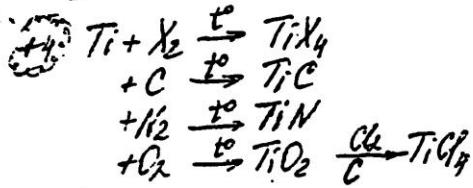
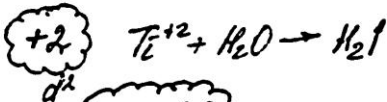
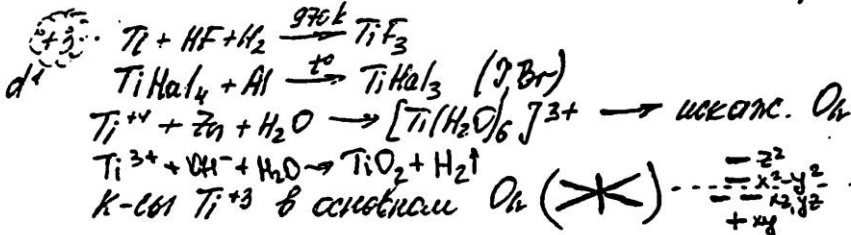
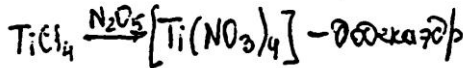
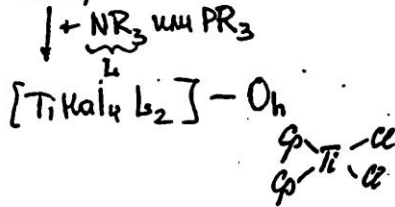


Первые переходы.

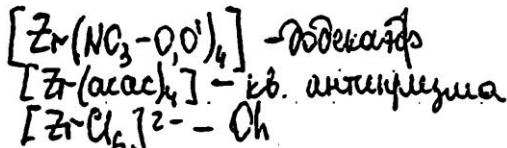
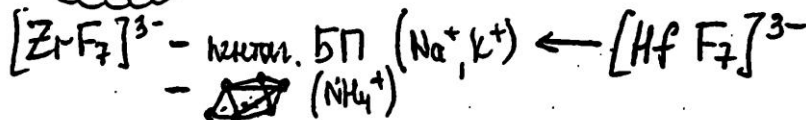
1) переходы IV гр. (Ti, Zr, Hf).
 $d^2 4s^2$



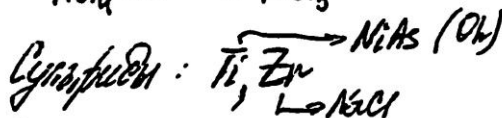
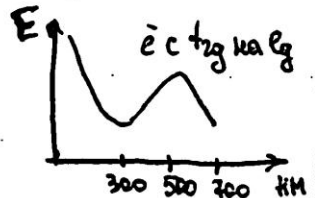
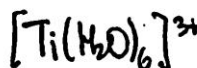
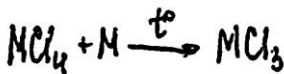
$TiHal_4$ - нест. молекула



Zr, Hf



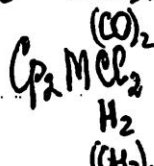
Кластеры Zr в основном содержат Oh Zr₆



Аутолиз: Ti, Zr, Hf - сложная структура (~ CoI_2) Oh
 (сложн → сложн → сложн)

4d и 5d - аутолиз как ip, сложные
 3d - содержат дисперсные ионы S²⁻

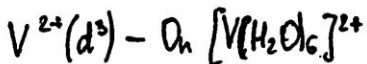
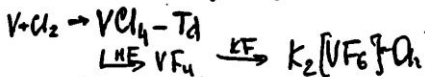
$M(CO)_x$ - чистых лет



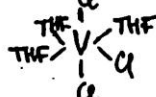
$Ti \rightarrow Zr \rightarrow Hf$
 ↑ способность связываться
 $\Rightarrow E_{об.} \uparrow$

② 5 группа V, Nb, Ta

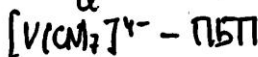
$VF_2 \rightarrow VF_5$ - ТБП (gas), polymeric (solid)



$V^{3+} (d^2)$ образует ОН к-кн



$[V_2Cl_9]^{3-}$ - 3 мостик. Cl

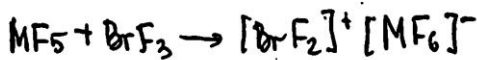


Nb, Ta (+5)

$MHal_5$ - в газе мономер (ТБП) \rightarrow тб:



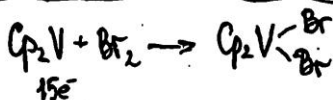
$X = Cl, Br, I$



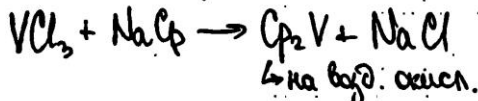
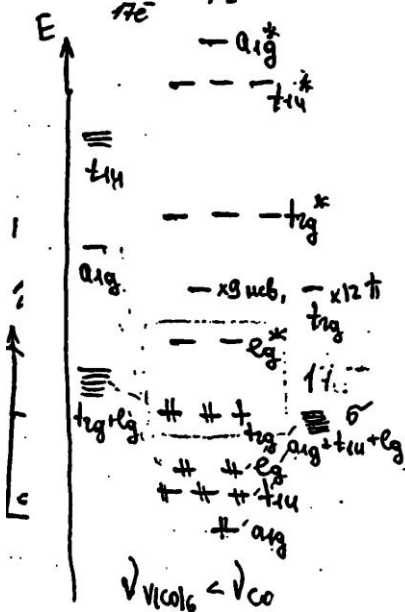
(+4) solid: - ОН $[TaCl_4(PEt_2)_2]$

- единичн. тринш. нризма $[NbF_7]^{2-}$
- октаэдр $[Nb(CN)_8]^{4-}$

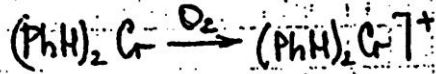
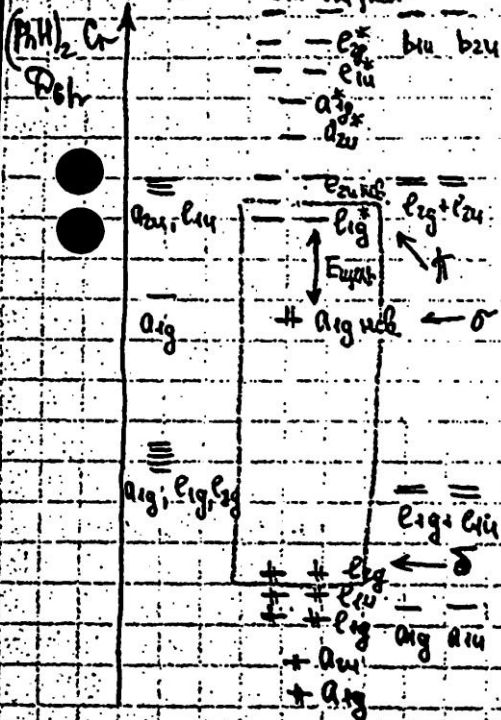
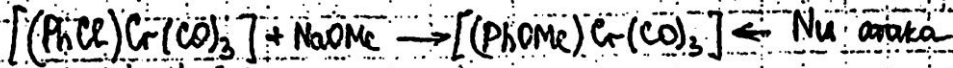
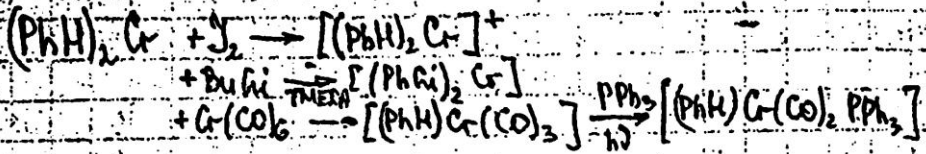
Nb, Ta - образуют кластеры.



