

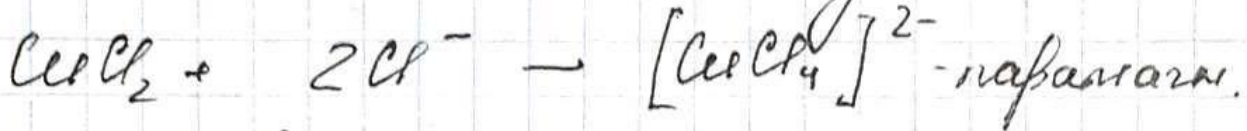
Кремнез      перех.      переход I  
элементов

Пример:  $Al^0, Al^{3+}, Al^{\frac{21}{2}}$



по процессу - донорно-акцепт.

$[NH_4]^+$  - в формуле коэфф. соед-е.



- почти все соед-я переход.

этом диамагнитны, но

есть и парамагн.  $NO, O_2, Pt_3C.$

- у соед. перех. элементов в комплек-

се может усиляе или ослаб.

парамагнитные св-ва.

- почти все соед-я переход

этом диамагнитны, а соед-я

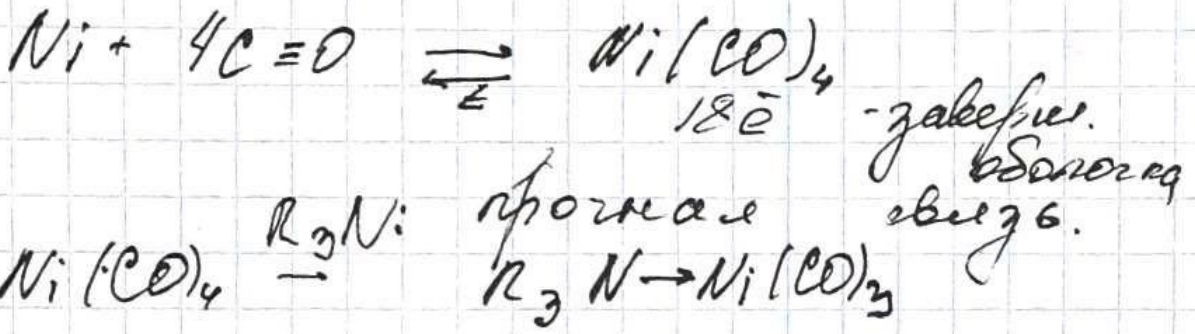
перех. окрашены!

-  $MnCl_2$  - почти св-ва.

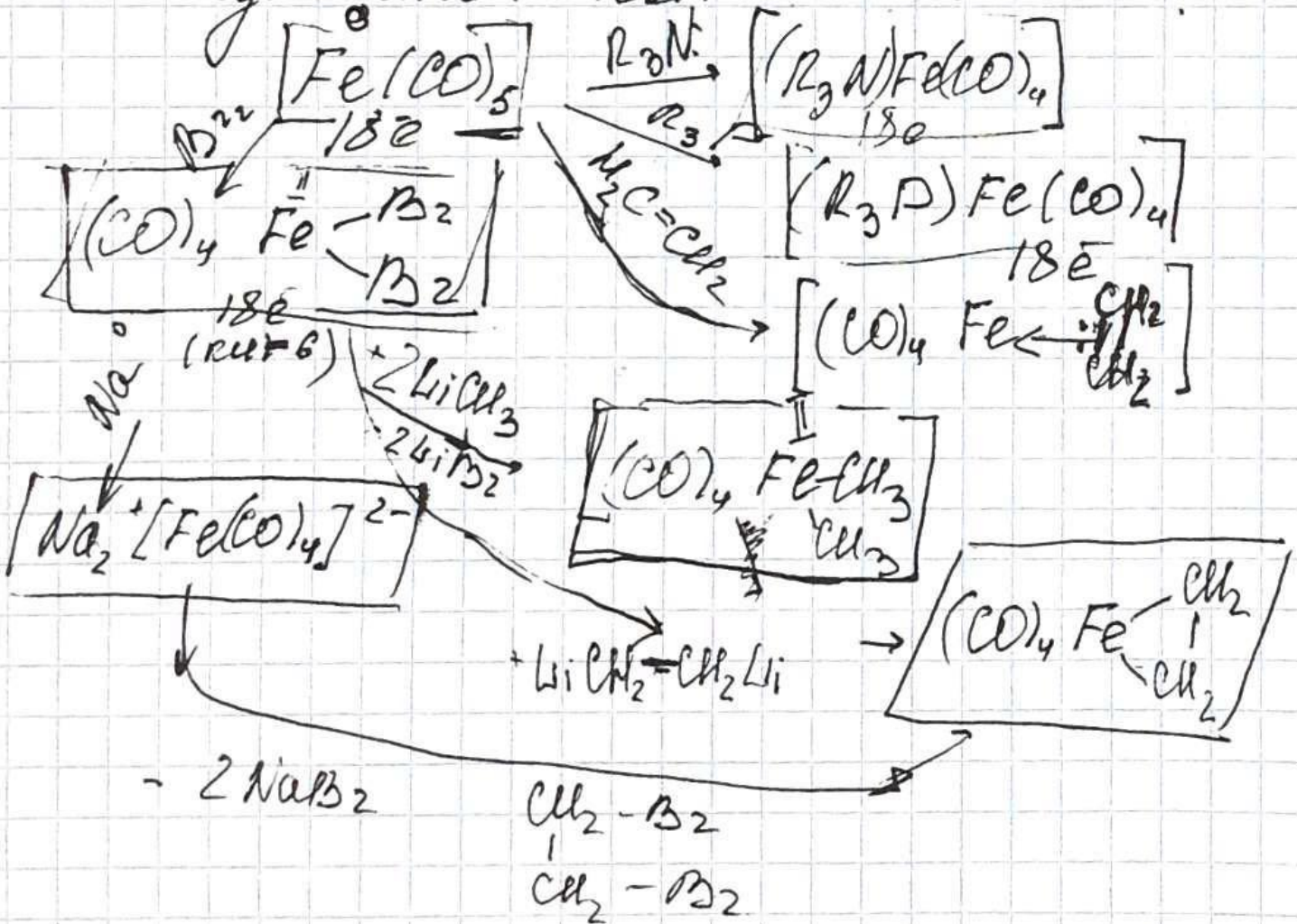
$MnCl_4$  - окрашен

у перек боджешей гуапазен  
валентностей.

[Теория крист. поле  
↓  
Теория поле лигандов.]



— ↓ перек элементв еств  
соед-я, где металл в  
нульвалентном состоян-ии.



# переходящая валентность:

плохо подходит для перекр. зп-тов.

И.К.П.

Зд: Ca / Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni, Cu/Zn

$M^+$   $M^{2+}$   $M^{3+}$

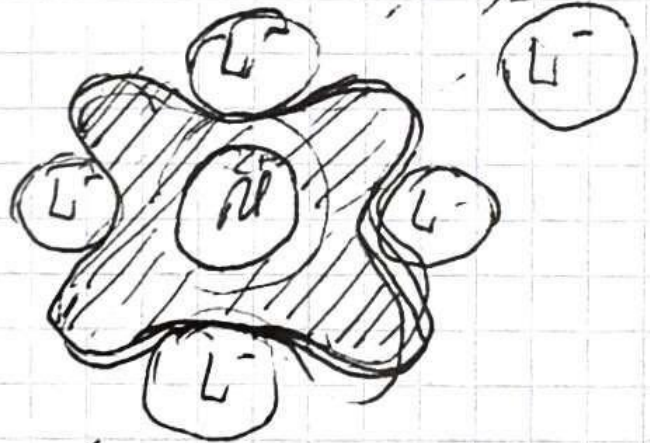
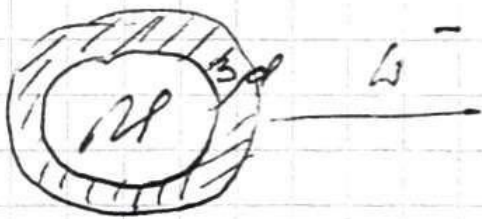
И.К.П. работает где сит-мет:

- у мет. есть d-е

- у мет. ст. ок - +1...+7 (невыс.)



модель перекр. связей



зп. оболочка перекрест

и химии перекр. мет. в нем-

ных связей появляется перекр.

связей.

И.К.П. рассматривает ионное

взаимодействие в координации ст.  
 ок. пирамид, расщепл. на  
 октоэдрный и безструкт.

Третье поле жесткая геометрия.

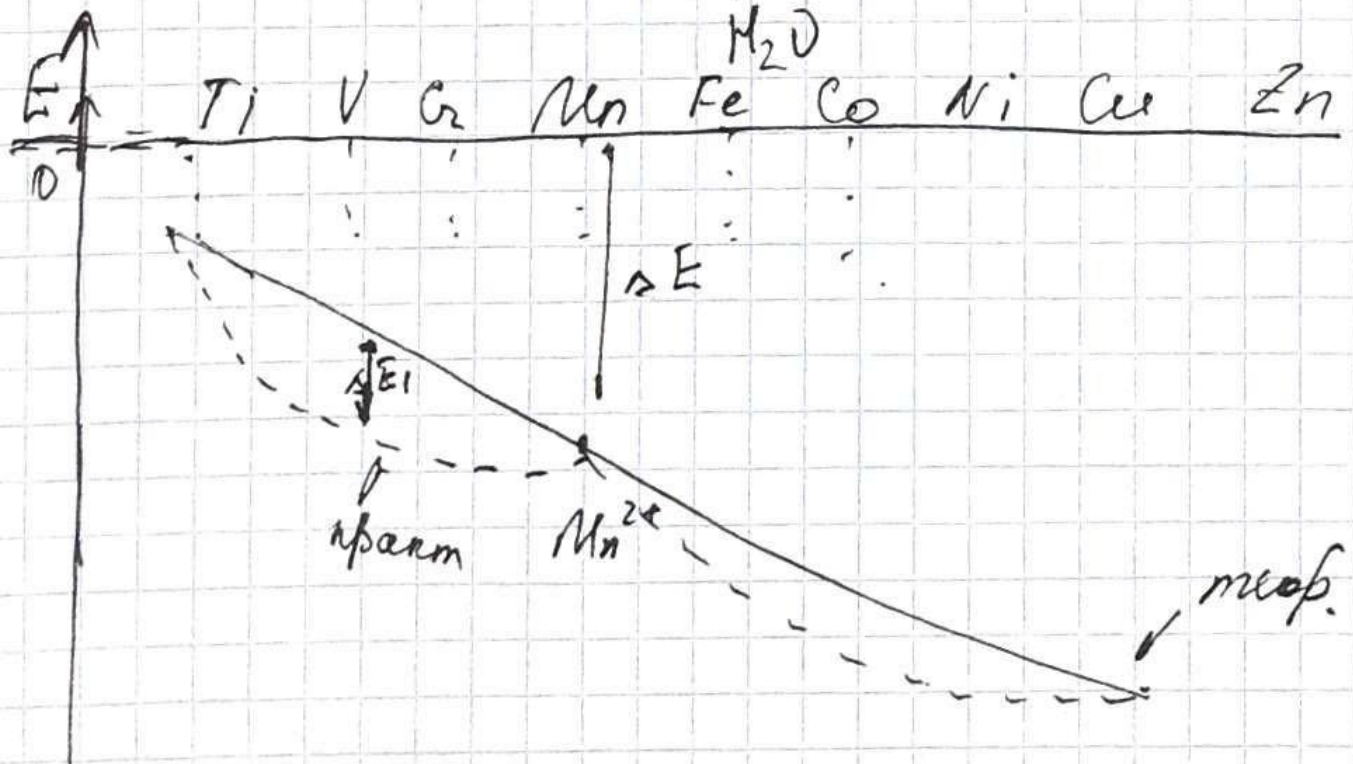
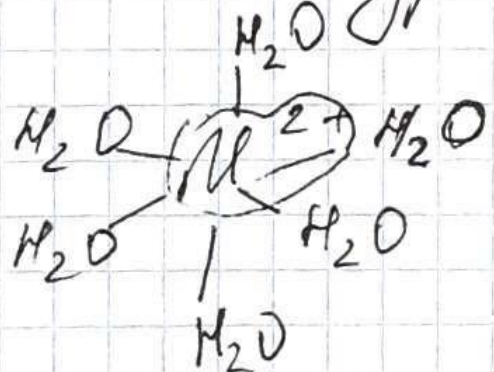
Пирамиды "справа" поле с твердой  
 геометрией.

Закономерности

$d(22-29) 3d$

- $M^{2+}$  - случ. где все  $3d$  эл-тов
  - $M^{2+} + \infty H_2O \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+} + \dots$
- где все

все ионы в октаэдр. поле:



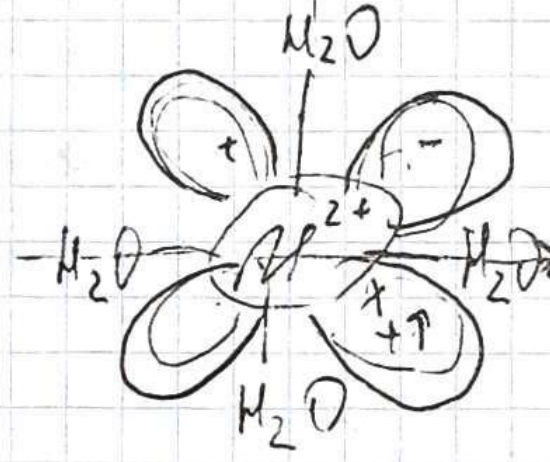
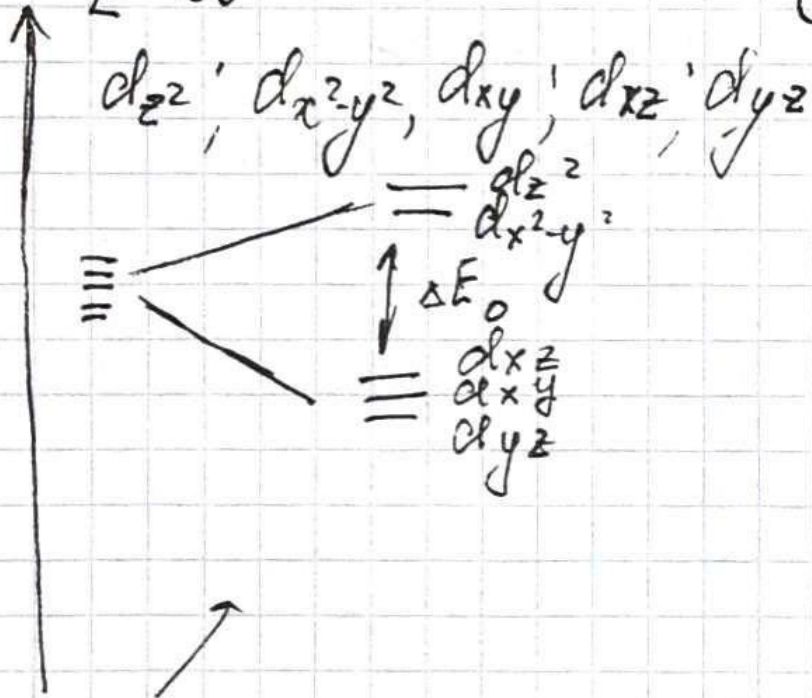
$\Delta E$  выделен-ся, убавлен-ся.

Фракт. есть вышр. энергии больше

$\Delta E$ , - деп. энергии стабильней.  
 крист. поле (включает на  $n=4$ )

$d-e$  одна "выдавлен-ся"

между не перемещается  $1Z$



выгодно, если  $e$  на орбит между перемещается

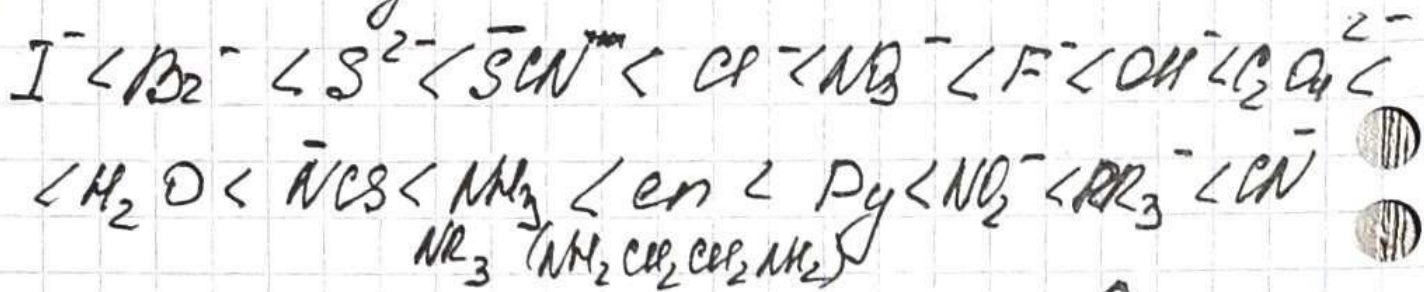
расщепление d-орбит

крист. поле, лигандов

$\Delta E_0$  - деп. энергии стабильней  
 в ~~э~~ поле.

Расщепление зависит от  
 природы лиганда.

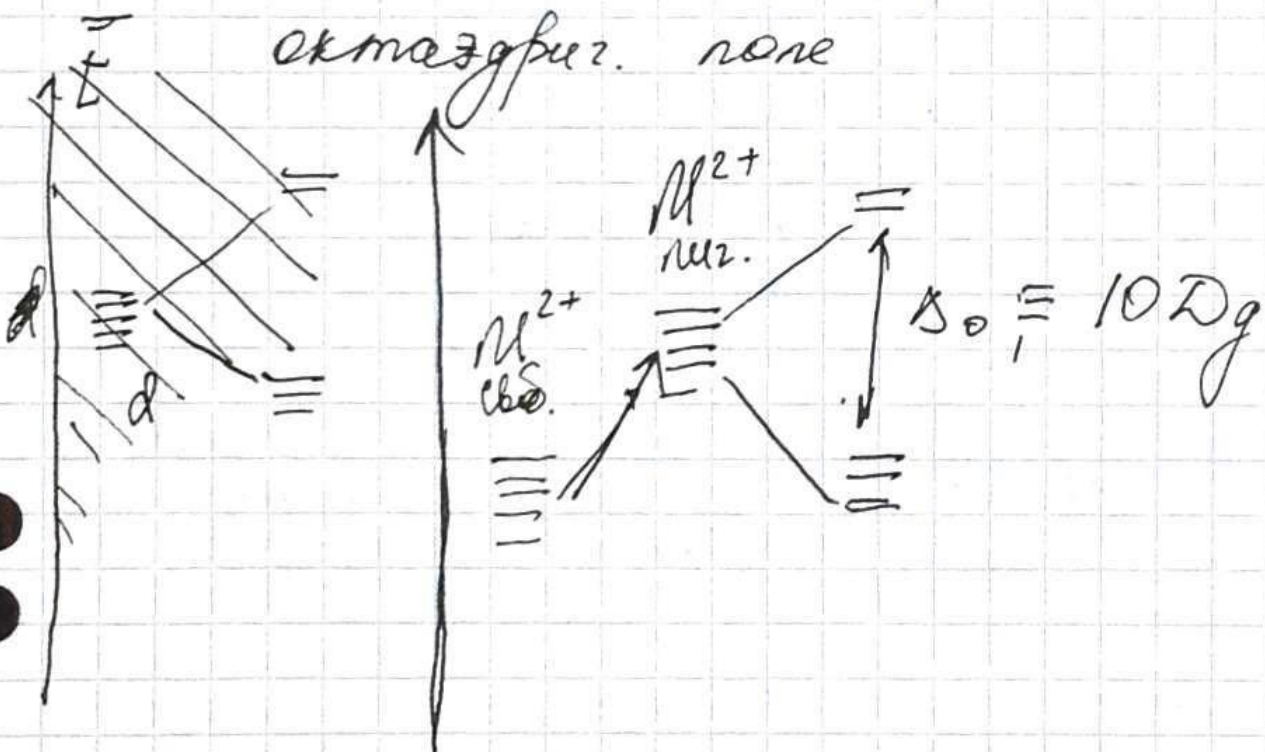
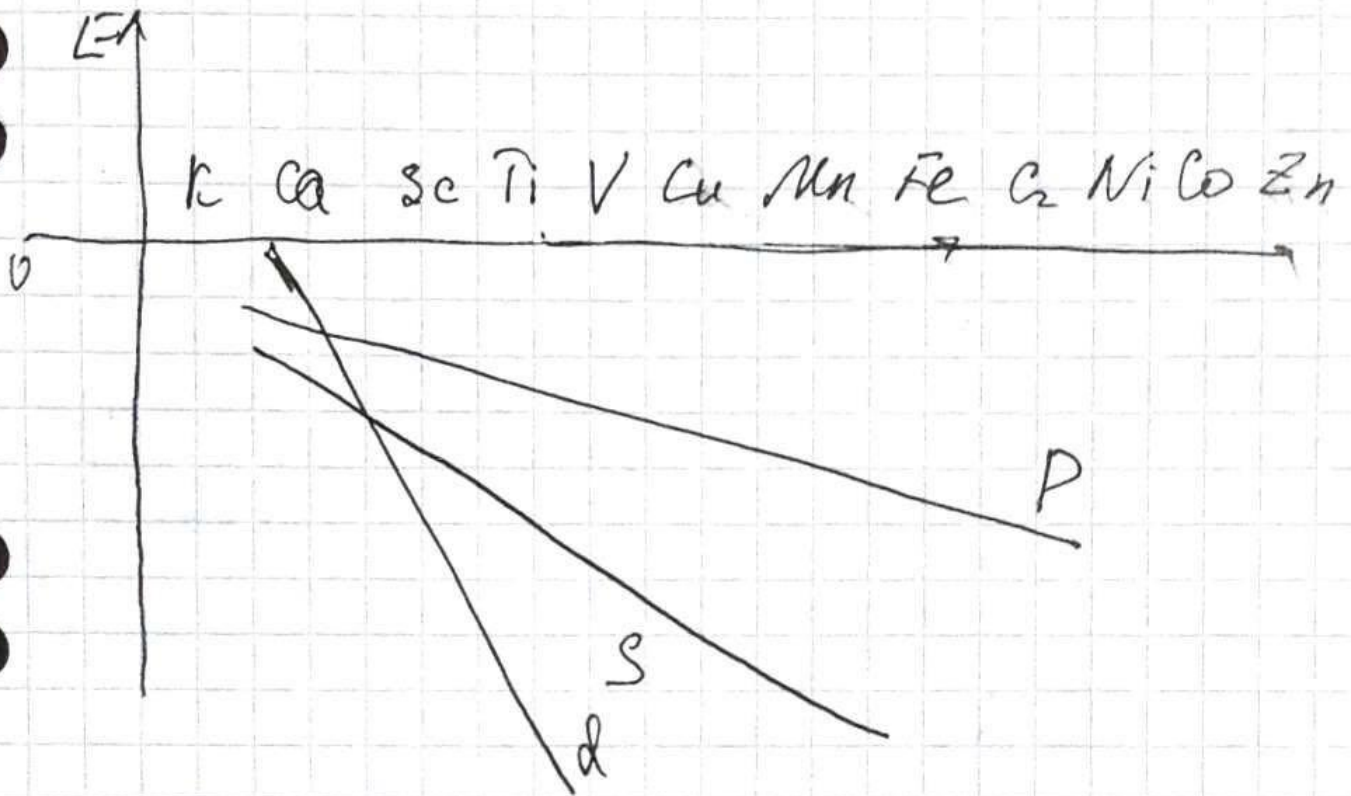
лиганды



спектральный ряд лигандов ↑  
 каждый след лиганд сильнее  
 сильнее → ↓-таблица. Выше →  
 вытесняет предыдущие.

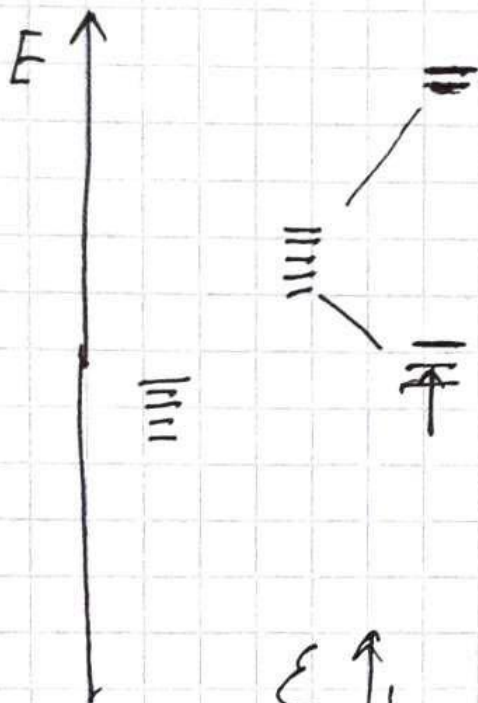
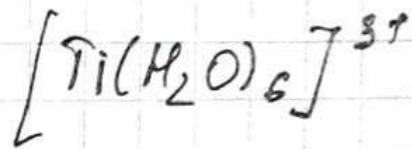
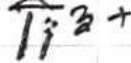
Лиганды сильного поля  
 Лиганды слабого поля  
 разница проходит где-то  
 мет. в разном месте.  
 (обычно между  $SO_4^{2-} \dots H_2O$  или  
 $NCS^- \dots NH_3$ )

№. 2

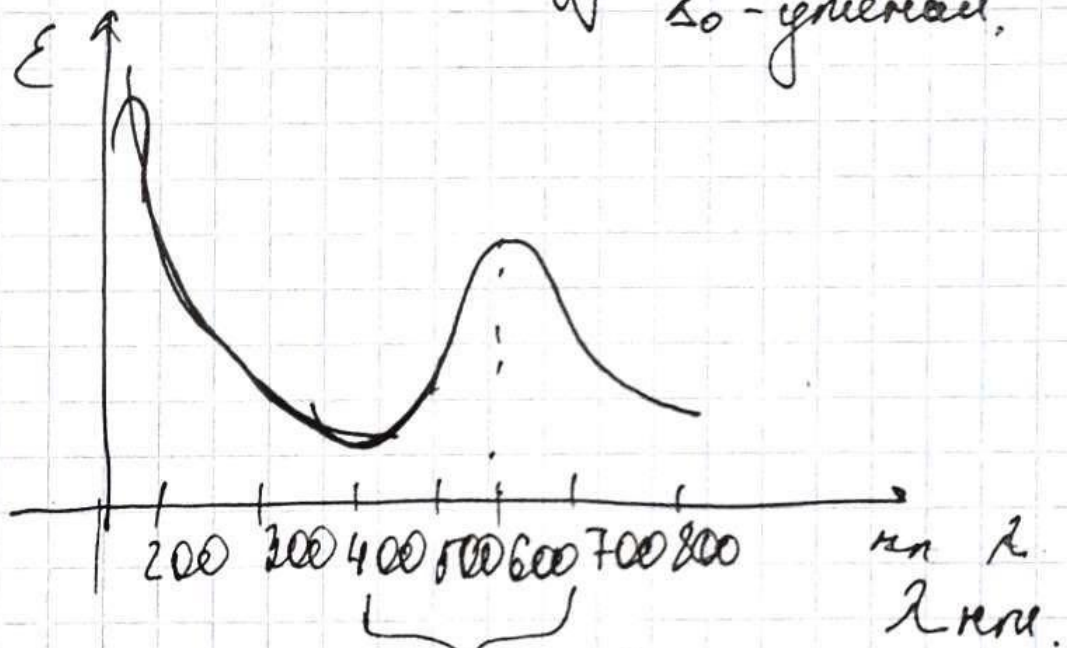


Урангору нем. с хамгосин риван-  
гем евои  $\Delta_o$ .



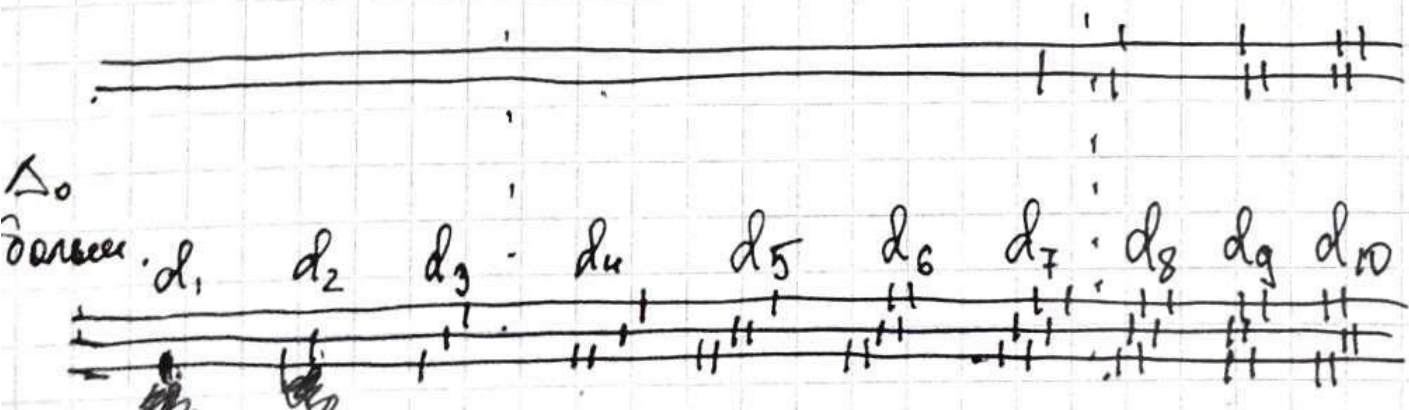


если гед. металл  
сильной полр, то  
 $\Delta_o$  возрастает (объем  
разг-да, слабее -  
 $\Delta_o$  - уменьшается.



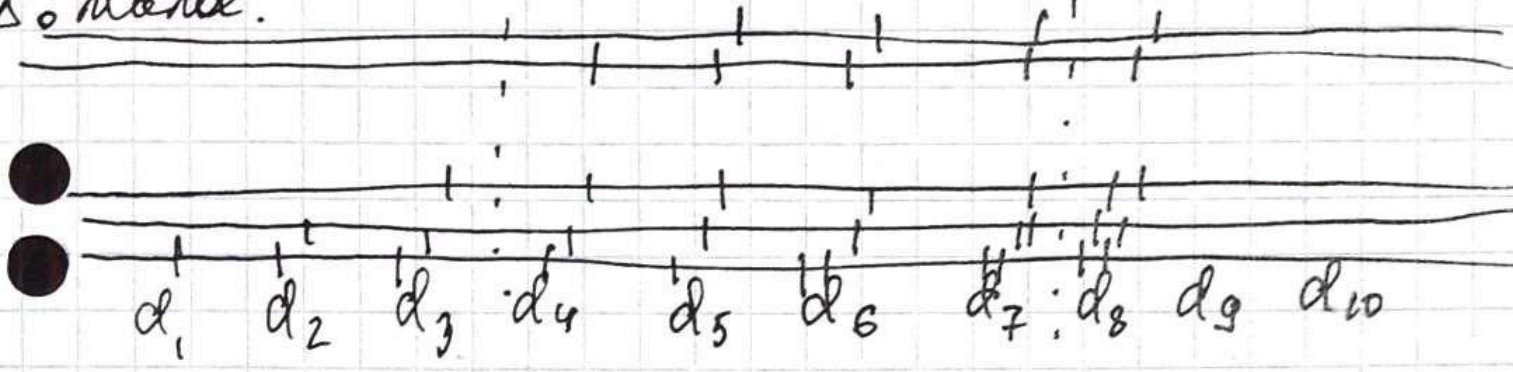
слабый  $\rightarrow$  (больше  $\lambda$ ,  
меньше  $\nu$ )  
сильный  $\leftarrow$  (больше  $\nu$ ,  
меньше  $\lambda$ )

начинает с 4-го  $e$  маг-се преобразован  
в энергию.





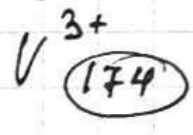
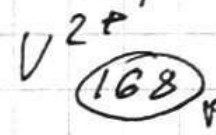
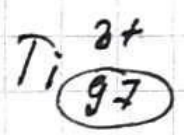
$\Delta_0$  малое.



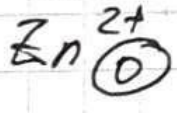
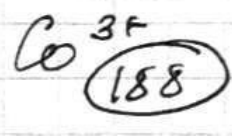
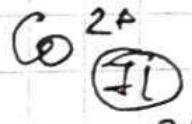
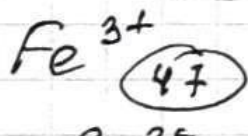
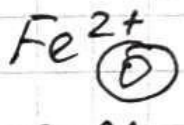
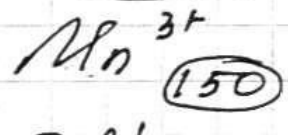
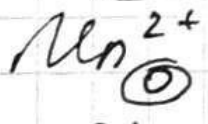
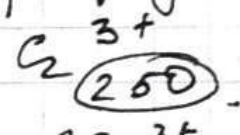
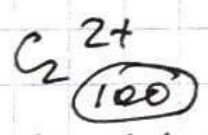
$t_{2g}$  - слабая связь центрального поля - 2 элект.  $\bar{e}$ .  
 слабо  $t_{2g}$  4 элект.  $\bar{e}$ . (для  $d_4$ )

от  $t_{2g}$  до  $F \bar{e}$  -  $\Delta_0$  больше -  
 (выс.) малое  
 высокоспиин. соедин. парамагнетизм.  
 $t_{2g}$  до  $F$  больше - низкоспиин. соедин.,  
 слабый парамагн.

Формы стабилиз. поля: октаэдр., тетраэдр.



измен. размер. (разн. е.)



# Энергия сфер. $\epsilon$

$\text{Cr}^{2+}$   
244

$\text{Mn}^{2+}$   
285

$\text{Fe}^{2+}$   
229

$\text{Co}^{2+}$   
250

$\text{Mn}^{3+}$   
301

$\text{Fe}^{3+}$   
357

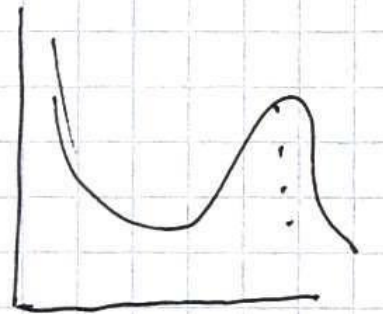
$\text{Co}^{3+}$   
282

$3d < 4d < 5d$

$\Delta_0 \uparrow$

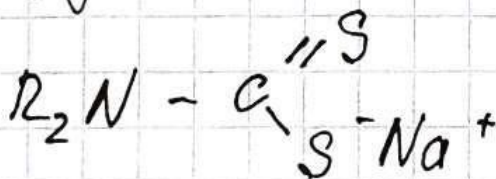
$x \approx 1,4x \quad 1,3a.$   
 $a$

$4, 5d$  - более  
(энерг. разл-е  
в  $g$   $q_0$ )



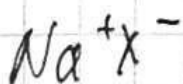
спектр солнца - линии.

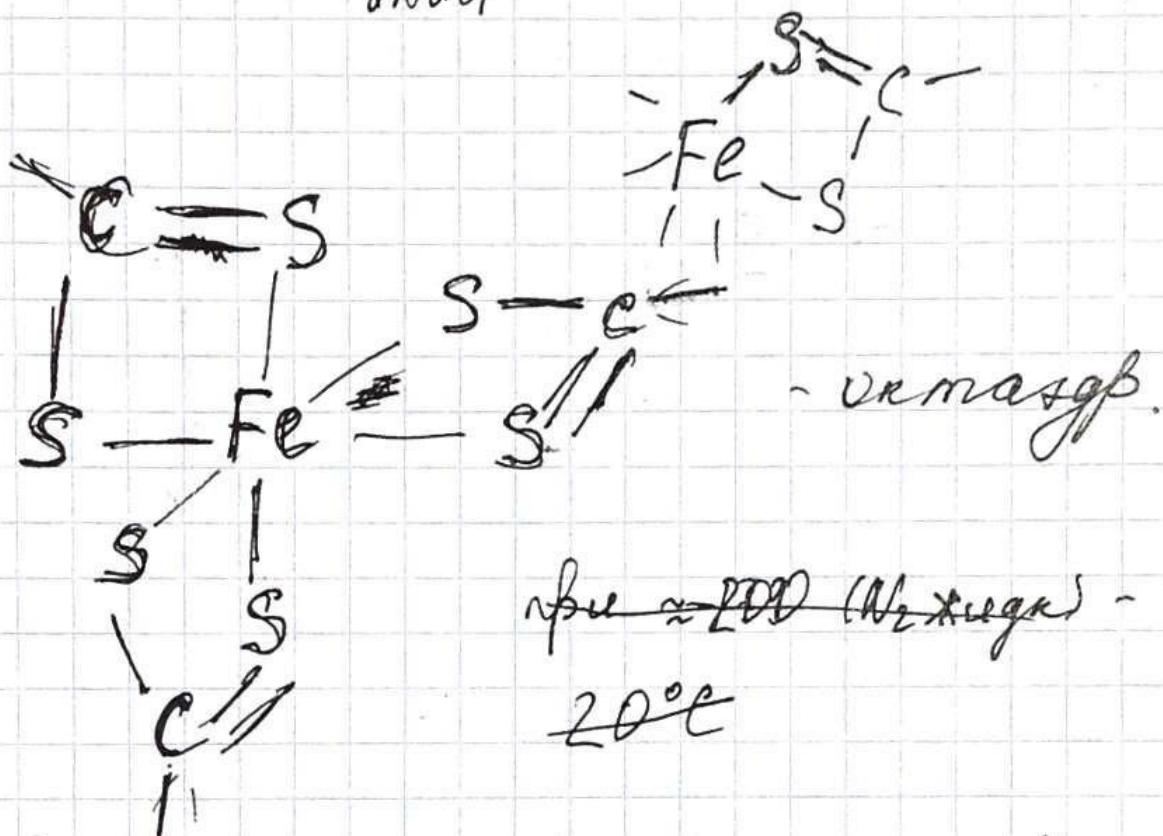
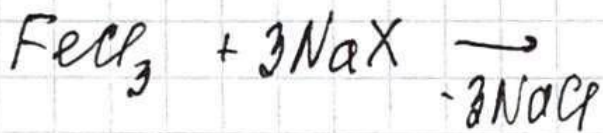
у молекул - "холмы",  
вследствие колебаний.  
(наблюдается местность)



гетеронабделант  
 $\text{Na}$ .

