

Билеты ТНХ летняя сессия

БХМ 192

Содержание

1. Вопросы 1	3
1.1. Основы квантово-механической теории строения атома в контексте образования химической связи.	3
1.2. Ионная связь. Строение ионных соединений в твердой фазе и в растворе.	4
1.3. Различные методы описания ковалентной связи.	5
1.4. Соединения галогенов в степени окисления (-1), межгалогенные соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.	6
1.5. Основные типы соединений галогенов в высших степенях окисления, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.	9
1.6. Соединения кислорода и родственные им соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.	13
1.7. Соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.	19
1.8. Соединения азота, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.	26
1.9. Соединения фосфора, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул	35
1.10. Соединения олова и кремния, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул	42
1.11. Соединения элементов 13 группы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул	50
1.12. Соединения элементов 1 группы, способы получения, химическое поведение, электронное строение и структура в различных фазах.	60
1.13. Инертные газы и их соединения, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул	67
1.14. Соединения с кратными связями элемент - элемент, особенности их химических свойств, структуры, электронного строения.	71
1.15. Особенности химического поведения орбитальнодефицитных соединений, их связь с электронным строением.	73
1.16. Особенности химического поведения электронодефицитных соединений, их связь с электронным строением.	75
1.17. Соединения с водородными связями	77
1.18. 1.18 Невалентные взаимодействия, строение соединений с различными типами невалентных взаимодействий	78
1.19. 1.19 Строение соединений переходных металлов в высших и низших степенях окисления. Изомерия комплексных соединений.	81
1.20. 1.20 Соединения переходных металлов 4 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	84
1.21. 1.21 Соединения переходных металлов 5 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	87
1.22. 1.22 Соединения переходных металлов 6 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	88
1.23. 1.23 Соединения переходных металлов 7 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	90
1.24. 1.24 Соединения <i>Fe</i> , <i>Co</i> , <i>Ni</i> . Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	92
1.25. 1.25 Соединения <i>Ni</i> , <i>Pd</i> , <i>Pt</i> . Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	96
1.26. 1.26 Соединения лантанидов. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.	101
1.27. 1.27 Сэндвичевые соединения переходных металлов с параллельными циклами (гомолигандные, гетеролигандные, многопалубные). Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.	104
1.28. 1.28 Клиновидные сэндвичевые соединения переходных металлов (гомолигандные, гетеролигандные). Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.	106

1.29.	1.29	Карбонильные комплексы переходных металлов. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства. Сравнение карбониллов различных металлов между собой.	107
1.30.	1.30	Гидридные комплексы переходных металлов. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.	109
1.31.		Олефинкарбонильные комплексы переходных металлов. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства. Сравнение параметров связи металл-олефин для различных металлов	111
1.32.		Карбонилгалогениды и карбонилат-анионы. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.	112
1.33.	1.33	Соединения со связью металл-металл, кластеры. Природа связи, геометрия молекул. Способы получения, химическое поведение.	112
2.	Вопросы 2		114
2.1.	2.1.	Строение электронных оболочек атома. Угловая и радиальная составляющая атомной волновой функции.	114
2.2.	2.2.	Энергии ионизации и сродства к электрону атома или одноатомного иона. Электроотрицательность. . .	116
2.3.	2.3.	Энергия ионной кристаллической решетки. Взаимосвязь природы ионов и свойств кристаллов. (Приведите не менее двух разных типов кристаллических решеток, сравните их).	118
2.4.	2.4.	Обсудите все известные вам тенденции в изменении ионных радиусов, приведите примеры таких изменений	120
2.5.	2.5.	Устойчивость молекулы согласно методу молекулярных орбиталей. Сравнение предельных типов химической связи (ковалентная неполярная и ионная).	121
2.6.	2.6.	Диаграммы МО гомоатомных и гетероатомных двухатомных молекул (молекулярных ионов) для описания химических и магнитных свойств. Дипольный момент молекулы.	123
2.7.	2.7.	Диаграммы МО многоатомных молекул для описания химических и магнитных свойств. Потенциал ионизации молекулы.	125
2.8.	2.10.	Неприводимые представления и характер представления. Формула приведения.	134
2.9.	2.11.	Диаграммы МО для водородных соединений 13-ой – 16-ой групп.	136
2.10.	2.12.	Диаграммы МО для оксидов 14-ой – 16-ой групп.	139
2.11.	2.13.	Диаграммы МО для галогенидов 2-ой, 13-ой – 14-ой групп.	141
2.12.	2.14.	Диаграммы МО для галогенидов 15-ой – 18-ой групп.	143
2.13.	2.15.	Диаграммы МО для электронодефицитных соединений.	146
2.14.	2.16.	Диаграммы МО для электроноизбыточных соединений.	149
2.15.	2.17.	Сколько первых потенциалов ионизации и почему имеют молекулы: NO, O ₂ , B ₂ , H ₂ O, SF ₆	151
3.	Вопросы 3		153
3.1.		Природа связи металл-лиганд. Основные положения теории кристаллического поля	153
3.2.		Симметрия расщеплений d-орбиталей. Энергия стабилизации кристаллическим полем.	154
3.3.		Сильное и слабое кристаллическое поле. Магнитные и спектральные свойства комплексных соединений переходных металлов	156
3.4.		Вопрос 3. Эффект Яна-Теллера	158
3.5.		Применение теории поля лигандов для описания химической связи в координационных соединениях переходных металлов	159
3.6.		Спектрохимический ряд лигандов с позиций метода молекулярных орбиталей	162
3.7.		Галогенидные комплексы 6 и 10 групп	163
3.8.		Цианидные комплексы 8 и 10 групп	168
3.9.		Карбонилы 6 и 10 групп	169
3.10.		Особенности электронного и геометрического строения нитрозильных комплексов. Описание связи металл - нитрозил. Сравнение со связью M-CO. Природа связи M-CO и M-NO	171
3.11.		Особенности электронного и геометрического строения олефиновых комплексов, по сравнению с карбонильными. Модель Дьюара-Чатта-Дункансона	172
3.12.		Концепция изолобальной аналогии с позиции метода молекулярных орбиталей. Изолобальные ряды	173
3.13.		Особенности электронного строения карбониллов d-элементов, описание связи металл – карбонил, включая трехцентровое взаимодействие M-C(O)-M'	174
3.14.		Электронное строение (с позиций ММО) бисциклопентадиенильных комплексов переходных металлов . . .	175
3.15.		Ареновые соединения металлов	176
3.16.		Тенденции изменения энергий ионизации для различных сэндвичевых соединений	176
3.17.		Магнитные свойства сэндвичных соединений	178

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 объеме пропорциональна квадрату ψ^2 ее волновой функции или произведению $\psi \cdot \psi^*$, где ψ^* - комплексно-сопряженная ψ , 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.

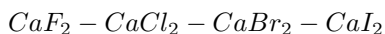
Тем не менее, ионных на 100 процентов соединений не существует, поскольку за «идеал» ионного взаимодействия берётся связь протона и электрона, там разделение зарядов 100-е.

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

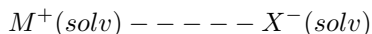


В этом ряду слева направо уменьшается температура плавления соединения, потому что увеличиваются радиусы анионов, что увеличивает их поляризуемость. Это снижает энергию кристаллической решётки, так что для расплавления вещества требуется меньше энергии.

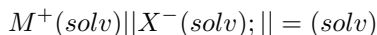
Строение и свойства ионных соединений в растворе

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

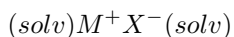
- 1) Сольватированные ионы(реально встречаются только при низких концентрациях)



- 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 перекрываться 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.

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

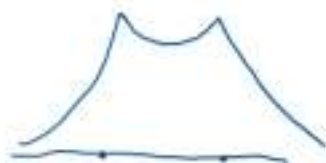
В соответствии с принципом Паули эта волновая функция может описывать только электроны со спаренными (разными) спинами, поэтому в МВС только спаренные электроны могут участвовать в спаривании. Когда происходит спаривание спинов, возникают силы притяжения, и образуется электронная пара связи.

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.

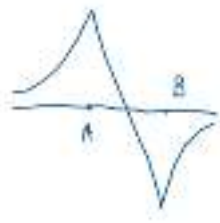
Принимается возможность образования молекулярных орбиталей при линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО-МО). Если в поле двух атомных ядер А и В находится один электрон, то он может находиться то у одного ядра, то у другого. Суперпозиция этих состояний может быть выражена с помощью ЛКАО.

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



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

β - 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.

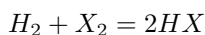
На основании диаграмм молекулярных орбиталей можно определить магнитные свойства молекулы, общий спин, кислотность или основность по Льюису, увидеть способные к донированию или акцептированию орбитали.

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

Галогенводороды

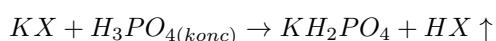
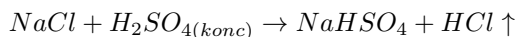
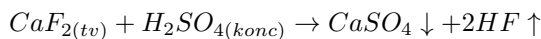
Получение

1) Прямой синтез из элементов

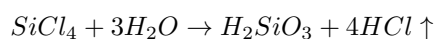


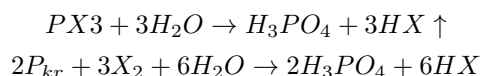
(F_2, Cl_2 - со взрывом, Br_2, I_2 - спокойнее, т.к. равновесие смещено влево)

2) Вытеснение HX из солей



3) Гидролиз галогенидов неметаллов

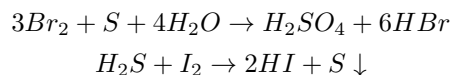




4) Галогенирование углеводородов

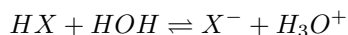
Побочные продукты при хлорировании и бромировании алканов и циклоалканов

5) Концентрированные кислоты



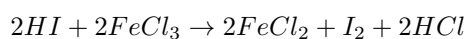
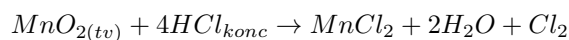
Химические свойства

1) Кислоты в водных растворах



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

2) Восстановители (кроме HF)

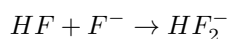


3) Азеотропные смеси с водой

4) Особые свойства HF

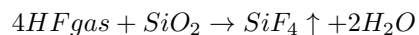
а) Водородные связи

б) Образование гидрофторидов



$[F - H - F]^-$ - линейный

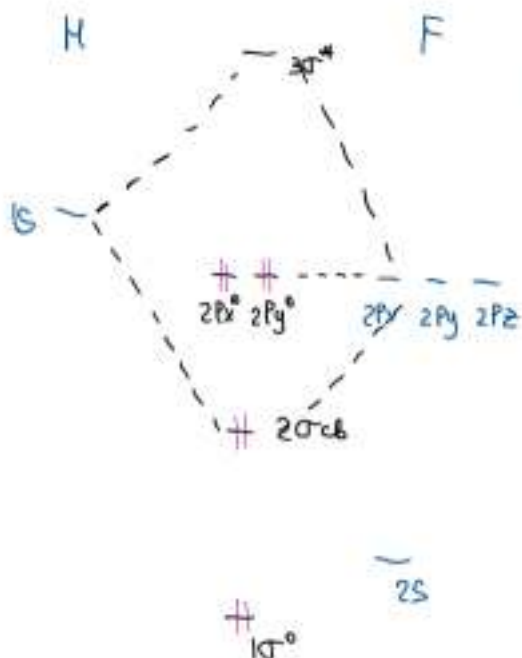
в) с SiO_2



Электронное и геометрическое строение молекул

Линейные полярные молекулы

Мо на примере HF:



диатомична,

полярна

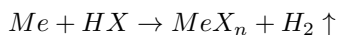
основание Льюиса

в газовой фазе - димеры

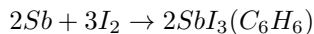
Галогениды

Способы получения

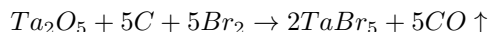
- 1) Обменные реакции солей
- 2) Металлы (до Cr) с HX



- 3) Прямое воздействие металла с X_2

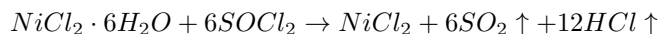


- 4) Галогенирование оксидов с помощью $Cl_2(Br_2)$ в присутствии угля



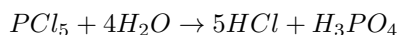
(галогенирующими веществами могут быть $NH_4Cl, CCl_4, CoCl_2, ClF_3$)

- 5) Дегидратация кристаллогидратов

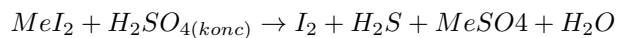


Химические свойства

- 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-Me в низких с.о., p-Me с низкой эо.

- 3) Молекулярные

p-Me с высокой эо, d-Me в высших с.о.

Межгалогенные соединения

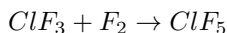
Способы получения

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

- 2) Из сложных веществ галогенирующими агентами



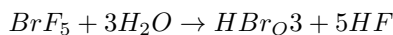
- 3) Галогенирование низших галогенидов



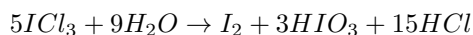
Химические свойства

- 1) С H_2O

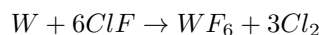
- а) Гидролиз

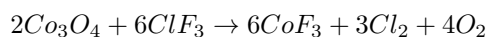


- б) Диспропорционирование

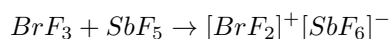
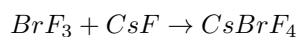


- 2) В качестве галогенирующих агентов

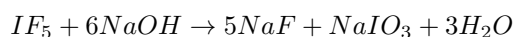




3) Кислотно-основные свойства



4) С растворами щелочей до соответствующих солей:

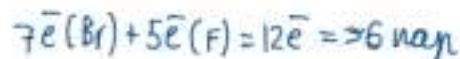
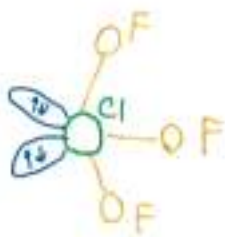
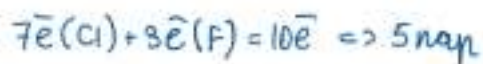


Электронное и геометрическое строение

Все молекулы диамагнитны

Строение описывается на основе метода Гиллеспи

примеры:

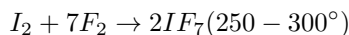
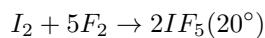
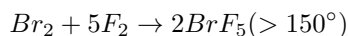


1.5. Основные типы соединений галогенов в высших степенях окисления, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

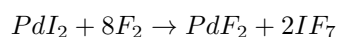
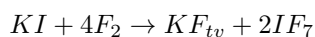
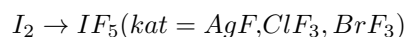
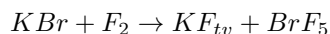
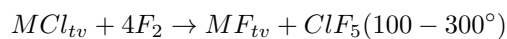
Межгалогенные соединения

Способы получения

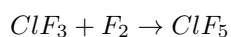
1) Прямой синтез



2) Из сложных веществ

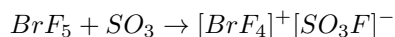
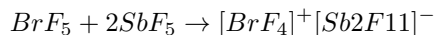
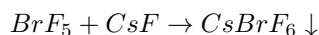
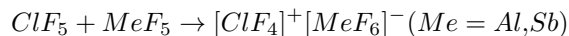
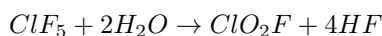


В частности фторирование низшего фторида:

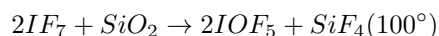
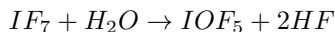


Химические свойства

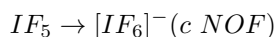
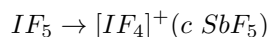
ClF_5, BrF_5, IF_7 - исключительно сильные фторирующие агенты, IF_5 - более мягкий



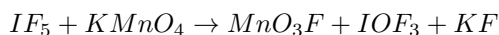
IF_7 - с большинством простых веществ;



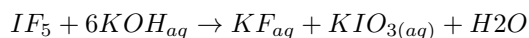
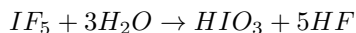
IF_5 - донор фторид-иона (AsF_5, SbF_5), акцептор фторид-иона (CsF, NOF)



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

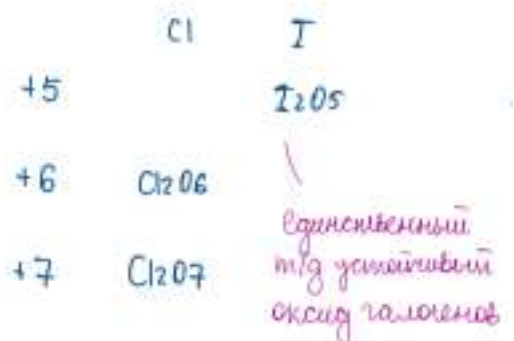
Определяется методом Гиллеспи:

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

IF_7 пентагональная бипирамида (D_{5h})

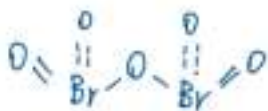
AB_7 с небольшими искажениями.

Оксиды



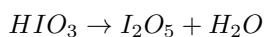
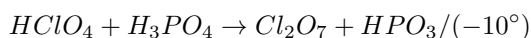
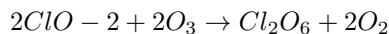
Br - очень неустойчивый в высших степенях окисления, немного информации о Br_2O_5 :

Бесцветное твердое вещество, стабильно при температуре ниже -20° ;
Структура $O_2Br - O - BrO_2$, каждая BrO_3 -группа пирамидальная с атомом Br вершине.



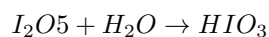
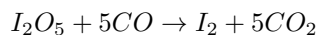
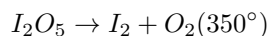
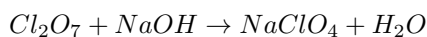
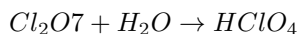
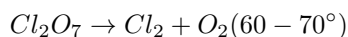
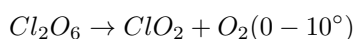
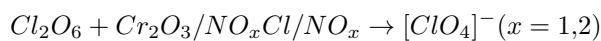
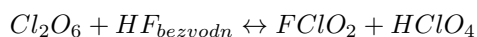
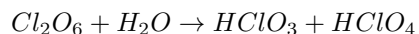
НБ получен реакцией Br_2 с O_3
в ДХМ при низких t°

Получение

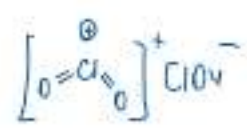
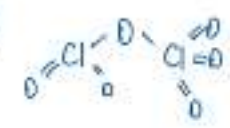


(I_2O_5 можно получить разложением неустойчивых I_4O_9, I_2O_4 или $I_2 + O_2$ (тлеющий разряд))

Химические свойства

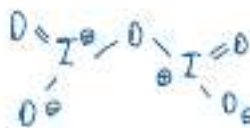


Электронное и геометрическое строение

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

Cl_2O_7 построен из двух тетраэдров ClO_4 , имеющих общую вершину

I_2O_5 состоит из молекулы $O_2I - O - IO_2$



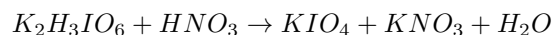
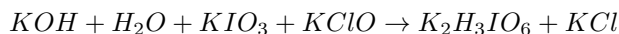
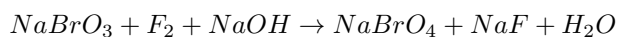
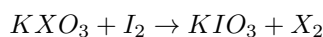
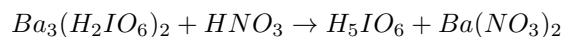
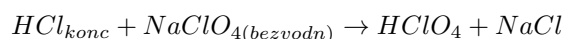
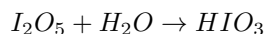
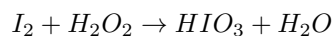
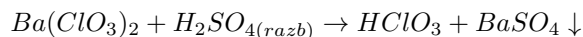
Оксокислоты и их соли

	Cl	Br	I
+5	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
+7	HClO_4	*	H_5IO_6

* HBrO_4 неуст. даже в разбавленных р-рах

это 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.

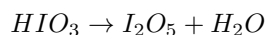
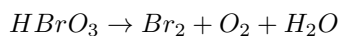
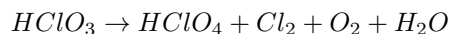
В ряду $\text{ClO}_4^- \leq \text{BrO}_4^- \leq \text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ растут скорости реакции окисления

Химические свойства

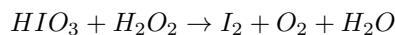
Уменьшение силы кислот:



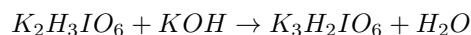
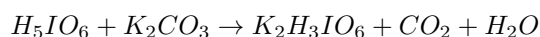
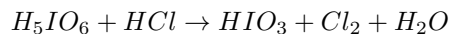
Разложение:



ОВР:

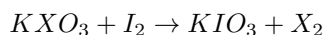
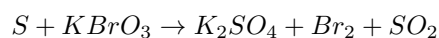


Степень окисления +7 - сильные окислители (HClO_4 только в концентрированных растворах)

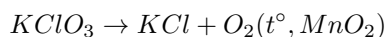


В растворе нет 5-замещенных солей

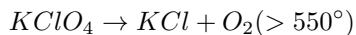
Твердые галогенаты - сильные окислители



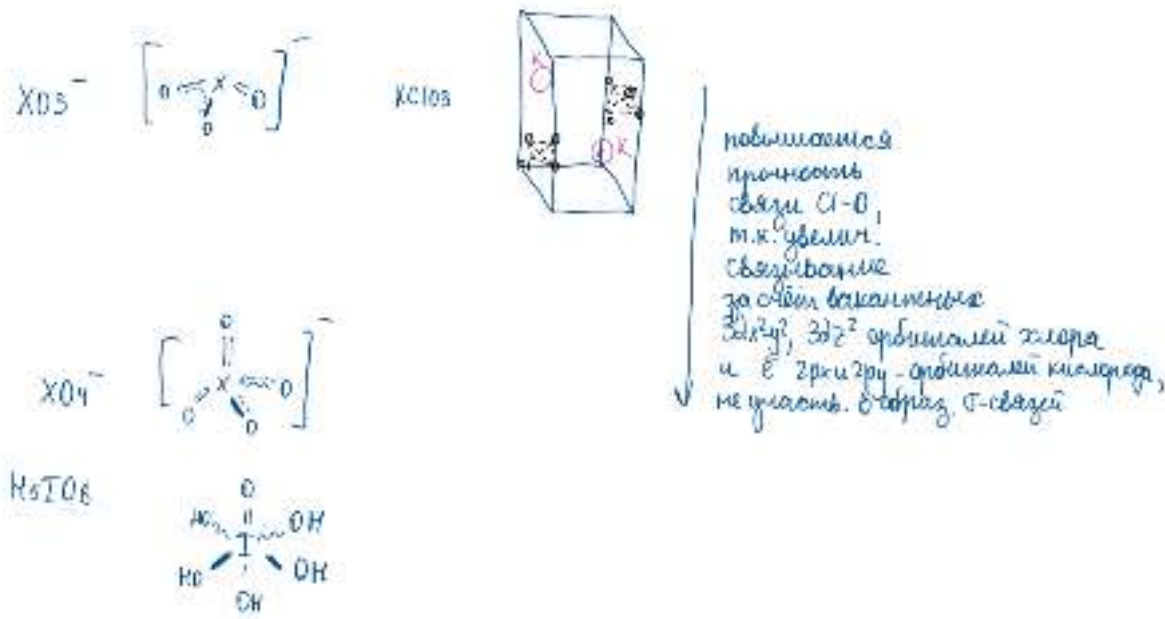
KClO_3 - бертолетова соль



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



Электронное и геометрическое строение

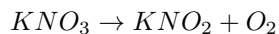
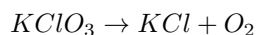
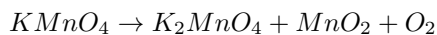
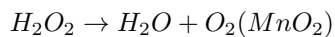


1.6. Соединения кислорода и родственные им соединения серы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул.

Кислород

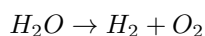
Способы получения

Лабораторные:



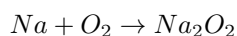
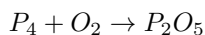
Промышленные:

Из воздуха на мембранах

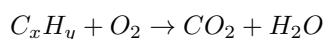
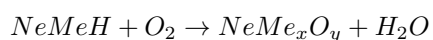
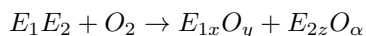


Химические свойства

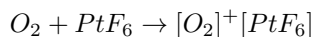
1) Окисляет металлы и неметаллы (кроме легких галогенов, инертных газов и Au, Pt)



2) Окисляет органические и неорганические соединения



3) Окисляется сильными окислителями



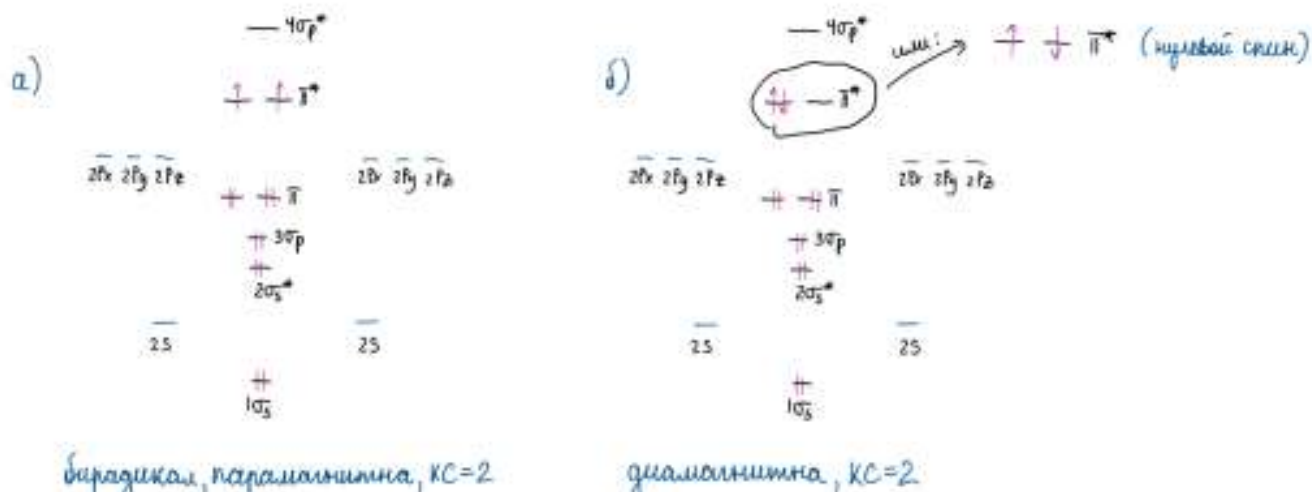
Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула

Может быть триплетным (а) и возбужденным (б) состоянием

нормальное состояние

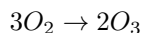
возбужденное состояние



Озон

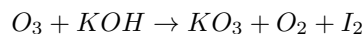
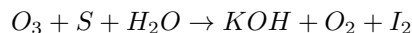
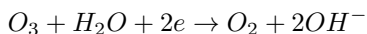
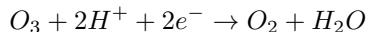
Способы получения

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



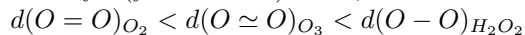
Химические свойства

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

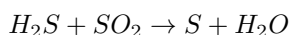
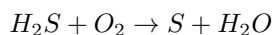
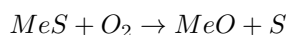
Сера

Аллотропия S:

- ромбическая S_8 устойчивая
- Моноклинная S_8
- Пластическая S_n

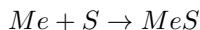
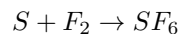
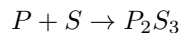
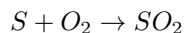
Способы получения

Неполное сгорание MeS и H_2S



Химические свойства

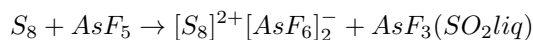
1) С простыми веществами



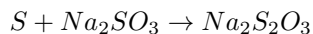
2) Окисление



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

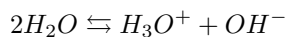
1) Продукт в огромном количестве реакции

2) Физические методы (дистилляция)

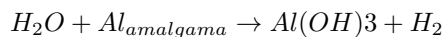
3) $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

Химические свойства

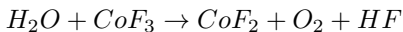
1) Автопротолиз



2) Окислитель

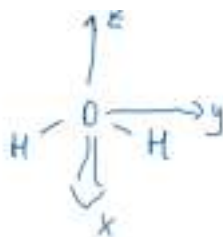
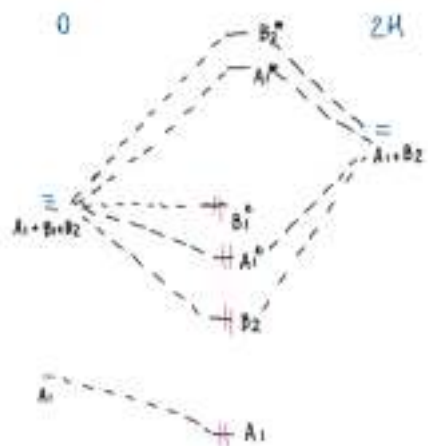


3) Восстановитель



Электронное и геометрическое строение

Угловая форма (AB_2E_2 по Гиллеспи)

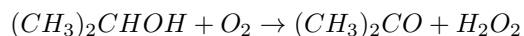
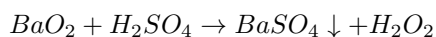


диаминитна,
малко основание
малка

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

Пероксид водорода

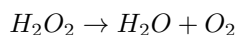
Методы получения



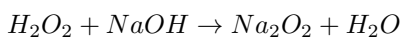
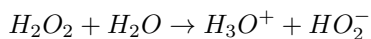
Окисление гидроантрахинона кислородом воздуха в органическом растворителе

Химические свойства

1) Разложение

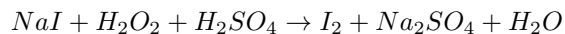


2) Слабая кислота

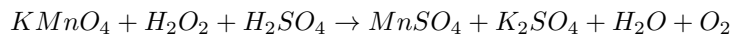


3) Red/ox свойства

- сильный окислитель в кислой среде



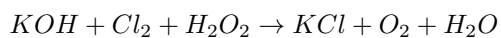
- Восстановитель в кислой среде



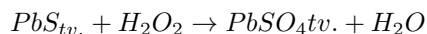
- Окислитель в щелочной среде



- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

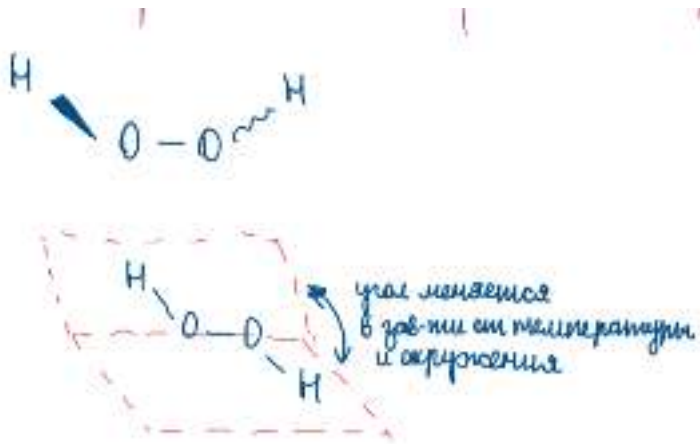


Электронное и геометрическое строение

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

Молекула сильно полярна

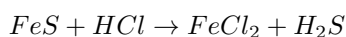
НЭП O \Rightarrow Д/А связи



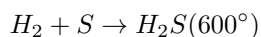
Сероводород

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

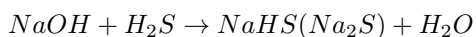
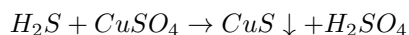


Гидролиз CaS, BaS, Al_2S_3

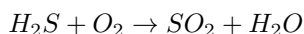
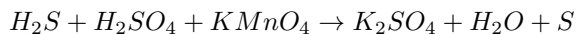
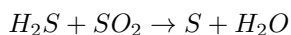
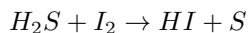


Химические свойства

1) Слабая кислота в растворе



2) Окисление



Электронное и геометрическое строение

Угловая молекула, полярна



$2s, 2p$	E	C_2	σ_{xz}	σ_{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	$A_1 + B_2$

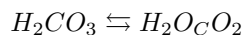
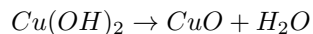
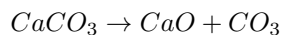


диалативная,
мало оснований
линия (по линии H2O)

Оксиды - большое многообразие (кислотные, основные, амфотерные)

Способы получения

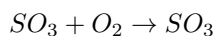
- 1) Взаимодействие простых веществ
- 2) Термическое разложение некоторых солей, кислот, оснований



- 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^-

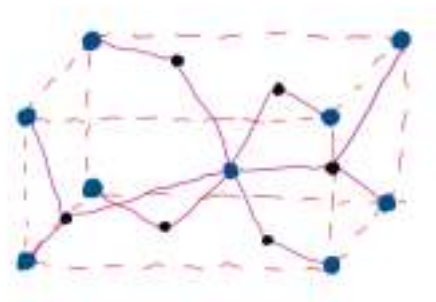
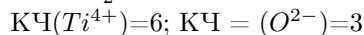
- с основными и кислотными оксидами

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:

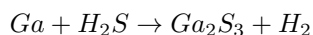
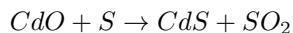
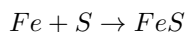
Рутил TiO_2



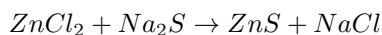
Сульфиды

Способы получения

- 1) $Me + S$

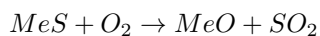
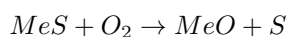


- 2) Обменные реакции

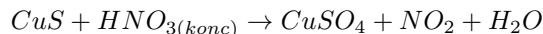


Химические свойства

- 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:

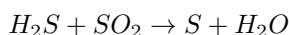
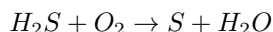
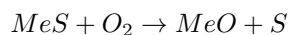
- ромбическая S_8 - устойчивая

- моноклинная S_8

- пластическая S_n

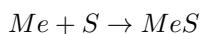
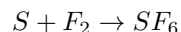
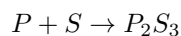
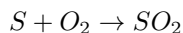
Способы получения

1) Неполное сгорание MeS и H_2S

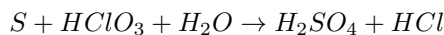


Химические свойства

1) С простыми веществами



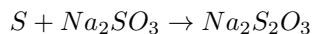
2) Окисление



3) Образование поликатионов



4) Диспропорционирование



Электронное и геометрическое строение

Устойчивые гомоцепи -S-S- (зигзагообразно)

S_8 - циклическая молекула, форма короны

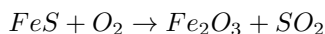
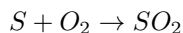
Ромбическая - форма прямоугольного параллелепипеда;

моноклинная - скошенный параллелепипед;

пластическая - скрученные спиральные цепи.

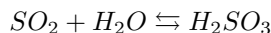
SO₂

Способы получения



Химические свойства

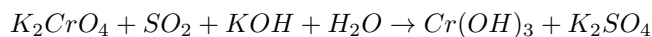
1) Высокая растворимость (40л SO₂ в 1 л H₂O)



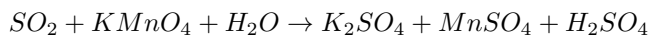
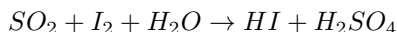
2) Горение



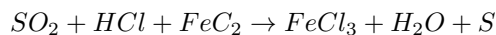
3) Восстановитель в щелочной среде



4) Восстановитель в кислой среде

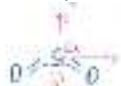


5) Слабый окислитель в кислой среде

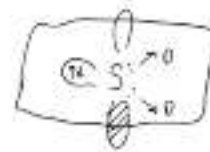
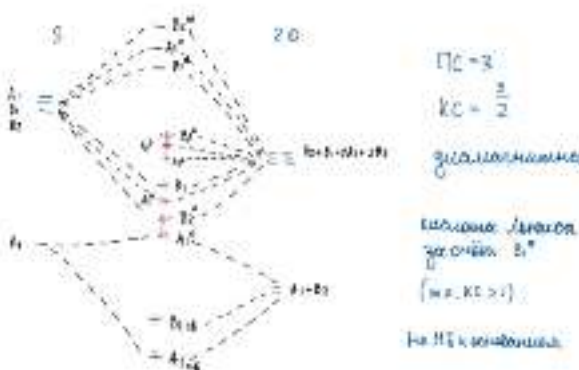


Электронное и геометрическое строение

Молекула изоэлектронна молекуле озона и имеет угловую форму



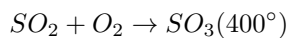
Сл	Л	Сл	Сл	Сл
Sl(1)	1	1	1	1
Sl(2)	1	1	1	1
Sl(3)	1	1	1	1
Sl(4)	1	1	1	1
Sl(5)	2	0	0	2
Sl(6)	2	0	0	2
Sl(7)	2	0	0	2
Sl(8)	2	0	0	2



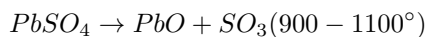
SO₃

Способы получения

1) Горение SO₂

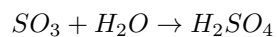


2) Распад (ди-)сульфатов

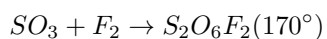
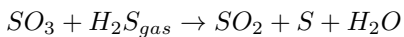
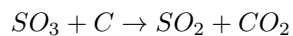


Химические свойства

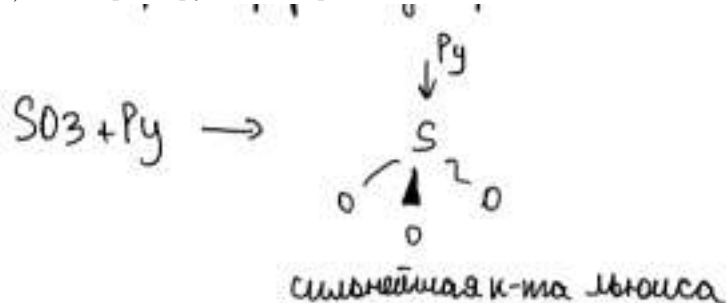
1) Свойства кислотного оксида:



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	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2\sigma_v$	$3\sigma_v$	
$s(s)$	1	1	1	1	1	1	1	A_1'
$P_x(s)$	2	-1	0	2	-1	0	0	E''
$P_z(s)$	1	1	-1	-1	-1	1	1	A_2''
$1s$	$s(o)$	3	0	1	3	0	1	$E' + A_1'$
$1s$	$P_x(o)$	3	0	1	3	0	1	$E' + A_1'$
$1s$	$P_y(o)$	3	0	-1	3	0	-1	$E' + A_2'$
$1s$	$P_z(o)$	3	0	-1	-3	0	1	$E'' + A_2''$



$$K.C = 1/3$$

диалатинная

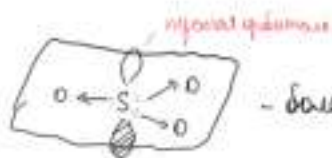
силыная и-мне
ливица (силыная 502)

(миле 1010)

не выполняется правило ин. газа

(миле 120 у 3, если равован с двойным связями)

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

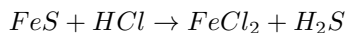


- более правильный рисунок



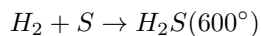
Способы получения

1) Реакции обмена



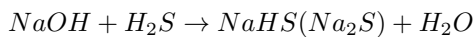
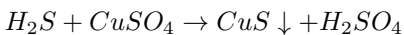
2) Гидролиз CaS , BaS , Al_2S_3

3) Из простых веществ

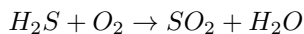
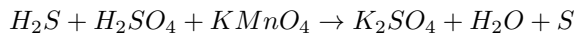
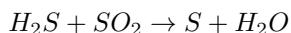
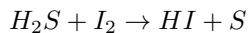


Химические свойства

1) Слабая кислота в растворе



2) Окисление



Электронное и геометрическое строение

Угловая молекула, полярна



C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{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	$A_1 + B_2$



диалатинная,

миле основани

ливица (но миле 100)



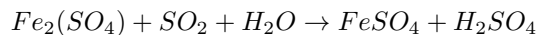
Способы получения

Устойчива только в растворе, в свободном состоянии не выделена

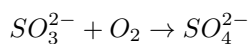


Химические свойства

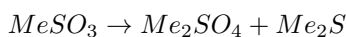
- 1) Диссоциация по двум ступеням
- 2) Мягкий восстановитель



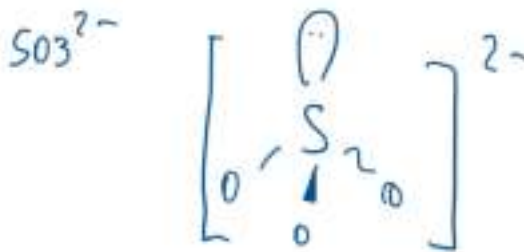
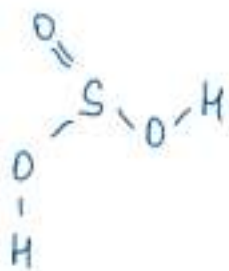
- 3) Соли - восстановительные свойства



- 4) Разложение солей

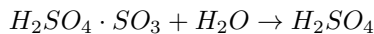
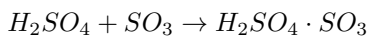
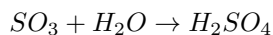


Электронное и геометрическое строение



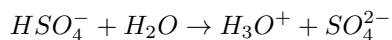
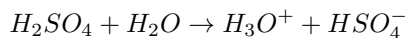
Способы получения

Контактный способ:

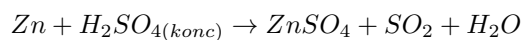


Химические свойства

- 1) Сильная кислота

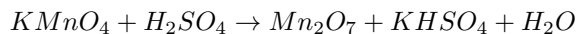


- 2) Окислитель при $\omega > 70\%$

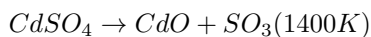


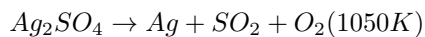
Fe, Cr, Al - при нагревании

- 3) Водоотгоняющее средство



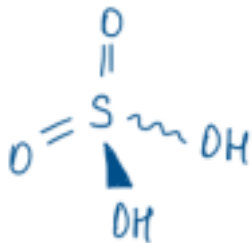
- 4) Соли обычно растворимы (кроме Ba, Sr, Ca)





Электронное и геометрическое строение

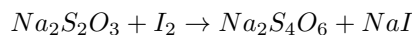
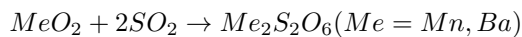
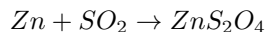
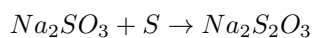
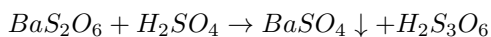
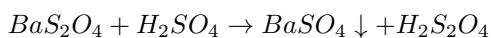
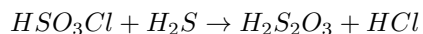
Тетраэдрическое окружение серы



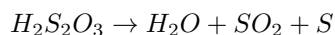
$H_2S_2O_3$ - тиосерная, $H_2S_2O_4$ - дитионистая $H_2S_nO_6$ - ди-, три-, политионовая

Способы получения

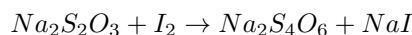
Обычно кислоты не стойкие, существуют только в растворах



Химические свойства

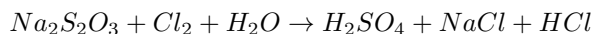


Дитионаты - устойчивы, мягкие восстановители

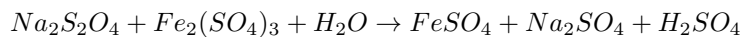


Реакция лежит в основе иодометрии

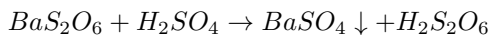
Но: с сильными окислителями до SO_4^{2-}



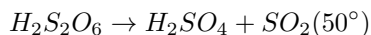
Комплексообразователи:



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

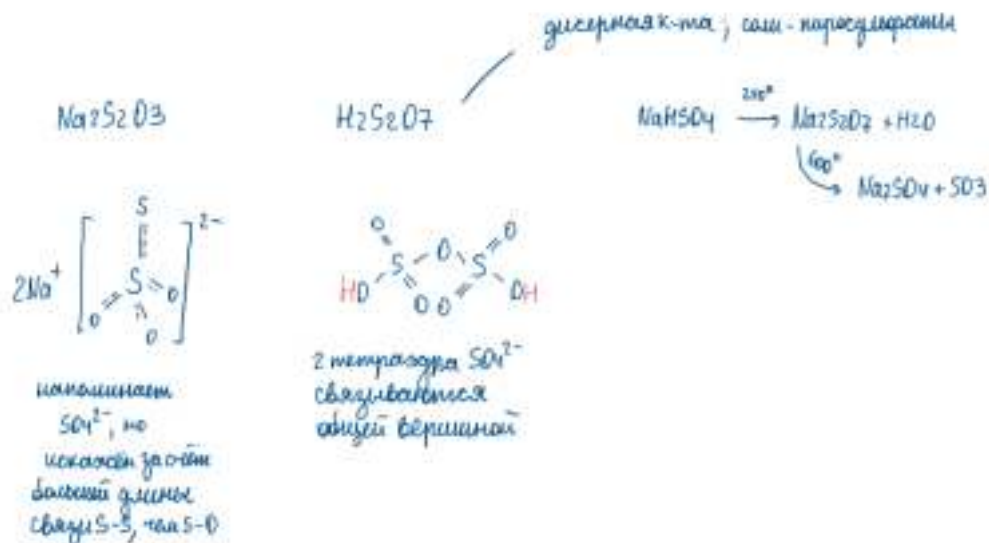


Разложение:



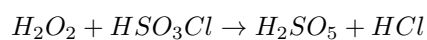
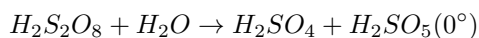
Электронное и геометрическое строение

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



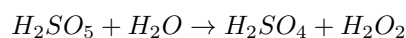
H_2SO_5 - кислота Каро (пероксомоносерная)

Способы получения



Химические свойства

1) Окислитель



Электронное и геометрическое строение

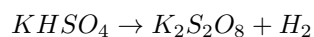
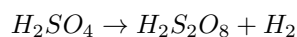
Образуется при замене атома O у OH- группы в H_2SO_4 на перекисную группу



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - пероксодисерная кислота

Способы получения

1) Под действием электрического тока

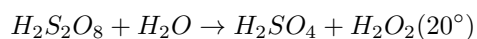


Химические свойства

1) Сильный окислитель

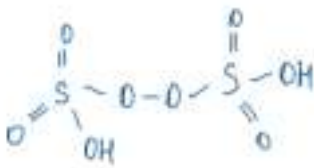


2) Используется для получения H_2O_2



Электронное и геометрическое строение

Образуется при замене мостикового кислорода пироксерной кислоты на перекисную группу $-\text{O}-\text{O}-$

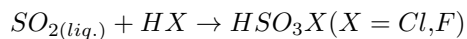


Галоленоокислоты

HSO_3F - фторсульфоная

HSO_3Cl - хлорсульфоная

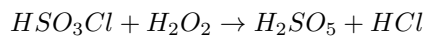
Способы получения



Химические свойства

1) Очень сильные кислоты

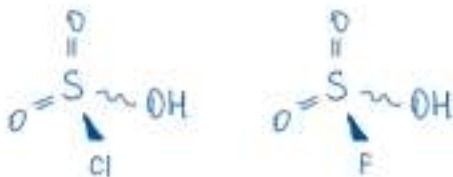
2) С H_2O_2



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.

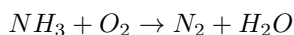
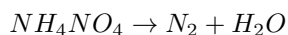
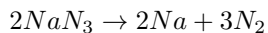
Азот

Способы получения

1) Промышленный

Фракционирование воздуха или разделение воздуха на мембранах

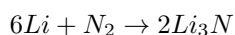
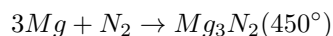
2) Лабораторный



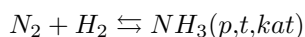
Химические свойства

Низкая реакционная способность

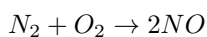
1) С Me при нагревании (с Li при н.у.)