$M(OEt)_5$	Ecb. M-O	квал. связь
V-O	90	
Nb-O	100	
Ta-O	105	



③ *σ-связь* Cr, Mo, W



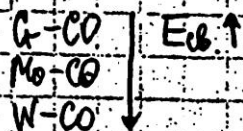
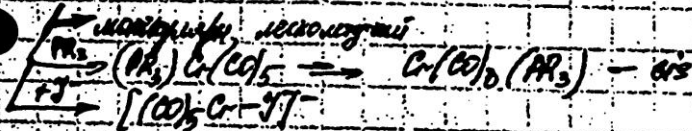
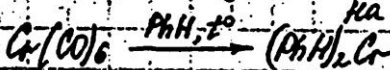
Электронная плотность с L на M.
 (большой вклад прямого взаимодействия, и вклад σ за счёт хрома и перенос L на орбитали, направленной к L).
 σ_{xz+yz}

Ещё бы были, как у Cr_2Fe .

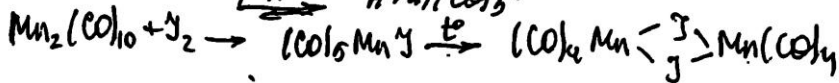
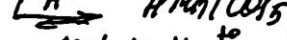
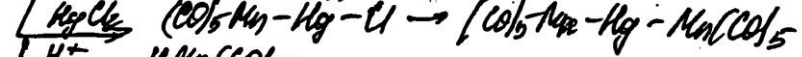
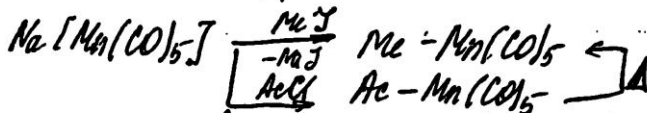
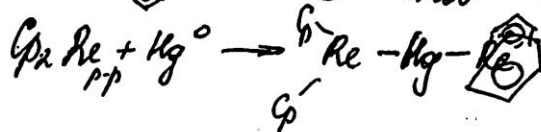
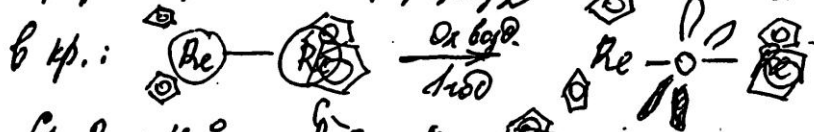
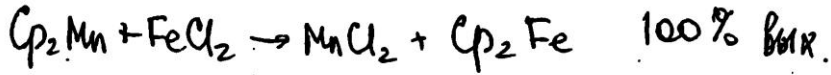
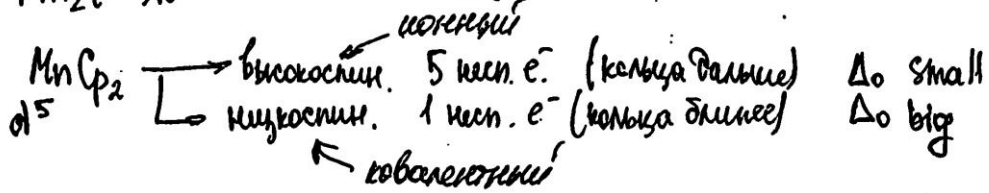
e_{1g} (π-критерий - e L) соответствует σ .

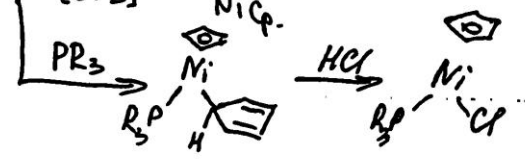
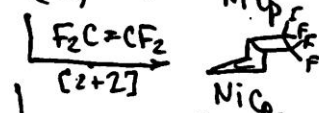
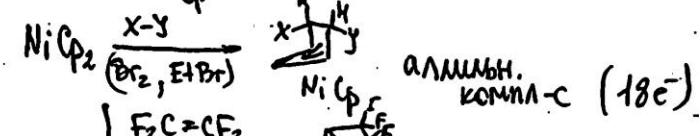
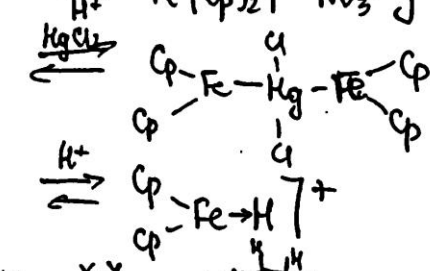
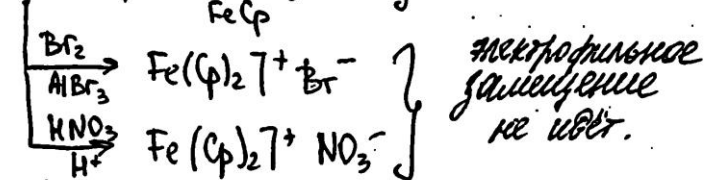
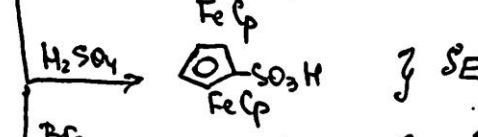
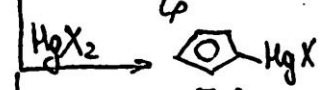
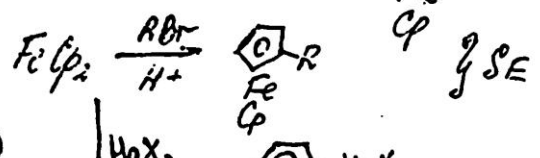
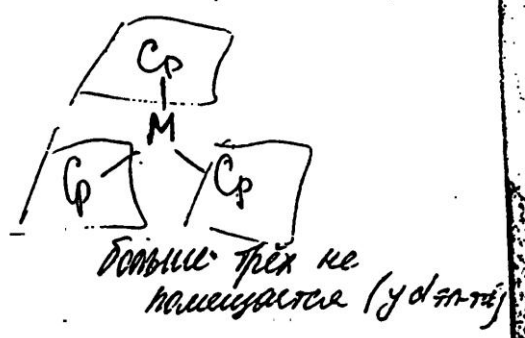
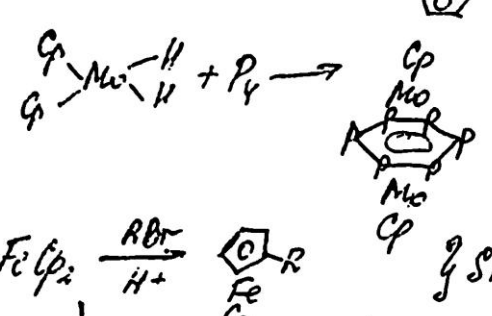
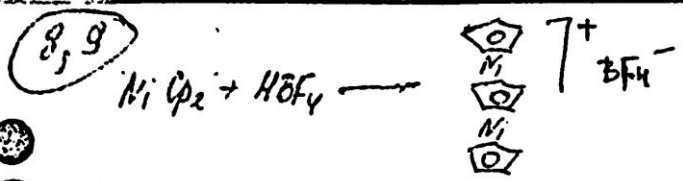
b_{1u} и b_{2u} - это уровни Ферми.