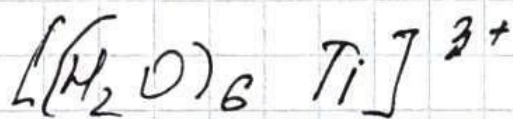
(хар. разл-е)





при  $\approx 200^\circ\text{C}$  ( $\text{N}_2$  жидк) -  $20^\circ\text{C}$

при  $\approx 200^\circ\text{C}$  Fe-S 2,3 Å  $\uparrow$  несп. е  
 при  $20^\circ\text{C}$  Fe-S 2,40  $\uparrow$  несп. е

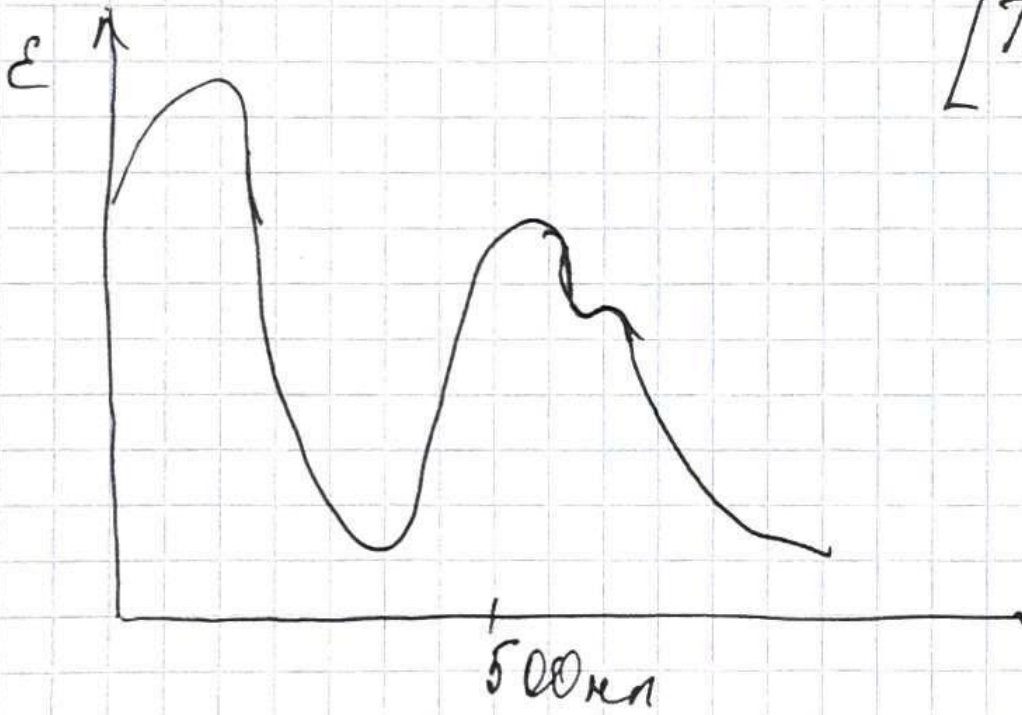
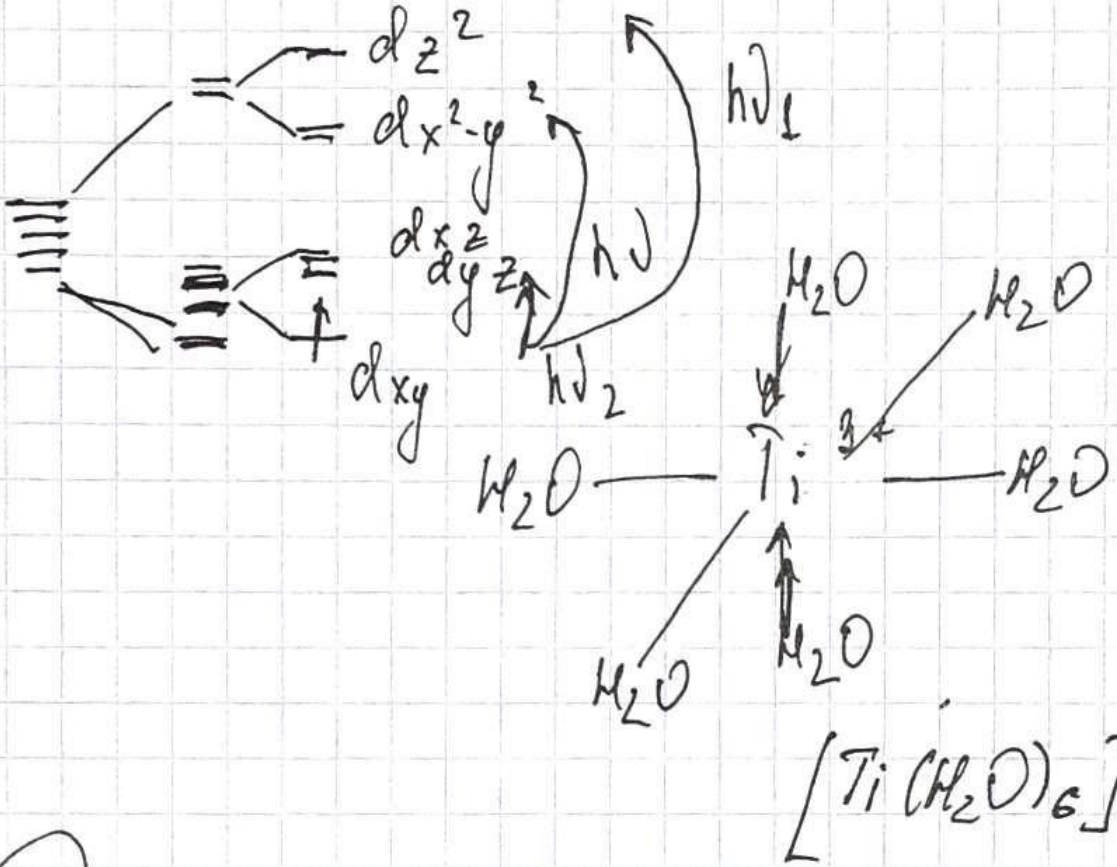


1937. - теор. Яна-Тейлора  
 Виротд. свет-е светелы (не-  
 мисиде) неустойчиво.  $\leftrightarrow$

Геометрия дитка удли-ея  
 так, чтобы это выротд-е было  
 светло.

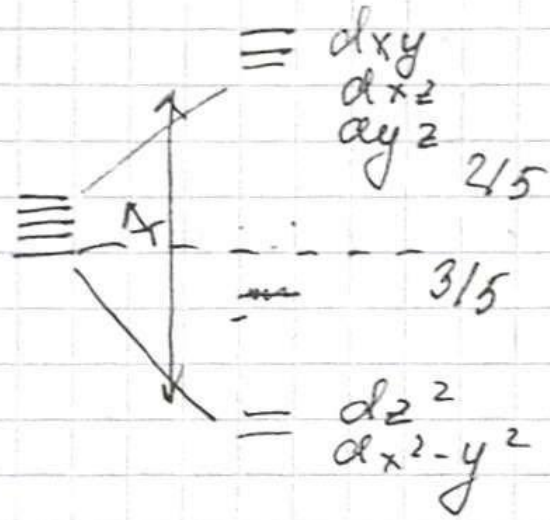
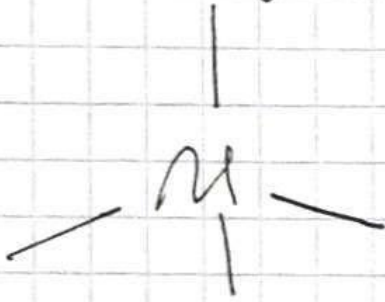
октаэдр иекат-сел;

Part 1



# Лекция 3.

Тетраэдрические комплексы.



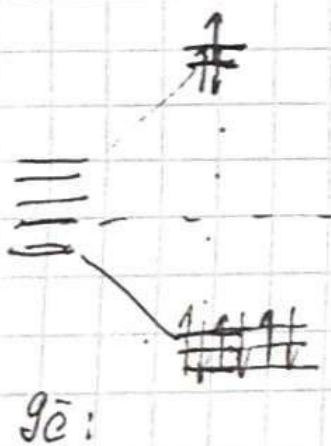
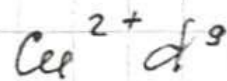
$\Delta_T < \Delta_0$ !

$\Delta_T \approx 0,5 \Delta_0$ .

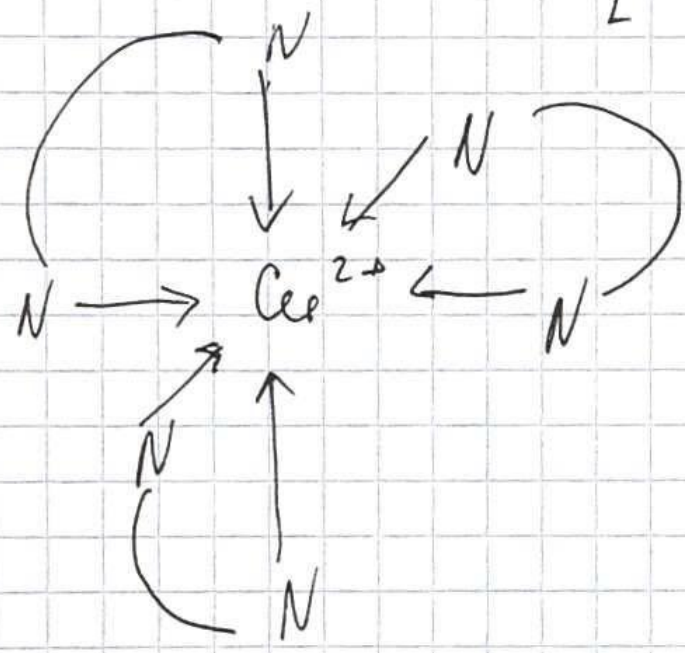
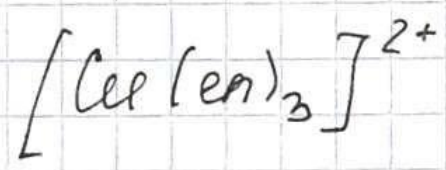
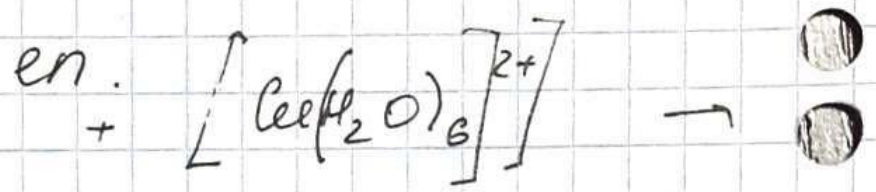
тетраэдр. компл-сы в осн. высокоспиновые.

спектр в обл-ти дитемных волн.

Плоскоквадратные.

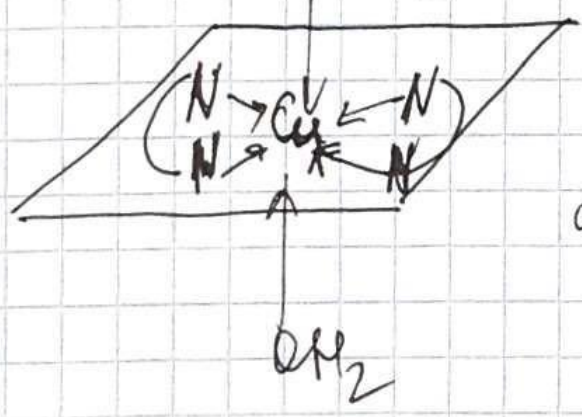
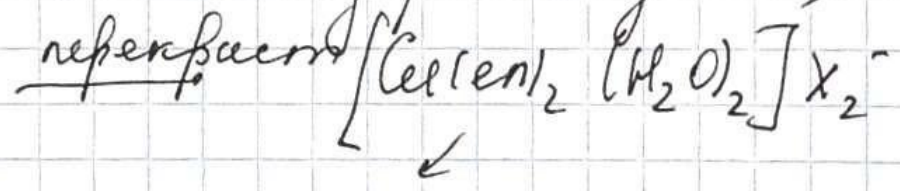
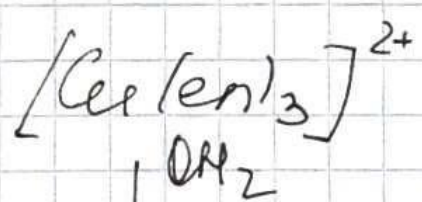


- вырожд. сост-е.



на рентгене  
атомы видны в  
виде эллипсоидов.

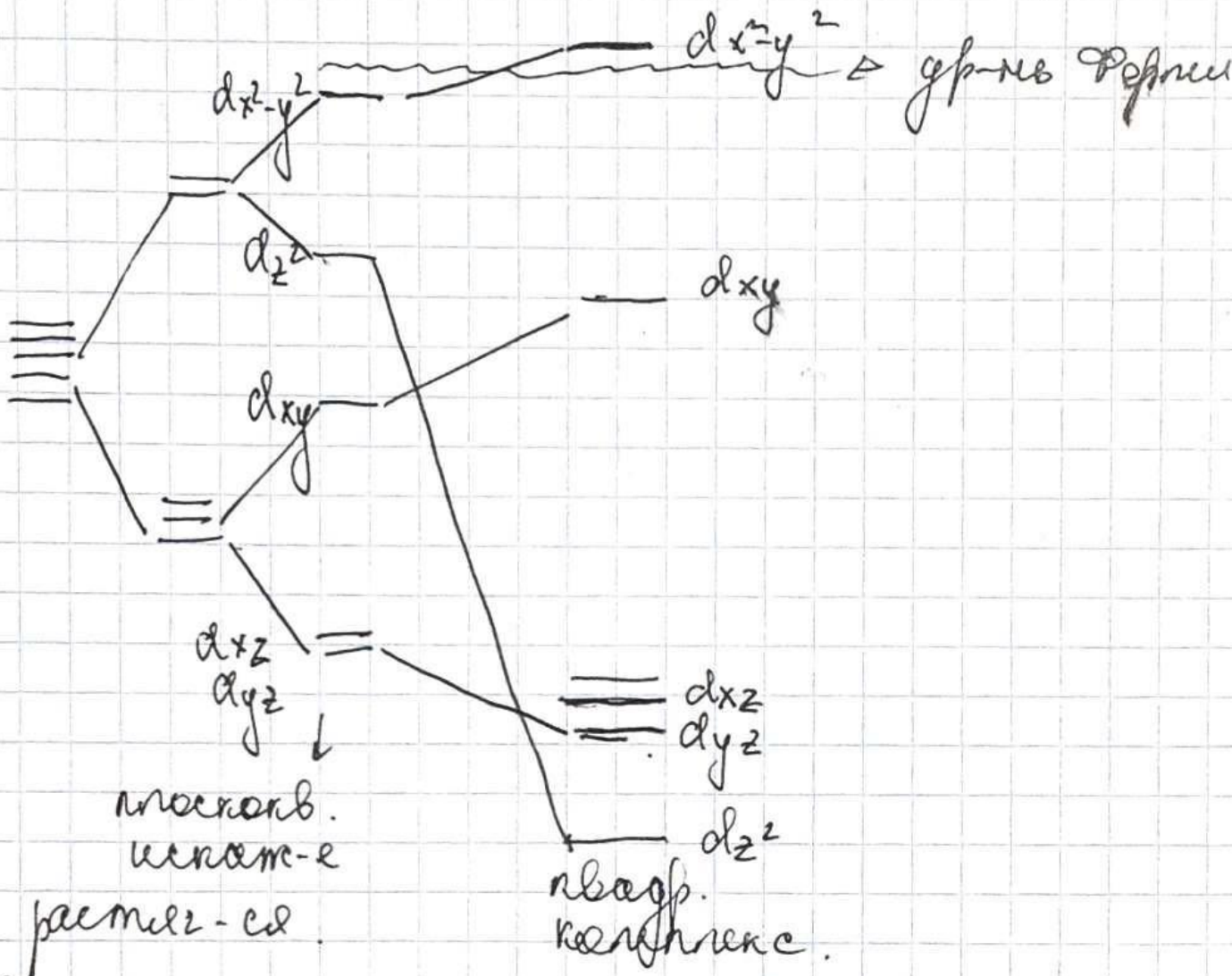
(фотоны отраж. и полн.  
от внутр. э. положе-  
ния эдс рез-во.)



← сс-сб-е м. л-с-с-  
Террефа  
 $d(\text{OH}_2 - \text{Ce}) > d(\text{N} - \text{Ce})$

по осе z отгов. между  
у почти. запери. d орбит,  
а внагоре - стесн-е.

dg



вырождение сдвигосв

уровень Ферми - ур-нь, до которого система может удерж.  $\bar{e}$ .

квадр. комплекс -  $K_2 [PtCl_4]$   
межкатионные.

(болееее жидк. ионно-межкатион. соед-е,  $\rightarrow$  бесветное)

# Теория поле лигандов.

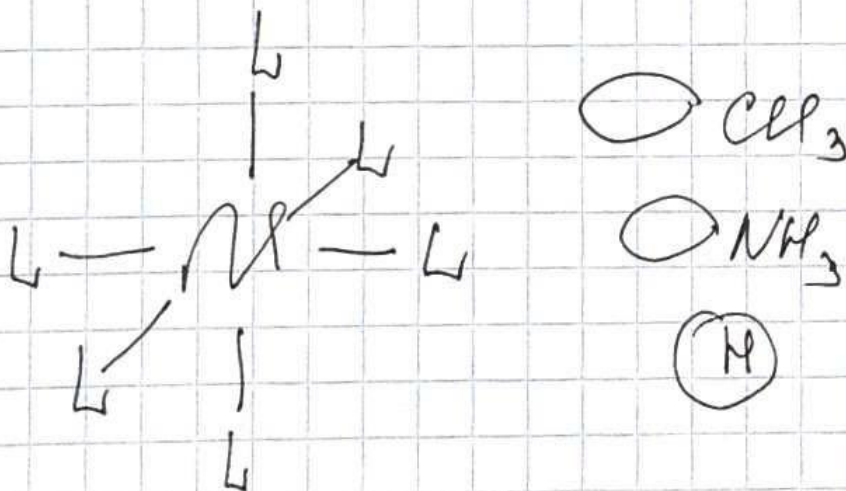
Относ-ся от АКФ.

1- лиганды преетают дыть  
точнее. зарядание, у них  
появляея орбитали.

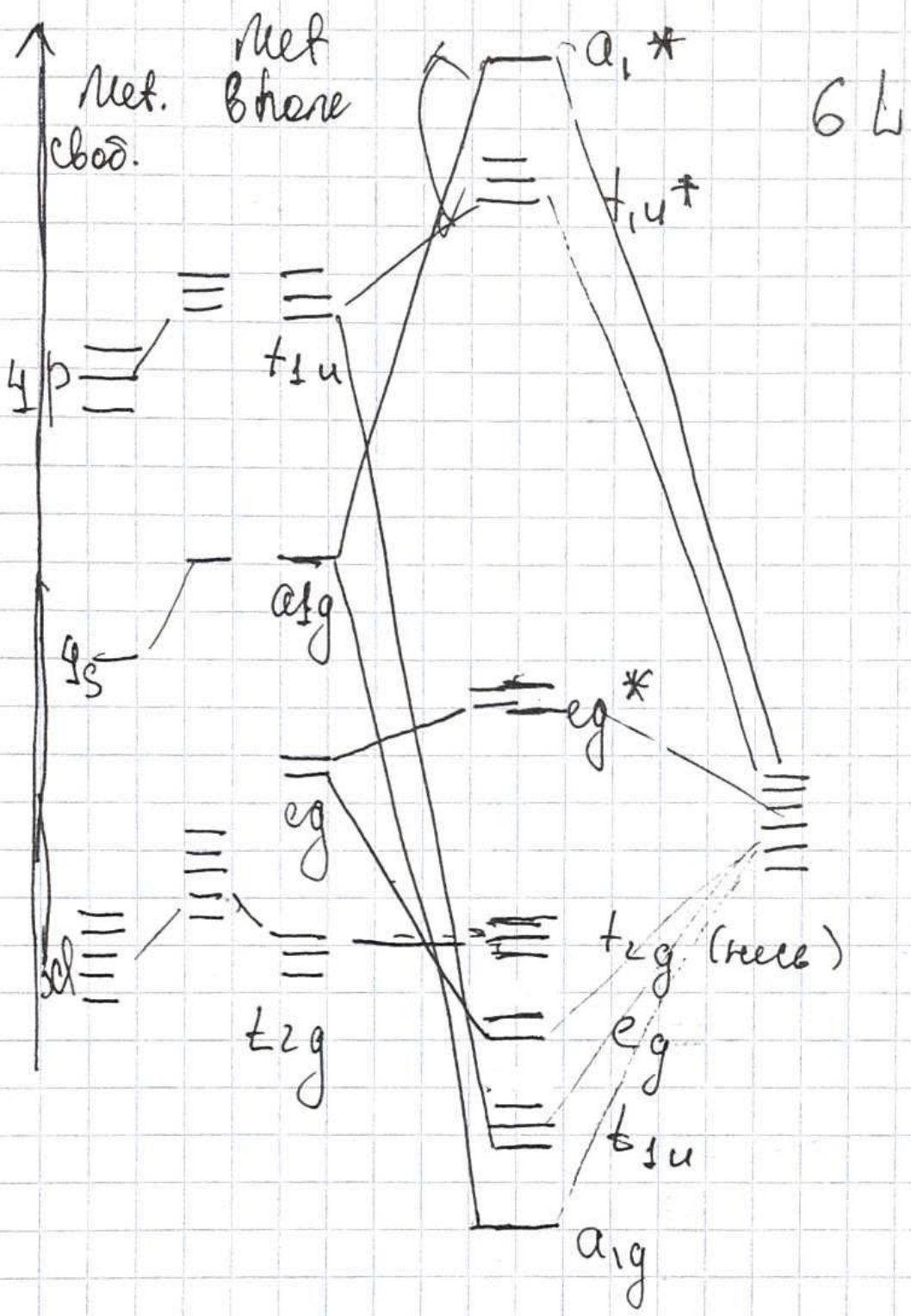
2. у мет. комплексом  
группе  $sp$  орбитали.

лиганд.  $d$ -орб орбит.

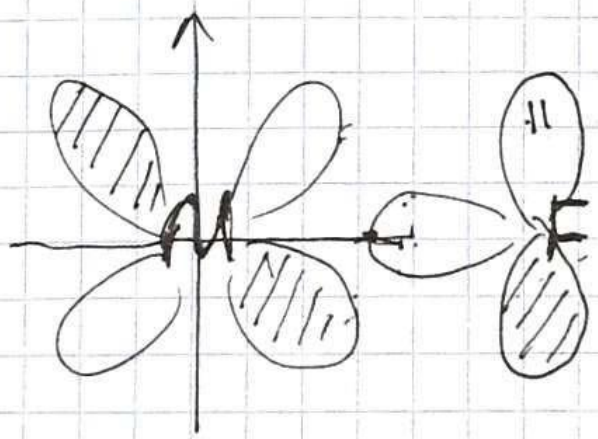
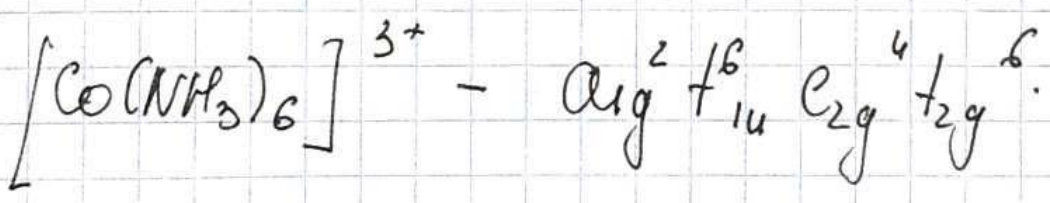
$\sigma$ -связь:







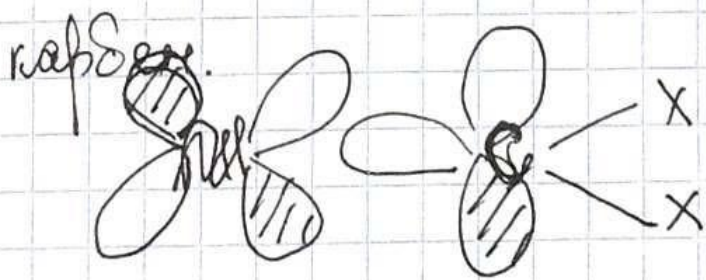
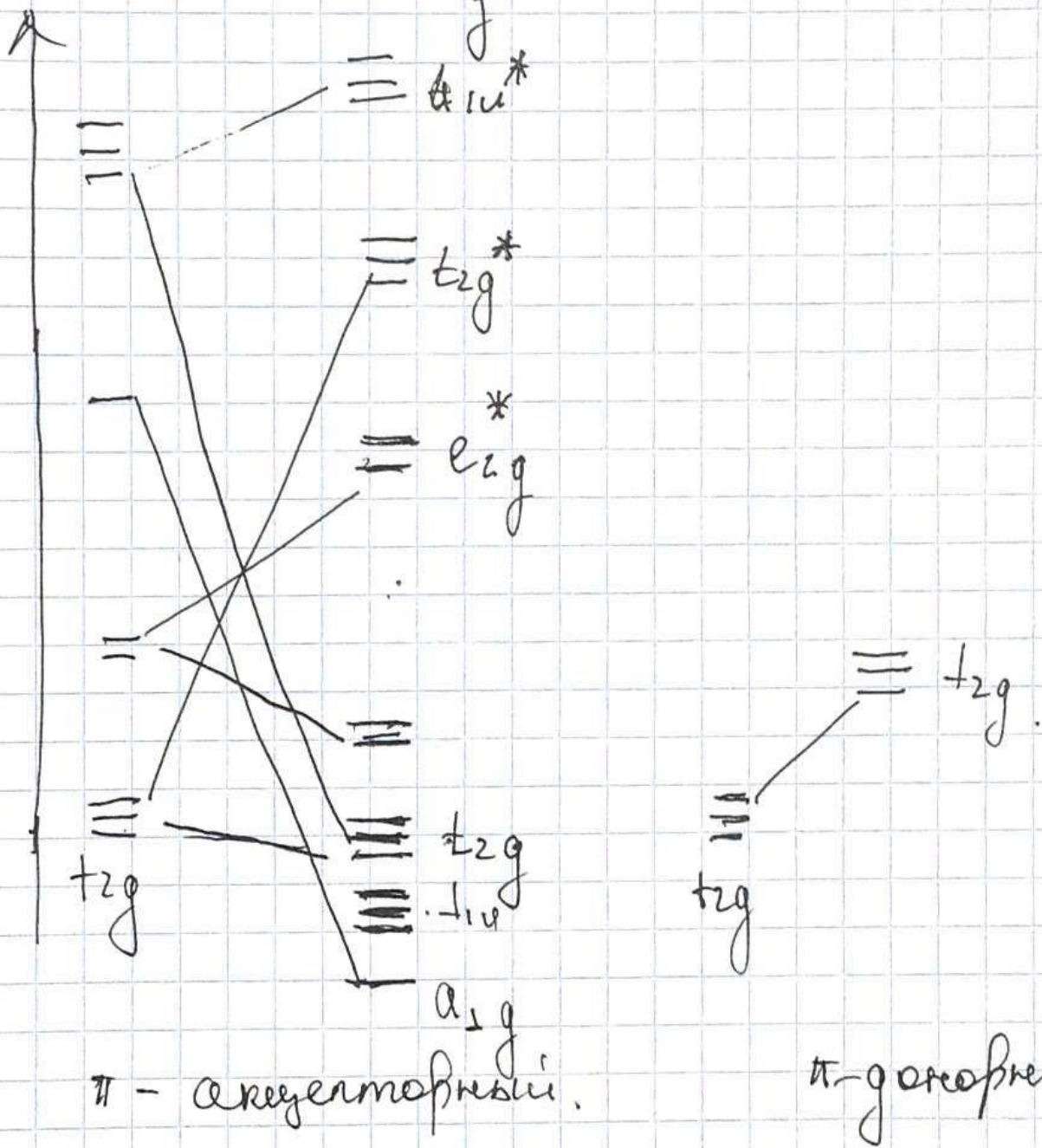
npabeena  
18e



t2g манов-е  
сез. !

$[CoF_6]^{2-}$   $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_{2g}^4 t_{2g}^4 e_{2g}^{*2}$

π-акцепторный π-донорный ( $F^-$ )



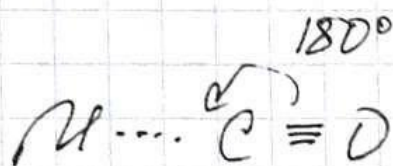
# Переход 4 карбонильны

● Rca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu



[R] -  $H_2, Al, Mg, RAlX$   
 $LiAlH_4$  и др.

$Fe(CO)_5$  - жидк.

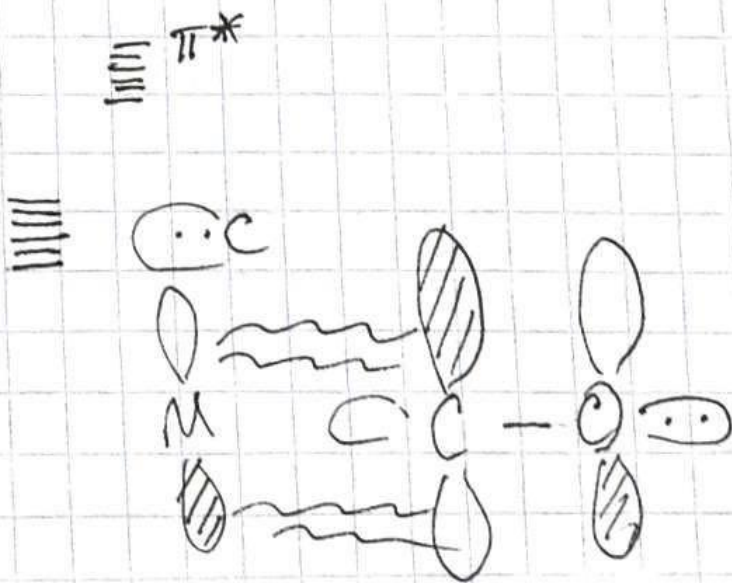
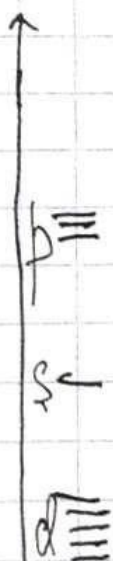
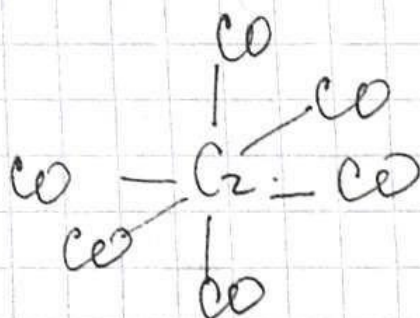


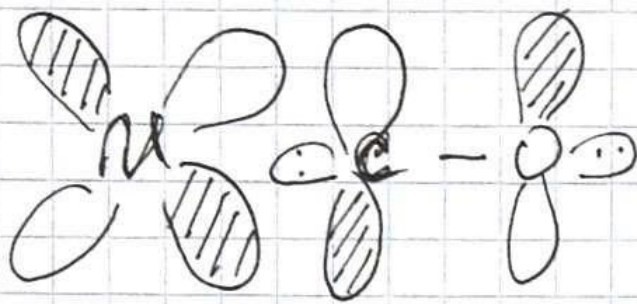
$C \equiv O$  - 2-х е донорный.

$Ni(CO)_4$  - 18e.

$Fe(CO)_5$  - 18e.

$Cr(CO)_6$ .



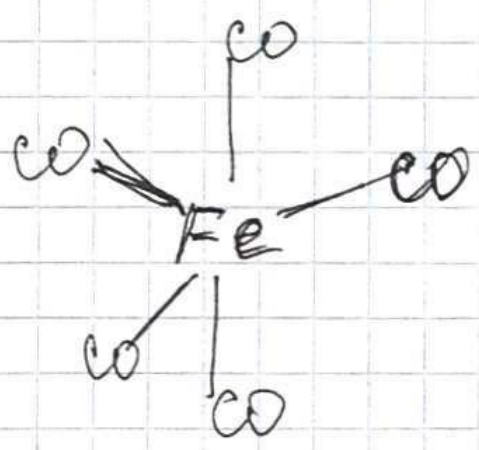
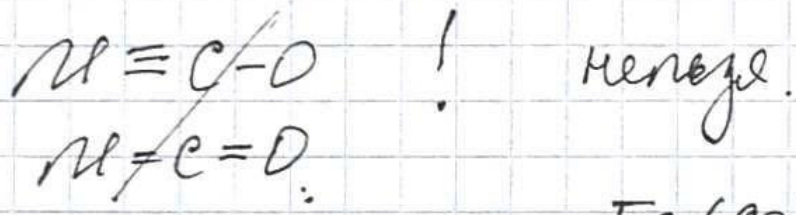


связ. засчет  
 $\pi$ , кот. прихо-  
 дят от мет.

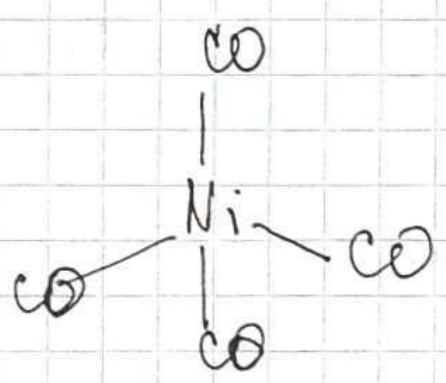
энергия  $\sigma$  связи  
 уменьш, днес-  
 ная связь, днес-  
 с-о

CO связь. множеств.  
 связей.  $\rightarrow$  увелич.

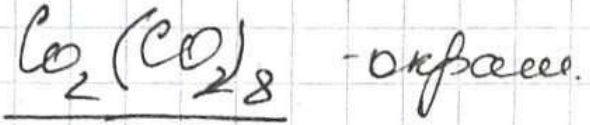
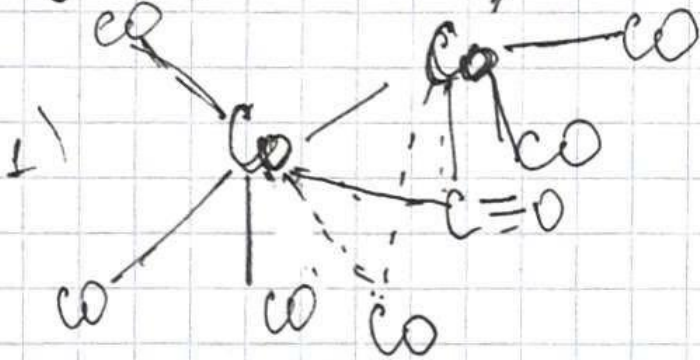
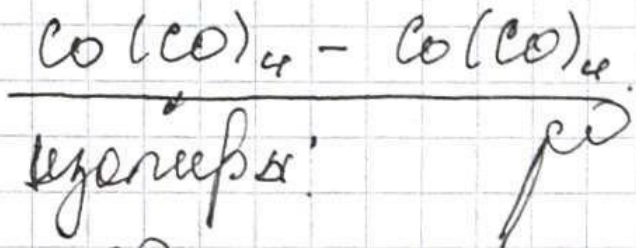
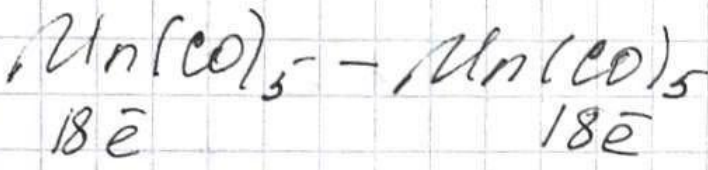
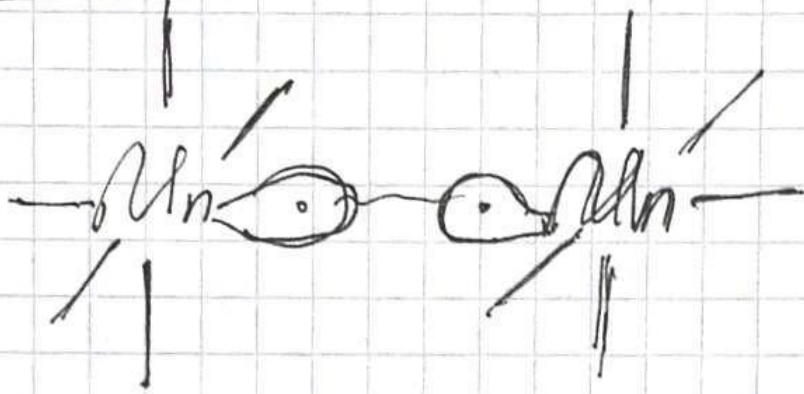
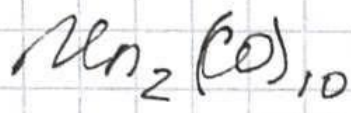
использ.  $\pi^*$ -орбитали.



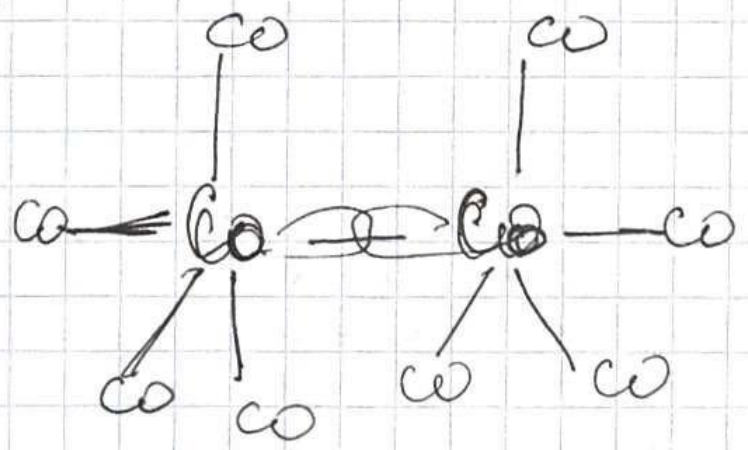
$Fe(CO)_5$ :



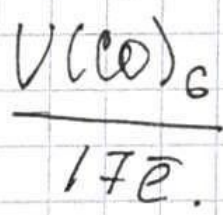
В металлах металл. этот пара зани-  
 мает место в перф. полнзоре, в  
 металлах перф, она гасит  
 во взаимодействии.



