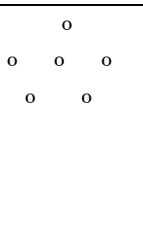
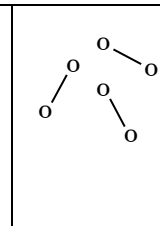
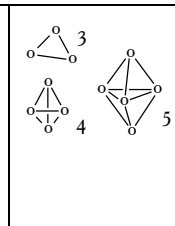
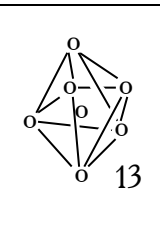



2L13. Кластерные соединения.

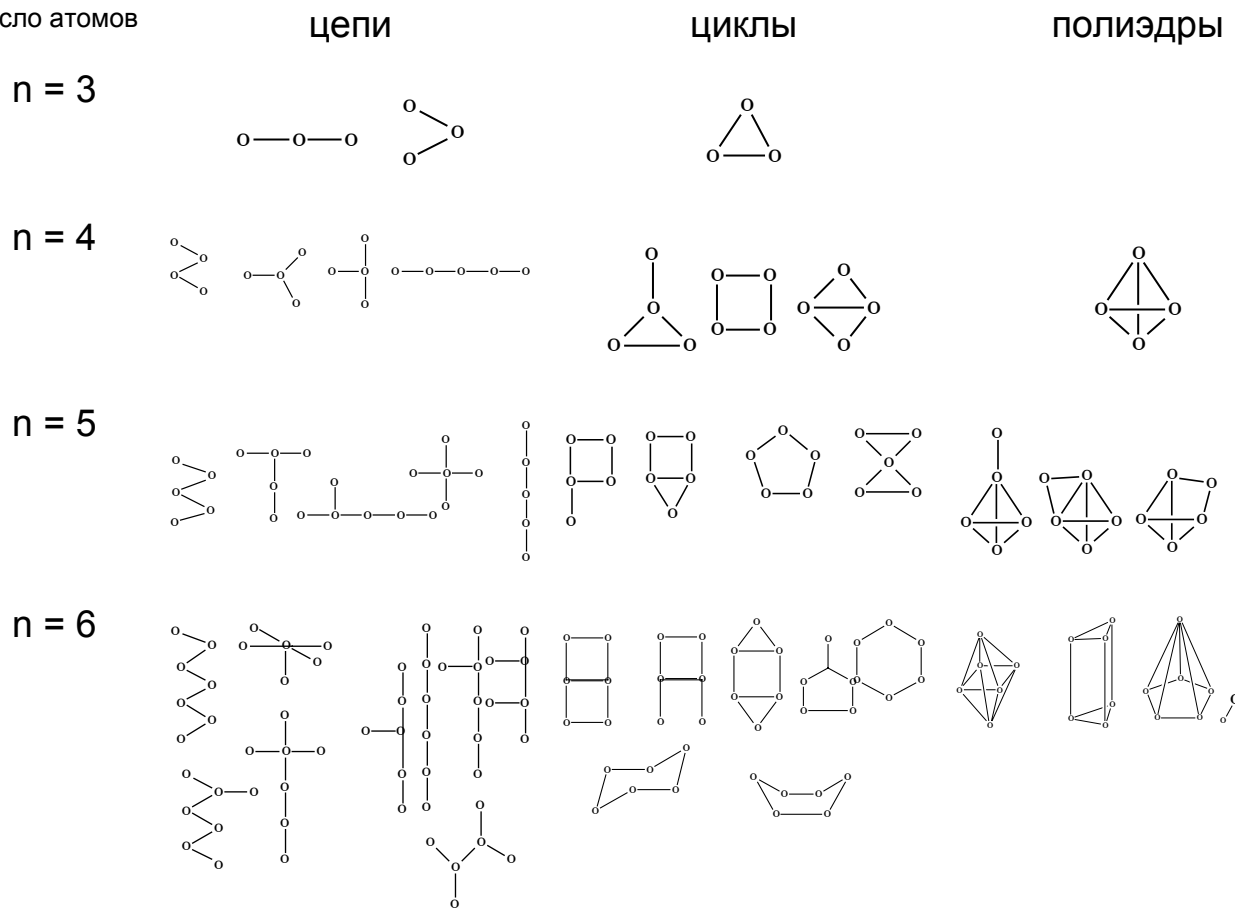
“Кластер” - гроздь, рой, скопление.

Классификация.

Тип металлических частиц							
количество атомов, q	1	2	3-12	13-50	151	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$> 10^6$
средний диаметр, А	2,4-3,4	4,5-6	5,5-8	8-20	20-100	100-300	>300
количество внутренних слоев	0	0	0	1-3	4-18	>18	МНОГО
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	<2
соединения, полученные при взаимодействии с лигандами	ML_n	L_nM-ML_n	M_qL_n $q/n < 1$	M_qL_n $q/n > 1$	M_qL_n $q > n$	M_qL_n адс. $q \gg n$	M_qL_n адс. $q \gg n$
	моноядерные	бидерные	кластерные	кластерные	кластерные	коллоидные металлы, черни	ультрадисперсные металлы

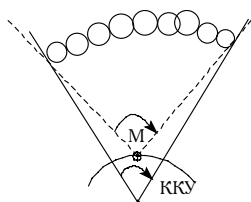
Типы изомеров гомоэлементных частиц n = 3 - 6.

