

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Профессор Д.А.Леменовский, канд.хим.наук Д.М.Ройтерштейн

1. Электронное строение вещества

Разделение ядерного и электронного движения. Волновые функции, электронные состояния. Правило Хунда для атомов и молекул. Представление об орбиталях, симметрия орбиталей. Размеры атомов и ионов. Энергия ионизации и сродство к электрону. Периодическая система элементов.

2. Ионная связь

Типы ионных решеток. Проблемы существования “обособленных молекул с ионными связями внутри молекул”. Константа Маделунга. Энергия кристаллической решетки. Цикл Борна-Габера. Термодинамика ионных решеток. Область существования ионных соединений. Стехиометрия и стереохимия соединений с ионным типом связей. Модель жестких сфер. Влияние поляризуемости электронных оболочек на строение и свойства ионных решеток. Термодинамические и кинетические закономерности поведения соединений с ионным типом связей. Водные растворы; растворы в аммиаке, электриды, расплавы. Представления о ионных парах. Соединения со сложными катионами и анионами.

3. Природа ковалентности

Соединения с типичными ковалентными связями. Геометрические структуры ковалентных соединений. Направление валентных связей. Простейшие теоретические модели, описывающие строение ковалентных соединений. Метод молекулярных орбиталей. Диамагнитные и парамагнитные молекулы. Бирадикалы и триплетные состояния. Двухцентровые и многоцентровые молекулярные орбитали. Закономерности геометрического строения многоатомных нелинейных молекул. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки. Представление Гиллеспи ОЭПВО. Представление о s- и p-связях. Гибридизационные представления. Теория резонанса. Распределение электронов в молекулах; степени окисления атомов. Размеры атомов в молекулах. Химическая связь в простейших химических электроноизбыточных и электронодефицитных молекулах (B, Al, P, S). Закономерности строения и поведения соединений с одинарными ковалентными связями.

4. Ковалентные соединения неметаллов с кратными связями элемент-элемент

Соединения элементов II периода. Углеводороды с кратными связями углерод-углерод: C=C и C₂. Кислородные соединения неметаллов. Молекула азота и ее аналоги: C=O и ацетилен. Соединения тяжелых элементов III-V периодов с кратными связями элемент-элемент: Si=Si; Ge=Ge; Sn=Sn, P=P и др. Геометрические параметры; конформация молекул; проблема диамагнетизма и парамагнетизма.

5. Соединения с промежуточным типом химической связи

Ковалентная сильно полярная связь. Соединения бора и алюминия. Простейшие представители. Самоассоциации соединений. Структура в зависимости от присоединенных групп. Энергия ассоциации и разложение ее на энергии отдельных связей. Динамические превращения соединений в растворах и твердой фазе.

6. Химия водных и неводных растворов

Необычные свойства воды; водородная связь. Соединения с водородной связью. Протонные и апротонные растворители. неполярные растворители. Сольватация ионов и нейтральных молекул; энергия сольватации. Термодинамика процесса растворения; энтропийный взгляд.

7. Теория химической связи в соединениях переходных металлов

Природа связи и энергия связи; ионная модель и вклад ковалентной составляющей. Теория кристаллического поля. Сильное и слабое поле. Октаэдрические, тетраэдрические и плоскочетырёхугольные комплексы. Спектрохимический ряд. Магнитные и спектральные свойства. Учет ковалентной составляющей связи металл-лиганд. Теория поля лигандов - эквивалент метода МО для комплексов переходных металлов; модель углового перекрывания. Причина “бесполезности” ТКП для непереходных элементов.

8. “Несвязывающие электроны”, их влияние на свойства ковалентных молекулярных соединений переходных металлов.

9. Сэндвичевые комплексы; карбонильные производные-органические соединения.

10. Устойчивость ковалентных соединений переходных металлов

Устойчивость молекул в газовой и конденсированной фазах. Квантово-химическая устойчивость. Термодинамическая и кинетическая устойчивость. Хелат-эффект. Изомерия комплексов.