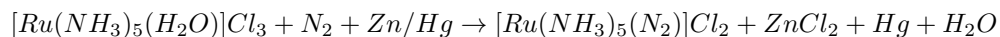
2) С H_2



3) С O_2 (электрический разряд)



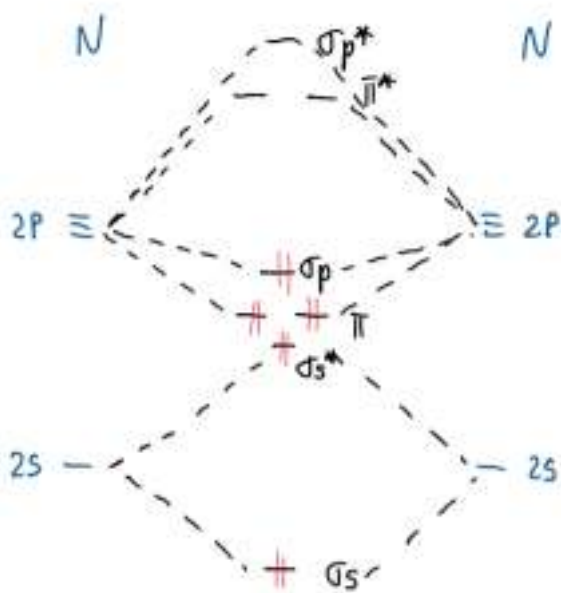
4) С комплексами переходных металлов



Электронное и геометрическое строение

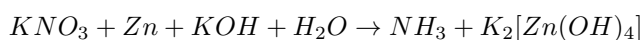
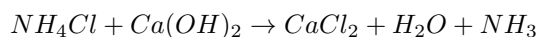
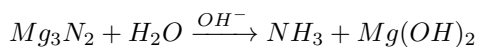
Линейная молекула, $\mu = 0$

Строение молекулярное в паре, жидкости и твердой фазы

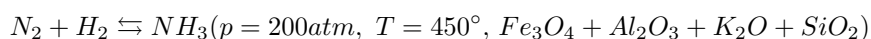


NH_3

Способы получения



Процесс Боша-Хабера:

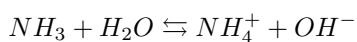


Химические свойства

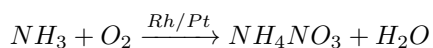
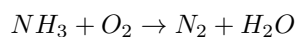
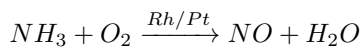
1) Автоионизация



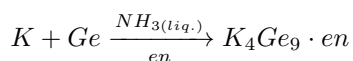
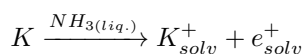
2) Основание



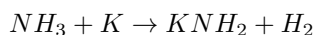
3) Окисление



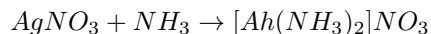
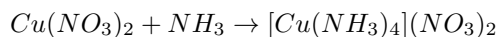
4) Жидкий аммиак растворяет щелочные металлы:



Соли Цинтля - сильнейшие восстановители



5) Образование комплексных соединений с солями Cu и Ag

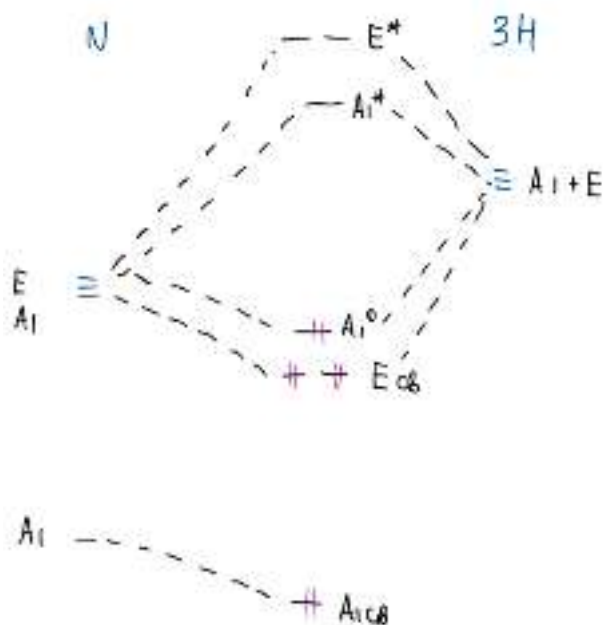


Электронное и геометрическое строение

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	$A_1 + E$



дисимметричные

$KC \approx 1$

основание Мюссса

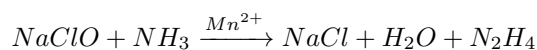
(порядок связи при донировании

$\leq A_1^\circ$ не изменится, но пропадёт

$8e^-$ - система)

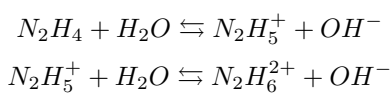


Способы получения

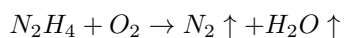


Химические свойства

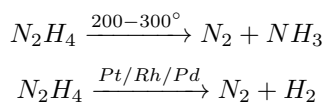
1) Основание



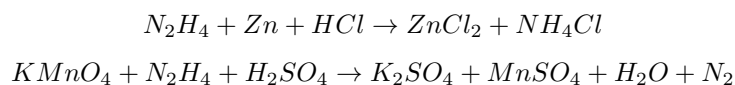
2) Окисление



3) Разложение



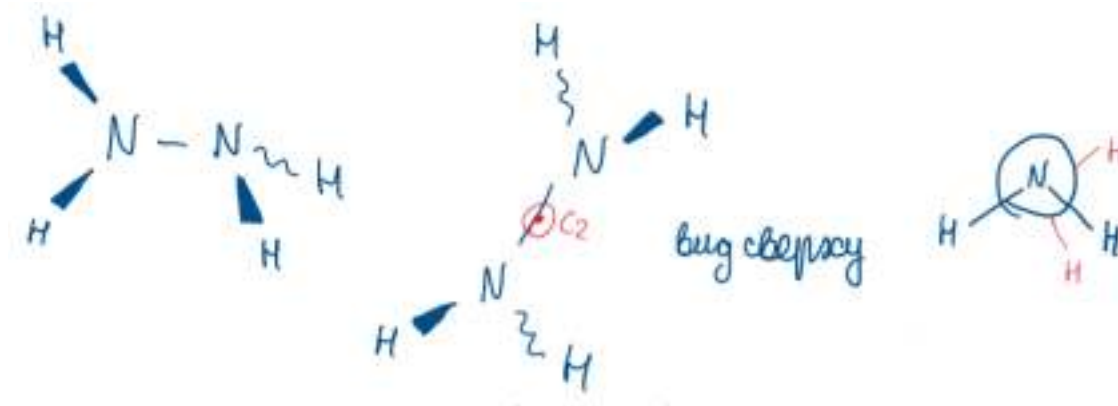
4) Сильный восстановитель



Электронное и геометрическое строение

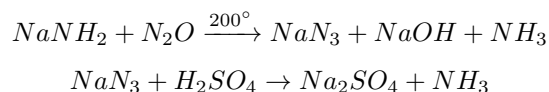
Две группы NH_2 , повернутые относительно друг друга, молекула полярная.

У атомов азота по одной НЭМ.



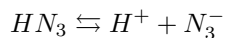
HN_3

Способы получения

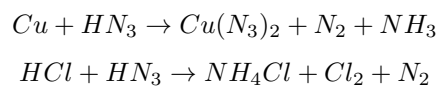


Химические свойства

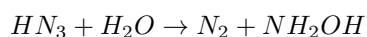
1) Слабая кислота



2) Окислитель



3) Разложение



4) Соли - азиды, неустойчивы и взрывчаты

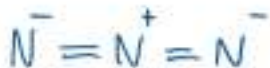
Азиды щелочных металлов (не Li) и тяжелых металлов при $t \rightarrow Me + N_2$ (Получение очень чистых металлов)

Азиды щелочноземельных металлов и Li разлагаются на нитрид и N_2

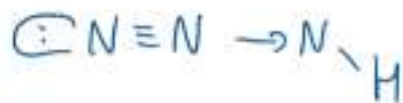
Электронное и геометрическое строение



анион N_3^- симметричный

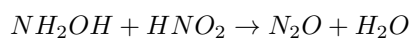
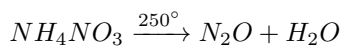


Можно рассмотреть как результат замены в N_2O атома O на группу $N-H$



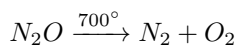
N_2O

Получение

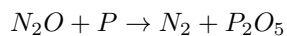
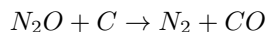
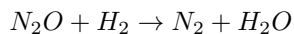


Химические свойства

- 1) Несолеобразующий
- 2) Разложение



- 3) Поддерживает горение



Электронное и геометрическое строение

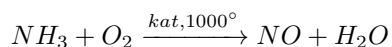
Линейная молекула, помимо σ -связей есть второстепенное взаимодействие р-орбиталей 2-типа.

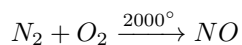


NO

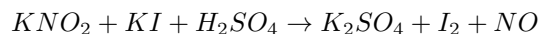
Получение

- 1) Каталитическое окисление аммиака (промышленный способ)

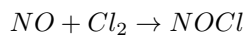
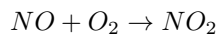




2) В лаборатории

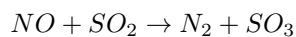
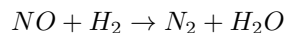


3) Легко окисляется O_2 и Hal_2



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

5) Слабый окислитель

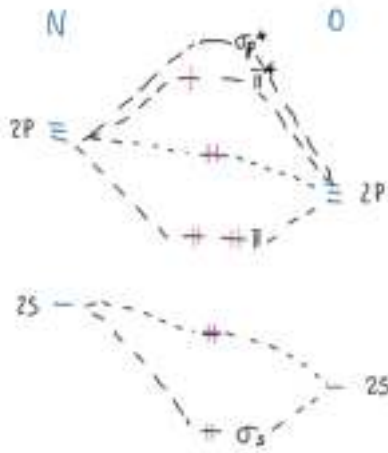


6) Слабый восстановитель



Электронное и геометрическое строение

Линейная молекула-радикал, нет димеризации



Способы получения

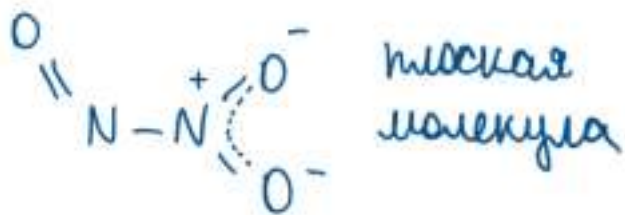


Химические свойства

1) Неустойчив разлагается на NO и NO_2

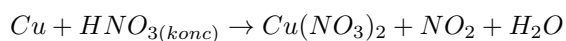
2) Ангидрид азотистой кислоты $HNO_2 \Rightarrow$ все свойства кислотных оксидов

Электронное и геометрическое строение





Способы получения

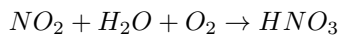
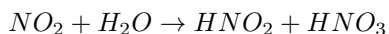


Разложение нитратов:

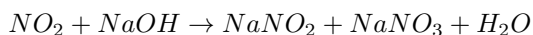


Химические свойства

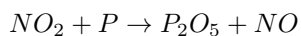
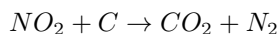
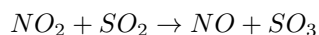
1) С H_2O



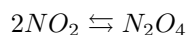
2) С щелочами



3) Окислитель

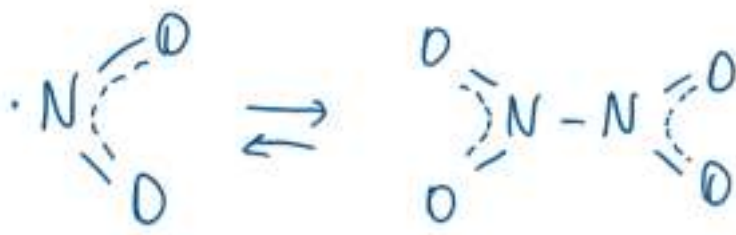


4) Димеризация

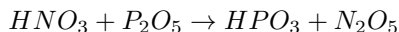
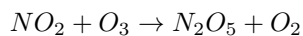


Электронное и геометрическое строение

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



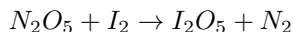
Способы получения



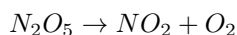
Химические свойства

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

2) Сильный окислитель

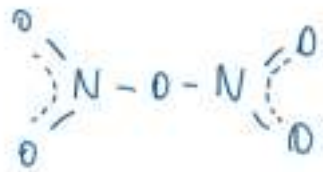


3) Легко разлагается (при нагревании со взрывом)



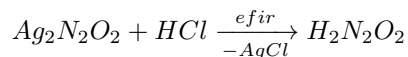
Электронное и геометрическое строение

Не все атомы в одной плоскости



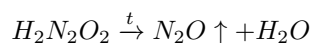
$H_2N_2O_2$ - азотноватистая кислота

Способы получения

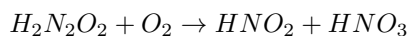


Химические свойства

1) Слабая неустойчивая кислота



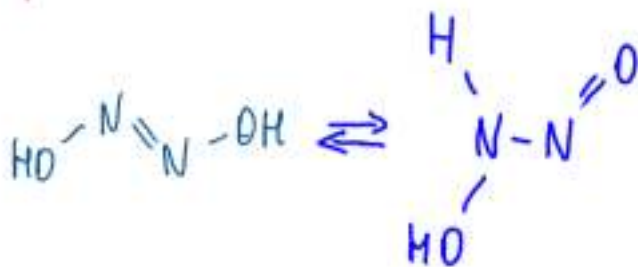
2) Горение



3) Образует комплексы в d-металлами

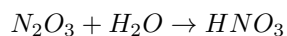
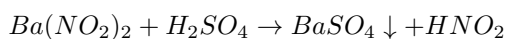
Электронное и геометрическое строение

Плоская молекула



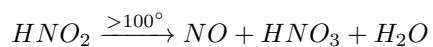
HNO_2 -азотистая

Способы получения

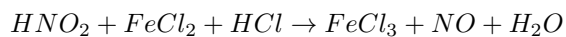
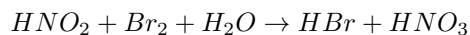


Химические свойства

1) Разложение



2) ОВР

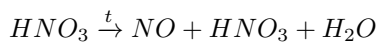
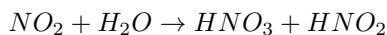
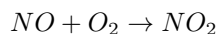
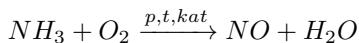


Строение

Плоская молекула

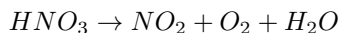
HNO_3 - азотная кислота

Способы получения

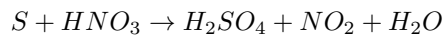


Химические свойства

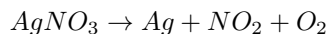
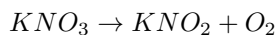
- 1) Сильная кислота
- 2) Разложение при н.у (б/в)



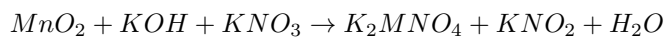
- 3) Со многими металлами H_2 не выделяет, пассивирует Fe, Cr, Al
- 4) С неметаллами: P, S, I, \dots



- 5) Нитраты растворимы в воде, при t разлагаются



- 6) Окислители в кислой среде и расплаве

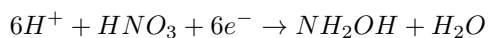


Строение

Плоская молекула

NH_2OH - гидроксилламин

Способы получения

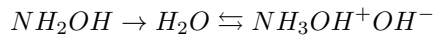


Химические свойства

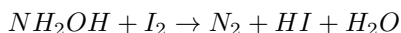
- 1) Разложение



- 2) Основание



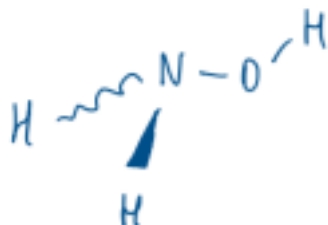
- 3) Восстановитель (слабее N_2H_4)



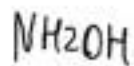
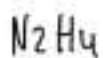
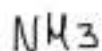
- 4) Соль-окислитель



Строение



Сравнение силы оснований



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

← возрастание способности присоединить H^+

← увеличение силы основания

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

Строение

белый
тетраэдр P_4 (T_d)



МКР

красный



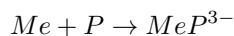
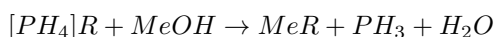
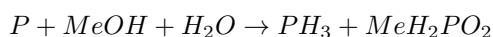
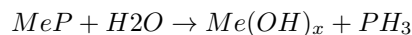
АКР

чёрный

Полимерное в-во, АКР

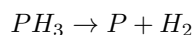
PH_3 и фосфиды

Получение

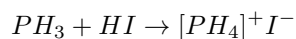


Химические свойства

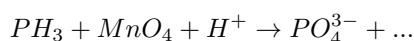
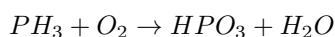
1) Разложение



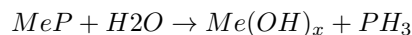
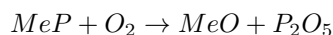
2) Слабые основные свойства



3) Сильный восстановитель

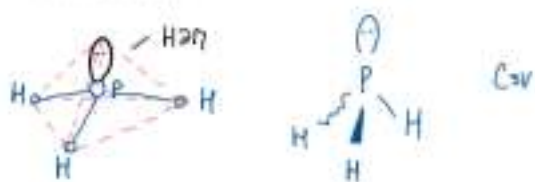


4) Фосфи́ды гидролиз и горение



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

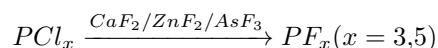
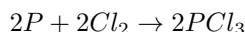
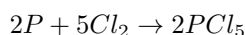


Галогениды

Есть в +3, и в +5, кроме PI_5

Получение

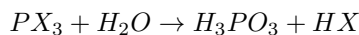
1) Прямым синтезом из простых веществ при разных условиях и соотношениях



Химические свойства

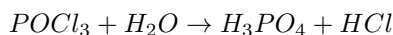
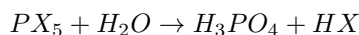
1) PF_3 - яд, не взаимодействует с H_2O , прочные комплексы с d-металлами

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

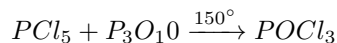
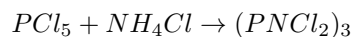
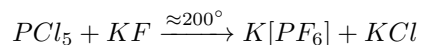
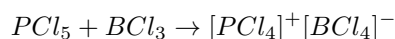


3) PX_3 - донорные свойства ($x = Cl, Br, I$)

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 $[PBr_4][Br]^-$

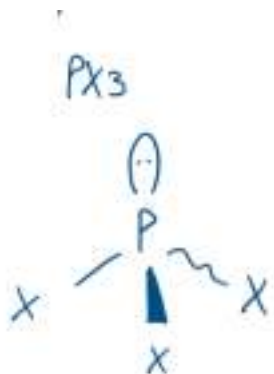
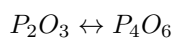
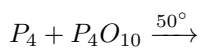
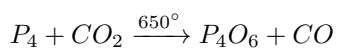
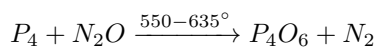
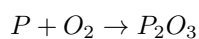


Диаграмма МО на примере PF_5 (рассматриваем р-орбитали F, направленные к P)
Аксиальные связи менее прочные и более длинные

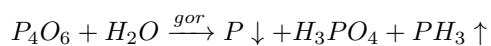
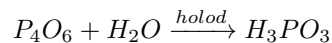


Получение

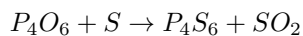
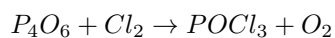
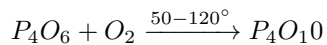


Химические свойства

1) Ангидрид фосфористой кислоты



2) Сильный восстановитель



Строение

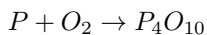
В парах состоит из молекул P_4O_6

Тетраэдр из P, и на каждом ребре O

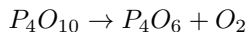




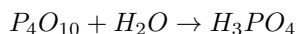
Получение



Разложение при сильном нагревании:

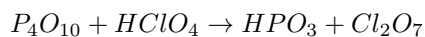
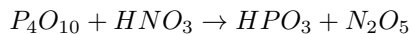


Ангидрид фосфорной кислоты

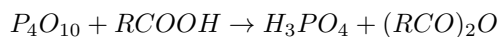


Все свойства кислотных оксидов

Сильное водоотнимающее средство



С RCOOH



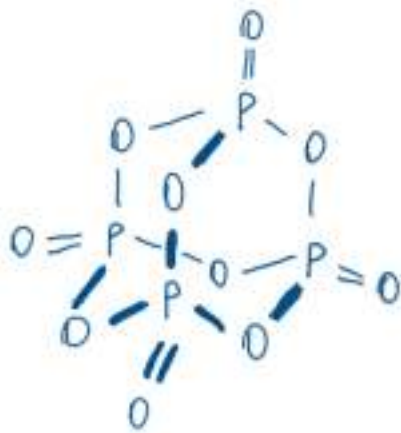
Строение

В парах состоит из молекул P_4O_{10}

Кристаллическое состояние - две метастабильные модификации:

- Гексагональная α -форма (P_4O_{10} 4 группы в виде тетраэдра)

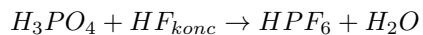
- Орторомбическая β -форма (химически менее активны, полимерные структуры из тетраэдров PO_4)



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

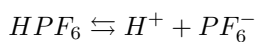


Получение



Химические свойства

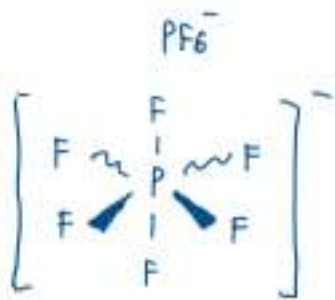
1) Существуют только в растворе



2) Не окислитель, не координирующий ион

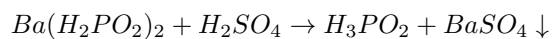
3) Соли растворимы в воде

Строение



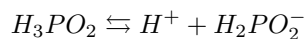
H_3PO_2 - фосфорноватистая

Получение



Химические свойства

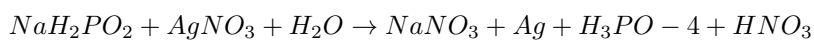
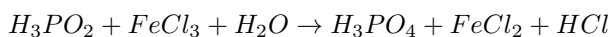
1) Сильная одноосновная кислота



2) Диспропорционирование

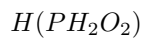
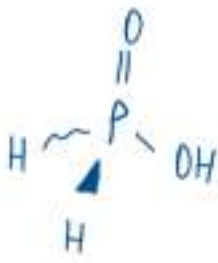


3) Очень сильный окислитель



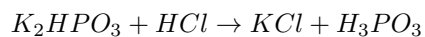
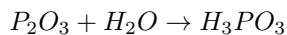
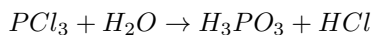
4) Соли - гипофосфиты, хорошо растворимы в воде

Строение



H_3PO_3 - фосфористая

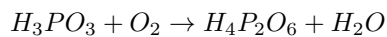
Получение



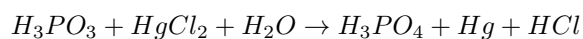
Химические свойства

1) Двухосновная кислота средней силы, соли фосфины

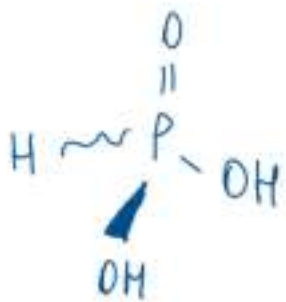
2) Диспропорционирование



3) Восстановительные свойства

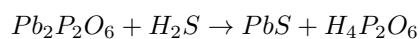
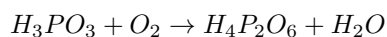


Строение



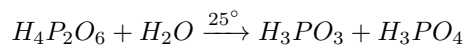
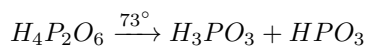
$H_4P_2O_6$ - фосфорноватая

Получение

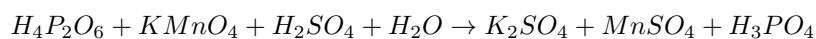


Химические свойства

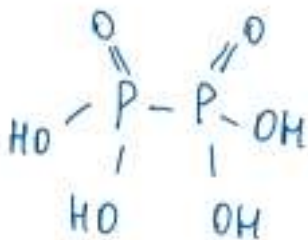
1) Четырехосновная кислота, соли - фосфонаты, все плохо растворимы



2) Восстановитель



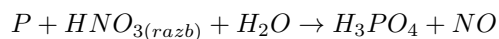
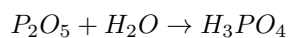
Строение



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

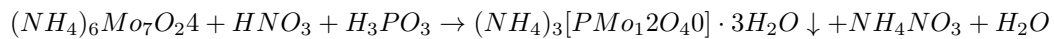
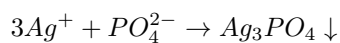
HPO_4^{2-} - растворимы только соли щелочных металлом, кроме Li

PO_3^{3-} - то же самое

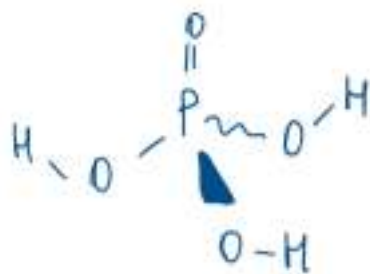


2) Не окислитель

3) Качественные реакции:

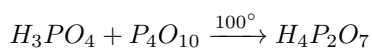
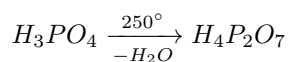


Строение



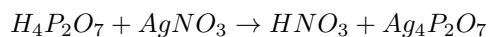
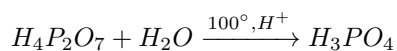
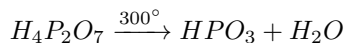
$H_4P_2O_7$ - пиррофосфорная

Получение

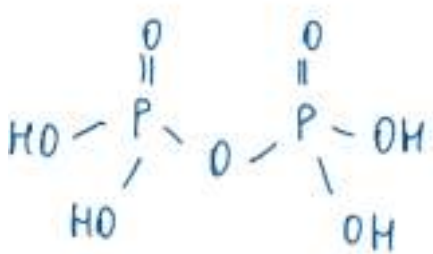


Химические свойства

1) Четырехосновная кислота (сильнее $H_4P_2O_6$)

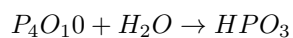
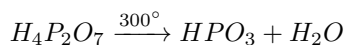


Строение



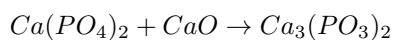
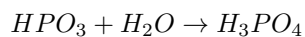
$(HPO_3)_n$ ($n=3...8$) - метафосфорная

Получение

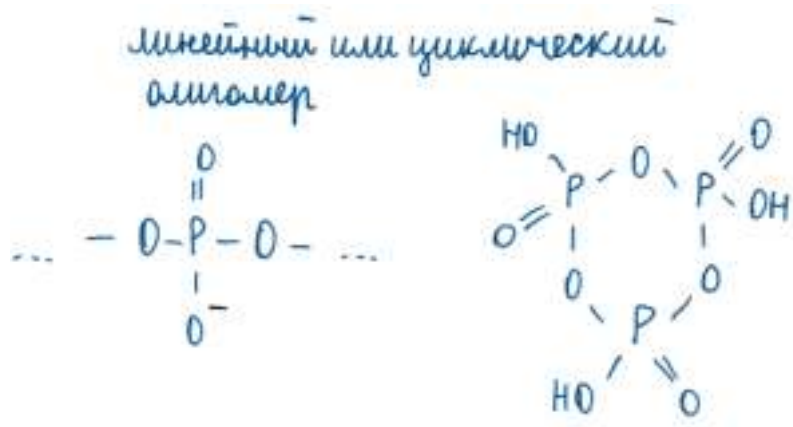


Химические свойства

1) Одноосновная кислота, хорошо растворима в воде



Строение

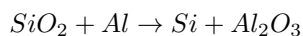
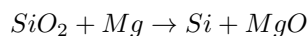


1.10. Соединения олова и кремния, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

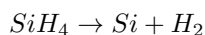
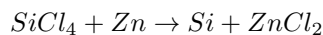
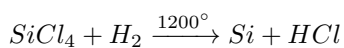
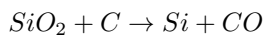
Si и Sn

Получение

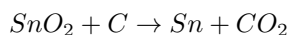
1) Si - в лаборатории



2) Si в промышленности



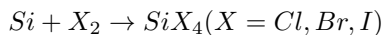
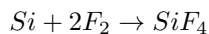
3) Sn - из минерала касситерита



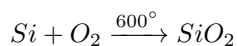
Химические свойства

Si

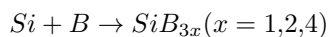
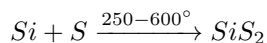
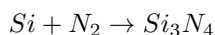
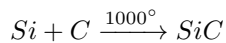
1) С Hal₂



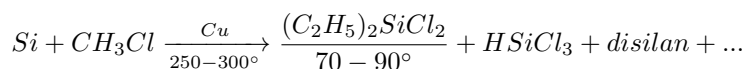
2) С O₂



3) С другими неметаллами

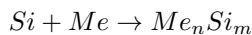


4) Метод Рохова-Петноуда

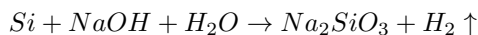


Много побочных соединений, которые потом подвергаются ректификации

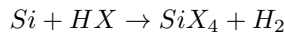
5) С металлами



6) С OH^-

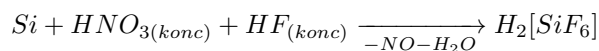


7) С галогенводородами



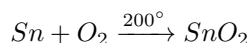
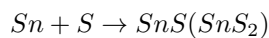
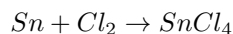
(X = F(н.у) , Cl(300°), Br(500°))

8) Устойчив к действию кислот, кроме реакции:

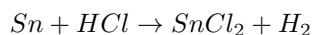


Sn

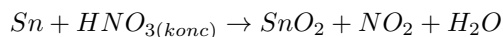
1) При t° с Hal₂, O₂, S



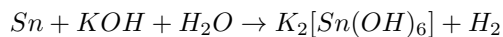
2) Растворим в HR



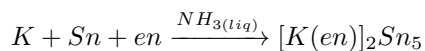
3) С кислотами и окислителями



4) С OH^- при t°



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 β -олово, тетрагональное, устойчиво при комнатной температуре

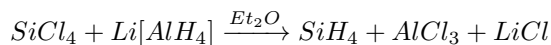
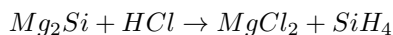
- Серое α -олово, кубическая алмазная структура

Si, Sn - полупроводники

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

Получение

SiH_4 - силан



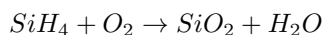
SnH_4 - станнан

Аналогично SH_4

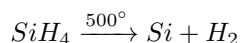
Химические свойства

1) Самовоспламенение на воздухе

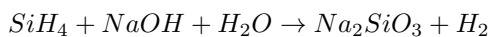
SiH_4



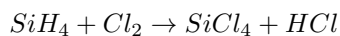
2) Разложение



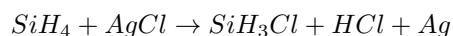
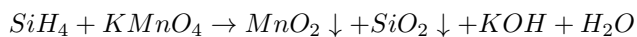
3) С OH^-



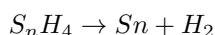
4) С Hal_2



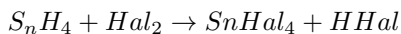
5) Сильный окислитель



1) Неустойчив

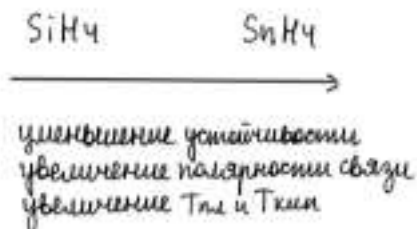
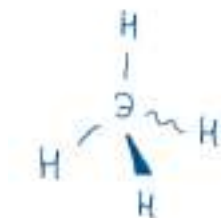


2) Самовоспламенение на воздухе



3) Сильный восстановитель

Строение

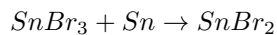


Дигалогениды

Дигалогениды Si неустойчивы, но у Sn есть

Получение

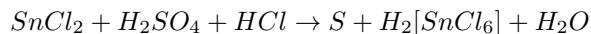
1) Сопропорционирование



Химические свойства

1) Растворимы в воде

2) Сильные восстановители



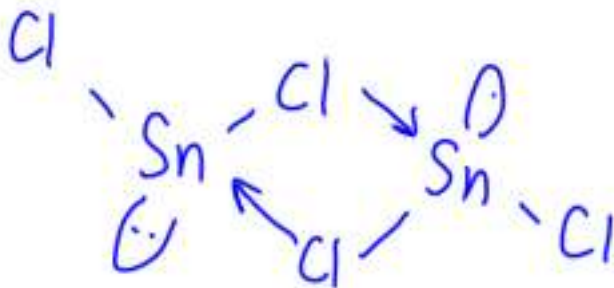
Строение

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

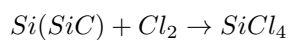


Тетрагалогениды

Тетрагалогениды есть и у Si, и у Sn

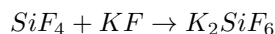


Получение

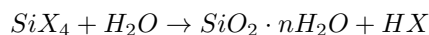


Химические свойства

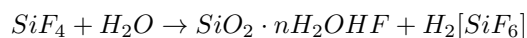
1) SiF_4 легко присоединяет F^-



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)

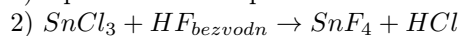
Строение

Молекулы с формой правильного тетраэдра



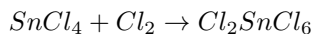
Получение

1) Прямое галогенирование

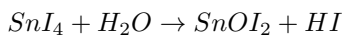


Химические свойства

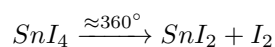
2) Легко присоединяет X^- ($X = F, Cl, Br, I$)



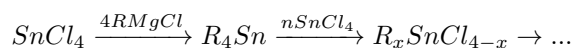
2) Гидролиз при н.у. (кроме SnF_4)



3) SnI_4 - разложение



4) $SnCl_4$ - исходное вещество для получения оловоорганики



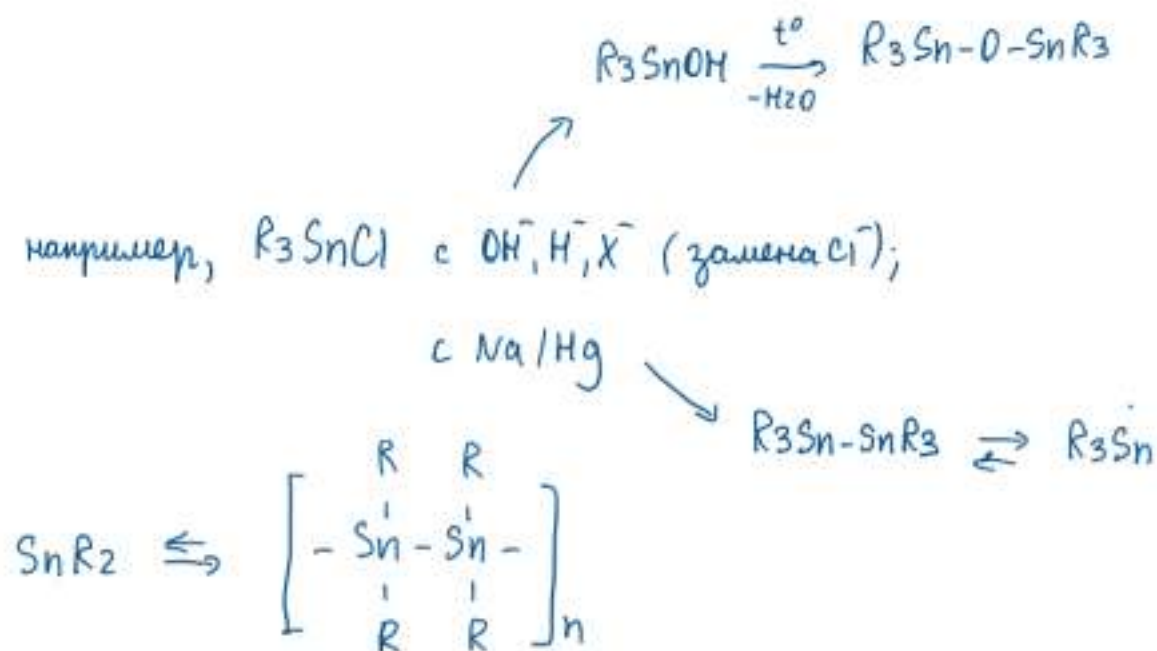
Реакции нуклеофильного замещения, восстановления

Строение

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

SnF_4 состоит из полимерных цепей с октаэдрической координацией вокруг Sn

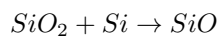
Вниз по 14 группе E(Э-Э) падает, следовательно соединения со связью Sn-Sn легко диссоциируют с образованием радикалов



SiO и SnO

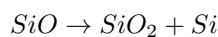
SiO

Получение

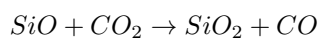
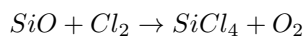


Химические свойства

1) Медленное разложение



2) Сильный восстановитель



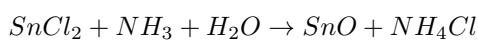
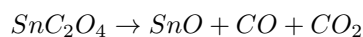
Строение



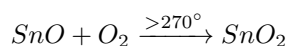
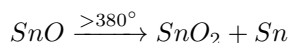
НЭП на Si:

SnO

Получение



Химические свойства



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

Строение

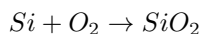


Слоистая структура из квадратных пирамид

SiO_2 и SnO_2

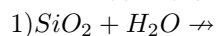
SiO_2

Получение

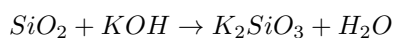


Широко распространен в природе в виде песка, кварца, кремнезёма

Химические свойства

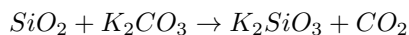


2) С OH^- при нагревании

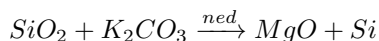
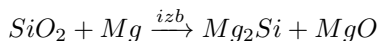


3) С основными оксидами при нагревании

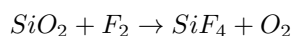
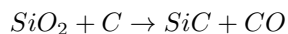
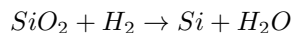
4) С CO_3^{2-} щм при нагревании



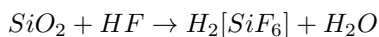
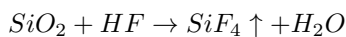
5) С активными металлами



6) С неметаллами



7) С HF



Строение

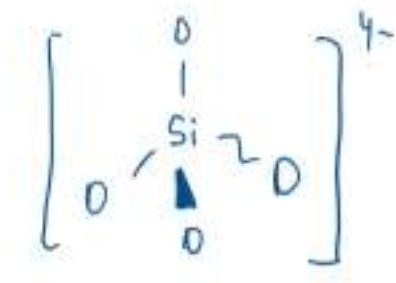
1) Кварц

2) Тридимит

3) Кристаллобалит

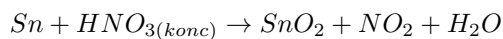
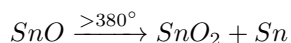
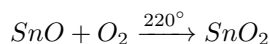
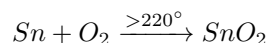
У всех низкотемпературных α -формы, а высокотемпературных β -формы

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



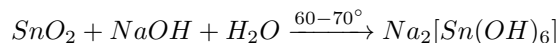
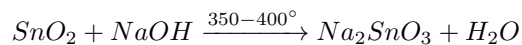
SnO_2

Получение

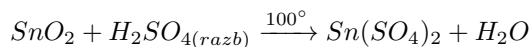
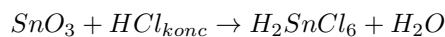


Химические свойства

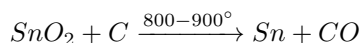
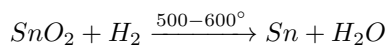
1) с Расплавами и растворами конц. OH^-



2) С концентрированными и разбавленными кислотами при нагревании



3) Восстановление до Sn

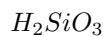


Строение

Диамagnитен

Структура типа рутила.

Кислоты Si и Sn

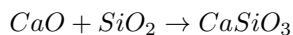
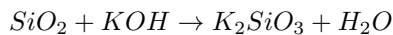
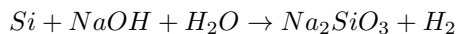
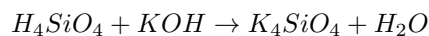


Получение

1) $SiO_3^{2-} + H^+$ (даже H_2CO_3)

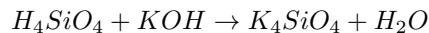
2) $SiH_2Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + HCl + H_2$

3) Получение солей:



Химические свойства

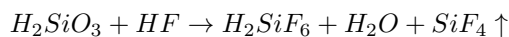
1) С OH^-



2) Разложение

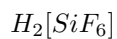
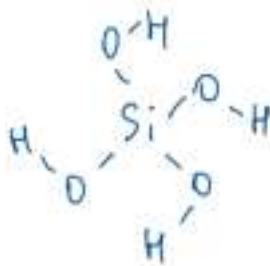
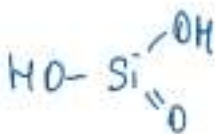


3) С HF

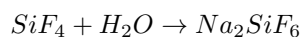
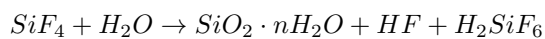
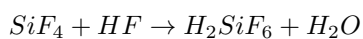


Строение

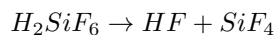
Полимерные вещества - цепочки SiO_4 тетраэдров, связанных общими вершинами



Получение



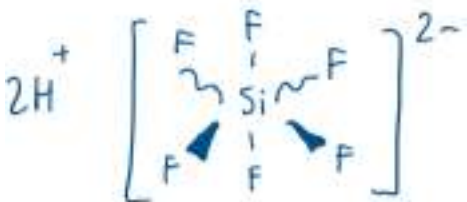
Химические свойства



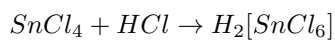
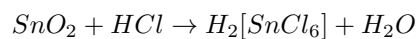
Распадается в свободном состоянии

Сильная кислота

Строение

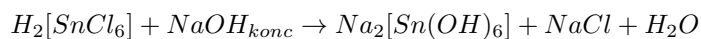


Получение

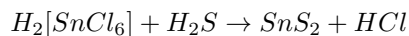


Химические свойства

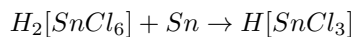
1) С щелочами



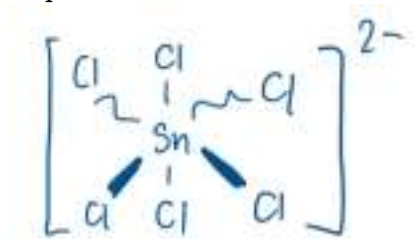
2) С H_2S



3) С Sn



Строение

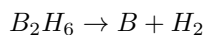


1.11. Соединения элементов 13 группы, способы получения, химическое поведение, электронное и геометрическое строение молекул

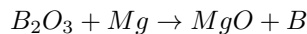
В

Получение

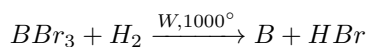
1) Пиролиз бороводородов



2) Металлотермия



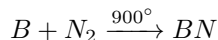
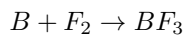
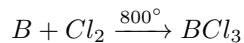
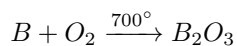
3) Получение кристаллического бора



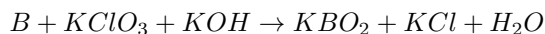
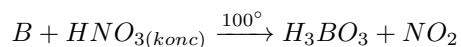
Химические свойства

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

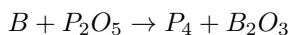
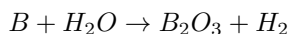
2) С неметаллами



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



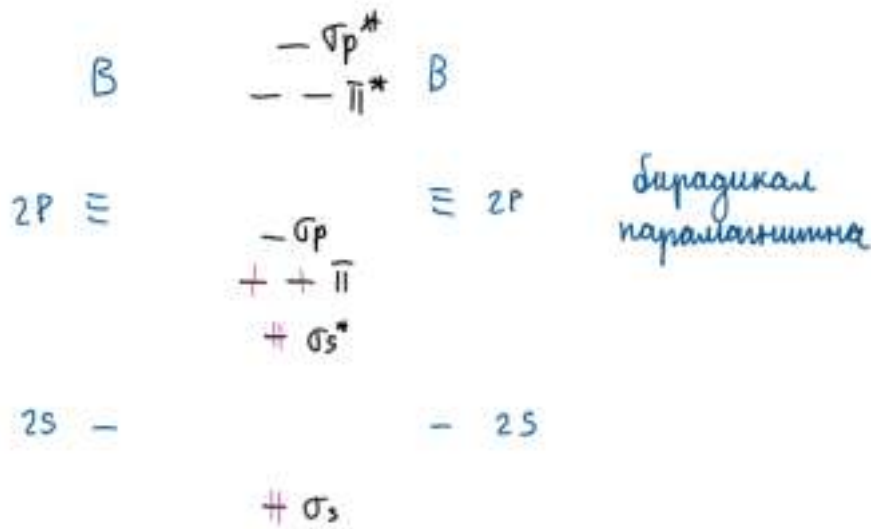
4) При высокой температуре ($> 1000^\circ$) с оксидами



Строение

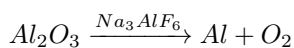
1) В основе кристаллического строения В лежит икосаэдр B_{12}

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

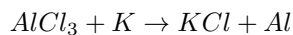


Al

Получение

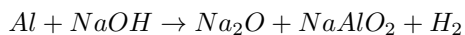
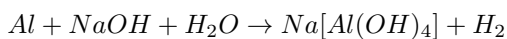


(на графитовых электродах)

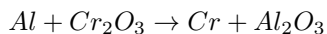
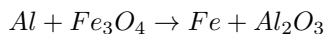


Химические свойства

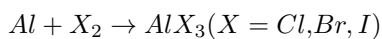
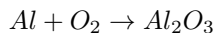
- 1) С кислотами-неокислителями (HCl , $H_2SO_{4(разб)}$, ...)
- 2) С кислотами-окислителями при нагревании, т.к. идет пассивация (HNO_3 , H_2SO_4 - обе концентрированные)
- 3) С OH^-



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

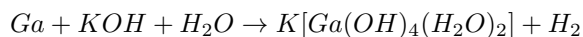
Ga, In, Tl

Получение

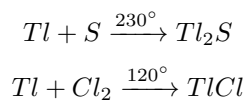
- 1) Электролиз водных растворов солей
- 2) Ga, In из отходов производства Al и Zn
- 3) Tl - сопутствует Pb в S^{2-} рудах

Химические свойства

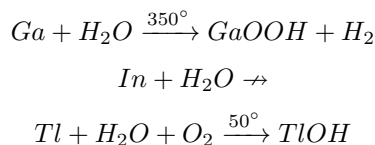
- 1) В кислотах-неокислителях: Ga, In +3, Tl +1
- 2) С OH^-



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

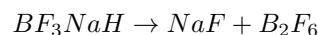
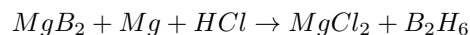
In - тетрагональная решетка, искажение структуры Cu, кч =12

Tl - гексагональная структура типа Mg, кч = 12

Гидриды

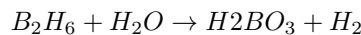


Получение

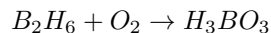


Химические свойства

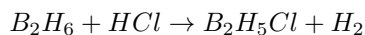
1) Гидролиз



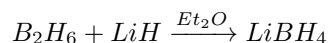
2) Горение



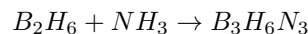
3) С HX



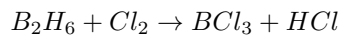
4) С MeH



5) С NH_3



6) С галогенами



Строение

Гидриды очень разнообразны:

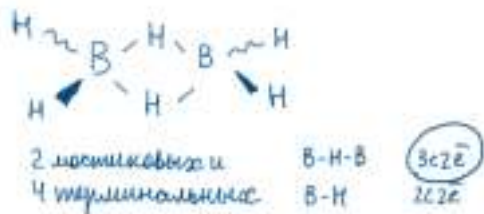
- Клозо-бораны $[B_nH_n]^{2-}$ n=6-12

-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



диборан

$12\bar{e}$: \bar{e} -дефицит. соединение

	$2s$	E	$2C_2$	$3C_2$	σ_H	$2S_2$	$3\sigma_V$	
$3 \times 1s(H)$	3	0	1	3	0	1		$A_1' + E'$
$\begin{cases} 2B(0) \\ 2B_2(0) \end{cases}$	2	-1	0	2	-1	0		E'
$2B(0)$	1	1	-1	-1	-1	1		A_2''
$2S(0)$	1	1	1	1	1	1		A_1'



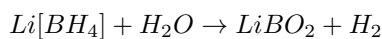
Тетрагидробораны

Получение

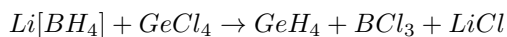
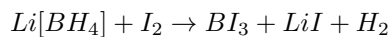


Химические свойства

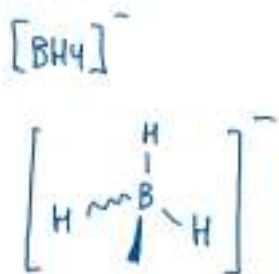
1) Гидролиз ($Na[BH_4]$ растворим)



2) Восстановительные свойства

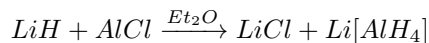


Строение

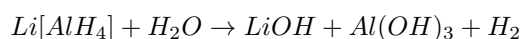


$Li[AlH_4]$

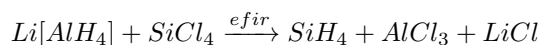
Получение

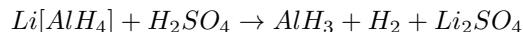


Химические свойства



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

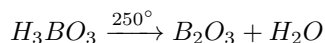
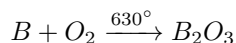
Например при н.у $Ga_2H_6 \rightarrow Ga + H_2$

Химия дигаллана аналогична диборановой

Оксиды и кислоты

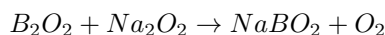
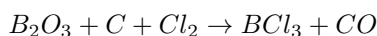
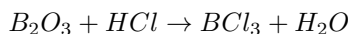
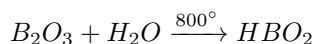
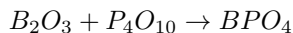


Получение



Химические свойства

Кислотный оксид со слабыми признаками амфотерности

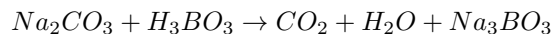
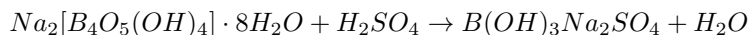


Строение

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

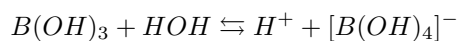


Получение

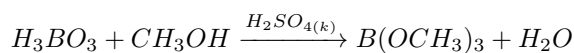


Химические свойства

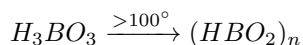
1) Слабая одноосновная кислота



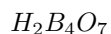
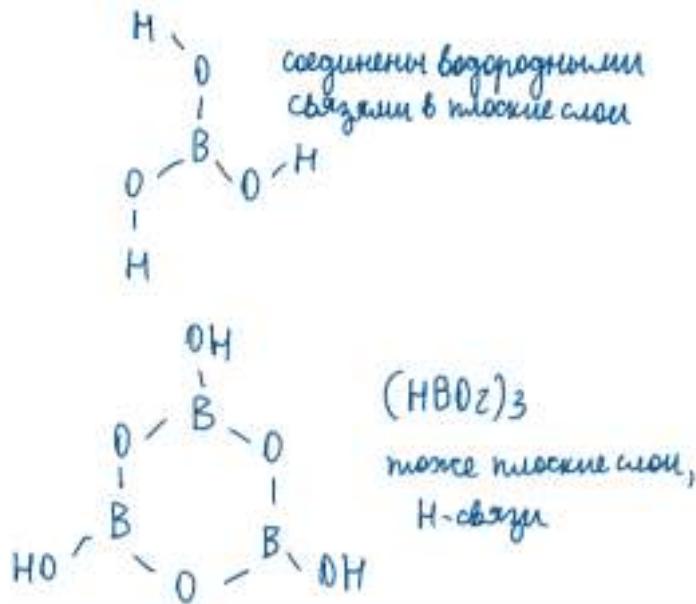
2) Образование эфиров (окрашивание пламя в зеленый)