Электрон замещения не идёт, т.к. он сильнее оттягивается. (в $[(\text{PhH})_2\text{Cr}]^+$)
 $(\text{PhH})_2\text{Cr}$ сильнее протон, как Cr_2Fe , т.к. на Fe уже есть z.



1) Функция Mn, Tc, Re

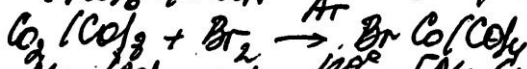
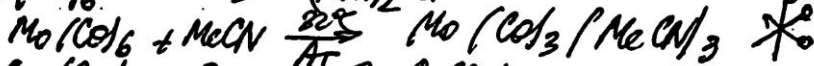
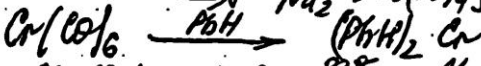
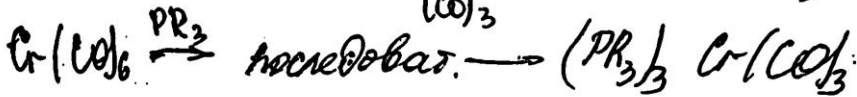
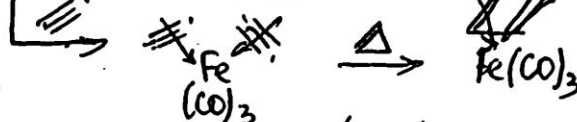
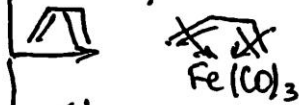


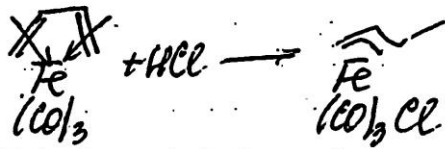
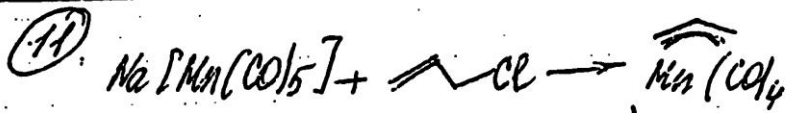


70

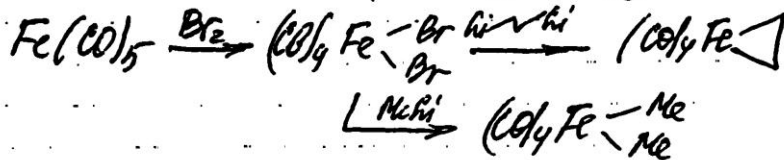
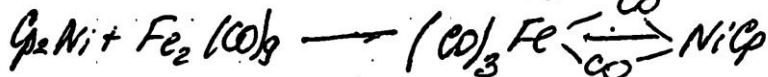
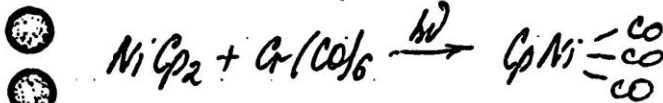
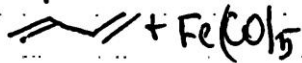
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$M(CO)_x$	устьих нет	6	6	$Mn_2(CO)_{10}$	5	$Co_2(CO)_8$	4
	$Cp_2Ti(CO)_2$	D_h 17e	D_h 18e	18e	TBT 18e	18e	Td 18e

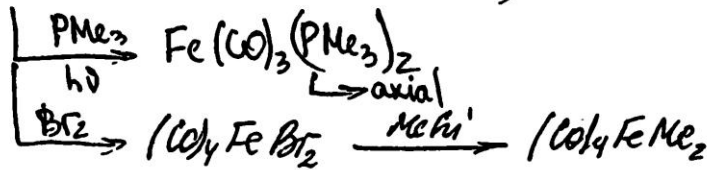
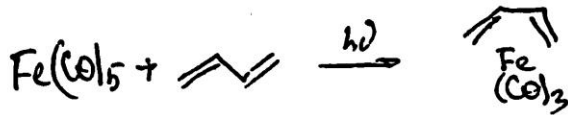
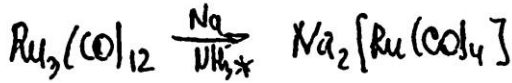
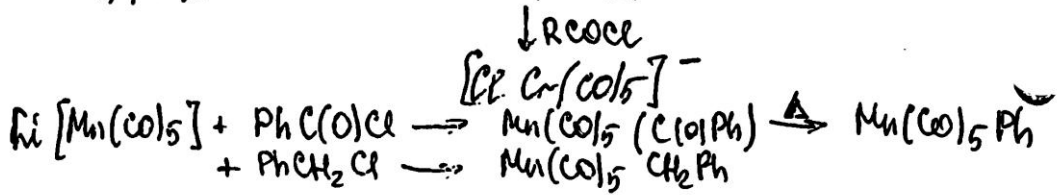
исчерпаны