форма задочки



2)



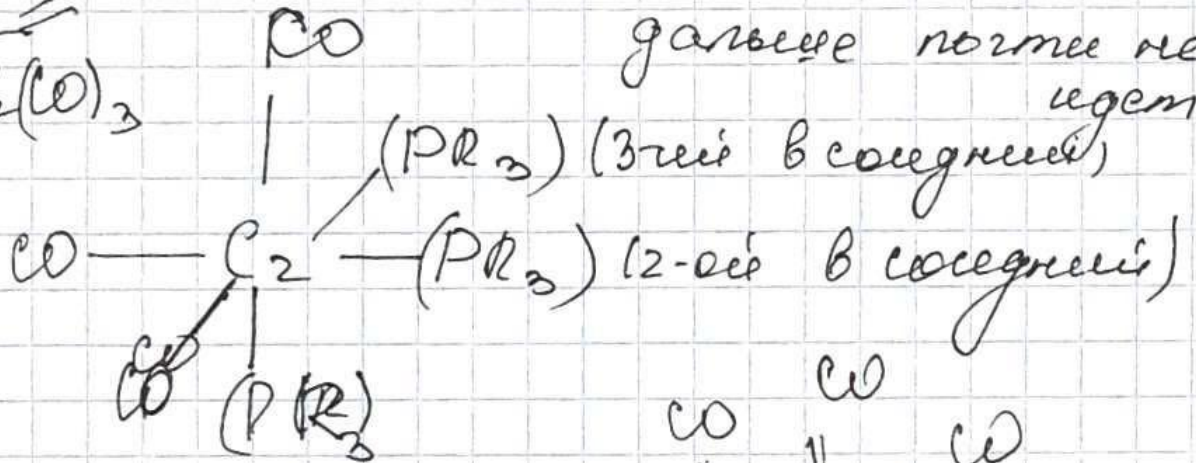
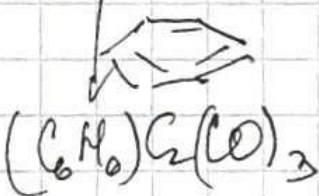
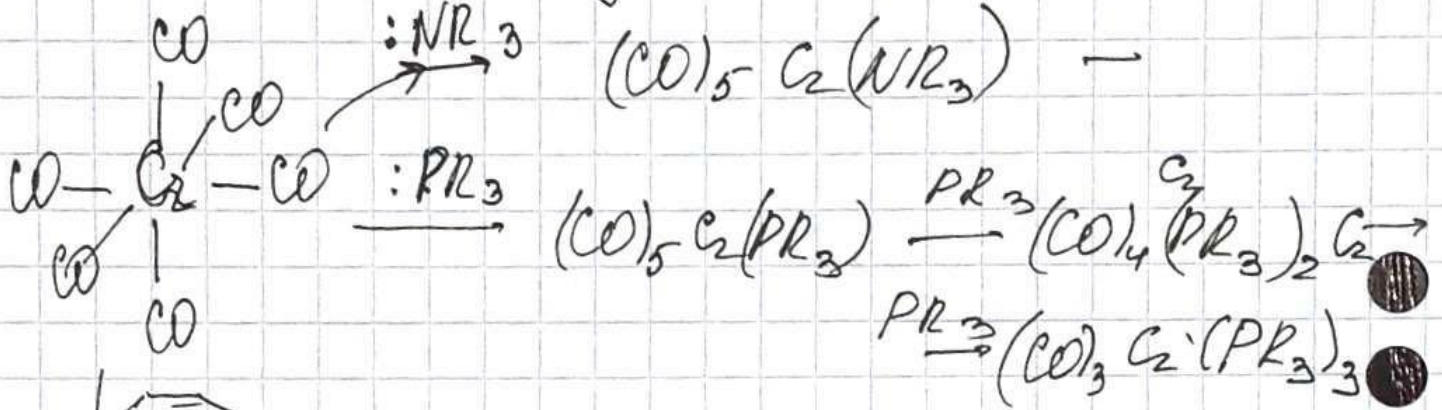
(стерич. фактор)  
 радикал

у Ti нет полного карбонила.

$$\text{CO} - 1,128 \text{ \AA}^{\circ}$$

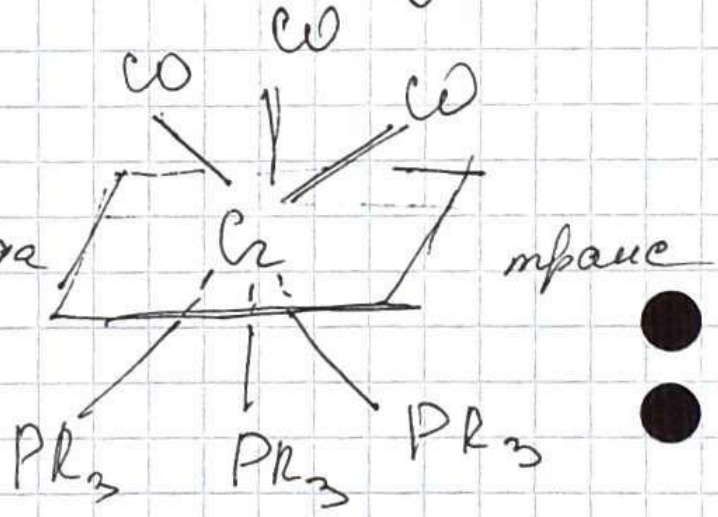
$$\nu = 2143 \text{ cm}^{-1} \quad \leftrightarrow$$

Реакции.

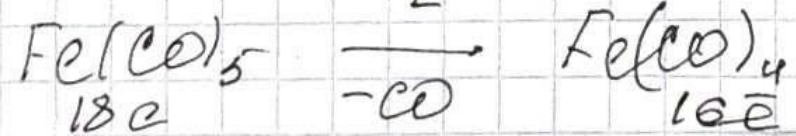
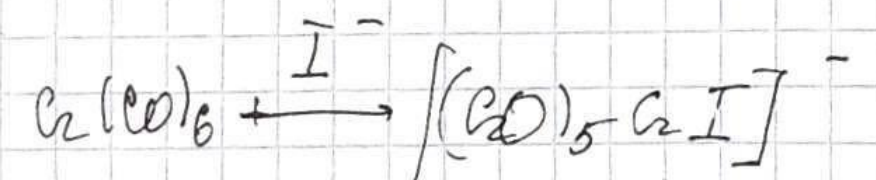


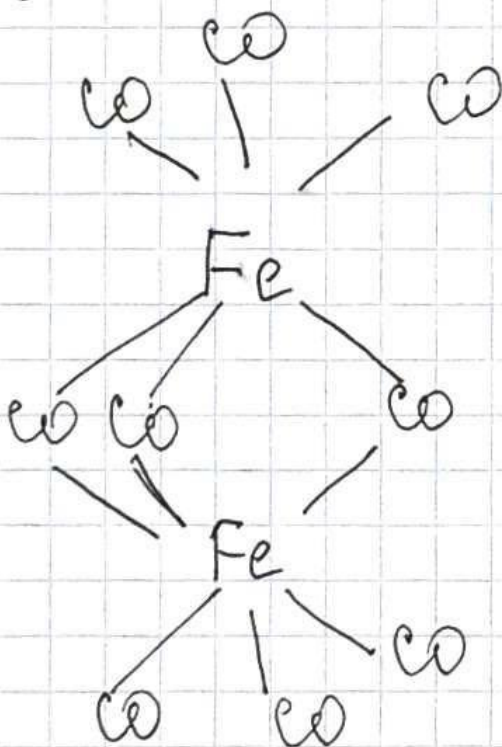
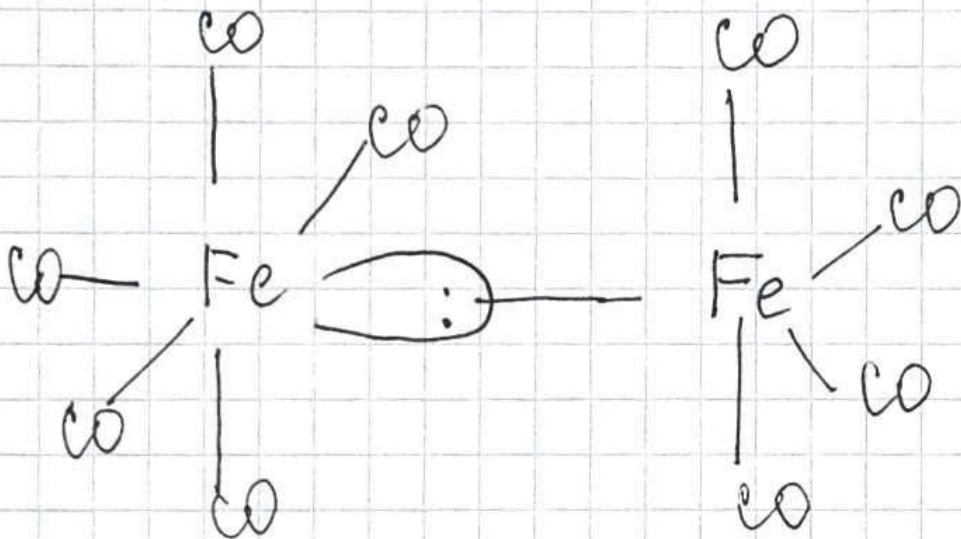
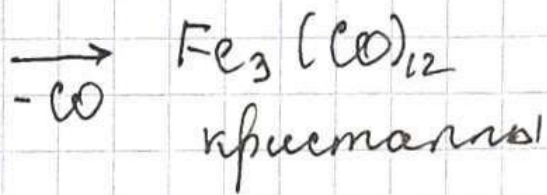
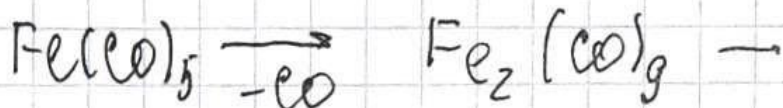
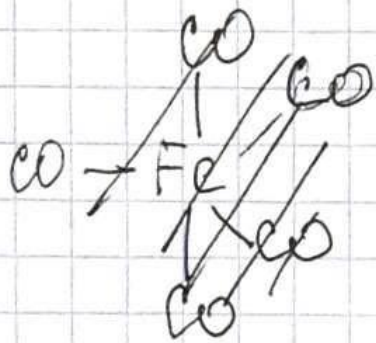
далее по теме не идет.

металлы разного рода в транс-полох. упрен-летом соеу-е.

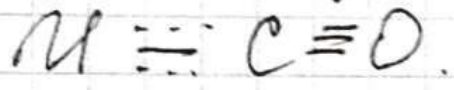


$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$  - реальная табулетка.

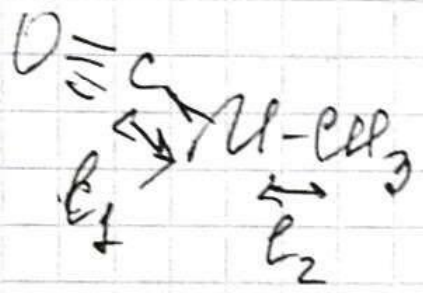




~~Реакции замещения лигандов~~

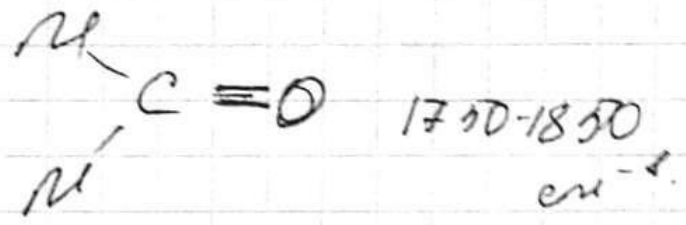


$\nu_2 > \nu_1$

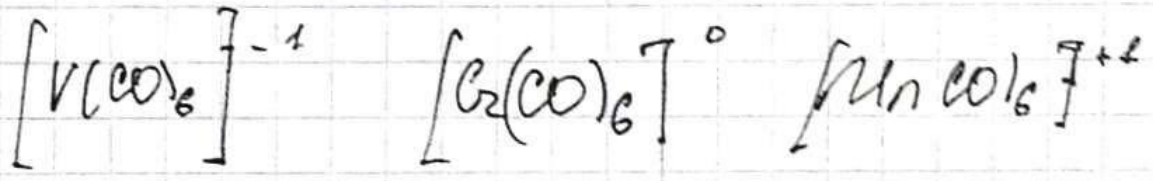


$C \equiv O$  2143  $cm^{-1}$  (свободн.)

Полосы  $M-C \equiv O$  1850-2100  $cm^{-1}$   
местами.



1650-1750  $cm^{-1}$



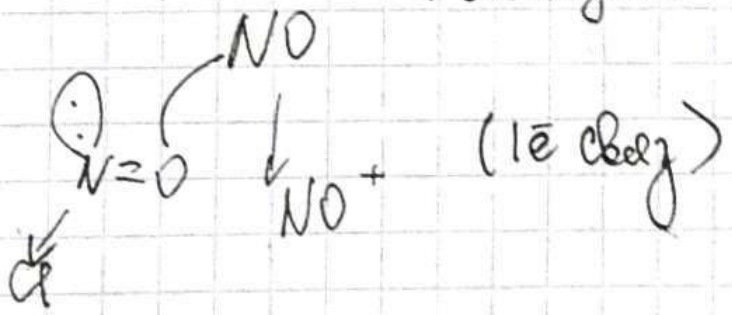
18e

1860  $cm^{-1}$

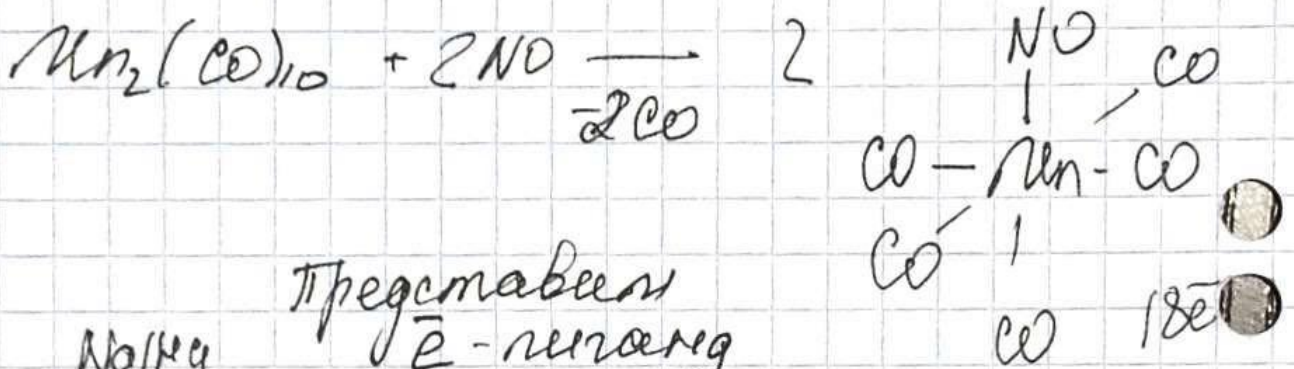
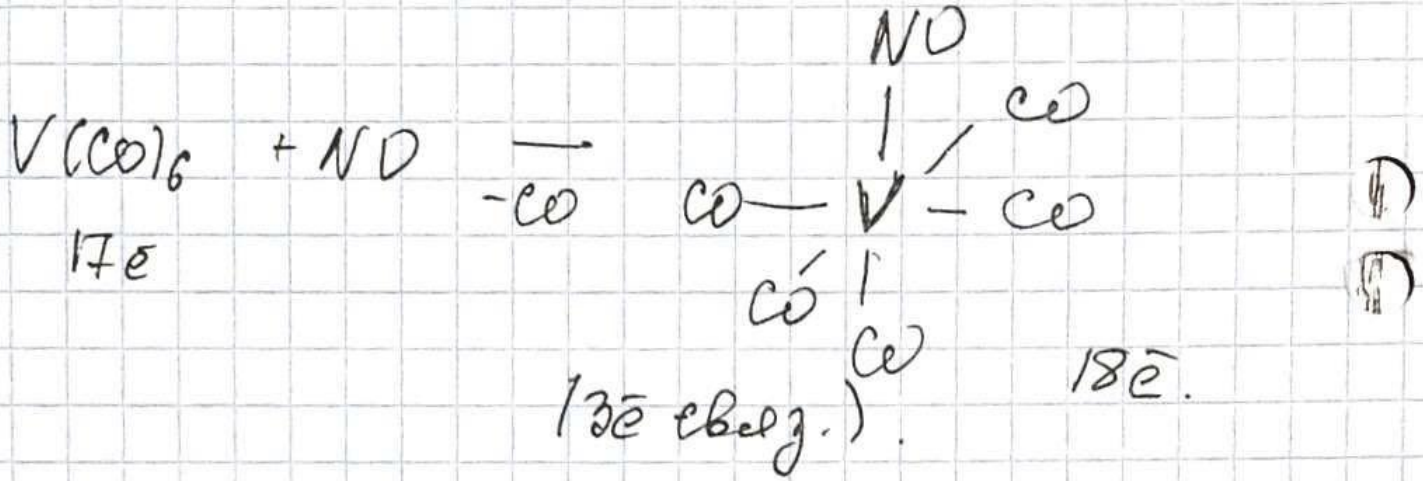
2000  $cm^{-1}$

2090  $cm^{-1}$

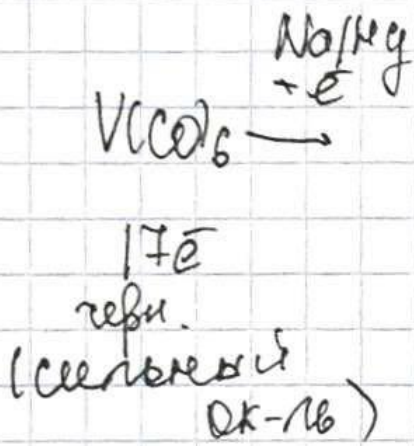
Реакции замещения лигандов.







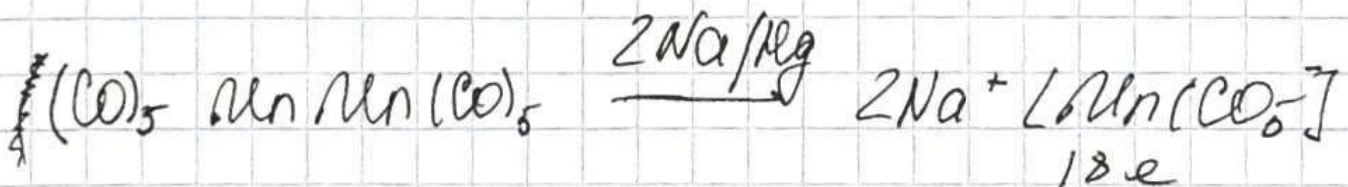
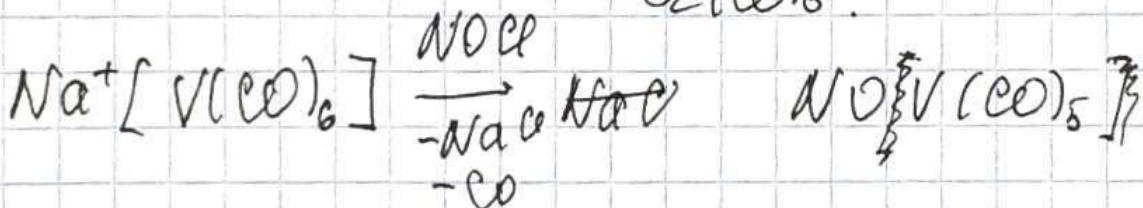
Представлен  
 $\bar{e}$ -лиганда.



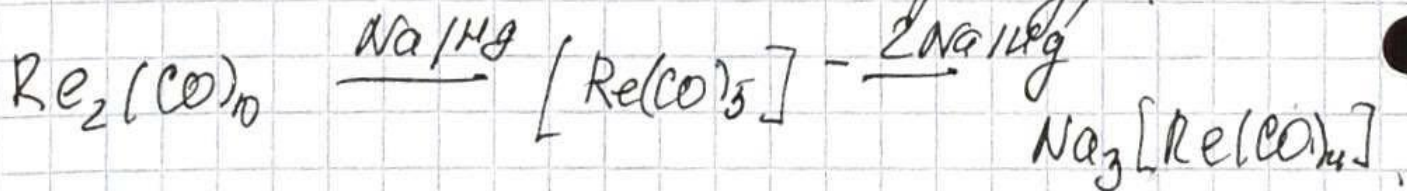
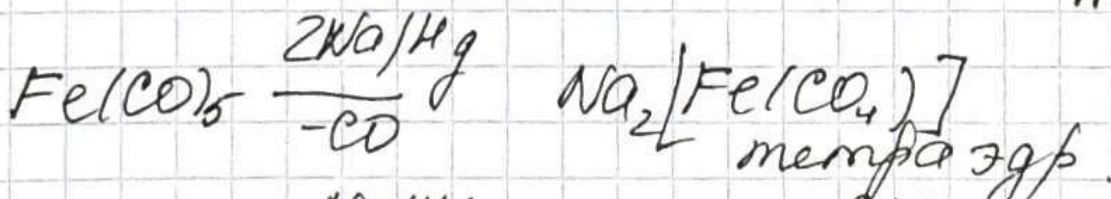
$Na^+[V(CO)_6]^-$  карбонилат

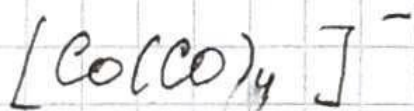
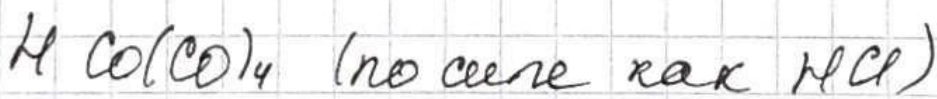
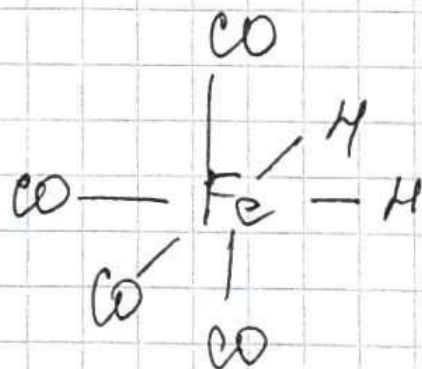
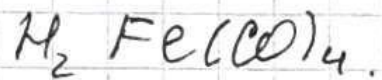
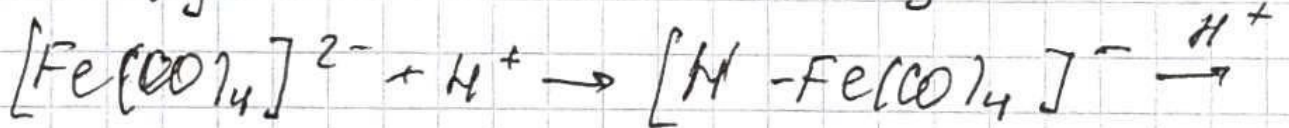
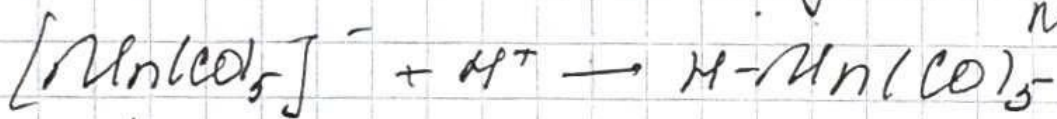
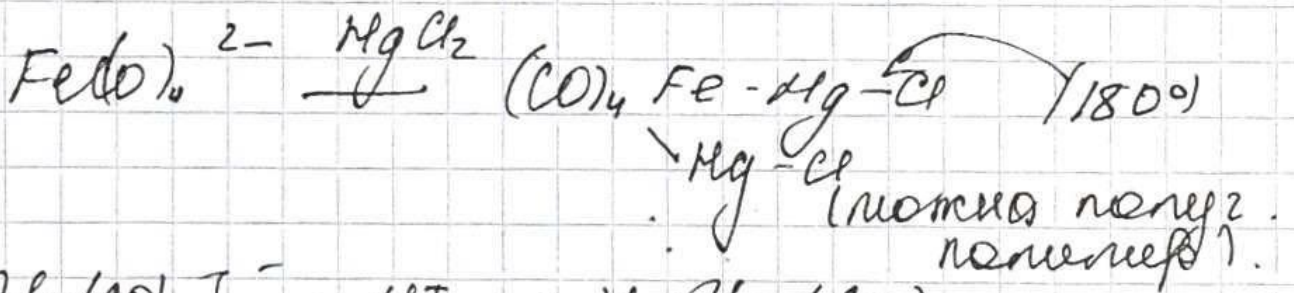
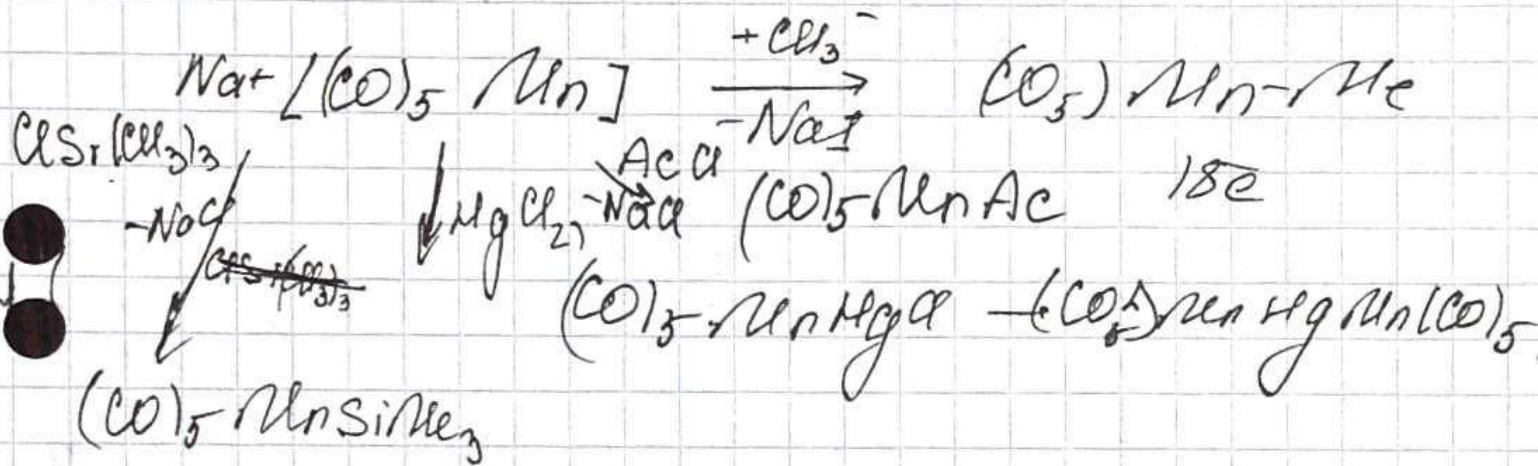
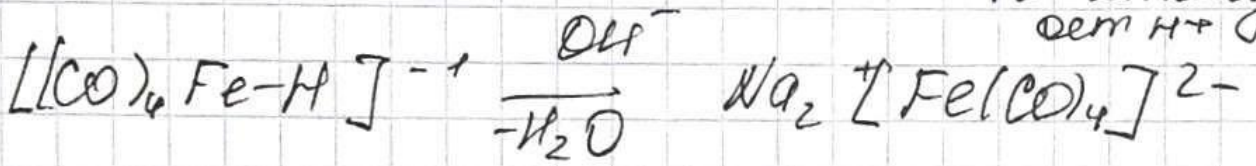
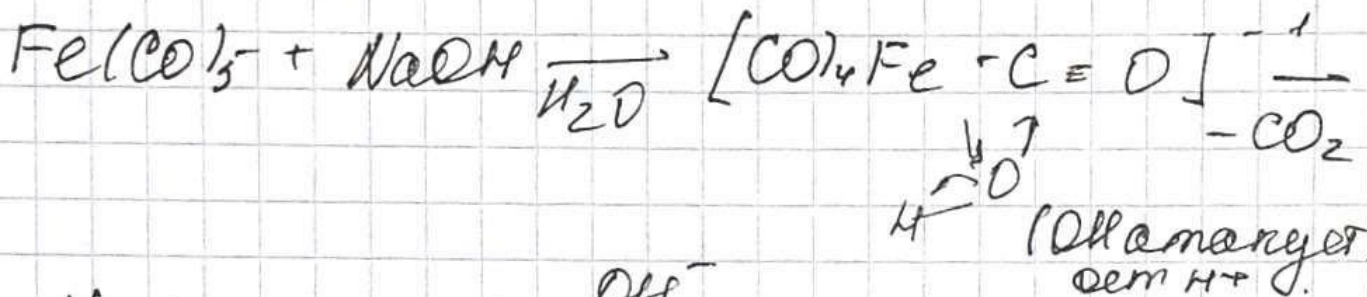
8/10 в 18e.

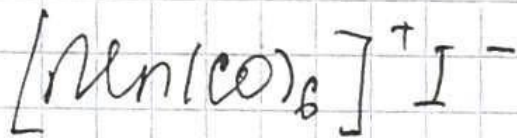
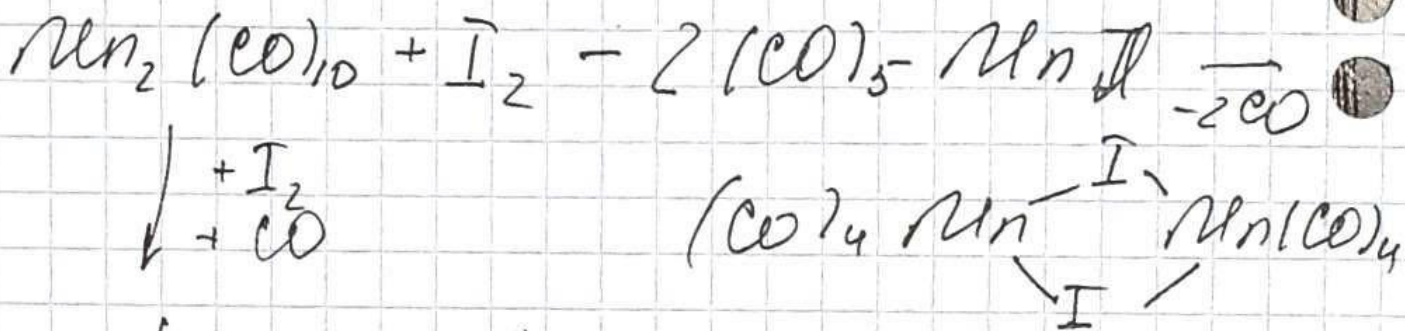
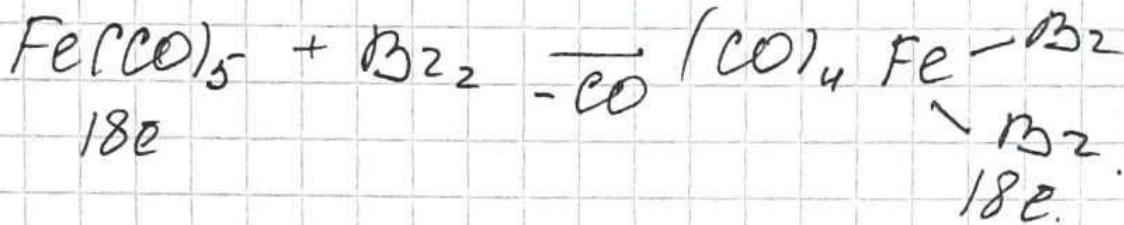
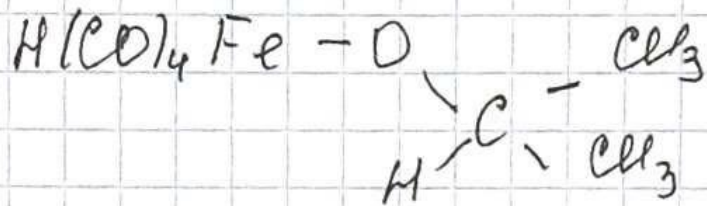
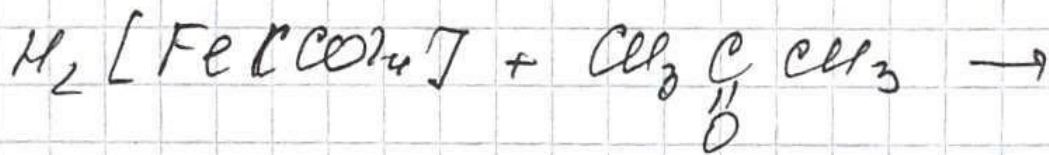
изостр./изоэлектр  
 $Cr(CO)_6$ .



тритон-  
 дицианам.







из пара

Ca Mn Fe CO

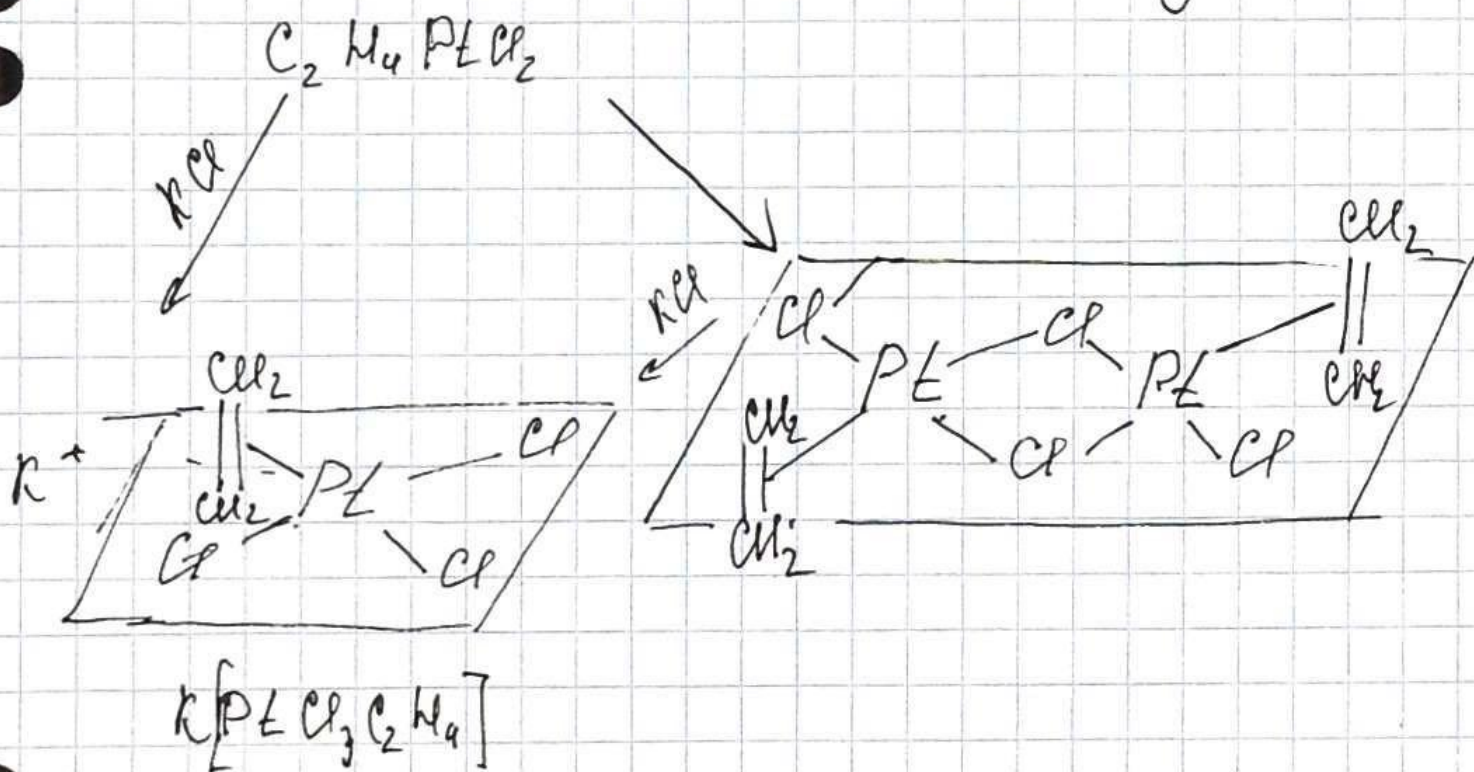
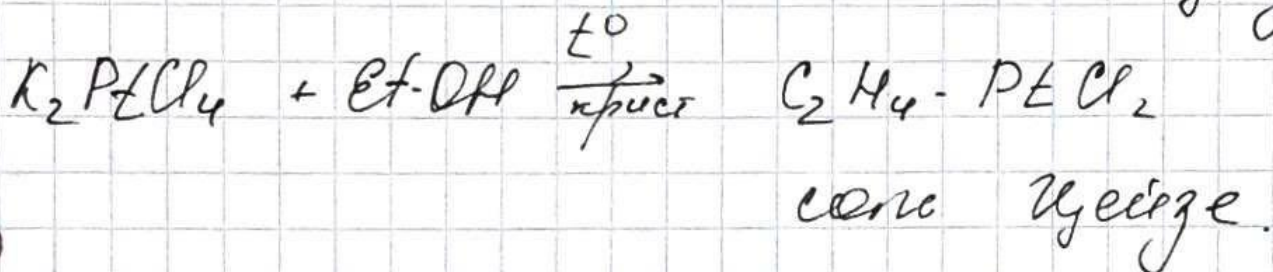
такая сильная  
к-та.

