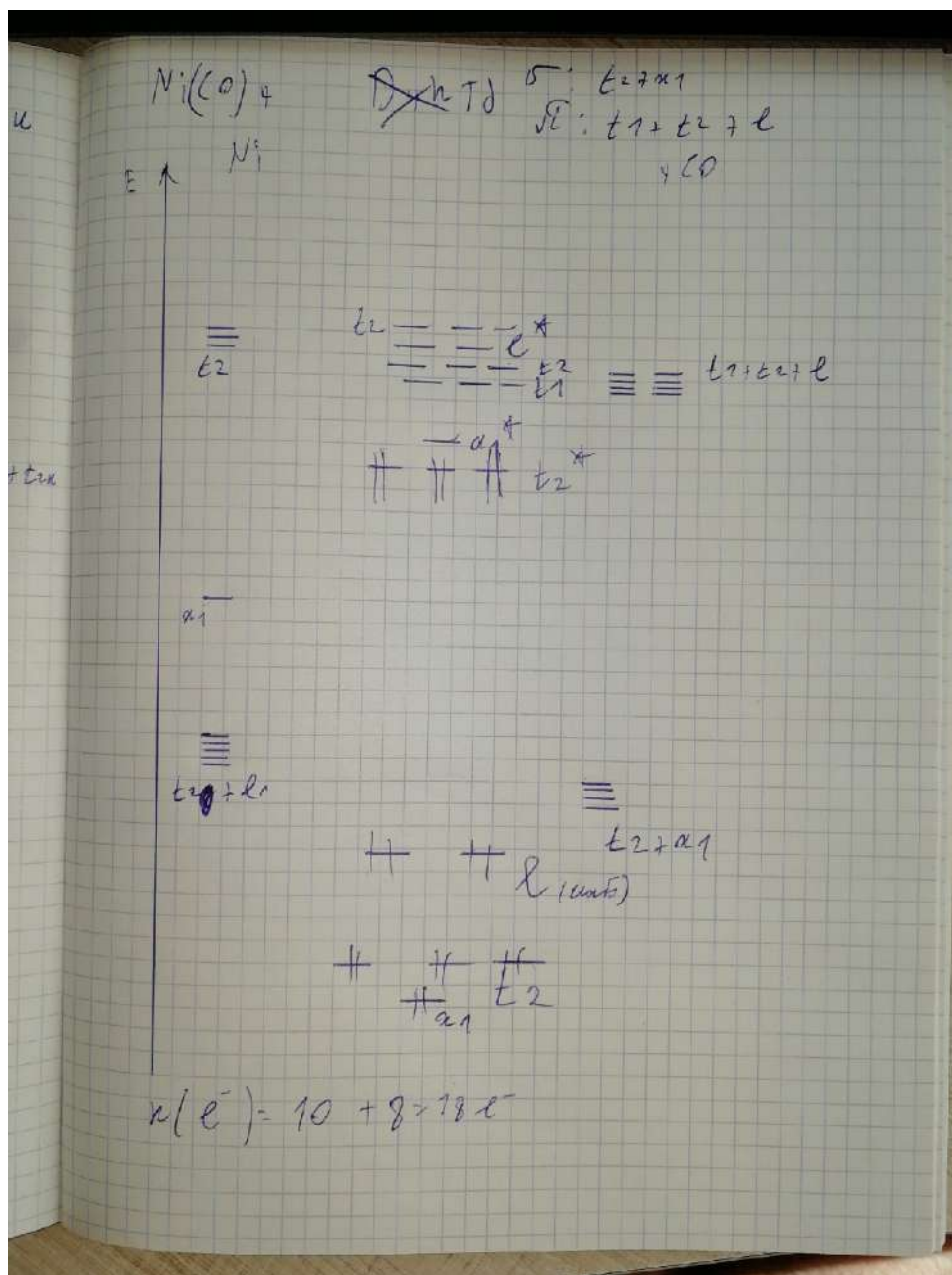
## Карбонилы 6 и 10 групп

Карбонильные лиганды очень похожи на цианидные, однако в их случае ориентироваться на ТКП не рекомендуется, ведь CO, как и металл, не заряжен.



Строение октаэдрическое. Здесь выполняется правильно Сиджвика. Заполнены все связывающие орбитали, комплекс довольно прочный. Диамагнитен, окрашивания почти не видно. ПС=6, КС=1.