3) Частичная дегидратация

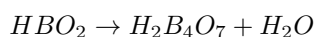
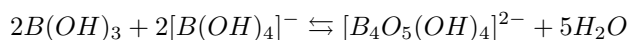


Строение



Получение

1) Процессы поликонденсации

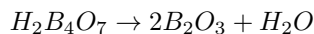


2) Только двузамещенные соли (в растворе только тетрабораны)

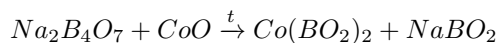
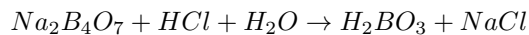
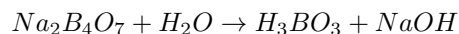
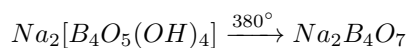
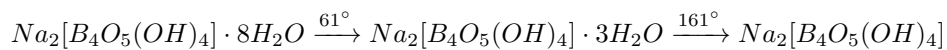


Химические свойства

1) Двухосновная кислота

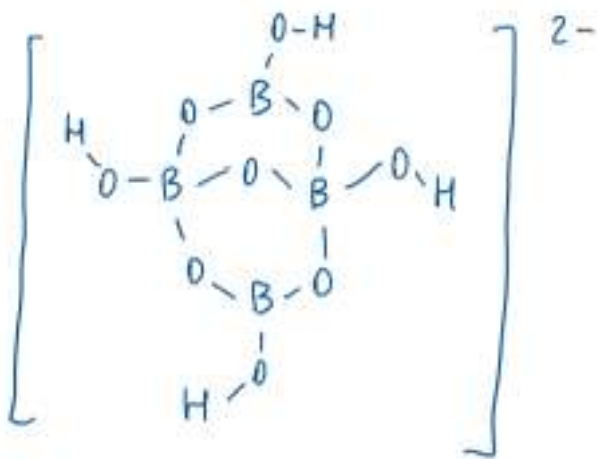


2) Бура

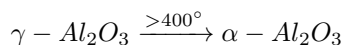
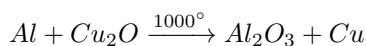
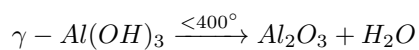


Строение

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

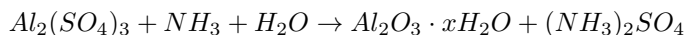
Строение

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

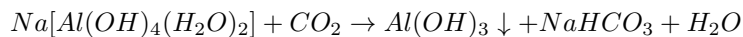
$\gamma - Al_2O_3, \rho = 3,5 \frac{g}{cm^3}$ - кубическая форма

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

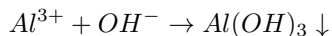
Получение



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



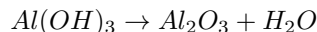
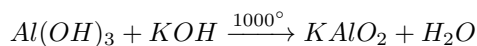
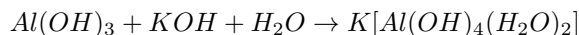
(на холоде $\alpha - Al(OH)_3$ - байерит, в горячем растворе $\gamma - Al(OH)_3$ - гиббсит)



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

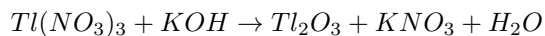
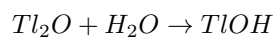
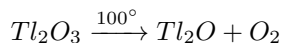
Ga, In, Tl

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



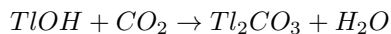
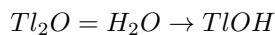
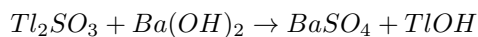
Гидроксиды

$Ga(OH)_3$ - 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

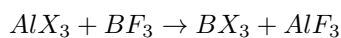
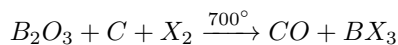
BX_3

Получение

BF_3 :

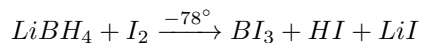


BCl_3, BBr_3



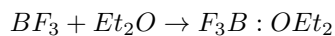
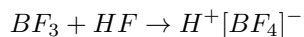
-Прямой синтез

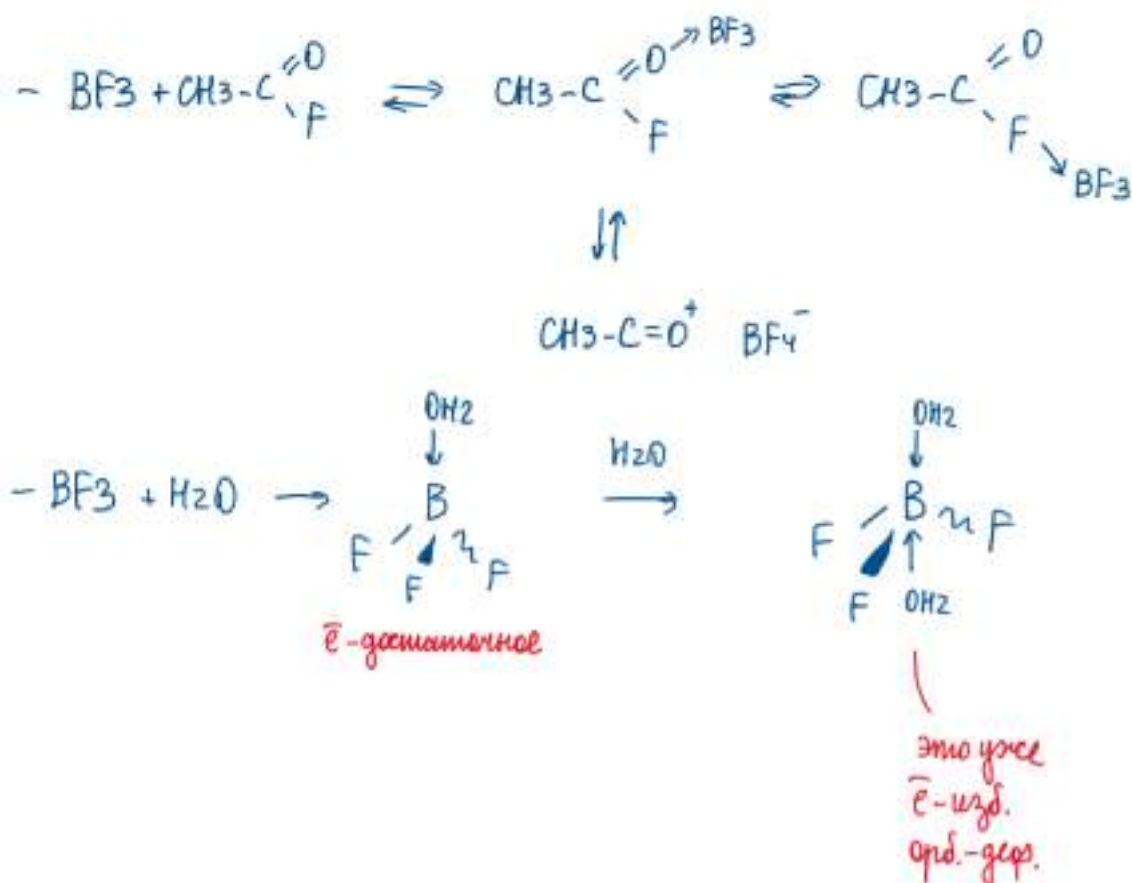
BI_3



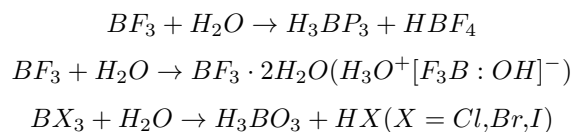
Химические свойства

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





Гидролиз (H_2O много, в отличие от прошлой реакции)

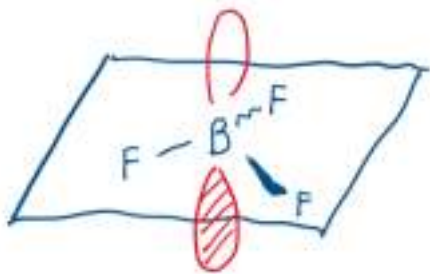


Строение

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

Могут быть неплоские в кристаллах

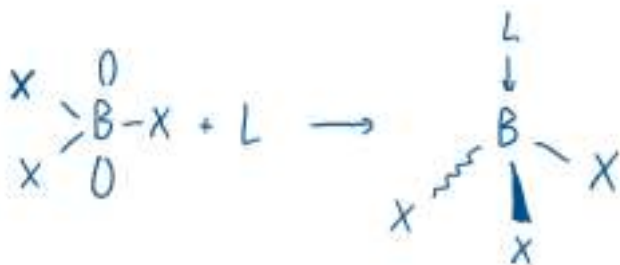
У B не 8, а 6 электронов, есть свободная p-орбиталь \Rightarrow электроннодефицитные, орб. - избыточные



Мономерные соединения (но BH_3 - димер (B_2H_6))

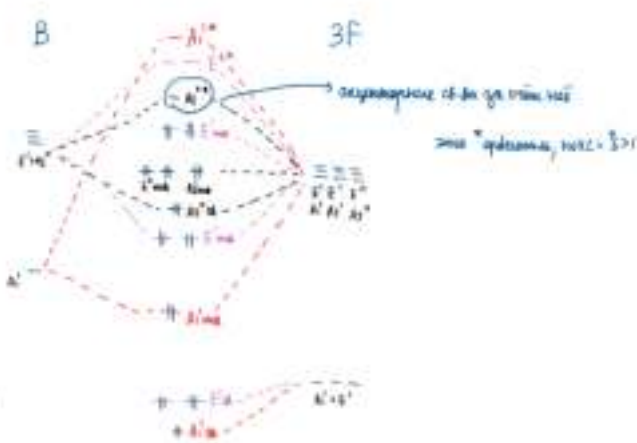
При взаимодействии BX_3 и лиганда образуется тетраэдрическая структура,

Добавление лиганда ликвидирует электроннодефицитность



МО на примере BF_3 :

Вал	E	$2s$	$3s$	$3p$	$2s$	$3d$
$2s(B)$	1	1	1	1	1	A_1'
$\begin{cases} 2p(B) \\ 2p(F) \end{cases}$	2	-1	0	2	-1	E'
$2p_z(B)$	1	1	-1	-1	-1	A_2'
$3s$ $2s(F)$	3	0	1	3	0	$E' + A_1'$
$3p$ $2p(F)$	3	0	1	3	0	$E' + A_1'$
$3s$ $2p_z(F)$	3	0	-1	3	0	$E' + A_2'$
$3p$ $2p_z(F)$	3	0	-1	-3	0	$E'' + A_2'$

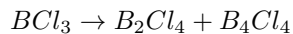


Существуют низшие галогениды:

B_2X_2 ($X = F, Cl, Br, I$) и B_nX_n ($X = Cl, n = 4, 7, 12$)

Есть связь B-B

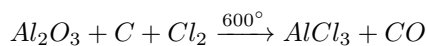
Малоустойчивы, кроме B_4Cl_3



AlX, AlX_3

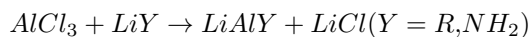
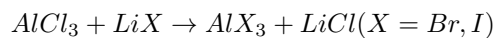
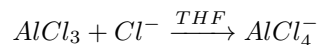
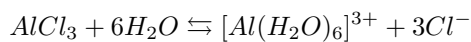
Получение

Прямое воздействие



Химические свойства

Образует гидраты и комплексы



В газовой фазе есть AlX

В твердом состоянии неустойчивы



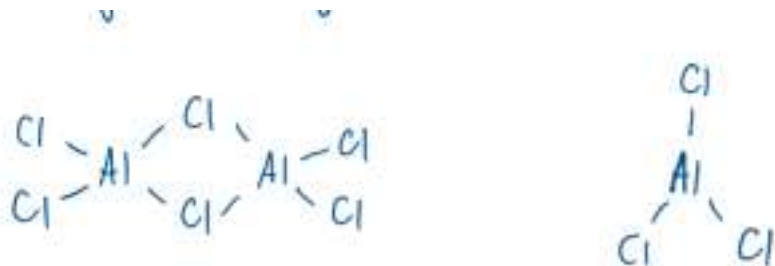
Строение

Образуют димеры $(AlX_3)_2$

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

$AlCl_3$: К.Ч.(Al) = 6

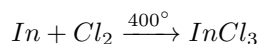
Слои из октаэдров $AlCl_6$, соед. общими ребрами Al_2Cl_6 устойчивы до 230° , выше - $AlCl_3$



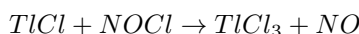
$AlX_3 (X = F, Br, I)$ - из молекул Al_2X_6 , составленных из двух искаженных тетраэдров с общим ребром
Ga, In, Tl

Тригалогениды:

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



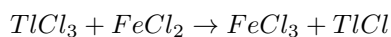
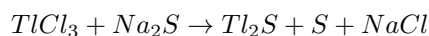
2) Получение $TlCl_3, TlI_3$



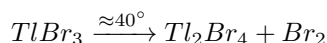
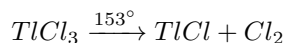
3) Не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы



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 ЩМ

5) TlX, InI не гидролизуются

6) у TlX нет устойчивых комплексов



7) Известны $M_2X_4, M[MX_4]$

TlF - структура $NaCl$

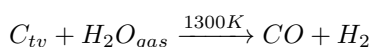
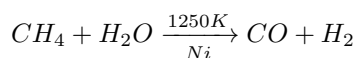
$TlCl, ClBr, TlI$ - структура $CsCl$

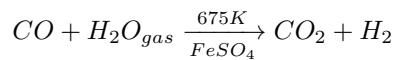
1.12. Соединения элементов 1 группы, способы получения, химическое поведение, электронное строение и структура в различных фазах.

H_2

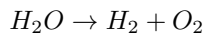
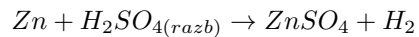
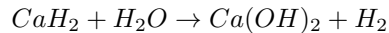
Получение

1) В промышленности





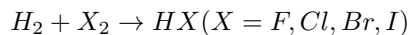
2) В лаборатории



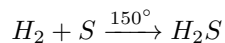
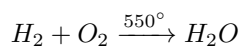
Химические свойства

Реакционная способность низка

1) С галогенами

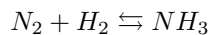


2) С O_2 и S



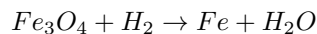
3) С N_2

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

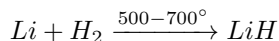
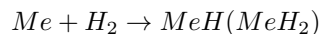
Большая часть на Земле - связан с водой



Гидриды

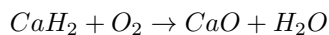
Ионные(солеобразные) - наиболее электроположительные Me (Щ и ЩЗ)

Получение

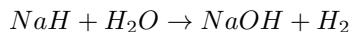


Химические свойства

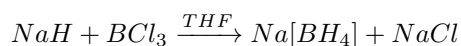
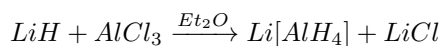
1) Воспламеняются при растирании на воздухе



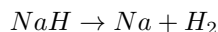
2) Легко разлагаются водой



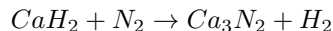
3) С кислотами Льюиса



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

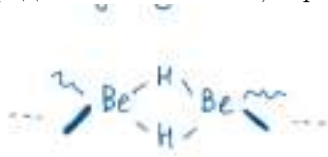
Молекулярное строение- гидриды неметаллов (13-17 группа)

Газы или летучие жидкости (зависит от элемента)

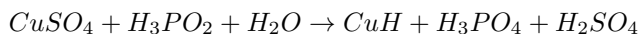
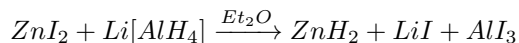
Разлагаются при нагревании, высокая реакционная способность, сильные восстановители

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

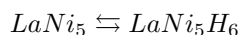
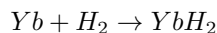
Металлические

Металлические гидриды часто по физ.свойствам напоминают металлы.

Нестехиометрические составы

Очень прочная хим.связь, это примеры гипервалентных соединений

Способны поглощать большое количество H



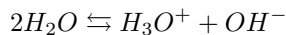
H_2O

Способы получения

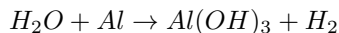
- 1) Продукт в огромном количестве реакций
- 2) Физические методы (дистилляция)
- 3) $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

Химические свойства

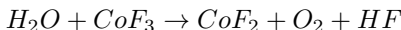
- 1) Автопротолиз



- 2) Окислитель



- 4) Восстановитель



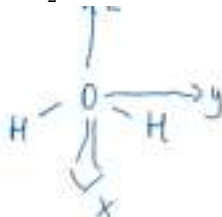
Электронное и геометрическое строение

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

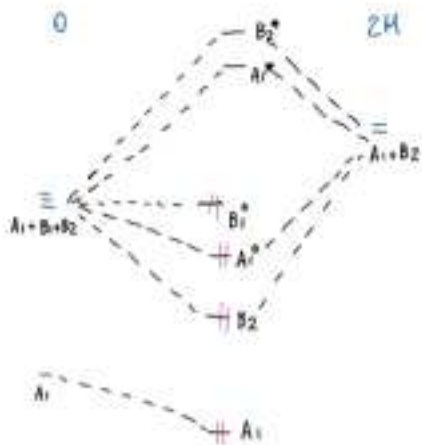
б) $0 < t < 4$ плавление приводит к частичному разрушению каркаса, молекулы H_2O попадают в пустоты, и плотность растёт (при $4^\circ C$ максимум)

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 $(H_2O)_2$



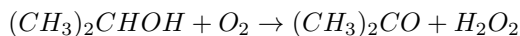
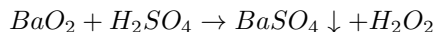
диаминитна,
малое основание
малая



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

H_2O_2

Методы получения



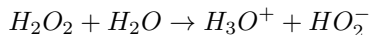
Окисление гидроантрахинона кислородом воздуха в органическом растворителе

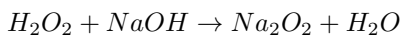
Химические свойства

- 1) Разложение



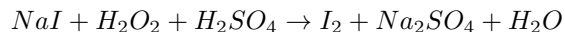
- 2) Слабая кислота



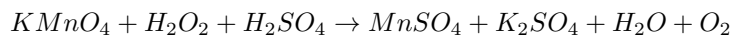


3) Red/ox свойства

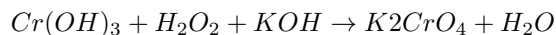
- сильный окислитель в кислой среде



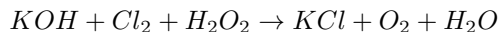
- Восстановитель в кислой среде



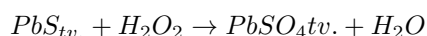
- Окислитель в щелочной среде



- Восстановитель в щелочной среде



- Гетерогенный окислитель

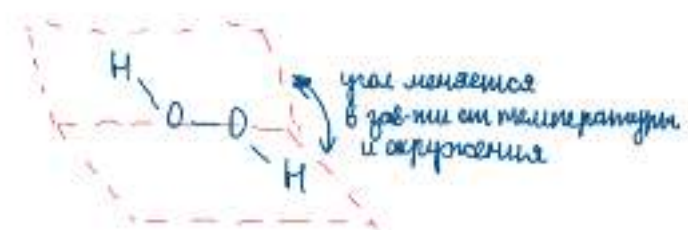
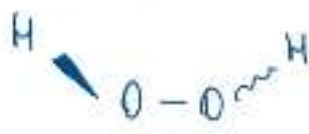


Электронное и геометрическое строение

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

Молекула сильно полярна

НЭП 0 \Rightarrow Д/А связи

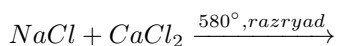


Металлы

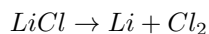
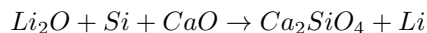
Получение

Na

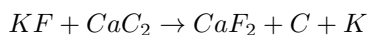
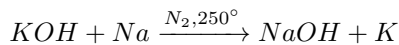
Процесс Даунса:



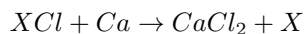
Li



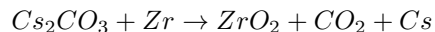
K



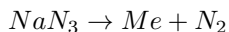
Cs, Rb = x



Cs

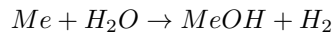


Все кроме Li

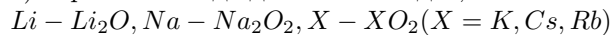


Химические свойства

1) С H_2O - бурно для всех Me



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



3) Образование озонидов

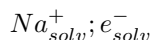
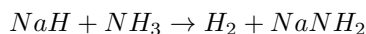


4) С Hal - бурно

5) С H_2 - образование солеобразных гидридов

6) С кислотами

7) Растворение в $NH_3(lig)$

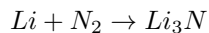


Для стабилизации (испарения NH_3 и сохранения электроида) используют краун-эфиры

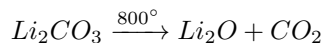
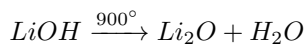
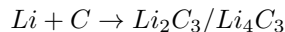
Me не может иметь с.о. -1

Особые свойства Li

1) С N_2



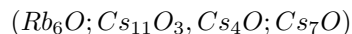
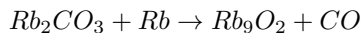
2) С



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

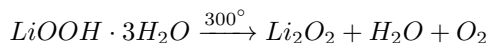
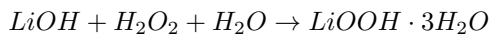
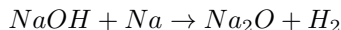
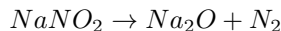
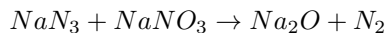
1) $Me + O_2$

Горение - всегда до смеси оксидов; основные компоненты:

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

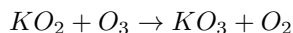
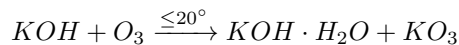
2) Разложение пероксидов в вакууме или инертной атмосфере

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



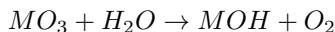
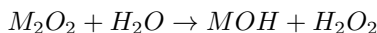
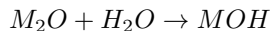
4) $XO_2 + O_3 \xrightarrow{\leq 20^\circ} X_2O$ ($X = K, Cs, Rb$)

5) Получение озонидов

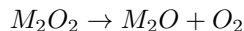


Химические свойства

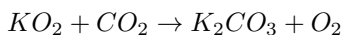
1) С H_2O



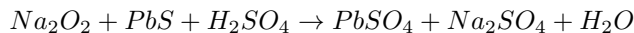
2) Разложение при нагревании пероксидов, надпероксидов и озонидов



3) Пероксиды и надпероксиды с CO_2



4) Пероксиды, надпероксиды и озониды - сильные окислители



Строение

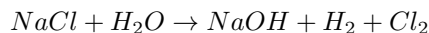
1) Ионная кристаллическая решетка

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

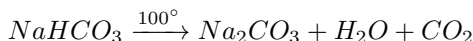
Большинство солей элементов 1 группы хорошо растворимы в воде,

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

Важные 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

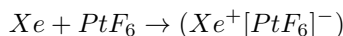
- 1) He, Ar - из природного газа, после сжижения остальных компонентов
- 2) Ne - остаток после сжижения воздуха
- 3) Kr, Xe - селективная адсорбция воздуха углём

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:

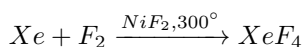
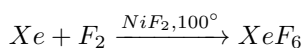
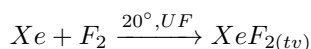


По аналогии с реакцией, где вместо Xe был взят O_2

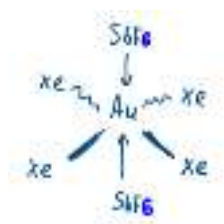
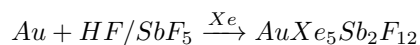
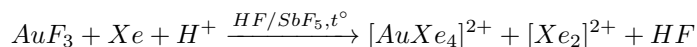
Реально получается молекулярный ион $[XeF]^+$

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 ($KC=1$, 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 $PHCH_3$

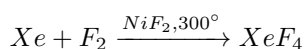
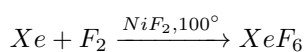
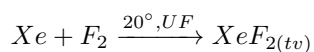
$Ng_x 2C_6H_5CH_3$ - Rn

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

Истинные химические соединения

Фториды Хе - наиболее стабильные соединения

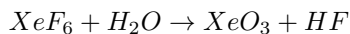
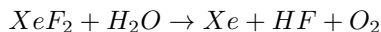
Получение



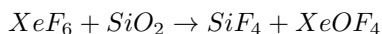
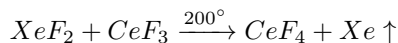
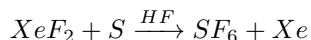
Разделение разгонкой или комплексообразованием

Химические свойства

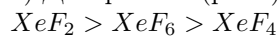
1) Гидролиз



2) Сильные окислители, фторирующие агенты

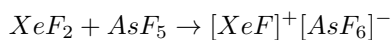


3) Доноры или (реже) акцепторы F^- -анионов



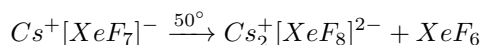
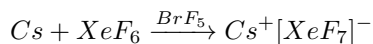
4) С ЭF_5 ($\text{Э} = \text{P, Sb, As, Pt}$) и др. типичными кислотами Льюиса

XeF_2 дает соли $[\text{XeF}]^+[\text{MF}_6]^-$ или $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$



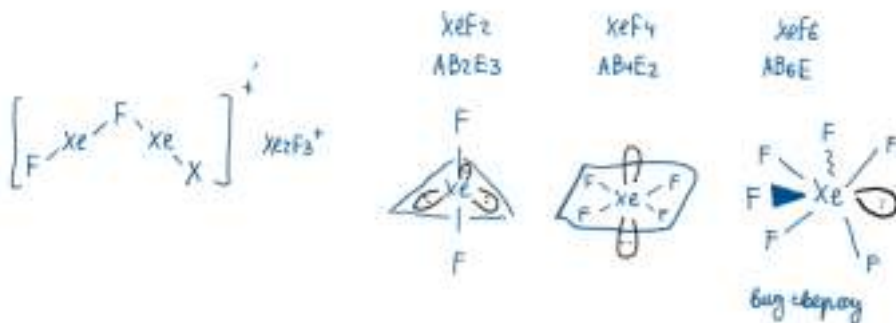
Независимо от валентности Хе, образуется чаще всего $[\text{XeF}]^+$, т.к. $E(\text{Xe}-\text{F})$ относительно невелика, и переход из одного валентного состояния в другое происходит легко

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

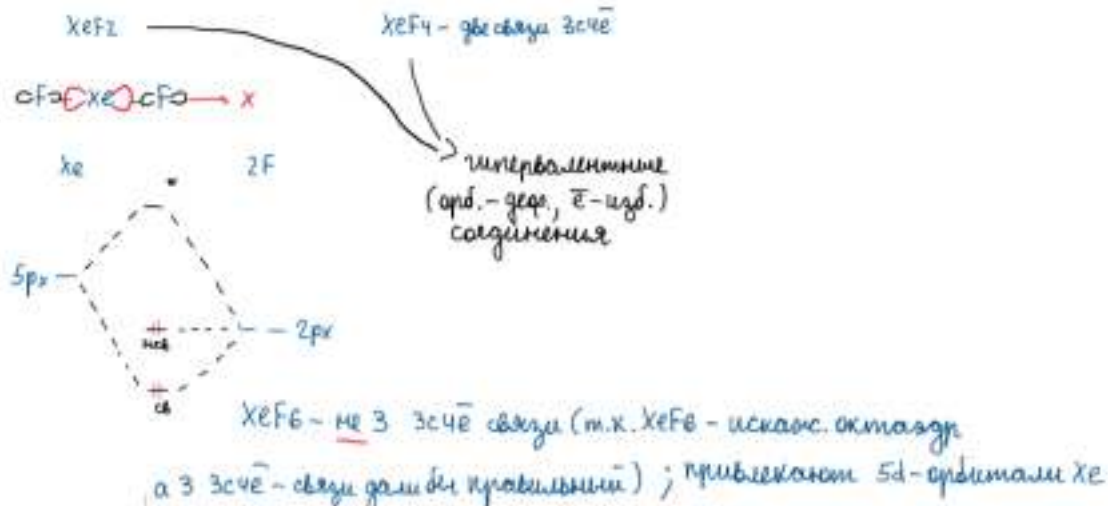


Строение

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

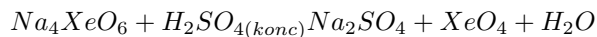
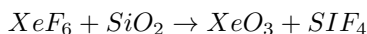
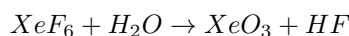


Для объяснения строения ВММО используются ЗСЧО связи:



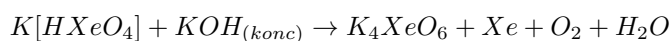
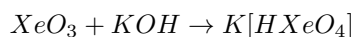
2 оксида XeO_3 и XeO_4 - оба неустойчивы и легко взрываются

Получение



Химические свойства

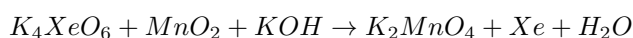
XeO_3



H_2XeO_4 - ксеноновая кислота, соли ксенаты

H_4XeO_6 - перксеноновая кислота, соли перксенаны

K_4XeO_6 - окислитель в реакциях

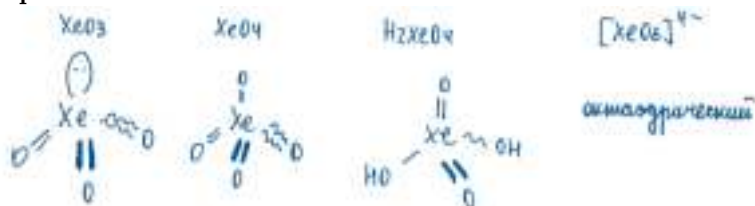


XeO_4

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

В растворах BrF_5 , HF - более устойчив

Строение

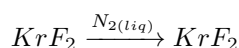


Соединения Rn, Kr

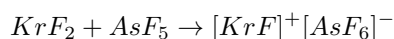
Соединения Rn не изучены (радиоактивен)

Соединения Kr крайней неустойчивы, известен только KrF_2 и его производные

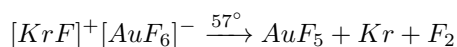
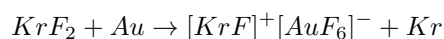
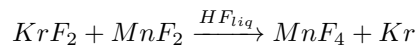
Получение



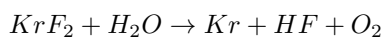
Химические свойства



Более сильный окислитель, чем XeF_2



С H_2O (бурно, выше 10°)

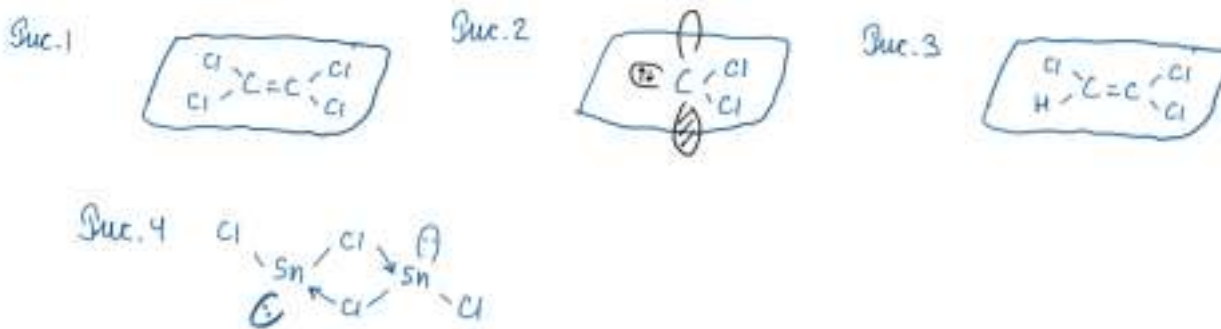


Разложение со взрывом на простые вещества при резком нагревании

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.

$R_2\dot{E}=\dot{E}R_2$ 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.

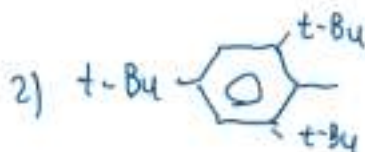
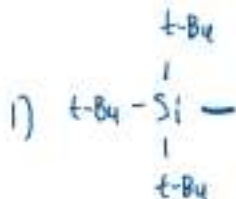
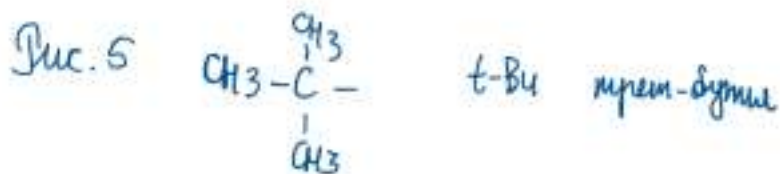
Эксперименты показали, что если использовать такой маленький заместитель, как CH_3 , то происходит образование полимерных структур. Поэтому берут очень большие заместители. В таком случае молекула будет существовать либо как $R_2\dot{E}$ (радикал), либо как димер, но никак не полимер из-за нарастания 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).

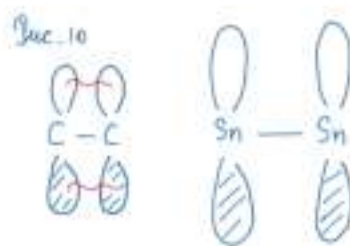
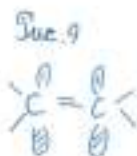
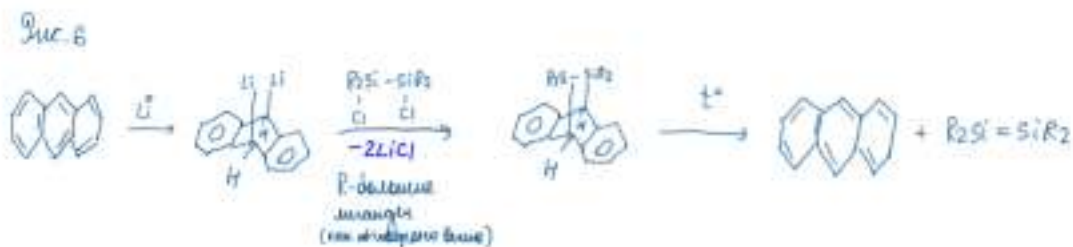
Важно понимать, что если мы вычтем энергию одинарной связи $E-E$ из энергии кратной связи $E=E$, то мы не получим энергию той «второй палочки». Это так, потому что длины двойной и одинарной связи не равны. Чтобы отдельно вычислить энергию второй связи, надо прибегнуть к вычислительным методам квантовой 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 CH_3 , можно вместо каждого CH_3 навесить $t\text{-Bu}$.



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)

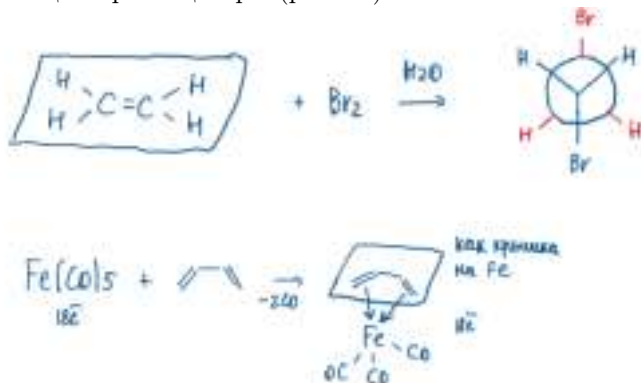
Что касается тройных связей, то, оказывается, они известны только у углерода - это ацетилен и его производные, они линейные. Если даже пытаться оставить один заместитель у других элементов, то там просто сохранится валентность = 2.

Дадим объяснение характерности для углерода кратных связей. У элементов второго периода p -орбитали, направленные перпендикулярно линии связи Э-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 π -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 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.

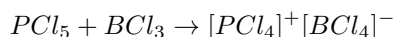
Вместе с тем, известно, что существует довольно много соединений, у которых нарушено правило инертного газа, но они устойчивы. Например, для гексафторсиликат-аниона у кремния 12 электронов, хотя соли с таким анионом очень устойчивы (рис. 1). Встречаются даже экзотические примеры, как силотран (рис. 2). 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 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 PCl_5 (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.

(тот же PCl_5), то в результате образуется очень устойчивая восьмиелектронная 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.

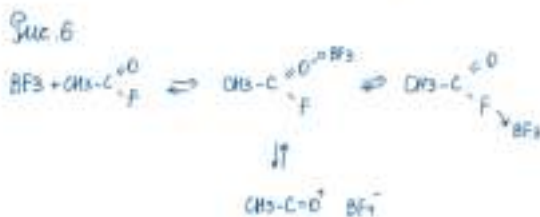
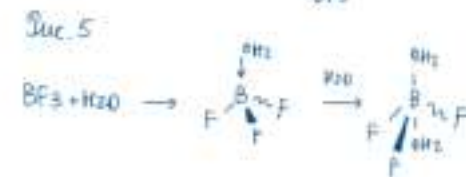
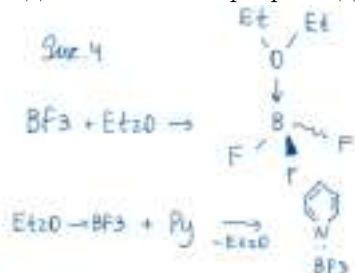
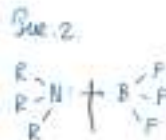
Важным свойством рассматриваемых соединений является способность взаимодействовать с лигандами (какая-то молекула, способная предоставить электронную пару, или несколько их). К лигандам можно отнести воду, простые эфиры, сульфиды, амины и т.д. Важно, что, к примеру, в аминах, связь разрывается не гомолитически,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

	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
2s	1	0	1	0	0	0	0
2p	0	3	0	3	0	0	0
3s	0	0	1	0	0	1	0
3p	0	0	0	3	0	0	3
3d	0	0	0	0	5	0	0
4s	0	0	0	0	0	1	0
4p	0	0	0	0	0	0	3
4d	0	0	0	0	0	0	0

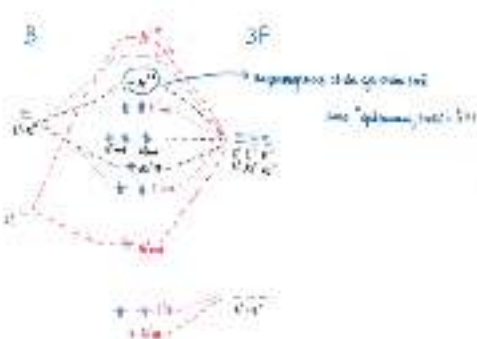


Рис. 8



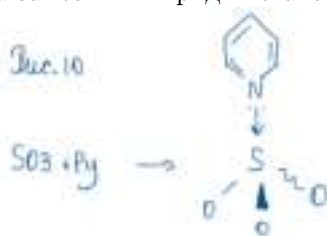
Помимо соединений 3A группы (короткопериодная таблица), хорошим примером электронодефицитного соединения является молекула SO_3 . В газовой фазе эта молекула имеет плоское строение (рис. 8). В кристалле она не плоская, а составлена из тетраэдров, причем атомы кислорода одной молекулы выступают в качестве лиганда для другой молекулы (рис. 9). Как и у бора в BF_3 , у серы имеется свободная орбиталь, что позволяет ей быть сильной кислотой Льюиса, то есть, акцептором электронной пары.

На рис. 10 представлена реакция SO_3 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

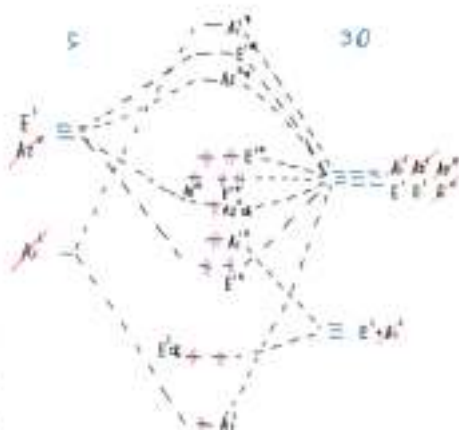


Заметим, что часто рисуют SO_3 с тремя двойными связями к атомам кислорода. На самом деле, такое изображение не очень корректно, ведь у серы будет целых 12 электронов. Из диаграммы МО (рис. 11) следует, что реально в связывании принимают только три орбитали серы, а одна р-орбиталь остается пустой. Взаимодействие же с ней р-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



	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
2s	1	0	1	0	0	0	0
2p	0	3	0	3	0	0	0
3s	0	0	1	0	0	1	0
3p	0	0	0	3	0	0	3
3d	0	0	0	0	5	0	0
4s	0	0	0	0	0	1	0
4p	0	0	0	0	0	0	3
4d	0	0	0	0	0	0	0



$$KC = 1 \frac{2}{3}$$

дисбаланс

дисбаланс 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).

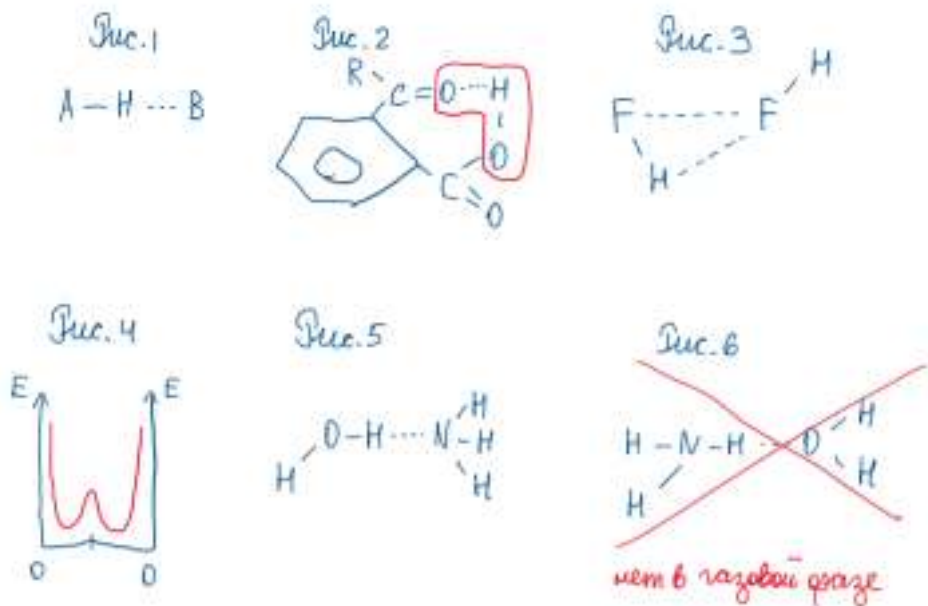
Графически водородную связь изображают точками, чтобы подчеркнуть невалентность взаимодействия (рис. 1)

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 H₂O 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 (NH₃, HF, H₂O) 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.

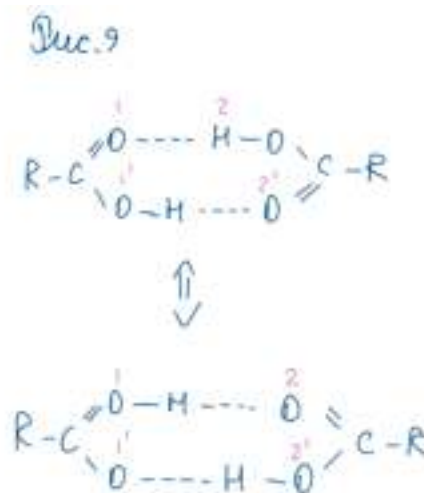
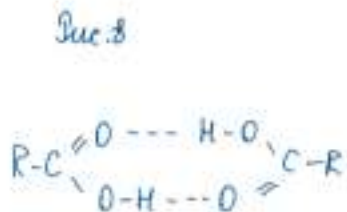
На молекулярном уровне наличие водородной связи ведёт к снижению расстояний между атомами по сравнению с суммой значений ван-дер-ваальсовых радиусов, что говорит о некотором химическом связывании, а не простом сближении атомов. Например, в кристаллической решетки фтора расстояние между двумя молекулами 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)



1.18. 1.18 Невалентные взаимодействия, строение соединений с различными типами невалентных взаимодействий

Невалентные взаимодействия - взаимодействия без образования новых химических валентных связей. Обычно они меньше 10-20 ккал/моль.

Невалентные взаимодействия могут привести либо к отталкиванию (электронных оболочек), либо к притяжению. К притяжению относятся (даны по убыванию энергии):

- ион-дипольное взаимодействие
- водородные связи
- диполь-дипольное взаимодействие
- мультипольмультипольное взаимодействие
- силы Лондона

Большой разброс по энергии имеют комплексы с переносом заряда (КПЗ). Энергии притяжения много меньше энергий ионных и ковалентных взаимодействий. Водородные связи рассматриваются отдельно.

Ион-дипольное взаимодействие:

Молекулярный диполь - система из двух равных и противоположных по знаку зарядов $+q$ и $-q$, разделённых расстоянием r . Тогда дипольный момент $p = qr$. Так как ионом создаётся электрическое поле, диполь ориентируется к этому иону за счёт притяжения разноимённых зарядов.

Формула ион-дипольного взаимодействия:

$$E_{\text{ион-дип}} = \text{const} \cdot \frac{|z| \cdot \vec{p} \cdot \vec{e}^2}{r^2}$$

где: $\text{const} < 0$ (притяжение с выигрышем по инергии), z - величина заряда иона, \vec{e} - заряд электрона, $\vec{p} = qr$ - дипольный момент, r - расстояние между ионом и диполем.

Так как дипольный момент является малой величиной, энергия ион-дипольного взаимодействия меньше энергии ион-ионного взаимодействия. Более того, энергия ион-дипольного взаимодействия квадратично убывает с расстоянием, а ион-ионного - обратно пропорционально:

$$E_{\text{ион-ион}} = \text{const} \cdot \frac{z^+ \cdot z^- \cdot \vec{e}^2}{r^2}$$

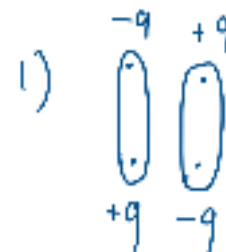
Такое взаимодействие проявляется при сольватации, когда идёт взаимодействие иона с полярной молекулой растворителя. При растворении наблюдается очень много таких взаимодействий, поэтому энергия сольватации может превысить высокую энергию кристаллической решетки, и соединения растворится.

При этом становится очень важна среда, в которой осуществляется то или иное превращение.

Диполь-дипольное взаимодействие:

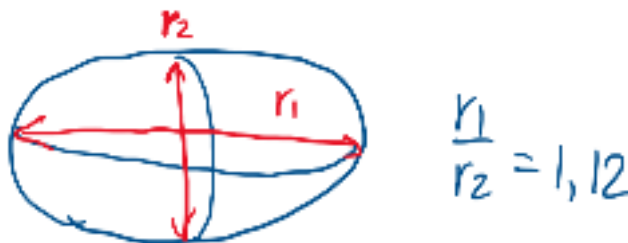
Крайние случаи взаимодействия диполей:

1) Заряды компенсируются, суммарный дипольный момент равен нулю.



2) Расстояние между некомпенсированными зарядами увеличится, суммарный дипольный момент увеличится.

Энергии обоих вариантов будут одинаковы, если диаметры эллипса (в условном изображении диполя) относятся, как 1.12:1



$$E_{\text{дип-дип}} = \text{const} \cdot \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3}$$

Энергия диполь-дипольного взаимодействия убывает с расстоянием ещё быстрее, чем энергия ион-дипольного взаимодействия. Энергия диполь-дипольного взаимодействия невелика, лежит в диапазоне 2.5-5 кДж/моль.

Диполь-дипольные взаимодействия хорошо проявляются при низких температурах, при температурах порядка комнатной и выше ими можно пренебречь из-за беспорядочного движения молекул.

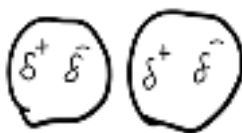
Такое взаимодействие проявляется в таких полярных жидкостях, как вода и фтороводород.

Дисперсионное взаимодействие:

Силы Лондона (дисперсионные взаимодействия) - самые слабые. Их также не очень корректно называют Ван-дер-ваальсовыми силами (так как зачастую под ним подразумевают и диполь-дипольные взаимодействия, и другие).

За счёт этого взаимодействия в жидком или твердом состоянии удерживаются неполярные молекулы (водород, азот, кислород и т.д.).

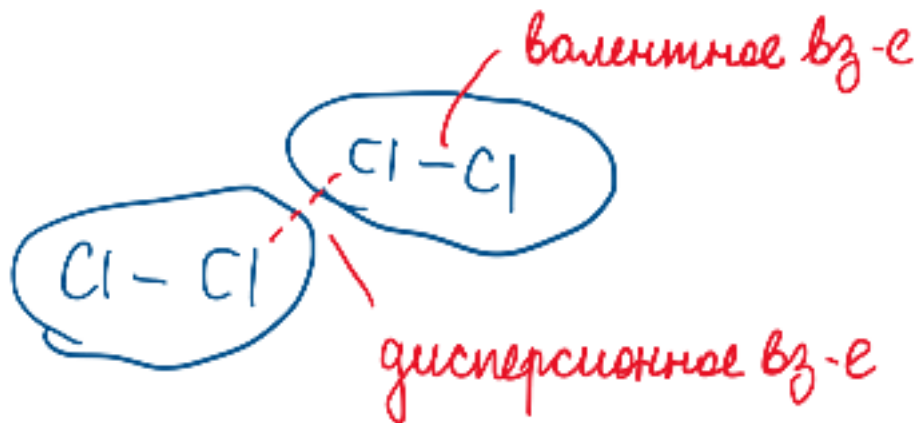
$$E_{\text{дисп}} = \text{const} \cdot \frac{2 \cdot \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^6}$$



где \vec{p}_1, \vec{p}_2 - мгновенные согласованные диполи.

Так как дипольные моменты маленькие, а в знаменателе - шестая степень, то ничтожные изменения расстояний приводят к разрушению этих взаимодействий.

Фрагмент кристаллической структуры твёрдого хлора:



2)



Величина дисперсионного взаимодействия тут примерно в 10 раз меньше величины валентного взаимодействия атомов хлора, но всё равно величина довольно значимая, пренебрегать не стоит.