11. Представления о каркасных и кластерных соединениях

Симметрия молекул. Модели электронного строения. Сходство и различие в строении соединений переходных и непереходных элементов. Бесконечные решетки и их отличие от кластерных соединений. Решетки пониженной размерности; одно- и двумерные соединения.

12. Соединения ранних переходных металлов III, IV и V групп

13. Соединения металлов середины переходных рядов (IV и VII группы и подгруппа железа).

14. Соединения поздних переходных металлов (подгруппы кобальта, никеля и меди)

Общее содержание пп.12, 13 и 14:

Монометаллические галогениды и халькогалогениды

Получение, строение и свойства

Производные с кислород- и азотсодержащими лигандами

Полиядерные кластерные соединения: условия возникновения, строение, свойства

Органические комплексные соединения, типы соединений, синтез, строение и свойства

Полиядерные соединения

15. Лантаноиды и актиноиды (f-элементы)

Свойства атомов и ионов. Комплексные и металлоорганические соединения. Электронное строение, природа связи, спектральные и магнитные характеристики.

16. Невалентные взаимодействия

Межмолекулярные силы. Кулоновские взаимодействия. Ион-дипольные, ион-ионные взаимодействия. Дисперсионные силы. Отталкивание электронных оболочек как внутри- и межмолекулярный структурообразующий фактор. Ионные, ковалентные и Ван-дер-ваальсовы радиусы. Типы и энергии внутримолекулярных и межмолекулярных невалентных взаимодействий. Влияние внутримолекулярных невалентных взаимодействий на геометрию молекул; конформации и конфигурации молекул. Проявление невалентных взаимодействий в свойствах веществ.

План семинарских занятий

1. Представления о электронном строении атома, атомных орбиталях, s-, p-, d- орбитали. Энергия ионизации, сродства к электрону. Электроотрицательность.

2. Соединения с преимущественно ионным типом связи, представления о ионных радиусах. Поведение соединений с ионным типом связи в различных фазах.
3. Двухатомные молекулы соединений с ковалентной связью. Применение методов ВС и МО ЛКАО для описания химической связи в таких соединениях. Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие орбитали. Энергетические диаграммы МО двухатомных молекул (H_2 , Li_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , HF , CO , NO).
4. Роль симметрии в химии. Элементы симметрии и операции симметрии. Зеркальная плоскость, поворотная ось, зеркально-поворотная ось, центр инверсии. Точечные группы симметрии. Номенклатура Шенфлиса. Алгоритм определения точечной группы симметрии. Представления группы. Неприводимые представления. Таблицы характеров и их использование. Формула приведения. Оператор проектирования.
5. Построение энергетических диаграмм МО многоатомных молекул (H_2O , NH_3 , CH_4 , SO_2 , SO_3 , CO_2 и аналогичных молекул). Вырожденные орбитали.
6. Орбитальнодефицитные и электронодефицитные соединения. Четырехэлектронная трехцентровая связь и двухэлектронная трехцентровая связь, их отличие от двухэлектронной двухцентровой связи (HF_2^- , SF_6 , PF_5 , B_2H_6 , Al_2Me_6 , Al_2Cl_6).
7. Теория кристаллического поля, ее использование для описания свойств координационных соединений, границы применимости. Спектрохимический ряд, примеры лигандов сильного и слабого поля.
8. Применение метода МО для описания химической связи в координационных соединениях переходных металлов. Плоскоквадратные, тетраэдрические и октаэдрические комплексы. Представления о π -связывании в координационных соединениях.
9. Сравнение подходов ТКП и метода МО к описанию координационных соединений.
10. Карбонилы металлов, их электронное и геометрическое строение, типы координации CO, особенности связи M-CO и реакционная способность. Представления об электронном и геометрическом строении нитрозильных и карбеновых комплексов.
11. Олефиновые комплексы переходных металлов, их электронное и геометрическое строение.
12. Сэндвичевые соединения переходных металлов, электронное строение в рамках метода МО, реакционная способность металлоценов в зависимости от их положения в таблице Менделеева.