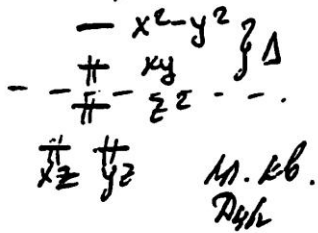


$\uparrow h\nu$





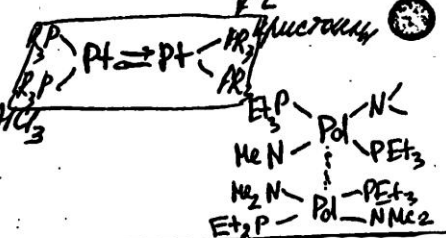
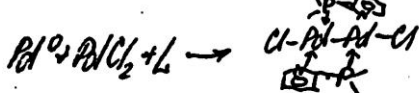
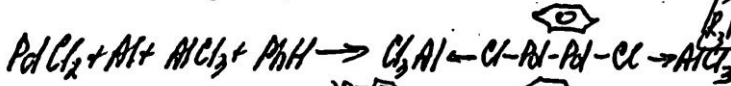
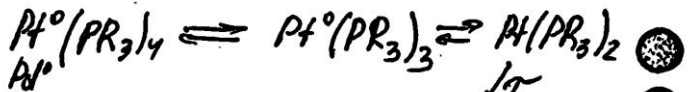
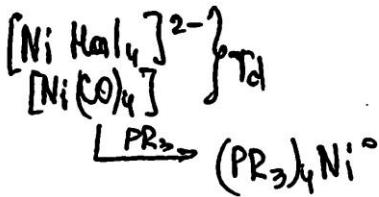
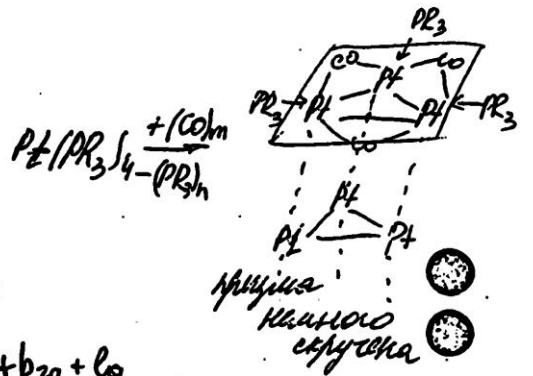
(6) Ni, Pt, Pd



+2: d⁸

$M: \begin{matrix} p = a_{1u} + a_{2u} \\ s = a_{1g} \\ d = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g \end{matrix}$

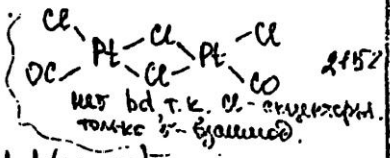
$L: \begin{matrix} \sigma = a_{1g} + a_{1g} + b_{2g} \\ \pi(Px, Py) = a_{1g} + a_{2g} + e_g + a_{2u} + b_{1g} + b_{2u} \end{matrix}$



Вторые выносы

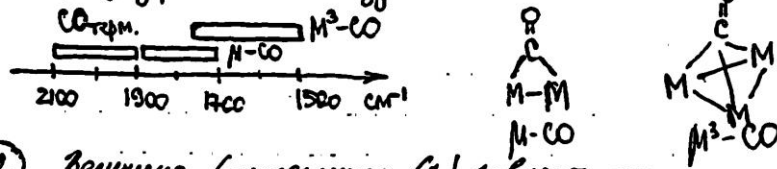
①	$Ni(CO)_4$	2060	CO_{free}	2143
②	$Co(CO)_4^-$	1890		
③	$Fe(CO)_4^{2+}$	1790		

↓ ν_{CO} ↓ $n_{в. CO}$ ↑ $\nu_{bd} (M \rightarrow CO)$



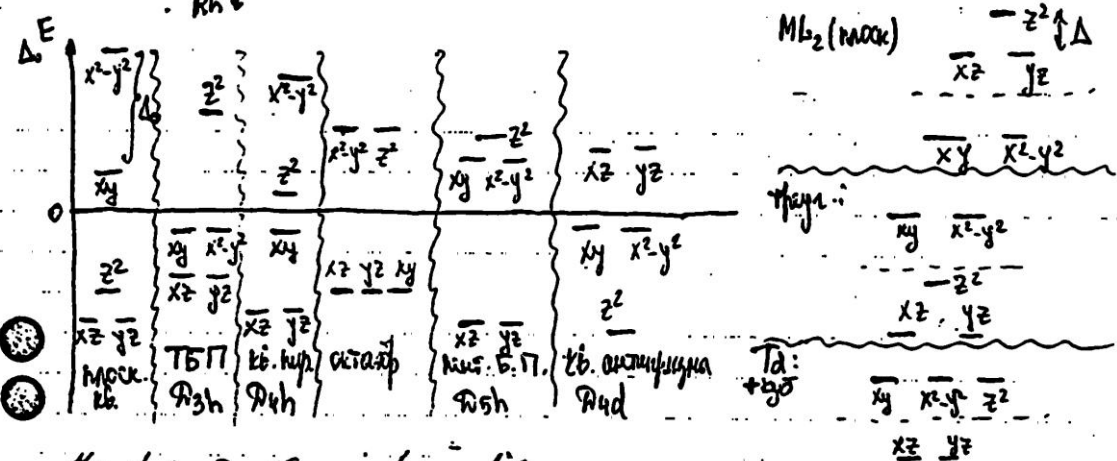
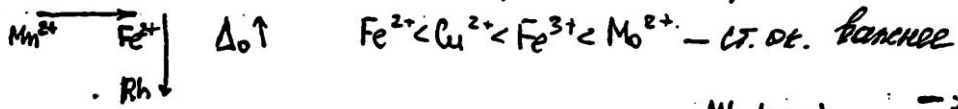
электрофильные

↑ отриц. заряд дендратуруется на L \Rightarrow ↓ $n_{в. CO}$

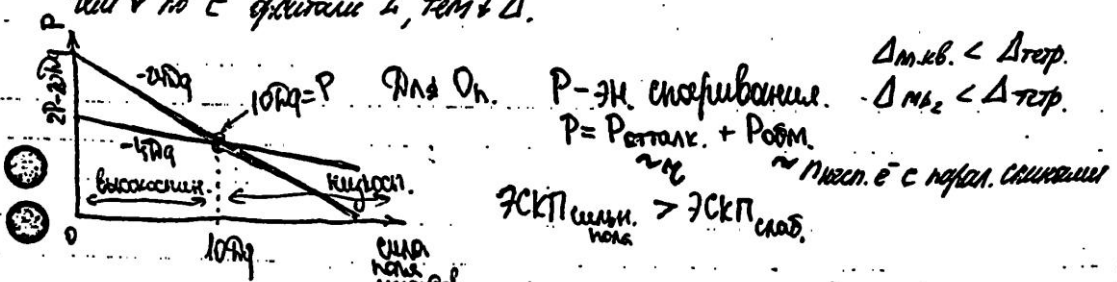


②. Величина расщепления (Δ_0) зависит от:

- 1) заряд Z ядра (чем ↑, тем ↑ Δ_0)
 - 2) от r
 - 3) поле лигандов. (сн. - высокая; сильн. - низкая)
- $\Delta < p$ $\Delta > p$

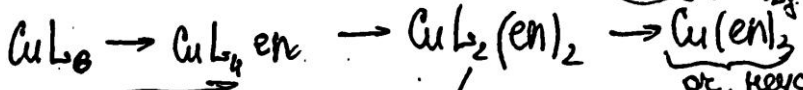
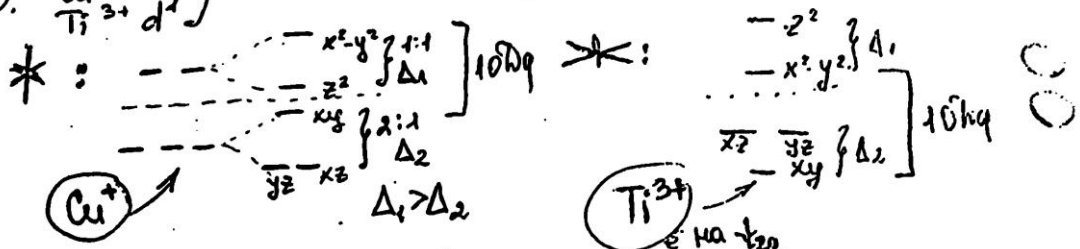


Чем ↑ $n_{в. E}$ орбитали L, тем ↓ Δ_0 .