Если идти к молибдену и вольфраму, то там орбитали металла ещё выше. Связывание с  $e_g$  и  $a_{1g}$  ухудшается, прочность комплексов падает.



X гр.

Рассмотрим  $Ni(CO)_4$ , который имеет форму тетраэдра:

Здесь ситуация интереснее, т.к. заполнена и часть разрыхляющих орбиталей, что подтверждается меньшей устойчивостью этого комплекса. Он диамагнитен и бесцветен, т.к. орбиталь  $a_1^*$  сильно выше, чем  $t_2^*$  (просто масштаб хреновый). Для платины и палладия таких карбонилы не зафиксировано, т.к. они не склонны к отдаче электронов на  $\pi^*$ -орбитали CO.

### 3.8. Особенности электронного и геометрического строения нитрозильных комплексов. Описание связи металл - нитрозил. Сравнение со связью M-CO. Природа связи M-CO и M-NO

#### Электронное строение

похоже на CO, но с 1 е на  $\pi^*$  орбитали. Донирование 3 е.  
 $\pi$ -орбитали лежат низко

На  $\pi^*$  есть 1 е, который может участвовать в связывании  
 $NO(+)$  изоэлектронен CO

## Геометрия

может донировать 3 е или 1 е.

1е:

угол  $MNO$  - не 180 град., связь M-N длиннее

3е:

угол  $MNO$  - ровно 180 град., связь M-N короче

## Связь M-NO и M-CO

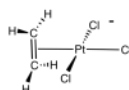
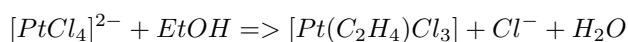
электронов донируется	1е или 3е	2е
$\pi$ -акцептор	редко	хорошо
ионность	отн. высокая	малая

Угол  $MNO$  зависит от: природы лиганда; других лигандов металла; стерического фактора

## 3.9. Особенности электронного и геометрического строения олефиновых комплексов, по сравнению с карбонильными. Модель Дьюара-Чатта-Дункансона

### Строение олефиновых комплексов на примере соли Цейзе

:



Ось связи  $CC$  перпендикулярна комплексу.

Между молекулой этилена и центральным атомом - боковая дативная связь: частичная передача электронной плотности с  $\pi$ -орбитали лиганда на вакантную орбиталь M и с заполненной d-АО M на вакантную  $\pi^* - L$ .

- Высокое сродство к электрону металла увеличивает  $\sigma$ -донирования  $M - \text{olefine}$  в химическую связь
- Низкое значение энергии возбуждения увеличивает вклад  $\pi$ -компоненты  $M - \text{olefine}$ 
  - Ni:  $PE = 1.72eV$ ,  $d^{10}$ ,  $E_A = 1.20eV$  - хороший  $\pi$ -донор
  - Hg:  $PE = 12.8eV$ ,  $d^{10}$ ,  $E_A = 16.9eV$  - хороший  $\pi$ -акцептор
  - Pd:  $PE = 3.05eV$ ,  $d^8$ ,  $E_A = 18.56eV$  - хороший  $\pi$ -донор и  $\pi$ -акцептор
- Олефин способен сохранить как в роли кислоты, так и основания Льюиса, тем самым сохраняя низкую полярность связи.
- Энергия связи  $M$ -олефин определяется вкладом обр.  $\pi$ -донирования.

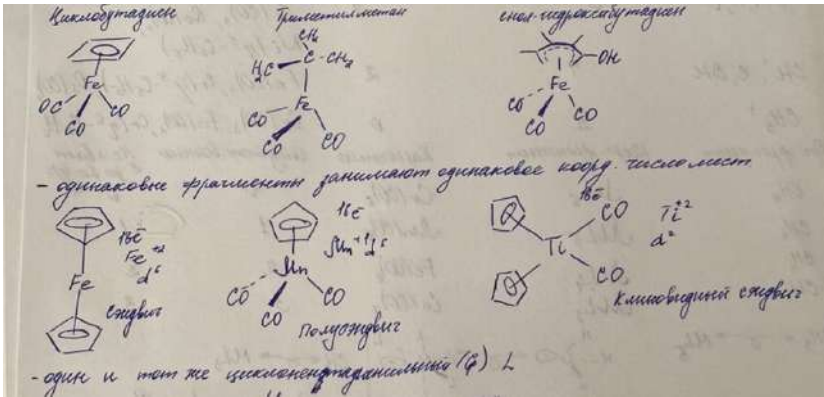
### Модель Дьюара-Чатта-Дункансона

Данная модель рассматривает оба механизма - как прямое, так и обратное донирование. От того, какие заместители и лиганды есть у олефина и лиганда соответственно, зависит то, какой из механизмов будет преобладать:

- Донорные заместители у олефина - увеличивают вклад  $\pi - \text{olefine} \Rightarrow d - Me$
- Акцепторные заместители у олефина - увеличивают вклад  $d - Me \Rightarrow \pi^* - \text{olefine}$
- Акцепторные лиганды металла - увеличивают вклад  $\pi - \text{olefine} \Rightarrow d - Me$
- Донорные лиганды у металла - увеличивают вклад  $d - Me \Rightarrow \pi^* - \text{olefine}$

3.10. Концепция изолобальной аналогии с позиции метода молекулярных орбиталей. Изолобальные ряды

Изолобальная аналогия - одинаковое число граничных орбиталей(высших занятых и низших валентных) со сходными свойствами, близкими энергиями и одинаковым числом электронов.



Электронноэквивалентные

Недостающие электроны	Гл. группа	Карбонилы
1	Cl, Br, I (7e)	$Mn(CO)_5$ , $Co(CO)_4$ - 17e
2	S (6e)	$Fe(CO)_4$ , $Os(CO)_4$ - 16e
3	P (5e)	$Co(CO)_3$ , $Ir(CO)_3$ - 15e

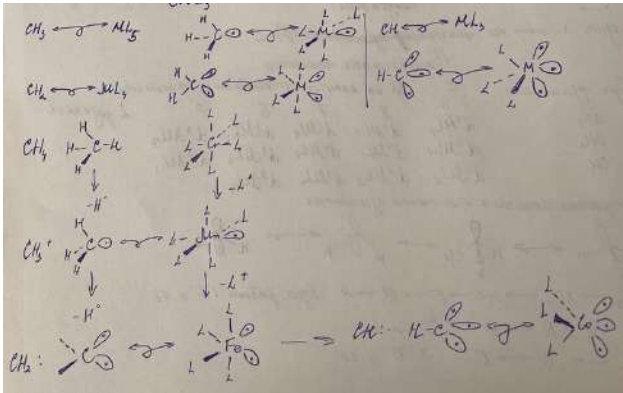
1	К.ч. металла на котором построена аналогия				
Орг. фрагмент	9	8	7	6	5
$CH_3$	$d^1 ML_8$	$d^3 ML_7$	$d^5 ML_6$	$d^7 ML_5$	$d^9 ML_4$
$CH_2$	$d^2 ML_7$	$d^4 ML_6$	$d^6 ML_5$	$d^8 ML_4$	$d^{10} ML_3$
$CH$	$d^3 ML_6$	$d^5 ML_5$	$d^7 ML_4$	$d^9 ML_3$	NA

Изолабильные соотношения

Орг. группа	валент. е	скелетные е	металлоорганические примеры
$CH_3$	7	5	$Mn(CO)_5$ , $Fe(CO)_5$ , $Mo(CO)_3(\eta^5 - C_5H_5)$
$CH_3^+$	6	4	$Cr(CO)_5$ , $PtCl_3^-$ , $Mn(CO)_2(\eta^5 - C_5H_5)$
$CH_2$	6	4	$Fe(CO)_4$ , $Cr(CO)_5$ , $Cu(\eta^5 - C_5H_5)$
$CH$ , $N$ , $O^+$	5	3	$Co(CO)_3$ , $Re(CO)_4$ , $Ni(\eta^5 - C_5H_5)$
$CH^+$ , $C$ , $BH$	4	2	$Fe(CO)_3$ , $Os(CO)_3$
$CH_3^+$	2	3	$Cr(CO)_3$ , $Fe(CO)_2$ , $Cr(\eta^6 PhH)$

И еще немного

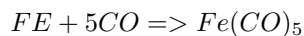
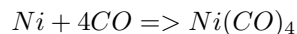
Орг. фрагмент	Неорг. фрагмент	Карбонил	Отсутст. вершин	Не хват. электронов
$CH_4$	$ML_6$	$Cr(CO)_6$	0	0
$CH_3$	$ML_5$	$Mn(CO)_5$	1	1
$CH_2$	$ML_4$	$Fe(CO)_4$	2	2
$CH$	$ML_3$	$Co(CO)_3$	3	3