# Лекция 6.

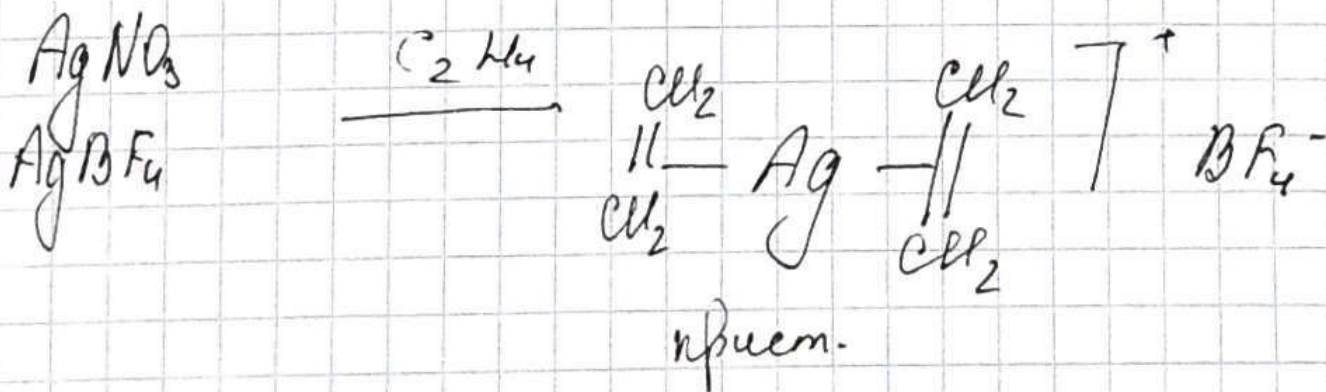
## Олефиновые комплексы

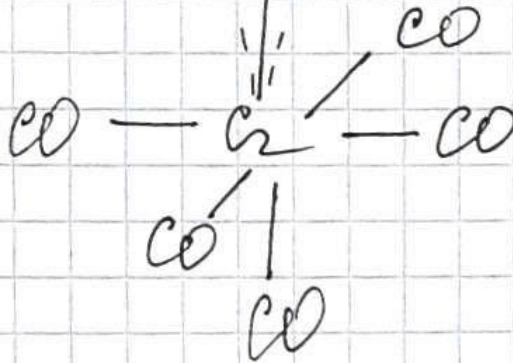
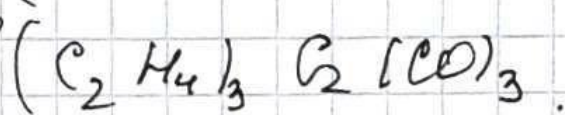
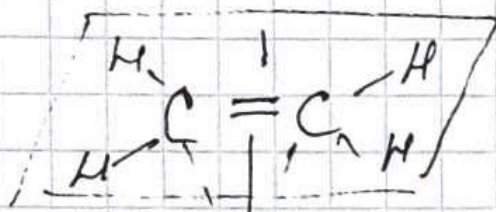
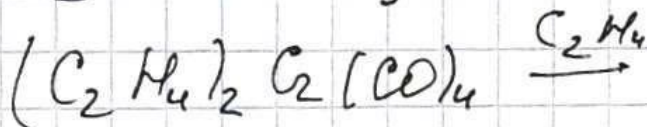
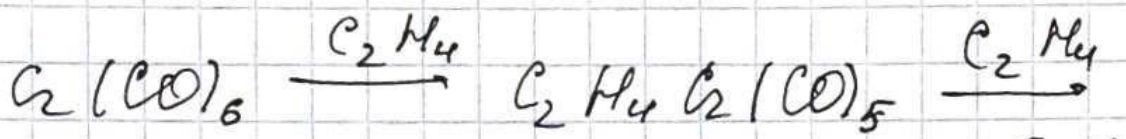
1830-е - первый олефин. комплекс.

(Зееге)



катализатор соли:  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^+$   
 если пропускать  $C_2H_4$ , то раств.





$$\text{C}=\text{C} - 1,34 \text{ \AA}$$

$$\text{C}-\text{C} - 1,54 \text{ \AA}$$

$$\text{C}=\text{C} - 1,45-1,48 \text{ \AA}$$

И.к. спектры (ν)

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 1623 \text{ см}^{-1}$$

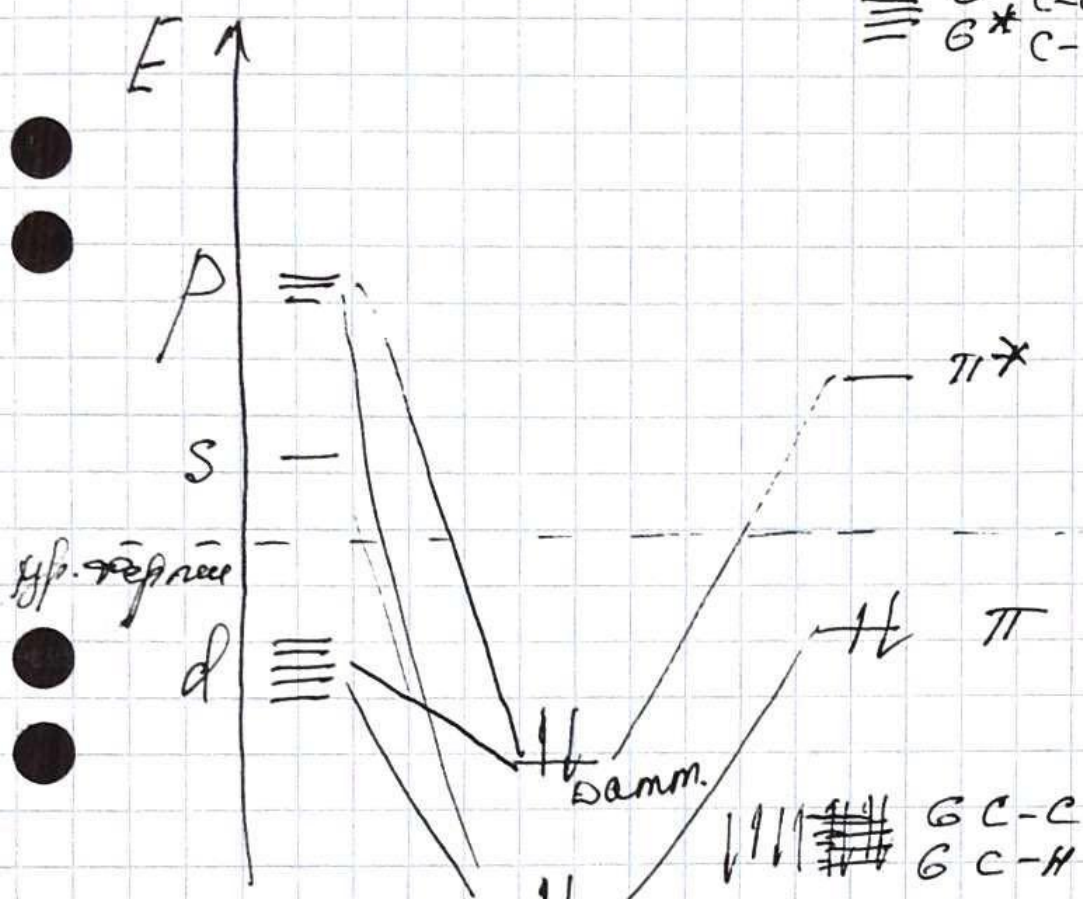
$$(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{AgBF}_4 - 1584$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4 \text{PtCl}_2]_2 - 1525$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4 \text{PtCl}_2]_2 - 1508$$

чем меньше  $d_{\text{C-C}}$ , тем  
 больше частота колебаний

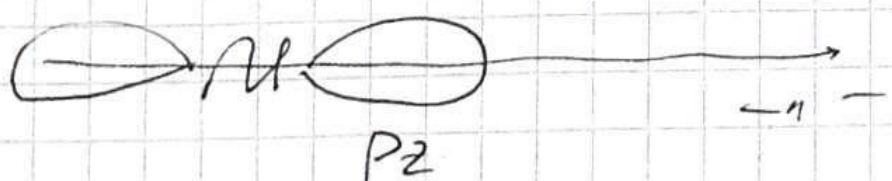
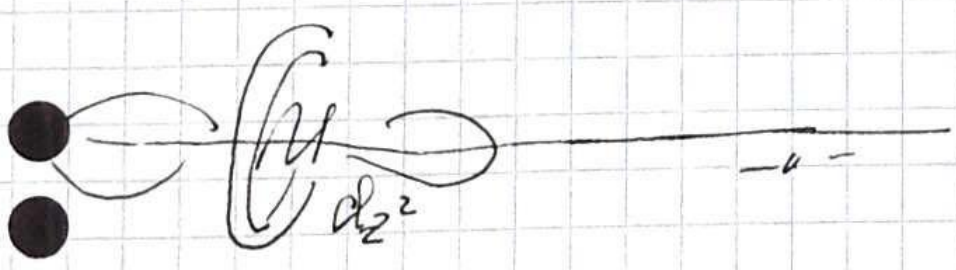
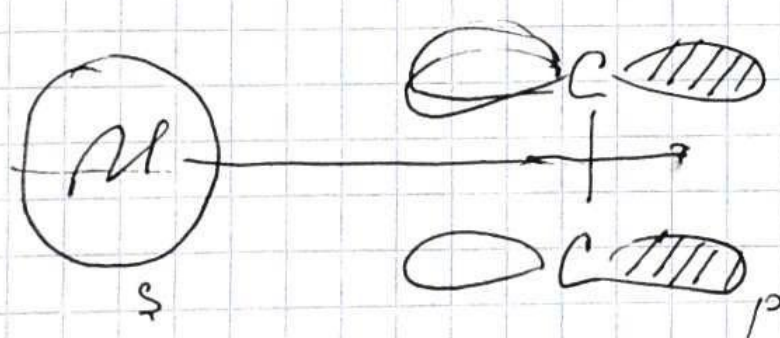
$\equiv B^* C-C$   
 $\equiv B^* C-H$

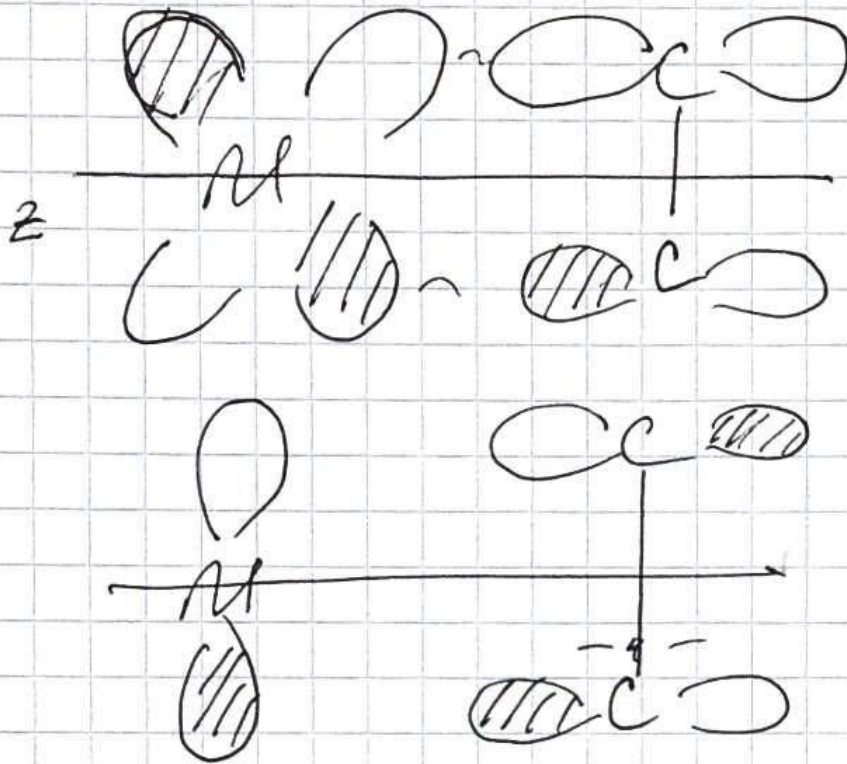




элемент  $B$  связки не вписывают  
 (следов. кезко  $B$  и  
 высшего  $B^*$ )

Доксино-  
 акцентная  
 связь!

Ема  $\pi$  связки  
 была ( $C=C$ ),  
 а теперь на  
 $\delta$ , длина  
 связки увелич.  
 энергия уменьш.  
 т. лотиско  
 уходит

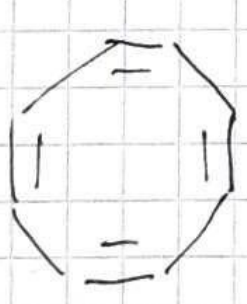




Дампировное   
 в  $\pi$ -e   
 (подарка  
 $\pi$ -металла  
 на  
 металл)

Мет. подает  $\pi$  на связь C-C,  
 C-C ослабляется.  
 модель  $\pi$ -D  $\pi$ -D

в завис. от Мет. то меньше, то  
 больше. выгоднее  $\rightarrow$  донор и акцептор  
 меньше металлы.

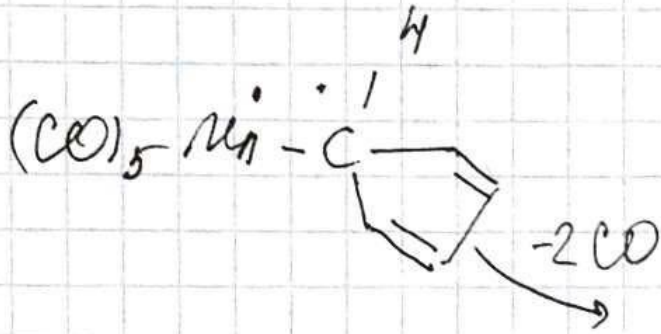
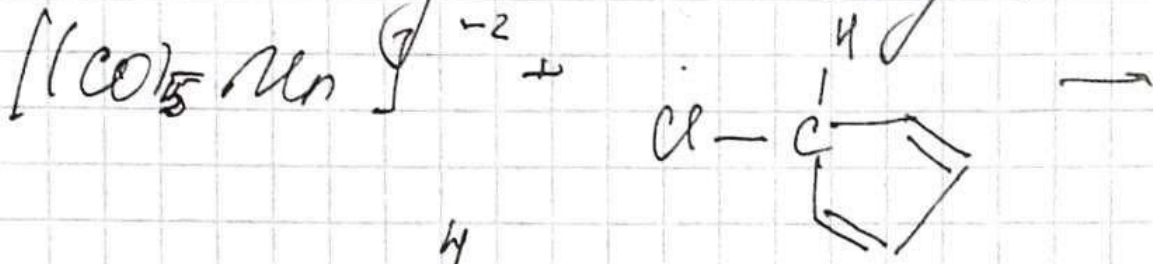


неароматический.



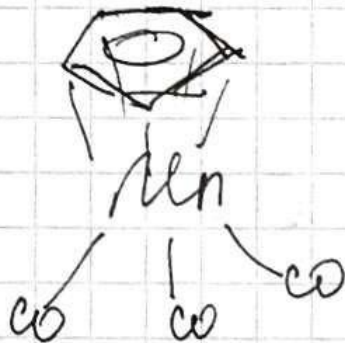
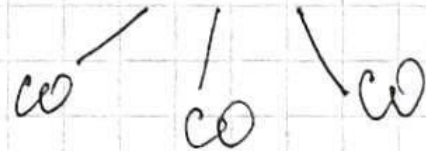
# Лекция 7

Синтетические соединения

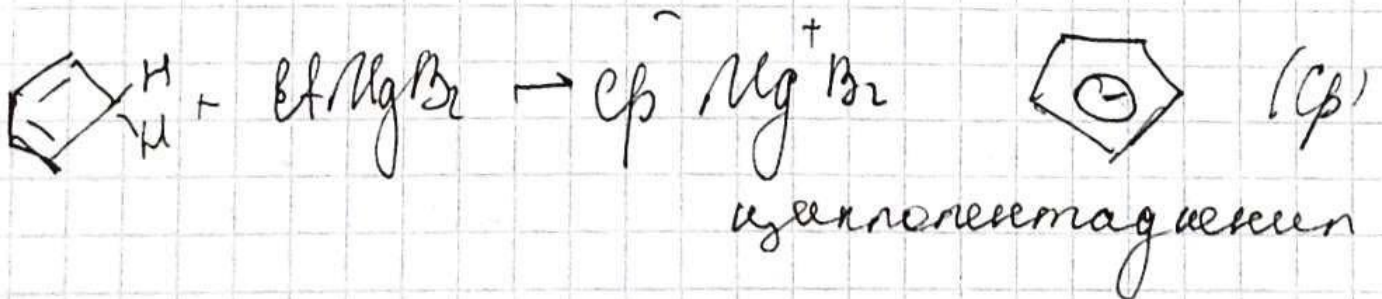
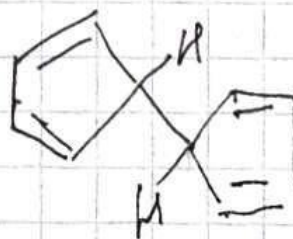
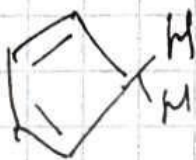


(5e-металл. есть ковал.)

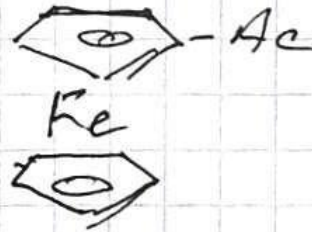
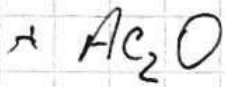
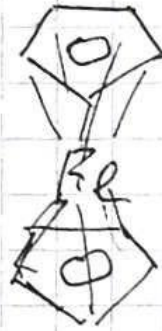
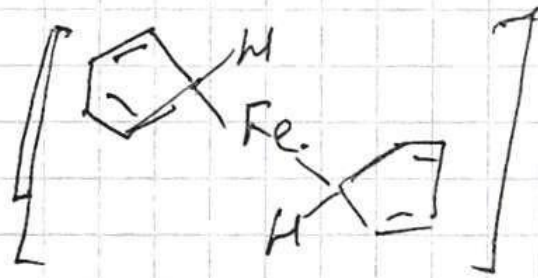
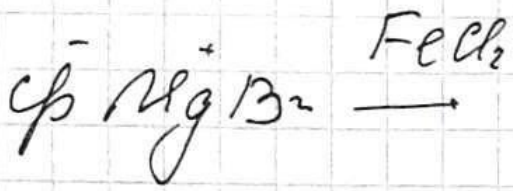
полусинтез



1951 год

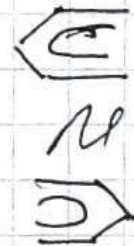
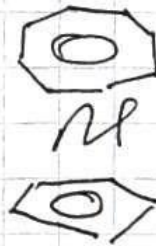
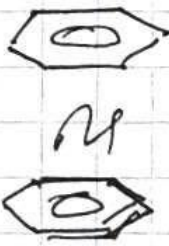






тем. до 400°C

Самые все-х. Экология.



закрытые

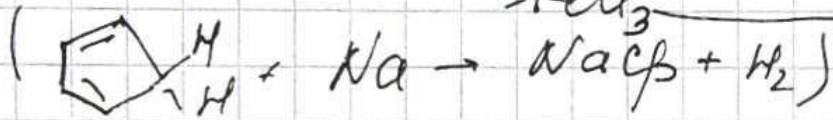
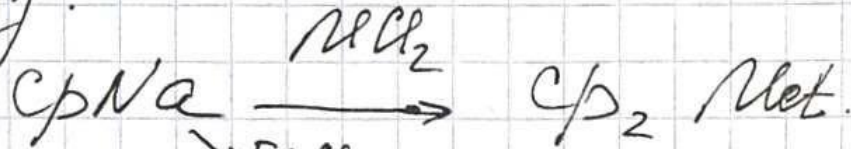
открытые

↑  
правильные

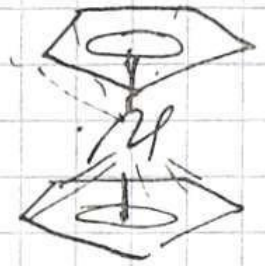


напом.-е . - клиновидные  
слоевые

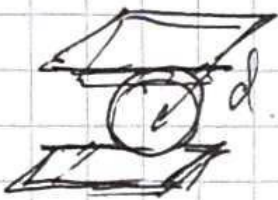
Синтез:



(CpNa воеет FeCl<sub>3</sub>)



самый част. ферроцен Cp<sub>2</sub>Fe  
 ("прымае" свободно враща-ся)



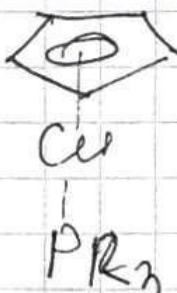
(можно мешать число e в стр-ре)

d(n-s) A<sup>0</sup>:

|    |      |      |      |      |     |      |        |
|----|------|------|------|------|-----|------|--------|
| Ti | V    | Cr   | Mn   | Fe   | Co  | Ni   | Cu     |
|    | 2,28 | 2,16 | 2,14 | 2,06 | 2,1 | 2,19 | (2,25) |

два уровня  
 сильнее? металл-лоуд. фронт.  
 и фронт. и 2,43

гру  
 Cu  
 только

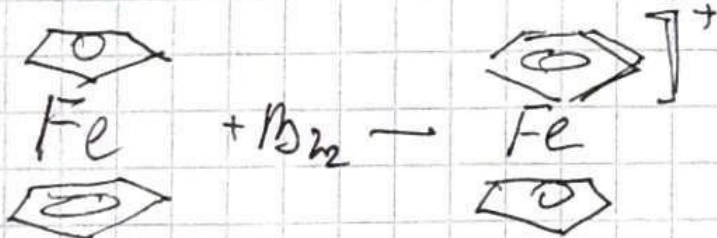


Все металлы фронт.

у Mn закона

2,14-низкоэнерг.

2,43-высокоэнерг.  
 Fe<sup>2+</sup> - 2,07 A<sup>0</sup>.



B<sub>2</sub><sup>-</sup> (фрагмент, парамаш.)

если сумма  $d_{et}^0$ , то  $\sigma$   
 газ  $5e^-$ , а если  $d_{et}^{2+}$ , то  $\sigma$  газ  $6e^-$

$\sigma_2 Fe - 18e^-$ ,

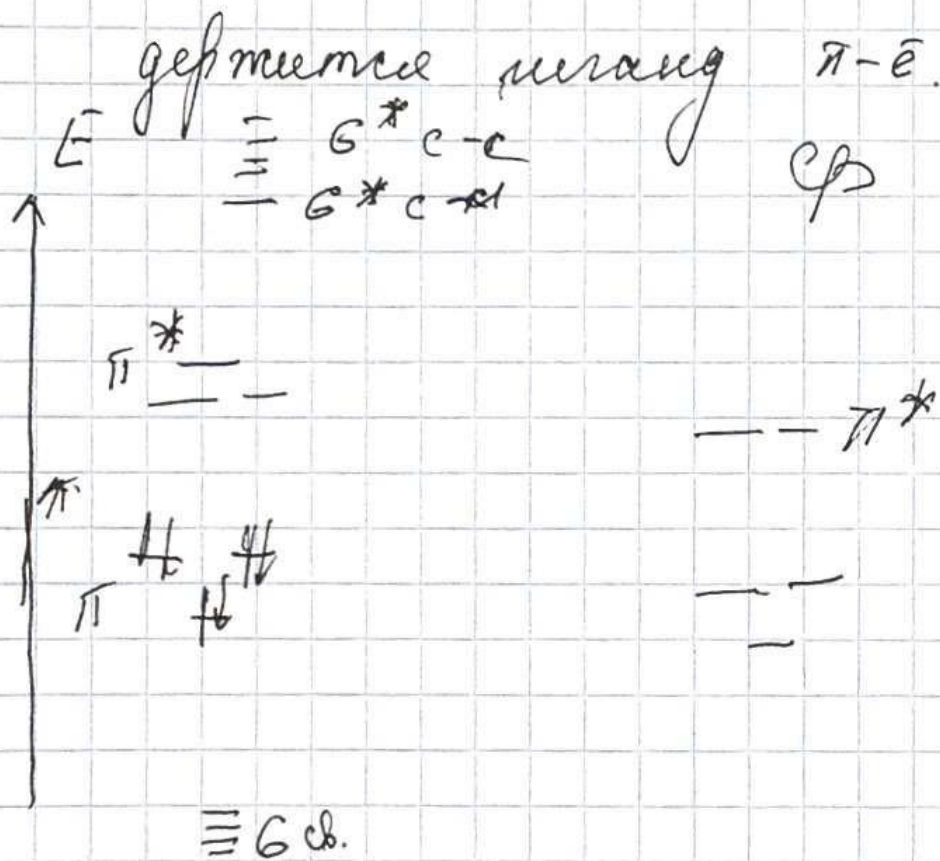
$Mn - 17e^-$

$Cr - 16e^-$

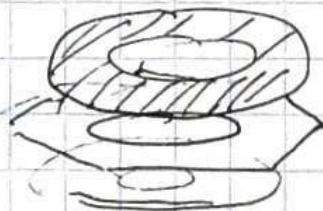
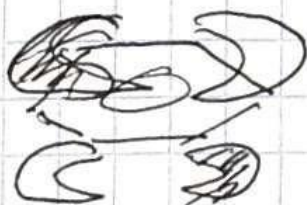
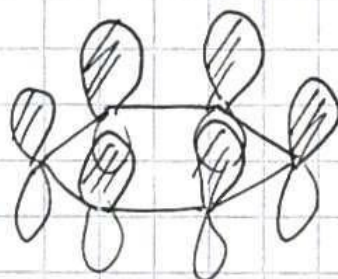
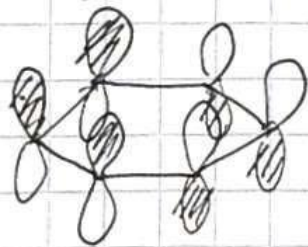
$V - 15e^-$

$Co - 19e^-$

$Ni - 20e^-$



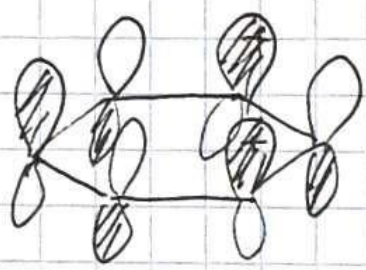
$e_{orb}$



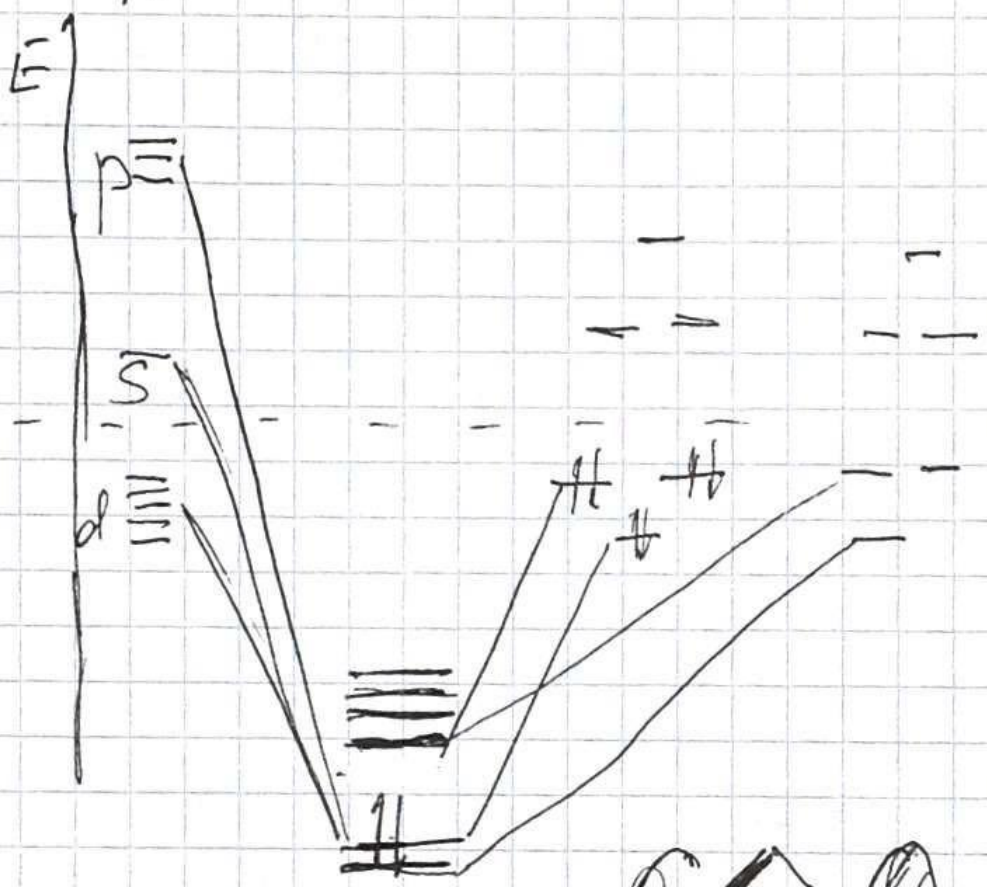
$6e^-$

$2e^-$

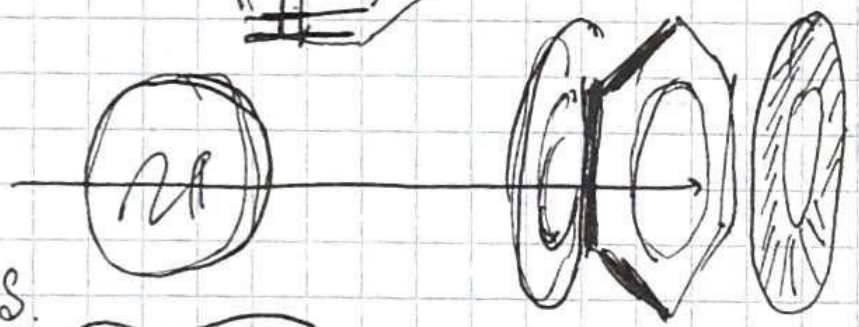
много узлов  
самая выс. по энергии



$M$



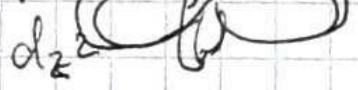
FC opd.



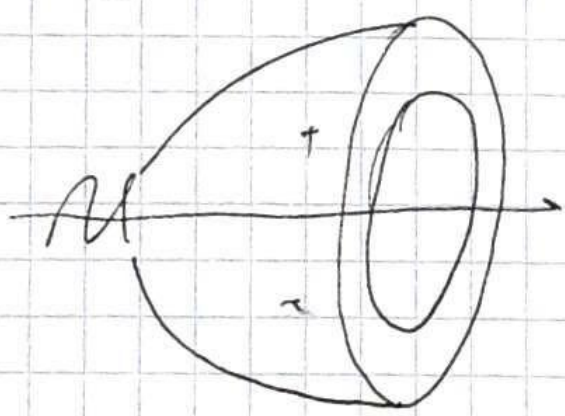
s.



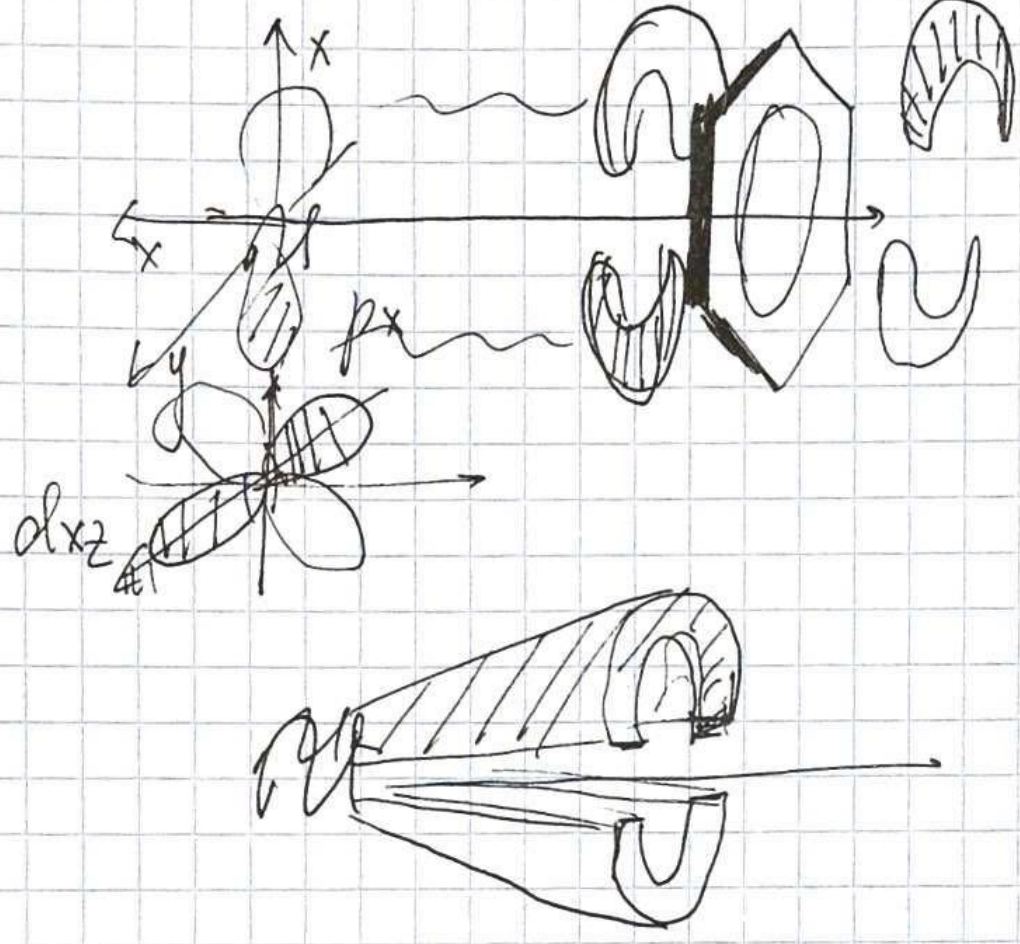
$P_z$



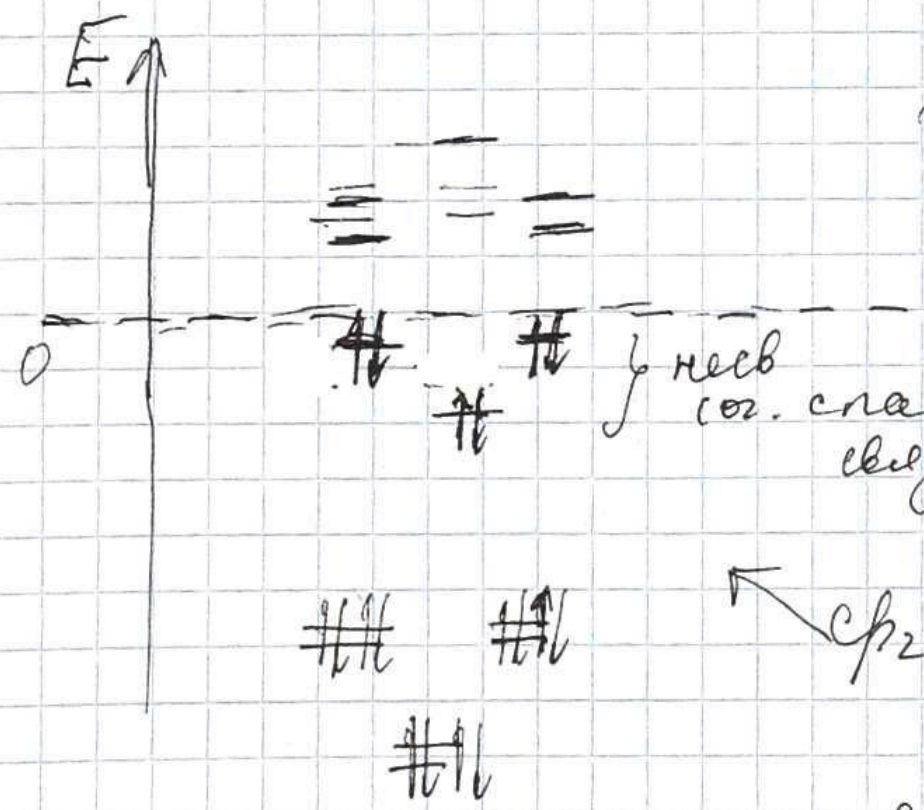
$d_{z^2}$



парабола - в  
F усложнение.



(вместе с  
поверхн на  
90°)

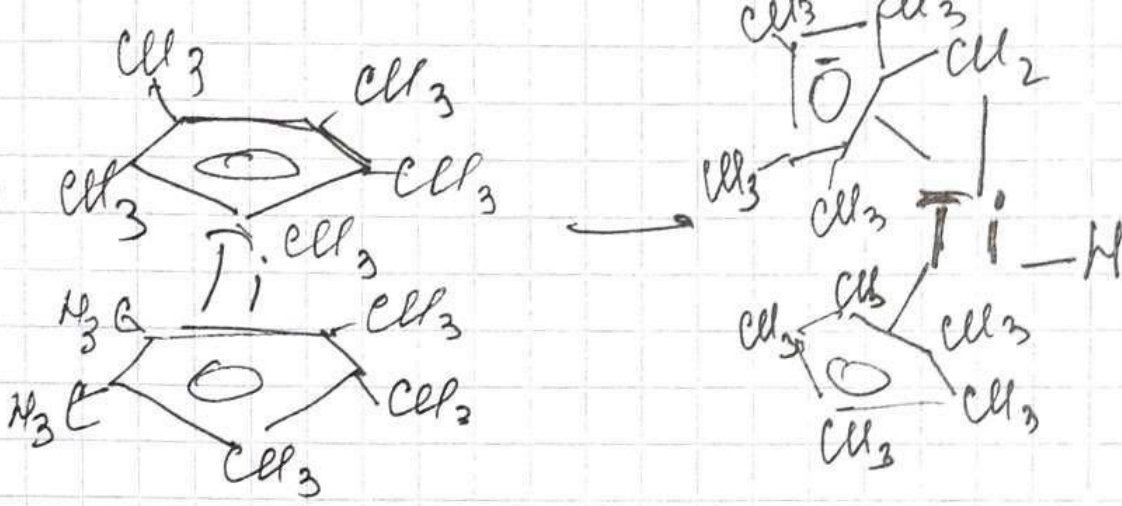


число ат. с  
влияет на  
число разгр.  
срдитателн

← ср<sub>2</sub> Fe 18e

у ср<sub>2</sub> Co 19e  
ē на разгр.

(если есть ē на разгр d M-e  
увелеч.-се)  
ср<sub>2</sub> Co - как удел мет (19e)  
p-p атомов у дел. мет.