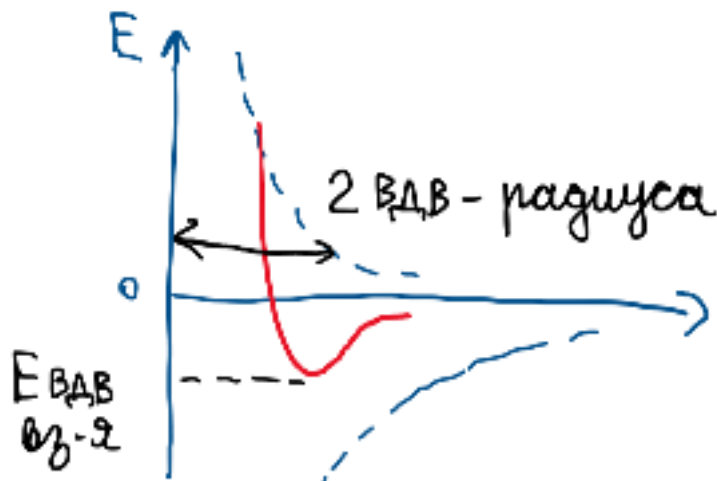
Но, например, для Li_2 формула выше неприменима: константа получится очень большая; при конденсации будут не молекулы, а кристаллическая решётка.

Из расстояния между молекулами в молекулярных кристаллах вычисляют Ван-дер-ваальсовы радиусы.

Отталкивание молекул:

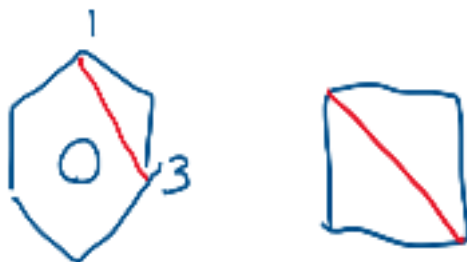
При определенном расстоянии между молекулами очень резко увеличивается, то есть, начинается отталкивание - молекулы просто не могут подойти ближе. Два атома практически невозможно вдавить друг в друга.

Зависимость энергии взаимодействия молекул от расстояния:



Заметим, что для атомов водорода в молекуле воды расстояние между ними значительно меньше, чем два их Ван-дер-ваальсовых радиуса. То есть, валентные оболочки атомов водорода «вдавлены» друг в друга.

Есть примеры и у углеводородов: расстояния между первым и третьим атомом в бензоле и противоположными атомами в циклобутане меньше их двух Ван-дер-ваальсовых радиусов.



Энергия отталкивания задаётся выражением:

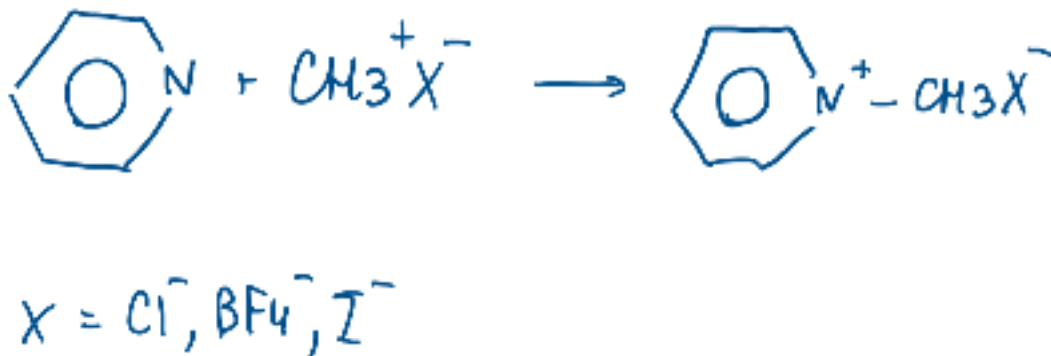
$$E_{\text{отталкивания}} = K \cdot r^{-n}, \quad K > 0, n = 5 - 12 \text{ (чаще всего 12)}$$

Большой показатель степени в знаменателе говорит о том, что при столкновении молекулы встречаются практически твёрдую стенку.

Комплексы с переносом заряда:

Это можно рассмотреть, как самое слабое донорно-акцепторное взаимодействие. Эти комплексы очень слабы. Они имеют небольшой энергетический зазор между связывающей и разрыхляющей МО (их энергии очень слабо отличаются от орбитали донора и орбитали акцептора => выигрыш ничтожный), поэтому спектр поглощения такого комплекса лежит в видимой области спектра.

Посмотрим на реакцию:



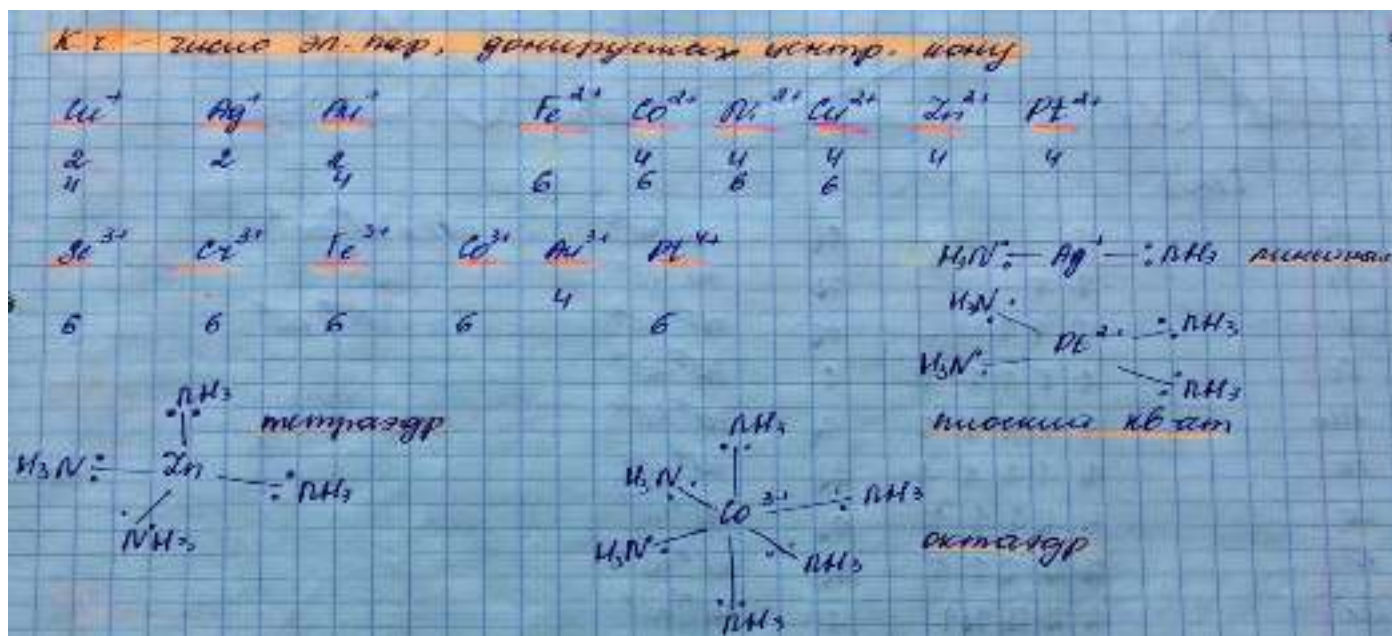
Все соли, кроме $X = \text{I}^-$, бесцветны. Соль с иодидом окрашена, потому что возникает КПЗ, где анион иода выступает донором, а акцептором - π орбиталь PyCH_3^+ .

Другие примеры КПЗ: диоксан дибромид, I_3^- , иод в спирте и в бензоле.

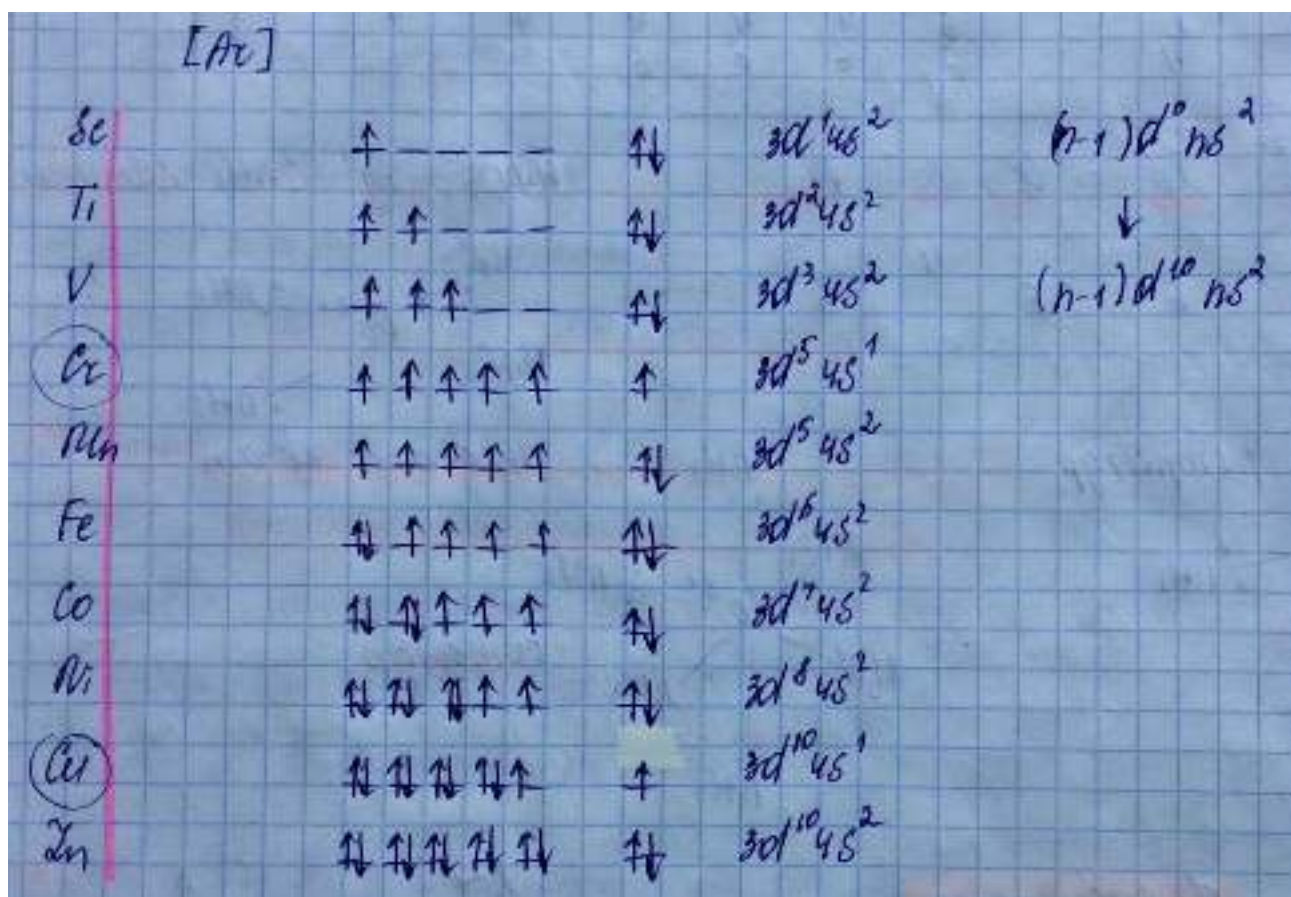
1.19. 1.19 Строение соединений переходных металлов в высших и низших степенях окисления. Изомерия комплексных соединений.

Все переходные металлы являются типичными металлами, атомы способны легко окисляться и быть в положительном валентном состоянии, есть много соединений, где валентное состояние считается нулевым. Общая характеристика:

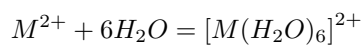
- Существуют координационные соединения и комплексы
- $E_{\text{связи}}$ при движении вниз растёт
- Высокая ЭО среди металлов
- d -оболочка хорошо поляризуема
- Самые распространенные степени окисления: +2, +3
- Большая устойчивость соединений тяжелых d -металлов в высших степенях окисления
- $4d$ и $5d$ элементы имеют большие координационные числа, чем $3d$ элементы



Электронные конфигурации:



Возможно образование четкого октаэдрического поля.



Отсюда и происходит термин «кристаллическое поле».

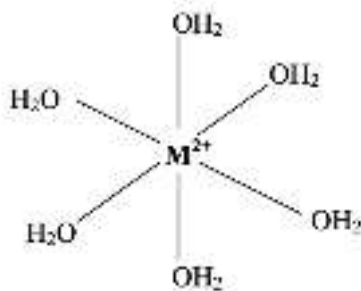
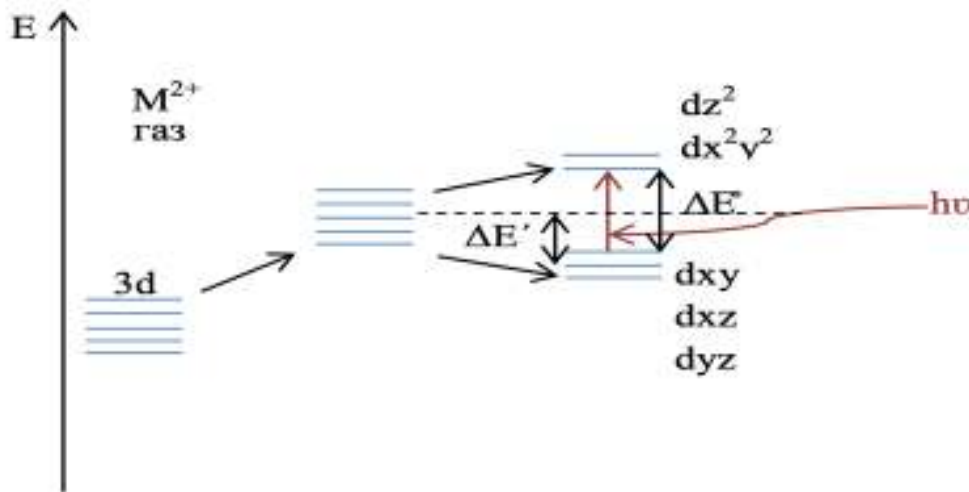


Рис 1.7 Комплексы с шестью молекулами воды

Если вокруг металла четыре лиганда, кристаллические поля могут быть в форме квадрата или тетраэдра. Если шесть, то кристаллическое поле октаэдрическое, такие соединения больше всего распространены.



Происходит расщепление d орбитали на две группы: три орбитали уходят вниз, а две – вверх. Центр тяжести остается на месте. Вниз уходят d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , те, которые между лигандами. Вверх уходят d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$. Если электронов не много, они все должны оказаться внизу. ΔE - общее расщепление, связано с тем, насколько сильно лиганды поляризуют. Некоторые лиганды расщепляют слабее, некоторые - сильнее (согласно стереохимическому ряду).

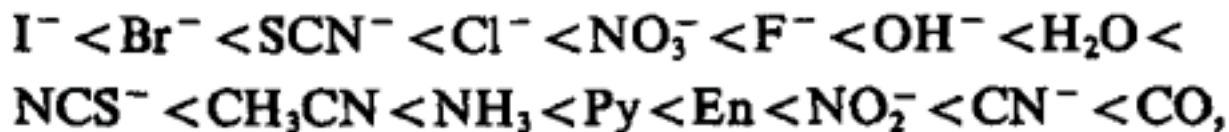
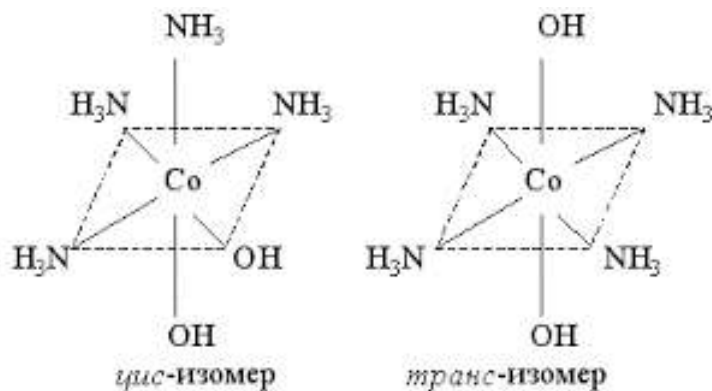


Рис 1.11 Пример стереохимического ряда

Изомерия комплексных соединений:

- Ионизационная изомерия:
Темно-красное $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и красное $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ при диссоциации в воде дают различные анионы: первое - SO_4^{2-} , второе - Br^-
- Сольватная (гидратная) изомерия:
Осуществляется при участии нейтральных молекул растворителя и заключается в перераспределении их молекул между внутренней и внешней сферой комплексного соединения. Например три изомера гидратированного хлорида хрома:

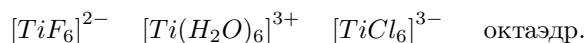
- серо-голубой $[Cr(H_2O)_6Cl_3]$
 - светло-зеленый $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$
 - темно-зеленый цис- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$
- Координационная изомерия:
Характерна для соединений с комплексными катионами и анионами и проявляется во взаимном обмене лигандами между катионами и анионами.
Примерами являются:
 - $[Co(NH_3)_6][Cr^{III}(CN_6)]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co^{III}(CN_6)]$
 - $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ (фиолетовый) и $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ (зеленый)
 - Проявление амбидентатности:
Этот тип изомерии обусловлен наличием лигандов, способных образовывать связи через разные донорные атомы (такие лиганды называют амбидентатными). Например красный и желтый изомеры комплекса $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ причем в первом из них лиганд NO_2^- координирован через атом кислорода ($Co - ONO^-$, нитрито-комплекс), а во втором через атом азота ($Co - NO_2^-$, нитро-комплекс).
 - Оптическая изомерия:
Она связана с явлением оптической активности некоторых соединений - вращением плоскости поляризации света. Основным условием наличия оптической изомерии является ассиметричное строение химического соединения. По сравнению с октаэдрическими, тетраэдрические комплексы имеют оптические изомеры только в случае четырех лигандов разной природы. В настоящее время получены многочисленные оптические изомеры моно- и полиядерных комплексов.
Оптически активные комплексы называют хиральными, а оптические изомеры - энантиомерами.



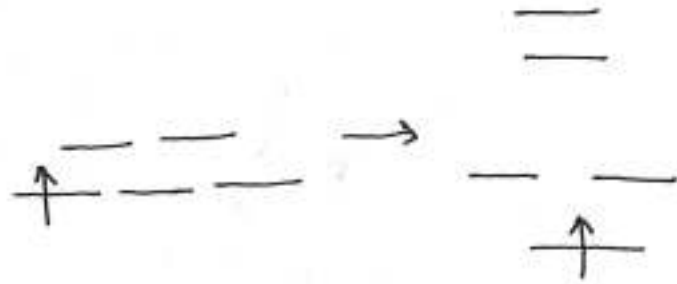
1.20. 1.20 Соединения переходных металлов 4 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

- Ti : (+2), +3, +4 координационное число 6 $3d^2 4s^2$
- Zr : (+2), +3, +4 координационные числа 7, 8 $4d^2 5s^2$
- Hf : (+3), +4 координационные числа 7, 8 $4f^4 5d^2 6s^2$

Координационное число 6



d^1 , эффект Яна-Теллера:



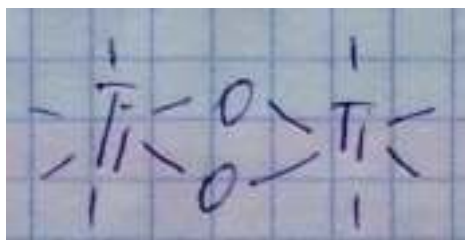
Степень окисления +3

Ti^{+3} - восстановитель (с $KMnO_4$, H_2O)

Ti в степени окисления +4 не образует устойчивых комплексов ($\Delta SKП = 0$)

$[ZrF_6]^{2-}$ (КЧ = 6) **Степень окисления +4**

Соли титанила:



d^0

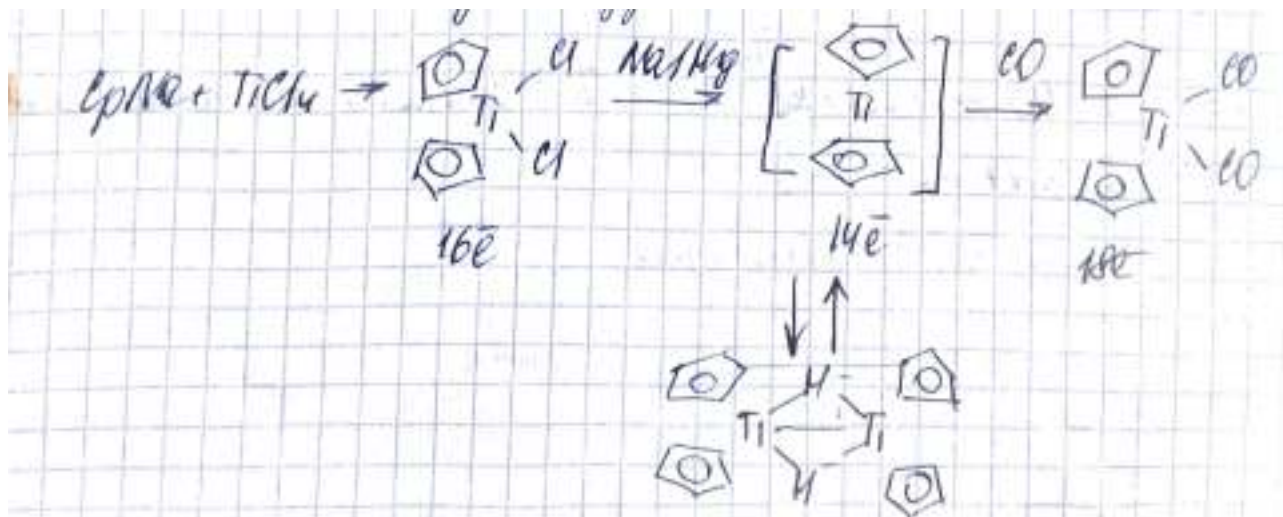
Координационное число 7: $[Zr^{+4}F_7]^{3-}$ $[Hf^{+4}F_7]^{3-}$

Координационное число 8: $[Zr^{+4}(ox)_4]^{4-}$ $[Zr^{+4}(acac)_4]^{4-}$

Координационное число 4: $[Hf(NPh_2)_4]$ $[Zr(NPh_2)_4]$ - стабилизируется объемными L

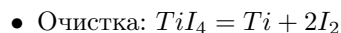
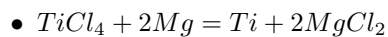
В природе:

- рутил TiO_2
- циркон $ZrSiO_4$
- Hf не образует собственных минералов



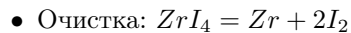
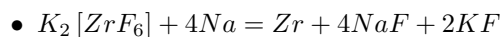
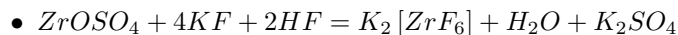
Ti :

- Вскрытие руды



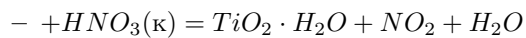
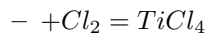
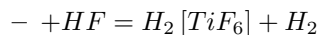
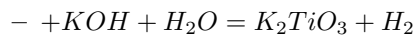
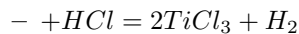
Zr:

- Вскрытие минералов

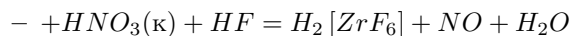
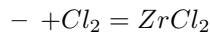
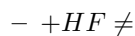
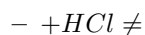


Свойства:

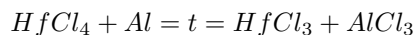
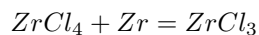
- Ti:



- Zr, Hf:



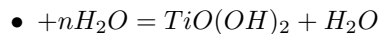
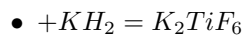
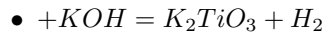
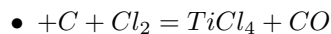
Степень окисления +3



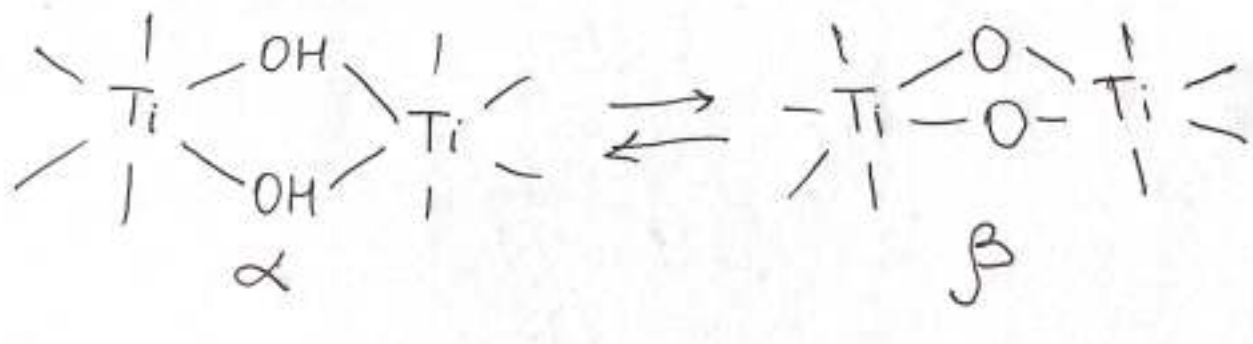
Степень окисления +4

Свойства:

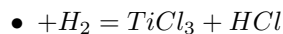
TiO_2 :



Две формы существования титановой кислоты $TiO_2 \cdot 2H_2O$:



$TiCl_4$:



1.21. 1.21 Соединения переходных металлов 5 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

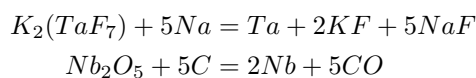
- $V: (+2), +3, +4, +5 \quad 3d^3 4s^2$
- $Nb: (+2), (+3), (+4), +5 \quad 4d^3 5s^2$
- $Ta: (+3), (+4), +5 \quad 4f^{14} 5d^3 6s^2$

V :

- $2(NH_4)_3VO_4 = t = V_2O_5 + 6NH_3 + 3H_2O$
- $V_2O_5 + 5Ca = 5CaO + 2V$

Ta, Nb :

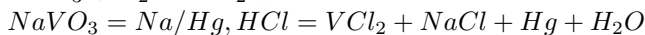
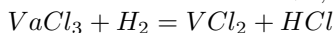
- Вскрытие минералов, разделение
- Восстановление:



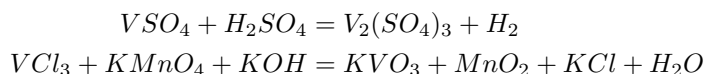
Свойства:

- V :
 - $+F_2 = VF_5$
 - $+KOH \neq$
 - $+O_2 = V_2O_5$
 - $+HF = H_3[VF_6]$
 - $+HNO_3(к) = VO_2NO_3 + NO_2 + H_2O$
 - $+H_2SO_4(к) = VOSO_4 + SO_2 + H_2O$
 - $+Br_2(I_2) = VBr_3(VI_3)$
 - $+Cl_2 = VCl_4$
- Nb, Ta :
 - $+KOH \neq$
 - $+O_2 = Nb_2O_5$
 - $+HF \neq$
 - $+HNO_3(к) + HF = H_2[NbF_7] + NO + H_2O$
 - $+Cl_2 = NbCl_5$

Степень окисления $+2, +3 (d^3)$ - основные свойства



Известны все $VHal_3$: VF_3 - н/р, остальные: $VCl_3 + H_2O = [V(H_2O)_6]^{3+} + Cl^-$ Восстановители:

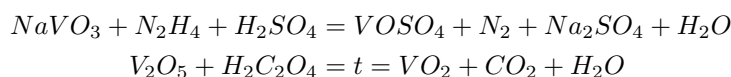


V^{+3}, d^2 - октаэдрические комплексы: $[VCl_3(THF)_3], [V_6]^{3-}, [V(CO)_6]$

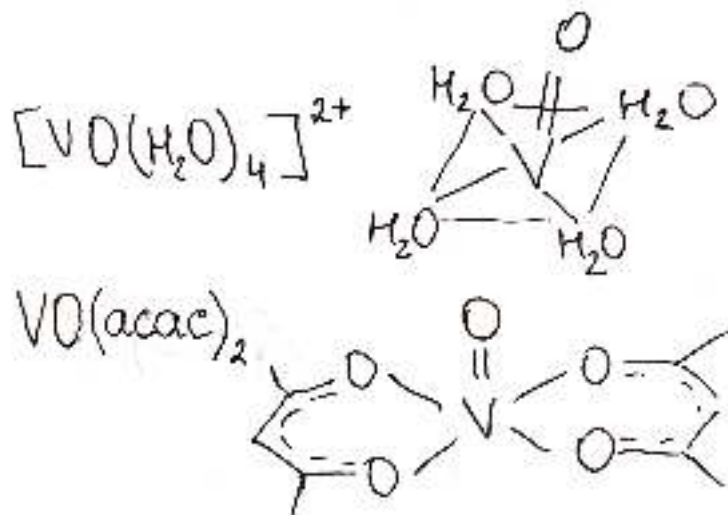
V^{+2}, d^3 - октаэдрические комплексы, в р-ре $[V(H_2O)_6]^{2+}, [V(CN)_6]^{4-}, [V(phen)_3] Cl_2$

Степень окисления $+4$ - амфотерные свойства

VO_2 - структура рутила



Ванадильные комплексы:



С N-донорными L: $(NH_4)_2[VOCl_4]$

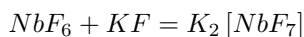
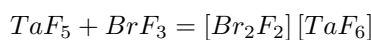
$[VF_6]^{2-}$ - октаэдр

$[Nb(CN)_8]^{4-}$, $[Nb(ox)_4]^{4-}$

Степень окисления +5 - V_2O_5 - амфотерные свойства

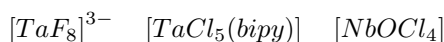
В растворах V^{+5} проявляет окислительные свойства

Гидролиз солей: $NbCl_5 + H_2O = Nb_2O_5 \cdot H_2O + HCl$ Кислоты Льюиса:



V^{+5} образует изо- и гетерополисоединения.

VO_4^{3-} - тетраэдры



Фторидные комплексные анионы: $[NbF_7]^{2-}$, $[NbF_8]^{3-}$

В низших степенях окисления Nb и Ta образуют треугольные кластеры состава M_3X_8 , октаэдрические кластеры M_6X_{12}

1.22. 1.22 Соединения переходных металлов 6 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

- Cr: +2, +3, (+4), (+5), +6 $3d^5 4s^1$
- Mo: +2, +3, +4, +5, +6 $4d^1 5s^1$
- W: (+2), (+3), (+4), +5, +6 $4f^{14} 5d^4 6s^2$

Свойства:

- Cr:

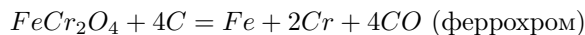
- $+H_2SO_4(к)/HNO_3(к) = Cr_2(SO_4)_3/Cr(NO_3)_3 + SO_4/NO_2 + H_2O$
- $+KNO_3, KOH(расплав) = K_2CrO_4 + KNO_3 + H_2O$
- $+HCl = CrCl_2 + H_2$
- $+KOH \neq$
- $+H_2O(пар) = Cr_2O_3 + H_2$
- $+O_2 = Cr_2O_3$
- $+Hal = CrHal_3$
- $+S, P, N_2, C, As, B = CrS, CrP_2, CrN, Cr_7C_3, CrAs, CrB$

- Mo, W:

- + кислоты неок. \neq

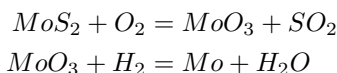
- $+Hal = MoF_6, WCl_6, MoCl_5, WBr_5$
- $+O_2 = MoO_3$
- $+HNO_3 + HF/HCl = H_2[WF_8]/MoO_2Cl_2 + NO_2/NO + H_2O$

Cr: хромистый железняк $FeCr_2O_4$



- Вскрытие минерала
- $Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$ (технический хром)

Mo: молибденит MoS_2

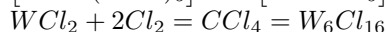
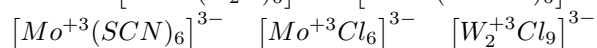
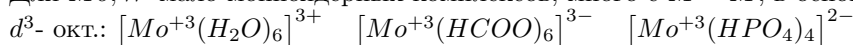


W: вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$

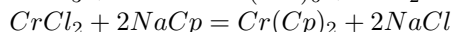
- Вскрытие минерала
- $WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$

Степень окисления +2, +3 - *Mo, W* низкие с.о.

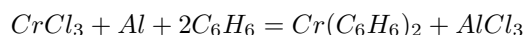
Для *Mo, W* мало монноядерных комплексов, много с $M - M$, в основном кластеры.



$MoO_3 + 9CO = Mo(CO)_6 + 3CO_2$ **Степень окисления** +2, +3 - Cr^{2+} - сильный восстановитель:

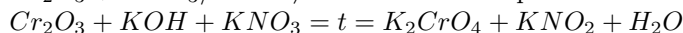


d^4 , эффект Яна-Теллера: $[CrHal_3]^{-} \quad [CrHal_4]^{2-} \quad [Cr(H_2O)_6]^{2+}$ **Степень окисления** 0 - *Cr*

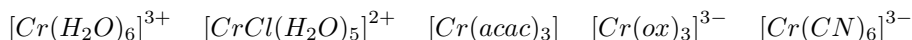


Степень окисления +3 - Cr^{+3} - амфотерные свойства

$Cr_2O_3 + HNO_3/KOH \neq$ - химически инертный

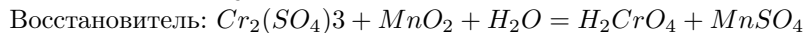


Много комплексов: инертны и устойчивы



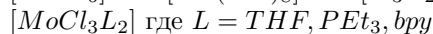
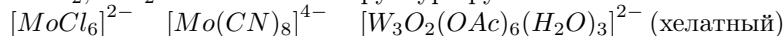
d^3 , нет эффекта Яна-Теллера

Окислитель: $CrCl_3 + Zn = CrCl_2 + ZnCl_2$



Степень окисления +4, +5

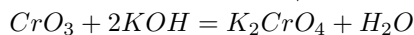
MoO_2, WO_2 - искаженная структура рутила



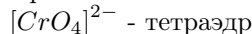
CrF_5 - тригональная бипирамида

CrF_4 - тетраэдр

Степень окисления +6 - Cr^{+6} - окислитель (самая устойчивая с.о.)



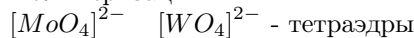
Хроматы сильные окислители в кислоте и слабые в щелочи.



Cr_2O_3 - цепочка из тетраэдров

Mo^{+6}, W^{+6} - плохие окислители

Полимеризация



Cr и *Mo* в степени окисления +6 и *W* в степени окисления +5 образуют изо- и гетерополисоединения (анионы Кеггина, молибденовый синий)

1.23. 1.23 Соединения переходных металлов 7 группы. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

- *Mn*: (+1), +2, +3, +4, (+5), +6, +7
- *Tc*: (+2), +3, +4, +5, (+6), +7
- *Re*: (+2), +3, +4, +5, +6, +7

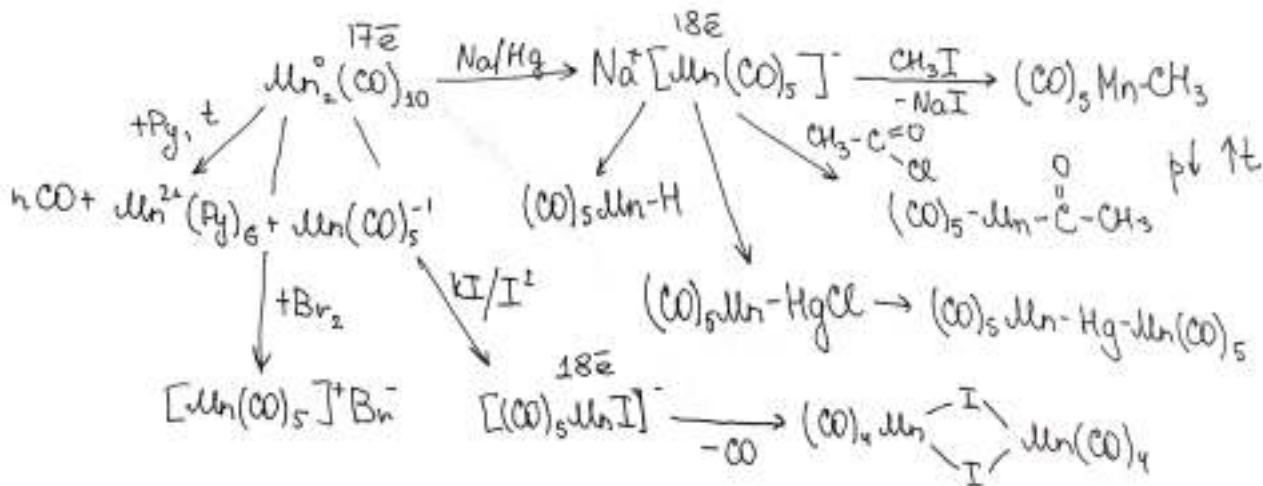
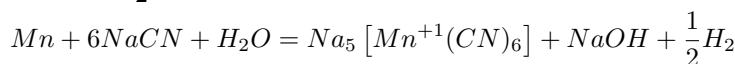
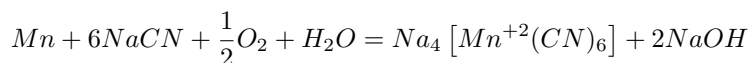
В природе

- *Mn*:
 $MnO \cdot nH_2O$ - пиролюзит, $MnCO_3$ - родохрозит, $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ - манганат.
- *Tc*:
нет стабильных изотопов
- *Re*:
редкий и рассеянный элемент, извлекается из молибденовых руд

Свойства:

- *Mn*:
 - $+N_2 = Mn_3N_2$
 - $+H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$
 - $+HCl = MnCl_2 + H_2$
 - $+KOH \neq$
 - $+H_2 \neq$
 - $+F_2 = MnF_3$
 - $+O_2 = Mn_3O_4$
 - $+C = Mn_3C \quad Mn_7C_3 \quad Mn_5C_2$
 - $+Cl_2 = MnCl_2$

Mn^0 растворяется с образованием комплексов:



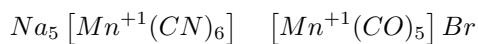
Свойства:

- *Tc, Re*:

- $+KOH \neq$
- $+HCl \neq$
- $+HNO_3(\kappa) = HReO_4 + NO + H_2O$
- $+H_2 \neq$
- $+S = ReS_2$
- $+Cl_2 = ReCl_5$
- $+F_2 = ReF_6$
- $+O_2 = Re_2O_7$

Степень окисления +1

Mn^{+1} стабилизируется π -акцепторными L :



Степень окисления +2

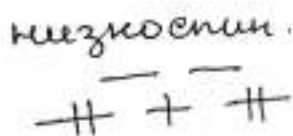
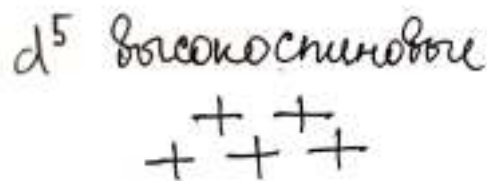
Mn^{+2} похож на Mg^{+2} , основной характер

Наиболее устойчивы оксо- и фторокомплексы $MnSO_4 + 6H_2O = [Mn(H_2O)_6] SO_4$ - октаэдр

$4KF + MnF_2 = K_4[MnF_6]$ - октаэдр

$K_2[MnBr_4]$ - тетраэдр

$[Mn(H_2O)_6]^{2+} \quad [MnF_6]^{4-}$



В низших степенях окисления Re образует кластеры

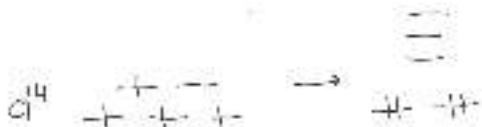
Степень окисления +3

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ не стабилен, диспропорционирует

Mn^{+3} можно стабилизировать F^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$

$[Mn(C_2O_4)_3]$ - устойчивый хелатный комплекс

$[MnF_6]^{3-}$ - октаэдрический, эффект Яна-Теллера:

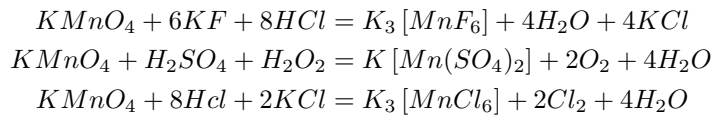


Анионы MnF_5^{2-} и MnF_4^- имеют октаэдрическую структуру с искажением Я-Т.

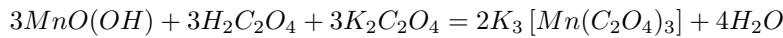
$ReCl_3$, $ReCl_4$ - тримеры

$[MnCl_5]^{2-}$ - квадратная пирамида.

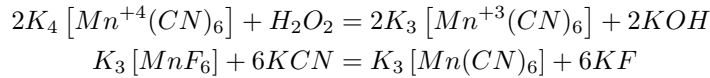
Стабилизация $Mn(III)$:



Хелатные более устойчивы:



Низкоспиновые:



Степень окисления +4

MnF_4 - тетрамеры

Mn^{+4} легко гидролизуется

Комплексы Mn^{+4} (самые устойчивые - фторидные): $[Mn(CN)_6]^{2-}$

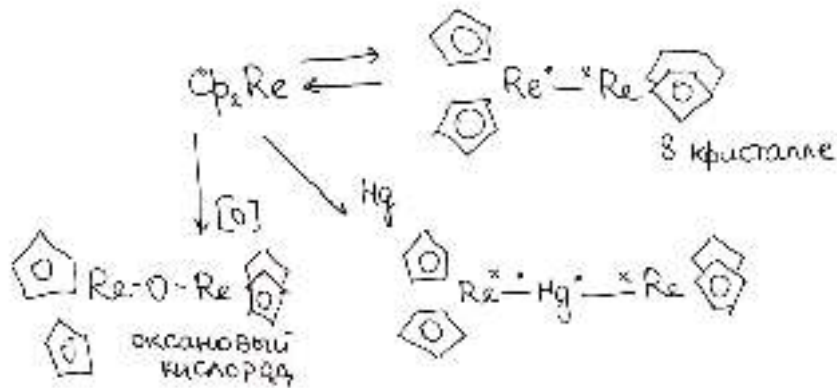


TcO_2 , ReO_2 не растворяются в H_2O , в щелочах и в кислотах.

Степень окисления +5, +6

$[MnO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^{3-}$ - существуют в щелочи, неустойчивы, диспропорционируют

Гидридные комплексы: TcH_9^{2-} , ReH_9^{2-}

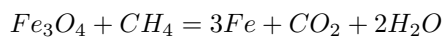


1.24. 1.24 Соединения Fe , Co , Ni . Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

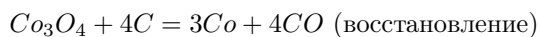
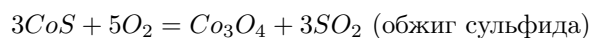
- Fe : +1, +2, +3, (+4), (+5), +6
- Co : +1, +2, +3, (+4)
- Ni : +1, +2, (+3), (+4)

В природе (+ получение:)

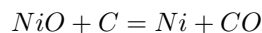
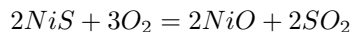
- Fe_2O_3 - гематит, $FeCO_3$ - железный шпат, Fe_3O_4 - магнетит.



- $CoAs_2, CoAs_3$.

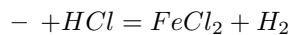
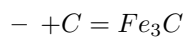
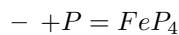
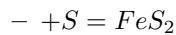
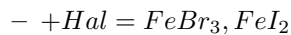
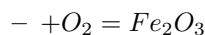


- NiS - колчедан.

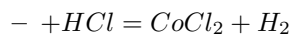
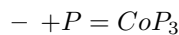
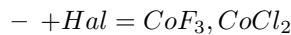
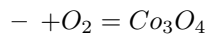


Свойства:

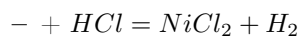
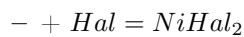
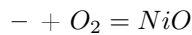
- Fe :

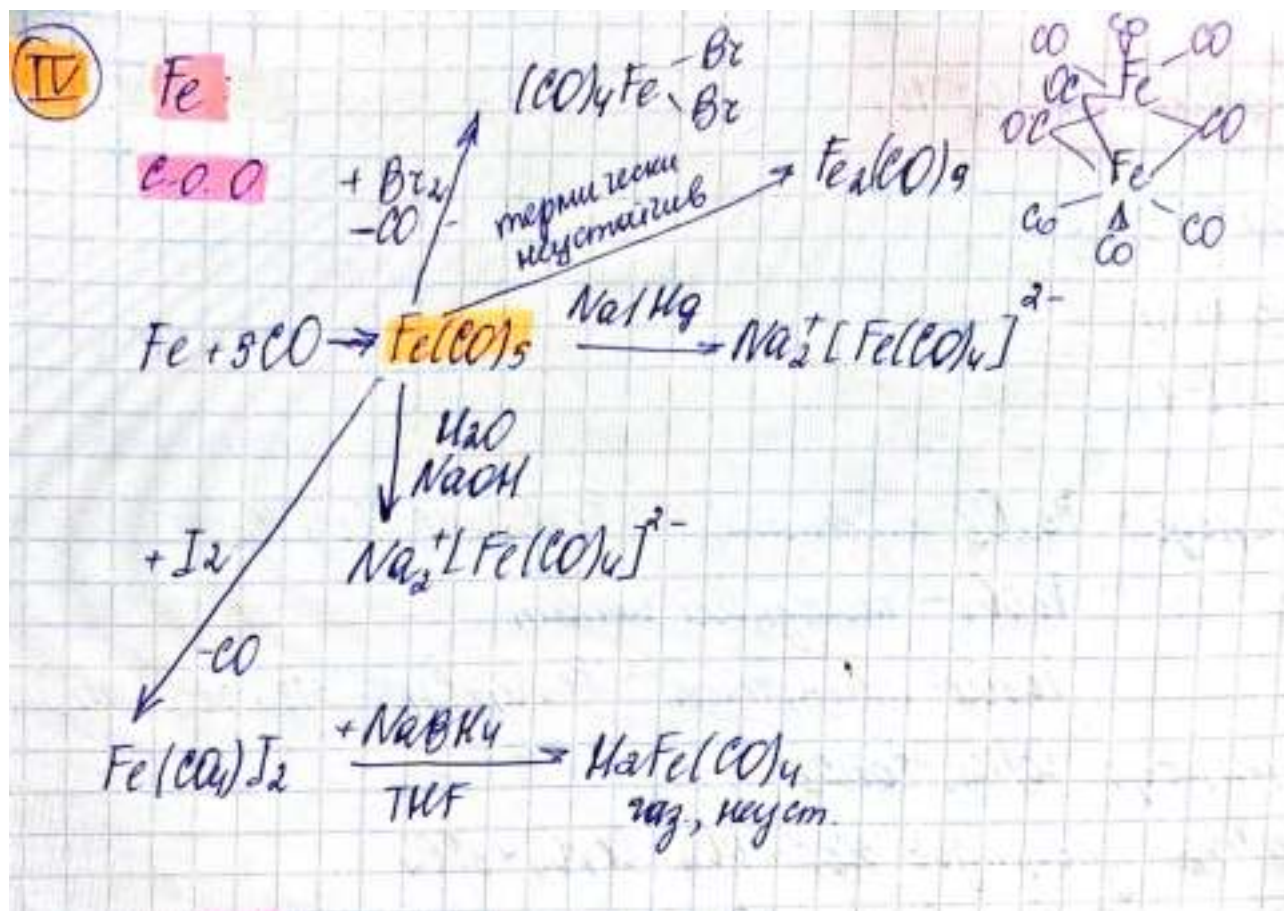


- Co :



- Ni :

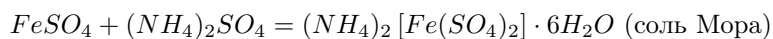
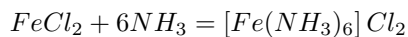




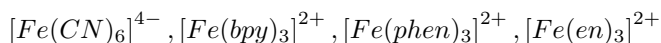
Степень окисления +2, (d^6)

Координационное число 6, высокоспиновые комплексы

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ устойчивы аквакомплексы



Низкоспиновые комплексы с лигандами сильного поля:



Координационное число 4

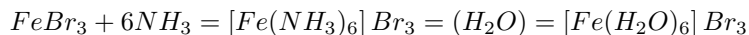
Тетраэдрические комплексы неустойчивы: $[FeCl_4]^{2-}, [Fe(SCN)_4]^{2-}$

Координационное число 2

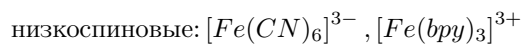
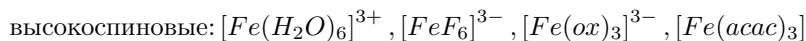
Объемные амидные лиганды: $[Fe\{N(SiMePh_2)_2\}_2]$

Степень окисления +3, (d^5)

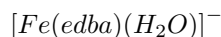
Аммиакаты неустойчивы:



Устойчивые с π -лигандами и хелатные:



Координационное число 7



Координационное число 2



Степень окисления +4

K_4FeO_4 - тетраэдр, d^4 , эффект Яна-Теллера

$12KO_2 + Fe_3O_4 = 3K_4FeO_4 + 8O_2$ - неустойчив в растворе, диспропорционирует

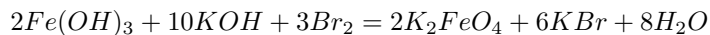
$FeF_2 + 2CsF + XeF_2 = Cs_2[FeF_6] + Xe$

Степень окисления +5

K_3FeO_4 - тетраэдр

Степень окисления +6

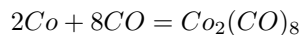
Стабильность только в щелочном растворе:



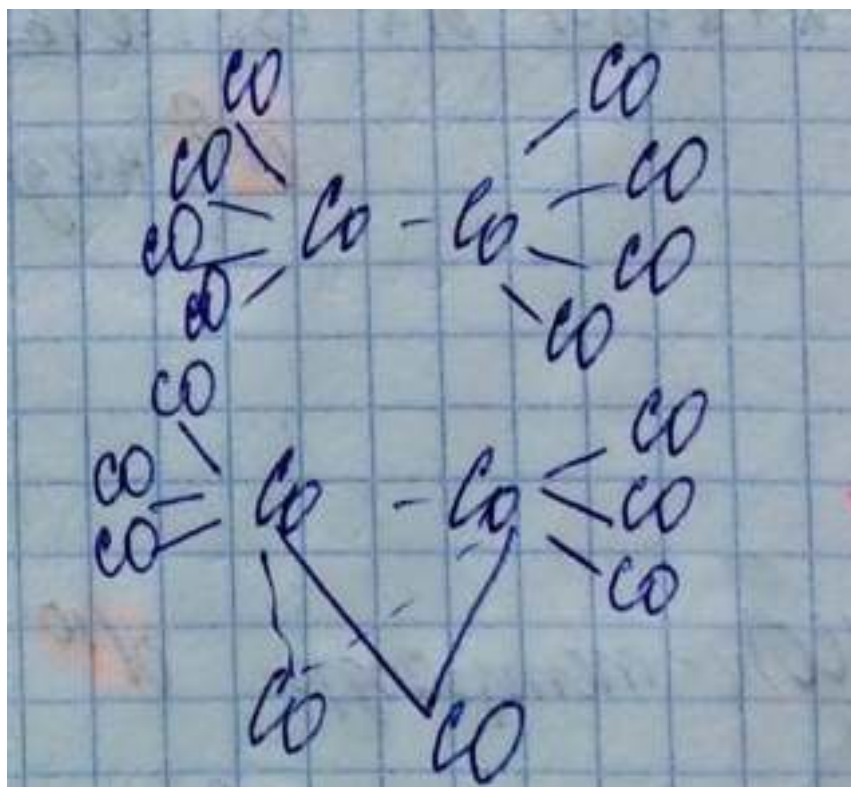
FeO_4^{2-} - тетраэдр, парамагнитный

Co:

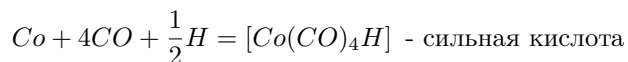
Степень окисления 0



В двух формах:



Образование мостиковой структуры более выгодно из-за размера ионов и участия d -орбитали.