$CrCl_3$	$CrH_5$	$CrH_6$	$CrH_7$	$Cr$
$CrCl_2$	$CrH_4$	$CrH_5$	$CrH_6$	$Cr(100)$
$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$
$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$
$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$	$Cr(100)$

### 3.11. Особенности электронного строения карбонилы d-элементов, описание связи металл – карбонил, включая трехцентровое взаимодействие M-C(O)-M'



#### Электронное строение

CO - лиганд сильного поля, имеющий орбитали, способные к перекрыванию по π-типу.

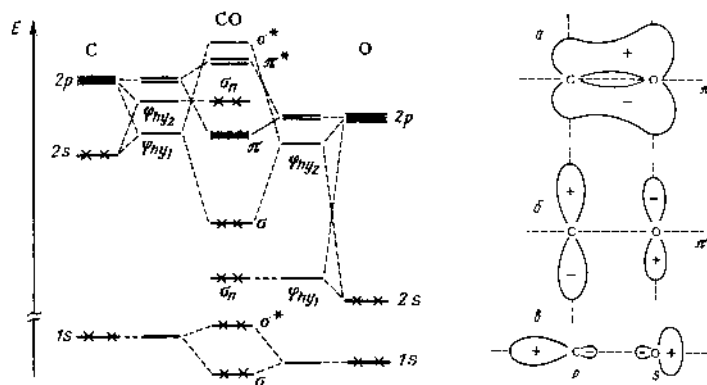


Рис. 8



Рис. 9

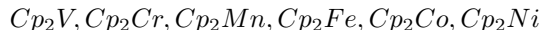
- Занятая связывающая орбиталь частично имеет характер  $\pi^*$ -орбитали карбонила: электронная плотность с металла делокализуется между ним и CO, что приводит к удлинению CO и сокращению порядка связи
- Это компенсирует донирование на металл неподеленной парой углерода - обратное связывание
- длина связи CO в карбонильном лиганде выше, а частота колебаний CO - меньше чем у изолированного CO

Для металлов в начале характерно насыщение электронной оболочки металла, за счет двухэлектронного донирования. Для металлов ближе к концу периода d-орбитали заполнены, и металл донирует электроны CO

### 3.12. Электронное строение (с позиций ММО) бисциклопентадиенильных комплексов переходных металлов

#### Металлоцены

Ферроцен - устойчив кинетически, но не термодинамически. Соединения устойчивы в довольно широком диапазоне:



Все эти соединения идентичны структурно, по составу тоже, только имеют разные длины связи.

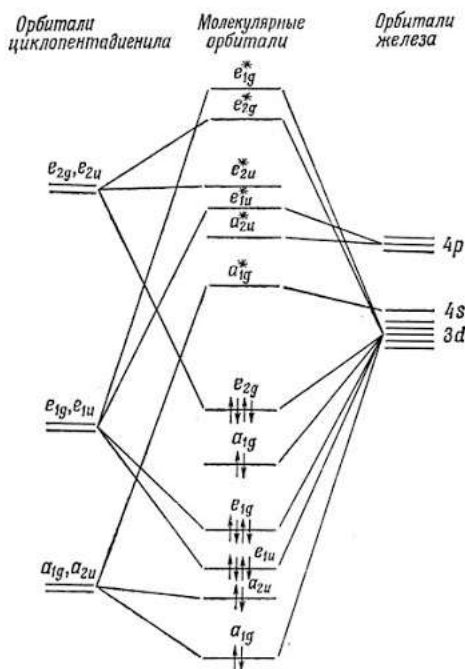
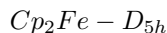


Рис. 10

- Всего 59 орбиталей, из них 40 - обеспечивают связи в кольце и не учитываются при рассмотрении
- Сильно переурывание по  $\pi(Cp(e_1) - d_{xz}, Cp(e_1) - d_{yz})$ , почти равно нулю  $\sigma(Cp(e_1) - d_z^2)$ .
- Слабосвязывающие орбитали:  $e_2, e_1$ , из-за этого устойчивы  $Cp_2V(16e), Cp_2Cr(16e), Cp_2Mn(17e)$
- $Cp$  -  $\sigma$ -донор, сильный  $\pi$ -донор, слабый  $\sigma$ -акцептор.