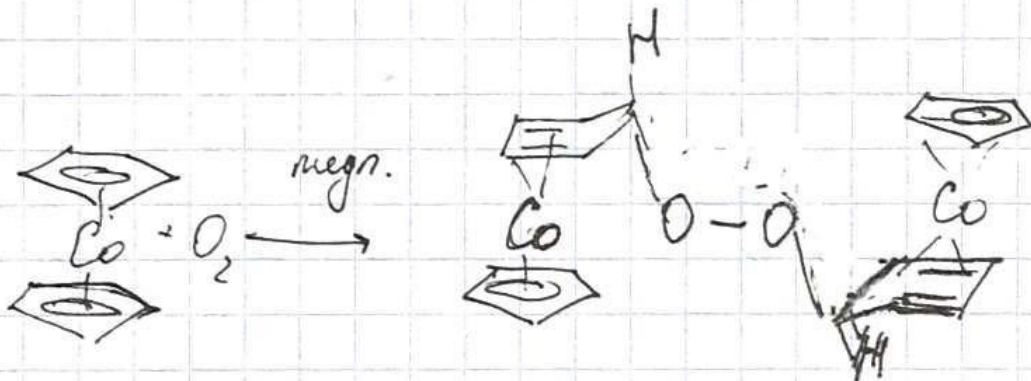
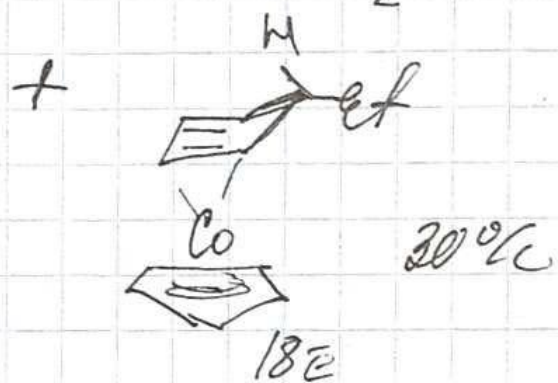
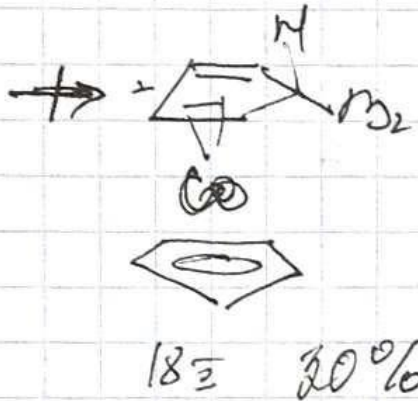
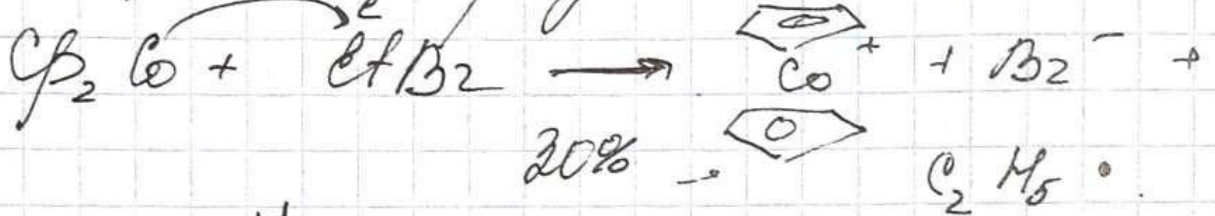


Periode 8

$Cp_2Co$  - *separasi*

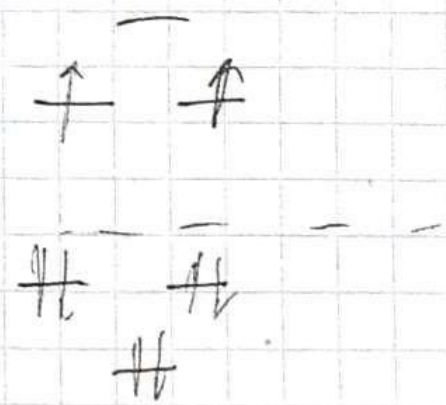
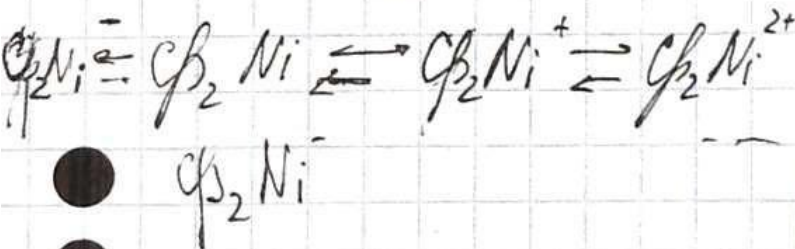
$Cp_2Co^{+}$  - *merusak*

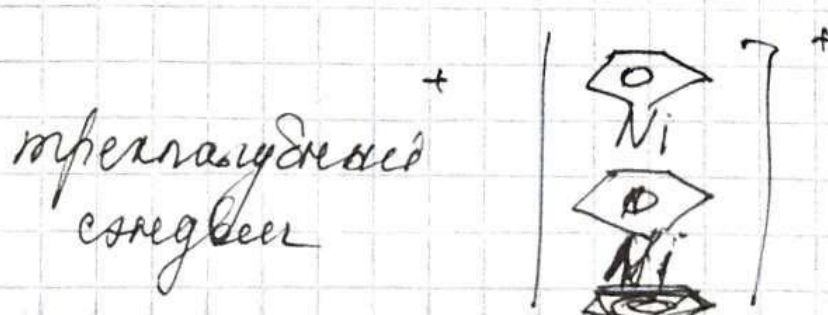
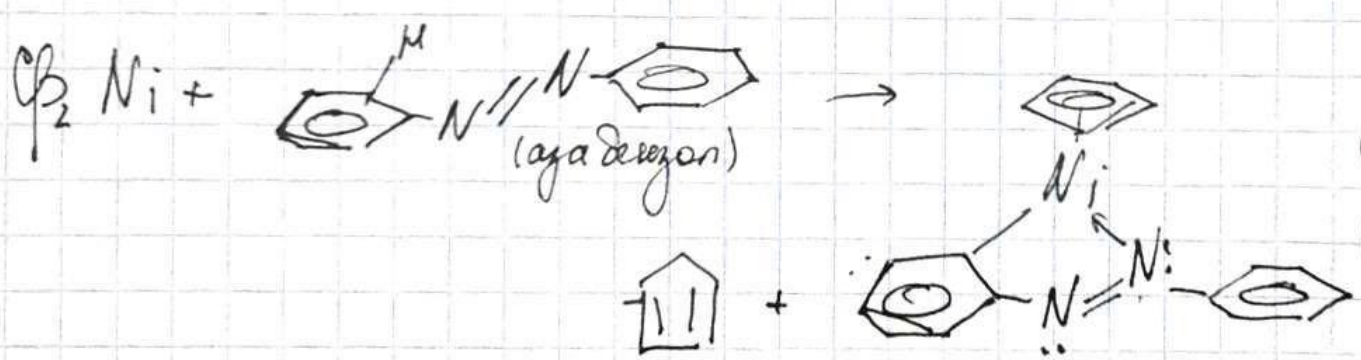
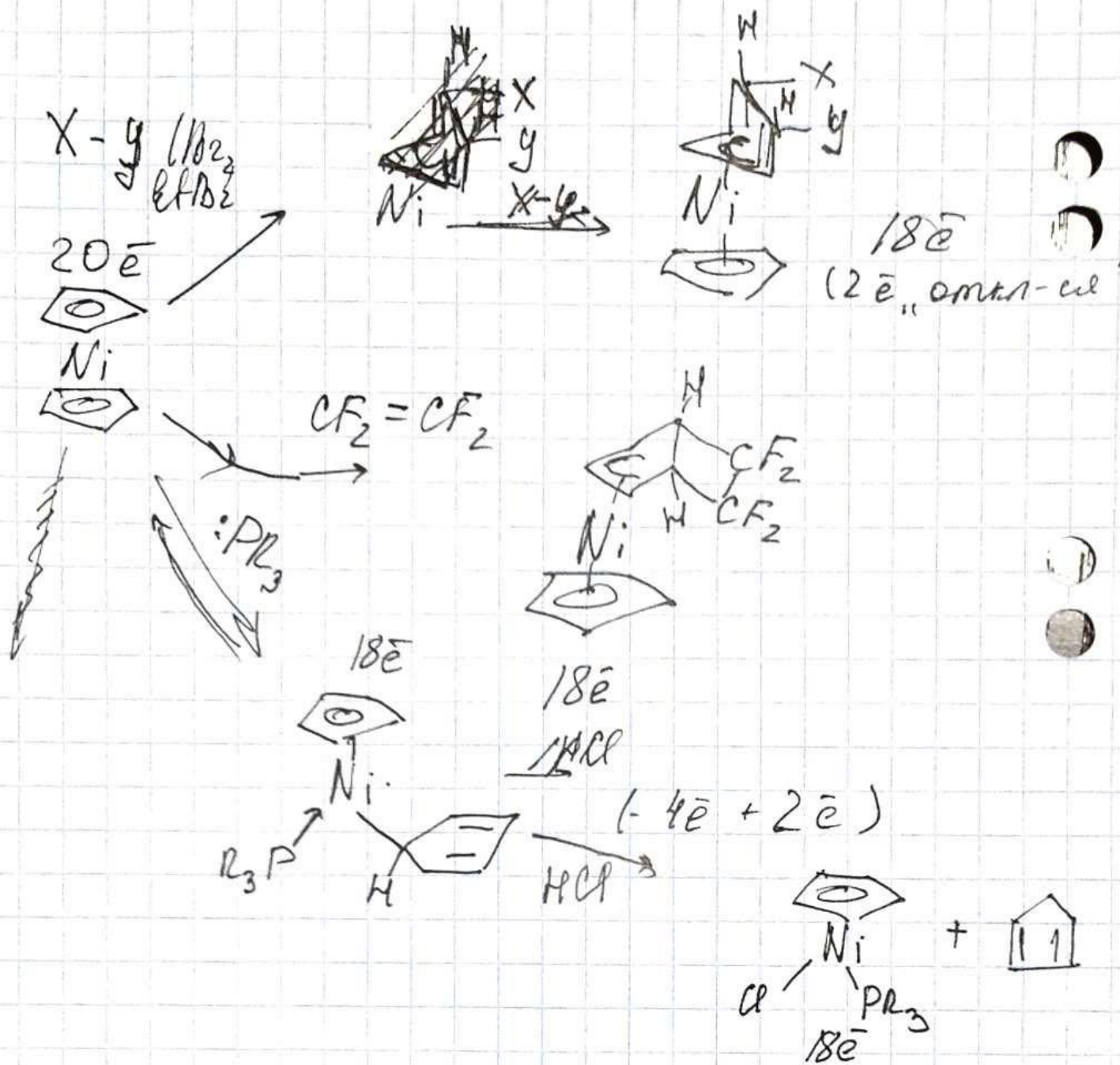
$Cp_2Co$  - *pagukan*



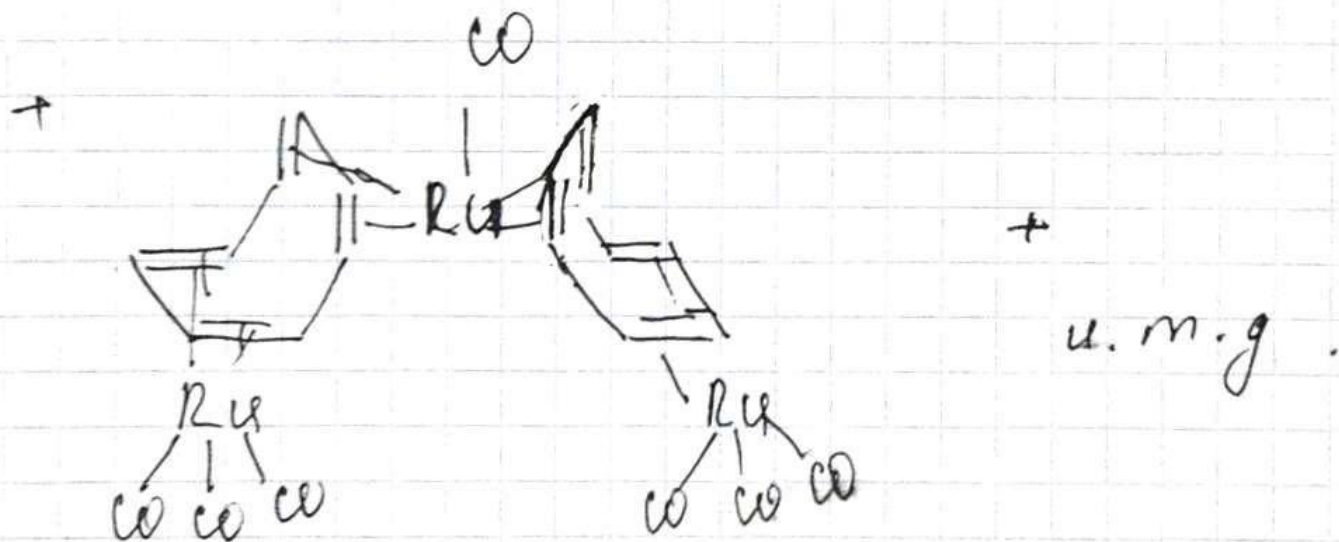
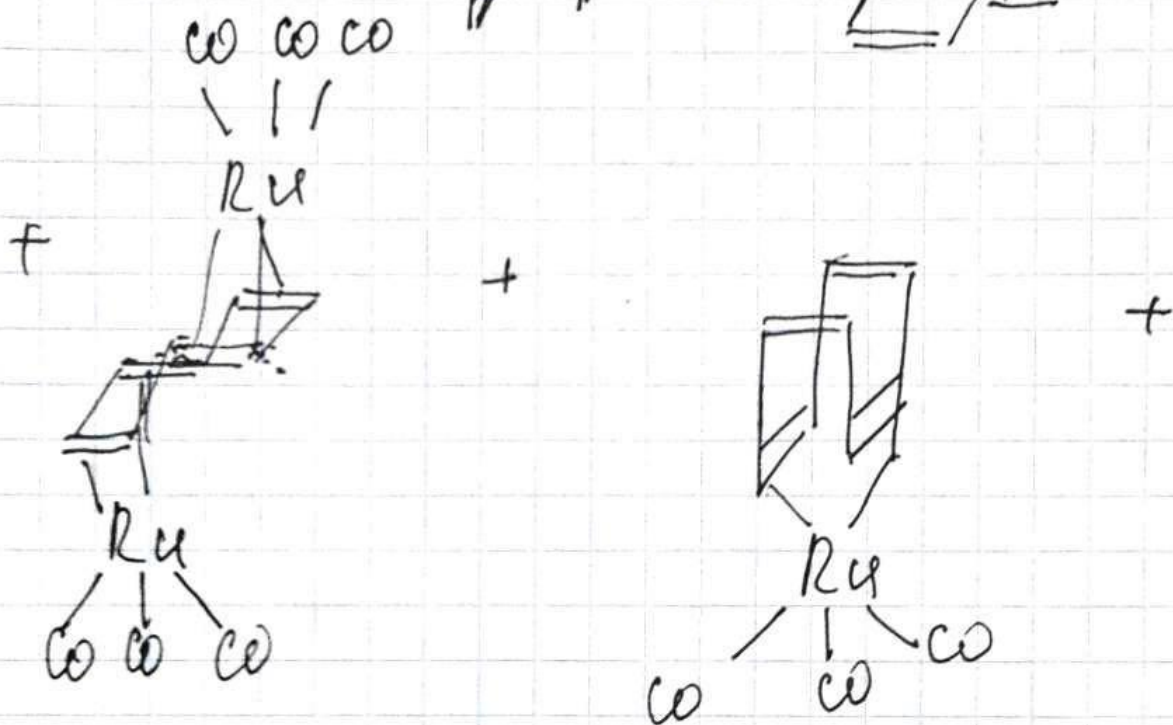
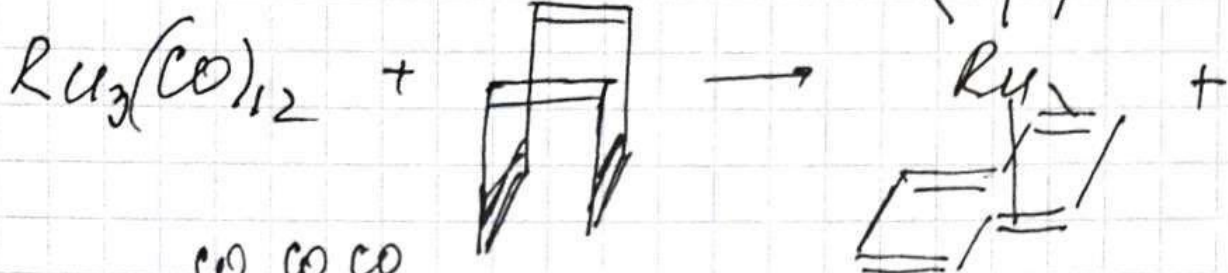
$Cp_2Ni$

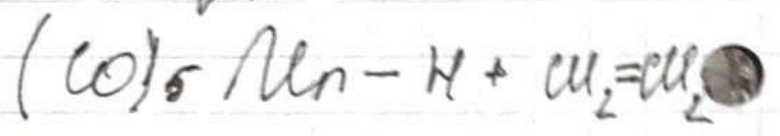
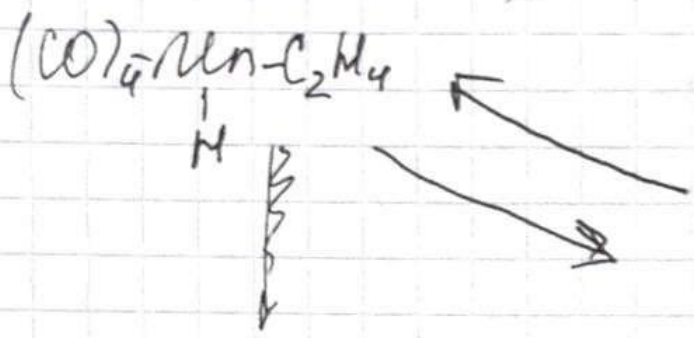
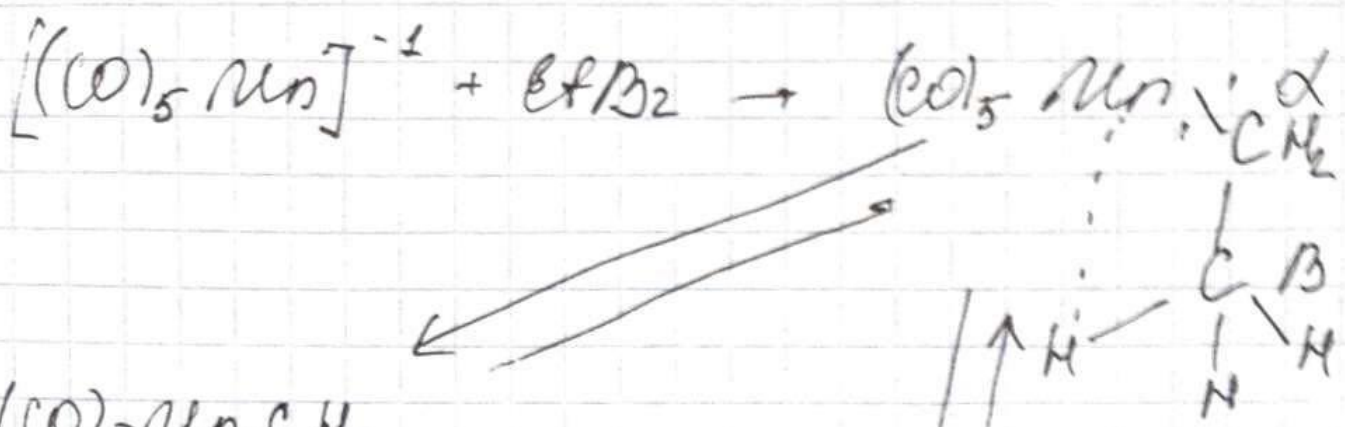
$Cp_2Ni$  - 20e



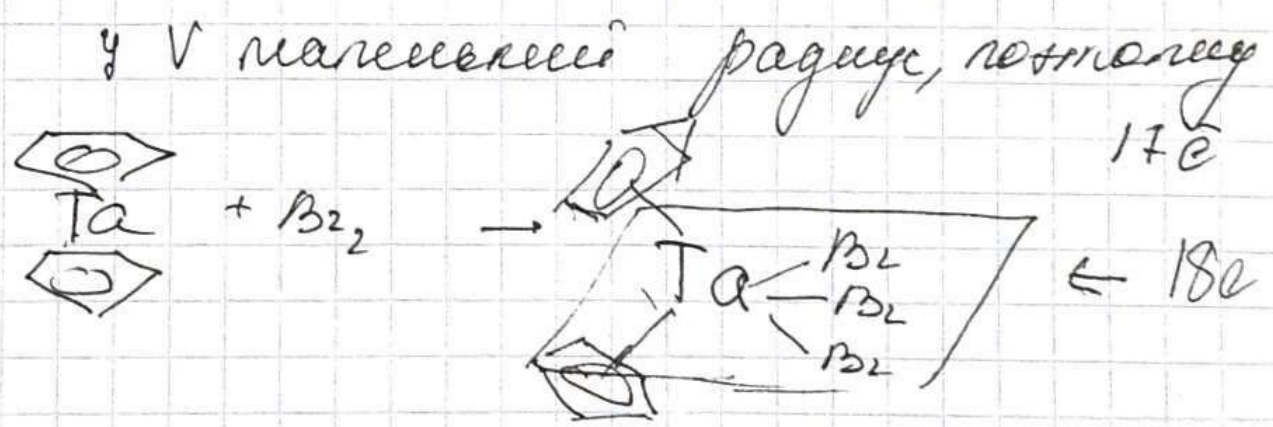
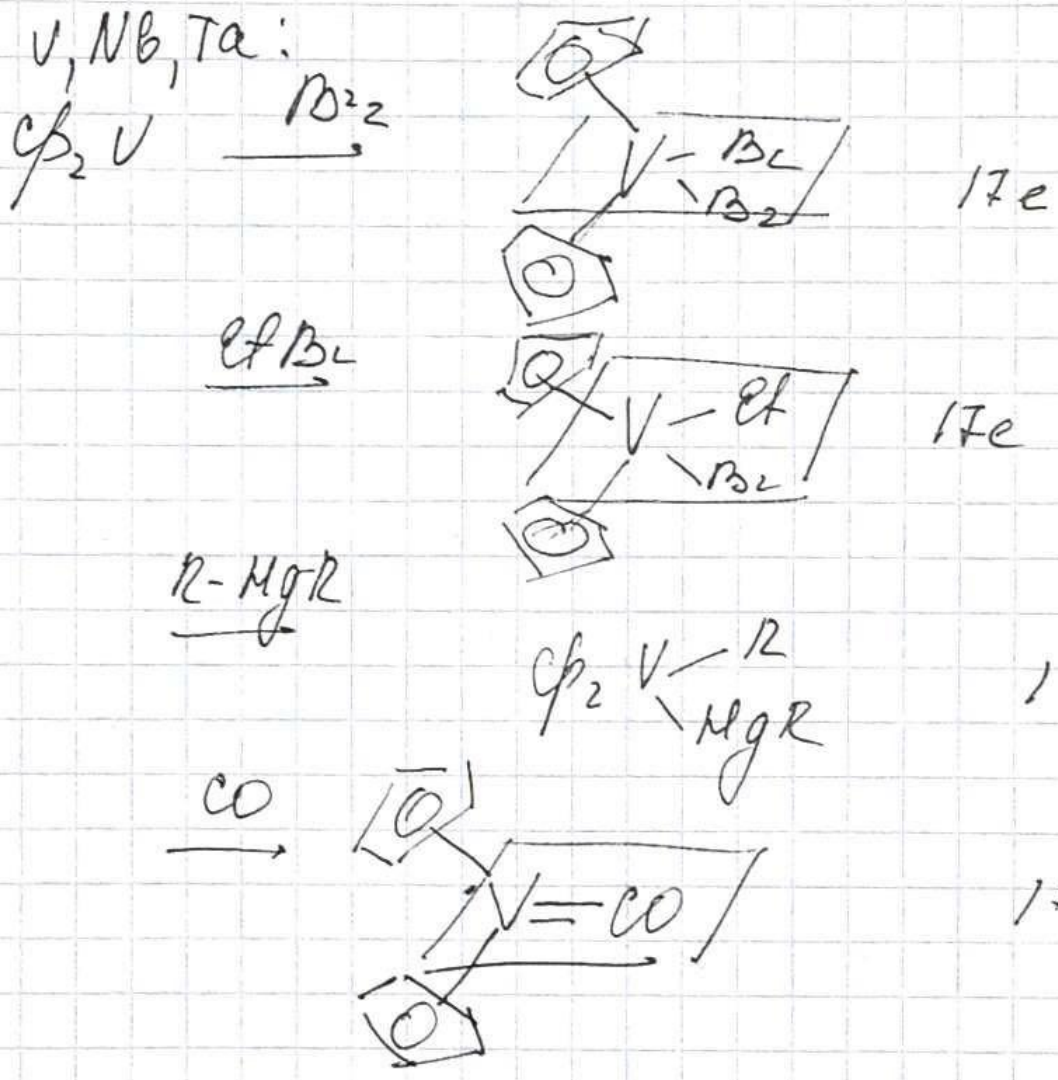
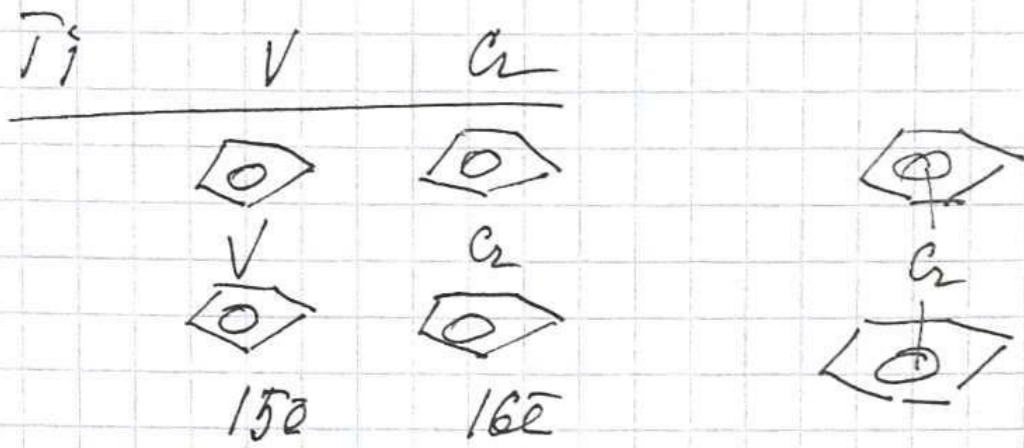




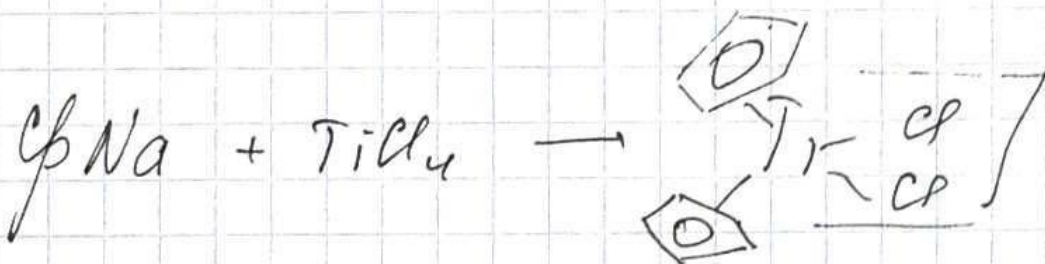
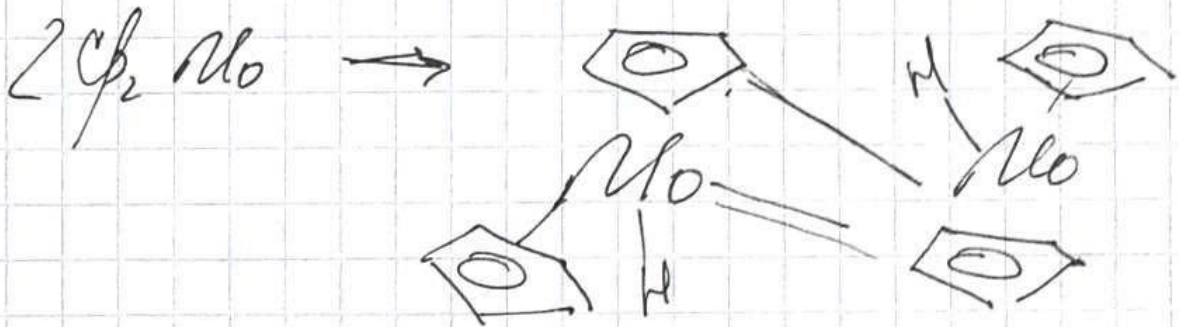
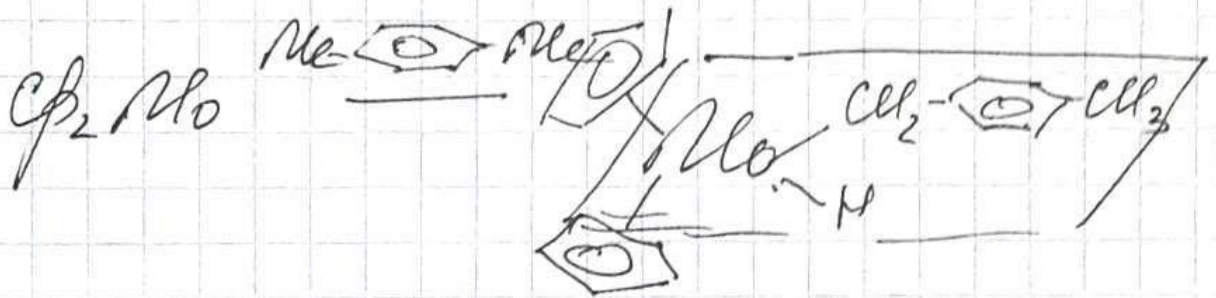
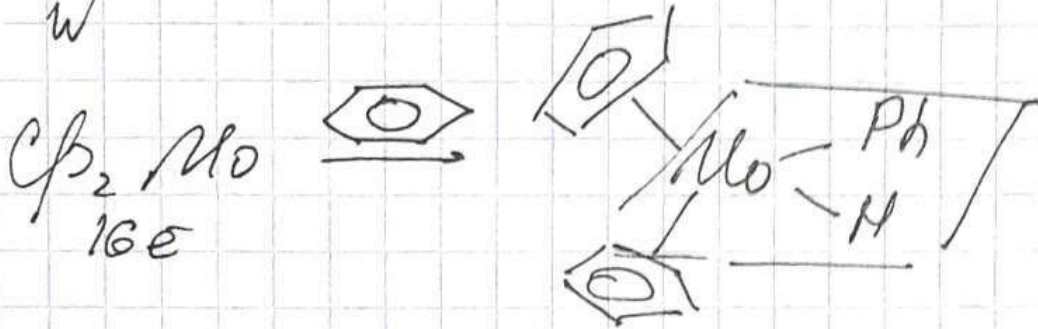




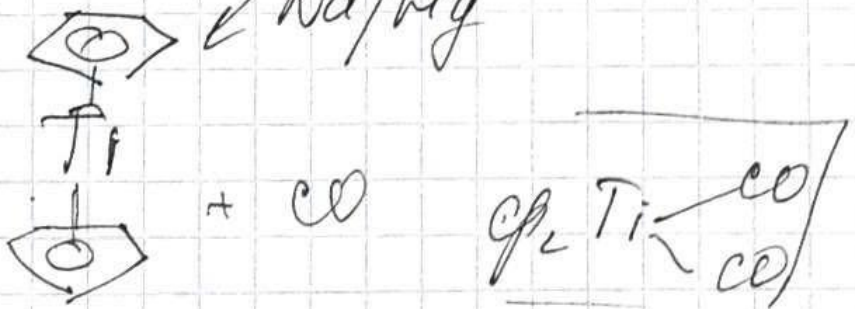
$\beta$ -водородный сдвиг!



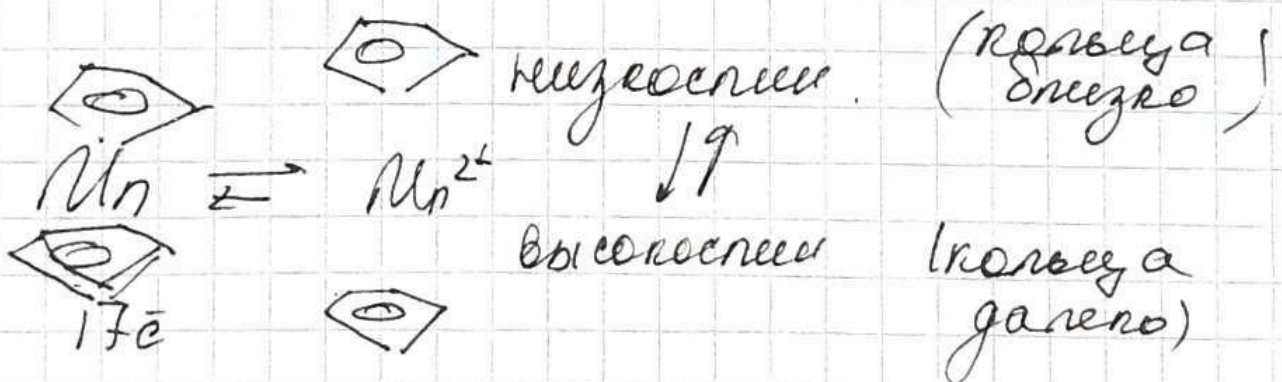
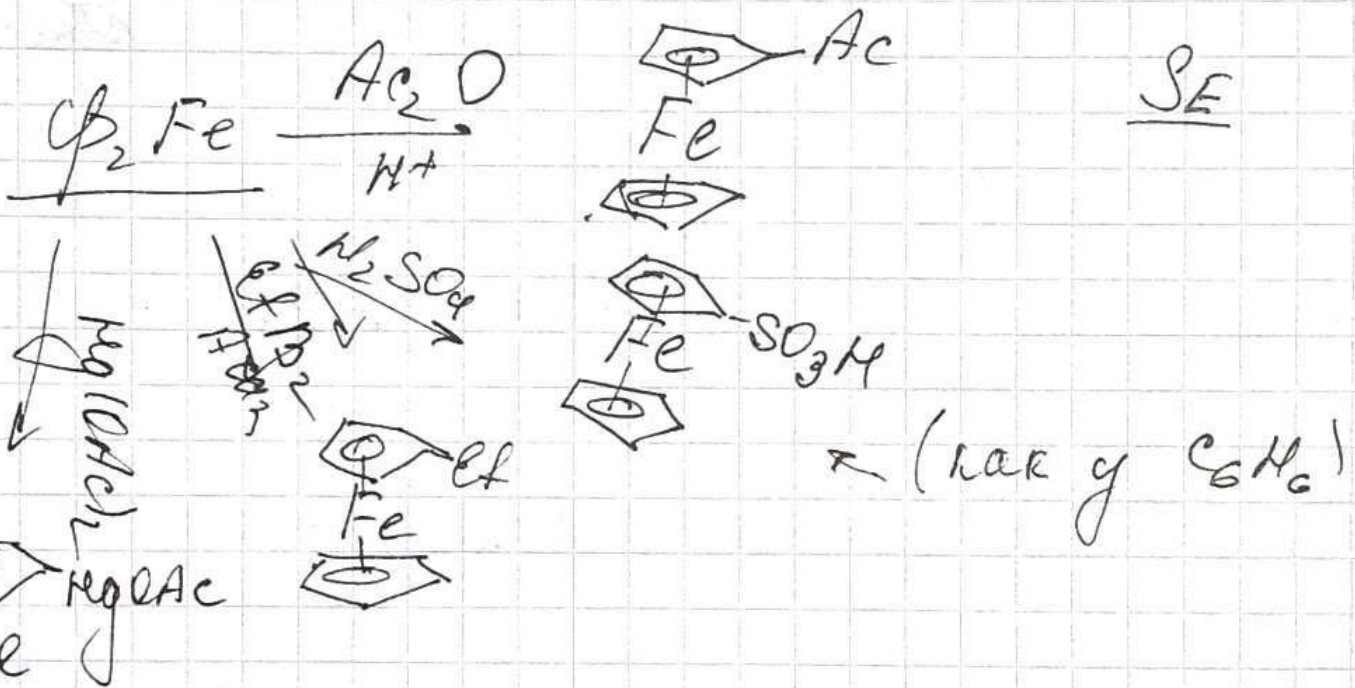
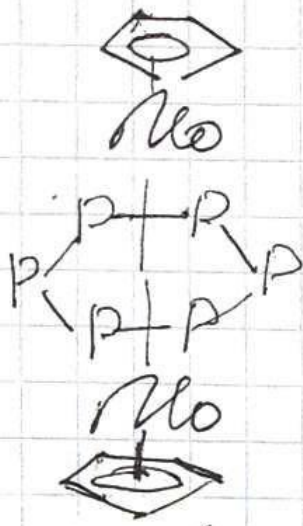
$Cp_2 Zr$  (свойств. р-ион  $Cp_2V$ )  
 $Mo$   
 $W$

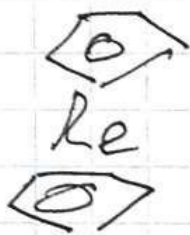
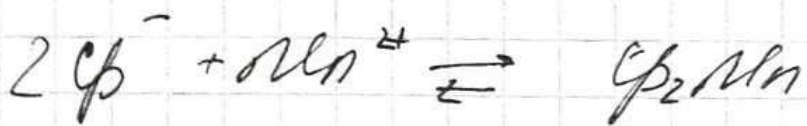


$+ 2'$   $\swarrow Na/Mg$



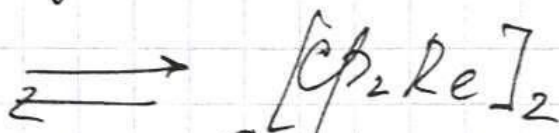
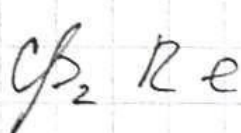
$\downarrow$   
 гетероф.



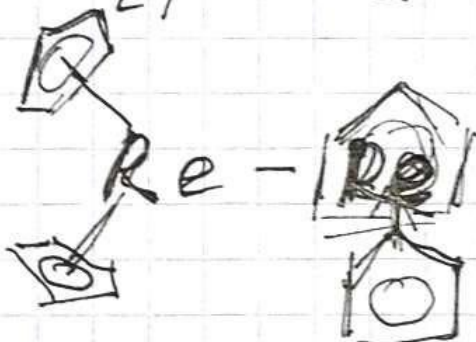
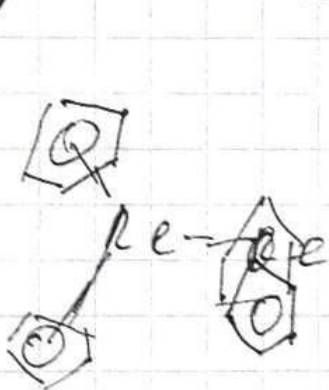


- мизерские.  
меломыс.

одно составляющее -



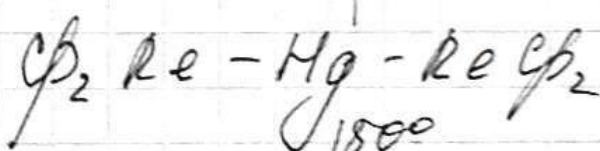
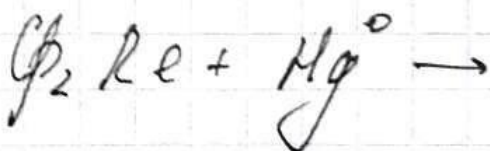
вместе.  
димер.



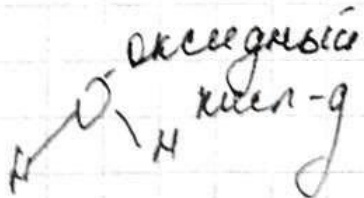
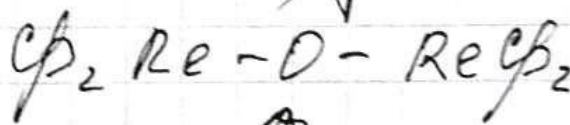
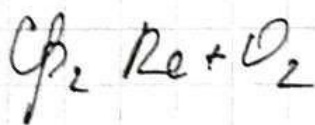
BE

X-X.