число атомов



Пространственные эффекты в кластерах.

Кластерный конический угол (ККУ θ°).



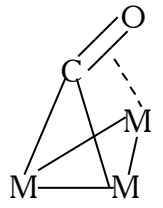
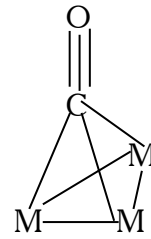
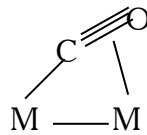
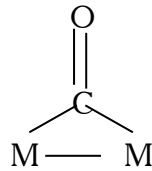
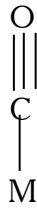
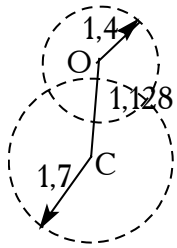
	M-CO	тетраэдр	октаэдр	икосаэдр
	A	36	34	30
	B	33	31	28
	M-(CO) ₂			
A - M-M=2,5 A	A	68	64	57
	B	64	60	54
	M-(CO) ₃			
B - M-M=2,9 A	A	114	108	96
	B	108	102	90

$r_{B.B.} Cl = 1,8 \text{ \AA}$	$Nb_6(Ta_6)$	$Nb - Nb = 3,0 \text{ \AA}$	$Mo_6(W_6)$	$Mo - Mo = 2,6 \text{ \AA}$
$n_{max.} = 4\pi R^2 / (2r_{B.B.})^2$		$n_{max.} = 12,6$		$n_{max.} = 9,1$
$Nb_6F_{15}; Nb_6Cl_{14};$	$[M_6X_{12}]^{n+}$ (M = Nb, Ta)		$[M_6X_8]^{n+}$	(M = Mo)
$Nb_6Br_{12}; Nb_6I_{11}$	X = Cl, Br (μ_2)		X = Cl, Br, I (μ_3)	
	$[Nb_6I_8]^{n+}$ (μ_3)		X = S, Se (μ_3)	

Координация лигандов.

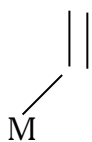
лиганд/координация	вершинная	реберная (μ_2)	граневая (μ_3)
Cl	1e	3e	5e
S	2e	2e	4e

Координация CO.



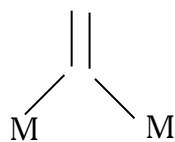
строение CO	вершинная	мостиковая	полумостиковая	симметричная	несимметричная
	реберная	реберная	реберная	граневая	граневая

Типы координации олефинов.

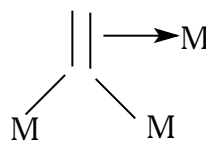


металлы VII-VIII

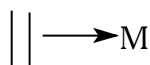
гр.



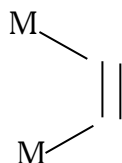
Mn, Re, Fe



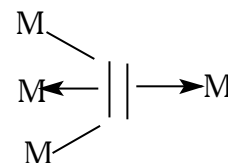
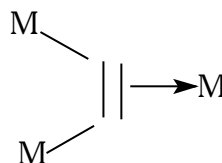
Ru, Os



металлы V-VIII гр.

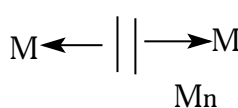
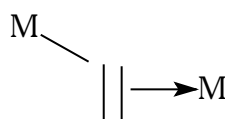


Co



Ru, Co

металлы VI-VIII гр.



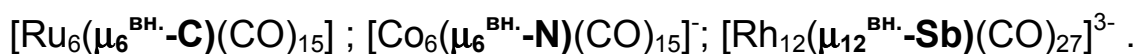
Внутриполостные лиганды.

μ_n^{BH} H, N, C, P, Si, As, ...


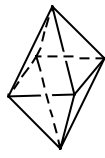


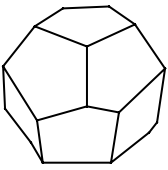
Fe_3C

$\mu_6^{BH} - C$

полиэдр	$r_n, A (Rh)$	$r_{пол.}, A$	атом	$r_{ков.}, A$
тетраэдр	1,225	0,315	H	0,37
квадр. пирамида	1,414	0,58	N	0,71
октаэдр	1,414	0,58	C	0,77
тригон. призма	1,525	0,735	S	1,04
квадр. антипризма	1,64	0,90	P	1,10
додекаэдр	1,701	0,98	Si	1,17
куб	1,732	1,02	As	1,24



Кластерные соединения правильных (платоновских) полиэдров.