$Co_4(CO)_{12}$ - тетраэдрический кластер

Степень окисления +1

$[Co(PEt_3)_4]^+$ - тетраэдр

Степень окисления +2, (d^7)

нет предпочтительной конфигурации

Координационное число 2

Линейное строение $[Co\{N(SiMe_3)\}_2]$

Координационное число 3

Треугольное: $[Co\{N(SiMe_3)\}_2(pph_3)]$, $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_3]$

Координационное число 4

Тетраэдр: $[Co(Cl)_4]^{2-}$, $[Co(OH)_4]^{2-}$

Координационное число 5

Пирамида: $[Co(CN)_5]^{3-}$

Координационное число 6

Октаэдр: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Координационное число 7,8

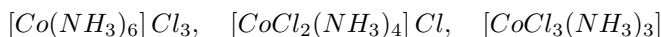
С краун-эфирами

Степень окисления +3, (d^6)

Устойчивы низкоспиновые комплексы Co с L сильного поля (кроме $[CoF_6]^{3-}$)

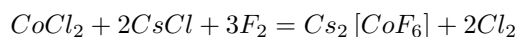
Аквакомплекс $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

Аммиакаты с различным составом, инертны:



Степень окисления +4, (d^5)

Низкоспиновый:



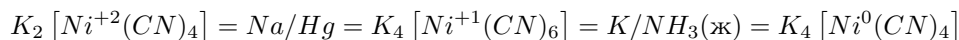
Ni :

Степень окисления 0, (d^10)

$Ni(CO)_4$ - тетраэдр

Степень окисления +1

Цианиды:



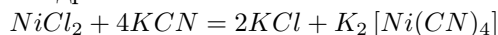
Степень окисления +2

Координационное число 4

$NiBr_2 + 2KBr = K_2[NiBr_4]$ - устойчив, тетраэдр

Тетраэдры только с L слабого поля

Квадратные с L сильного поля:



Координационное число 6

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(bpy)_3]^{2+}$, олигомер $[Ni(acac)_2]$

Степень окисления +3, (d^7)

Относительно устойчивы фторокомплексы, сильные окислители, стабилизация σ π -донорными L .

$[NiBr_3(PEt_3)_2]$ - низкоспиновый

$[Ni_3(CH_3COO)_6]^{3-}$

Степень окисления +4, (d^5)

Стабилизация в гетерополисоединениях $(NH_4)[NiMo_9O_{32}]$

$[NiF_6]^{2-}$, $[NiIO_6]$ - окислители

1.25. 1.25 Соединения Ni , Pd , Pt . Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

Соединения Ni , Pd , Pt . Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

Степени окисления

Ni - 0, +1, +2, +3, +4

Pd - 0, +2, +3, +4

Pt - 0, +2, +4, +5, +6

Сверху вниз повышается устойчивость карбонильных комплексов

КЧ:

3: $[Pt(Ph_3)_3]$

4: $[Pt(Cl_4)]^{2-}$ - плоский квадрат $\Rightarrow d^8$

$[NiCl_4]^{2-}$ - тетраэдр $\Rightarrow d^8$

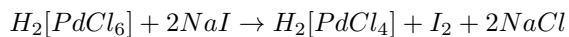
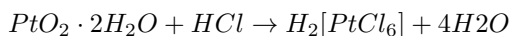
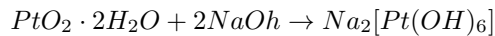
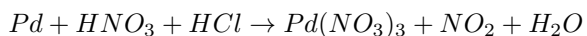
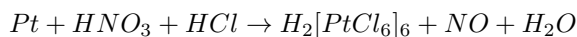
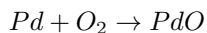
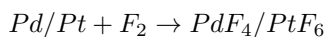
6: для $Ni[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и $Pd(IV)$, $Pt(IV)$, $[PtF_6]^{2-}$

Получение

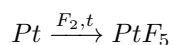
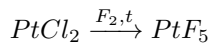
Pd - отходы производства от Ni , Cu

Pt - самородная в земной коре

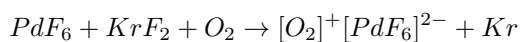
Химические свойства



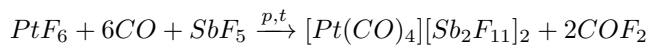
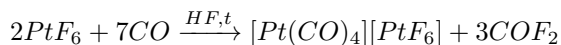
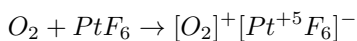
Галогениды



PdF_6 и PdF_5 неизвестны, но:

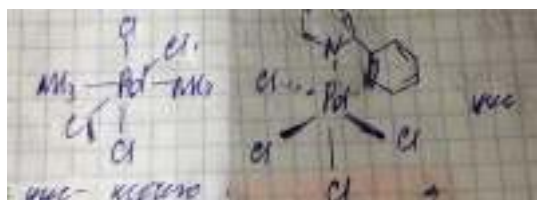
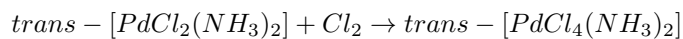
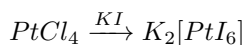
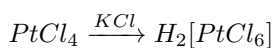
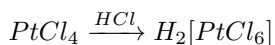
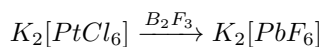
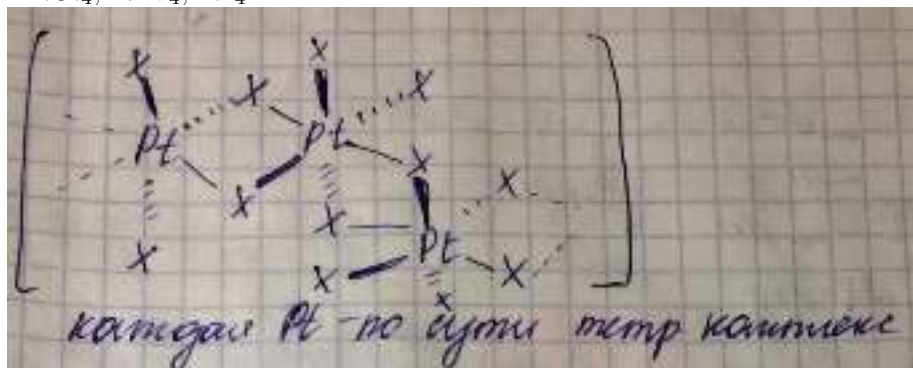


Высший галогенид PdF_4

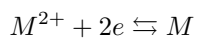


Pd : PdF_4

Pt : $PtCl_4, PtBr_4, PtI_4$



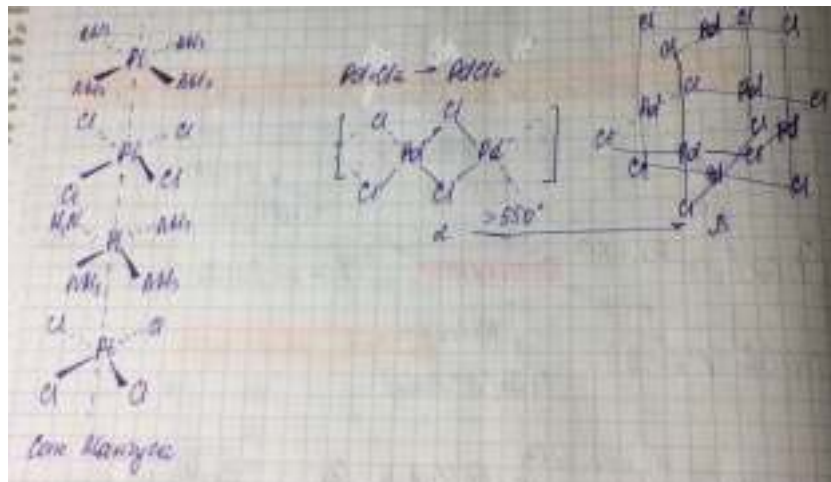
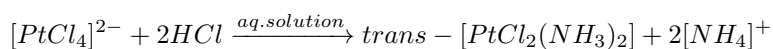
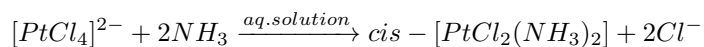
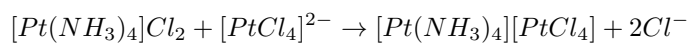
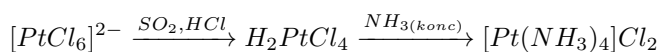
В цис- ничего не получится, если только N не сразу ориентированы
Соединения Pd, Pt в с.о. +2



$$M = Ni, E^0 = -0,25B$$

$$M = Pd, E^0 = 0,95B$$

$$M = Pt, E^0 = 1,18B$$



Транс-влияние и транс-эффект



В основном состоянии:

Транс-влияние – степень, в которой лиганды ослабляют связь в транс-положении в основном состоянии комплекса (коррелирует с σ -донорными связями, в связывании участвуют одни и те же орбитали М)

В переходном состоянии:

Транс-влияние коррелирует с π -акцепторной способностью лиганда, "приходящий" лиганд увеличивает электронную плотность на атоме М, акцепторный лиганд в транс-положении стабилизирует переходное состояние.

Транс-эффект можно считать комбинацией обоих эффектов

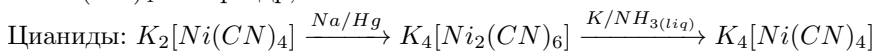
Транс σ -донор : $OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^- < CH_3^- < I^- < SCN^- < PR_3, H^-$

Транс π -акцептор $Br^- < I^- < NCS^- < NO_2^- < CN^- < CO, C_2H_4$

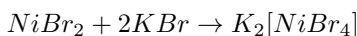


Никель

$Ni(CO)_4$ - тетраэдр, d^{10}



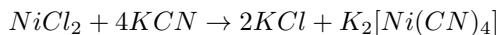
С.О. +2, к.ч. =4



Устойчивый тетраэдр

Тетраэдры - только с лигандами слабого поля

Квадраты - с лигандами сильного поля, диамагнитны.



к.ч.=6 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}, [Ni(NH_3)_6]^{2+}, [Ni(bipy)_3]^{2+}$

Антогомер $[Ni(acac)_2]$

С.О. +3

d^7 относительно устойчивы фторокомплексы, сильные окислители

Стабилизация σ, π -донорными лигандами

$[NiBr_3(PEt_3)_2]$ - низкоспиновый

$[Ni_3(CH_3COO)_6]^{3-}$

Коорд. соединение $M_3[Ni(CH-NO)_6]$

С.О. +4

d^5

Стабилизация в гетерополисоединениях $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]$

$[NiF_6]^{2-}, [NiO_6]$ - окислители

Комплексы никеля

$[NiCl_4]^{2-}, [NiBr_4]^{2-}$ - тетраэдр

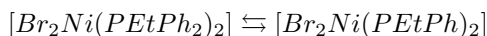
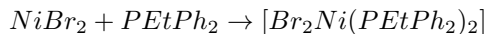
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ - плоскоквадратный

$[Ni(CN)_5]^{3-}$ - тригональная бипирамида или кв.пирамида

$Fe(CO)_5$ - что лучше тригональная бипирамида или квадратная пирамида? Здесь - тригональная бипирамида

Зависит от природы катиона (нарушает постулат: признак ионных соединений – полная независимость катиона и аниона)

$[NiF_6]^{4-}$ - октаэдр



$[Br_2Ni(PEtPh_2)_2]$ - зеленый, тетраэдр, парамагнитный, 2 неспаренных электрона

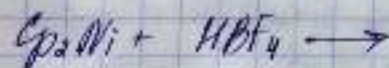
$[Br_2Ni(PEtPh)_2]$ - коричневый, плоскоквадратный, диамагнитный

Энергии близки их можно закристаллизовать

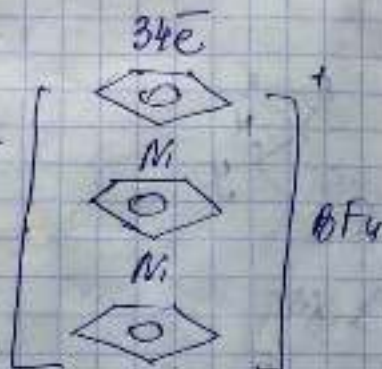
Замена циклопентаденильного кольца

2) замена циклопент. кольца

1972 г.

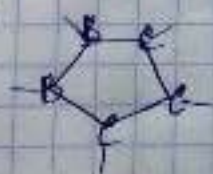


к.с. цинка была
переведена в
отравление цикла
пент. кольца, но
в пред. р.х. с. фторидом
и образуются двойные
и тройные связи
подходит



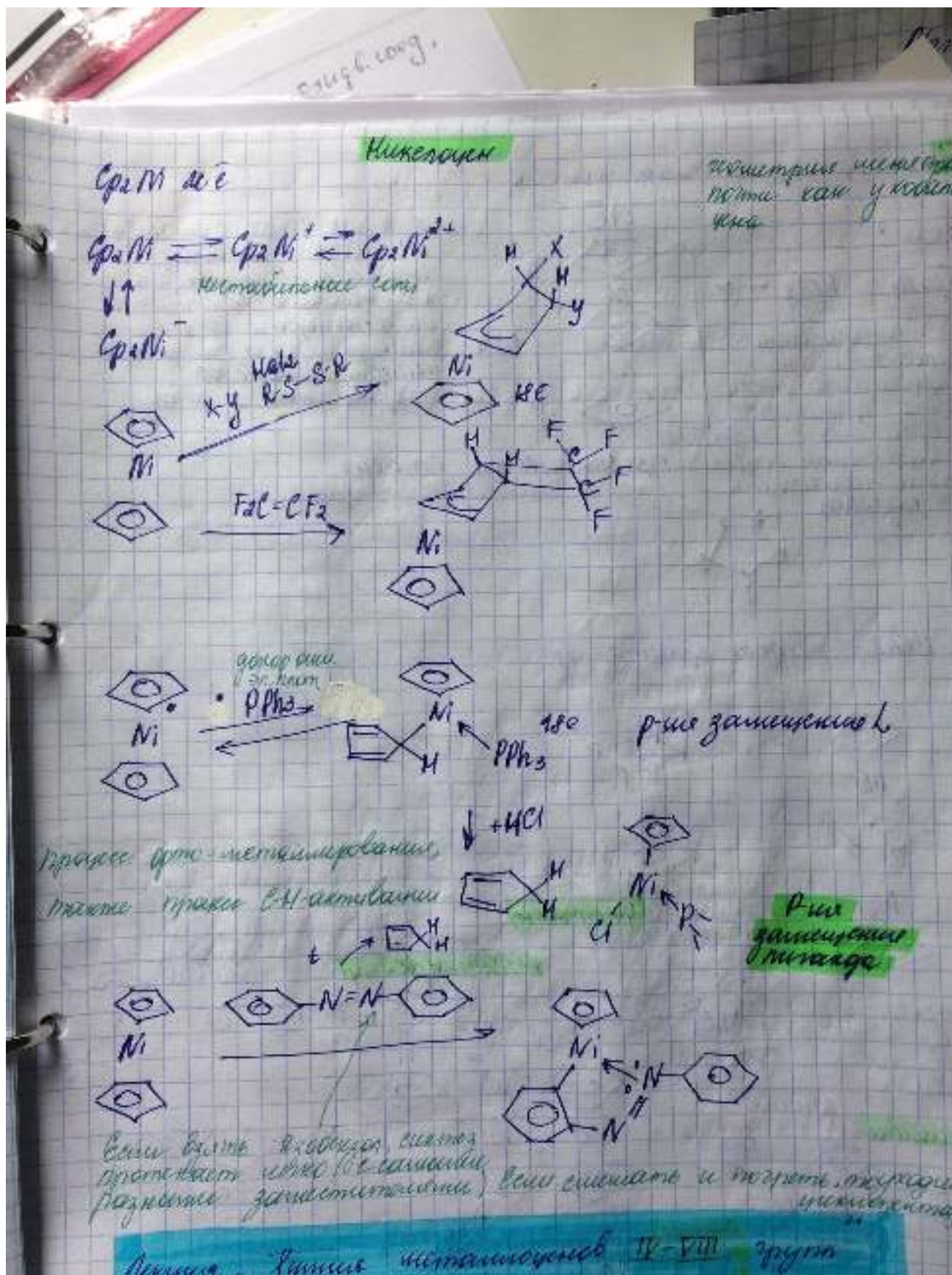
в р.х. р.х. с отравлением
циклопент. кольца
высоко присутствовало
к.с., так как полагается
длин, которые в к.с.
наименее и поэтому
наименее, но
превращается в ион

сэндвич
атомов



1896 г. твердые кристаллы

Никелодены



1.26. 1.26 Соединения лантанидов. Геометрия молекул в зависимости от природы лигандов, их электронное строение, способы получения и химическое поведение.

В земной коре лантаниды рассеяны. Представлены в виде минералов смешанного состава (Монацит $M(III)PO_4$, $M = Ce, La, Nd, Th$, бастнезит $(Ce, La, Y)CO_3F$).

Лантанидное сжатие: Уменьшение ионных радиусов лантанидов по сравнению с ожидаемыми из-за:

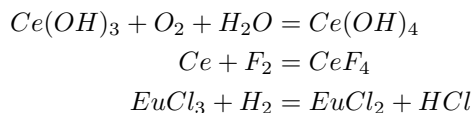
- Порядковый номер элемента растет \Leftrightarrow растет заряд ядра
- $4-f$ орбитали плохо экранированы, близко к ядру

Общая устойчивая степень окисления: $+3$

Но: Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} - сильные восстановители

Ce^{4+} - сильный окислитель, стабил. неорганические лиганды $acac$, $C_8H_8^{2-}$, но не $RCOO^-$

Лантаниды типичные металлы, проявляют основные свойства



- E $4f$, $5d$ и $6s$ орбиталей у Ln^{3+} очень близки
- не 18 электрон., т.к. есть $4f$ -орбиталь, "резервуар электронов"
- характерны более высокие координационные числа (чем у переходных металлов), КЧ = 6 – 12
- "Поле лантанидов"
Энергия спаривания электронов \approx разности между min и max E $4f$ -орбитали, $\Delta_{окт.} \approx 1$ кДж/моль
- В большинстве – ионные соединения
- Многие Ln^{3+} комплексы люминисцируют ($4f - 4f$ переход)

Большие координационные числа, различные геометрии.

Примеры свойств, комплексов:

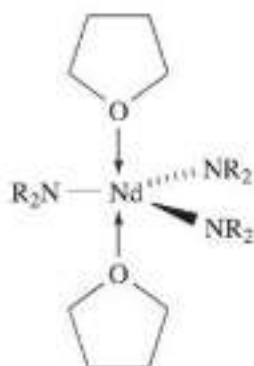


The Ln^{3+} ions are hard and show a preference for F^- and O -donor ligands, e.g. in complexes with $[EDTA]^{4-}$ (Section 27.5), $[Yb(OH)_6]^{3-}$ (eq. 27.17) and in β -diketonate complexes (Box 27.3). In their aqua complexes, the Ln^{3+} ions are typically 9-coordinate, and a tricapped trigonal prismatic structure has been confirmed in crystalline salts such as $[Pr(OH_2)_9][OSO_3Et]_3$ and $[Ho(OH_2)_9][OSO_3Et]_3$. High coordination numbers are the norm in complexes of Ln^{3+} , with the highest exhibited by the early lanthanoids. Examples include:⁸

- 12-coordinate: $[La(NO_3-O, O')_6]^{3-}$,
 $[La(OH_2)_2(NO_3-O, O')_5]^{2-}$;
- 11-coordinate: $[La(OH_2)_5(NO_3-O, O')_3]$,
 $[Ce(OH_2)_5(NO_3-O, O')_3]$,
 $[Ce(15-crown-5)(NO_3-O, O')_3]$,
 $[La(15-crown-5)(NO_3-O, O')_3]$ (Fig. 27.5a);
- 10-coordinate: $[Ce(CO_3-O, O')_5]^{6-}$ (Ce^{4+} , Fig. 27.5b),
 $[Nd(NO_3-O, O')_5]^{2-}$, $[Eu(18-crown-6)(NO_3-O, O')_2]^+$;

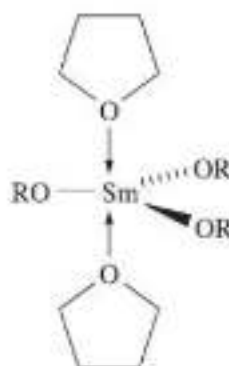
Lower coordination numbers can be stabilized by using aryloxy or amido ligands, for example:

- 5-coordinate: **27.4, 27.5**;
- 3-coordinate: $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$).



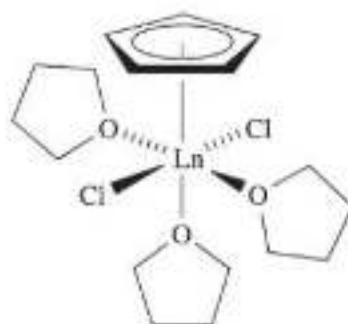
$\text{R} = \text{SiHMe}_2$

(27.4)

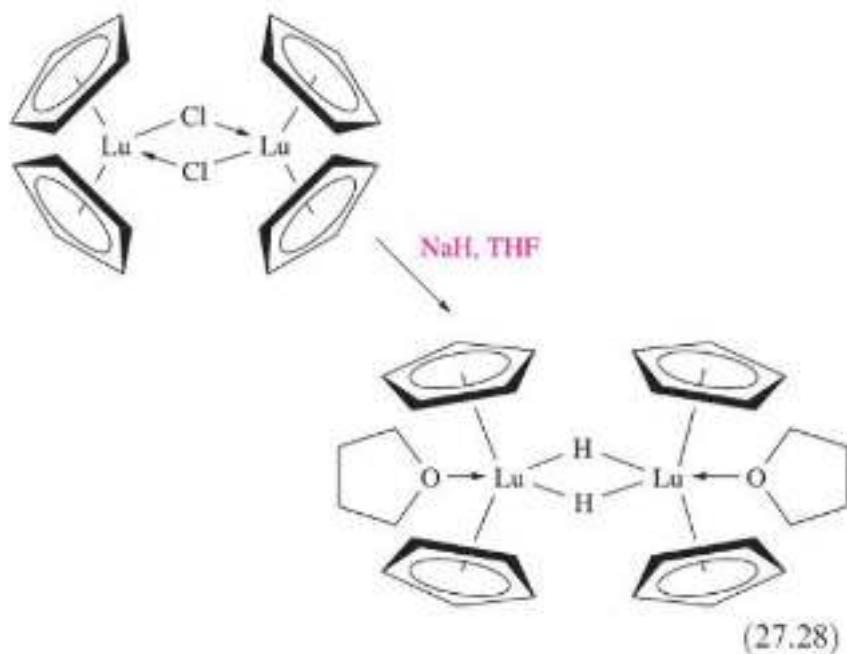


$\text{R} = 3,5\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

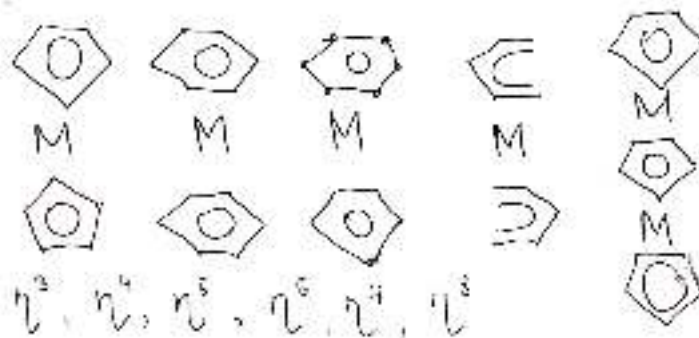
(27.5)



$\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$



1.27. 1.27 Сэндвичевые соединения переходных металлов с параллельными циклами (гомолигандные, гетеролигандные, многопалубные). Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.



Самый устойчивый ферроцен Cp_2Fe

Ароматичны

Получение:

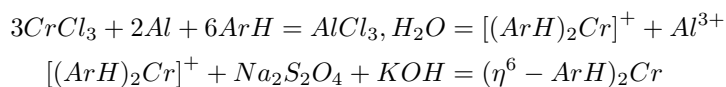
- Соль Me + Cp -реагент



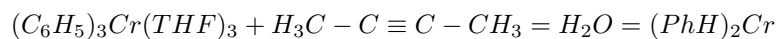
- Соль Me + CpH + осн.



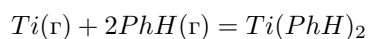
- Синтез Фишера-Хафнера



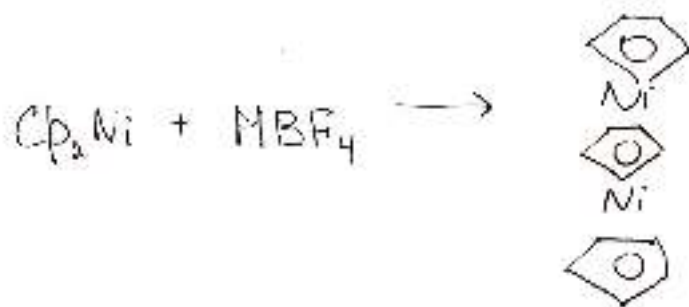
- Циклотримеризация алкинов



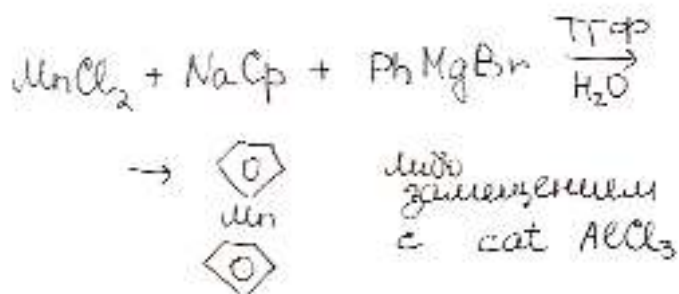
- Сокоонденсация из паров



- Получение трехпалубных



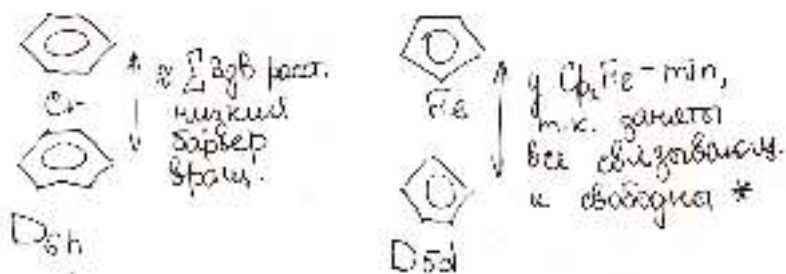
- Гетеролигандные



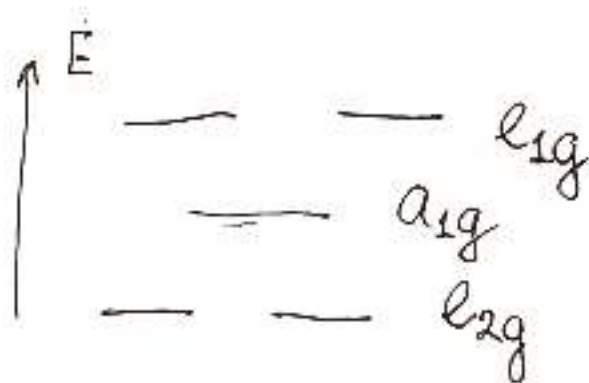
Условия стабильности:

Правило Сиджвика не выполняется, но наиболее устойчивы те, у которых 18 электронов (нет электронов на разрыхляющих орбиталях).

Геометрия:

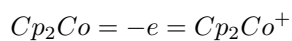


Электронное строение (МО):

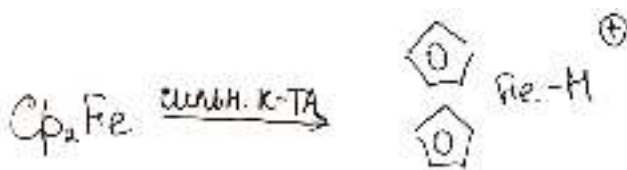


В дибензолхроме больше обратное донирование, орбитали лежат ближе по E **Свойства:**

- Если не 18 электронов, могут окисляться и восстанавливаться:

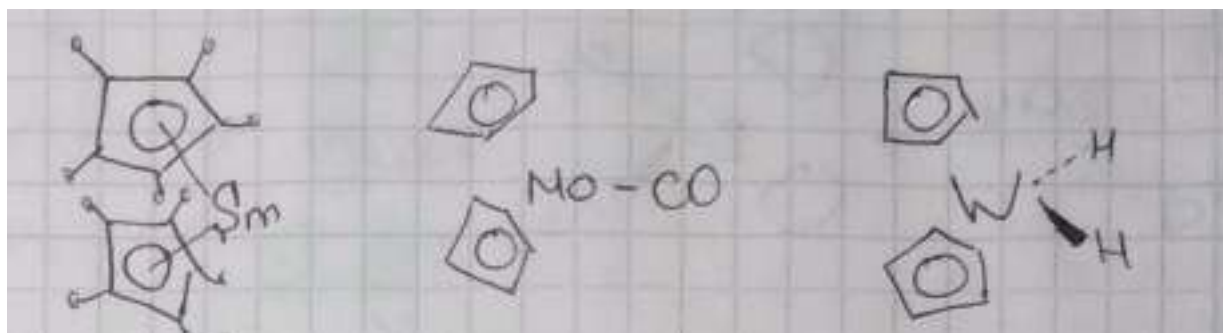


- S_{EAr} (Фридель-Крафтс, металлизирование)
- Протонирование:

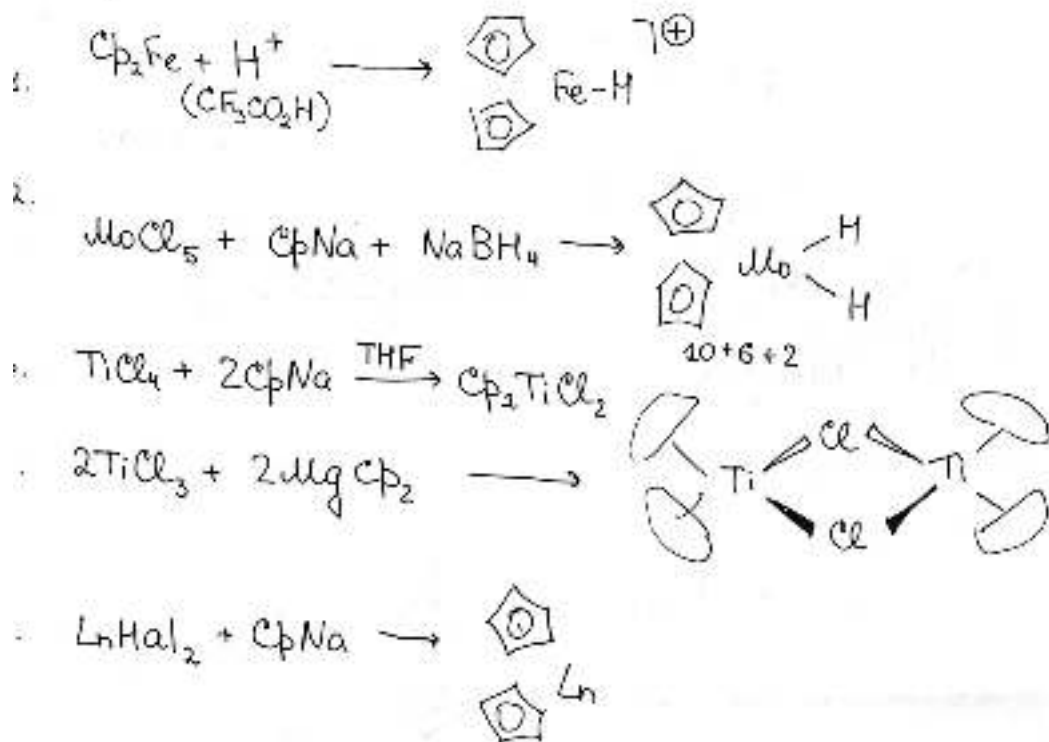


- Если не 18 электронов, могут изменять гапичность

1.28. 1.28 Клиновидные сэндвичевые соединения переходных металлов (гомолигандные, гетеролигандные). Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.



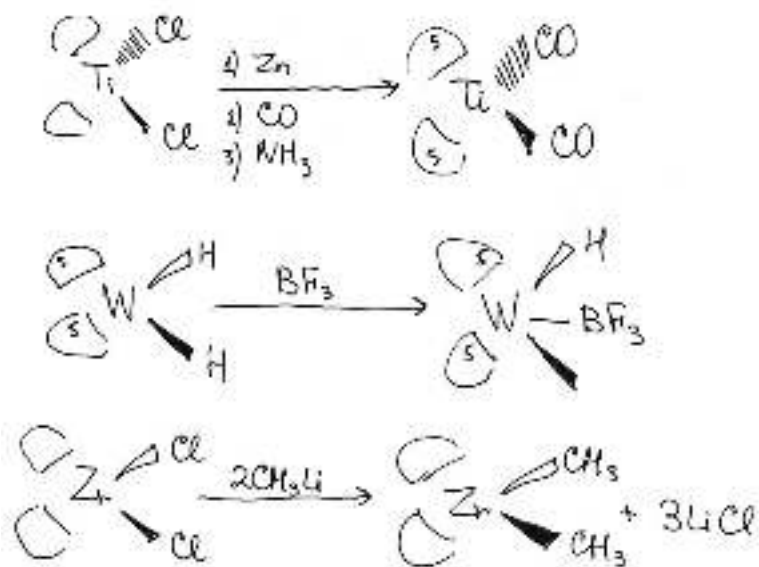
С объемными M , с дополнительными лигандами ($-H, -CO, \dots$) **Способы получения:**



Условия стабильности

18 электронов

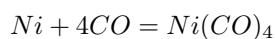
Свойства



1.29. 1.29 Карбонильные комплексы переходных металлов. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства. Сравнение карбониллов различных металлов между собой.

Получение

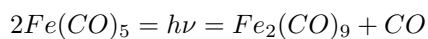
- Металл + CO:



- Соль металла + восстановитель + CO:



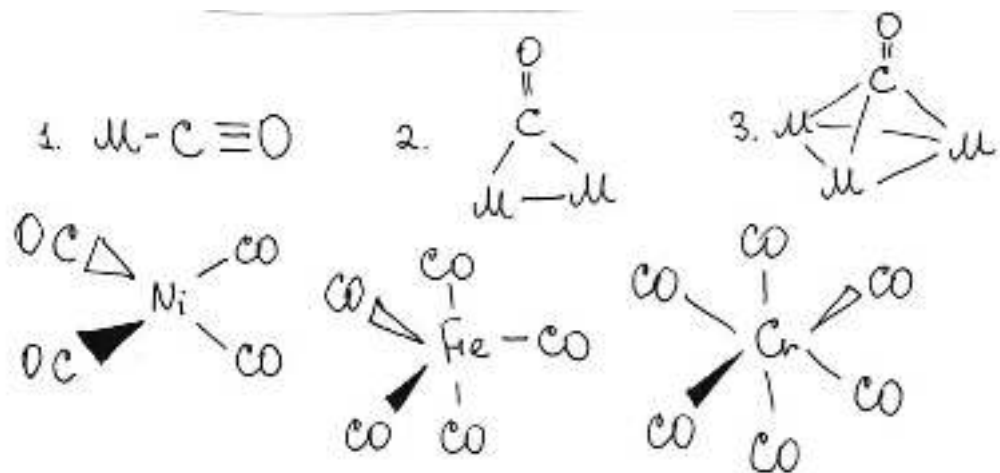
- Экзотика:



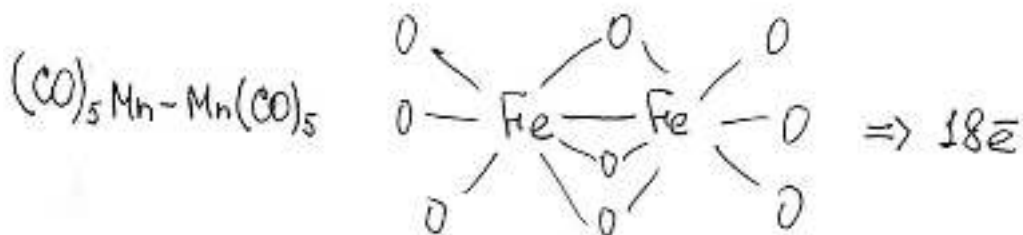
Условия стабильности

Правило 18 электронов

Геометрия



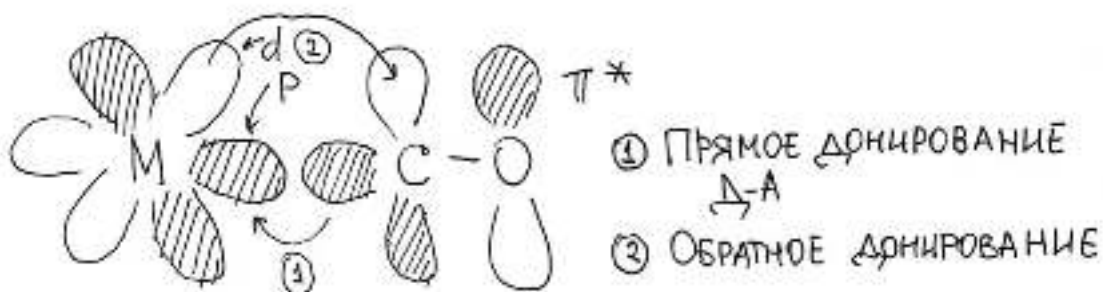
- Различные полиэдры
- Возможно с мостиковыми лигандами и связями $M-M$



Чем ниже по группе, тем меньше вероятность мостиков.

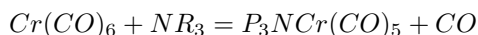
Электронное строение

$[M-C \equiv O \leftrightarrow M=C=O]$

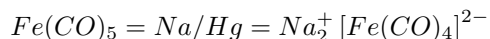


Свойства

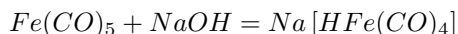
- Замещение



- \rightarrow анион



- *Nu*-атака по *CO*



Сравнение

У *Sc* и *Cu* нет карбонильных комплексов, т.к. *d*-орбиталь лежит слишком высоко/слишком низко по энергии, *Ti(CO)*₇ не существует из-за стерического эффекта, у *V(CO)*₆ - 17 электронов, у *Mn*, *Co* - димеры (*Mn*₂(*CO*)₁₀, *Co*₂(*CO*)₈)

1.30. 1.30 Гидридные комплексы переходных металлов. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства.

Водородные лиганды у переходных металлов традиционно и практически исключительно называют "гидридами" независимо от того, проявляются в их поведении гидридные свойства или нет (как мы увидим в дальнейшем, многие из этих "гидридов" являются довольно сильными кислотами).

Гидриды могут либо быть лигандами у одного атома металла (терминальные гидриды), либо служить мостиками между двумя или тремя атомами металла, либо занимать положение внутри клетки из атомов металла.

Как правило, гидридные лиганды занимают обычные координационные места, т.е. они являются "стереохимически активными".

В качестве доказательства наиболее часто ссылаются на структуру *HMn(CO)*₅, длина связи *H – Mn* составляет 1,60 ангстрем, что равно сумме ковалентных радиусов *H* и *M(I)*.

Связь *M – H* прочнее *M – C*, первая лежит в пределах 190 – 250 кДж/моль, а вторая – 150 – 180 кДж/моль

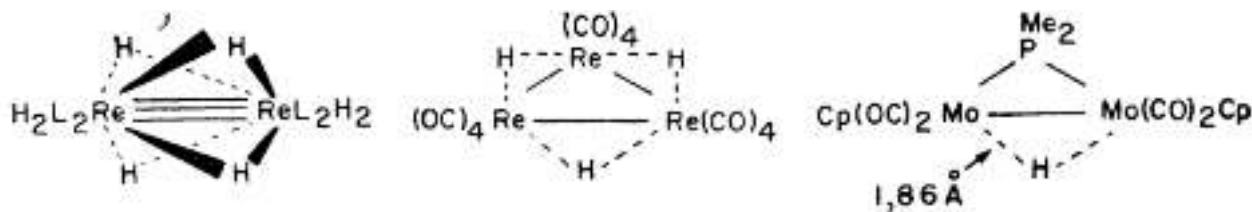
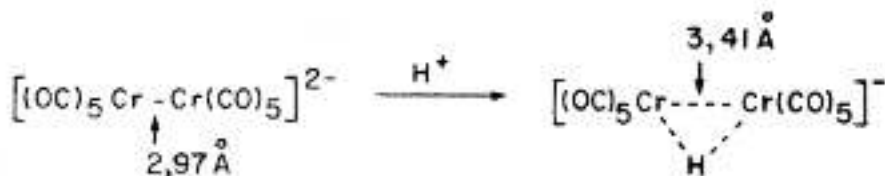


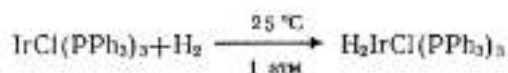
Рис. 3.9. Некоторые полиядерные комплексы с мостиковыми гидридами.

Система *M(μH)M* всегда нелинейна, т.е. водород никогда не лежит на линии связи *M – M*. Такая геометрия обусловлена замкнутой трехцентровой двухэлектронной связью, поэтому расстояние *M – M* в таких системах больше, чем в простой двухцентровой двухэлектронной связи металл-металл.

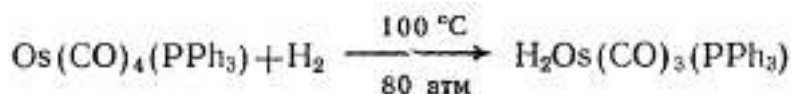


Синтез

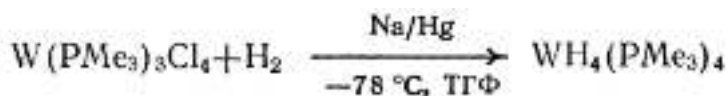
- Реакция окислительного присоединения *H*₂ к координационно ненасыщенным комплексам



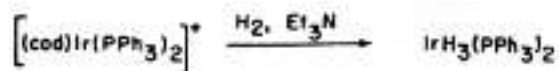
- Реакция окислительного присоединения *H*₂ к координационно насыщенным комплексам



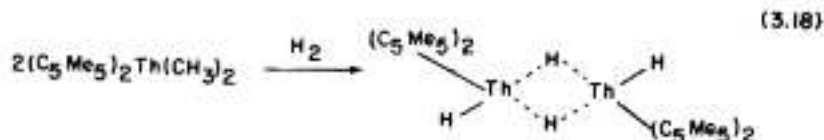
- Восстановлением в токе водорода



- (некоторые) Гетеролиз H_2



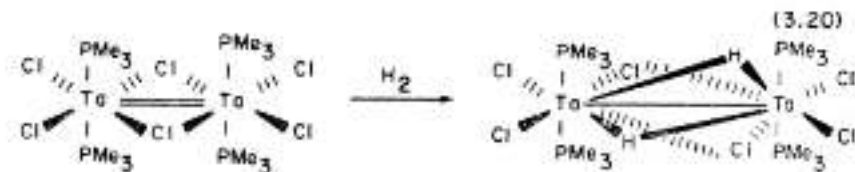
- Гидрогенолиз связи металл-алкил



- Гидрогенолиз одинарных связей металл-металл



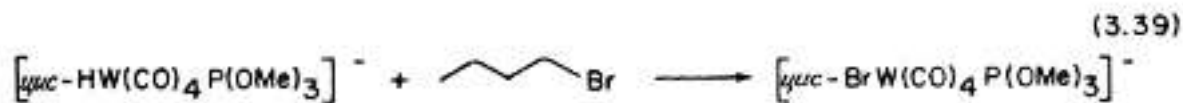
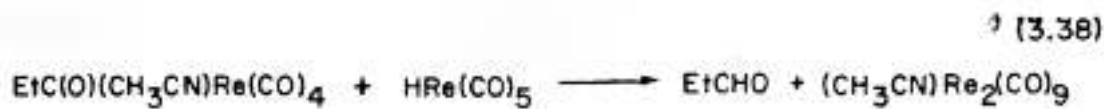
- Гидрогенолиз двойных связей металл-металл



Кислотность гидридов:

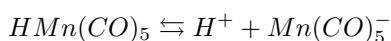
$\text{HCo}(\text{CO})_4$ - намного более слабая кислота, чем хлорная, несколько более слабая, чем HBr и H_2SO_4 , и примерно такой же силы, как HCl и HNO_3 . $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ имеет $\text{pK}_a - 4,0$ по первой ступени.

Термодинамическая (см. данные табл. 3.3) и кинетическая кислотность обычно снижается сверху вниз в подгруппе ($\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$, $\text{Fe} > \text{Rh} > \text{Os}$, $\text{Mn} > \text{Re}$, хотя $\text{Pd} < \text{Ni} < \text{Pt}$) и увеличивается слева направо в ряду переходных элементов. Последний результат предполагает, что гидриды металлов, стоящих слева в ряду переходных элементов (т. е. гидриды циркония, титана и ниобия) должны иметь наиболее «гидридный» характер, и обычно это верно [144]. Во многих реакциях [реакции (3.38) [145], (3.39) [146] и (3.40) [91]] гидриды переходных металлов ведут себя как нуклеофилы, и их относительная реакционная способность в этих процессах примерно соответствует обратному порядку их относительной кинетической кислотности [145].

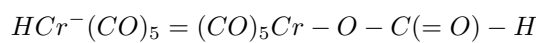


Свойства:

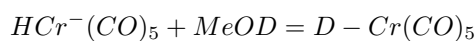
- Диссоциация



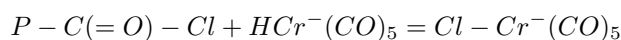
- Внедрение CO_2



- Дейтерирование

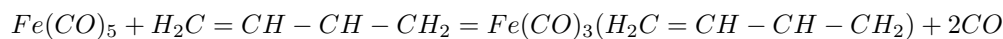


- Хлорирование



1.31. Олефинкарбонильные комплексы переходных металлов. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства. Сравнение параметров связи металл-олефин для различных металлов

Получение



Условие стабильности

18 е и стерический фактор

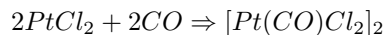
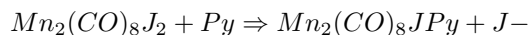
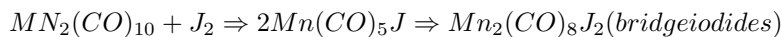
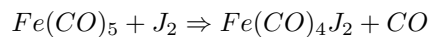
Электронное строение и геометрия

Связь металл-олефин описывается моделью ДЧД, то есть совокупностью прямого и обратного донирования. Если обратного донирования очень много, то порядок π -связи в олефине близок к 0, то есть атомы углерода имеют sp^3 -гибридизацию.

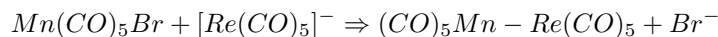
Для подробной информации см. вопрос 3.11

1.32. Карбонилгалогениды и карбонилат-анионы. Способы получения и условия стабильности, геометрия, электронное строение, свойства

Получение



Прекурсоры для получения соединений со связью $M - M$



Строение

Поздние переходные металлы не образуют устойчивых бинарных карбониллов(не совсем корректный термин!), вместо этого образуются карбонилгалогениды.

Условия устойчивости

Как и везде, 18 e + стерика

1.33. 1.33 Соединения со связью металл-металл, кластеры. Природа связи, геометрия молекул. Способы получения, химическое поведение.

Определение по Коттону:

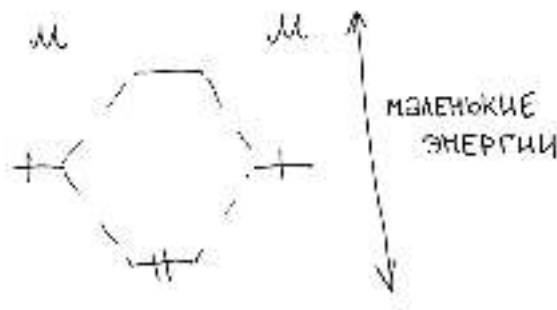
Кластеры — это соединения, которые содержат ограниченное число атомов металлов, которые связаны ковалентными связями друг с другом полностью или в значительной степени, даже если имеются дополнительно атомы неметаллов (лиганды), связанные с кластером.

Для того, чтобы была связь M_M необходимы:

- Низкая степень окисления
- Большой атомный номер

Большие выступающие орбитали металла будут хорошо перекрываться.

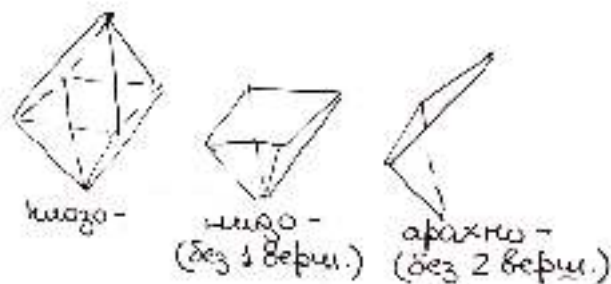
Связи $M - M$ слабые по энергии, бывают одинарные и кратные



Геометрия молекул

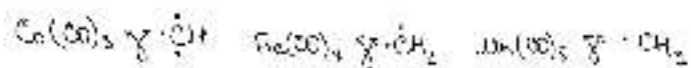
Различные полиэдры, основные типы:

Правила Уэйда



Правила Уэйда позволяют связать геометрию кластера с его электронным строением.