псевдогалоген.



1800



оксидный  
кислород - (180°)

(4-x - связь O  
дод вудитод-я)

# Круги 9

|    | Трн. | Трен |
|----|------|------|
| Fe | 1539 | 2740 |
| Ru | 2500 | 4900 |
| Os | 2700 | 5500 |

---

|            |      |      |
|------------|------|------|
| <u>Aln</u> | 1250 | 3470 |
|------------|------|------|

X

|           |      |      |
|-----------|------|------|
| <u>Re</u> | 2150 | 5870 |
|-----------|------|------|

---

|   |    |     |
|---|----|-----|
| S | 29 | 414 |
|---|----|-----|

|    |     |     |
|----|-----|-----|
| Se | 217 | 684 |
|----|-----|-----|

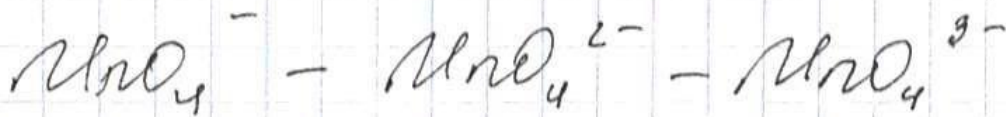
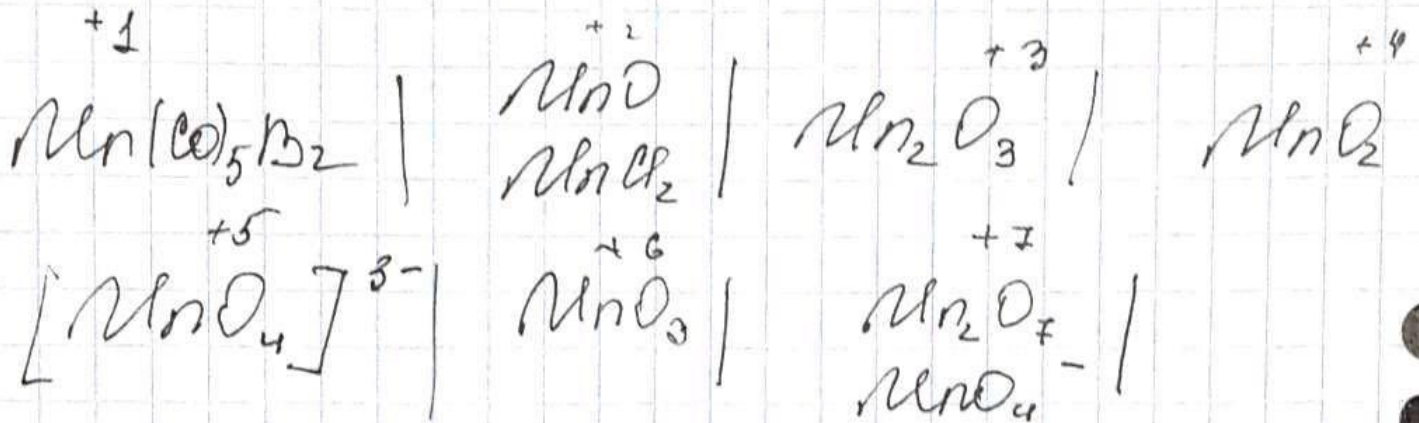
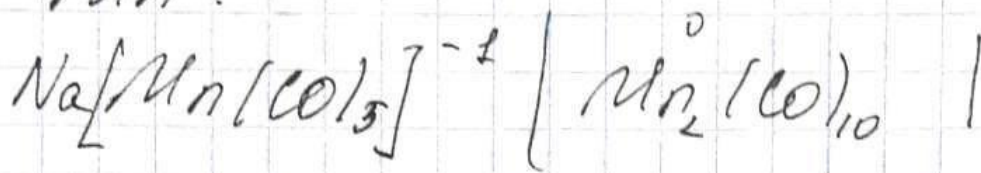
|    |     |      |
|----|-----|------|
| Te | 450 | 1390 |
|----|-----|------|

металл. связь  
(устойчивость)

диэлектрик. расчет, слабые металл. связи - и ,

Расчет  $E_{св} \rightarrow$  расчет невал. связи

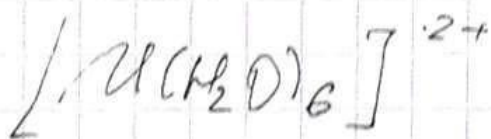
Mn:



↑  
не радиоакт. сел. сел.-е

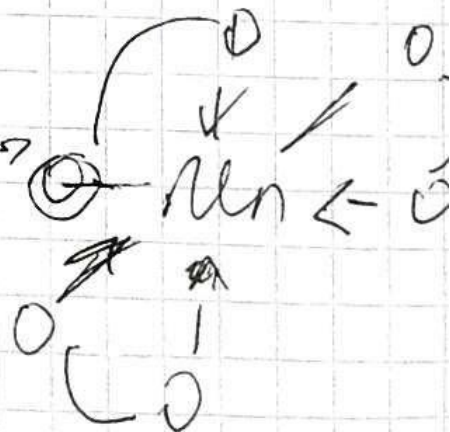
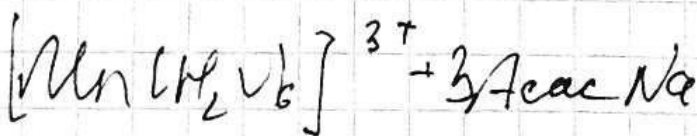
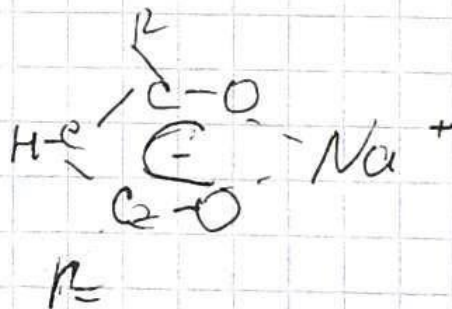
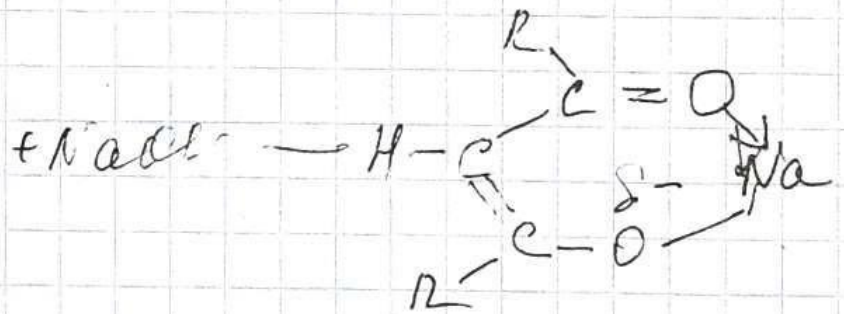
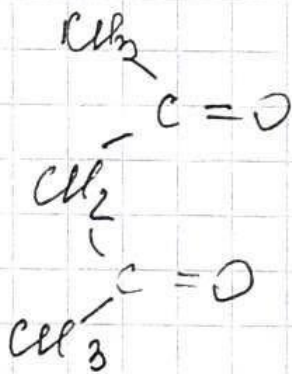
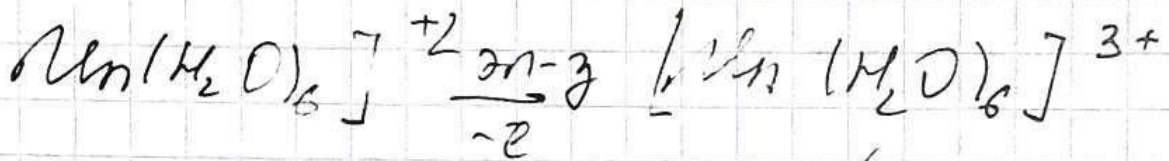
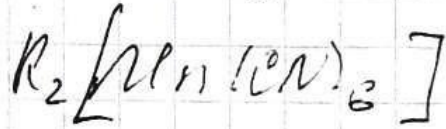
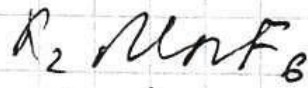
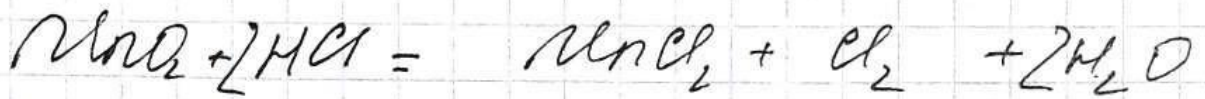
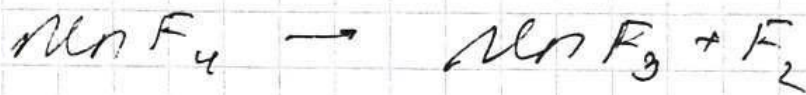
есть барьер в р-ии

правильно 18e не всегда сел.-е.





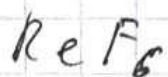
Mn<sup>IV</sup>:



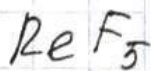
# Re

валентности

| <u>II</u> | <u>III</u>      | <u>IV</u>       | <u>V</u>        | <u>VI</u> | <u>VII</u> |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|------------|
|           | валент.         | ↗               | соотв-я         |           |            |
|           |                 | F               | F               | F         | F          |
|           | Cl              | Cl              | Cl              | Cl        |            |
|           | Br <sub>2</sub> | Br <sub>2</sub> | Br <sub>2</sub> |           |            |
| I         | I               | I               |                 |           |            |

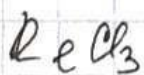


$T_{\text{пл}} 18,7^\circ\text{C}$

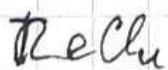


$T_{\text{пл}} 48^\circ\text{C}$

металлоидек.  
везде слабее  
расстем  $T_{\text{пл}}$

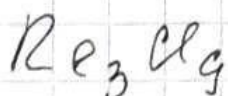


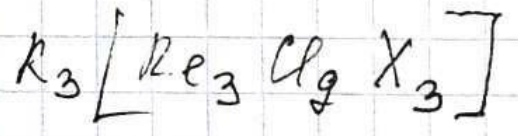
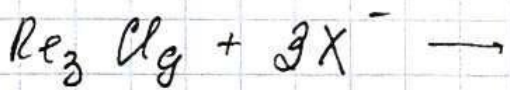
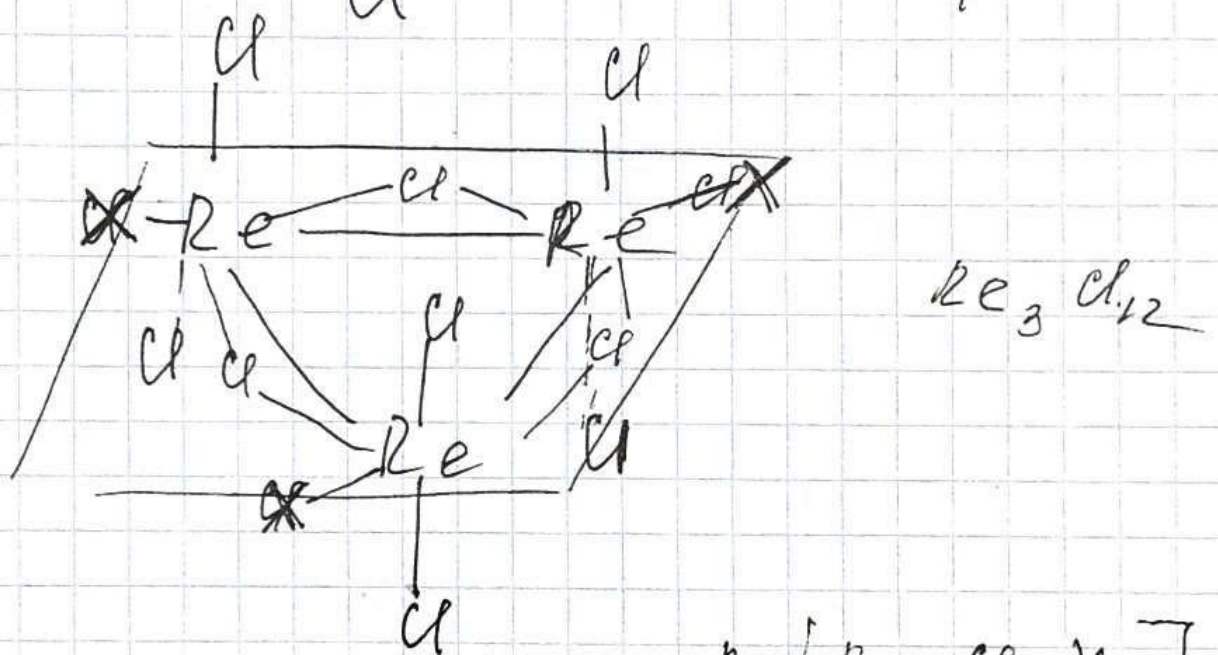
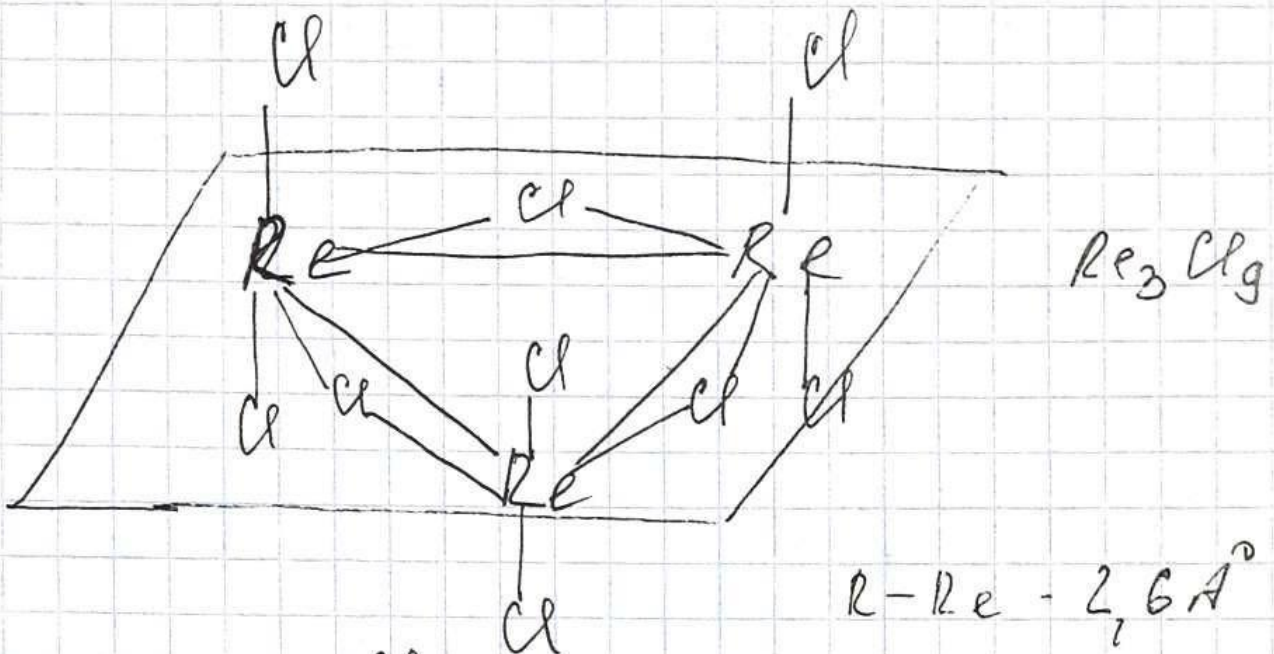
$T_{\text{возл}} \approx 350^\circ\text{C}$



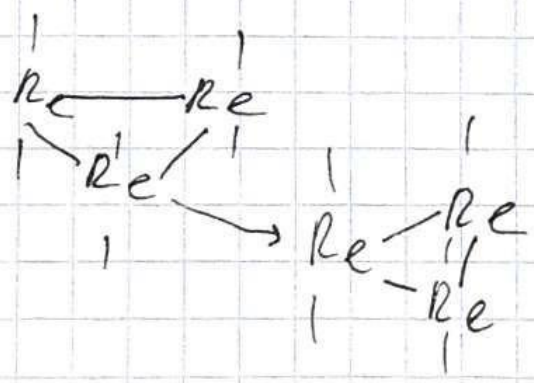
$T_{\text{возл}} \approx 300^\circ\text{C}$

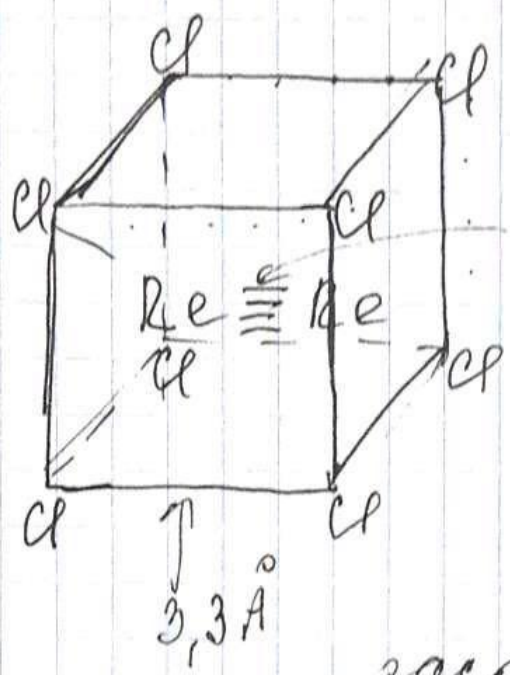
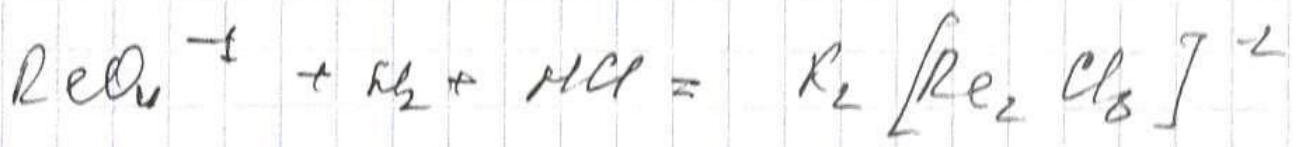
нет молекулы  $\text{ReCl}_3$   
есть более тем (от этого все.  
 $T_{\text{возл}}$ )





$X^-: Br_2^-, CN^-, SCN^-$  ug/s.





2,4 Å

3,3 Å

засл. конформация

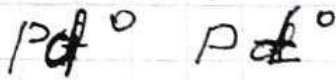
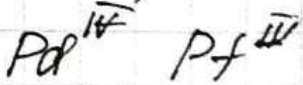
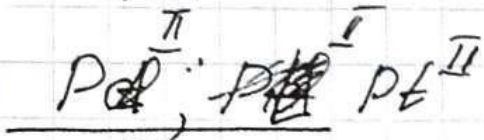
$Re \equiv Re$   
 свод. гв-ся  
 внутри куба  
 конформация

Переход 10

степени окисления металлов

Ni, Pd, Pt.

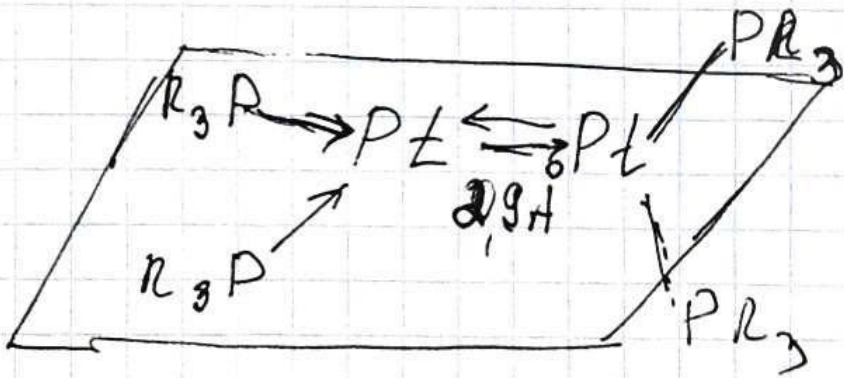
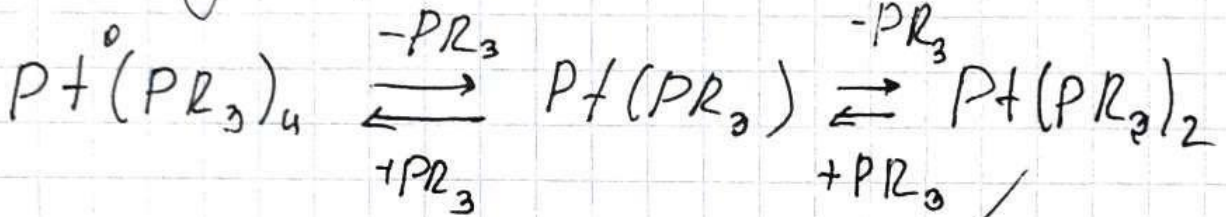
3d  
4d  
5d.



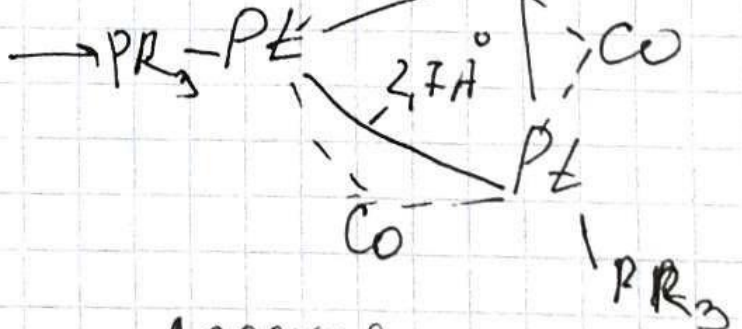
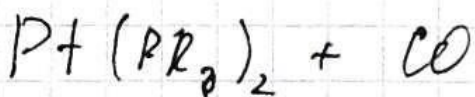
Co Ni Cu  
Rh Pd Ag  
Ir Pt Au

самые высокие степени окисления

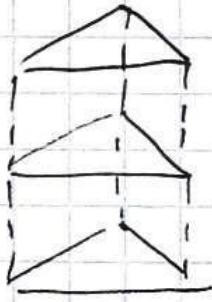
замаруемость!



(1 степень Pt-Pt-моста)

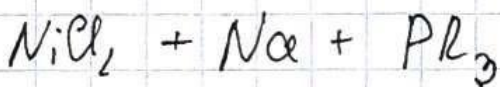
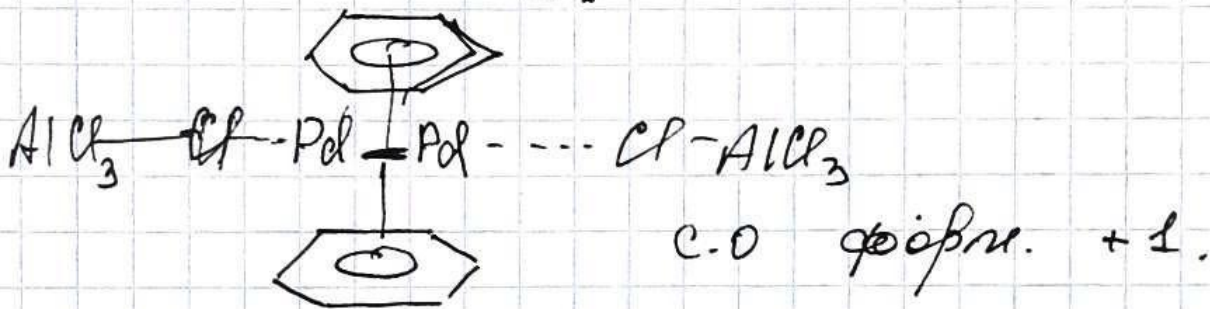
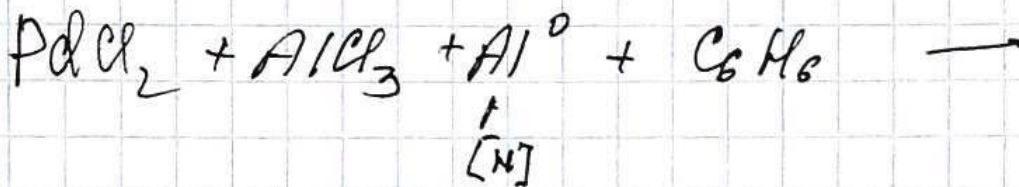


мостика

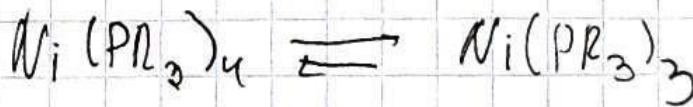
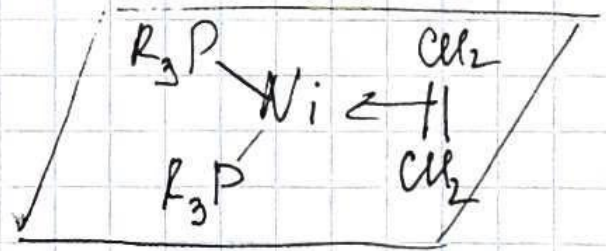
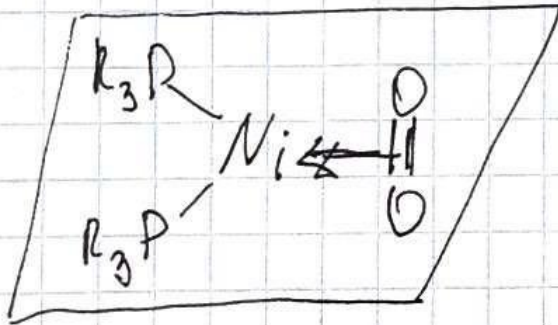
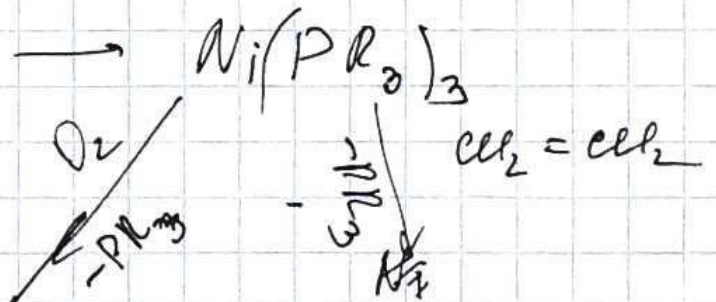


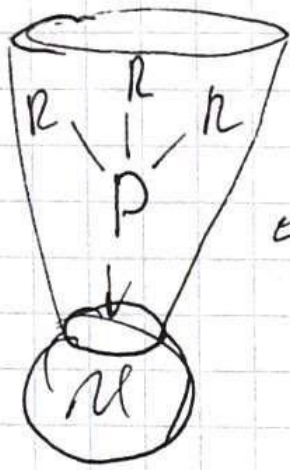
← атомарный

(с Pd максимум)

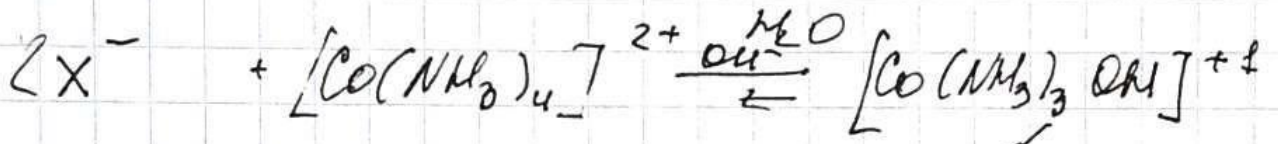


l-образная  
сy? - ~~NiCl2~~  
Cl2



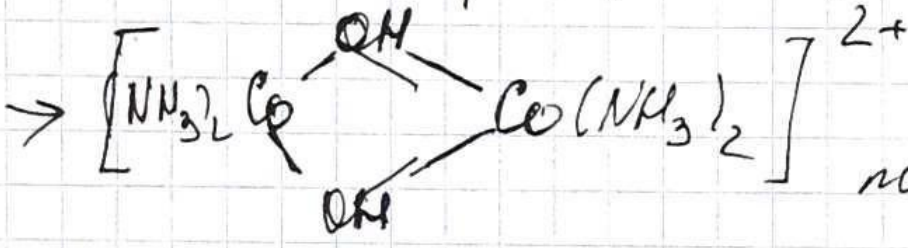


конус вырез. из  
однородн. мет. угл.  
(пленка)



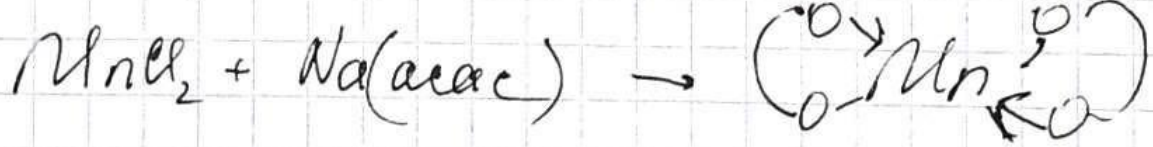
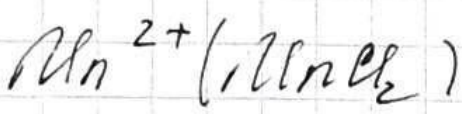
м.к. маленские кат. мет, ко

(важен стереох. фактор)

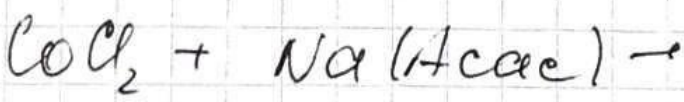


- типа  
хелат  
меньше стереох.  
напряжения

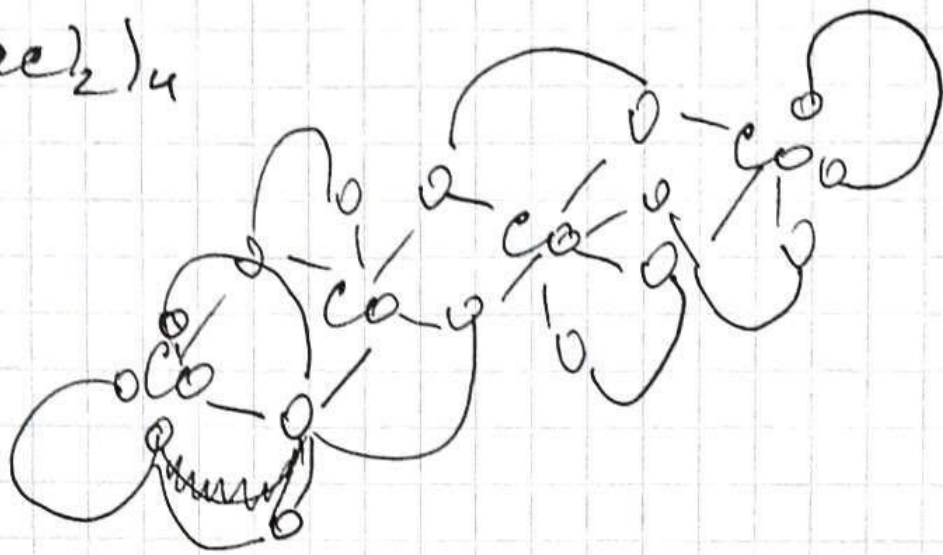
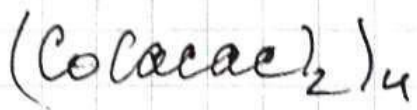
для 3 периода много может.  
структур, у 4 и 5 почти нет.



одна ковал., одна донорно-акцепт



$Co(acac)_2$   
желтое вещество,  
но!



|  |                             |
|--|-----------------------------|
| $M(\text{CO})_6$ :                     | $E_{\text{св}}$ (клеточная) |
| $\text{Cr} - \text{C} \equiv \text{O}$ | 25                          |
| $\text{Mo} - \text{C} \equiv \text{O}$ | 36                          |
| $\text{W} - \text{C} \equiv \text{O}$  | 43                          |

связь сильнее, а  $E$  растет?  
 (у переход. эл.-мет. наблюдается падает)

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| $\text{Cr}_2 \text{ MCr}_2$ : | $E$ |
| $\text{Ti} - \text{Cr}$       | 64  |
| $\text{Zr} - \text{Cr}$       | 86  |
| $\text{Hf} - \text{Cr}$       | 88  |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| $\text{M}(\text{OR})_4$ | $E$ |
| $\text{Ti} - \text{OR}$ | 106 |
| $\text{Zr} - \text{OR}$ | 126 |
| $\text{Hf} - \text{OR}$ | 130 |



3d.

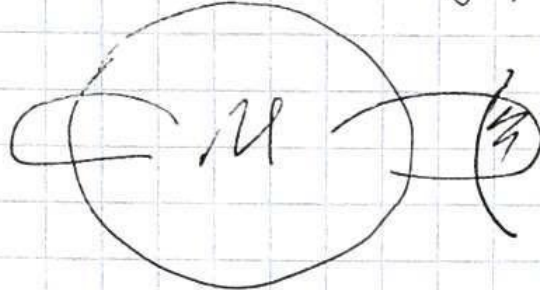


x

ref

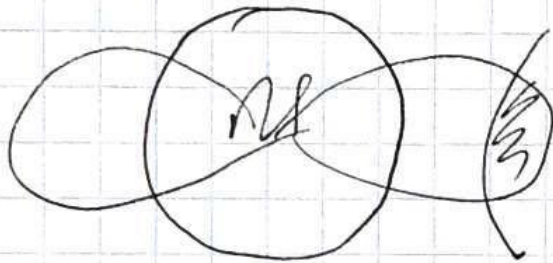
внутр. оболочка

4d



x

5d



интервал перекрываются сильнее →  
сильнее E

(внутр. оболочка осодо не перекрывает,  
а внеш. срд. растрем)

|    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|
| Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
| Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd |
| Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt |

в осн. на магнетизм 4d пара

# Лекция 11

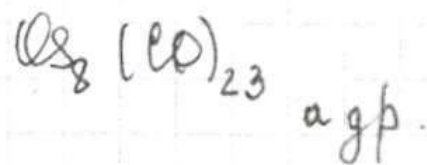
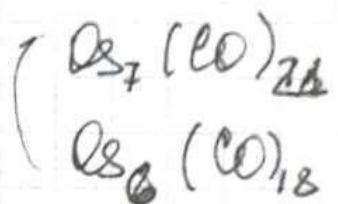
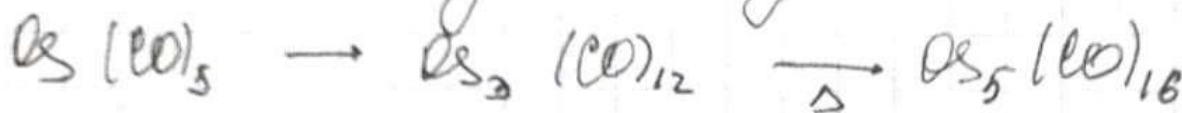
## Кластеры

мало - задр.  
много - много  
афакно -

классы:

- карбофаны
- карбонильные осед-я пер. мет
- карбонильные пер. мет
- кластеры координ перек мет
- кластеры неперек эл-тов.

### Методы синтеза

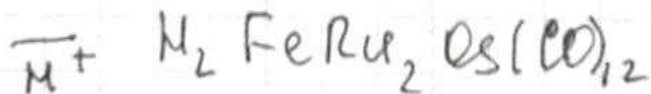
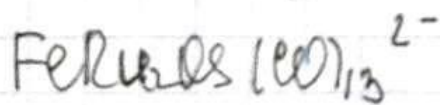
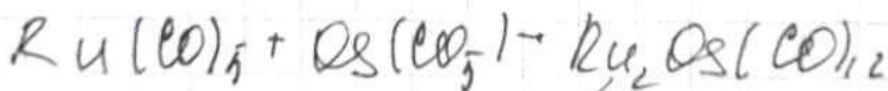


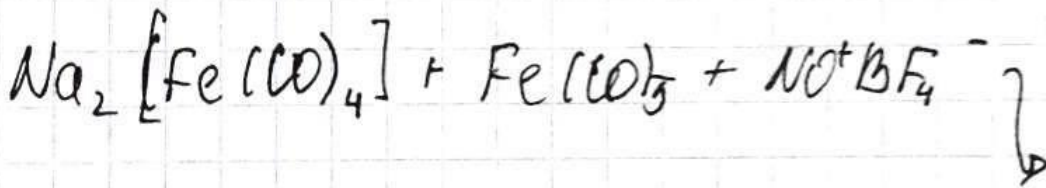
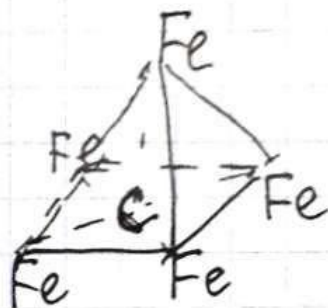
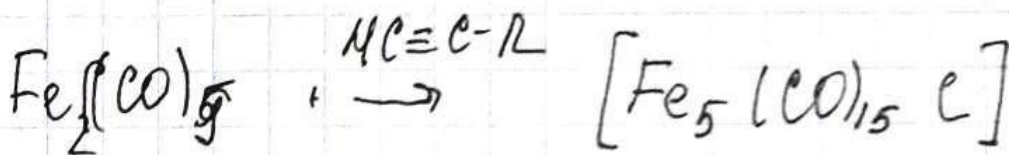
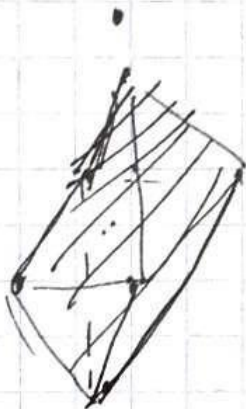
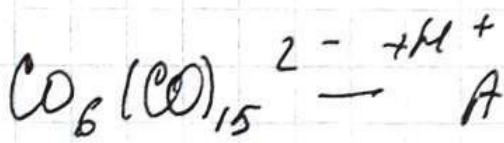
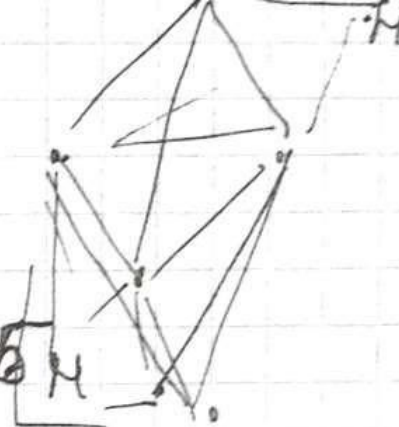
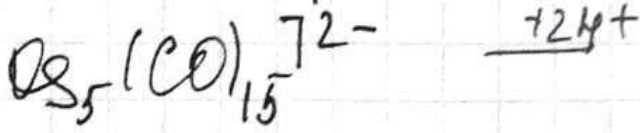
карбонильный

Fe

Ru

Os





у кого-то одни правила  
клетки - другие  
ахимо - третьи

правильно знала.

