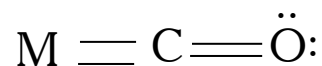
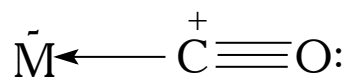
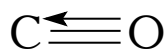
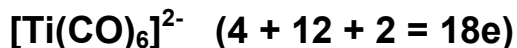
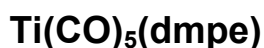
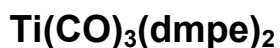
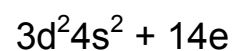
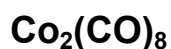
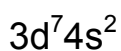
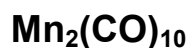
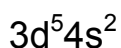


2Л11. Карбонилы металлов (и родственные соединения).

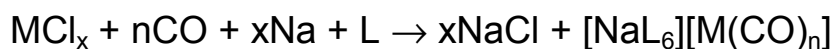
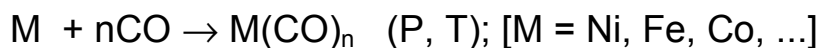


Правило Сиджвика (18e)

Cr(CO)₆	Fe(CO)₅	Ni(CO)₆	V(CO)₆
3d ⁵ 4s ¹ + 12e	3d ⁶ 4s ² + 10e	3d ⁸ 4s ² + 8e	3d ³ 4s ² + 12e
18e	18e	18e	<u>17e</u>



Методы получения .



Свойства высших карбонилов

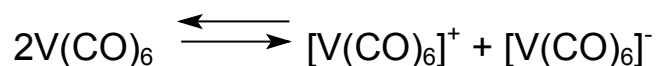
Состав	окраска	$T_{пл.}$	Свойства
$V(CO)_6$	черно-кр.	разл. $>70^\circ$	парамагнитный, р-р желт.-ор., образует $[V(CO)_6]^-$
$Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ $W(CO)_6$	бесцв. кристаллы	возгоняется	октаэдрич. кристаллы, растворимы в непол. раст., разл. $>180 -200^\circ$
$Mn_2(CO)_{10}$	золотист. крист.	$154 - 155^\circ$, возгоняются	образует $[Mn(CO)_5]^-$
$Tc_2(CO)_{10}$ $Re_2(CO)_{10}$	бесцв. кристаллы	$>177^\circ$ возг. в вак.	образует $[Tc(CO)_5]^-$, $[Re(CO)_5]^-$
$Fe(CO)_5$	желтая жидкость	$T_{пл.} = -20^\circ$ $T_{кип.} = 103^\circ$	разл. УФ до $Fe_2(CO)_9$
$Co_2(CO)_8$	оранж. кристаллы	$T_{пл.} = 51^\circ$	разл. при плавл. до $Co_4(CO)_{12}$
$Ni(CO)_4$	бесцв. жидкость	$T_{пл.} = -25^\circ$, $T_{кип.} = 43^\circ$	

$Ti(CO)_3(dmpe)_2$ J.Amer.Chem.Soc., 110, (1), 163-171, 1988.

$Ti(CO)_5(dmpe)$

$[Ti(CO)_6]^{2-}$ J.Amer.Chem.Soc., 110, (1), 303-304, 1988

“The Electronic Structure of $V(CO)_6$. Why It is black.” J.Amer.Chem.Soc., 105, (8), 2308, 1983.



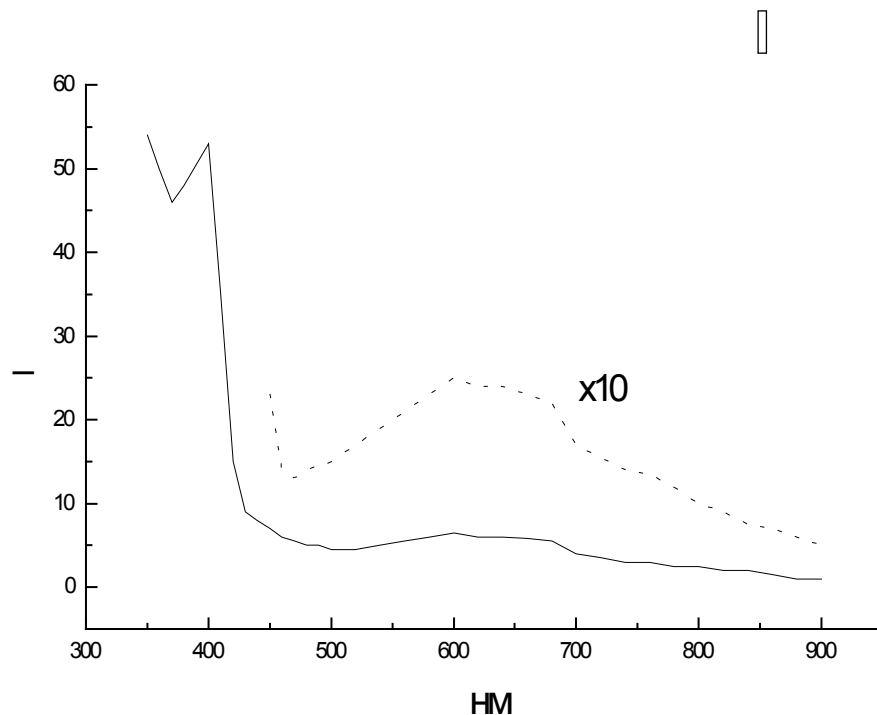
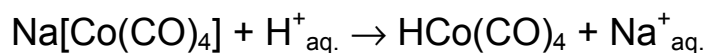
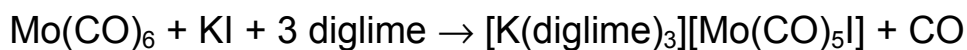
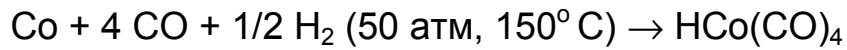
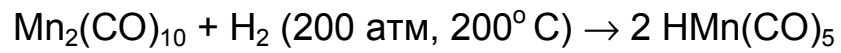


Рис.1. Электронный спектр поглощения карбонила вадания.
Строение высших карбониллов.