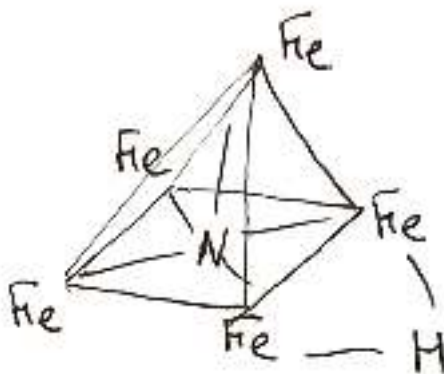
Принцип изолюальности: одинаковые характеристики граничных орбиталей, симметрия, число электронов, энергия



Определенное число электронов \Rightarrow определенная геометрия

Получение и свойства

- $\text{Co(CO)}_4 + \text{AgNO}_3 = (\text{AgCo(CO)}_4)_4$
- $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + [\text{Fe(CO)}_4]^{2-} = \text{H}^+ = \text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$
- $\text{Os}_3(\text{CO})_{12} = t = \text{Os}_5(\text{CO})_{16} + \text{Os}_6(\text{CO})_{18} + \text{Os}_7(\text{CO})_{21} \dots$
- $\text{Fe(CO)}_5 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{CO})_9 = t, \text{HC} \equiv \text{CH} = \text{Fe}_2(\text{CO})_{15}\text{C}$
имеет форму квадратной пирамиды, где в вершинах пирамиды Fe , а в центре основания - C
- $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4 + \text{Fe(CO)}_5 + \text{NO}^+ \text{BF}_4^- = \text{H}^+ = \text{HFe}_5(\text{CO})_{14}\text{N}$



2. Вопросы 2

2.1. 2.1. Строение электронных оболочек атома. Угловая и радиальная составляющая атомной волновой функции.

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. Волновая функция участвует в волновом уравнении, решение которого для атома включает в себя набор из трёх квантовых чисел (параметров), каждое из которых имеет определенный набор разрешенных значений. Решение, найденное для конкретного набора трех квантовых чисел называется собственной функцией и соответствует одной атомной орбитали водорода. Для многоэлектронных атомов используются различные методы введения приближений, так как решение волнового уравнения для них очень трудоёмко.

Итак, **атомная орбиталь** - это область пространства, в которой с большой вероятностью распределён электрон (по договорённости, это может быть 90 – 95%; в квантовой механике мы не можем точно установить в любой момент времени местонахождение частицы, поэтому мы не можем сказать в определении про максимальную вероятность, ведь это будет 100%). На каждой орбитали максимально может находиться два электрона с равной энергией, однако у них будет разный спин (собственный магнитный момент электрона) - см. принцип Паули.

Графически орбиталь можно изобразить в виде квадрата, электроны на ней - в виде стрелок, антипараллельных друг другу: $\boxed{\uparrow\downarrow}$.

Рассмотрение квантовых чисел необходимо для перехода к правилам заполнения электронных оболочек атомов.

1) **N - главное квантовое число.** N принадлежит множеству натуральных чисел (целые числа от 1 до бесконечности). Оно определяет энергию электрона на данном энергетическом уровне, номер энергетического уровня (электронного слоя) и размеры электронных облаков. Максимальное количество электронов, находящееся на уровне с номером n , равно $2n^2$.

2) **L - орбитальное (побочное) квантовое число.** Оно определяет форму атомной орбитали (электронного облака), имеет целые значения от 0 до $n - 1$, где n - главное квантовое число. Каждому значению l соответствует орбиталь определённой формы:

L=	0	1	2	3
	s	p	d	f

3) **M - магнитное квантовое число.** Оно отвечает за пространственную ориентацию атомных орбиталей, принимает значения от $-l$ до $+l$, где l - орбитальное квантовое число, включая 0 - итого $2l+1$ значений. Все орбитали одного подуровня l имеют одинаковую энергию, но по разному ориентированы относительно друг друга.

4) **S - спиновое квантовое число.** Характеризует собственный магнитный момент электрона, оно может быть равно $-\frac{1}{2}$ или $+\frac{1}{2}$. По сути, определяется знаком проекции магнитного момента на ось внешнего магнитного поля.

Важнейшие правила и принципы:

- 1) **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.
- 2) **Правило Хунда:** в пределах одного подуровня электроны распределяются так, чтобы суммарный спин был максимальный (для избежания спаривания - во-первых, тратится энергия на смену спину, во-вторых, надо преодолеть межэлектронное отталкивание на одной орбитали).
- 3) **Правило Клечковского:** заполнение электронами орбиталей в атоме происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел $n + l$, причём при одинаковой сумме раньше заполняется орбиталь с меньшим значением n .
- 4) Волновую функцию (Ψ) часто разделяют на три составляющие, каждая из которых является функцией только одной пространственной переменной в сферических координатах:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Объединяя последние два множителя, получим:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Omega(\theta, \varphi)$$

Первый множитель является радиальной составляющей волновой функции, а второй - угловой составляющей.

Радиальные составляющие угловой функции - экспоненциальные функции, начиная с $2s$ имеется узел - смена знака радиальной составляющей. Эти функции зависят только от расстояния от ядра.

Для каждой орбитали имеется $n - l - 1$ узлов, где n и l - главное и орбитальное квантовые числа, соответственно.

Вероятность нахождения электрона в различных точках объёма атома пропорционально квадрату волновой функции и, следовательно, квадрату радиальной составляющей волновой функции. Если представить электронное пространство атома, состоящим из отдельных бесконечно маленьких сферических слоёв, то объём каждого такого сферического слоя:

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

(dr - толщина слоя)

$$R^2 dV = 4\pi r^2 R^2 dr$$

$$R^2(r) \Leftrightarrow \Psi^2$$

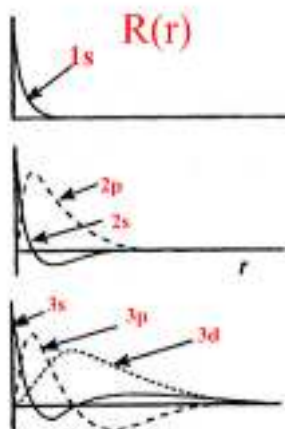
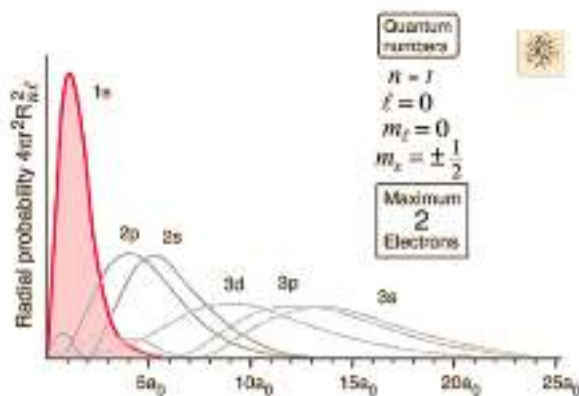
$$P \sim \Psi^2 \text{ (} P \text{ - вероятность)}$$

$$\int_0^{+\infty} P(\bar{r}) d\bar{r} = 1$$

$[\Psi(r)]^2 dV$ - плотность вероятности

Удобно рассмотреть функцию радиального распределения: $4\pi r^2 R(r)^2$.

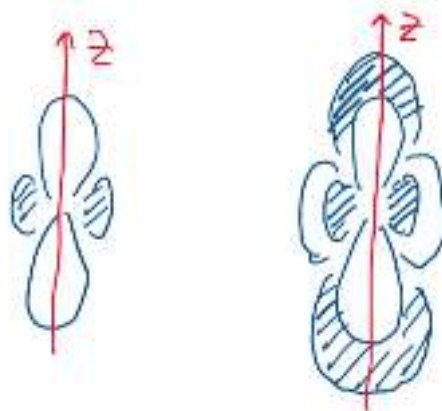
Это способ изображения плотности вероятности нахождения электрона. Очевидно, что при $r = 0$ вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома равна нулю. Значения этой функции всегда положительны, что соответствует физическому смыслу вероятности нахождения электрона в атоме. Там, где на графике проходит узел, электрон находиться не может.



Итак, электрон как волна присутствует одновременно на всех конечных расстояниях от ядра (кроме узлов, при их наличии), но с разной вероятностью. Иначе говоря, электронная плотность на разных расстояниях от ядра различна.

Очевидно, что площади под графиком любой такой функции равна единице - ведь это вероятность нахождения электрона на бесконечности, а мы знаем, что он там точно есть.

Из графиков следует, что электронная плотность для s -орбиталей вблизи ядра выше, чем для p -, d -, и f -орбиталей. Говорят, что s -орбитали обладают большей проникающей способностью к ядру.



Угловая составляющая волновой функции определяет форму электронного облака орбиталей и их ориентацию в пространстве. Важно, что с каждым следующим значением главного квантового числа добавляется одна узловая поверхность, например:

Естественно, что для данной орбитали электрон может находиться за ее пределами (как по рисунку), мы просто так рисуем, чтобы добиться некой заданной большой вероятности нахождения электрона (см. про атомную орбиталь).

2.2. 2.2. Энергии ионизации и сродства к электрону атома или одноатомного иона. Электроотрицательность.

Энергии ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность - это свойства атомов, которые изменяются периодически.

Энергия ионизации - это энергия, необходимая для отрыва наименее прочно удерживаемого электрона от изолированного атома или одноатомного иона (удаления электрона на большое расстояние). Она всегда положительна. Последующему отрыву второго, третьего и т.д. электрона соответствует вторая, третья и т.д. энергия ионизации.

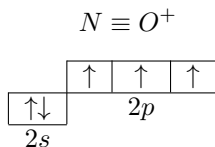
Для *s*-элементов и *p*-элементов-неметаллов существует простая связь между энергией ионизации и расположением этих элементов в Периодической системе: энергия ионизации по группе уменьшается вниз (увеличиваются размеры атомов), а по периоду увеличивается направо (при одинаковом количестве электронных слоёв заряд ядра увеличивается и сильнее притягивает электроны).

Тем не менее, возрастание энергии ионизации не монотонно:

1) Наблюдается разрыв при переходе от элемента 2А группы к элементу 3А группы (например, от бериллия к бору): при переходе к бору электроны начинают занимать внешнюю 2*p*-орбиталь, и они там связаны с ядром слабее, чем электроны на 2*s*-орбитали (*s*-орбитали по сравнению с *p*-орбиталями лучше проникают к ядру). Поэтому происходит уменьшение ЭИ.



2) При переходе от, например, азота к кислороду ЭИ падает: В атоме кислорода два электрона занимают одну 2*p*-орбиталь и потому испытывают сильное отталкивание, а вот у азота более стабильная, симметричная система с наполовину заполненным подуровнем, при такой конфигурации отталкивание электронов друг от друга минимально. Если мы у азота оторвём один электрон, то он потеряет эту устойчивую конфигурацию, а вот у кислорода образовавшийся ион O^+ - приобретёт.



ns^2 электроны отрываются раньше, чем $(n-1)d$ или $(n-2)f$ электроны. Для третьего периода будут аналогичные два «провала» на графике, но он в общем будет более сплюснут, чем график для второго периода, потому что все электроны находятся дальше от ядра, так что их проще оторвать

Сродство к электрону - это энергия процесса присоединения электрона к атому. В отличие от энергии ионизации, сродство к электрону также может быть отрицательным.

Сродство к электрону определяет окислительную способность частицы. Молекулы с большим сродством к электрону являются сильными окислителями. Наибольшим сродством к электрону обладают элементы 1 и 7 группы (p -элементы VII группы). Наименьшее сродство к электрону у атомов с конфигурацией $s^2(Be, Mg, Zn)$ и $s^2p^6(Ne, Ar)$ или с наполовину заполненными орбиталями (N, P, As).

Графики первой и второй энергии ионизации для второго периода:

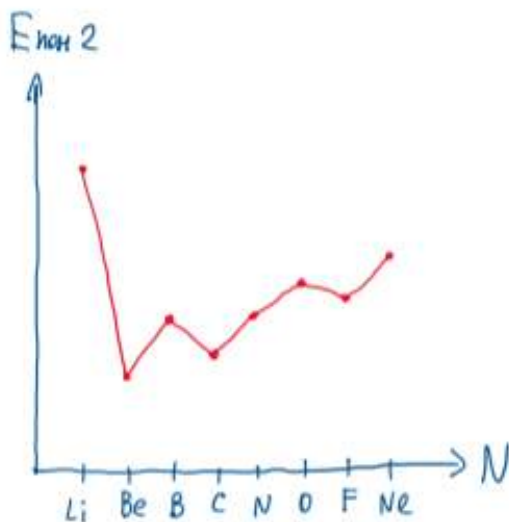
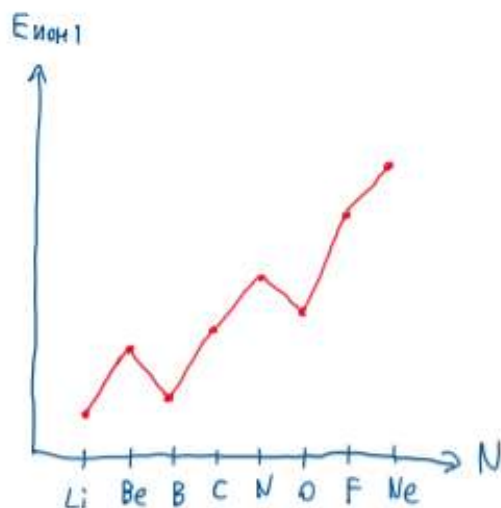


График для второй ЭИ напоминает график для первой ЭИ, но со сдвигом на один элемент. Наивысшая ЭИ среди элементов (к примеру, для того же второго периода) будет у Li , поскольку очень сложно оторвать электрон с внутренней оболочки атома.

Электроотрицательность - это способность атома в молекуле смещать к себе общие электронные пары, то есть, притягивать к себе электроны.

Электроотрицательность по периоду возрастает слева направо, а сверху вниз по группе падает. Самый электроотрицательный элемент - фтор.

Для измерения электроотрицательности существует несколько шкал:

По Полингу: $\Delta E = (X - Y)_{measured} - (X - Y)_{expected}$

Эта шкала основана на энергии связи при образовании сложного вещества из простых.

По Малликену: ЭО равна полусумме модулей энергии ионизации и сродства к электрону (в электрон-вольтах).

Оллред и Рохов определяют электроотрицательность как электростатическую силу, действующую между ядром и валентными электронами:

$$\chi^{AR} = \frac{3590 \cdot z_{eff}}{r^2} + 0.744,$$

где z_{eff} - эффективный заряд (с учетом экранирования всеми \bar{e}), а r - ковалентный радиус в пм.

2.3. 2.3. Энергия ионной кристаллической решетки. Взаимосвязь природы ионов и свойств кристаллов. (Приведите не менее двух разных типов кристаллических решеток, сравните их).

Уравнение для взаимодействия одной пары ионов (отрицательно и положительно заряженных):

$$E = \frac{z^+ z^- \bar{e}^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

r_0 - расстояние

ϵ_0 - диэл. постоянная

\bar{e} - заряд электрона

z^\pm - величины зарядов ионов

Естественно, что это уравнение не учитывает все взаимодействия в кристаллической решётке и её тип, ведь внутри кристалла есть огромное количество ионных взаимодействий: отталкиваются одноимённые заряды, притягиваются положительные, даже если находятся далеко. Это необходимо учитывать, поэтому вводят специальный коэффициент - константу Маделунга (A). Она является суммой бесконечного ряда энергий: притяжение к противоположным ионам первой сферы, отталкивание с одноимёнными ионами во 2 сфере, притяжение к противоположным ионам в 3 сфере и т.д.

Так как уравнение записано для двух ионов, для 1 моль вещества нужно помножить его на число Авогадро.

Также можно учесть коэффициент, учитывающий упругость сферы ($1 - \frac{1}{n}$). Чем сильнее выражена поляризуемость анионов, тем энергия кристаллической решетки будет слабее.

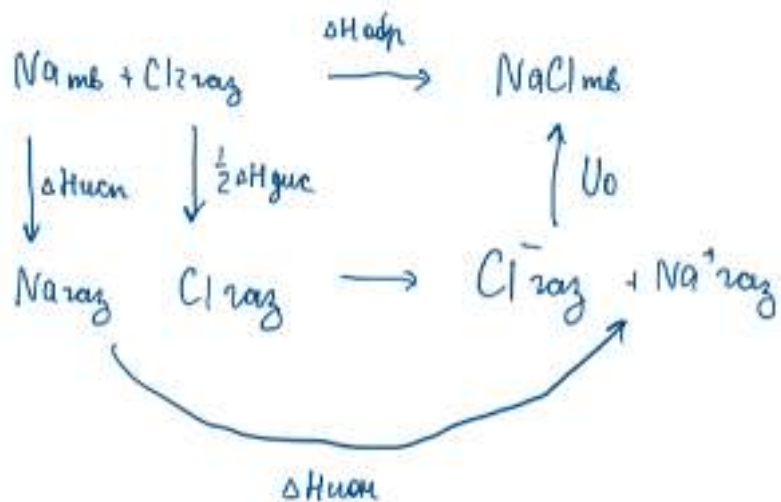
Итого, получим:

$$U_0 = \frac{A \cdot N_A \cdot z^+ z^- \bar{e}^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

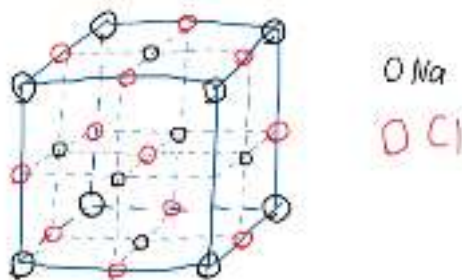
U_0 - энтальпия кристаллической решётки

Теоретическая энергия, посчитанной по этой формуле, должна быть близка к экспериментальной.

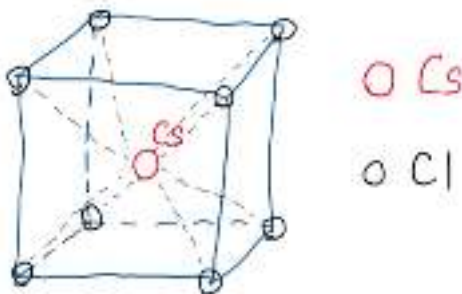
При этом важно отметить, что экспериментально энергию кристаллической решетки нельзя определить, просто измерив тепловой эффект реакции взаимодействия твердого натрия и газообразного хлора. Для этого необходимо провести серию экспериментов и измерить тепловой эффект в каждом из них согласно схеме (цикл Борна-Габера).



Рассмотрим два типа кристаллических решеток для состава XY: NaCl и CsCl .



Кристаллы с гранецентрированной кубической решёткой. Восемь ионов Na^{+} образуют вершины куба, шесть других в центрах граней. Анионы хлора располагаются по центрам всех рёбер и в центре куба. Координационное число обоих ионов равно 6.



Кристаллы с объёмцентрированной кубической решёткой. Ионы хлора занимают 8 вершин в кубе, а катион цезия располагается в центре куба, или наоборот. Для обоих ионов координационное число равно 8. В кристаллической решётке атом в вершине куба принадлежит одновременно 8 ячейкам.

У этих кристаллических решёток различное отношение $\frac{r^{-}}{r^{+}}$, если это отношение находится в том или ином диапазоне, то предпочтительнее и более устойчивой становится соответствующая конфигурация:

$$\text{CsCl} \quad 1 < \frac{r^{-}}{r^{+}} < 1.37$$

$$\text{NaCl} \quad 1.37 < \frac{r^{-}}{r^{+}} < 2.44$$

Также у данных структурных типов различается константа Маделунга и энергия кристаллической решётки. Последняя больше у NaCl .

2.4. 2.4. Обсудите все известные вам тенденции в изменении ионных радиусов, приведите примеры таких изменений

Поскольку в модели жёстких сфер ионы практически несжимаемы, считается, что у ионов есть определённые радиусы, которые можно экспериментально измерить. Во многих справочниках ионные радиусы представлены с точностью до сотых ангстрема, так как в подавляющем большинстве случаев ионные радиусы ионов не изменяются при переходе от одной структуры к другой. Мы можем определить расстояния между ионами, но чтобы понять, какую часть составляет в этом расстоянии ионный радиус одного из ионов, надо решать системы линейных уравнений, где данный ион участвует в одном соединении, в другом, в n -ом...

Тенденции:

1) Фаза

Сумма ионных радиусов двух ионов в газовой фазе больше, чем в твёрдой фазе (в кристаллической фазе каждый ион взаимодействует со множеством других ионов и сильнее отталкивается от других).

Например, LiF - существует и в газовой фазе, и в кристалле. Расстояние Li^+F^- в газовой фазе равно 1.52\AA , а в твёрдой 1.96\AA . То есть, $\frac{d(gas)}{d(solid)}$ примерно равно 78%.

2) Координационное число

И для катионов, и для анионов ионные радиусы увеличиваются с возрастанием координационного числа (КЧ). При повышении КЧ сила отталкивания между противоионами возрастает и заставляет их раздвигаться.

Например:

$$\begin{array}{ll} \text{КЧ} = 4 & R = 53 \text{ пм} \\ Al^{3+} & \\ \text{КЧ} = 6 & R = 67.5 \text{ пм} \end{array}$$

3) Изменение заряда

При одинаковом КЧ ионный радиус катионов уменьшается при повышении заряда, так как, во-первых, сам ион становится меньше при потере электронной плотности, а во-вторых, с повышением заряда катион в большей степени притягивает анионы.

Для анионов, видимо, неоднозначно: с одной стороны, увеличение заряда (по модулю) заставляет катионы сильнее притягиваться, что должно уменьшать ионный радиус. С другой стороны, увеличивается электронная оболочка аниона, как и ионный радиус.

Например:

$$\begin{array}{ll} Mn^{4+} & \text{КЧ} = 4 \quad R = 53 \text{ пм} \\ Mn^{6+} & \text{КЧ} = 4 \quad R = 39.5 \text{ пм} \end{array}$$

Особенность:

Некоторые пары элементов, расположенные в ПСХЭ по диагонали друг относительно друга, имеют близкие ионные радиусы:

1	2	Li^+	0.88\AA
2	Li	Be	
3	Na	Mg	Mg^{2+} 0.86\AA

4) Природа иона: по группе

Ион	F^-	Cl^-	Br^-		Li^+	Na^+	K^+
$R(\text{\AA})$	1.36	1.81	1.95		0.6	0.95	1.33

Вниз по группе при одинаковом заряде и КЧ ионные радиусы ионов s - и p -элементов увеличиваются, так как электронная оболочка становится больше.

5) Природа иона: по периоду

У s - и p -элементов одного периода заряд иона возрастает слева направо, что приводит к сильному уменьшению их ионных радиусов:

	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
КЧ= 6	116 пм	86 пм	67.5 пм

В ряду лантаноидов наблюдается «лантаноидное сжатие»: при увеличении порядкового номера размер ионов одинакового заряда уменьшается из-за неполного экранирования заряда ядер электронами d - и особенно f -подуровней:

La^{3+}	—	Eu^{3+}	—	Lu^{3+}
1.20 Å		1.09 Å		0.99 Å

6) Знак заряда иона

Анион обычно больше катиона (больше электронная оболочка).

Se^{2-}	1.84 Å	
Se^{4+}	0.64 Å	КЧ= 6

2.5. 2.5. Устойчивость молекулы согласно методу молекулярных орбиталей. Сравнение предельных типов химической связи (ковалентная неполярная и ионная).

Согласно ММО, молекула устойчива, если кратность связи ≥ 1 (не всегда так).

$$ПС = \frac{N\bar{e}(\text{связ. орб.}) - N\bar{e}(\text{разрых. орб.})}{2}$$

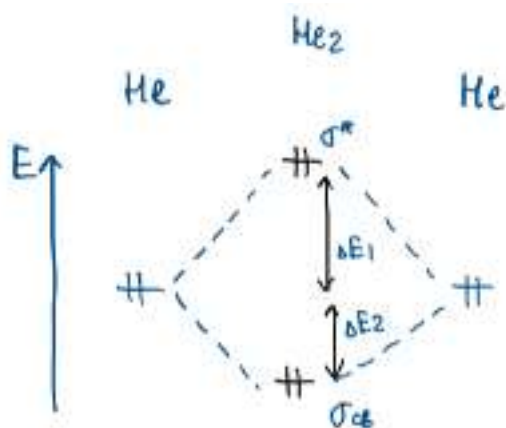
Несвязывающие орбитали не вносят вклад в порядок связи.

$$КС = \frac{ПС}{N_{\text{замещающих}}}$$

⇓

Для молекул типа ЭЭ' ПС=КС

Так как разрыхляющие орбитали всегда больше разрыхляют, чем связывающие связывают, то не должны существовать системы, где число электронов на связывающих орбиталях равно числу электронов на разрыхляющих орбиталях.



Не существует
($\Delta E_1 > \Delta E_2$, ширина > ширина)



Сравнение ионной и ковалентной неполярной химических связей.

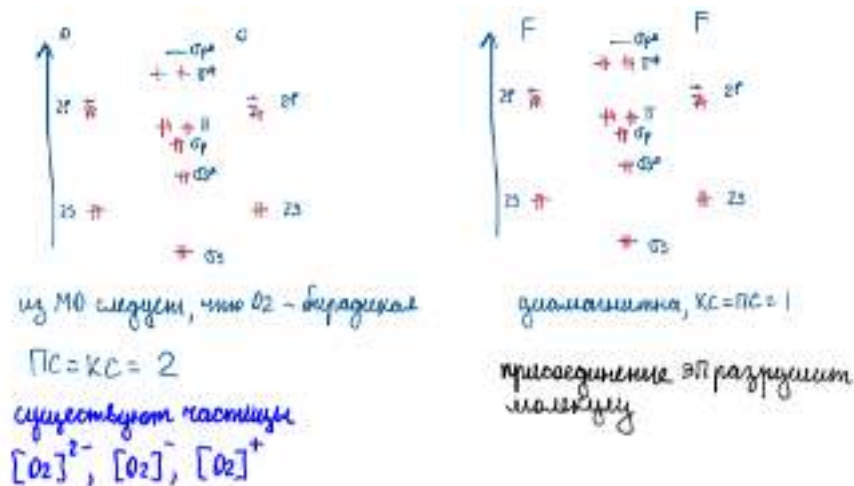
Тип связи / критерий сравнения	Ковалентная неполярная	Ионная
Направленность связи	Есть направленность связи (пространственное расположение орбиталей)	Ненаправленна (нет валентных направлений, углов)
Что находится в узлах	Атомы или молекулы	Катионы и анионы
Электропроводимость	Диэлектрики или полупроводники	В твердой фазе - низкая, а в растворе или расплаве - высокая
Взаимодействия	Внутримолекулярные - сильные, Межмолекулярные - слабые	Притяжение или отталкивание со всеми ионами
Переход в другое агрегатное состояние	При переходе из жидкого состояния в газообразное свойства мало изменяются	Физические свойства сильно меняются; в растворе появляются взаимодействия с молекулами полярного растворителя
Насыщаемость	Насыщаема (отсюда следует возможность изучить Геометрические характеристики: Длина связи, валентные и торсионные Углы)	Ненасыщаема

2.6. 2.6. Диаграммы МО гомоатомных и гетероатомных двухатомных молекул (молекулярных ионов) для описания химических и магнитных свойств. Дипольный момент молекулы.

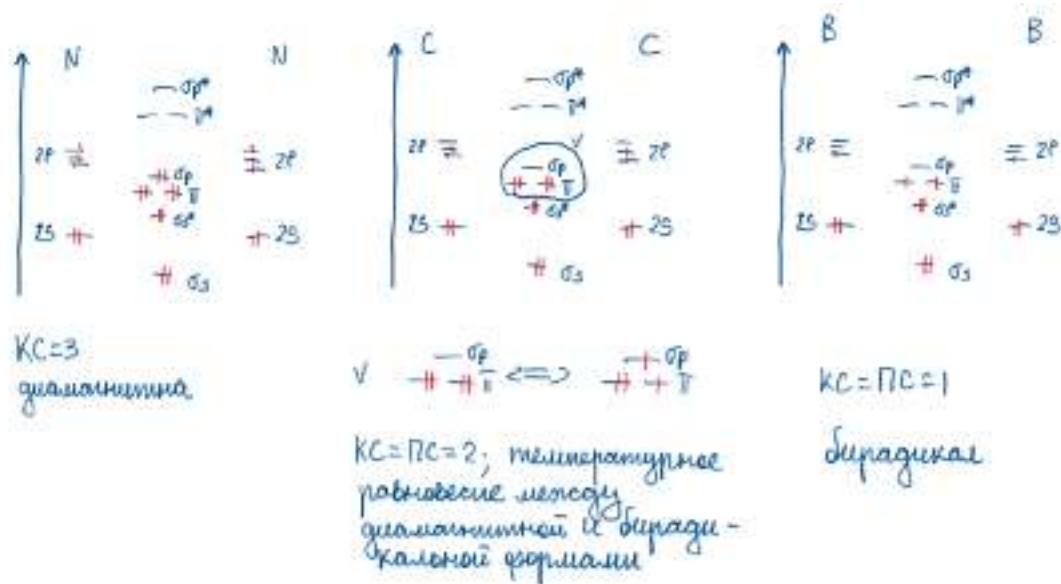
С помощью диаграмм МО можно определить, является ли молекула или ион парамагнитной или диамагнитной, её порядок и кратность связи а также то, чем оно является: кислотой или основанием Льюиса.

Диаграммы МО для гомоатомных молекул (молекулярных ионов) симметричны, поскольку по обеим сторонам диаграммы располагаются атомы с одинаковыми значениями электроотрицательности.

Рассмотрим МО для гомоатомных молекул на примере 2 периода:

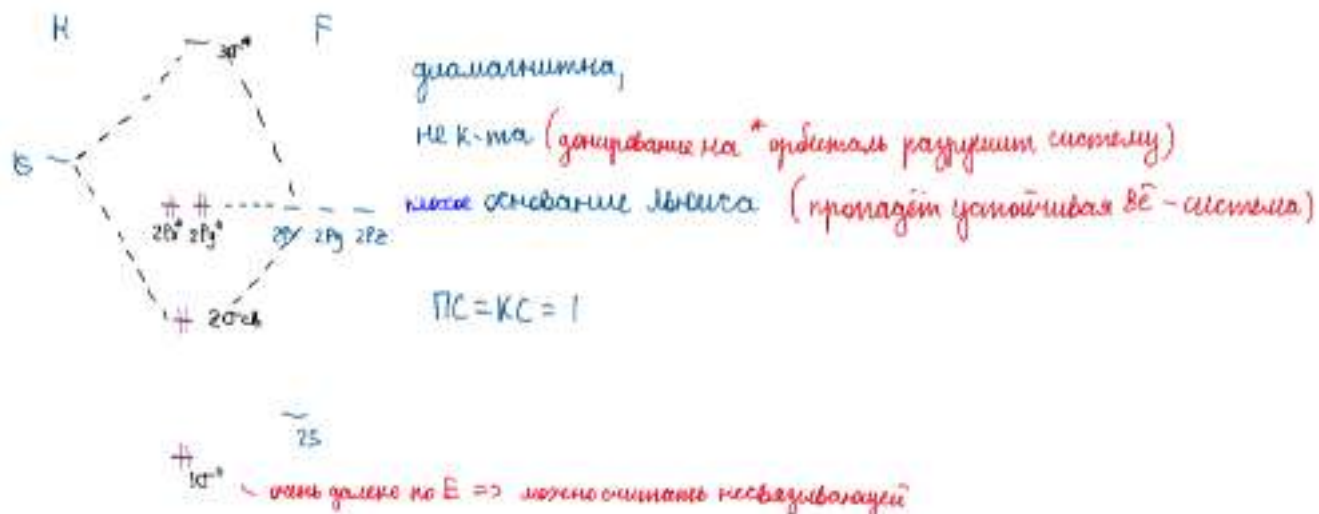


У $\text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2$ МО выглядят по-другому. Это связано с тем, что у них энергетические щели (то есть разделение по энергиям) между s- и p-орбиталями меньше. Сгустки электронной плотности оказываются очень близко и отталкиваются.



Для гетероатомных систем диаграммы не будут симметричными, поскольку на них будут находиться атомы с разными значениями электроотрицательностей. Чем более электроотрицателен элемент, тем ниже по энергии он будет на диаграмме. Здесь надо учитывать различие по энергии между перекрывающимися орбиталями: если оно слишком велико, перекрывание будет слабым, и наоборот. В остальном можно получить ту же информацию, что и для гомоатомных систем.

На примере HF :



Если требуется построить диаграмму МО для анионов предложенных молекул (если такие существуют), то надо добавить необходимое число электронов, начиная с самой низкой по энергии орбитали и двигаясь снизу вверх. Для катионов надо убрать необходимое число электронов с ВЗМО.

Дипольный момент молекулы.

Это физическая величина, которая позволяет оценить степень разделения зарядов в молекуле. Дипольный момент измеряется в Дебаях (Д). Для теоретической модели с полным разделением заряда, состоящей из одного протона и одного электрона, находящихся на расстоянии 1 Ангстрем, дипольный момент равен одному эpsilon-ангстрему (1 эpsilon-ангстрем = 4.803 Д). К слову, такая модель - единственное ионное «соединение», где разделение зарядов 100%-е.

С помощью дипольного момента молекулы можно оценить вклады ионной и ковалентной составляющих в связывание. Например, для молекулы воды в теоретических представлениях о полном разделении заряда дипольный момент составляет 1.18 еА, но экспериментальное значение - 0.387 еА. Следовательно, можно судить о том, что «ионности» у молекулы воды только примерно треть, а остальное приходится на «ковалентность».

Очевидно, что для гомеоатомных систем дипольный момент равен нулю, потому что никакого смещения электронной плотности не происходит.

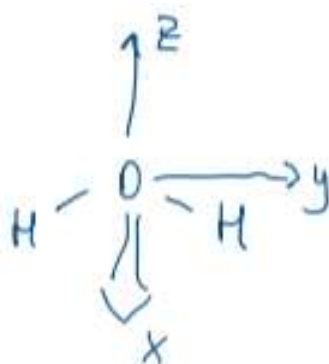
2.7. 2.7. Диаграммы МО многоатомных молекул для описания химических и магнитных свойств. Потенциал ионизации молекулы.

С помощью диаграмм МО можно определить, является ли молекула или ион парамагнитной или диамагнитной, её порядок и кратность связи а также то, чем оно является: кислотой или основанием Льюиса.

Чтобы построить диаграмму МО для многоатомной молекулы, лучше использовать аппарат симметрии. Согласно такому подходу, перекрываться будут орбитали одинаковой симметрии. Если у какой-либо орбитали нет пары по симметрии, она выступит, как несвязывающая.

Рассмотрим, как строить диаграмму МО с помощью аппарата симметрии на примере молекулы воды.

Для начала надо определить точечную группу симметрии - C_{2v} . Затем надо определить оси в молекуле. Ось z выбирают так, чтобы она совпадала с осью высшего порядка (если она одна).



Далее выписываются орбитали всех атомов (все или только интересные) в столбик, а в строчку - все операции симметрии. Чтобы не забыть про какую-либо из них, надо воспользоваться таблицей характеров.

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$s(o)$				
$p_x(o)$				
$p_y(o)$				
$p_z(o)$				
$2s(u)$				

На пересечении каждого столбца и каждой клетки стоит характер матрицы для данной операции - сумма элементов, находящихся на главной диагонали. В таблице характеров для центрального атома уже расписаны все характеры для центрального атома. Чтобы понять, к какой орбитали это относится, надо посмотреть во второй гиперстолбец таблицы - там можно найти обозначения $x, y, z, xy, yz, xz, x^2 - y^2, z^2$.

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$s(o)$	1	1	1	1
$p_x(o)$	1	-1	1	-1
$p_y(o)$	1	-1	-1	1
$p_z(o)$	1	1	1	1
$2s(u)$				

Для нецентральных атомов надо определить характеры матриц самостоятельно. Если в результате применения данной операции симметрии орбиталь остаётся на месте и не меняет знак, то ей соответствует значение 1, если меняет знак, то -1. Если орбиталь изменяет свое местоположение, то значение 0. Также могут использоваться матрицы поворота:

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

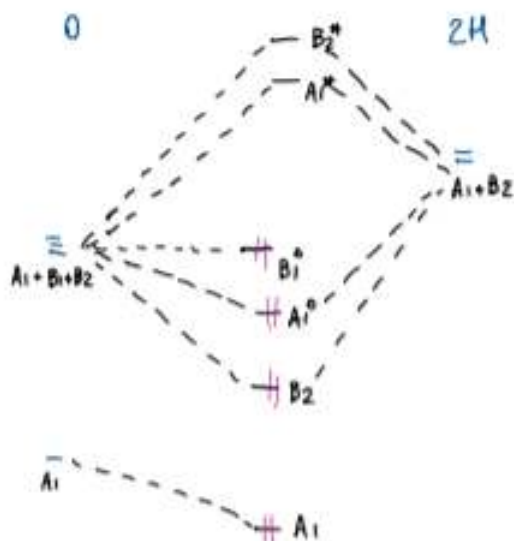
В зависимости от того, сколько орбиталей рассматривалось вместе, надо сложить столько же вышеуказанных значений.

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$s(o)$	1	1	1	1
$p_x(o)$	1	-1	1	-1
$p_y(o)$	1	-1	-1	1
$p_z(o)$	1	1	1	1
$2s(H)$	2	0	0	2

Каждая строчка для центрального атома представляет собой так называемое неприводимое представление. Для нецентральных атомов - приводимое. Оно раскладывается на линейную комбинацию неприводимых представлений единственным образом. Это можно или подобрать вручную, или воспользоваться формулой приведения. Неприводимые представления определяются с помощью таблицы характеров.

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{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	$A_1 + B_2$

Теперь строится диаграмма МО. Как уже было сказано, орбитали, у которых нет пары по симметрии, выступят, как несвязывающие. Благодаря рисунку, можно представлять, какие орбитали будут перекрываться лучше, а какие - хуже.



Орбитали заполняют электронами, начиная с самой нижней. Теперь можно определить некоторые свойства. Поскольку нет неспаренных электронов, молекула диамагнитна. Порядок связи равен двум, а кратность единице (поскольку два заместителя у центрального атома). Видно, что если система присоединит электронную пару, то нарушится устойчивая восьмиелектронная система, электронов будет слишком много. Восьмиелектронная система нарушится и при отдаче электронной пары, более того, поскольку ЭП на ВЗМО находится у атома кислорода, у него тяжело отобрать ЭП, потому что он высокоэлектроотрицательный элемент. Однако ЭП находится на несвязывающей орбитали, следовательно, при отдаче не изменится порядок и кратность связи. Итого, это плохое основание Льюиса (плохой донор ЭП).

Итак, если у молекулы есть неспаренные электроны, она парамагнитна, если нет, то диамагнитна. Кратность и порядок связи считаются по формулам:

$$ПС = \frac{N\bar{e}(\text{связ. орб.}) - N\bar{e}(\text{разрыхл. орб.})}{2}$$

$$КС = \frac{ПС}{\text{Число заместителей}}$$

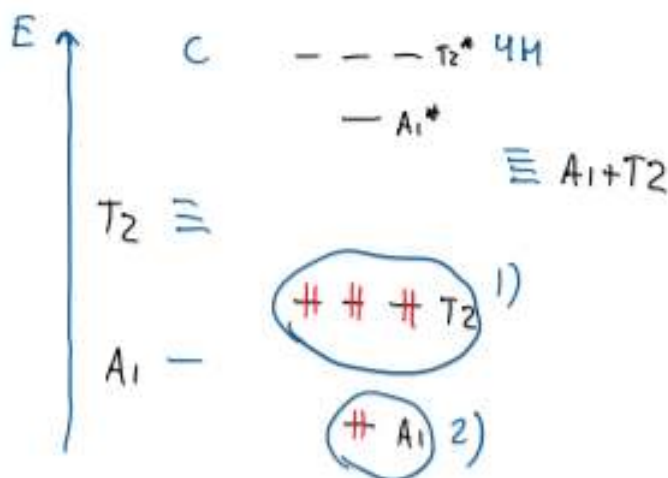
Молекула будет кислотой Льюиса, если её LUMO - несвязывающая орбиталь, особенно, если приведёт к образованию 8-электронной системы (например, для NH_3). Возможно акцептирование ЭП и на разрыхляющие орбитали, но тогда КС должна оставаться не меньше единицы.

Молекула будет основанием Льюиса, если она способна отдавать ЭП (особенно, когда образуется 8-электронная система из 10-электронной, например, CO).

Потенциал ионизации молекулы.

Потенциал ионизации - это работа, которая требуется, чтобы оторвать один электрон с высшего занятого электронами уровня. Так, первый потенциал ионизации соответствует отрыву электрона с НОМО. Таким образом, потенциал ионизации молекулы равен взятой с обратным знаком одноэлектронной энергии соответствующей МО.

Например, для молекулы метана два первых потенциала ионизации (можно оторвать электрон с A_1 и с T_2 , для T_2 потребуется больше энергии), а в молекуле воды их четыре (по увеличению требуемой энергии - $B_1(\text{нсв})$, $A_1(\text{нсв})$, B_2 , A_1).



2.8. Симметрия молекул. Элементы и операции симметрии. Символика Шёнфлиса.

Симметрия молекул - совокупность операций симметрии, применение которых переводит молекулу в физически тождественный объект, то есть, саму в себя. Симметрия молекул

играет фундаментальную роль в молекулярной спектроскопии, позволяет проводить классификацию уровней энергии молекул. С помощью аппарата симметрии появляется возможность строить диаграммы молекулярных орбиталей: если у какой-либо орбитали нет пары по симметрии, то она выступит как несвязывающая; перекрываются только орбитали одинаковой симметрии.

Математическая операция или превращение, приводящее к той же самой фигуре, что и исходная, или к её зеркальному отображению называется операцией симметрии. Такие операции включают отражение, вращение и трансляцию (смещение в другое положение). Набор всех операций, оставляющих фигуру неизменной, называется группой симметрии для данной фигуры. Таким образом, операции симметрии составляют группу симметрии.

Элементы симметрии не являются элементами групп симметрии. Каждому элементу отвечает замкнутый набор операций симметрии, то есть, элемент симметрии может иметь более одной операции симметрии, связанной с ним.

Рассмотрим основные элементы симметрии и связанные с ними операции:

1) Идентичность (тождественность)

Обозначается E

Такой элемент симметрии есть во всех объектах. Он соответствует такой операции, что с объектом ничего не происходит (тождественное преобразование)

2) Инверсия

Обозначается i

В результате операции, соответствующей элементу «инверсия», все атомы отражаются через центр молекулы:

$$R(x,y,z) \longrightarrow -R(-x, -y, -z)$$

3) Поворотная ось

Обозначается C_n

$n = \frac{360^\circ}{\alpha}$, где α - угол поворота, а n - порядок поворотной оси.

Поворот вокруг оси, проходящей через молекулу. В высокосимметричных точечных группах их может быть несколько. Если она одна, по ней обычно выбирают ось z .

Каждой оси симметрии соответствуют свои операции симметрии. Так, к примеру, у оси C_3 есть две операции симметрии:

C_3^1 - поворот на 120° ; C_3^2 - поворот на 240° . !Но: нет C_3^3 , т.к. это E.

И у оси C_4 тоже две:

C_4^1 - поворот на 90° . C_4^2 - нет, т.к. это равносильно C_2^1 . C_4^3 - поворот на 270° . C_4^4 - нет, т.к. это E.

Ясно, что $C_n^k = C_n^{k-n}$ (например, $C_4^3 = C_4^{-1}$, т.к. поворот вокруг оси 4-го порядка на 270° в одну сторону эквивалентен повороту на 90° вокруг той же оси в другую сторону).

4) Зеркальная плоскость

Обозначается σ

Отражение всех атомов в плоскости, проходящей через молекулу.

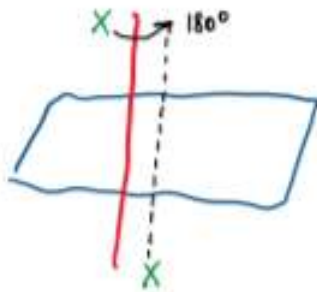
Различают вертикальные, горизонтальные и диэдрические зеркальные плоскости.

5) Зеркально-поворотная ось

Обозначается S_n

Этот элемент симметрии является комбинацией поворотной оси и отражения в плоскости, перпендикулярной данной оси.

S_2 нет, поскольку это эквивалентно операции инверсии:



Из S_{2n} следует наличие C_n .

Число операций следует из числа операций для C_n (если есть плоскость отражения):

Например, для S_4 есть S_4^1 (поворот на 90° + отражение) и S_4^3 (поворот на 270° + отражение).

Символика Шёнфлиса.

Символы Шёнфлиса - одно из обозначений точечных групп симметрии.

C - одна главная поворотная ось, нет зеркально-поворотных осей, нет побочных осей второго порядка.

S - одна зеркально-поворотная ось, соответствующая оси высшего порядка, нет побочных осей второго порядка.

D - одна зеркально-поворотная ось, соответствующая ей ось высшего порядка, есть побочные оси второго порядка, перпендикулярные главной оси.

T, O, I - обозначения для групп, где несколько осей высшего порядка (тетраэдр, октаэдр (куб), икосаэдр (додекаэдр)).

Цифровой индекс - порядок поворотной оси (в группах S - порядок зеркально-поворотной оси).

Буквенные индексы:

v - есть вертикальные плоскости.

d - диэдрические плоскости (чередуются с побочными $C_2 \perp C_n$).

h - горизонтальная плоскость.

Предельные группы для линейных систем:

$C_{\infty v}$ (нет σ_h) и $D_{\infty h}$ (есть σ_h).

Если нет главных осей:

C_s - есть σ_h .

C_i - нет σ_h , есть центр инверсии.

C_1 - нет σ_h и нет центра инверсии.

2.9. Точечные группы симметрии. Представление группы.

Для описания операций симметрии удобно использовать специальный раздел математики - теорию групп.

Математическая группа - совокупность некоторых элементов группы, связанных друг с другом определёнными правилами:

1) Любым двум элементам A и B соответствует элемент той же группы B так, что $A \cdot B = B$.

2) Умножение ассоциативно

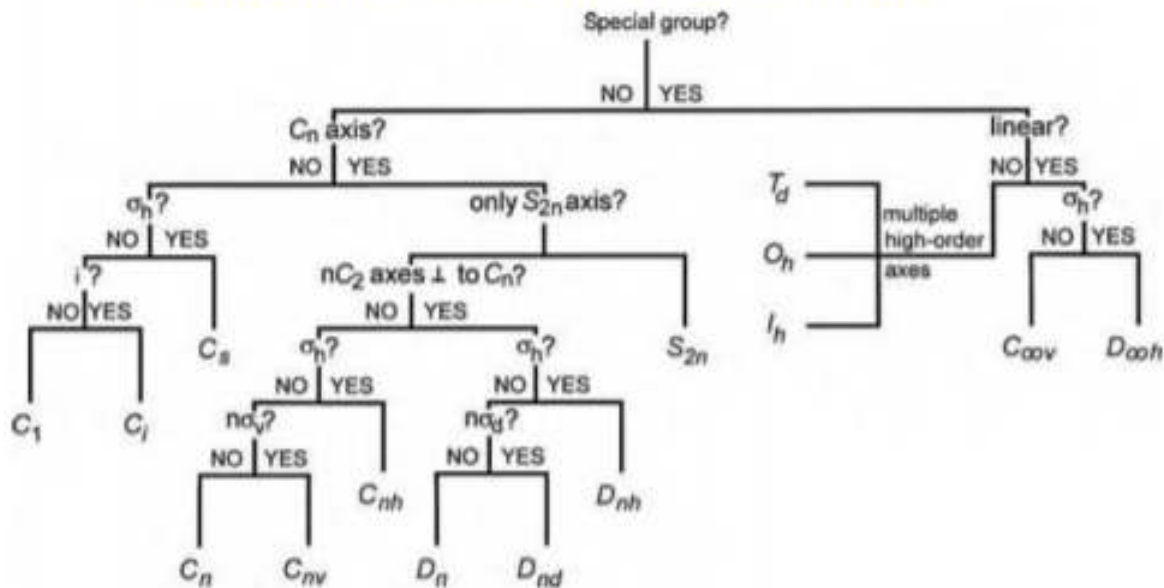
3) Существует единичный элемент E, такой, что для любого элемента группы X:

4) Если нет главных осей:

Наряду с X существует Y, также принадлежащей группе, что $X \cdot Y = E$ (Y - элемент, обратный X):
 $X \cdot E = E \cdot X = X$.

Набор всех операций симметрии, оставляющих фигуру неизменной, называется группой симметрии для данной фигуры.

Алгоритм определения точечной группы



Точечные группы симметрии:

o C_n

C_1 - только операция идентичности

C_2, C_3, \dots, C_n - по одной оси n -го порядка

o Группы без осей вращения

C_i - есть центр инверсии

C_s - одна зеркальная плоскость

o S_n (n -чётное)

Одна зеркально-поворотная ось n -го порядка

o C_{nh}

Одна поворотная ось n -го порядка вместе с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью

o C_{nv}

Поворотная ось n -го порядка, через коническую поверхность n вертикальных зеркальных плоскостей

- n чётно: 2 набора зеркальных плоскостей, повернутых относительно друг друга на угол $180^\circ/n$; в каждом наборе угол между плоскостями составляет $360^\circ/n$

- n нечётно: угол между зеркальными плоскостями равен $180^\circ/n$

$C_{\infty v}$ поворотная ось бесконечного порядка на пересечении бесконечного числа зеркальных плоскостей

o D_n

$$C_n + n C_2 \perp C_n$$

o D_{nh}

$$C_n + n C_2 \perp C_n + n \sigma_d$$

σ_d - зерк. плоскости, проходящие по биссектрисам углов, образованных осями $C_2 \perp C_n$

o D_{nh}

$$C_n + n C_2 \perp C_n + \sigma_h$$

σ_h - горизонтальная плоскость, $\perp C_n$

- n четно: 2 набора зеркальных плоскостей, повернутых относительно друг друга на угол $180^\circ/n$; в каждом наборе угол между плоскостями составляет $360^\circ/n$

- n нечетно: угол между зеркальными плоскостями равен $180^\circ/n$

$$D_{\infty h}: C_n + \sigma_h \perp C_n + \infty C_2 \perp C_n$$

Особые группы:

o T

3 C_2 (взаимно \perp) и 4 C_3 (через вершину тетраэдра и центр противоположной грани)
связывают середины противоположных ребер тетраэдра

o T_d - элементы группы T + 6 зерк. плоскостей (попарно \perp , по 2 C_3)

o T_h - элементы группы T + центр инверсии \Rightarrow + 3 зерк. плоскости $\perp C_2$

o O

$$3 C_4 (\text{взаимно } \perp) + 4 C_3$$

o O_h

Элементы группы O + центр инверсии \Rightarrow появляются зерк. плоскости

o I_h - икосаэдр, додекаэдр

Представление группы - это группа матриц, которые соответствуют действию каждой операции симметрии в данной точечной группе. Размерность матриц соответствует размерности рассматриваемого базиса из орбиталей или атомов.