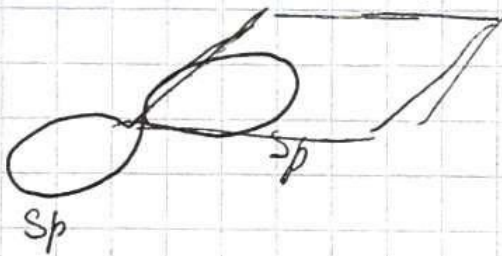
3 октаэдра кластеров 8 в 1.

43 пмо

чем больше кластер, тем больше  
он приближается к сфере;

у плохих кластеров трехгран.

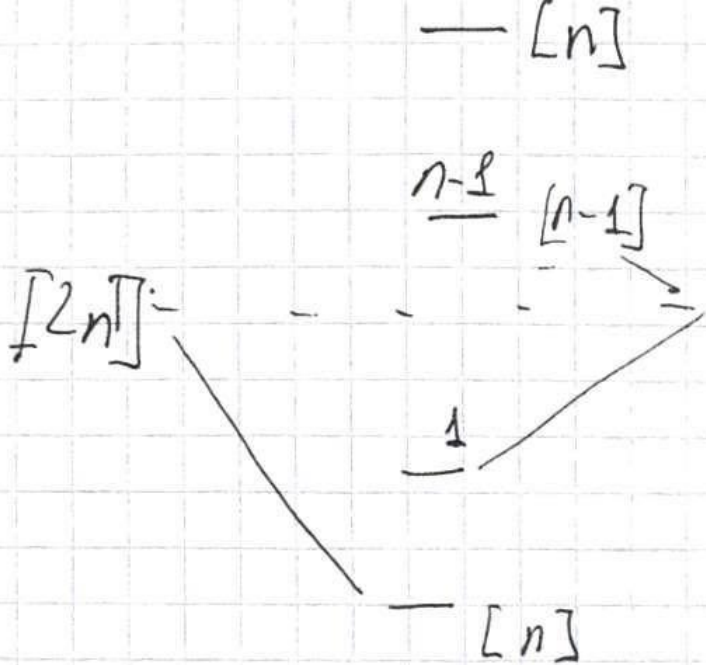
допустим sp-гидрид



орбитали, которые  
держат скелет-скелетные

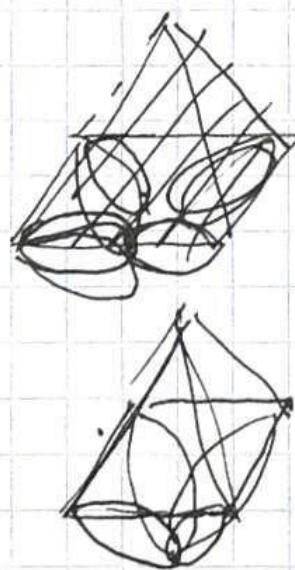
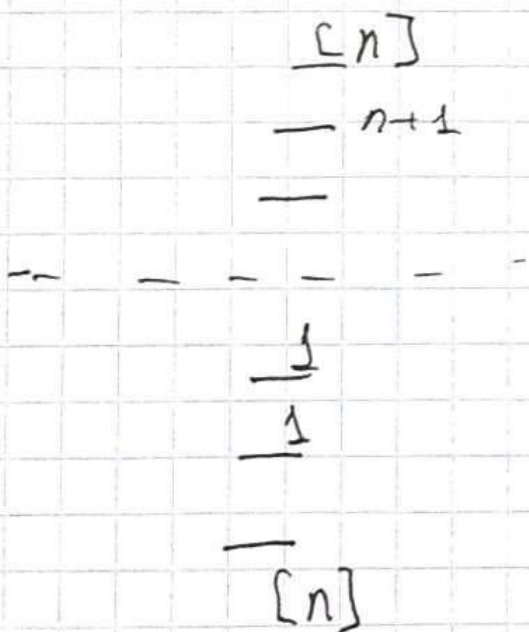
n sp-гидридных орб. - 1 сильно  
связь, n-1 разрыхл.

скелетные - n+1.



$n+1$  — срединные  
 $n$  — внешние sp-шары  
 $+ 5n$  def  $\delta$

у каждого — кластера:  $+ 1$  орд.

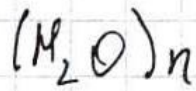


и кластер еще  $+ 1$  орд.

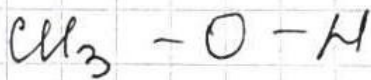
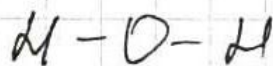
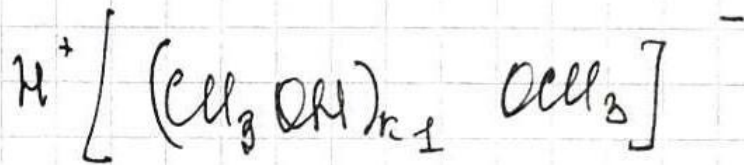
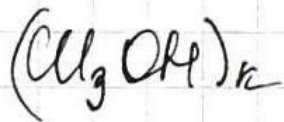
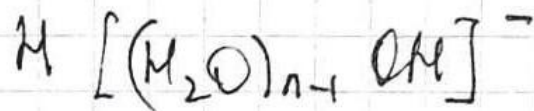
при год  $\bar{e}$  . кластер раффа-  
еина

предельный случай - цепь.

цепочки:



n-большее



в воде  $CH_3OH$  более сильная к-та,  
чем  $H_2O$ .

Сентябрь 2.

В первую очередь можно сказать, что у акватории в масштабах на самом деле обр-ся неправ. многообразия.

симметрия понижалась →  
выращивание сложное  
у центр. атм. орбитали  
продв. по симметрии.

дч      - -                      + -  
  
+ + +                      + + +

концентрация 2-х ядер.

$\Delta_0$  (радиент.) и  $E_{sv}$  электронов.

$E_{отт.$  (-)       $E_{одн. вращ.$  (спин) (+)

Завис.  $E_{радиент.}$  от:

- тем. меньше радиус катодов,

тем больше  $\Delta_0$ . ( $E_{радиент.}$ )

- тем. и ур-ня. (тем. выше диффузия, тем сильнее вращ-е  $E_{увел.}$ )

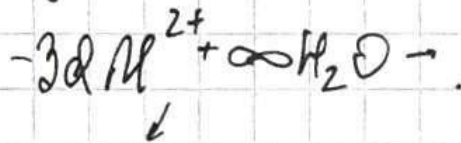
- прир. ионизация (спектральн. ред)

Для одр. высокоэнерг.

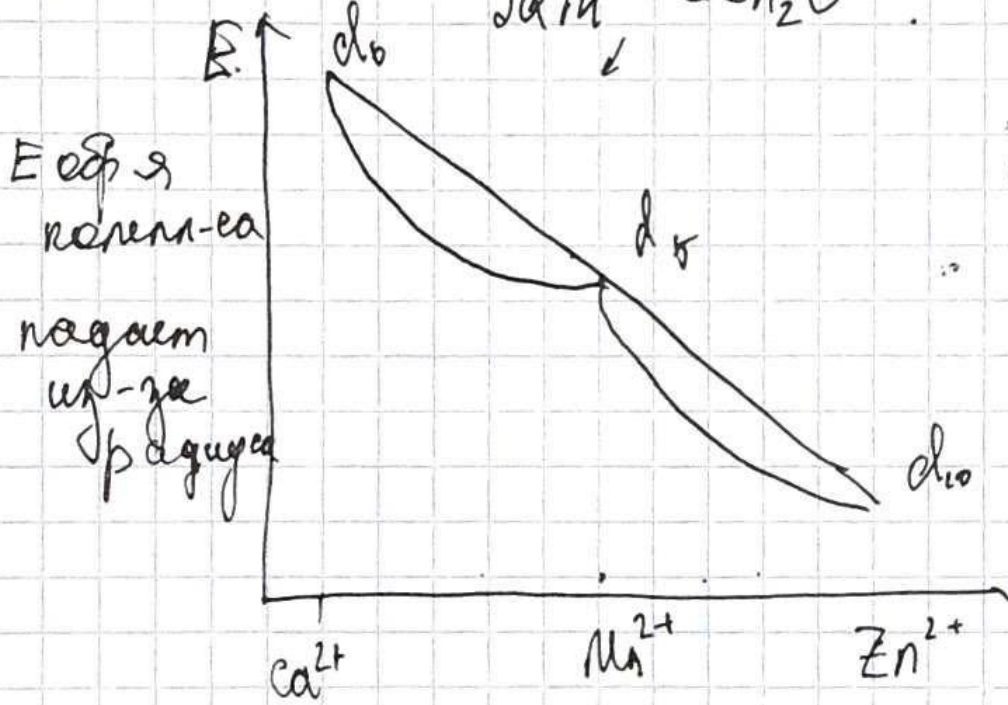
$E_{расщепл} < E_{сфер.}$

Для одр-я низкоэнерг.:

$E_{расщепл} > E_{сфер.}$



(высшее сферич.  $E$ )



$E_{одр}$  и  
разн-ца  
показат  
ур-ня  
сп-троскоп

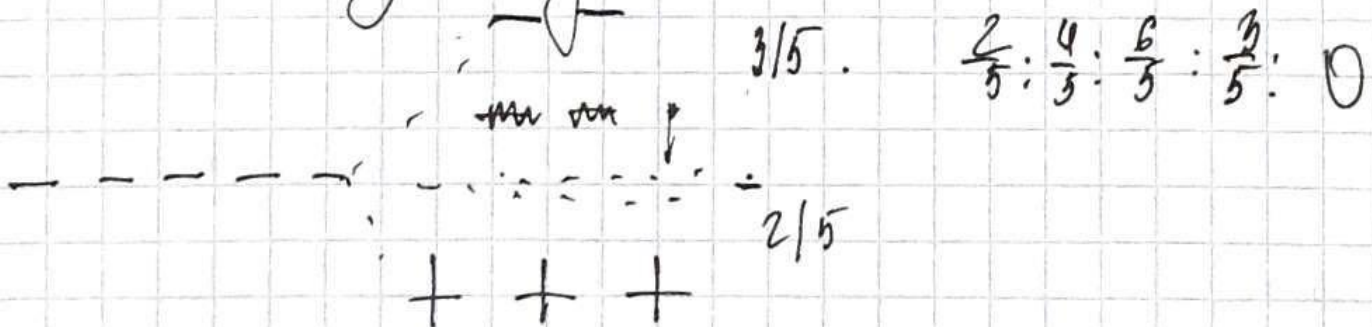
$E_{стабильн.}$   
кр. поля.

прямая связь  
сферич. заряд  
раствору.

высоко спем.  
перехл.

а заряд не сферич, различие  
разницы в  $E \rightarrow$  раз-во расщепл-я.

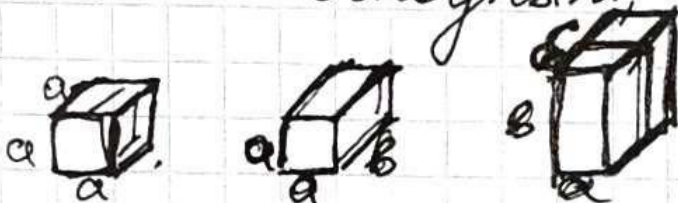
и положение в  $E$  связано с  
почему  $Mn^{2+} E \approx 0$





# теор. Лангмюра

незростом. составные  $sp^3$ -связи  
 более выгодны, чем высокоэнерг.



одинак. массы, тогда выгоднее по  $E$ .

(толщина меньше ребра куба)

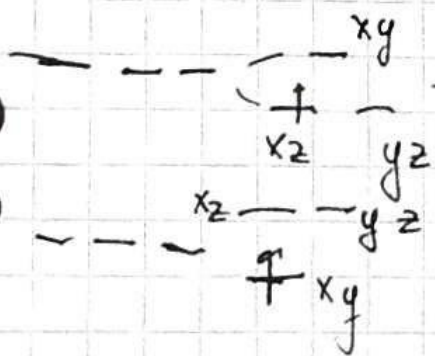
центр. тем. нете, составные стабильнее)

сетка

с. эфф. Лангмюра

$d_1, d_2, d_4, d_5$  мень. слои,  $d_6, d_7, d_8, d_9$  выс. слои выд. и низ.

ex:  $d_9 - Ce^{2+}$   
 $d_1 - Ti^{3+}$

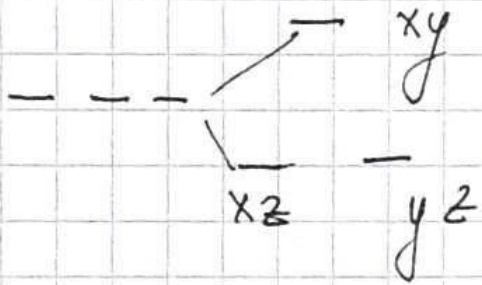


размер, вырождение есть.

сплошь; вырожд. нет.

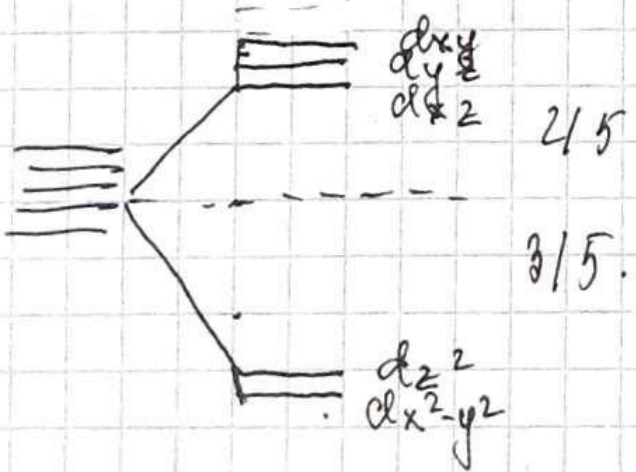
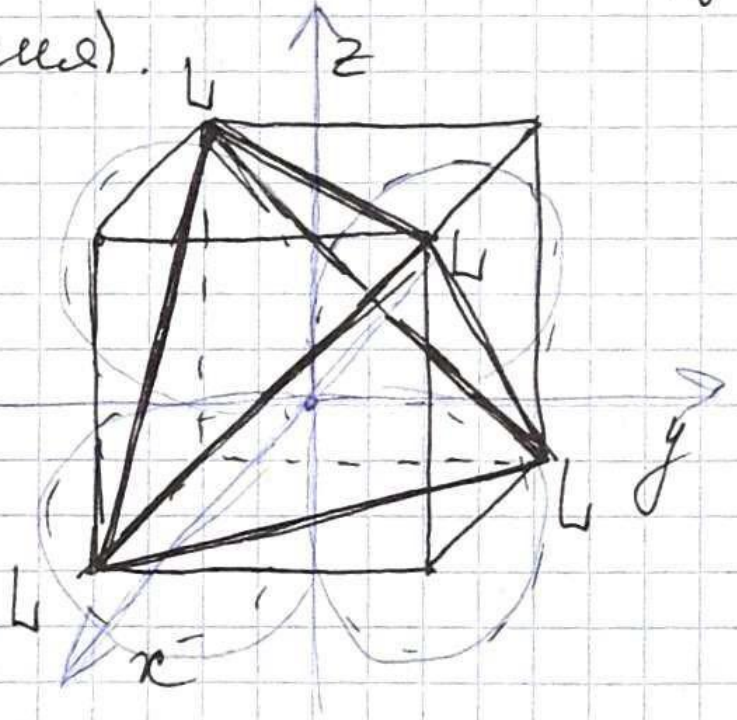
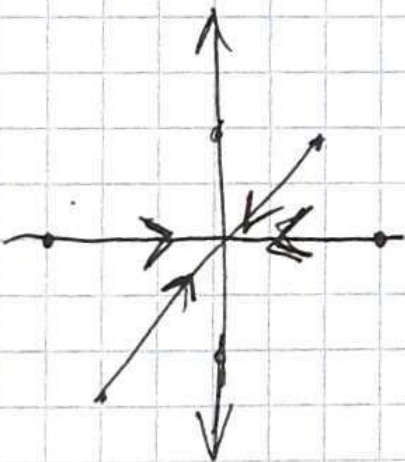
# Вариант 3.

Эффект Яна-Теллера можно увидеть спектрально. (дел. холл) <sub>т.к.</sub>



$xz, yz$  - помыз.  
 (отталкивание, энергия помызилась)

$xy$  помыз. - комбинирование в узле (растяжение).



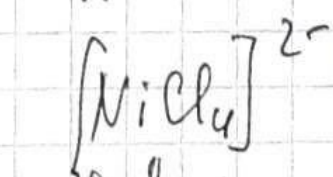
$\Delta_T < \Delta_0$  : III. п.

1) лигандов меньше (меньше  $\text{возд-е}$ )

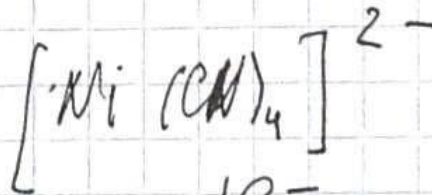
2) орбитали в октаэдре направлены ровно на лиганд, а  $d_{xy}, x_2, y_2$  в тетраэдре направ. не ровно на лиганд.

→ комплексы высокоспин, м. к. Если  $\Delta_{sp} > \Delta_T$ .

макс. КЧ = 9. (правило  $18e^-$ )



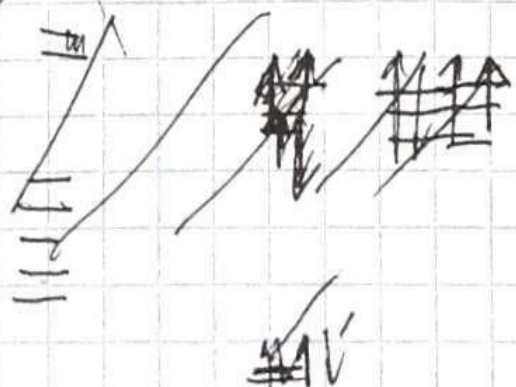
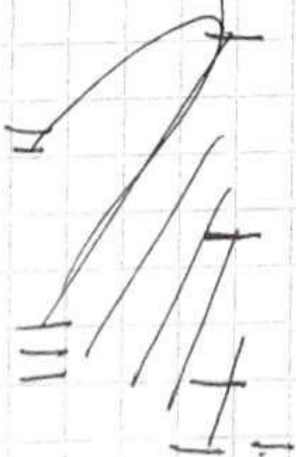
тетраэдр



16e<sup>-</sup>  
квадрат

~~18e~~

$d_3$



$Cl^-$  - सबसे पुराने मेम्ब्रेन (DT).

$Cl^-$  - सबसे पुराने - क्वार्टर  
बिना (SO)

$\Delta$  - अणु. मिलाएँ.

क्वार्टर:

- मिलाएँ.  $d_8$  ( $d_7$ )  $(y) Ce^{2+}$  - अणु.  
बिना के बिना.

-  $4d, 5d$ . (बिना के बिना.)

म. क.  $4d$  &  $5d$  से अधिक  
के बिना.)

अणु-अणु के बिना.

अणु. बिना के बिना के बिना.

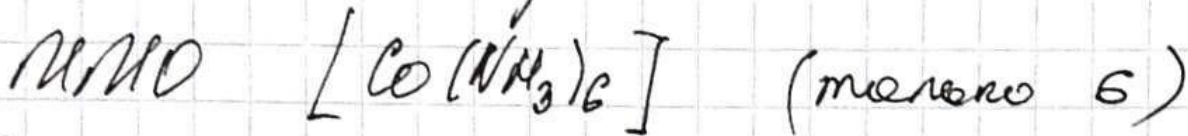
$Ni (Ph_3P)_2 Cl_2$  - मेम्ब्रेन.

$Pd (Ph_3P)_2 Cl_2$  - क्वार्टर

$D_2$  के बिना के बिना के बिना के बिना

अणु.  $\Delta$   
अणु. बिना के बिना

# Задача 4.



$O_h$  s -  $A_{1g}$

$p_x, p_y, p_z$  -  $T_{1u}$

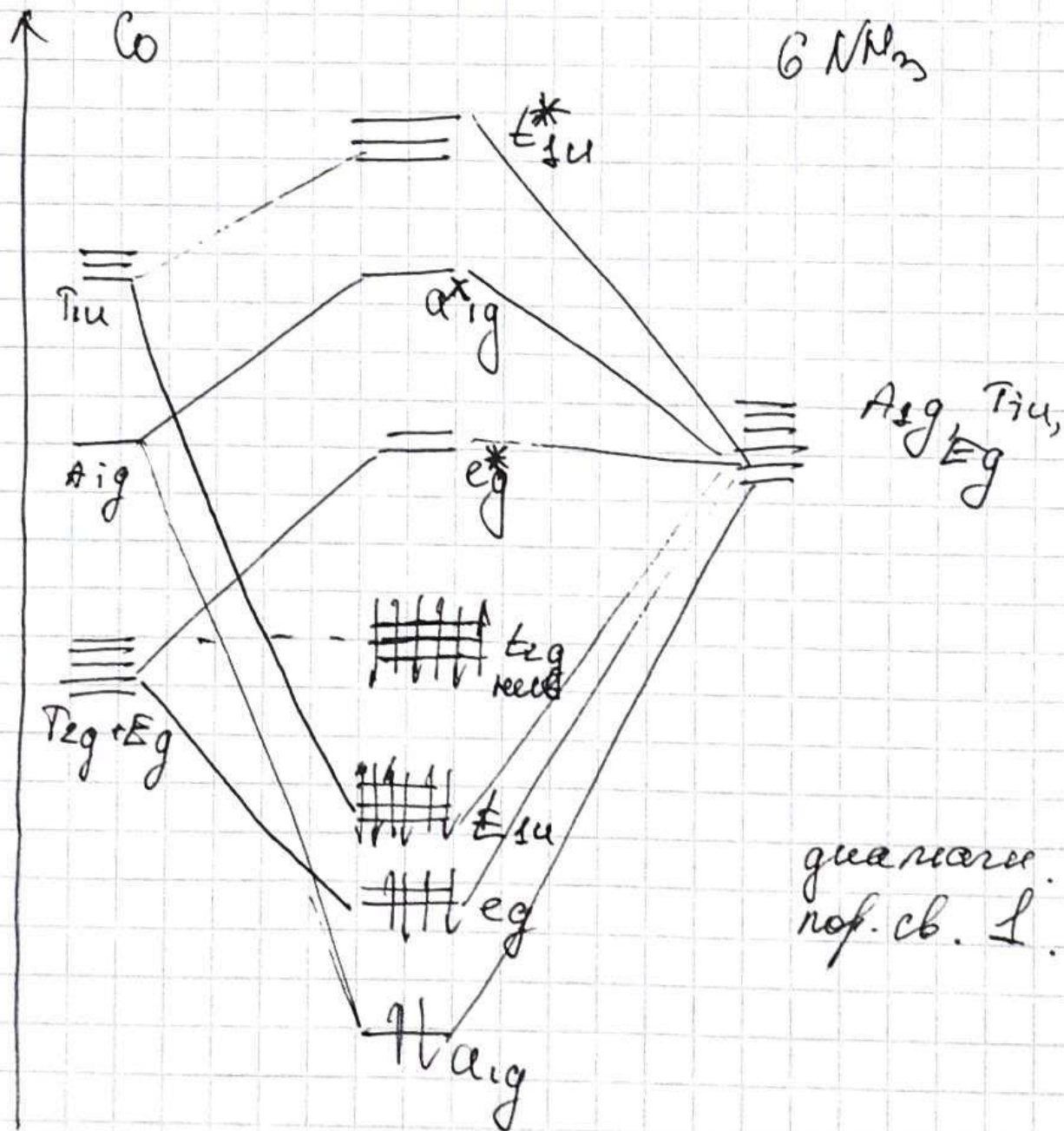
$E_g$  -  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

$d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}$  -  $T_{2g}$ ,

$NH_3$ :

|   |   |        |        |        |        |   |        |        |   |    |    |
|---|---|--------|--------|--------|--------|---|--------|--------|---|----|----|
|   | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $9C_2$ | i | $6S_4$ | $8S_2$ | 3 | 6d | 6d |
| 6 | 6 | 0      | 0      | 2      | 2      | 0 | 0      | 0      | 4 | 4  | 2. |

$\Sigma A_{1g} + T_{1u} + E_g$



quantum. no. of.  $cb. \perp$ .

# Задача 5

WCl<sub>6</sub> : окт.

Oh S-A<sub>1g</sub>

p<sub>x,y,z</sub> T<sub>1u</sub>  
d<sub>x<sup>2</sup>-z<sup>2</sup>, xy, yz</sub> - T<sub>2g</sub>

E<sub>g</sub> - d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, z<sup>2</sup></sub>

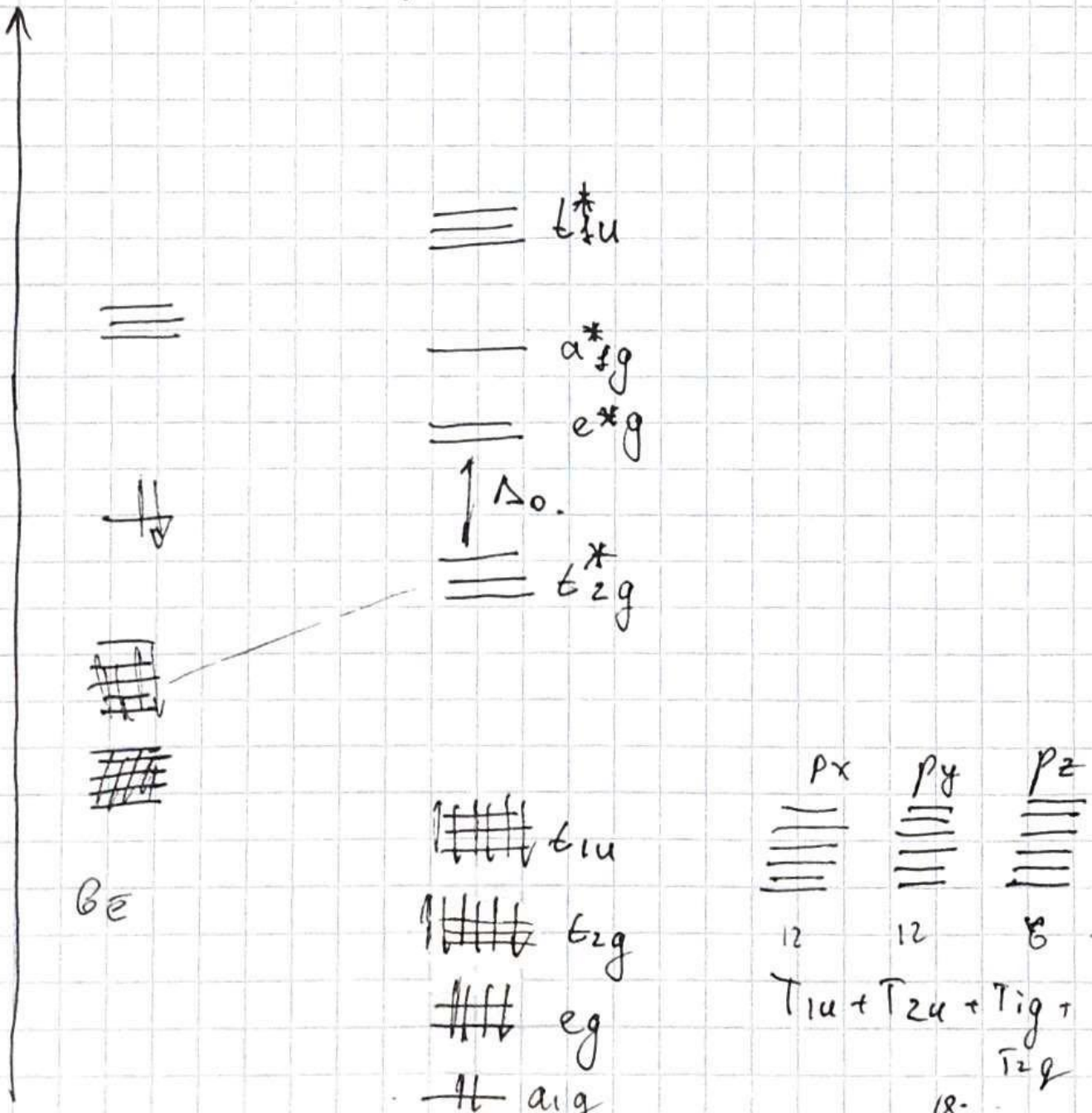
p<sub>z</sub>(Cl) как M<sub>12</sub> :  
A<sub>1g</sub> + T<sub>1u</sub> + E<sub>g</sub>.

p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> :

|    |                 |                 |                 |                 |   |                 |                 |                 |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| E  | 8C <sub>3</sub> | 6C <sub>2</sub> | 6C <sub>4</sub> | 3C <sub>2</sub> | i | 6S <sub>4</sub> | 8S <sub>2</sub> | 3C <sub>6</sub> |
| 12 | 0               | 0               | 0               | -4              | 0 | 0               | 0               | 0               |

6E<sub>g</sub>

Σ T<sub>1u</sub> + T<sub>2u</sub> + T<sub>1g</sub> + T<sub>2g</sub>.



# ~~Сетионар~~ 5

металл с низко-лет. π-орб.:

металл с высоко-лет π-орб.:

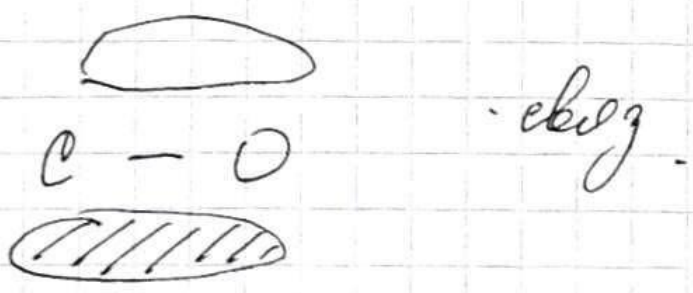
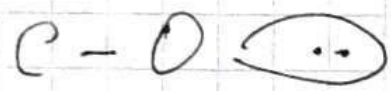
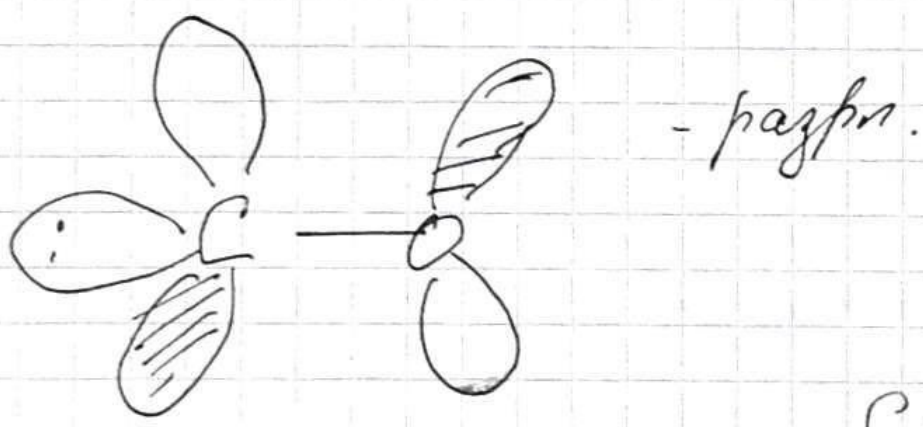
(карбид.  $WCl_6$  и  $Cr(CO)_6$ .)

~~$Cr_2$~~  у  $Cr$  орб. сильнее метте,  
чем орб. метт., соотв  $Cr_2$  ст

$d$  "идут" вниз на разгр<sup>связь</sup>, а

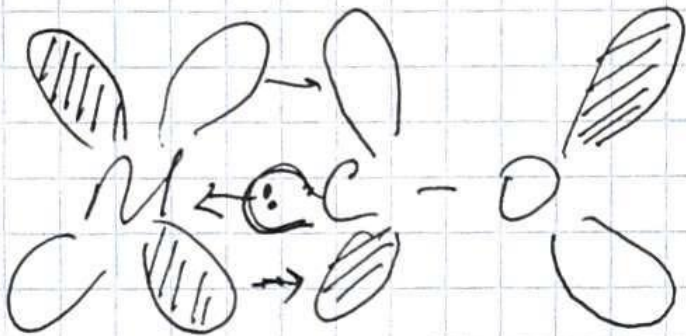
$W$  вверх, на разгр — Δо уменьши

у  $Cr(CO)_6$  наоборот.) орб. выше метт.



D/z: все типы координационные

как органич. одиет тип от др.  
— или д. повед. в спектре от координац.  
связ. срд. CO не могут быть  
акцепторами.



π-связь — от металла. выс. МО CO.

одн. димеризация — нет. на  
разн. срд. CO

тест — аналог кратности.  
связь разрыхл — падает ↓ повед.

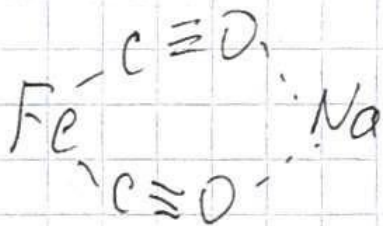
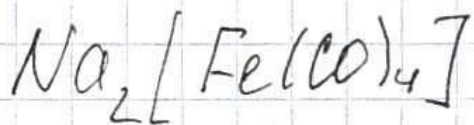
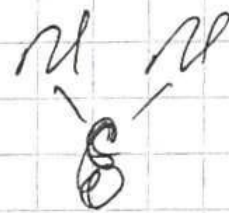
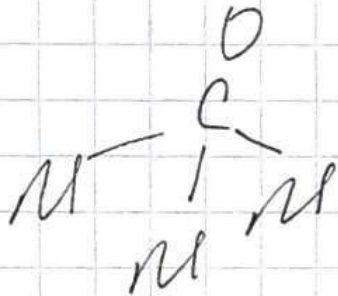
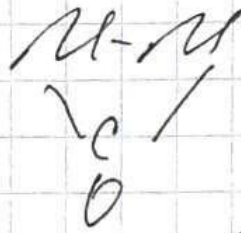
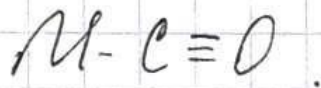
почти не влияет на стр. CO.

(т.к. срд. несвяз).

D/z: все типы тетраэдрических + почит  
клетки.  $\bar{e}$ .



# Степень 6



(разн. энергетическ. уровн.)

по мере увеличения ↓:

Большее эл. плотность на разн. орбиталь. — разн. связь.

различать по углу и длине связей  
 2) ↓. структуры карбонил. (изомерия)

Внешн пофунтам (4d, 5d)  
неперракт.

неперракт. неперракт. неперракт.

увелич. радиусе  $\rightarrow$  растет стериц.  
неперракт.

~~чем больше  $\bar{e}$  подается, тем  
больше частота? повыше кр. связи.~~

завис. дозирование от заряда.

и-е  $\pi$ -дозирование нет:

при введении итером.  $\sigma$ -доза  
- увелич. заряда (увелич. отриц. з.)  
нет.

~~неперракт. анализ!~~

Дз 2: р-ции со донора.

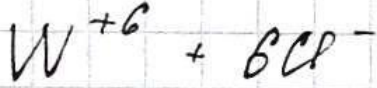
↑ итером. анализ  
↑ итером. анализ

неперракт...  $\delta_{1a}$   $\delta_{2a}$   $\delta_{3a}$

# Задание 7.

число  $\bar{e}$  : число  $\bar{e}$  от металлов

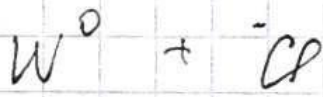
+ ~~20~~ 4



(12 $\bar{e}$ )

$6 \cdot 2 = 12$

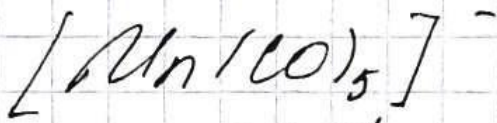
(12 $\bar{e}$ )



6 $\bar{e}$

6 $\bar{e}$

(12 $\bar{e}$ )



$Mn^{-1}$

8 $\bar{e}$

(7+1)

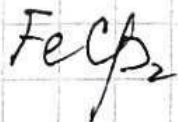
5 CO.