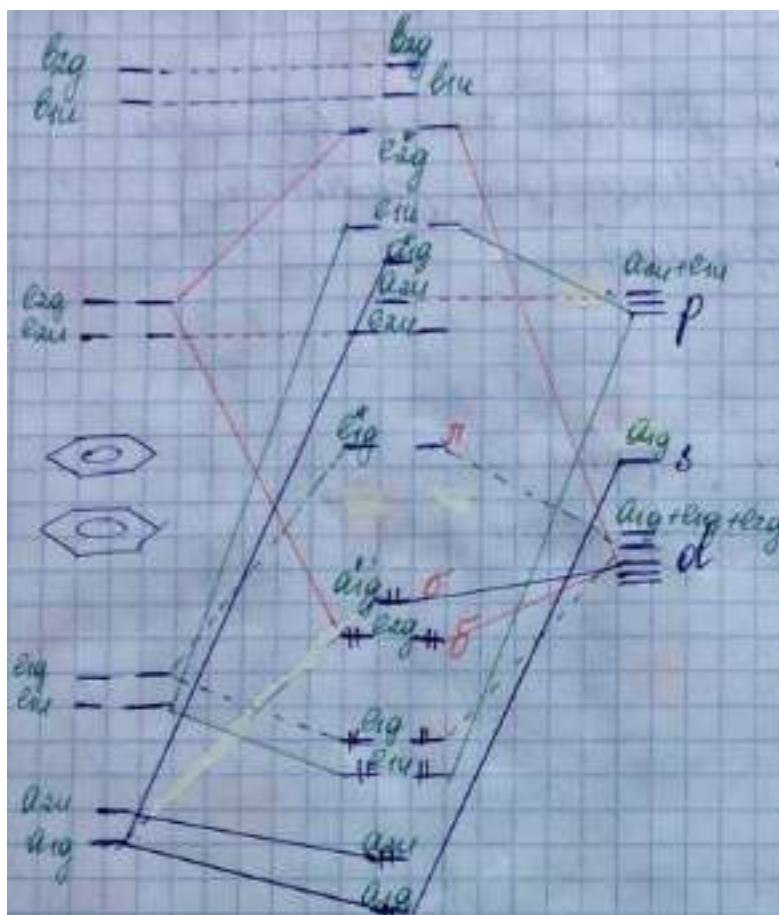
### 3.13. Ареновые соединения металлов



- $a_{1g}$  взаимодействует с  $s$  и  $d_z^2$  (с первой лучше, так как она более диффузна)
- $a_{2u}$  с  $p_z$  - энергии очень далеки, слабосвяз. и слаборазр.
- $e_{1g}$  с  $d_x^2$  и  $d_y^2$  ( $\pi$ -связывание, хорошее перекрытие, направлены к  $L$ )
- $e_{1u}$  с  $p_x, p_y$  - большая разность в энергиях, слабосвяз. и слаборазр., параллельно  $L$
- $e_{2g}$  с  $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$  ( $\sigma$ -связывание, параллельно  $L$ )

Особенности:

- орбитали металла более диффузные, из-за нулевого, в не  $2+$  заряда, как у  $Cr$
- $L$  - хороший  $\sigma$  и  $\pi$  донор
- $e_{2g}$  связывает сильнее чем в  $Cp_2Fe$ , из-за лучшего перекрытия (цикл больше), и меньшей разности энергий