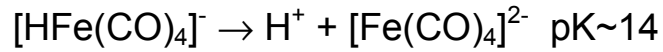
Состав	геометрическое строение	длина связи М - С, А
$V(CO)_6$	октаэдр	$1,998 \pm 0,006$
$Cr(CO)_6$	октаэдр	$1,92 \pm 0,04$
$Mo(CO)_6$	октаэдр	$2,06 \pm 0,02$
$W(CO)_6$	октаэдр	$2,06 \pm 0,02$
$Fe(CO)_5$	тригональная бипирамида	1,797 (15) акс. 1,842 (15) экват.
$Ni(CO)_4$	тетраэдр	$1,84 \pm 0,04$

Карбонилат - ионы.





Кислотные свойства карбонилгидридов.



$\text{HCo}(\text{CO})_4$ - сильная кислота

Схема химических превращений $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

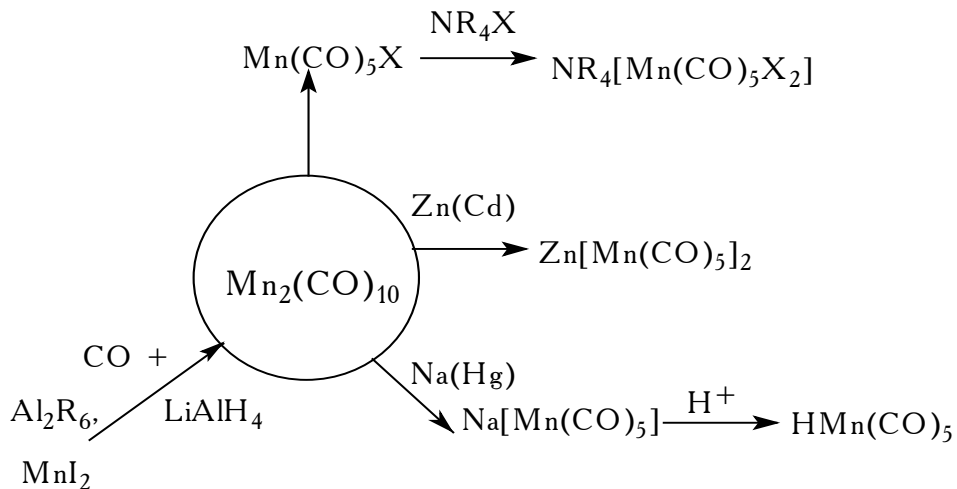
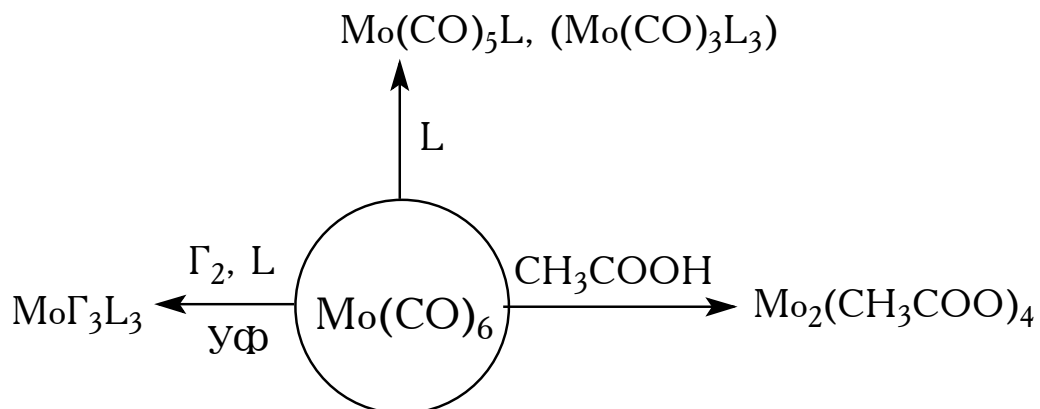


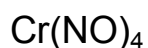
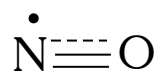
Схема химических превращений $\text{Mo}(\text{CO})_6$.



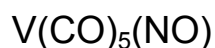
Родственные соединения.



трехэлектронный лиганд



$$6 + 12 = 18$$



$$6 + 12 = 18$$



нитропруссид натрия

CN^- - изоэлектронный аналог CO (стабилизация низших степеней окисления).



Литература.

1. Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын, "Методические аспекты курса неорганической химии", М., МГУ, 1983, стр. 131-139.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр.113-140.
3. В.Г.Сыркин, "Карбонилы металлов", М., "Химия", 1983.