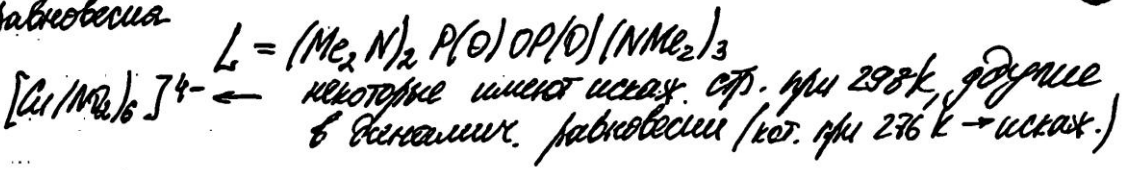
- $10Dq$:
- 1) ст. ок. M ($Z \uparrow \Rightarrow \Delta \uparrow$ т.к. больше притяжение L, больше расщепл. d-орбит)
 - 2) много расщепл. L (в O_h в 2 раза больше, чем в T_d) $10Dq(Td) = \frac{4}{9} 10Dq(O_h)$
 - 3) прироста L (электрохим. ν_{bd})
 - 4) прироста центр. ат. ($3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$ $4d \rightarrow 5d$)

3) $\text{Cu}^{2+} d^9$ / $\text{Ti}^{3+} d^1$ / $d-d$ - переходные металлы.

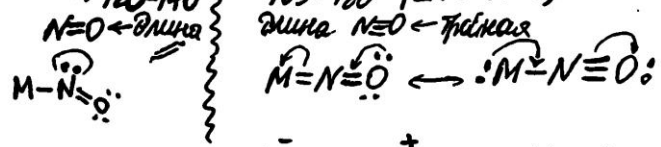


устойчивость \downarrow \uparrow ок. неуст. т.к. не может искажаться и сопр. уст-ть (образуется с трудом)

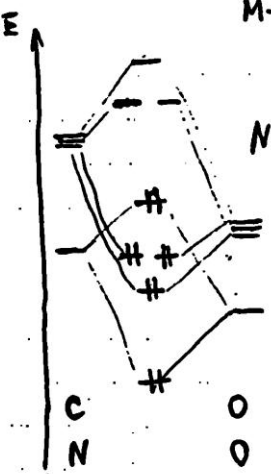
К-ен меди $[\text{CuL}_3]^{2+}$ м.б. устойчивы за счёт диссимметричного равновесия



4) NO м.б. 1- или 3-е донором $\rightarrow 120-140^\circ \rightarrow 165-180^\circ$ ($\angle \text{M-N-O}$)

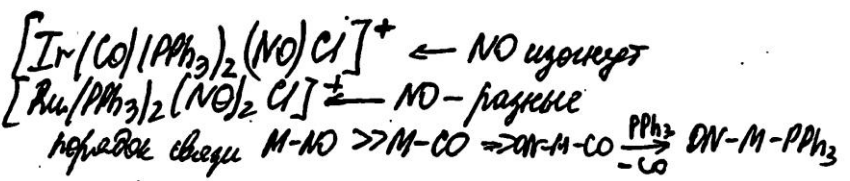


(много е на M).
 $E_{\text{фр. M}} \uparrow \rightarrow E_{\text{взлчл}} \uparrow$
 $\rightarrow \text{M}-\text{N}^+=\ddot{\text{O}}^-$



NO^+ , CO - σ -донор (слабый), сильный π -акцептор (кисл. лиганда)

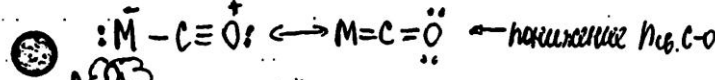
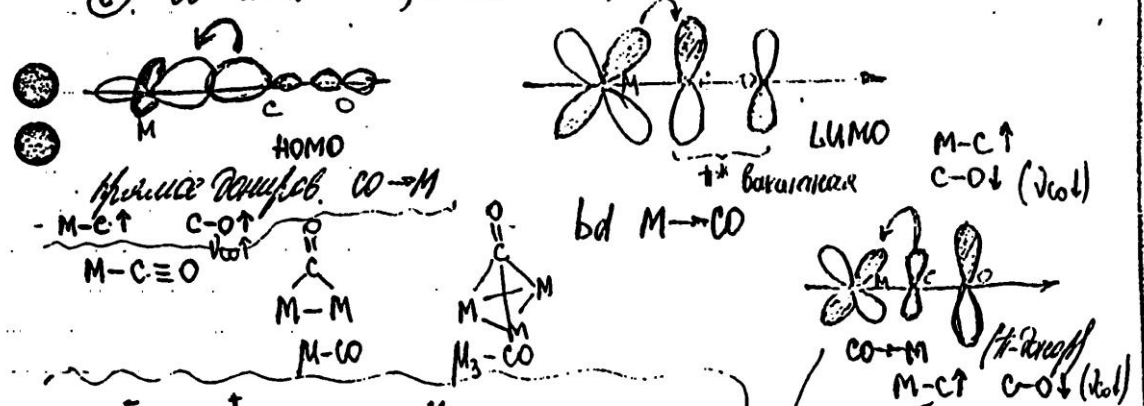
как пр. нитрофильные Z явл. термостабильными, но известны и нестабильные



5) $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{MeCN} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{PhenPh} < \text{CN}^- < \text{CO}$

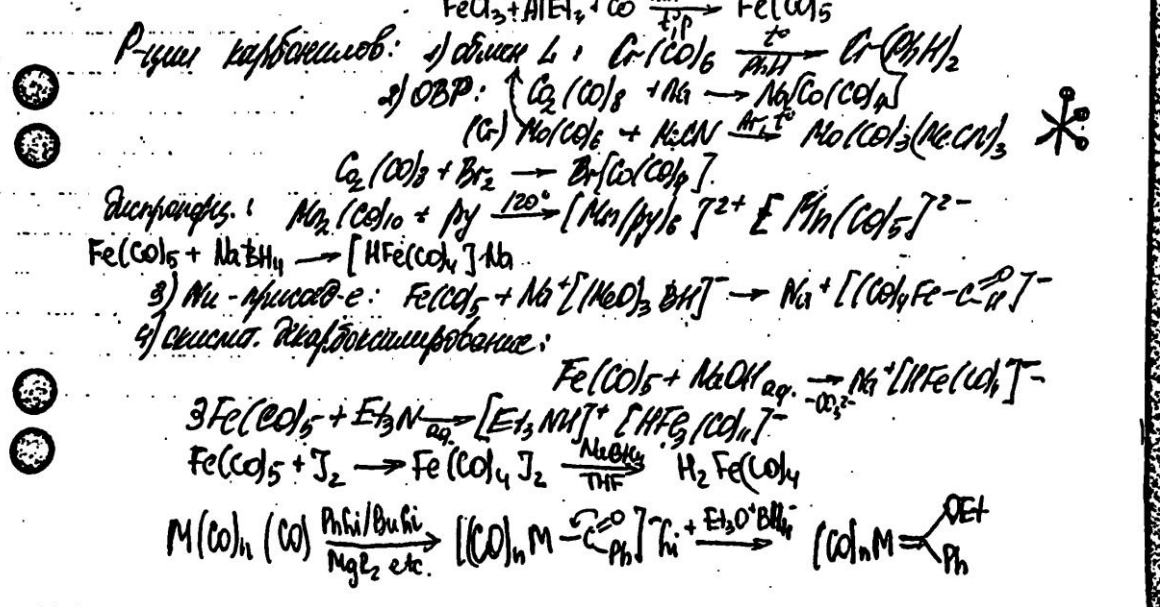
$\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Mo}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Pd}^{2+} < \text{Ir}^{3+} < \text{Pt}^{4+}$
 см. пункт 2.