10 $\bar{e}$

18 $\bar{e}$

$7 + 10 + 1$

$= 18\bar{e}$



Fe

2  $C_5H_5^-$

8

$2 \cdot 5 = 10$

18 $\bar{e}$

$Fe^{2+}$

2  $C_5H_5^-$

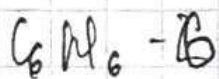
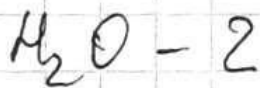
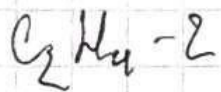
6

12

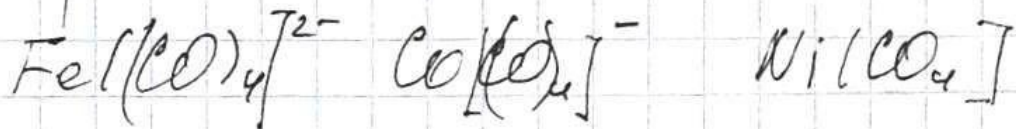
18

$NH_3 - 2$

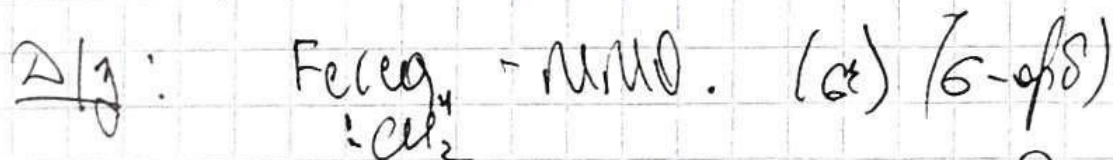
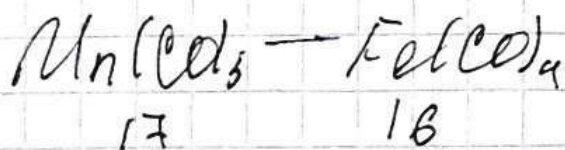
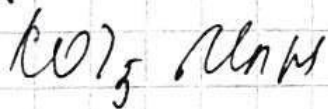
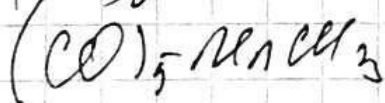
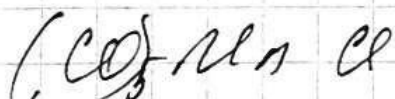
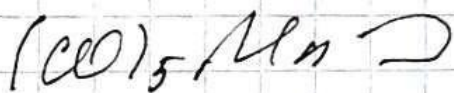
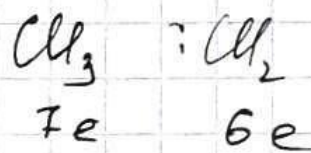
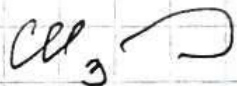
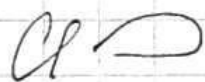
$CO - 2$



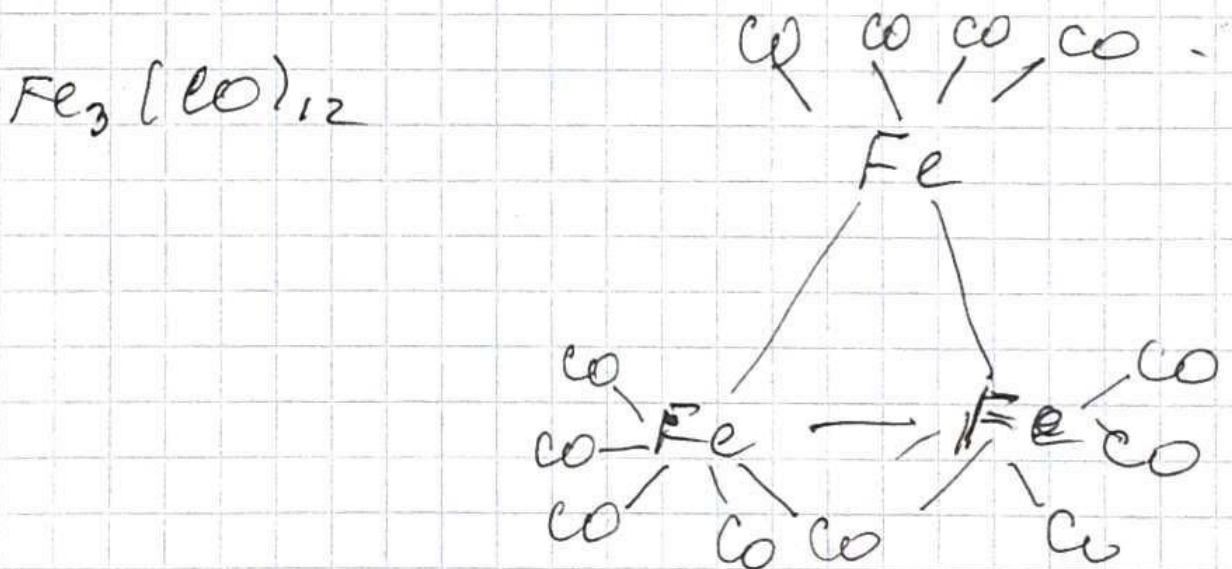
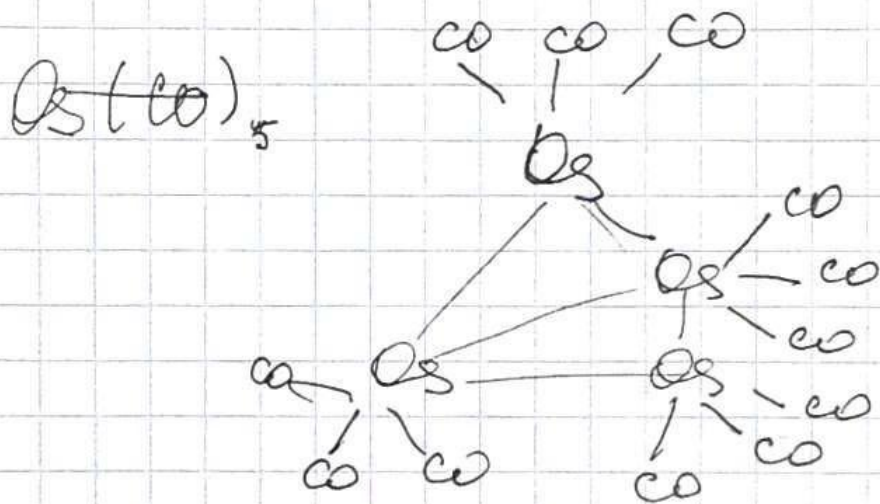
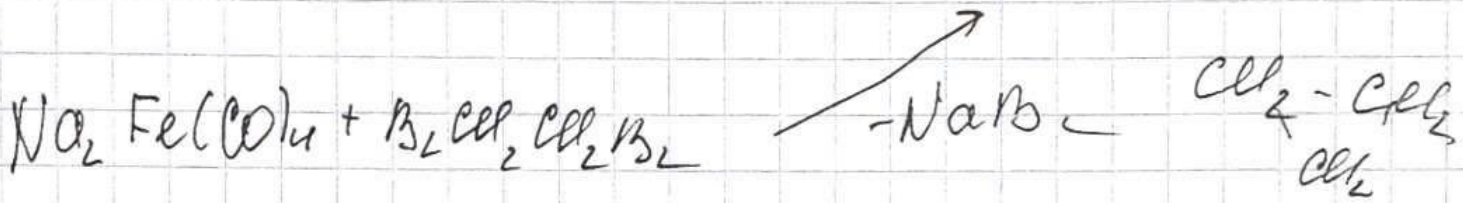
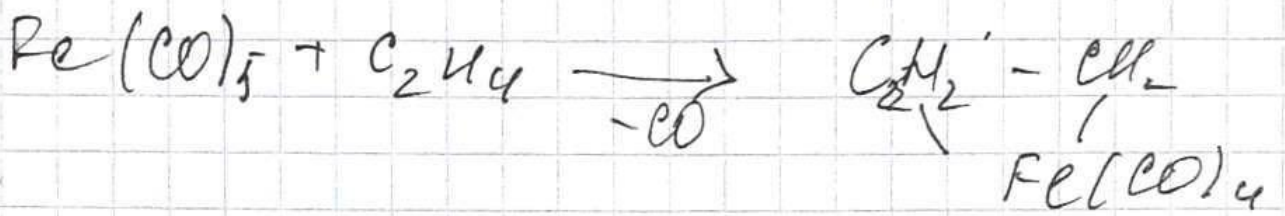
Узловат. аналог.

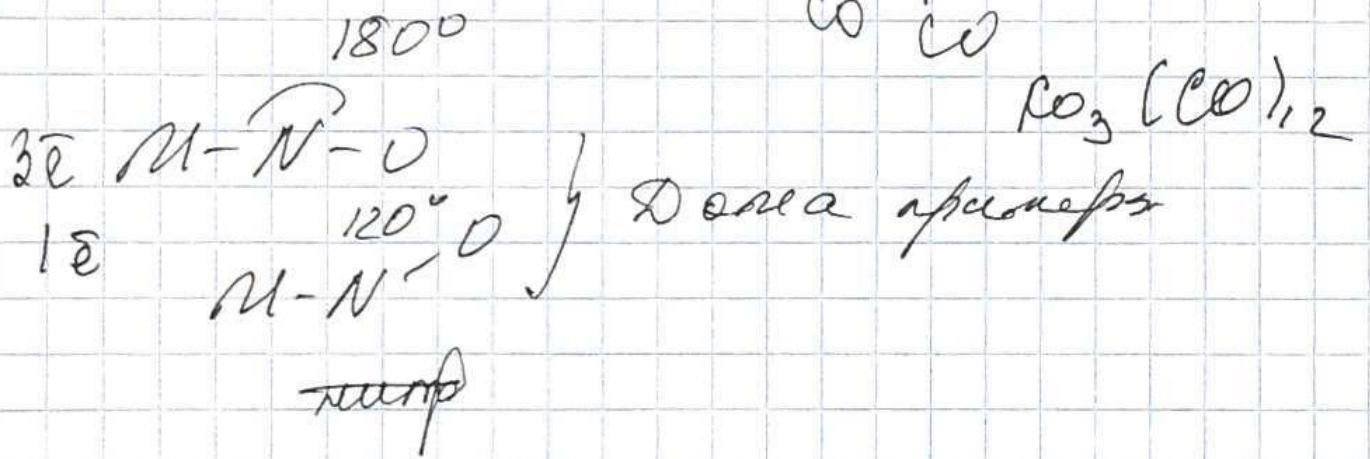
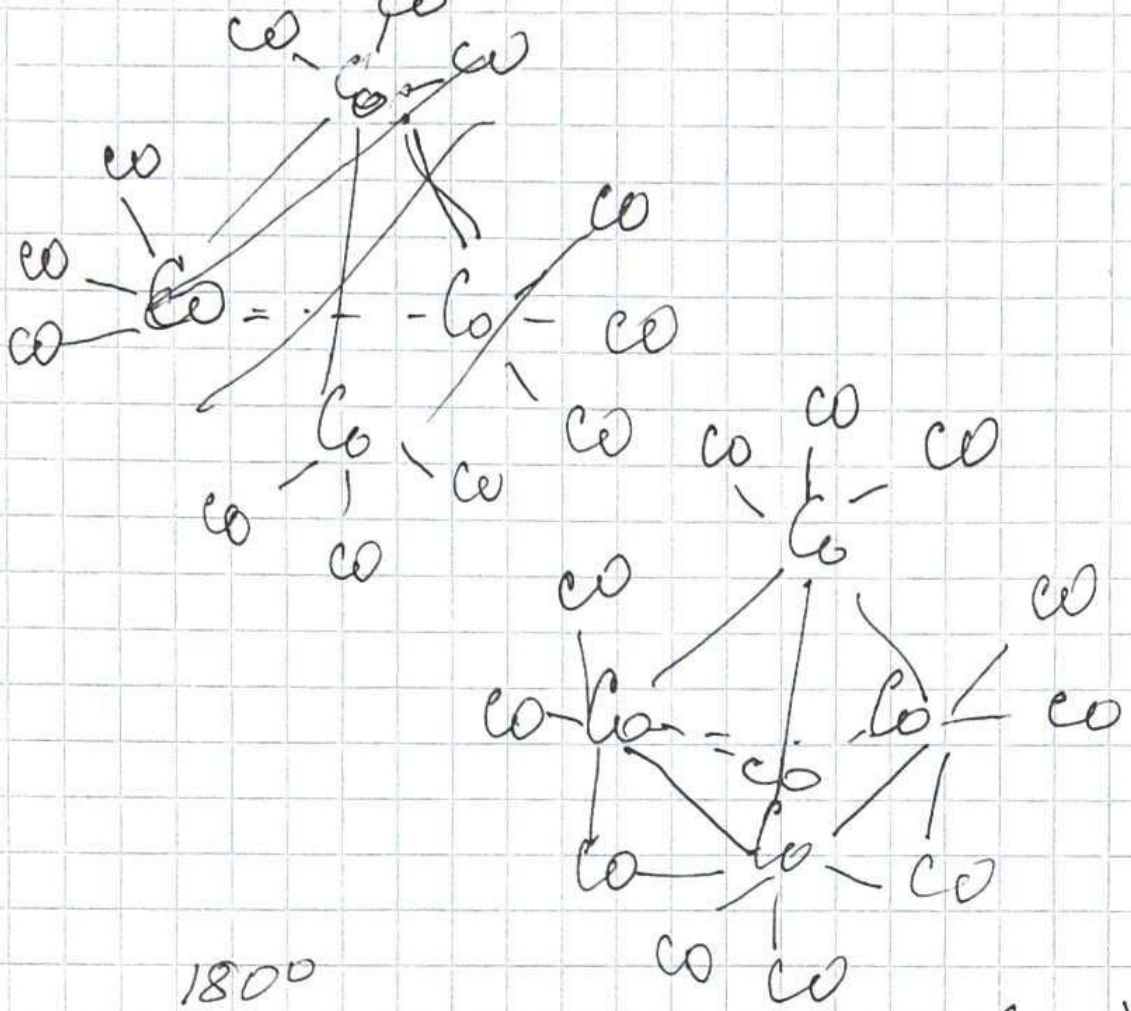


Узлов. аналог - сходная сел-2  
фаз. фд, элементная, законы. е, эффект  
в фаз. фд (высши. фд и низшие)



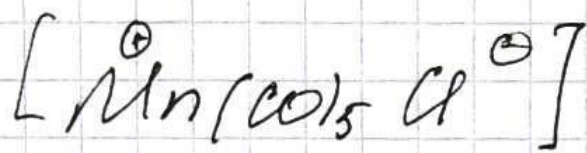
реды узлов.



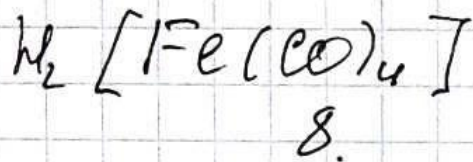


где  $180^\circ$  — не атом пар. NO не атом  
 $e, u, ve$

где  $120^\circ$  NO не атом  $e$ , не атом  
 на разрывл  $e, s, NO$ .

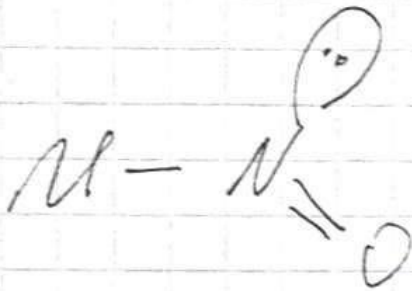
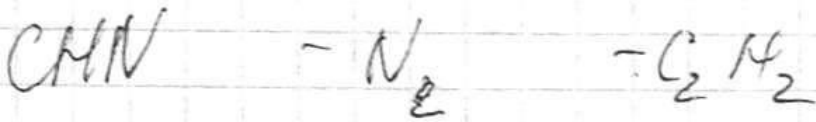
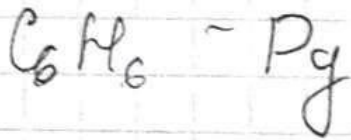
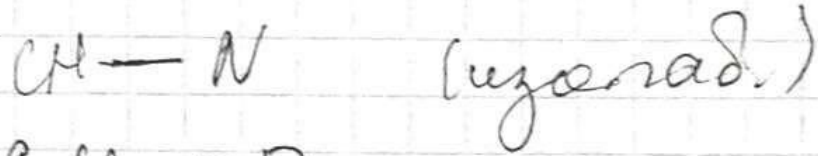


$$6 + 10 + 2 - 18e.$$



$$\text{Fe}^0 - 8e + 2(4)e + 8e = 18e$$

$$\text{Fe}^{2-} \quad 10e + 8e = 18e$$



Делея!  
две орбит.

- см. ок- и  
мет. на  
паф-связи с

- разн. металлы

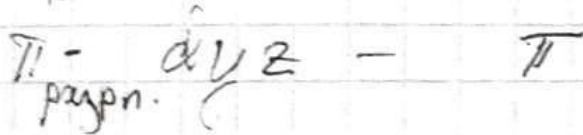
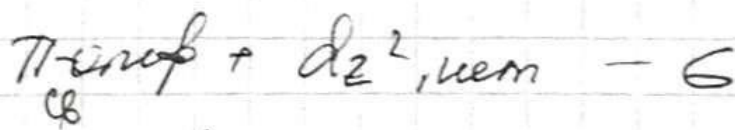
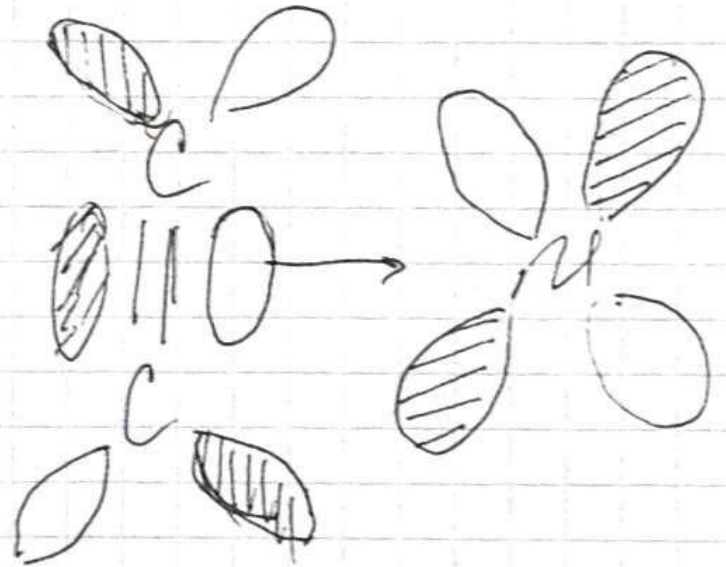
- реакц. спосо  
пофр. с мет.

+ изоланд. повр

Альфавиновые p-св1

модель

242D





$d_{C=C}$  увеличивается;

зависит от заместителей  
электрона

донорный заместитель  $\rightarrow$  в тип  
(отдавать мет) перекр.

акцепторный заместитель  $\rightarrow$   $\pi$ -тип  
забрать у мет.

от природы мет мет., степени ок-е



$d_{C=C}$   
почти норм,  
или чуть больше

$d_{C=C}$   
увелич. сильно

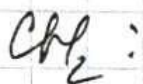
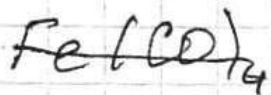
подается  $\bar{e}$  на электроны ( $\pi$  св)

связь сильно разрушен. (т.к.

подается на разрыв)

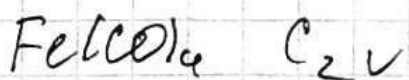
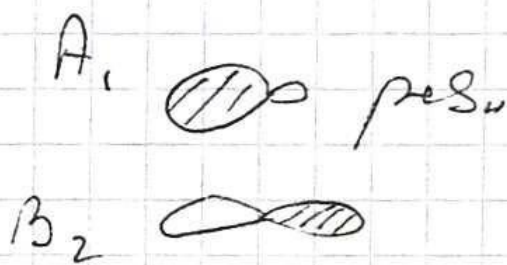
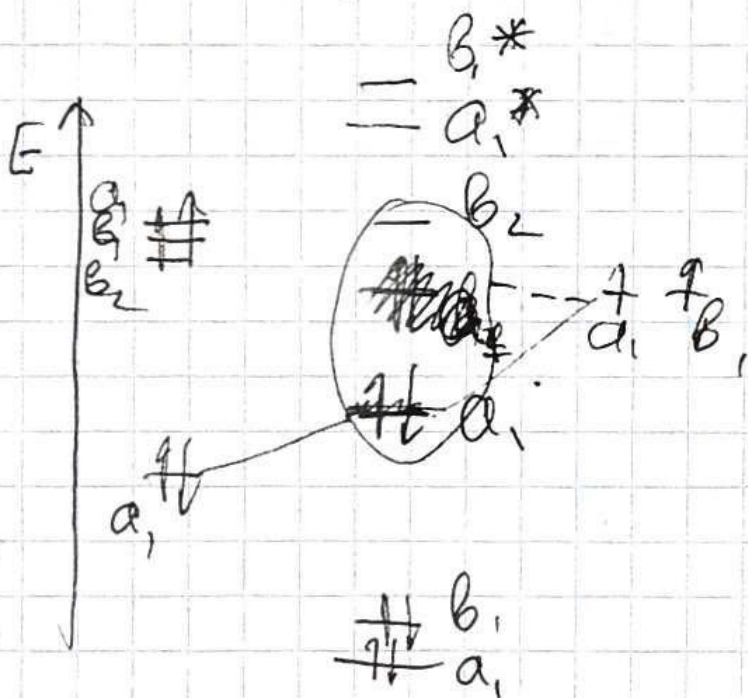
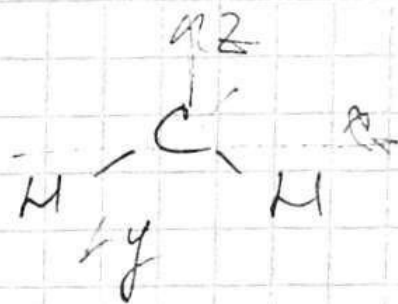
подана  $\bar{e}$  со связ почти  
не вкладет на длину св, а  $\pi$  вкладет  
(подана  $\bar{e}$  на электроны) - сильно вкладет  
ср-на кратности связи легко

# Übersicht 8



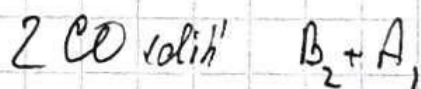
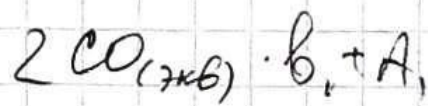
$C_{2v}$

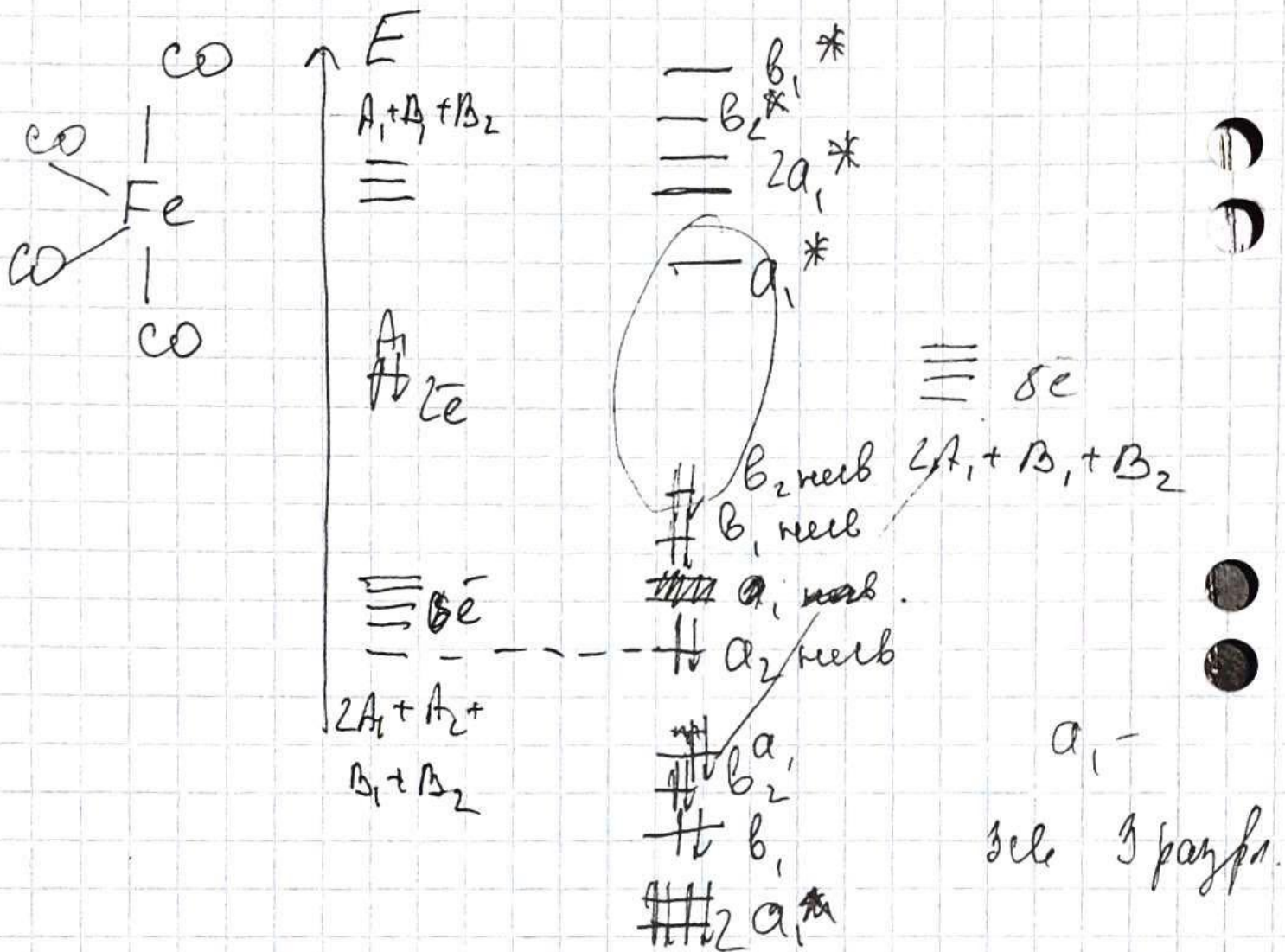
|       | E | $C_2$ | $\sigma_{v(xz)}$ | $\sigma'_{v(yz)}$ |             |
|-------|---|-------|------------------|-------------------|-------------|
| s     | 1 | 1     | 1                | 1                 | $A_1$       |
| $p_x$ | 1 | -1    | 1                | -1                | $B_1$       |
|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



|       |       |
|-------|-------|
| s     | $A_1$ |
| $p_x$ | $B_1$ |
| $p_y$ | $B_2$ |
| $p_z$ | $A_1$ |

|               |       |
|---------------|-------|
| $d_{x^2-y^2}$ | $A_1$ |
| $d_{z^2}$     | $A_1$ |
| $d_{xy}$      | $A_2$ |
| $d_{xz}$      | $B_1$ |
| $d_{yz}$      | $B_2$ |





для вращения, нужна ось в порядке  $C_3$  и  $B_2$  и  $B_2$

фрагмент. фд.  $b_2$   $a_2$   
 невр  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $a_2$

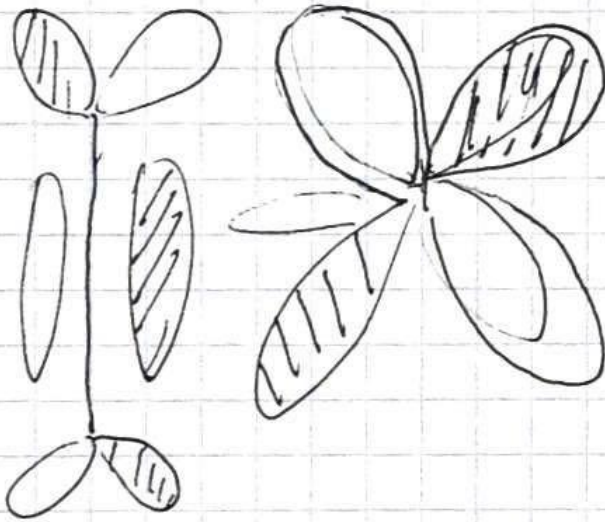
как а в карбоне  $\rightarrow$  узлообразные,  
 у узлооб. фр-тов. сходная  
 сим-я и одни. структур одна  
 фрагменты фд-ти  
 (полн. занят и перв св-е)

При повороте наруш-ся  $\delta$  связь по

$\pi$ -тему

Зарьес в-я:

зем лучше связь, тем выше  
Зарьес вращение



если повернуть,  
наруш-ся.  
 $\pi$  вращение.

(не Зарьес выше,  
а угол. лямбо  
ните по  
энергии)

Зарьес впервые предл.  
однокановый для  
всех.

Все завис. от  $\epsilon$  коэф легенда.

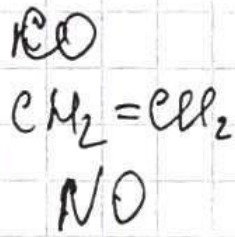
если  $PF^0$  - есть  $\pi$ -взаим-е,

в 1-ую очередь ватнее стериог  
фактор.

на к.р.:

ММО (ТТЛ)

изотекст  
изопод.  
аналогии



расстояние  
может быть букет  
реакция

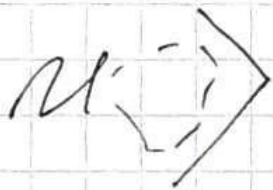
соединения — сод-д.

уникальность:

ранно-коэффициент:

$\eta$  — число коэф атомов

манда, коэф с мет:



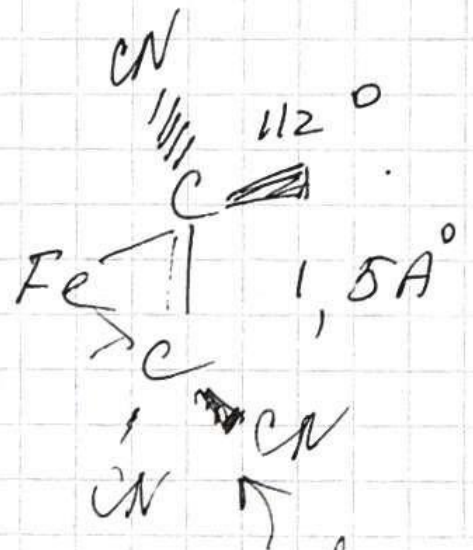
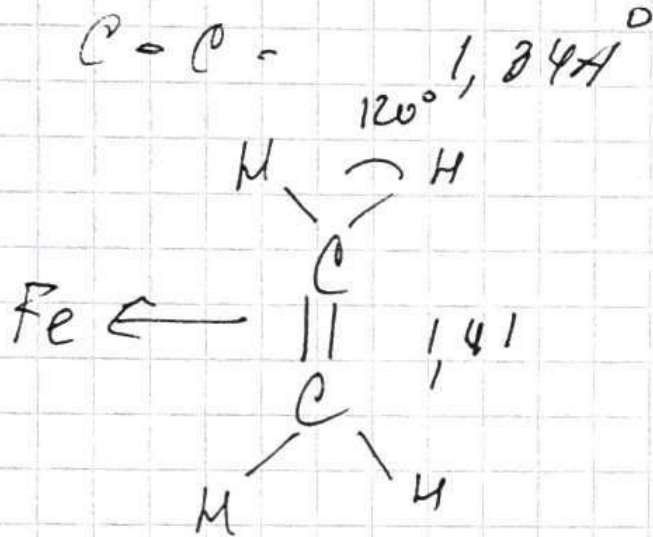
$\eta^3$  алкен



ср -  $\eta^5$

# Циклопропан?

- Дога надо было посмотреть
- изменение коэфд. и длины связи C=C, в зависимости от коэфд.



изм. C-C, металл-циклопропан.  
 изм. угол между R-C-R  
 (уменьш. / увелич.)

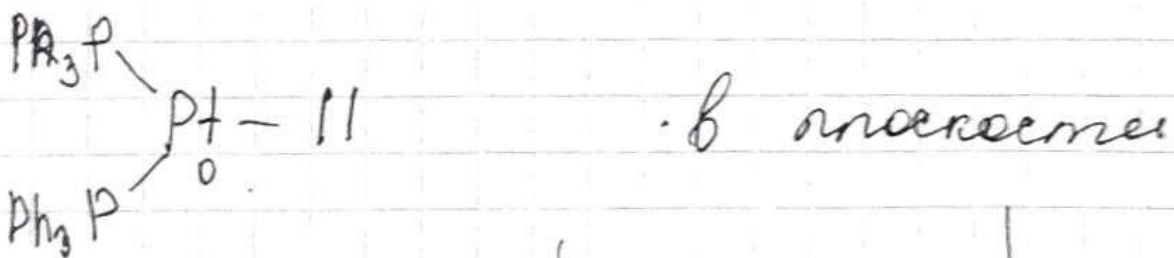
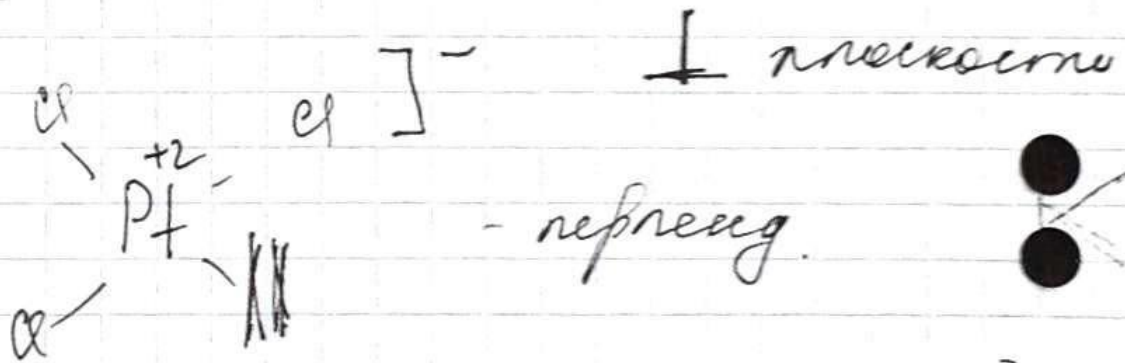
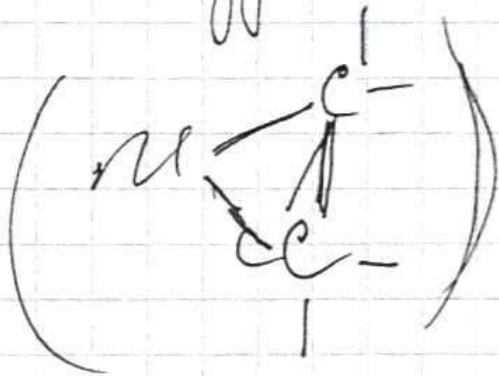
уменьш. угла - следствие выхода замест-ля из плоскости

Если есть и мет. группа замест.  
 доноры → мет. донировать на π-срл. алкена сильнее → C=C увелич.

связь мет-с=с усиливается → повышается  
ε плотность

$K_{23}$   $K_{23}$  Донорные лиганды:  
аммиак,  
фосфины.

если у  $C_2=C_2$  сильно акцеп.  
заместители, связь сильно  
разрыхлена → удлиняется

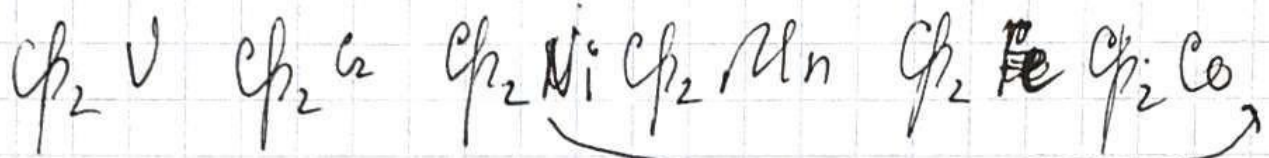


тут разные с.о.  
сфер. фактор.

сложившиеся комплексы,

универсальность

не соблюдение правила 18e



одна ф-ла для 6 мет. coord.

именно металлургиевые соединения.

причина ~~в~~ одинак форма:

электронное строение лиганда.

6-валентное

но жернее  $\rightarrow$

будет необходимо

можно для

или расст.  
только  $\alpha$ -фб.



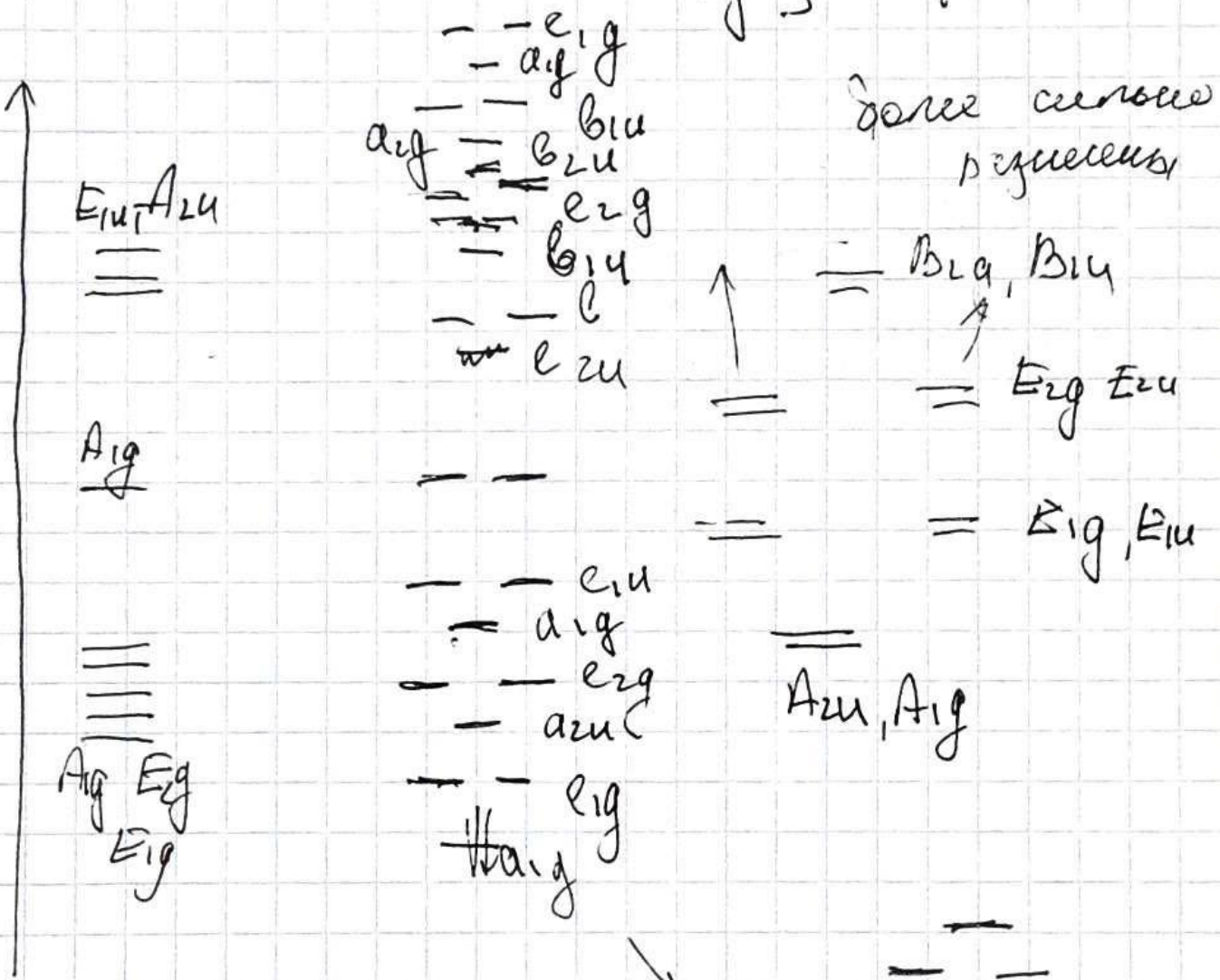


D<sub>6h</sub>

S A<sub>1g</sub>  
 p<sub>x</sub> } E<sub>1u</sub>  
 p<sub>y</sub> }  
 p<sub>z</sub> A<sub>2u</sub>

$$12P_2 - A_{2u} + A_{1g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u} + B_{2g} + B_{1u}$$

d<sub>z<sup>2</sup></sub> A<sub>1g</sub>  
 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> } E<sub>2g</sub>  
 d<sub>xy</sub> }  
 d<sub>xz</sub> } E<sub>1g</sub>  
 d<sub>yz</sub> }



Seagen ... в группе ...  
 ... в группе ...  
 ... в группе ...