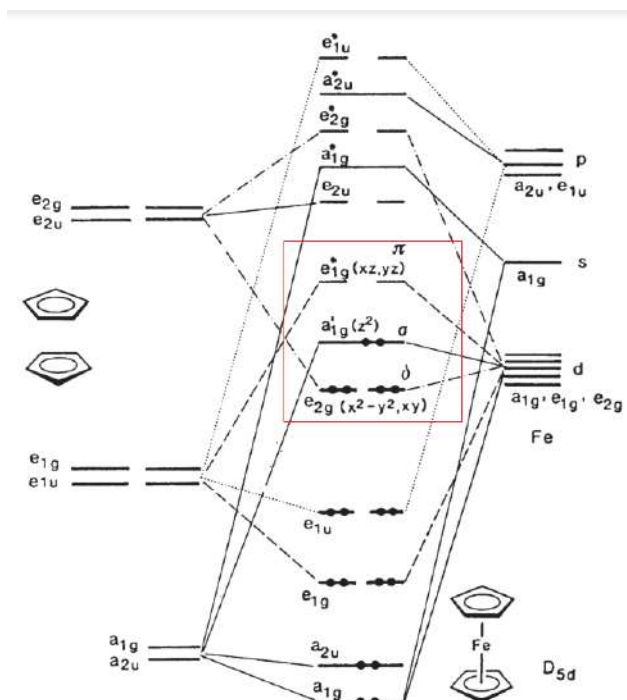


### 3.14. Тенденции изменения энергий ионизации для различных сэндвичевых соединений

## Циклопентадиенил

Нарисовать для правильного ответа достаточно лишь выделенное красным

Потенциалы ионизации объясняются исходя из диаграммы МО сэндвичевых соединений. Для  $Cr$  закономерность: потенциал ионизации уменьшается до кобальтоцена, а затем возрастает.



Потенциал ионизации кобальтоцена близок к натрию, так как у него имеется один электрон на разрыхляющей орбитали



$e_{1g}$ , который выгодно отдать и образовать 18-ти электронную конфигурацию. К тому же  $e_{1g}$  орбиталь близка по энергии к s орбитали металла (если бы кобальт был s металлом, то электрон уходил бы именно оттуда). У манганоцена потенциал ионизации больше (не намного), чем у ферроцена, так как меньше электронов на несвязывающей орбитали.

Хромоцен (16-ти электронная система) – заполнено  $e_{2g}$ . Потенциал ионизации так же больше, чем у ферроцена и манганоцена. У никелоцена 20 электронов, по одному электрону на  $e_{1g}$  орбиталях (не выгодно по энергии). Потенциал ионизации никелоцена больше, чем у кобальтоцена, так как у кобальтоцена при отрывании одного электрона образуется выгодная конфигурация с 18 электронами (резкий выигрыш по энергии) в отличие от никелоцена, у которого при отрывании остается один электрон на разрыхляющей орбитали. Потенциалы ионизации сэндвичей ранних переходных металлов (до кобальтоцена) в целом несильно отличаются друг от друга. Чем меньше электронов, тем сложнее их оторвать и тем больше потенциал ионизации.

## Бензол

Закономерность изменения потенциала ионизации: уменьшается до дибензолмарганца, а затем возрастает.