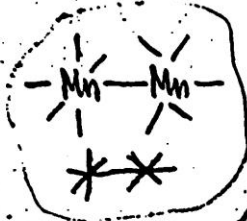
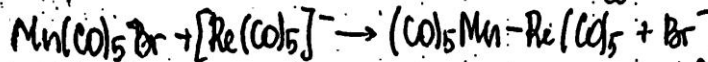
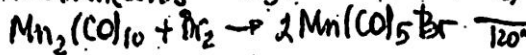
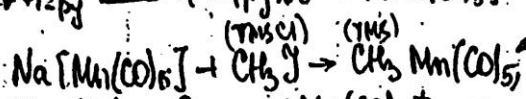
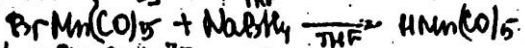
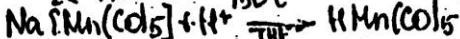
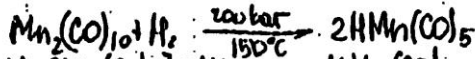
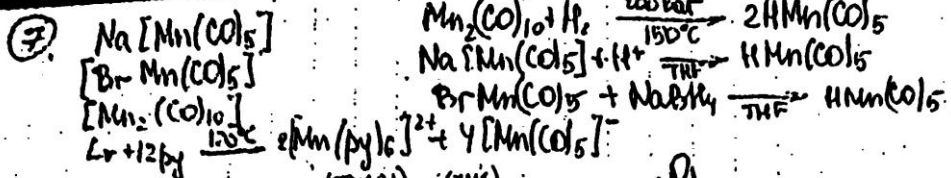
6) CO-лиганд, σ-донор, π-акцепт.



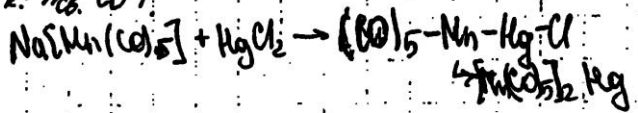
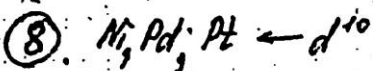
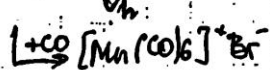
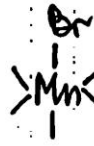
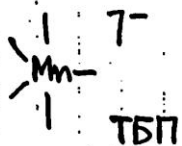
	4	5	6	7	8	9
a_{1g} t_{2g} e_g $t_{2g}+e_g$	a_{1g}^* t_{2g}^* e_g^* $t_{2g}+e_g$	t_{2g}^* e_g^* $t_{2g}+e_g$	t_{2g}^* e_g^* $t_{2g}+e_g$	t_{2g}^* e_g^* $t_{2g}+e_g$	t_{2g}^* e_g^* $t_{2g}+e_g$	t_{2g}^* e_g^* $t_{2g}+e_g$
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
	Hf	Ta	W	Re	Pd	Pt

$\text{Ni}(\text{CO})_4$
 $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ - inactive CO
 $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$





в равнов. \uparrow , т.к. н.с. CO \uparrow

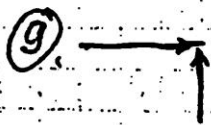


У Ni есть тетраэдрические кат.: $[\text{Ni}(\text{Hal})_4]^{2-}$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$
 (высокоспинов.) \rightarrow парамагн.

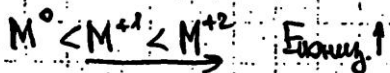
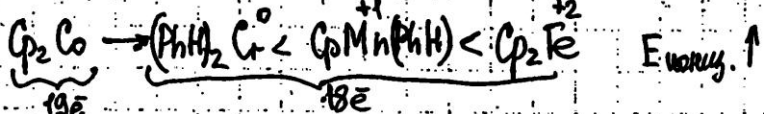
(d¹⁰) У Pd и Pt катионы низкоспиновые. — н. к. в., диамагн.

Радиусы $\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ x-рядные одн. н. к. в. к-сб.

Металлоидный лет-тв н. к. в. к-сб. для карбониле хот big L с сильн. полями,
 вот за счет деп. ²высвобождения стабилизирующей системы Карбониле, Ni²⁺ с b,
 стабилизирующие сильн. поле (CN⁻), образует н. к. в. к-сб. с b среднего
 поле (NH₃, H₂O) — Oh к-сб. а с big L (Cl, Br, I) — Td к-сб.
 Для Pt и Pd средние факторы имеют меньшее значение, а
 эфф. поле н. к. в. L оказывается дост. для сф. н. к. в. к-сб.



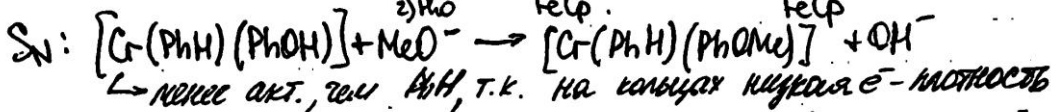
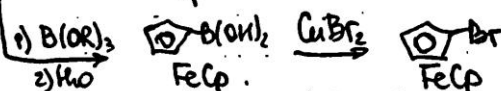
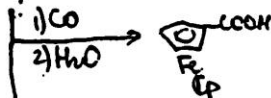
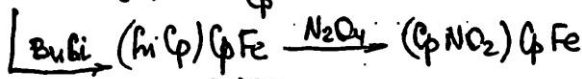
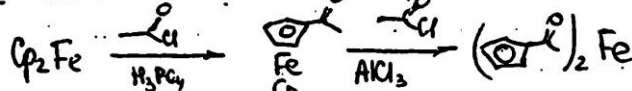
$\rightarrow 0.1 \Rightarrow$ первая ионизация \uparrow