Если умножить матрицу с исходным расположением орбиталей (атомов) слева на матрицу операции, получится матрица с расположением орбиталей (атомов), соответствующее таковому с учётом применённой операции симметрии. Умножение на единичную матрицу соответствует операции идентичности,

оно коммутативно - не важно, слева или справа умножать матрицу.

Рассмотрим для \mathbb{R}^3 матрицы операторов идентичности и инверсии:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_1 \\ -\varphi_2 \\ -\varphi_3 \end{pmatrix}$$

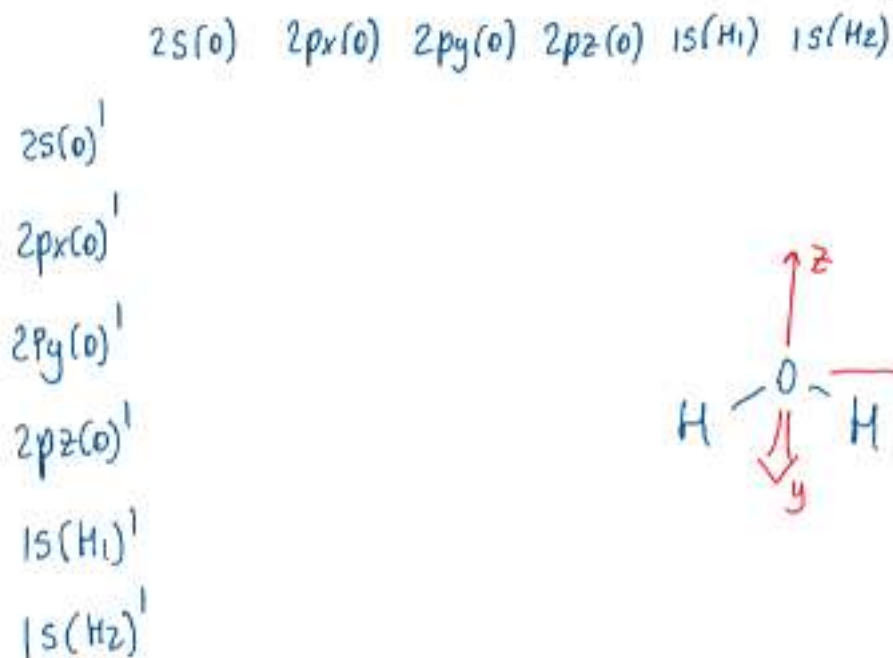
матрица операции
инверсии

Для операций с поворотными осями важны матрицы поворота:

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varphi_1' \\ \varphi_2' \end{bmatrix}$$

Для нахождения характеров матриц и формирования соответствующих неприводимых представлений используются базисы не из атомов, а из орбиталей.

Чтобы построить матрицу, нужно в строчку написать орбитали до применения операции, а в столбец - после. Рассмотрим на примере операции σ_v для молекулы воды:



Если в результате применения операции орбиталь никак не изменилась, на пересечении для соответствующей орбитали надо поставить единицу. Если изменился знак волновой функции (для орбиталей

такого не будет), то будет -1. Если орбиталь изменила местоположение, на пересечении будет 0, а единица перейдёт на позицию, соответствующую другой орбитали, куда перешла исходная.

	$2s(o)$	$2p_x(o)$	$2p_y(o)$	$2p_z(o)$	$1s(H_1)$	$1s(H_2)$
$2s(o)^1$	1	0	0	0	0	0
$2p_x(o)^1$	0	-1	0	0	0	0
$2p_y(o)^1$	0	0	-1	0	0	0
$2p_z(o)^1$	0	0	0	1	0	0
$1s(H_1)^1$	0	0	0	0	0	1
$1s(H_2)^1$	0	0	0	0	1	0

Итого, получилась матрица:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

На самом деле, из всех этих чисел нам важны не все, но это скорее по теме следующего билета.

Чтобы задать представление группы, надо получить матрицы каждой операции в данной точечной группе.

2.8. 2.10. Неприводимые представления и характер представления. Формула приведения.

Матрицы, соответствующие операциям в точечных группах в базисе орбиталей обычно получаются большой размерности, оперировать ими неудобно. С помощью подходящего преобразования подобия можно превратить обычную матрицу в блочно-диагональную. В такой матрице ненулевые элементы сгруппированы только в квадратных блоках, расположенных вдоль главной диагонали. Достоинства

таких матриц лучшего всего проявляются при их умножении. В общем виде, если две матрицы А и В с помощью преобразования подобия могут быть приведены к блочно-диагональным матрицам, имеющим одинаковую форму, их произведение В имеет аналогичный вид:

$$\begin{pmatrix} A_1 & & \\ & A_2 & \\ & & A_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_1 & & \\ & B_2 & \\ & & B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 & & \\ & B_2 & \\ & & B_3 \end{pmatrix}$$

Операция умножения справедлива и для индивидуальных блоков:

$$A_i \cdot B_i = C_i, \quad i=1...3$$

Получается, что представлением некоторой операции симметрии будет являться не только полная матрица В, но и малые В1, В2, В3.

Если предположить, что матрицы А, Б и В (и единичная матрица) образуют представление для некоторой точечной группы симметрии, то это называется приводимым представлением группы, поскольку для приведения матриц существует преобразование подобия. Затем каждый из индивидуальных блоков упрощают преобразованием подобия до тех пор, пока вдоль диагонали каждой из больших матриц не появятся простейшие блоки. Это состояние будет соответствовать неприводимым представлениям. В таком случае каждый набор малых матриц, сгруппированных вдоль диагоналей больших матриц (Аi, Вi, Сi) будет неприводимым представлением данной точечной группы. Таким образом, в данном примере приводимое представление распалось на три неприводимых.

Вместо работы с неприводимыми представлениями можно использовать их характеры. Характер матрицы - это сумма ее диагональных элементов. Для любого представления характер представления является совокупностью характеров всех матриц в данной точечной группе. Таким образом, характер некоторого представления будет просто являться совокупностью чисел. Однако может быть неясно, приводимо или неприводимо такое представление. Для этого надо знать характеры неприводимых представлений данной точечной группы. Характеры неприводимых представлений сведены в специальные таблицы характеров. Если какое-либо представление в данной точечной группе там не имеется, то оно приводимо и может быть сведено к линейной комбинации неприводимых представлений. Иногда это легко увидеть и так, но для больших таблиц выгоднее использовать формулу приведения.

Разложение любого приводимого представления может быть осуществлено единственным способом. К конечным точечным группам (не к) можно применять формулу приведения. Она позволяет понять, как некоторое приводимое представление раскладывается на неприводимые.

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_Q N \cdot \chi(R) \cdot \chi_i(R)$$

a_i – Число, показывающее, сколько раз i -е неприводимое представление встречается в приводимом представлении

h – Порядок группы

Q – Класс группы

R – Оператор группы

$\chi(R)$ – Характер R в приводимом представлении

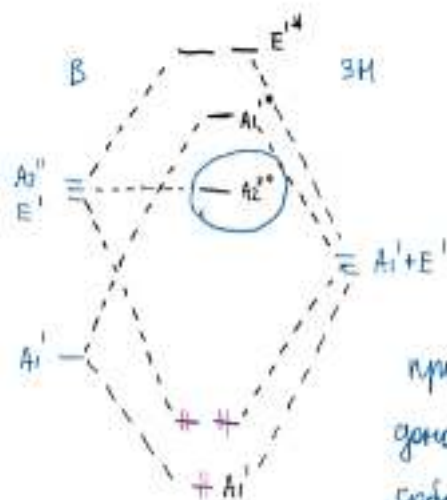
$\chi_i(R)$ – Характер R в i -м неприводимом представлении

N – число операций в классе Q

2.9. 2.11. Диаграммы МО для водородных соединений 13-ой – 16-ой групп.

XIII AlH_3 – пирамидальный молекулярный комплекс, пирамиды по группе малодонорных

BH_3	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	
$3x$	$15(H)$	3	0	1	3	0	1	$A_1' + E'$
$\begin{cases} 2p_x(B) \\ 2p_y(B) \end{cases}$		2	-1	0	2	-1	0	E'
$2p_z(B)$		1	1	-1	-1	-1	1	A_2''
$2s(B)$		1	1	1	1	1	1	A_1'



диалектизм

$6\bar{e}$, своб. нес. орбиталь

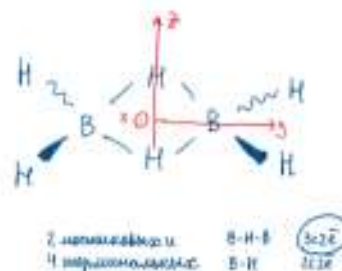
\Downarrow

симметричная к-та Льюиса

при отсутствии других
доноров \bar{e} реагирует сам с
собой до B_2H_6

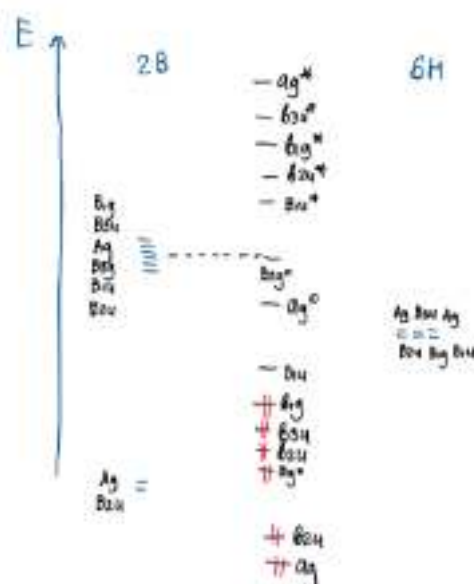
B_2H_6

	D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
$2B$	$2 \times 2S$	2	0	2	0	0	2	0	2	$A_g + B_{2u}$
	$2 \times 2P_x$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	$B_{1g} + B_{2u}$
	$2 \times 2P_y$	2	0	2	0	0	2	0	2	$A_g + B_{2u}$
	$2 \times 2P_z$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	$B_{3g} + B_{1u}$
$4H$ всего	$4 \times 1S$	4	0	0	0	0	4	0	0	$A_g + B_{3u} + B_{2u} + B_{1g}$
$2H$ всего	$2 \times 1S$	2	2	0	0	0	0	2	2	$A_g + B_{1u}$



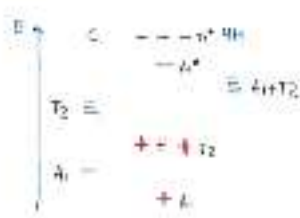
диалектизм

$12\bar{e}$: \bar{e} -дефект, соединение



XIV $\Delta O(C) > \Delta O(H)$, где $\Delta O(C) = \Delta O(C) - \Delta O(H) > 0$ \Rightarrow р-орбитали Δ образуются

См	1s	2s	2p	3s	3p	3d
1s	1	1	1	1	1	1
2s	2	0	-1	-1	1	2
2p	3	0	-1	-1	1	2
3s	4	1	0	0	2	1

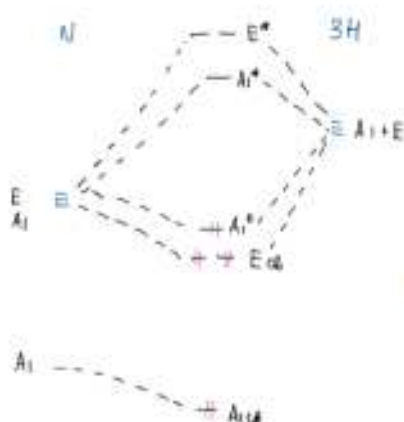


дисимметрично
не вращается вокруг оси

XV $\Delta O(N) > \Delta O(H)$; $\Delta O(P) \approx \Delta O(H)$



См	1s	2s	2p	3s
1s	1	1	1	1
2s	2	-1	0	1
2p	3	0	1	1
3s	4	1	0	1



дисимметрично
КС=1

основание Льюиса (ниже)
(порядок связи при донировании
с A_1 не изменяется, но пропадает
 $8E$ - состояние)

$$\overline{XVI} \quad \Delta G(0, \Delta G) > \Delta G(0)$$



дисбаланс,
линейное
линейное

Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень



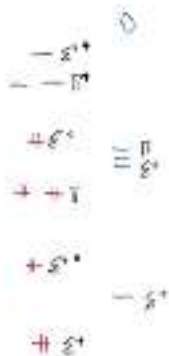
Таким образом, в H2S можно найти B⁰ и H⁰,
H2S имеет форму соединения линейного, что H2S

2.10. 2.12. Диаграммы МО для оксидов 14-ой – 16-ой групп.

$$\overline{XVII} \quad \Delta G(C) = \Delta G(0)$$

CO (воз)

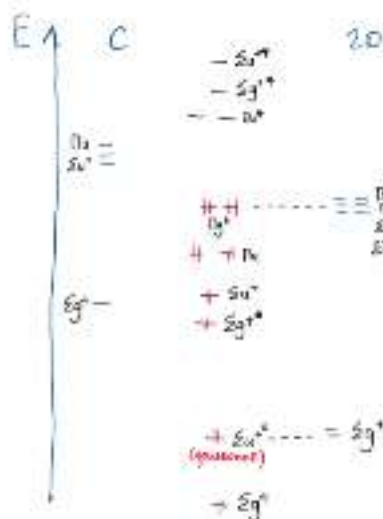
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень
Степень	Степень	Степень	Степень	Степень



дисбаланс,
линейное
линейное

COe (no O2)

Orbit	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	∞C_2	$2C_{\infty}^{\phi}$	∞C_2	Orbit	
1s	1	1	1	1	1	σ_g^+	
$2s$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0	π_u
$2p_z$	1	1	1	-1	-1	-1	σ_u^+
$2p_x, 2p_y$	2	2	2	0	0	0	$\sigma_g^+ + \sigma_u^+$
$3s$	4	$4\cos\phi$	0	0	0	0	$\pi_u + \pi_g$
$3p_x, 3p_y$	2	2	2	0	0	0	$\sigma_g^+ + \sigma_u^+$



значимая
связь между

XV CO(N) < CO(O)

Orbit	E	$2C_{\infty}^{\varphi}$	∞C_2	$2C_{\infty}^{\varphi}$	∞C_2	Orbit
1s	1	1	1	1	1	σ_g^+
2s	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$2\cos\varphi$	π_u
2p _x	1	1	1	-1	-1	σ_u^+
2p _y	2	2	2	0	0	$\sigma_g^+ + \sigma_u^+$
2p _z	4	$4\cos\varphi$	0	0	0	$\pi_u + \pi_g$
3s	2	2	2	0	0	$\sigma_g^+ + \sigma_u^+$

приближенно CO₂ (NO орбитали N имеют симметрию σ_g⁺,
но с симметрией σ_g⁺ орбитали не взаимодействуют)

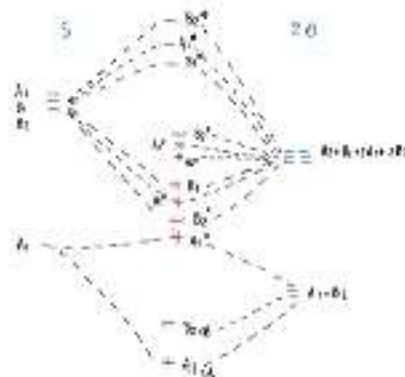
CO₂⁺ } CO₂ - тетраэдрическая
CO₂⁰ }
CO₂⁻ }
CO₂⁺ }
CO₂⁰ }
CO₂⁻ }

XVI CO(S) < CO(O)



Orbit	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
$s(2)$	1	1	1	1	A_1
$p_x(2)$	1	-1	1	-1	B_1
$p_y(2)$	1	-1	-1	1	B_2
$p_z(2)$	1	1	1	1	A_1

$2s(4)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$
$2p_x(4)$	2	0	0	-2	$A_2 + B_1$
$2p_y(4)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$
$2p_z(4)$	2	0	0	2	$A_1 + B_2$



πC=3
κC=2
значимая

используя формулу
для связи σ_g⁺
(n₁, n₂ > 1)

по МЭЧ определены

	РФ	Е	2С1	3С2	С4	2С2	3С2
100	1	1	1	1	1	1	A_1'
100	2	-1	0	2	-1	0	E'
100	1	1	-1	-1	-1	1	A_2'
100	3	0	1	3	0	1	$E''+A_1''$
100	3	0	1	3	0	1	$E''+A_1''$
100	3	0	-1	3	0	-1	$E''+A_2''$
100	3	0	-1	3	0	-1	$E''+A_2''$



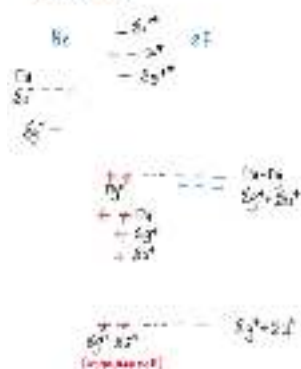
$BC = 1/3$
 симметричная
 симметричная к-та
 симметричная (симметричная 50%)
 (симметричная)



2.11. 2.13. Диаграммы МО для галогенидов 2-ой, 13-ой – 14-ой групп.

Т. Лавина, химик, физик:

BeF2 (моп)



	РФ	Е	2С1	3С2	С4	2С2	3С2
100	1	1	1	1	1	1	A_1'
100	2	-1	0	-2	2	-1	E'
100	1	1	-1	-1	-1	1	A_2'
100	3	0	1	3	0	1	$E''+A_1''$
100	3	0	1	3	0	1	$E''+A_1''$
100	3	0	-1	3	0	-1	$E''+A_2''$
100	3	0	-1	3	0	-1	$E''+A_2''$

симметричная

$H_2O - 50(H_2O) = 50(Be) \rightarrow 50$ симм,
 $100, 50(50) = 50(F) \rightarrow 50$ симм,
 симметричная симметричная симметричная

Х. Лавина, химик, физик:

	РФ	Е	2С1	3С2	С4	2С2	3С2
100	1	1	1	1	1	1	A_1'
100	2	-1	0	2	-1	0	E'
100	1	1	-1	-1	-1	1	A_2'
100	3	0	1	3	0	1	$E''+A_1''$
100	3	0	1	3	0	1	$E''+A_1''$
100	3	0	-1	3	0	-1	$E''+A_2''$
100	3	0	-1	3	0	-1	$E''+A_2''$

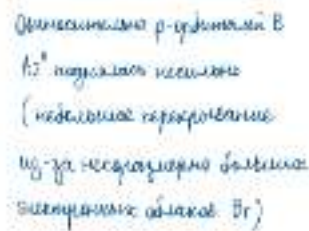
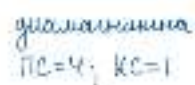


симметричная
 симметричная к-та
 симметричная (симметричная 50%)
 (симметричная)



симметричная симметричная
 симметричная симметричная




$$\begin{array}{rrrrr} 12 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ - & & & & \\ \hline 6 & 0 & -2 & -2 & 2 \\ \hline 5 & -1 & 1 & 1 & -1 \end{array} \quad E+T_1$$


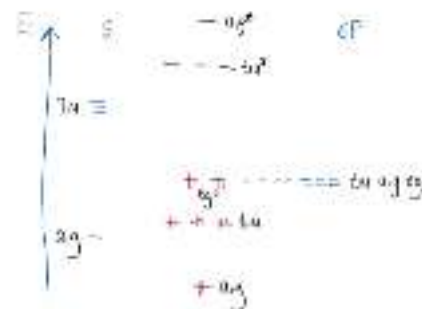
$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{\mathcal{L}}{2} = 4 \\ \mathcal{L} &= \frac{v}{5}\end{aligned}$$

$$\Gamma_{\Sigma} p \cdot F_{\Sigma} = \frac{1}{2} \quad K C p \cdot F_{\Sigma} = \frac{1}{2} \quad \left(\frac{1}{2} \cdot 10, 10 \cdot 1 \text{ ch} \right)$$

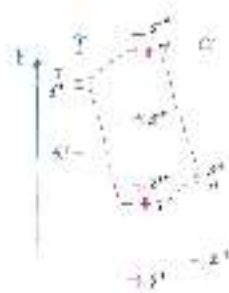
\Rightarrow obolazna cija = prosta
u = gubav

Fc1cc(F)c(F)c(F)c1F

	D	E	GS	GS	GS	25% (1-07)	1	GS	GS	25%	GS	
S	5	1	1		1		1	1	1	1		A5
$\frac{GS}{25}$		1	0	-1	1	-1	-1	-1	0	0	1	7a
BF	p	E	0	0	0	2	0	0	0	0	2	Total: 490×0.0


$$E_{\text{eff}} = \frac{2}{3} E$$

Case	Σ	Σ^{20}	Σ^{200}	Σ^{2000}
1. Σ	1	1	1	2^4
Σ^{20}	2	2^{20}	0	0
Σ^{200}	1	1	1	2^4
2. Σ	1	1	1	2^4
Σ^{20}	2	2^{20}	0	1
Σ^{200}	1	1	1	2^4



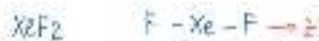
$\text{F}-\text{C}(\text{Cl})_3$



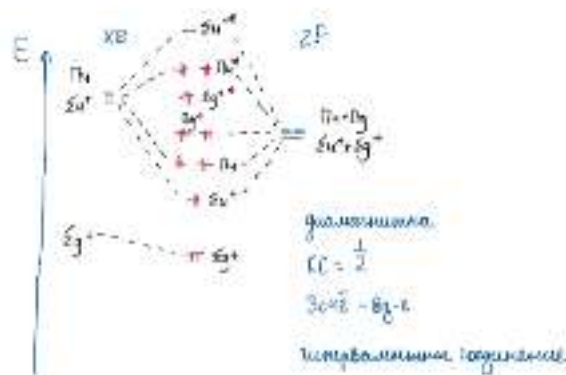
	$\lambda_{\text{ex}} = 2$	$\lambda_{\text{ex}} = 4$	$\lambda_{\text{ex}} = 6$	$\lambda_{\text{ex}} = 8$
$\langle \bar{S} \rangle$	0.5	0.5	0.5	0.5
$\langle \bar{S}^2 \rangle$	-0.1	0	-0.1	0
$\langle \bar{S}^3 \rangle$	0	-0.1	0.1	0
$\langle \bar{S}^4 \rangle$	0	0	0	0
$\langle \bar{S}^5 \rangle$	0	0	0	0



XVIII Симметричные молекулы (хеломы): XeF₂, XeF₄, XeF₆



	Док	E	2C _{2v}	...	σC _{2v}	...	2C _{2v}	...	σC _{2v}
Xe:	5s	1	1		1	1	1		Σ _g ⁺
	5p	2	2	1	0	-2	2	1	Π _u
	5d	1	1		1	-1	-1		Σ _u ⁺
	2-25	2	2		2	0	0		Σ _g ⁺ + Σ _u ⁺
F:	2p	4	4	1	0	0	0		Π _u + Π _g
	2-22	2	2		2	0	0		Σ _g ⁺ + Σ _u ⁺



XeF₄ (в рассуждениях только p-орбитали F, направление: к центру Xe)

	D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C _{2'}	2C _{2''}	σ _h	2σ _v	σ _d	2σ _d	2C ₂
Xe:	5s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A _{1g}
{	5p _x	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	E _g
	5p _y										
	5p _z	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	A _{2u}
F:	2p	4	0	0	2	0	0	0	4	2	A _{1g} +E _g +E _g

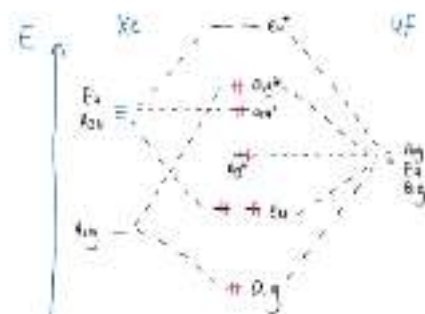


$$n(A_1g) = \frac{1}{8}(4+4+1+1) = 1$$

$$n(E_g) = \frac{1}{8}(4+2) = 1$$


$$n(A_{2u}) = \frac{1}{8}(4-1-1+1) = 0$$

$$\begin{array}{cccccccc} 4 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ - & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \hline 3 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$



гипервалентная
 $RC = \frac{1}{2}$
 непривалентные электроны
 2 σ-связи

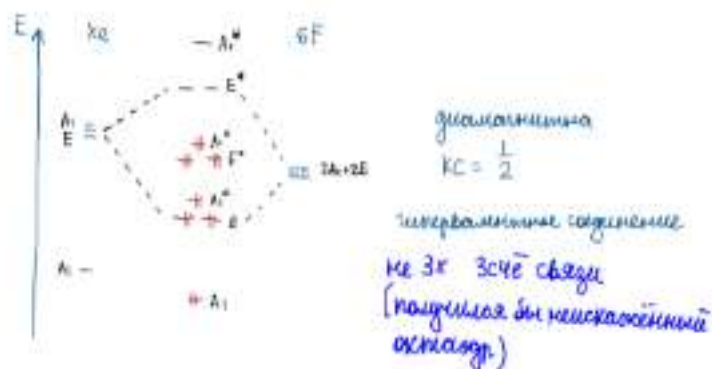
ХФ₆



ХФ ₆	Хе	5s	5p	5d	6s	6p	6d
Хе: 5s	1	1	1	0	0	0	0
5p	2	-1	0	0	0	0	0
5d	1	1	1	0	0	0	0
6s	1	0	0	0	1	0	0
6p	0	0	0	0	0	1	0
6d	0	0	0	0	0	0	1

Результат

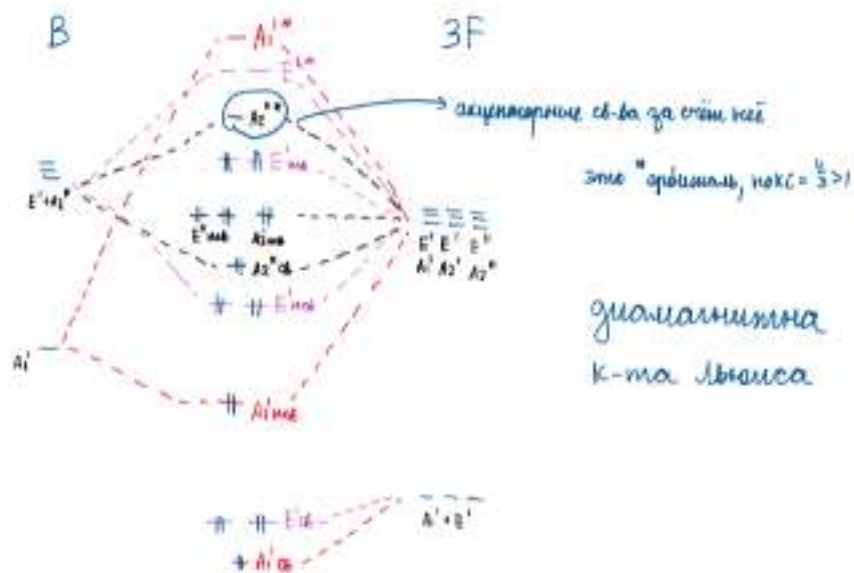
В рассуждении только р-орбитали F, направленные к атому Хе



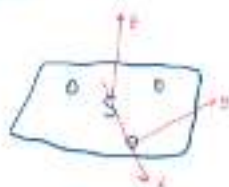
2.13. 2.15. Диаграммы МО для электронодефицитных соединений.

BF ₃	D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v
2s(B)	1	1	1	1	1	1	1 A ₁ ¹
2p(B)	2	-1	0	2	-1	0	0 E ¹
2p _z (B)	1	1	-1	-1	-1	1	1 A ₂ ¹
3x 2s(F)	3	0	1	3	0	1	1 E ¹ + A ₁ ¹
3x 2p _x (F)	3	0	1	3	0	1	1 E ¹ + A ₁ ¹
3x 2p _y (F)	3	0	-1	3	0	-1	1 E ¹ + A ₂ ¹
3x 2p _z (F)	3	0	-1	-3	0	1	1 E ¹ + A ₂ ¹

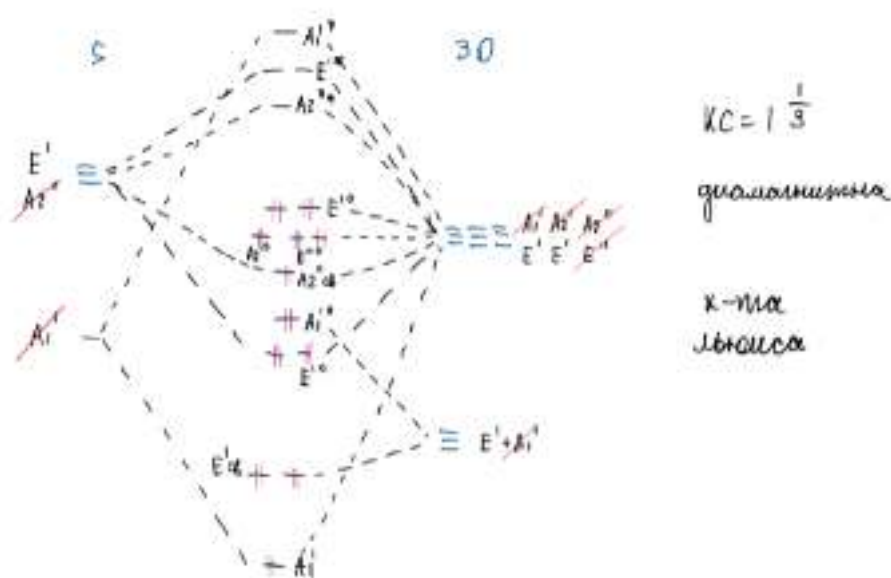




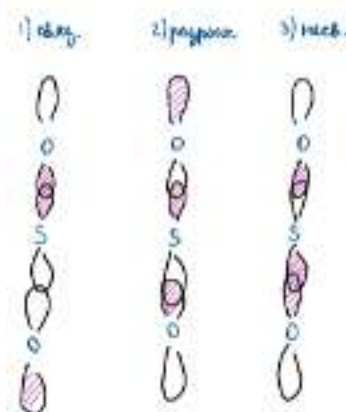
SO_3



	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	
$S(s)$	1	1	1	1	1	1	1	A_1'
P_x	2	-1	0	2	-1	0	0	E'
P_y								
$P_z(s)$	1	1	-1	-1	-1	1	1	A_2''
$3s$	$S(0)$	3	0	1	3	0	1	$E' + A_1'$
$3p$	$P_x(0)$	3	0	1	3	0	1	$E' + A_1'$
$3p$	$P_y(0)$	3	0	-1	3	0	-1	$E' + A_2'$
$3p$	$P_z(0)$	3	0	-1	-3	0	1	$E'' + A_2''$



Выше приведены примеры МО для двух различных электронодефицитных соединений. Из МО следует акцепторная природа таких соединений: акцептирование будет происходить на разрыхляющую орбиталь A_2'' , это позволяет сделать $КС > 1$. Отдача электронных пар с несвязывающих орбиталей E' не характерна, поскольку они локализуются довольно близко к высокоэлектроотрицательным элементам - фтору и кислороду соответственно. В рамках трёхцентрового двухэлектронного взаимодействия ($3с2е$) образуются три вида молекулярных орбиталей (на примере SO_3):



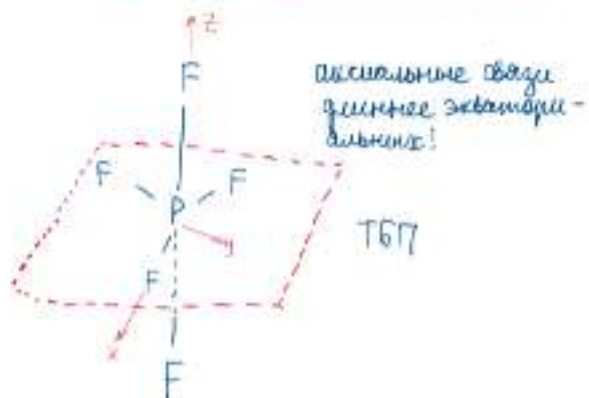
Благодаря диаграмме МО для SO_3 мы можем сделать важный вывод. Заметим, что часто рисуют SO_3 с тремя двойными связями к атомам кислорода. На самом деле, такое изображение не очень корректно, ведь у серы будет целых 12 электронов. Из диаграммы МО следует, что реально в связывании принимают только три орбитали серы, а одна р-орбиталь остается пустой. Взаимодействие же с ней р-орбиталей кислорода второстепенно, им можно пренебречь. Получается, более правильным рисунком будет рисунок внизу, где есть три донорно-акцепторные связи, и от этого степень окисления серы не изменится.



2.14. 2.16. Диаграммы МО для электроноизбыточных соединений.

PF_5

(рассматривать p-орбитали F, направленные к P)



	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	
P: S	1	1	1	1	1	1	1	A_1'
$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \end{pmatrix}$	2	-1	0	2	-1	0	0	E'
P_z	1	1	-1	-1	-1	1	1	A_2''
$\times 5F:$	5	2	1	3	0	3	3	$2A_1' + E' + A_2''$

$$n(A_1') = \frac{1}{12} (5 + 4 + 3 + 3 + 9) = 2$$

$$n(E') = \frac{1}{12} (10 - 4 + 6) = 1$$

$$n(A_2'') = \frac{1}{12} (5 + 4 - 3 - 3 + 9) = 1$$

Молекула PCl_5 (PF_5 тоже) представляет собой тригональную бипирамиду. Из геометрии понятно, что, вообще говоря, атомы фтора не эквивалентны друг другу, ведь есть три экваториальных атома и два аксиальных атома фтора. Более того, расстояния фосфор-аксиальный фтор больше, чем фосфор-экваториальный фтор. 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 фтора, то видно, что у каждого фтора становится по 8 электронов, а у фосфора остаётся ещё одна p_z -орбиталь и ещё два своих электрона. На оставшуюся систему из фосфора и двух аксиальных атомов фтора приходится 3 орбитали и 4 электрона. Понятно, что существует только три комбинации перекрытия трёх орбиталей. 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. В итоге имеем, что у атома фосфора недостаточно орбиталей. Поэтому такие соединения называются орбитальнодефицитными электроноизбыточными.

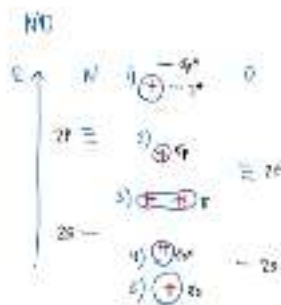
Заметим, что три комбинации перекрывания орбиталей существует и для центральных атомов с s -орбиталью, например, в HF_2^- . Это очень устойчивый молекулярный ион, хоть у водорода 4 электрона (правило инертного газа для него - 2 электрона). Есть гексафторсиликат-ион (октаэдрическое строение), там имеется три (по каждой оси) таких $3d-4e$ -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 PF_5), то в результате образуется очень устойчивая восьмиелектронная система.

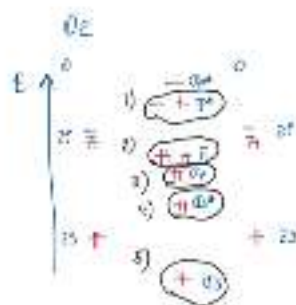
2.15. 2.17. Сколько первых потенциалов ионизации и почему имеют молекулы: NO, O₂, B₂, H₂O, SF₆.

Потенциал ионизации молекулы.

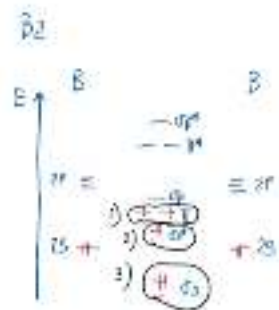
Потенциал ионизации - это работа, которая требуется, чтобы оторвать один электрон с высшего занятого электронами уровня. Так, первый потенциал ионизации соответствует отрыву электрона с НОМО. Таким образом, потенциал ионизации молекулы равен взятой с обратным знаком одноэлектронной энергии соответствующей МО. Чем ниже расположена орбиталь, тем выше будет значение для первого потенциала ионизации. Чтобы говорить о том, что мы имеем дело с первым потенциалом ионизации, необходимо, чтобы в результате образовывалось ионизированное, но стабильное состояние системы.



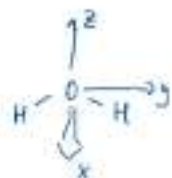
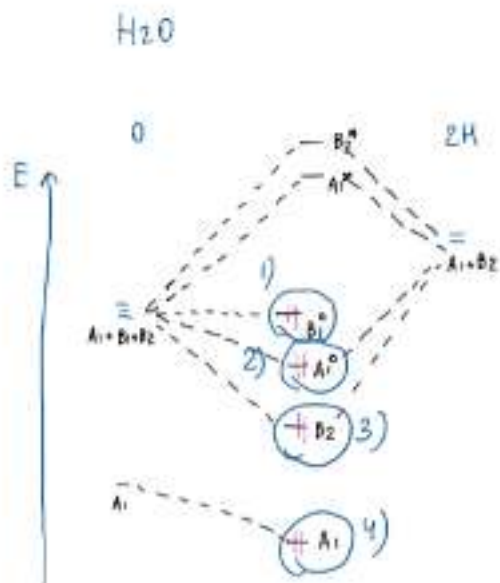
5 занятых уровней \Rightarrow 5 ППН
(здесь и далее нумерация орбиталей по возрастанию первого индекса и индекса)



5 занятых уровней \Rightarrow 5 ППН



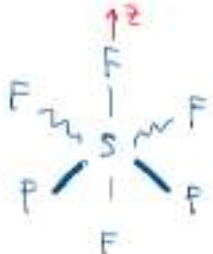
3 занятых уровня \Rightarrow 3 ППН



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

4 занятых уровня \Rightarrow 4 ППН

SF₆



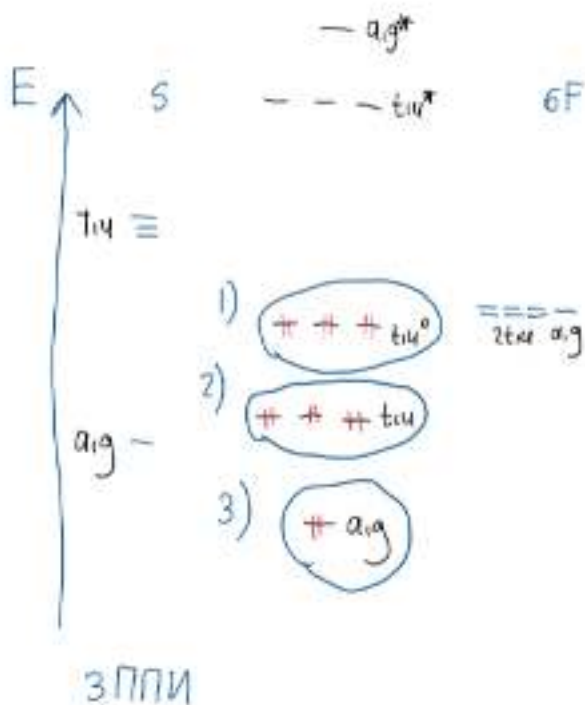
В рассмотрении только p-орбитали атомов фтора, одинаковые по симметрии с орбиталями атома серы: s-орбитали атомов фтора располагаются настолько низко по энергии, что их можно считать несвя-

зывающими. При ионизации с них порядок связи в молекуле не изменится, однако система уже не будет стабильной, поэтому этот уровень энергии нельзя считать одним из первых потенциалов ионизации.

На полной диаграмме с рассмотрением всех орбиталей атомов фтора мы бы наблюдали большое количество несвязывающих орбиталей, как раз от них. Однако они не участвуют в образовании химической связи, ионизация с этих орбиталей не приведет к ослаблению связи, поэтому это тоже не ПИ.

Про t_{1u} (несв.) под цифрой 1): пусть мы и считаем данную орбиталь несвязывающей, всё же она хоть как-то перекрывается с орбиталями той же симметрии. Экспериментально можно установить ее энергетическое положение, возможно, она будет чуть ниже исходного уровня, но это неважно, потому что сам факт участия в перекрывании позволяет заключить о том, что этот уровень энергии будет одним из ПИ.

	O_h	E	AC_3	BC_2	CC_4	$BC_2 (=C_4^2)$	i	65_4	85_6	30_6	60_2	
$S:$	s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
$\begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	1	T_{1u}



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.

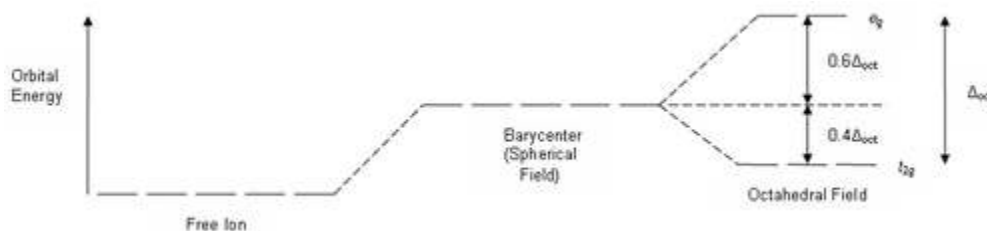
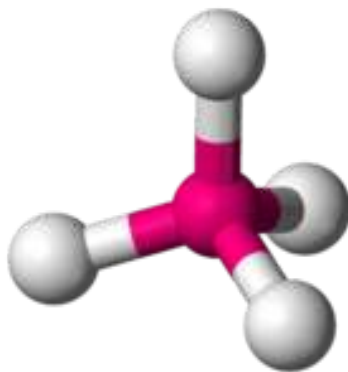


Рис. 1: диаграмма расщепления

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.

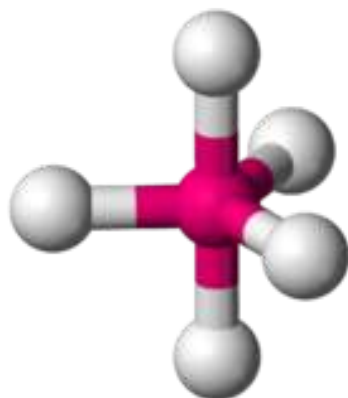


(a) структура

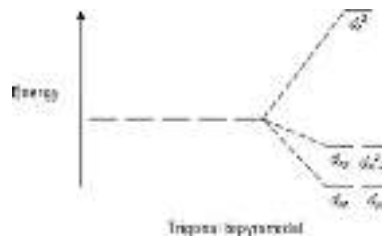


(b) диаграмма орбиталей

Рис. 2: Тетраэдрическое расщепление

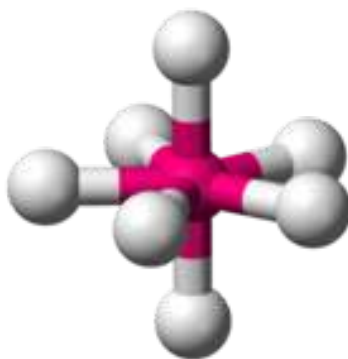


(a) структура

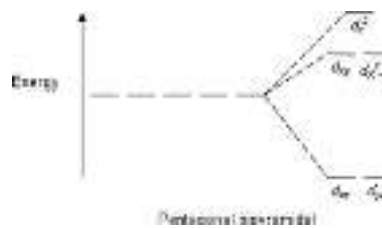


(b) диаграмма орбиталей

Рис. 3: Тригонально-бипирамидальное расщепление



(a) структура



(b) диаграмма орбиталей

Рис. 4: Пентагонально-бипирамидальное расщепление

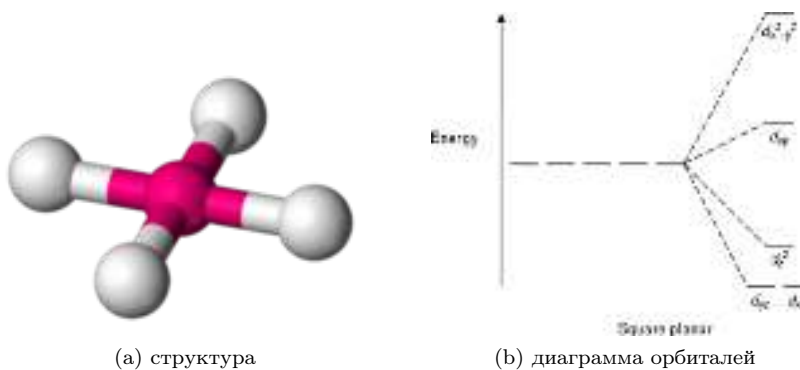


Рис. 5: Плоскочадртвное расщепление

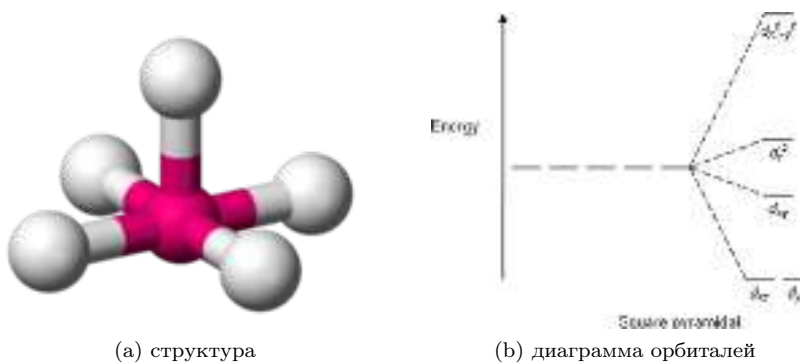


Рис. 6: Квадратно-пирамидальное расщепление

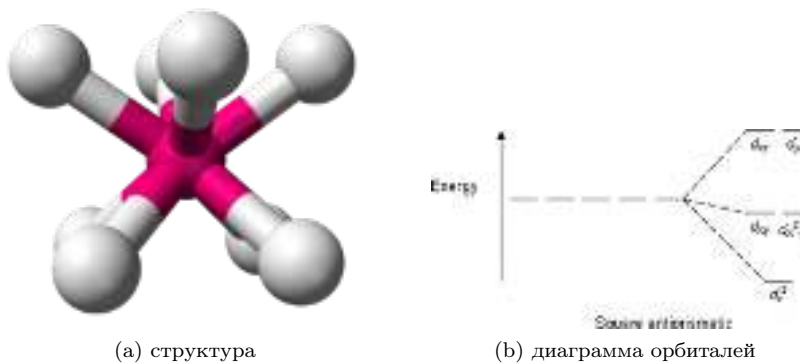


Рис. 7: Квадратно-антипризматическое расщепление

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

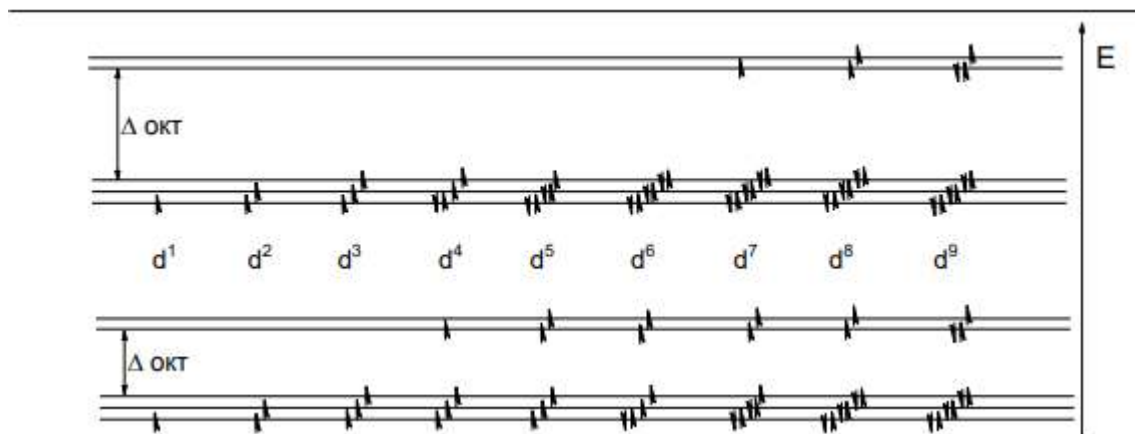
Лиганды делятся на две группы – сильного поля, которые расщепляют сильно-низкоспиновые комплексы, и лиганды слабого поля-высокоспиновые комплексы, которые расщепляют слабо.

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 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 $0.5\Delta_{oct} = \Delta_{tet}$ (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

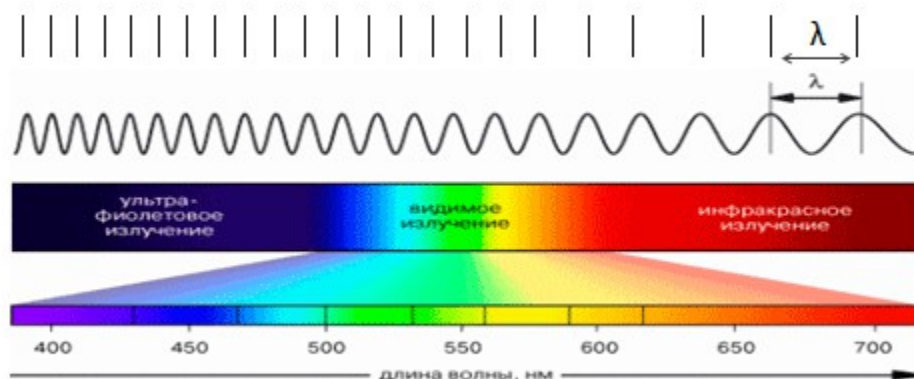
n-число неспаренных электронов

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.

d¹ (Compression)	d² (Elongation)	d³ (No Jahn-Teller Distortion)

d⁴ Low-spin (Compression)	d⁴ High-spin (Must distort but cannot specify whether it is elongated or compressed.)	d⁴ Low-spin (Elongation)	d⁴ High-spin (No Jahn-Teller Distortion)

d⁵ Low-spin (No Jahn-Teller Distortion)	d⁵ High-spin (Compression)	d⁵ Low-spin (Must distort but cannot specify whether it is elongated or compressed.)	d⁵ High-spin (Elongation)

d⁶ (No Jahn-Teller Distortion)	d⁶ (Must distort but cannot specify whether it is elongated or compressed.)	d⁶ (No Jahn-Teller Distortion)

Статический и динамический эффекты

Динамический эффект Я.-Т. – переходы между двумя минимумами. Требует низкого барьера между минимумами.