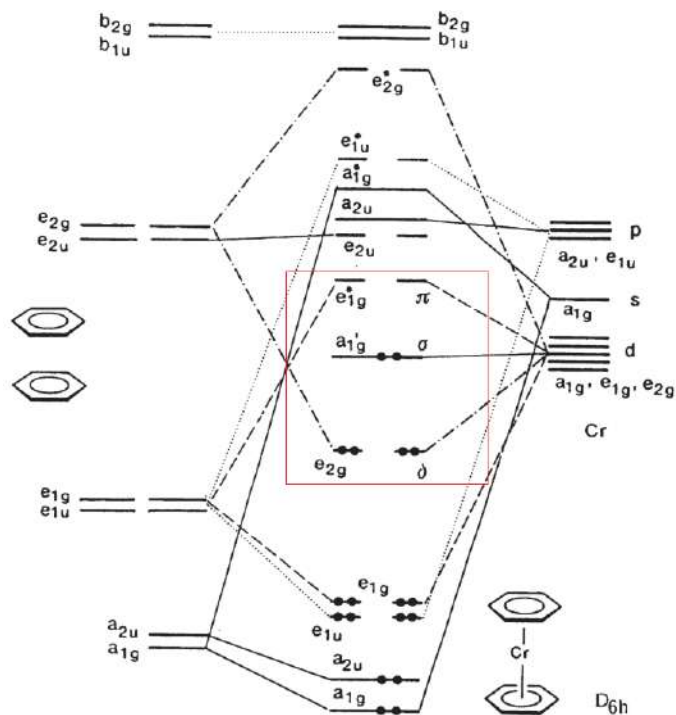


Рис. 11

Чем меньше электронов – тем больше потенциал ионизации. Однако у дибензолмарганца появляется неспаренный электрон на разрыхляющей, что создает невыгодную по энергии ситуацию – электрон легче отдать – энергия ионизации уменьшается. Дальнейшее заполнение  $e_{1g}$  орбиталей приводит к увеличению энергии ионизации – отдавать электрон уже не так выгодно, так как это не приводит к образованию устойчивой 18-ти электронной конфигурации. Если рассмотреть ферроцен и дибензолхром – у дибензолхрома при ионизации электроны уходят с  $a_{1g}$  орбитали, которая находится на уровне d орбиталей хрома, а у ферроцена эта орбиталь на уровне d орбиталей железа. У хрома энергия d-орбитали выше, чем у железа, следовательно, электрон проще оторвать от хрома, чем от железа. У дибензолхрома оторвать электрон легче, чем у ферроцена. Когда у металла имеется положительный заряд (как в случае с  $Cr$ ), оторвать электрон сложнее – у ферроцена сложнее оторвать электрон.

### 3.15. Магнитные свойства сэндвичних соединений

Многие магнитные свойства можно предсказать из МО для большинства металлов. Все электроны спарены – диамагнитная молекула, есть неспаренные – парамагнитная.

## Электронная конфигурация и магнетизм металлоценов

	Электронная конфигурация $\left\{ (a_{1g})^2(a_{2u})^2 \right\} \left\{ (e_{1g})^4(e_{1u})^4 \right\}^+$	Число неспаренных электронов $n$	Значение $\sqrt{n(n-2)}$ , определяемое только спином	Магнитный момент, м. Б.	
				ожидаемый	найденный
$\text{Cr}_2\text{Ti}^+$	$(e_{2g})^1$	1	1.73	> 1.73	2.29±0.05
$\text{Cr}_2\text{V}^{2+}$	$(e_{2g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.90±0.05
$\text{Cr}_2\text{V}^+$	$(e_{2g})^2$	2	2.83	2.83	2.86±0.06
$\text{Cr}_2\text{V}$	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1$	3	3.87	3.87	3.84±0.04
$\text{Cr}_2\text{Cr}^+$	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1$	3	3.87	3.87	3.73±0.08
$\text{Cr}_2\text{Cr}$	$(e_{2g})^3(a'_{1g})^1$	2	2.83	>2.83	3.20±0.16
$\text{Cr}_2\text{Fe}^+$	$(e_{2g})^3(a'_{1g})^2$	1	1.73	>1.73	2.34±0.12
$\text{Cr}_2\text{Fe}$	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2$	0	0	0	0
$\text{Cr}_2\text{Mn}$	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1(e^*_{1g})^2$	5	5.92	5.92	5.81
$\text{Cr}_2\text{Co}^+$	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2$	0	0	0	0
$\text{Cr}_2\text{Co}$	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2(e^*_{1g})^1$	1	1.73	>1.73	1.76±0.07
$\text{Cr}_2\text{Ni}^+$	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2(e^*_{1g})^1$	1	1.73	>1.73	1.82±0.09
$\text{Cr}_2\text{Ni}$	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2(e^*_{1g})^2$	2	2.83	2.83	2.86±0.11

Манганокен в кристалле образует цепи без индивидуальных сэндвичевых молекул. При выше 432 К имеет магнитный момент 5.9 м.Б., что соответствует электронной конфигурации  $(e_{2g})^2(a_{1g})^1(e^*_{1g})^2$ , Декаметилманганокен  $\text{Cr}_2\text{Mn}$  имеет «нормальную» сэндвичевую структуру и магнитный момент = 2,18 м. Б. (конфигурация основного состояния  $(e_{2g})^2(a^*_{1g})^1$ , соответствует низкому спину). Диметилманганокен состоит из смеси высокого и низкого спинов.

## Магнитные свойства бисареновых комплексов металлов

	Число неспаренных электронов	$\Sigma$ ВЭ	Магнитный момент (в магнетонах Бора)	
			Значение, определяемое только спином	Экспериментальное значение
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}$	0	16	0	0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$	1	17	1.73	1.68±0.08
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{V}]^+$	0	18	0	0
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{V}]^+$	2	16	2.83	2.80±0.07
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$	0	18	0	0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}$	0	18	0	0
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+$	1	17	1.73	1.77
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}]^{2+}$	0	18	0	0
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}]^+$	1	19	1.73	1.89
$(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}$	2	20	2.83	3.08
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Co}]^{2+}$	1	19	1.73	1.73±0.05
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Co}]^+$	2	20	2.83	2.95±0.08
$(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Co}$	1	21	1.73	1.86
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ni}]^{2+}$	2	20	2.83	3.00±0.09