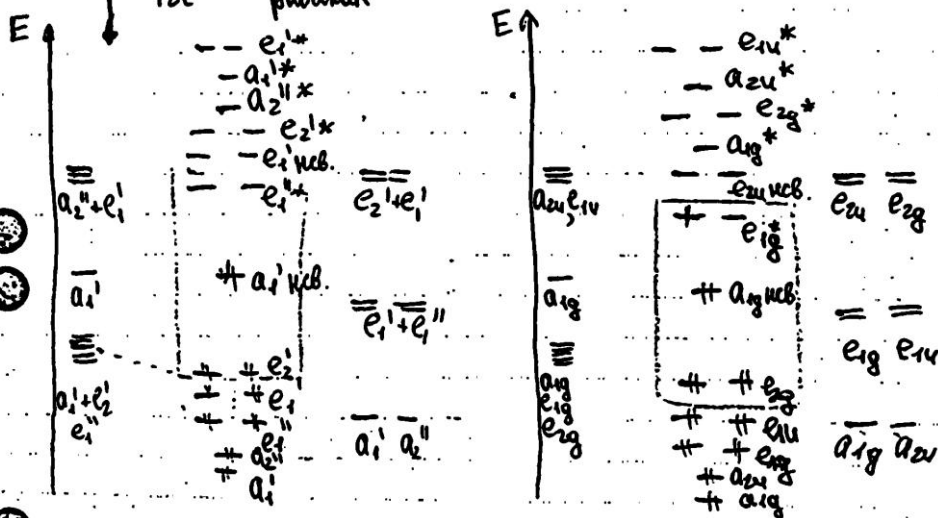
10. PhH (PhH)₂Cr Cp₂Fe

S_N + это у феррициклопентатриена не идет
S_E + индекс акт, тем PhH циркуляция обретет.
не идет лучше тем в PhH (в 3х10⁶ р. быстрее)

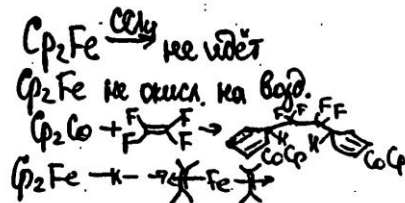
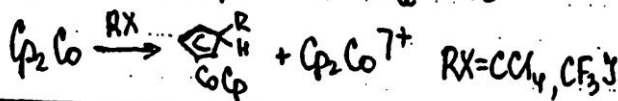
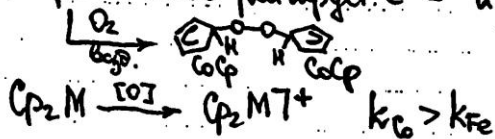
(PhH)₂Cr окисляется лучше, чем Cp₂Fe, т.к. на Fe уже есть связь Z.



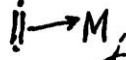
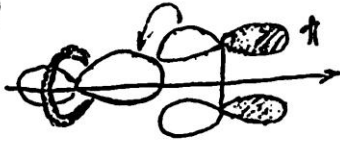
11. Cp₂Fe и Cp₂Co
D_{5h} + D_{5d} 18e⁻ D_{5d} 19e⁻
радикал



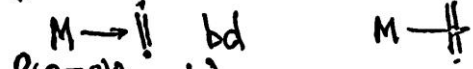
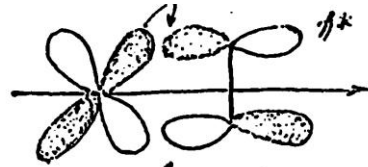
Cp₂Co легко взаимодействует с E⁺ и др. R⁺, много отдаёт свои e⁻.



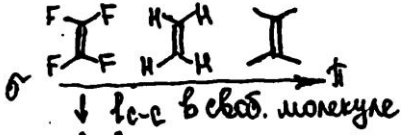
(12)



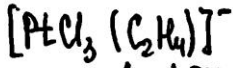
$R = \text{PR}_3 \Rightarrow \uparrow$ вклад σ -связи
 $M = \sigma$ -акцептор



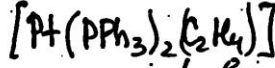
$\rho(C=C) \uparrow, \downarrow \rho(C=C)$
 $R = \text{PR}_3 \Rightarrow \uparrow$ вклад π -связи
 $M = \pi$ -донор



\downarrow $\rho(C-C)$ в свобод. молекуле
 \uparrow $\rho(C-M)$
 \downarrow отклонение заместит. (\downarrow $\rho(C-C) \Rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$)



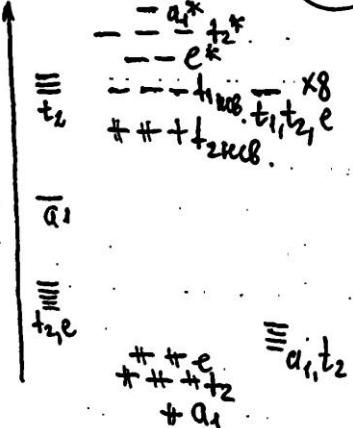
$\hookrightarrow \perp \text{PtCl}_3$
 π -вклад больше
 Cl^- -акцептор \Rightarrow bd \downarrow
 $\rho(C-C) \downarrow$ ка C_2H_4



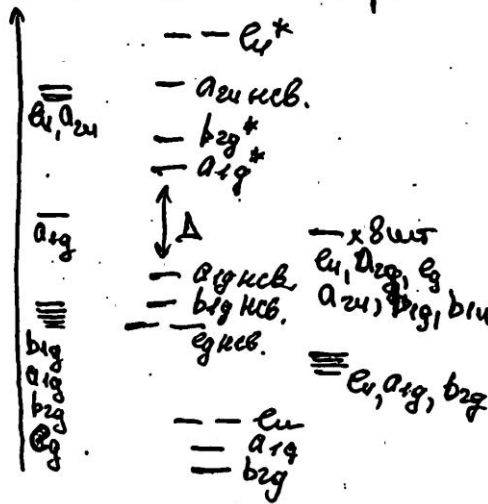
\hookrightarrow в плоскости
 σ -вклад больше \rightarrow ка C_2H_4
 PPh_3 -донор \Rightarrow bd \uparrow
 $\rho(C-C) \uparrow$ (π^* заселена больше, $\rho(C-C) \downarrow$)

\parallel , как и CO , σ -доноры и π -акцепторы.

$\text{Co}(\text{CO})_4$ T_d (17e)



$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ м. квадрат.