Статический эффект Я.-Т. – большой барьер между минимумами, стабильное нахождение в одном из минимумов.

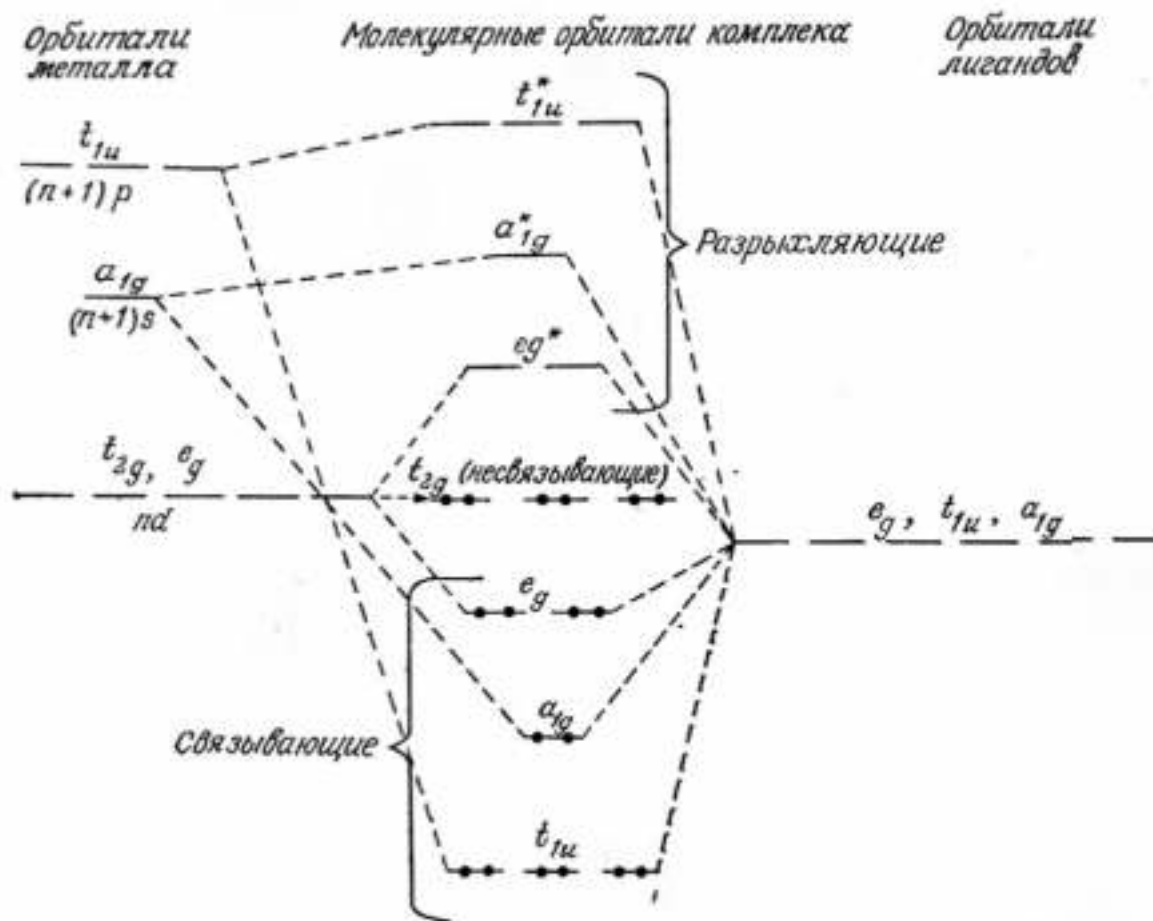
3.5. Применение теории поля лигандов для описания химической связи в координационных соединениях переходных металлов

Теория поля лигандов является производной от теории кристаллического поля. Метод молекулярных орбиталей и теория поля лигандов – это одно и то же. Основные отличия теории кристаллического поля от теории поля лигандов:

- Лиганд перестает рассматриваться бесструктурным, становится структурирован со своими электронами. Ранее электроны лиганда не рассматривались, только заряд. Появляются представления о координационном числе. Это число мест, занимаемых лигандом в координационной сфере металла. Различают моно - и полидентантные лиганды.
- Раз он структурирован, значит нужно смотреть, как атомные орбитали металла перекрываются с орбиталями лиганда. Если они перекрываются удачно, то электроны взаимно делокализуются, а это ведет к образованию энергетически выгодного состояния, то есть, к связыванию.

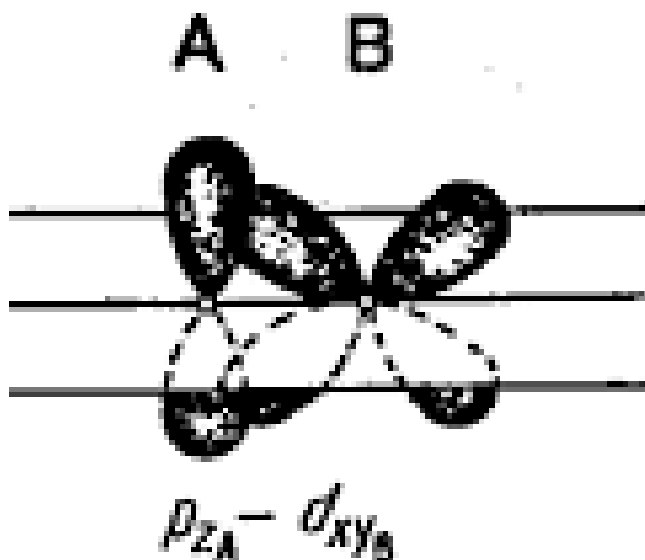
Входя в комплексы, энергии орбиталей металла повышаются. Рассмотрим на примере октаэдрических комплексов:

- Взаимодействие с лигандами сигма-типа



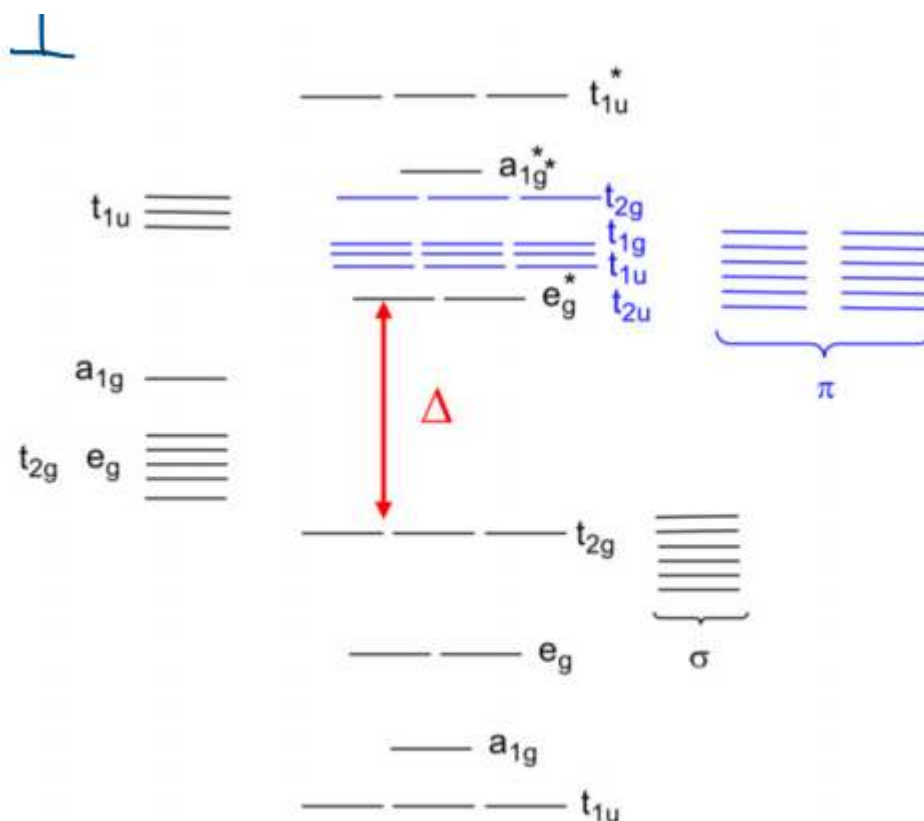
Лопастей орбиталей t_{2g} лежат между лигандами. Поэтому перекрывание будет неэффективным, можно считать, что они вошли в комплекс, не меняя энергии, относительно сферически симметричного иона. Орбитали e_g и t_{1u} направлены по осям к лигандам, перекрывания будут хорошие. В результате делокализации электронов стала больше энергетическая щель между t_{2g} и e_g . Перекрывание орбиталей относится к ковалентным комплексам. В этом случае комплексы должны быть низкоспиновые. Поглощение сдвигается в сторону ультрафиолета, так что окраска сдвигается в сторону бесцветных. На уровне s -орбиталей можно провести уровень Ферми - такой уровень энергии, выше которого система не способна удерживать электроны. Если их будет более 18, система их отдаст. Это **правило 18 электронов**, и оно всегда будет пытаться реализоваться в ковалентных комплексах с хорошим перекрыванием. О природе металла: если мы движемся по периоду слева направо, количество электронов растёт, уровни орбиталей ползут вниз.

- **Взаимодействие с лигандами пи-типа** Мы можем взять лиганд сложнее, там, где надо учитывать пи -взаимодействие. Пример перекрывания:



С помощью спектрохимического ряда можно определить, каким скорее будет пи-лиганд (пи-донорный или пи-акцепторный). Пи-акцепторные лиганды располагаются справа, пи-донорные слева.

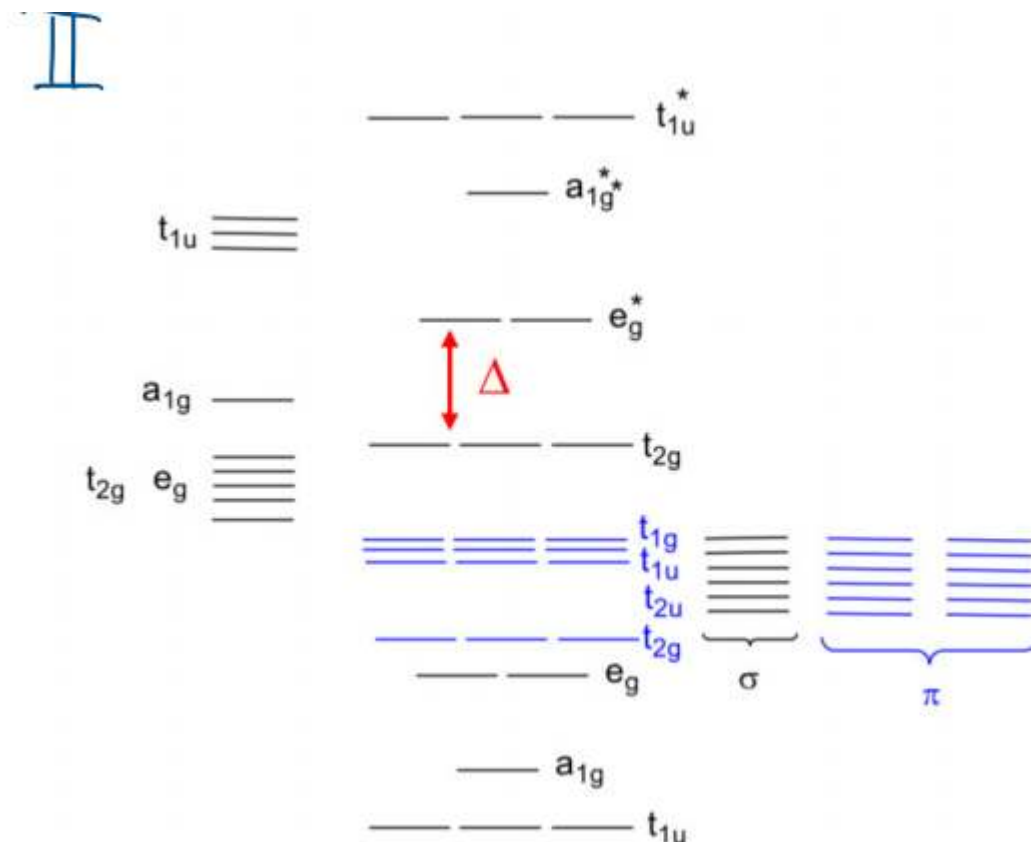
- **Пи-акцепторные лиганды**



У таких лигандов пустые пи -орбитали, они не могут быть донором. Пустые орбитали всегда оказываются выше по энергии. За счет взаимодействия с р-вакантными орбиталями лиганда по энергии

понижутся орбитали t_{2g} металла. Следовательно, между t_{2g} и e_g^* увеличится энергетическое расстояние, что увеличивает стабильность комплексов. Поэтому таким комплексам выгоднее быть низкоспиновыми. Соответствующие лиганды относят к лигандам сильного поля.

- **Пи-донорные лиганды**



Пи-орбитали заполнены электронами и находятся на уровне сигма-орбиталей, но все - ниже d-орбиталей металла. Наблюдается перекрывание t_{2g} орбиталей, t_{2g} орбитали металла поднимаются вверх, поэтому уменьшается энергетическая щель между t_{2g} и e_g^* . Характерны высокоспиновые комплексы. Соответствующие лиганды относят к лигандам слабого поля.

3.6. 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 пи-взаимодействие между несвязывающими молекулярными орбиталями с атомными орбиталями лигандов, имеющих симметрию π -типа относительно линии связи металл-лиганд. Кроме электронных пар лигандов, ориентированных в направлении сигма-связи, у них остаются по две негибридизированные p-орбитали, ориентированные перпендикулярно линии связи металл-лиганд. Эти орбитали во многом определяют энергию расщепления Δ_{oct} а, следовательно, и объясняют расположение лигандов в спектрохимическом ряду.

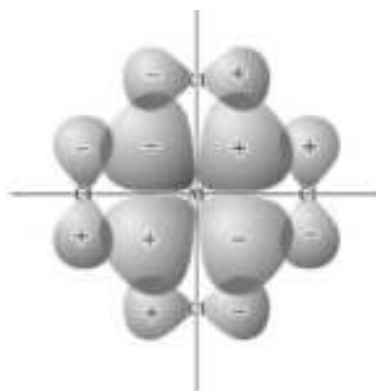


Рис. 13. Снижение энергии расщепления кристаллическим полем в результате π -взаимодействия металл-лиганды. Неподеленные пары электронов на p -орбиталях лигандов Cl отталкивают электроны, находящиеся на d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбиталях металла (M), вследствие чего эти орбитали становятся менее устойчивыми. Соответствующий энергетический уровень t_{2g} повышается, и энергия расщепления Δ_o 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^- , Cl^- , Br^- , I^- , которые являются лигандами слабого поля. Описанный эффект называется $L-M-\pi$ -взаимодействием. Лиганды со свободными орбиталями π -типа, например CN^- , ведут себя по-другому. Большая часть электронной плотности находится в межъядерном пространстве, а не в направлении комплексообразователя, поэтому дестабилизирующий эффект оказывается небольшим. Но разрыхляющая π -орбиталь свободна, поэтому электроны с орбиталей комплексообразователя получают возможность переместиться на π^* -орбиталь лиганда. Этот эффект стабилизирует t_{2g} -орбиталь, понижая ее энергию. В результате энергия расщепления повышается и данное π -взаимодействие металла с лигандом можно рассматривать как дативное π -взаимодействие. Такие лиганды называются лигандами сильного поля (CN^- , CO , NO_2^-).

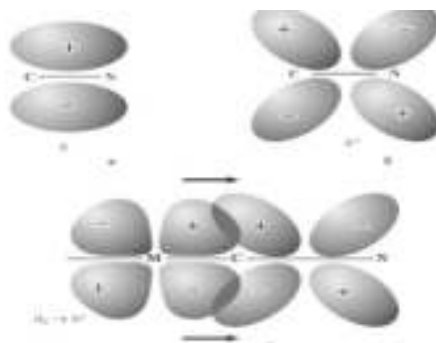


Рис. 14. Влияние π -связывания и π -дативного взаимодействия

3.7. Галогенидные комплексы 6 и 10 групп

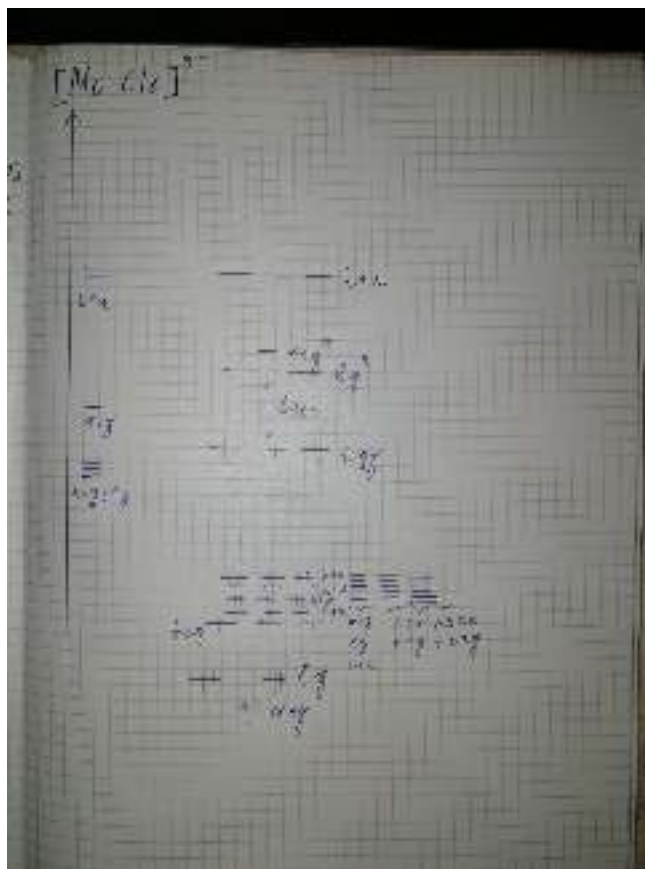
VI группа

Для него характерно координационное число 6, что соответствует октаэдру. МО комплекса $[\text{CrCl}_6]^{3-}$:



Мы рассматриваем p-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 $PC = (12-3)/2 = 9/2$, $КС = 9/8$ (больше 1, комплекс прочный).

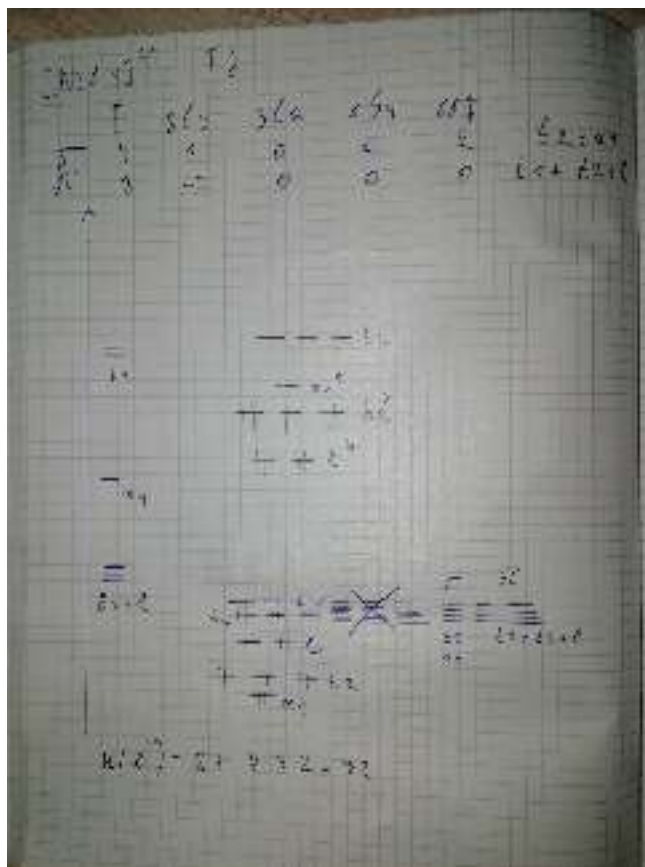
Магнитный момент, надеюсь, помним, как считать, с этим справитесь. Комплекс окрашен, т.к. щель по энергии маленькая. На это диаграмме видно, почему Cr^{2+} неустойчив, поле слабое и присоединение 1 электрона привело бы к заполнению e_g^* -орбиталей, чего комплексу не очень хочется. Для молибдена и вольфрама 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 данно 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.

Х группа

Здесь комплексы никеля тетраэдрические, поле слабое:



Здесь лучшее перекрывание с орбиталями t_2 , хуже – с орбиталями e , что можно увидеть из ТКП. $PC = (12-8)=4$, $KC=1/2$, комплекс не такой прочный. Всё остальное считаем сами, скажу лишь, что он окрашен, т.к. щель маленькая.

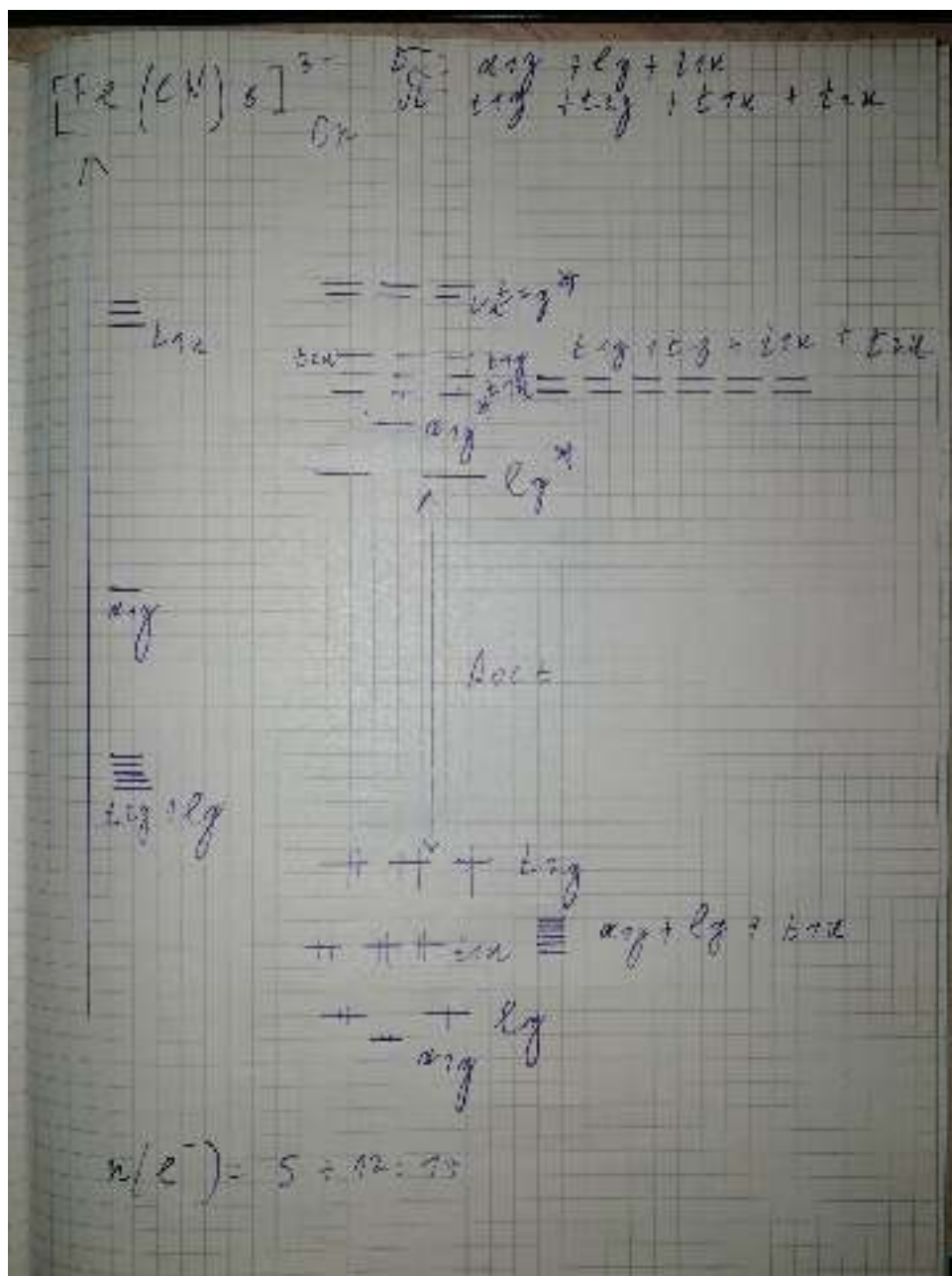
Палладий и платина

Комплексы палладия и платины квадратные, поле сильное:



Здесь следует сказать об орбиталях a_{1g} . s -орбиталь перекрывается хорошо, даёт связывающую и разрыхляющую. d_{z^2} даёт существенно несвязывающую. Результат согласуется с ТКП. $ПС = (12-6)/2 = 3$, $КС = 3/4$, что больше, чем в тетраэдрических комплексах, конфигурация металла d^8 , что соответствует квадратному расщеплению. Окраски практически нет, диамагнитен.

3.8. 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.)

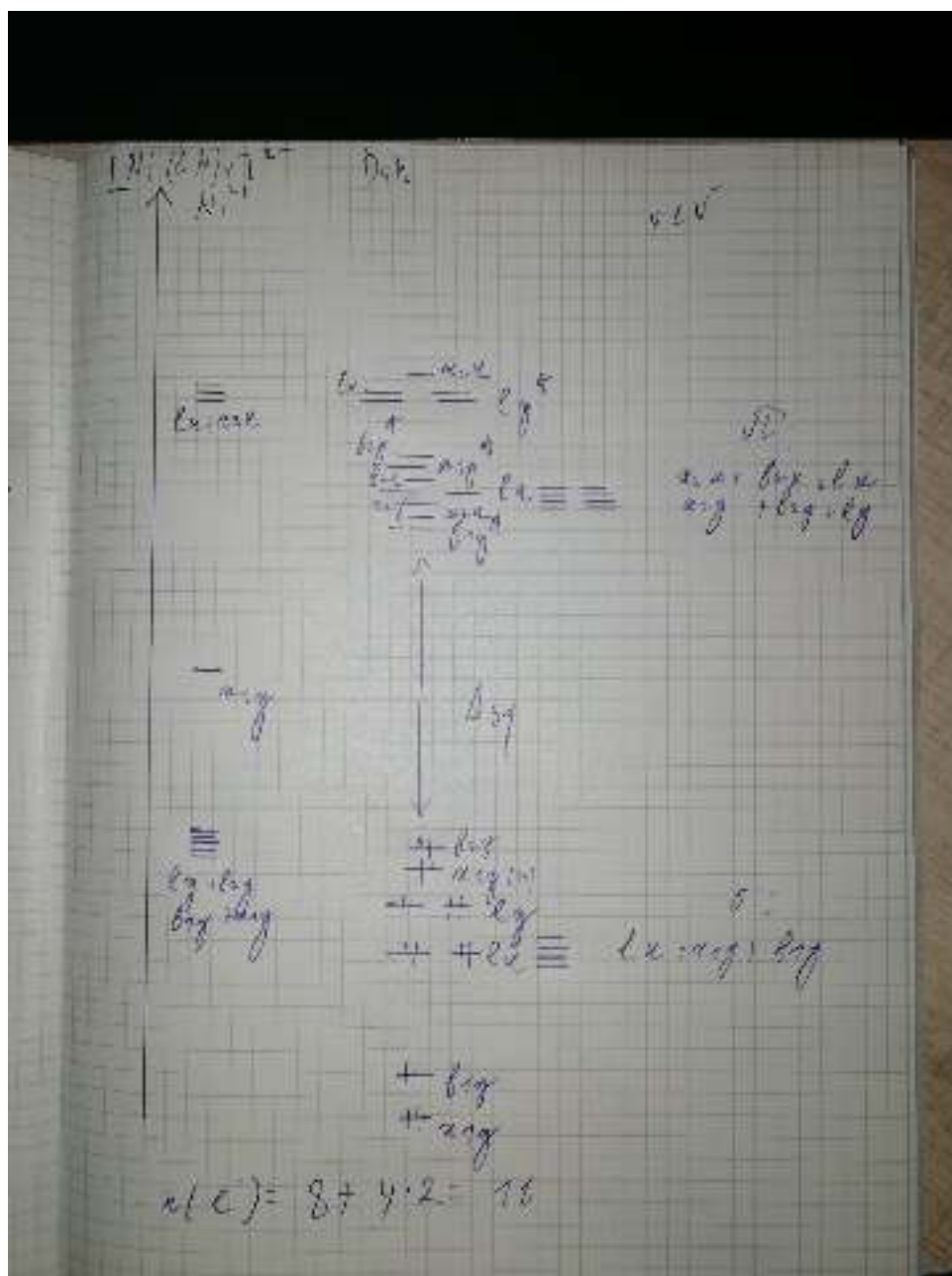
Стоит отметить, что точную форму разрыхляющих орбиталей можно определить только с помощью оператора проектирования, мы же основываем наши рассуждения на предположении, что разрыхляющие орбитали CN^- взаимно-перпендикулярны, что не является грубым приближением. Тогда симметрия аналогична галогенидным 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, перекрывание e_g будет лучше, t_{2g} – не сильно лучше, если не хуже. Это приведёт к увеличению энергетической щели.

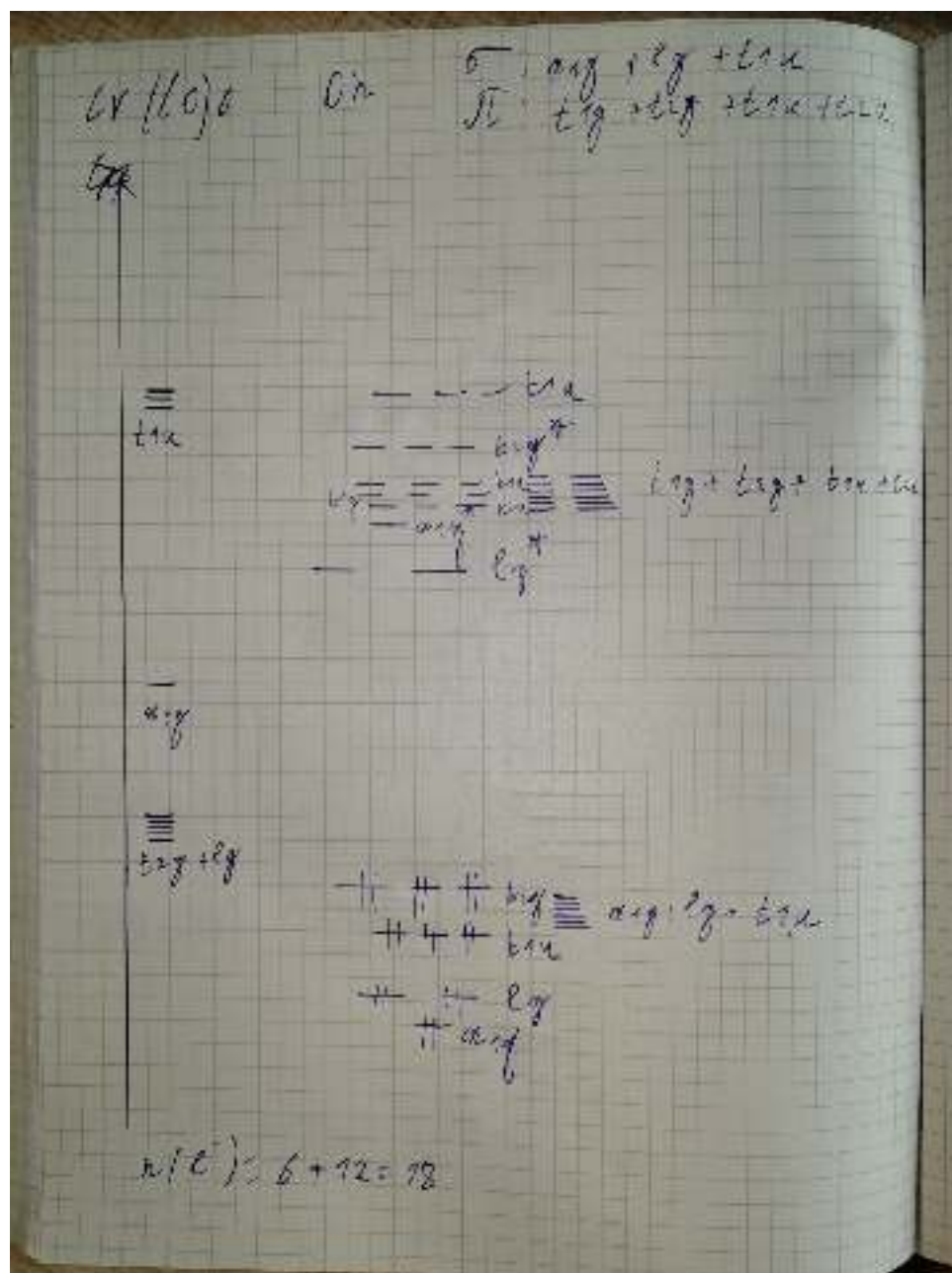
Тетрацианидникель (Х гр.)

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.



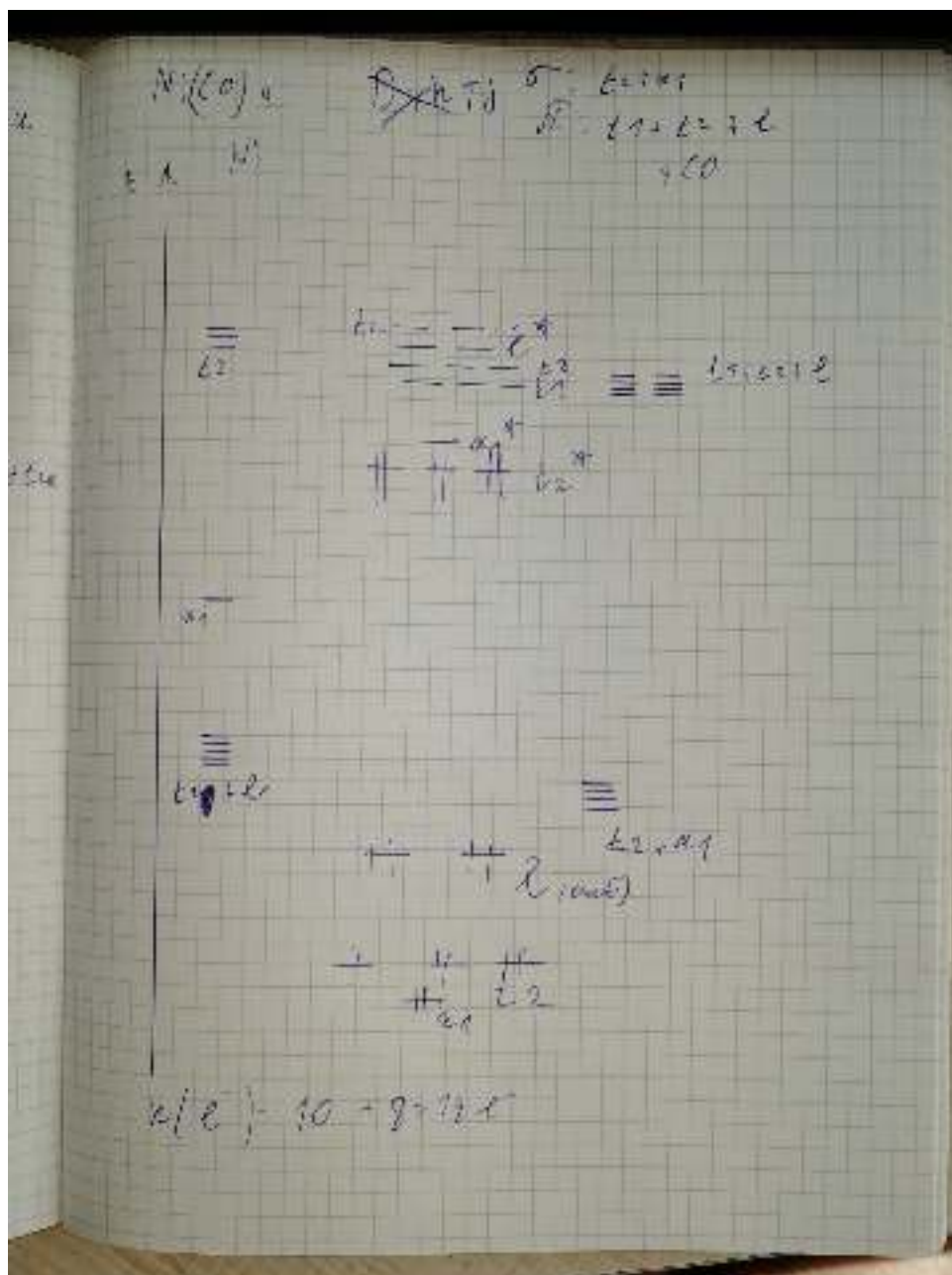
3.9. Карбонилы 6 и 10 групп

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 π^* -орбитали CO.

3.10. 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 π^* орбитали. Донирование 3 е.

π -орбитали лежат низко

На π^* есть 1 е, который может участвовать в связывании

NO^+ изoeлектронен CO

Геометрия

может донировать 3 е или 1 е.

1е:

угол MNO - не 180 град., связь М-N длиннее

3е:

угол MNO - ровно 180 град., связь М-N короче

Связь М-NO и М-CO

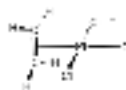
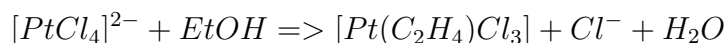
электронов донируется	1е или 3е	2е
π -акцептор	редко	хорошо
ионность	отн. высокая	малая

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

3.11. 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 π -орбитали лиганда на вакантную орбиталь М и с заполненной d-АО М на вакантную $\pi^* - L$.

- Высокое сродство к электрону металла увеличивает σ -донирования $M - > olefine$ в химическую связь
- Низкое значение энергии возбуждения увеличивает вклад π -компоненты $M - > olefine$
 - Ni: $PE = 1.72eV$, d^{10} , $E_A = 1.20eV$ - хороший π -донор
 - Hg: $PE = 12.8eV$, d^{10} , $E_A = 16.9eV$ - хороший π -акцептор
 - Pd: $PE = 3.05eV$, d^8 , $E_A = 18.56eV$ - хороший π -донор и π -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. π -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 $\pi - olefine \Rightarrow d - Me$
- Акцепторные заместители у олефина - увеличивают вклад $d - Me \Rightarrow \pi^* - olefine$
- Акцепторные лиганды металла - увеличивают вклад $\pi - olefine \Rightarrow d - Me$
- Донорные лиганды у металла - увеличивают вклад $d - Me \Rightarrow \pi^* - olefine$

3.12. 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.



Электроноэквивалентные

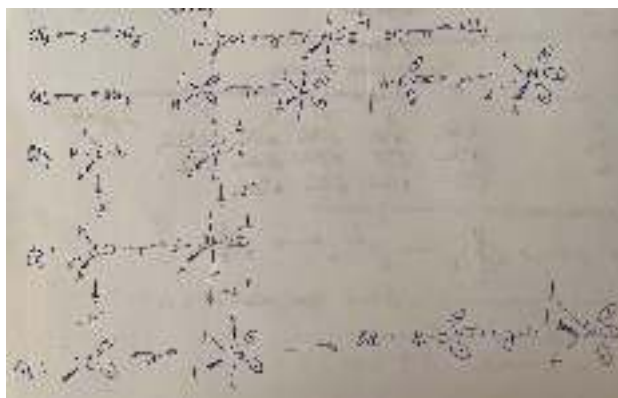
Недостающие электроны	Гл. группа			Карбонилы	
1	Cl, Br, I (7e)			$Mn(CO)_5$, $Co(CO)_4$ - 17e	
2	S (6e)			$Fe(CO)_4$, $Os(CO)_4$ - 16e	
3	P (5e)			$Co(CO)_3$, $Ir(CO)_3$ - 15e	
1	К.ч. металла на котором построена аналогия				
Орг. фрагмент	9	8	7	6	5
CH_3	$d^1 ML_8$	$d^3 ML_7$	$d^5 ML_6$	$d^7 ML_5$	$d^9 ML_4$
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

Изолабльные 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	$Cr(CO)_3$, $Fe(CO)_2$, $Cr(\eta^6 PhH)$

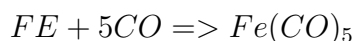
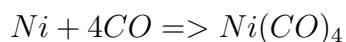
И еще немного

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



М	4f	5f	3f	2f
Co	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00
Au	0.00	0.00	0.00	0.00
Pd	0.00	0.00	0.00	0.00
Ir	0.00	0.00	0.00	0.00
Os	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00
V	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc	0.00	0.00	0.00	0.00

3.13. 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.

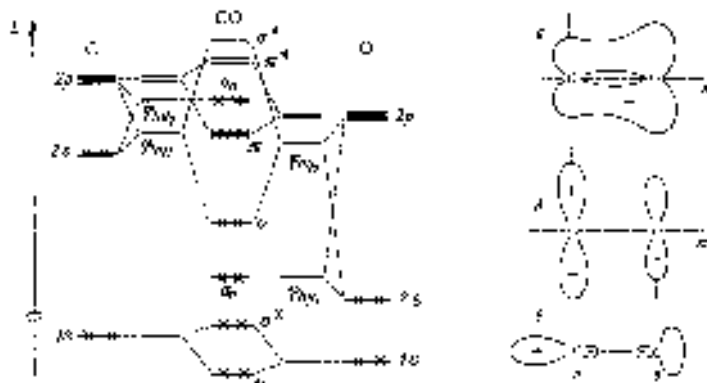


Рис. 8

- Занятая связывающая орбиталь частично имеет характер π^* -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

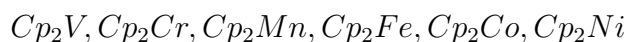


Рис. 9

3.14. 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.

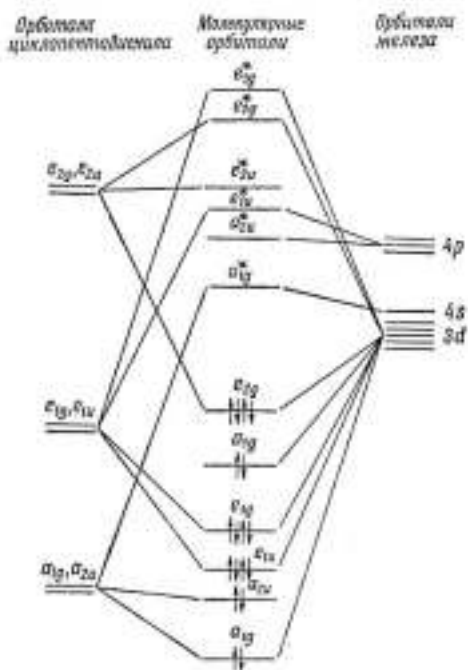
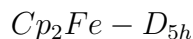
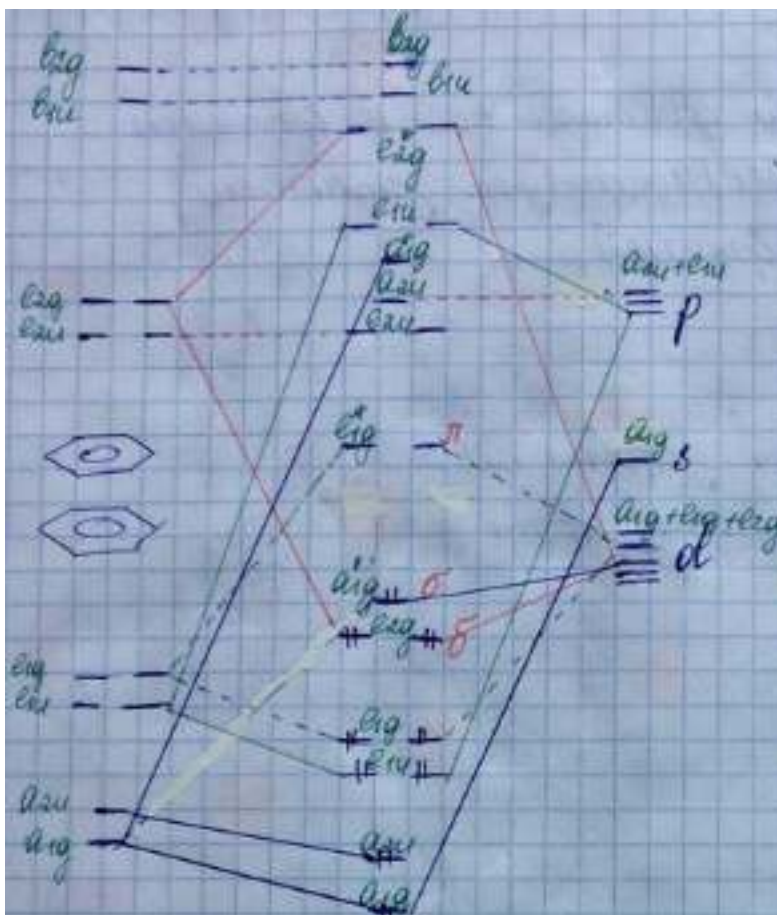


Рис. 10

- 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 $Cr_2V(16e), Cr_2Cr(16e), Cr_2Mn(17e)$
- Cr - σ -донор, сильный π -донор, слабый σ -акцептор.

3.15. 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 (π -связывание, хорошее перекрывание, направлены к L)
- e_{1u} с p_x, p_y - большая разность в энергиях, слабосвяз. и слаборазр., параллельно L
- e_{2g} с $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ (σ -связывание, параллельно L)

Особенности:

- орбитали металла более диффузны, из-за нулевого, в не $2+$ заряда, как у Cr
- L - хороший σ и π донор
- e_{2g} связывает сильнее чем в Cr_2Fe , из-за лучшего перекрывания (цикл больше), и меньшей разности энергий

3.16. 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.

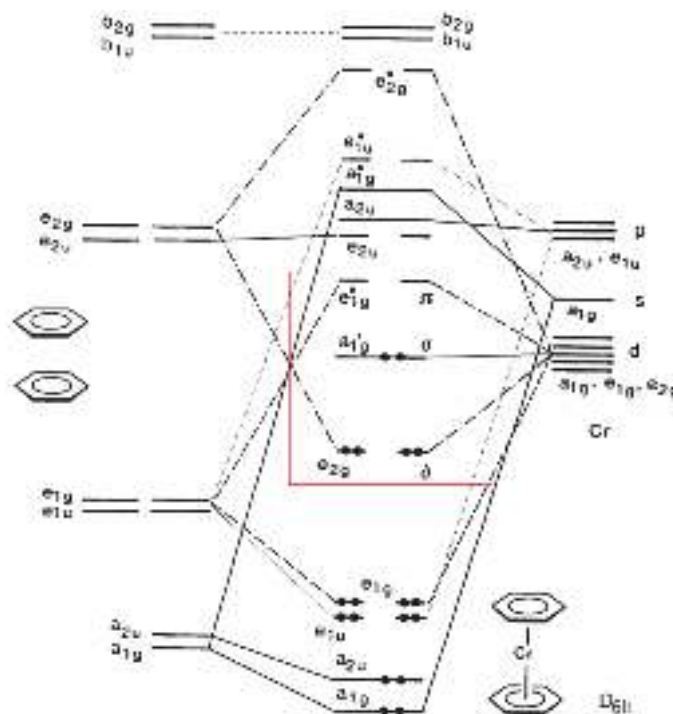


Рис. 11

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 $e1g$ 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 $a1g$ 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.

3.17. Магнитные свойства сэндвичных 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 $\left\{ (e_{1g})^n (e_{2g})^m \right\} (e_{1g})^n (e_{2g})^m$	Число неспаренных электронов n	Значение $\sqrt{n(n+2)}$, определяемое только спином	Магнитный момент, м. Б.	
				ожидаемый	найденный
Cr_2Ti^{+}	$(e_{1g})^1$	1	1.73	> 1.73	2.29±0.05
Cr_2V^{2+}	$(e_{1g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.90±0.05
Cr_2V^{+}	$(e_{2g})^2$	2	2.83	2.83	2.86±0.06
Cr_2V	$(e_{2g})^2 (e_{1g})^1$	3	3.87	3.87	3.84±0.04
Cr_2Cr^{+}	$(e_{2g})^2 (e_{1g})^1$	3	3.87	3.87	3.73±0.08
Cr_2Cr	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^1$	2	2.83	> 2.83	3.20±0.16
Cr_2Fe	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^2$	1	1.73	> 1.73	2.34±0.12
Cr_2Fe	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^2$	0	0	0	0
Cr_2Mn	$(e_{2g})^2 (e_{1g})^1 (e_{1g})^2$	5	5.92	5.92	5.81
Cr_2Co^{+}	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^2$	0	0	0	0
Cr_2Co	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^2 (e_{1g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.78±0.07
Cr_2Ni^{+}	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^2 (e_{1g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.62±0.09
Cr_2Ni	$(e_{2g})^4 (e_{1g})^2 (e_{1g})^2$	2	2.83	2.83	2.66±0.11

Манганоцен в кристалле образует цепи без индивидуальных сэндвичевых молекул. При выше 432 К имеет магнитный момент 5.9 м.Б., что соответствует электронной конфигурации $(e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g}^*)^2$, Декаметилманганоцен Cr_2Mn имеет «нормальную» сэндвичевую структуру и магнитный момент = 2,18 м. Б. (конфигурация основного состояния $(e_{2g})^2(a_{1g}^*)^1$, соответствует низкому спину). Диметилманганоцен состоит из смеси высокого и низкого спинов.

Магнитные свойства бисареновых комплексов металлов

	Число неспаренных электронов	I ВЭ	Магнитный момент (в магнетонах Бора)	
			Значение, определяемое только спином	Экспериментальное значение
$(C_6H_5)_2Ti$	0	16	0	0
$(C_6H_5)_2V$	1	17	1.73	1.88±0.06
$[C_6H_5)_2V]$	0	18	0	0
$[C_6Me_5)_2V]$	2	18	2.83	2.80±0.07
$(C_6H_5)_2Cr$	0	18	0	0
$(C_6H_5)_2Mo$	0	18	0	0
$[C_6H_5)_2Cr]^{+}$	1	17	1.73	1.77
$[C_6Me_5)_2Fe]^{2+}$	0	18	0	0
$[C_6Me_5)_2Fe]$	1	19	1.73	1.89
$(C_6Me_5)_2Fe$	2	20	2.83	3.08
$[C_6Me_5)_2Co]^{2+}$	1	19	1.73	1.73±0.05
$[C_6Me_5)_2Co]^{+}$	2	20	2.83	2.95±0.06
$(C_6Me_5)_2Co$	1	21	1.73	1.86
$[C_6Me_5)_2Ni]^{2+}$	2	20	2.83	3.00±0.09