полиэдр	тетраэд р	октаэдр	икосаэдр	гексаэдр (куб)	додекаэдр
					
вид грани	треугольн ик	треугольник	треугольник	квадрат	пятиугольник
число: вершин В	4	6	12	8	12
ребер Р	6	12	30	12	30
граней Г	4	8	20	6	12
граней, сходящихся в вершине	3	4	5	3	3
кластер	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{Rh}_{12}(\text{Sb})(\text{CO})_{27}]^{3-}$	$[\text{Ni}_8(\text{PPh})_6(\text{CO})_8]$	
КВЭ	60	86	170	120	
Вакантных МО	6	11	23	12	
доп. эл-ных пар	0	1	7	0	

КВЭ - кластерные валентные электроны

КВМО - кластерные валентные молекулярные орбитали

$$\text{КВЭ} = 18\text{В} - 2\text{Р} \quad (18 \text{ электронов для М})$$

$$\text{КВМО} = \text{КВЭ}/2 = 9\text{В} - \text{Р}$$

$$\text{КВМО} = 8\text{В} - \Gamma + 2 = \text{КВЭ}/2$$

тетраэдр КВМО = 30

октаэдр КВМО = 42

куб КВМО = 60

икосаэдр КВМО = 76

$$\text{КВМО} = \text{КВЭ}/2 = 8\text{В} - \Gamma + 2 + \text{X}$$

X - число “дополнительных” электронных пар (до 18 электронов) **X** 0 -7.

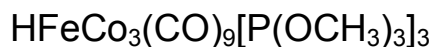
Правило 18 электронов.

18 электронов - законченная электронная оболочка атома $[(5d+3p+s) \cdot 2 = 18]$

$M_m L_n$ L - двухэлектронный лиганд.

Общее число электронов: $\nu m + 2n$ (ν - электроны M).

Число связей M-M (x) $x = [18m - (\nu m + 2n)]/2$

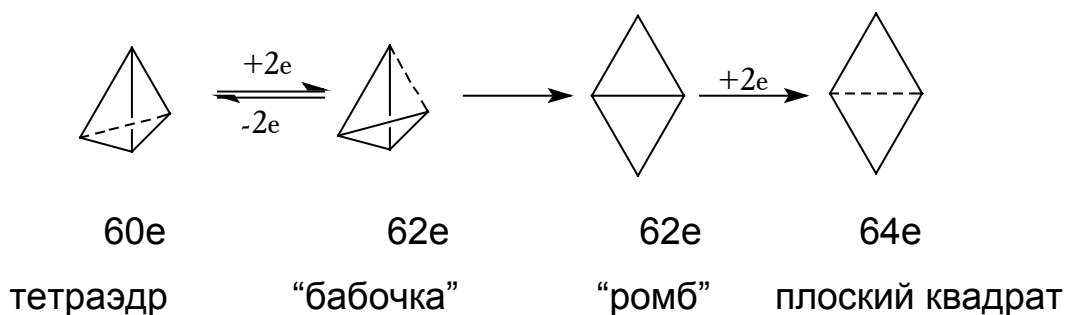


$\nu m + 2n = 8(Fe) + 3 \cdot 9(Co) + 1(H) + 9 \cdot 2(CO) + 3 \cdot 2(P)$

$$\Sigma = 60e \quad x = [18 \cdot 4 - 60] = 6$$

$M_4 - 60e$ тетраэдр $(18 \cdot 4 - 2 \cdot 6) = 60$

КСЭ	4	6	8	10	12	18	24
КВЭ	50	48	64	62	60	90	120
	$Os_3(CO)_{10}Br_2$	$Os_3(CO)_{12}$	$Pt_4(OAc)_8$	$[Re_4(CO)_{12}]^{2-}$	$Ir_4(CO)_{12}$	$[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$	$Ni_8(CO)_8(PPh)_6$



"Магические числа".

Плотнупакованные трехмерные полиэдрические структуры, имеющие только треугольные грани: тригональная бипирамида, октаэдр, квадратная антипризма с двумя шапками, икосаэдр.

N - число атомов металла; 5N (d) - атомных орбиталей металла (АО);

(sp + 2p) - число внутренних орбиталей; N + 1 - число связывающих скелетных МО; sp - число внешних орбиталей.

$$(N + 1) + N + 5N = 6N + (N + 1)$$

скелетные внешние d-блок

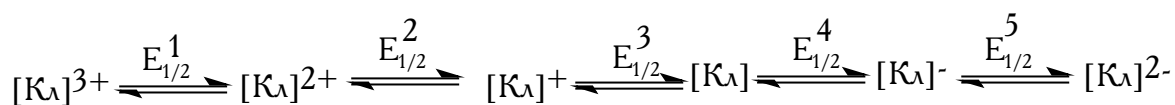
МО МО

Октаэдр

43 КВМО

→ 86 КВЭ

$[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$	$54 + 30 + 2 = 86$
$\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$	$54 + 32 = 86$
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	$54 + 32 = 86$
$\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$	$48 + 36 + 2 = 86$



Ni_6Cp_6	1,0	0,19	-0,26	-0,97	-1,74	(в)
--------------------------	-----	------	-------	-------	-------	-----

Литература.

1. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", ч.3, 1969, стр.40-47.
2. С.П. Губин, "Химия кластеров", М., "Наука". 1971.