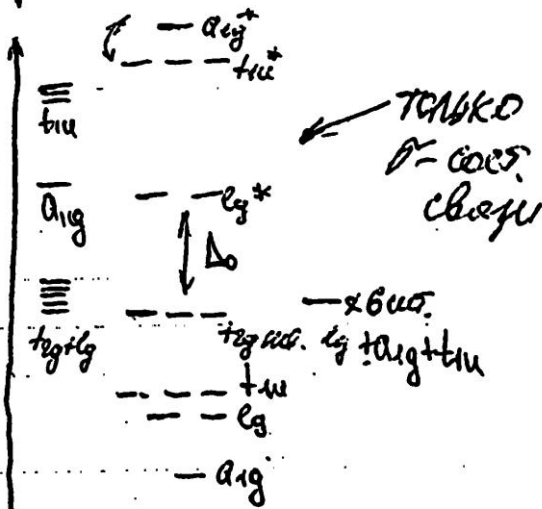
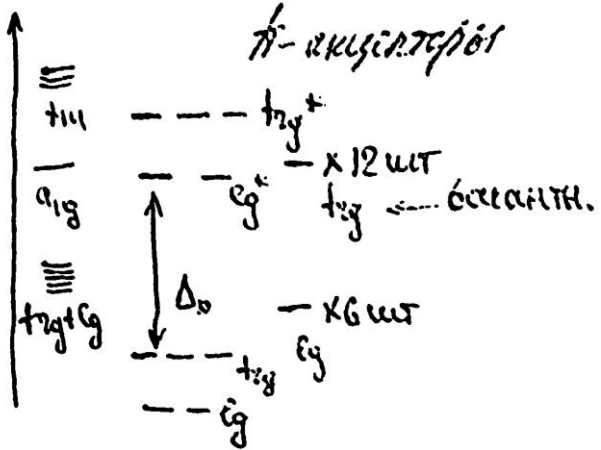
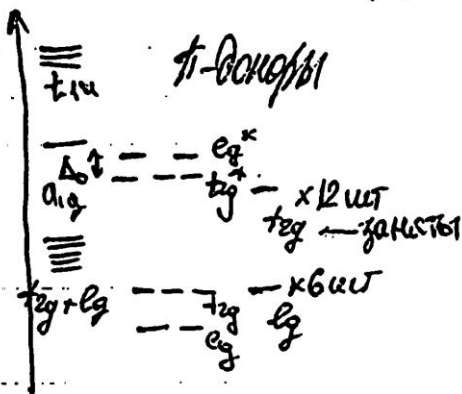


15) $\gamma < Br < S < SCN < Cl < NO_2 < F < O < C_2O_2 < H_2O < H_2S < H_2O < N_2 < NH_3 < CH_4 < bipy < phen < NO_2 < phosph < CN < CO$

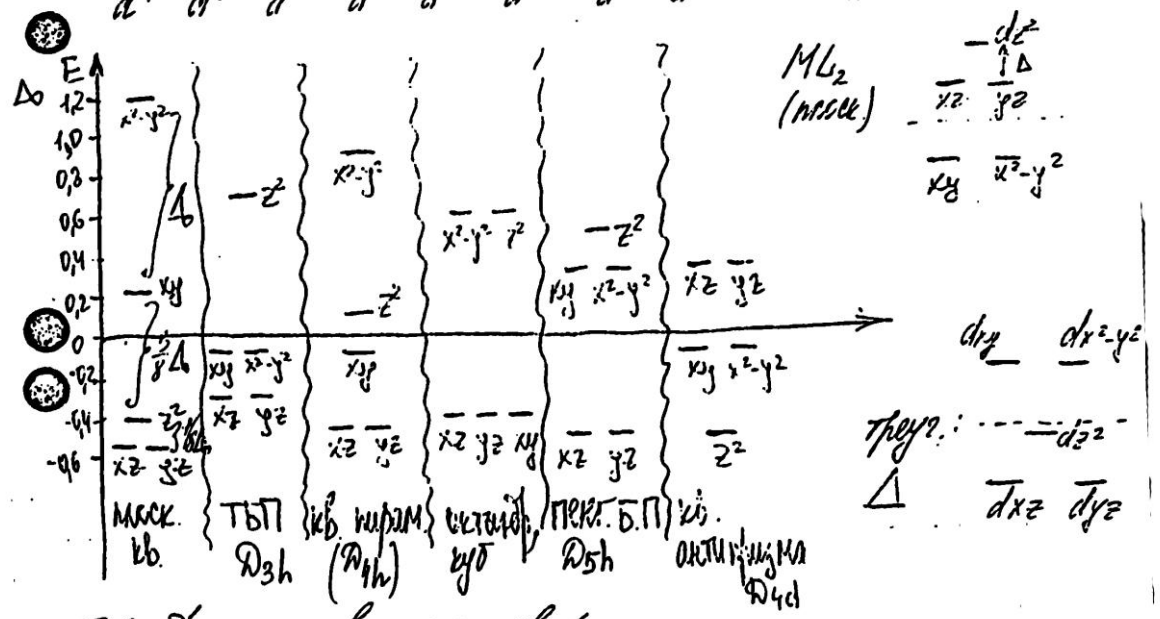
π -Donорлар < маъмул π -Donорлар < π^0 < π -акцепторлар

Умуми кўра π E сф. L, таъминатчи Δ .

$\Delta_{Don.} < \Delta_{акц.}$



1) Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2) Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3) La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}



Тетрадр только высокосимметричные

d^n	э.к.т., тетрадр	э.к.т., окт., высокосим.	— —	низкосим.
1	-6	-4	-4	
2	-12	-8	-8	
3	-8	-12	-12	
4	-4	-6	-6 + P	
5	0	0	-10 + 2P	
6	-6	-4	-24 + 2P	
7	-12	-8	-18 + P	
8	-8	-12	-12	
9	-4	-6	-6	

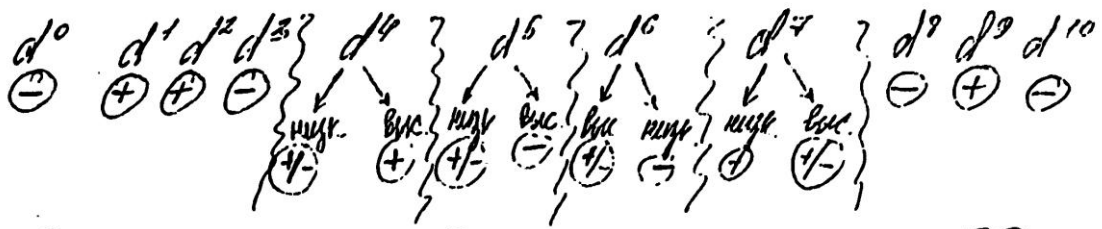
сход. поле \rightarrow сильн. поле
(высокосим.) (низкосим.)

$I < Br < S < SCN < Cl < NO_2^- < F < OH < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NO_2 < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < phen < CN^- < CO$

* : $\begin{matrix} -d_{x^2-y^2} \\ -d_{z^2} \\ -d_{xy} \end{matrix}$ $\Delta_1 > \Delta_2$

* : $\begin{matrix} -d_{z^2} \\ -d_{x^2-y^2} \\ -d_{xz} \\ -d_{yz} \\ -d_{xy} \end{matrix}$

д.т. укажет:



Если на e_g нет e^- , то укажется не будет

+ - - -
 + + + + + +
 укажется Ok =)

чем ↑ Δ_0 , тем ↓ λ и ↑ ν поглощения

для e_g^2 : $\lambda_{КТТ} = \Delta_0 (3/5 Y - 2/5 X)$.

$\Delta_{M.KB.} < \Delta_{тер.}$
 $\Delta_{N_2} < \Delta_{тер.}$

$\Delta_0 M^{3+} > \Delta_0 M^{2+}$, т.к. чем ↑ Z , тем сильнее M^{2+} взаимодействует с L
 Δ_L с. н. н. $< \Delta_L$ с. н. н.

